

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5350384号
(P5350384)

(45) 発行日 平成25年11月27日(2013.11.27)

(24) 登録日 平成25年8月30日(2013.8.30)

(51) Int. Cl. F I
 HO 1 B 1/22 (2006.01) HO 1 B 1/22 A
 HO 1 B 13/00 (2006.01) HO 1 B 13/00 5 O 3 D

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2010-524825 (P2010-524825)	(73) 特許権者	391008825
(86) (22) 出願日	平成19年9月13日 (2007.9.13)		ヘンケル・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン
(65) 公表番号	特表2010-539650 (P2010-539650A)		Henkel AG & Co. KGaA
(43) 公表日	平成22年12月16日 (2010.12.16)		A
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/078334		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラッセ 67
(87) 国際公開番号	W02009/035453	(74) 代理人	100106297
(87) 国際公開日	平成21年3月19日 (2009.3.19)		弁理士 伊藤 克博
審査請求日	平成22年8月19日 (2010.8.19)	(74) 代理人	100129610
			弁理士 小野 暁子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) ポリウレタンエラストマー、ポリビニルアルコールの共重合体、ポリビニルアセテート、ポリ塩化ビニル、およびこれらの混合物からなる群より選択されるバインダー、

(ii) (a) 銀メッキされたコアを有するフィラー粒子であって、前記コアが、銅、ニッケル、パラジウム、カーボンブラック、炭素繊維、グラファイト、アルミニウム、インジウムスズ酸化物、ガラス、ポリマー、アンチモンをドーブしたスズ酸化物、シリカ、アルミナ、繊維、粘土、およびこれらの混合物からなる群より選択される粒子と、

(b) 銀、銅、金、パラジウム、白金、ニッケル、カーボンブラック、炭素繊維、グラファイト、アルミニウム、インジウムスズ酸化物からなる群より選択されるフィラー材料を含み、

前記粒子 (a) が全導電性フィラーの 30 重量% ~ 40 重量% を構成し、前記フィラー材料 (b) が全導電性フィラーの 60 重量% ~ 70 重量% を構成する導電性フィラー、および

(iii) 溶媒としての 1 種以上の二塩基性エステルを含み、

25 μm で 0.100 / 未満のシート抵抗率を有することを特徴とする導電性組成物。

【請求項 2】

前記コアが銅である、請求項 1 に記載の導電性組成物。

【請求項 3】

さらに、表面活性剤、界面活性剤、湿潤剤、酸化防止剤、チキソトロップ剤、補強材、シラン官能性パーフルオロエーテル、ホスフェート官能性パーフルオロエーテル、シラン、チタネート、ワックス、フェノールホルムアルデヒド、脱泡剤、流動性添加剤、接着促進剤、レオロジー調節剤、界面活性剤、スパーサービーズ、またはこれらの混合物を含む、請求項 1 に記載の導電性組成物。

【請求項 4】

前記フィラー粒子が、組成物の 50 重量% ~ 65 重量% を構成する、請求項 1 に記載の導電性組成物。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の導電性組成物を含む、電子デバイス。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銀メッキされたフィラー粒子を含む導電性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

銀は、多くの市販の導電性コーティングおよびカプセル材料において、導電性フィラーとして用いられている。なぜなら、その酸化物は導電性であり、従って、銀を充填した系は、高温での硬化、エージング、または銀が酸化されることがある他の条件下において、導電性がほとんど低下しないか、または全く低下しないからである。銀を使用することの欠点は、その高いコストと、系内で銀が移動する恐れである。

20

【0003】

完全に銀フィラーをベースとする製品で得られる高いレベルの導電率および低い抵抗率は、必ずしもすべての導電性材料の用途に必要なではない。一部の用途は、そのような高いレベルの導電率および低い抵抗率を必要としない。銅は、銀が用いられる形状と同様の形状、すなわち、粉末状、樹枝状、およびフレーク状に加工することができるので、用いることができる別の導電性材料である。銅の主たる欠点は、その酸化物が導電性ではなく、たとえ密接した粒子間接触が形成されたとしても、乾燥または硬化の間に形成される表面酸化銅すべてが系の導電性を制限してしまうことである。同様に、導電性を与える多くの他の材料が導電性コーティングの形成に必要な条件下で酸化される。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

当該技術分野において、より経済的な導電性組成物に対する要求が存在し続けている。本発明は、この要求に対処している。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明によれば、バインダー、フィラー粒子、および任意成分として溶媒を含み、フィラー粒子の少なくとも一部が銀メッキされている導電性組成物が提供される。銀メッキフィラーを使用しているため、この組成物のシート抵抗率は、 $0.100 / 25 \mu\text{m}$ 未満である。

40

【0006】

別の実施形態では、本発明の導電性組成物を用いて製造された電子デバイスが提供される。

【0007】

さらに別の実施形態は、本発明の導電性組成物を用いて、電子デバイスを製造または形成する方法に関する。この方法は、本発明の導電性組成物を基板上に、例えば、ステンシル印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷またはフレキソ印刷によってディスペンシングして、導電路または電子回路を形成し、次いで、この組成物を硬化および/または乾燥して

50

、導電性を得ることを含む。これらの導電性組成物を使用できる典型的な電子デバイスとしては、コンピューターおよびコンピューター機器、例えば、プリンター、ファクシミリ、スキャナー、キーボードなど；家庭用電化製品；医療用センサー；自動車用センサーなど；およびパーソナル電子デバイス、例えば、電話機、携帯電話機、電卓、リモコン装置、カメラ、CDプレイヤー、DVDプレイヤー、カセットテープレコーダーなどが挙げられる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

導電性コーティングまたはカプセル材料のバインダー成分は、熱可塑性樹脂系、熱硬化性樹脂系、または熱硬化性樹脂系および熱可塑性樹脂系の混合系を含むことができる。

10

【0009】

熱可塑性樹脂系のバインダー成分は、官能性または非官能性熱可塑性ポリマーのいずれかである。適当な熱可塑性ポリマーとしては、ポリウレタンエラストマー、ポリエステル、フェノール樹脂、アクリルポリマー、アクリルブロック共重合体、第三級アルキルアミド官能基を有するアクリルポリマー、ポリシロキサンポリマー、ポリスチレン共重合体、ポリビニルポリマー、ジビニルベンゼン共重合体、ポリエーテルアミド、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセトール、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリ塩化ビニル、メチレンポリビニルエーテル、セルロースアセテート、スチレンアクリロニトリル、非晶質ポリオレフィン、熱可塑性ウレタン、ポリアクリロニトリル、エチレンビニルアセテート共重合体、エチレンビニルアセテートターポリマー、官能性エチレンビニルアセテート、エチレンアクリレート共重合体、エチレンアクリレートターポリマー、エチレンブタジエン共重合体および/またはブロック共重合体、スチレンブタジエンブロック共重合体、およびこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。用いることができる市販のバインダーは、ESTANE 5703 P [Novelon (オハイオ州、米国) から入手できるポリエステル系の熱可塑性ポリウレタン]；PKHC [Inchem (サウスカロライナ州、米国) から入手できるフェノキシ樹脂]；およびUCAR VAGH (Dow Chemical Company から市販されているポリビニルアルコール、ポリビニルアセテートおよびポリ塩化ビニルの共重合体) である。

20

【0010】

熱硬化性樹脂系のバインダー成分は、官能性または非官能性熱硬化性ポリマーのいずれかである。適当な熱硬化性ポリマーとしては、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリエステル、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、およびこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。用いることができる市販のバインダーの1つは、Bakelite Hartz 9132 KP (Bakelite から市販されているフェノール樹脂) である。

30

【0011】

バインダーの全含有量は、典型的には組成物の約2重量%～約50重量%の範囲、好ましくは組成物の約2重量%～約40重量%の範囲である。

【0012】

本発明の組成物では、1種以上の銀メッキフィラーが用いられる。この銀メッキフィラーのコアは、導電性であっても、非導電性であってもよい。導電性コアを有する銀メッキフィラーと、非導電性コアを有する銀メッキフィラーの組合せを使用してもよい。典型的なコアとしては、銅、ニッケル、パラジウム、カーボンブラック、炭素繊維、グラファイト、アルミニウム、インジウムスズ酸化物、ガラス、ポリマー、アンチモンをドーブしたスズ酸化物、シリカ、アルミナ、繊維、粘土、およびこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0013】

一実施形態では、銀メッキフィラー粒子のコアは銅である。この銀メッキフィラーの銀含有量は、適切な導電性を与えるのに十分でなければならず、典型的には銀メッキフィラ

50

一の約0.2重量%～約25重量%の範囲である。

【0014】

1種以上の銀メッキフィラー粒子は、組成物の約1重量%～約99重量%の範囲、好ましくは組成物の約20重量%～約70重量%の範囲を構成する。

【0015】

銀メッキフィラー粒子に加えて、任意で、1種以上の導電性フィラー材料が組成物において用いられる。典型的な導電性フィラー材料としては、銀、銅、金、パラジウム、白金、ニッケル、金または銀被覆ニッケル、カーボンブラック、炭素繊維、グラファイト、アルミニウム、インジウムスズ酸化物、銀被覆銅、銀被覆アルミニウム、金属被覆ガラス球、金属被覆フィラー、金属被覆ポリマー、銀被覆繊維、銀被覆球体、アンチモンをドーブしたスズ酸化物、導電性ナノ球体、ナノ銀、ナノアルミニウム、ナノ銅、ナノニッケル、カーボンナノチューブ、およびこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。この導電性フィラー材料は、組成物で用いられている銀メッキフィラー粒子のコアと同じであっても、異なってもよい。この1種以上の導電性フィラー材料は、組成物の約0重量%～約99重量%の範囲、好ましくは最高で組成物の約40重量%までの範囲を構成する。

10

【0016】

組成物の粘度は、溶媒で調節することができる。通常、効率的な組成物のディスペンシング、ステンシル印刷またはスクリーン印刷を可能にするように、組成物の粘度は低いことが好ましい。一実施形態では、この組成物は、約50 mPa s～約150,000 mPa sの範囲の粘度を有し、別の実施形態では、約500 mPa s～約50,000 mPa sの範囲の粘度を有する。組成物のグラビア印刷またはフレキソ印刷のためには、約500 mPa s～約4,000 mPa sのより低い粘度範囲が好ましい。組成物のディスペンシング、ステンシル印刷またはスクリーン印刷のためには、約3,000 mPa s～50,000 mPa sのより高い粘度範囲が好ましい。

20

【0017】

単独で、または組み合わせて用いることができる典型的な溶媒は、グリシジルエーテル、例えば、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル；p-tert-ブチル-フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、ブチルジグリコール、2-(2-ブトキシエトキシ)-エチルエステル、ブチルグリコールアセテート、酢酸、2-ブトキシエチルエステル、ブチルグリコール、2-ブトキシエタノール、イソホロン、3,3,5-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-オン、琥珀酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、水、酢酸、ジプロピレングリコール(モノ)メチルエーテル、プロピルアセテート、アルキルフェノールのグリシジルエーテル(Cardolite CorporationからCardolite NC513として市販されている)であるが、他の溶媒を用いることもできる。

30

【0018】

所望の特性を与えるために、有機添加剤などの追加成分を組成物中に含ませることもできる。含むことができる様々な添加剤は、表面活性剤、界面活性剤、湿潤剤、酸化防止剤、チキソトロップ剤、補強材、シラン官能性パーフルオロエーテル、ホスフェート官能性パーフルオロエーテル、シラン、チタネート、ワックス、フェノールホルムアルデヒド、脱泡剤、流動性添加剤、接着促進剤、レオロジー調節剤、界面活性剤、スパーサービーズ、およびこれらの混合物である。これらの成分は、特定の組成物で用いられる樹脂の使用のために、所望の特性のバランスを得るために、特に選択される。この追加成分は、最高で組成物の約20重量%まで、好ましくは最高で組成物の約10重量%までを構成する。

40

【0019】

組成物は組み合わせられ、次いで導電路または電子回路を形成するために、ディスペンシング、ステンシル印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷またはフレキソ印刷によって基板上に塗布され、その後、導電性を生じるために硬化および/または乾燥される。典型的には、組成物は、120で約10分間、硬化および/または乾燥させる。組成物は、より

50

高い温度で、より短い時間、硬化および/または乾燥させてもよい。一般に、これらの組成物は、0.100 / / 25 μm未満のシート抵抗率を与える。

【実施例】

【0020】

以下の実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0021】

比較試料1および試料A - Gは、攪拌しながら、加熱した溶媒(40)にバインダーを溶解し、均一な混合物を形成して製造した。試料を室温にまで冷却し、フィラーを添加し、この混合物をさらに30分間攪拌した。必要に応じて、3 - ロールミル(Buhler)を使用して、組成物を粉砕した。

10

【0022】

ポリエステルシート上に、厚さ約5 - 8 μmで、100 × 2 mmの導電路として各組成物を塗布した。この組成物を120 で10分間、硬化および/または乾燥し、その後、Keithley 2000 Multimeterを使用してシート抵抗率を測定した。シート抵抗率(SR)は以下の式によって計算した。

【0023】

$$SR = [R(tr) \times W(tr) \times H(tr)] / [L(tr) \times 25]$$

ここで、R(tr) = 導電路の抵抗率()

W(tr) = 導電路の幅(mm)

H(tr) = 導電路の厚さ(μm)

L(tr) = 導電路の長さ(mm)である。

20

【0024】

組成物の配合および各々のシート抵抗率を表1に示す。

【0025】

【表 1】

表 1 : 組成物およびシート抵抗率

配合成分	1 (g)	A (g)	B (g)	C (g)	D (g)	E (g)	F (g)	G (g)
バインダー -ESTANE 5703P ¹	5.2	5.2	5.2	5.2	5.4			
バインダー -UCAR VAGH ²	4.0	4.0	4.0	4.0	4.2		6.5	
バインダー -PKHC ³						9.1		
バインダー -Bakelite Hartz 9132KP ⁴								16.0
溶媒 -二塩基性エステル ⁵	40.8	40.8	40.8	40.8	34.3			
溶媒 -ブチルグリコールアセテート ⁶						27.3		
溶媒 -プロピルアセテート ⁷							28.5	
溶媒 -Arcosolv DPM ⁸								12.6
フィラー -銀フレーク ⁹	50.0	30.0	35.0	25.0				
フィラー 銀メッキ銅 ZS-710 ¹⁰		20.0	15.0	25.0				
フィラー -銀メッキ銅 NZS 610 ¹¹					52.3	63.6	65.0	65.5
有機添加剤 -BYK 354 ¹²								0.65
有機添加剤 -Glycerol ¹³								5.81
シート抵抗 ($\Omega/\square/25\mu\text{m}$)	0.010	0.032	0.024	0.040	0.050	0.032	0.019	0.084

¹ Noveon (オハイオ州、米国) から入手できるポリエステル系熱可塑性ポリウレタン

² Dow Chemical (ベルギー) から入手できる塩化ビニル・ビニルアルコール・ビニルアセテート共重合体

³ Inchem (サウスカロライナ州、米国) から入手できるフェノキシ樹脂

⁴ Bakelite (ドイツ) から入手できるフェノール樹脂

⁵ Keyser & McKay (オランダ) から入手できる琥珀酸ジメチル、アジピン酸ジメチルおよびグルタル酸ジメチルの混合物

⁶ Chemproha (オランダ) から入手できる 2 - (2 - ブトキシ - エトキシ) エタノール

⁷ Chemproha (オランダ) から入手できる n - プロピルアセテート

⁸ Arco (ミズーリ州、米国) から入手できるジプロピレングリコール (モノ) メチルエーテル

⁹ Ferro (オハイオ州、米国) から入手できる銀フレーク

¹⁰ Ames Goldsmith (ニューヨーク、米国) から入手できる銀メッキ銅

10

20

30

40

50

- ^{1 1} Ames Goldsmith (ニューヨーク、米国) から入手できる銀メッキ銅
^{1 2} BYK (ドイツ) から入手できる溶液中のポリアクリレート
^{1 3} Chemproha (オランダ) から入手できる 1, 2, 3 - プロパントリオール
【0026】

銀フレーク・フィラーを用いた比較試料 1 は、シート抵抗率が $0.010 / / 25 \mu\text{m}$ であった。銀フレークと銀メッキ銅との混合物を用いて製造した試料 (試料 A - C) は、比較試料 1 と同等のシート抵抗率を有し、 $0.100 / / 25 \mu\text{m}$ 未満の許容できるシート抵抗率であった。また、銀フレークを全く用いず、銀メッキ銅のみを用いて製造した試料 (試料 D - G) も、比較試料 1 と同等のシート抵抗率を有し、 $0.100 / / 25 \mu\text{m}$ 未満の許容できるシート抵抗率であった。試料 D - G は、様々なバインダー系を使用して、比較試料 1 と同等のシート抵抗率、 $0.100 / / 25 \mu\text{m}$ 未満の許容できるシート抵抗率を有することができることを実証している。

10

【0027】

当業者には明らかであるように、その精神と範囲を外れることなく、本発明の多くの改変および変更を行うことができる。本明細書に記載された特定の実施形態は単なる一例として記載されており、本発明は、特許請求の範囲の均等の範囲も加えて、添付の特許請求の範囲の用語によってのみ特定されるものである。

フロントページの続き

- (72)発明者 ヴァン ヴェーン、 アドリアヌス ベーター
オランダ エヌエル - 9 6 7 9 ヘーヘー スヘームダ ポーフエンクライアー 5
- (72)発明者 プレント、 コリーナ
オランダ エヌエル - 8 8 3 2 ヘーデー ステーンウェイク デ バイテングラハト 3

審査官 森井 隆信

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 2 4 2 9 1 2 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 3 4 6 3 6 (J P , A)
特開平 0 8 - 1 6 1 9 2 9 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 4 4 0 0 3 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)
- | | |
|---------|-----------|
| H 0 1 B | 1 / 2 2 |
| H 0 1 B | 1 3 / 0 0 |