202428770

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202428770 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：112137380 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 09 月 28 日

(51)Int. Cl.： *C08L83/04 (2006.01)* *C08L83/05 (2006.01)*
C08L83/07 (2006.01) *C08K3/04 (2006.01)*
C08K5/5425 (2006.01) *B32B27/00 (2006.01)*
B32B27/20 (2006.01) *H01B1/24 (2006.01)*
H01B5/14 (2006.01) *H01B13/00 (2006.01)*
H10N30/06 (2023.01) *H10N30/87 (2023.01)*
H04R17/00 (2006.01) *B82Y10/00 (2011.01)*
B82Y15/00 (2011.01) *B82Y40/00 (2011.01)*

(30)優先權：2022/09/29 日本 2022-156904

(71)申請人：日商陶氏東麗股份有限公司 (日本) DOW TORAY CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：福井弘 FUKUI, HIROSHI (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 47 頁

(54)名稱

電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物、具備電極層之積層體、其用途及其製造方法

(57)摘要

[課題]本發明提供一種電極層形成性組成物、積層體、其用途及製造方法，該電極層形成性組成物可用於實質上無溶劑製程，且可應用於包含電極印刷步驟（印刷）之各種步驟，且所獲得之電極層可實現無溶劑，並且對介電層之黏著性、追隨性及形狀保持性顯著優異，即便用於換能器時，亦難以產生電極層之剝離、缺陷之問題，可形成具備實用上充分之黏彈特性的電極層。

[解決手段]一種電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物及其用途，其含有硬化反應性有機聚矽氧烷及(E)導電性微粒，相對於組成物整體之有機溶劑之含量之和小於 0.1 質量%。

無

【發明摘要】

【中文發明名稱】 電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物、具備電極層之積層體、其用途及其製造方法

【英文發明名稱】 Electrode-forming curable organopolysiloxane composition, lamination body having the electrode, use and manufacturing process thereof

【中文】

[課題]本發明提供一種電極層形成性組成物、積層體、其用途及製造方法，該電極層形成性組成物可用於實質上無溶劑製程，且可應用於包含電極印刷步驟（印刷）之各種步驟，且所獲得之電極層可實現無溶劑，並且對介電層之黏著性、追隨性及形狀保持性顯著優異，即便用於換能器時，亦難以產生電極層之剝離、缺陷之問題，可形成具備實用上充分之黏彈特性的電極層。

[解決手段]一種電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物及其用途，其含有硬化反應性有機聚矽氧烷及(E)導電性微粒，相對於組成物整體之有機溶劑之含量之和小於0.1質量%。

【英文】

無

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物、具備電極層之積層體、其用途及其製造方法

【英文發明名稱】 Electrode-forming curable organopolysiloxane composition, lamination body having the electrode, use and manufacturing process thereof

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物、具備使用該組成物形成之電極層之積層體、其用途、製造方法及製造裝置，該電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物實質上無需使用溶劑，可用於無溶劑之組成設計及製程設計，且藉由硬化可形成具備良好導電性及對介電層之追隨性之電極層。

【先前技術】

【0002】 具有聚矽氧烷骨架之有機聚矽氧烷硬化物之透明性、電絕緣性、耐熱性、耐寒性等優異，根據期望可導入氟烷基等高介電性官能基從而改善電活性，並且，容易加工為薄膜狀或片狀，故以各種電氣/電子設備中所使用之黏著劑薄膜或致動器等換能器設備中所使用之電活性薄膜為代表，可用於多種用途。該等有機聚矽氧烷硬化物可根據其硬化機制，分為矽氫化反應硬化型、縮合反應硬化型、過氧化物硬化型等。尤其是使用矽氫化反應硬化型之硬化性有機聚矽氧烷組成物之有機聚矽氧烷硬化物薄膜由於可藉由放置於室溫下或進行加熱來迅速硬化且不會產生副產物而較為常用。

【0003】 另一方面，使用有機聚矽氧烷硬化物薄膜作為觸控面板等之電子

材料、顯示裝置用電子構件、尤其是感測器、致動器等換能器材料時，需要於作為介電層之電活性薄膜上設置電極層。例如，非專利文獻1、2中提出有藉由形成在柔軟性優異之聚矽氧彈性體基質中添加有導電性充填劑而成之電極層，來形成對介電層之追隨性優異之電極層。

【0004】 然而，欲於作為電活性薄膜之有機聚矽氧烷硬化物薄膜上形成添加有導電性充填劑之電極層時，尤其是隨著介電層之移位（例如，致動器等之伸縮），有介電層與電極層產生界面剝離，導致通電不良及作為致動器之可靠性下降之情況。本案申請人等於專利文獻1等中藉由在作為電活性薄膜之有機聚矽氧烷硬化物薄膜上塗佈含有導電性充填劑之硬化性有機聚矽氧烷組成物，而於該電活性薄膜（=介電層）上形成作為有機聚矽氧烷硬化物薄膜之電極層，以及作為致動器等換能器材料，為了提高電極面之追隨性，提出有將會參與於界面形成化學鍵之共同硬化反應之官能基用於介電層/電極層形成性有機聚矽氧烷組成物中的積層體（專利文獻2）。

習知技術文獻

非專利文獻

【0005】

非專利文獻1：Kujawski, M.; Pearse, J. D.; Smela, E. Carbon 2010, 48, 2409-2417.

非專利文獻2：Rosset, S.; Shea, H. R. Appl. Phys. A 2013, 110, 281-307.

專利文獻

【0006】

專利文獻1：國際專利公開WO2014/105959號公報

專利文獻2：國際專利公開WO2022/004462號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

【0007】 然而，發明者等人發現該等步驟中之潛在課題。即，習知之電極形成性組成物均應用於液狀或使用溶劑之塗佈製程，而無法應用於近年來以減少環境污染及提高致動器等之性能為目的之無溶劑步驟、電極印刷步驟，由於可應用之步驟受限，因此其工業發展有潛在課題。此外，擔憂有機溶劑暴露/殘留於藉由硬化而獲得之電極層導致絕緣破壞等特性下降，或者性能下降。

【0008】 另一方面，由於以往之電極形成性組成物應用於使用溶劑之塗佈製程，因此於某種程度上可確保所形成之電極之均勻性、對實用上可容許之基材之追隨性等。然而，於電極形成性組成物採取無溶劑或非流動性之形態時，即便於介電層上配置電極層，塗佈時亦會成為不均勻之狀態，或者所獲得之電極層無法實現充分之黏彈性，尤其是應用於物理移位大之換能器時，非常擔憂無法維持作為電極之形狀，而無法充分發揮其性能。

【0009】 本發明係為了解決上述課題而完成者，其目的在於提供一種電極層形成性組成物、使用該組成物之積層體、其用途及製造方法，該電極層形成性組成物可用於實質上無溶劑製程，且可應用於包含電極印刷步驟（印刷）之各種步驟，處理性及保存穩定性優異，可利用加熱溶融（熱熔）步驟等進行均勻塗佈，且所獲得之電極層可實現無溶劑，耐熱性、耐久性、對介電層之黏著性、追隨性及形狀保持性顯著優異，即便用於如致動器般以高度物理移位為前提之換能器時，亦難以產生電極層之剝離、缺陷之問題，可形成具備實用上充分之黏彈特性的電極層。

解決問題之技術手段

【0010】 本發明者等人進行努力研究，結果發現如下電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物可解決上述課題，從而完成本發明，該電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物含有硬化反應性有機聚矽氧烷及(E)導電性微粒，相對於組成物整體之有機溶劑之含量小於0.1質量%。

【0011】 就解決課題之觀點而言，本發明之電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物較佳為實質上無溶劑型，不含可檢測出量之溶劑。此外，就可實現所獲得之電極層之黏彈性及導電性優異之方面而言，(E)導電性微粒較佳為含有選自奈米碳管(CNT)、導電性碳黑、石墨及氣相成長碳纖維(VGCF)中之至少1種導電性碳之微粒，尤佳為使用一定量之單層奈米碳管(SWCNT)之類的纖維狀導電性碳。

【0012】 另外，上述課題藉由如下積層體及其用途（包含換能器用構件、換能器、電子零件或顯示裝置）而解決，該積層體具有於(L1)作為介電層之有機聚矽氧烷硬化物薄膜之至少一面，積層有(L2)使上述電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物硬化而成之電極層的構造。

【0013】 進而，上述課題藉由具備以下步驟之積層體之製造方法及包含該製造法之換能器用構件中之電極層之形成方法而解決，即步驟I：藉由使利用硬化形成介電層之硬化性有機聚矽氧烷組成物硬化為薄膜狀，而獲得作為介電層之有機聚矽氧烷硬化物薄膜的步驟；步驟II：與步驟I同時或於步驟I之後，於步驟I之有機聚矽氧烷硬化物薄膜上或其前驅物上塗佈上述電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物，而形成電極層的步驟。

發明效果

【0014】 根據本發明，可提供一種電極層形成性組成物、使用該組成物之

積層體、其用途及製造方法，該電極層形成性組成物可用於實質上無溶劑製程，且可應用於包含印刷之各種步驟，由於組成物本身為非流動性至固體狀，因此處理性及保存穩定性優異，且所獲得之電極之耐熱性、耐久性、對介電層之黏著性、追隨性及形狀保持性顯著優異，即便用於如致動器般以高度物理移位為前提之換能器時，亦難以產生電極層之剝離、缺陷之問題，可形成具備實用上充分之黏彈特性之電極層。尤其是根據本發明，可提供一種積層體及其製造方法，其可進行包含無溶劑製程之靈活製程設計，且與作為介電層之有機聚矽氧烷硬化物薄膜之間難以產生界面剝離，通電不良及作為致動器等之用途方面之可靠性優異。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

[電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物]

【0015】 本發明之電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物（以下，有時稱為「本組成物」）之特徵在於含有硬化反應性有機聚矽氧烷及(E)導電性微粒，相對於組成物整體之有機溶劑之含量小於0.1質量%。

[硬化反應性有機聚矽氧烷]

【0016】 考慮到藉由硬化反應形成作為電極層之硬化物（包含殘留有二次硬化反應性之半硬化物），本組成物含有硬化反應性有機聚矽氧烷。硬化反應性有機聚矽氧烷之硬化反應機制只要藉由矽氧烷分子間之交聯反應形成硬化反應物，則並無特別限定，可選擇選自矽氫化反應硬化型（包含加熱硬化反應及利

用光活性型矽氫化反應催化劑之矽氫化反應）、縮合反應硬化型、過氧化物硬化型、紫外線等高能量線硬化型、及自由基聚合反應硬化型中之1種以上，可根據各硬化反應機制，使用所需之硬化反應性官能基、硬化劑（包含交聯劑及硬化反應催化劑）。如下所述，就能以相對低溫且短時間進行硬化反應，且容易控制反應之方面而言，較佳為硬化反應性有機聚矽氧烷之至少一部分為矽氫化反應性。

[有機溶劑之含量：低溶劑型或無溶劑型組成物]

【0017】 關於本發明之電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物，使用頂隙氣體層析儀(GC)等習知之檢測手段，本發明之組成物中相對於組成物整體之有機溶劑之含量之和小於0.1質量%(=1000 ppm)，較佳為小於0.05質量%(=500 ppm)，更佳為小於0.01質量%(=100 ppm)，尤佳為有機溶劑之含量之和小於0.001質量%(=10 ppm)。尤其是本組成物較佳為藉由頂隙氣體層析儀(GC)，評估為有機溶劑之含量之和小於10 ppm、小於5 ppm，針對各成分，其含量尤佳為小於5 ppm或為檢測極限以下（小於0.1 ppm）。另外，本發明中，有時在相對於組成物整體之有機溶劑之含量之和小於0.1質量%(=1000 ppm)時稱為「低溶劑型」，在小於0.001質量%(=10 ppm)時，由於可評估為實質上無溶劑，因此稱為「無溶劑型」。

【0018】 本發明中之有機溶劑具體而言為可使本組成物中所有構成成分或部分構成成分溶解之化合物，其種類並無特別限定，優選使用沸點為80℃以上且小於200℃者。更具體而言，可舉例異丙醇、三級丁醇、環己醇、環己酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、甲苯、二甲苯、均三甲苯、1,4-二噁烷、二丁醚、苯甲醚、4-甲基苯甲醚、苯、乙苯、乙氧基苯、乙二醇、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、2-甲氧基乙醇（乙二醇單甲醚）、二乙二醇二甲醚、二乙二醇單甲醚、1-甲氧基-2-丙基乙酸酯、1-乙氧基-2-丙基乙酸酯、八甲基環四矽氧烷、以及六

甲基二矽氧烷等無鹵類溶劑、三氟甲苯、1,2-雙(三氟甲基)苯、1,3-雙(三氟甲基)苯、1,4-雙(三氟甲基)苯、三氟甲基氯苯、三氟甲基氟苯、氫氟醚等鹵素類溶劑，該等中，實用上尤佳為1種或2種以上之有機溶劑之含量之和小於0.1質量%(=1000 ppm)，尤其是選自苯、甲苯、乙苯及二甲苯中之1種以上之有機溶劑之含量之和小於0.1質量%(=1000 ppm)。

【0019】 本發明之組成物較佳為除了於其製造步驟中不調配前述有機溶劑以外，針對不可避免混入其原料成分等中之有機溶劑，亦於實用上藉由預先對各原料進行汽提等來降低其有機溶劑之含量，或者以高溫將本組成物混練，從而降低揮發性之有機溶劑之含量，以最終之有機溶劑之含量之和小於前述下限之方式製備。

【0020】 本組成物為實質上不含有機溶劑之構成，於硬化所獲得之電極層中不會殘留氟類溶劑、有機溶劑等，有可消除殘存之有機溶劑對電子設備之影響的優點，本組成物於以減少環境污染及提高致動器等之性能為目的之無溶劑步驟、電極印刷步驟中亦可無特別限制地使用。

【0021】 本組成物為實質上無溶劑，因此就電極層形成時之均勻塗佈性之觀點而言，可調整各構成成分之黏度及調配量，設計出尤其於室溫(25℃)下為液狀或流動性之組成物。例如，可藉由選擇相對低黏度或流動性之硬化反應性有機聚矽氧烷，且將包含(E)導電性微粒之其他成分之調配量調整為組成物整體於室溫(25℃)下可維持液狀或流動性之範圍（例如，使用旋轉黏度計等測定出之組成物之整體黏度小於1000Pa•s，較佳為小於100Pa•s，更佳為小於5 0Pa•s之範圍），而製備本發明之電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物。

【0022】 另一方面，本組成物亦可根據應用之塗佈製程、導電性、機械強度、加工性等電極層之性能上之要求、及關於藉由硬化而獲得之電極層之黏彈性之溫度依賴性的要求，調配一定量以上之(E)導電性微粒、後述之有機聚矽氧

烷樹脂、作為固體粒子之增強性充填劑等，設計為於25℃下為非流動性之組成物。例如，本組成物可設計為低溶劑型或無溶劑型及可選之熱熔型之組成物。

【0023】 本組成物為熱熔型之組成物時，組成物於25℃下為非流動性（固體或半固體）且具有加熱溶融性。具體而言，「具有加熱熔融性」係指組成物整體之軟化點為50℃以上，150℃時具有熔融黏度（較佳為小於1000Pa•s之熔融黏度），且具有流動之性質。另一方面，軟化點為200℃以上時，其為成型用途等之一般使用溫度以上，因此定義為「不具有加熱熔融性」。另外，本文中有時將加熱熔融性稱為「熱熔性」。

【0024】 本組成物為熱熔型之組成物時，於25℃時具有非流動性。此處，非流動性係指無負荷之狀態下無變形及流動，較佳成型為顆粒物或錠劑等時於25℃且無負荷之狀態下無變形及流動者。此種非流動性可藉由例如於25℃之熱板上放置成型後之本組成物，即使施加零負荷或固定加重後，實質上仍無變形及流動來實施評估。其原因在於，若於25℃時具有非流動性，則該溫度下之形狀保持性良好，且表面黏著性低。

【0025】 本組成物為熱熔型之組成物時，本組成物之軟化點較佳為100℃以下。此種軟化點係指，於熱板上以100克重之負載從上方按住10秒鐘並去除負載後，測定組成物之變形量時，高度方向上之變形量為1 mm以上之溫度。

【0026】 本組成物為熱熔型之組成物時，就使用本組成物所獲得之電極層之黏彈性及基於加熱熔融性之均勻塗佈性之觀點而言，電極形成前（尤其包含硬化反應前）之組成物之110℃下之剪切儲存模數($G'_{110℃}$)相對於25℃下之剪切儲存模數($G'_{25℃}$)之值的比($G'_{110℃}/G'_{25℃}$)較佳為0.5以下，更佳為0.01至0.50之範圍，尤佳為0.02至0.45之範圍。另外，電極形成後（尤其包含硬化反應後）之組成物之($G'_{110℃}/G'_{25℃}$)之值亦較佳為0.5以下，可為且較佳為0.05至0.45之範圍。另一方面，若電極形成前或電極形成後（尤其是硬化後）之組成物之($G'_{110℃}/G'_{25℃}$)之值

超過0.5，則表示電極層之黏彈性之溫度依賴性小，有無法實現藉由加熱提高加工性、維持電極層之形狀等產生性能上之問題的情況。

【0027】 使用本組成物所獲得之電極層之黏彈性並無特別限制，於形成電極層後，25℃下之剪切儲存模數($G'_{25℃}$)可為1.0×10^5至7.5×10^6Pa之範圍，從而可實現前述溫度依賴性、以及電極層之實用上充分之黏彈性。另外，就使用本組成物所獲得之電極層之黏彈性之觀點而言，電極形成前或電極形成後（尤其是硬化後）之25℃下之組成物之tanδ之值尤佳為0.30以上，尤其是電極形成前之組成物之tanδ之值較佳為處於0.35至0.99之範圍。其原因在於，本組成物或作為其硬化物之電極層之黏彈性滿足上述條件時，難以產生電極層之剝離、缺陷之問題，可形成具備實用上充分之黏彈特性之電極層。

[成分(E)]

【0028】 成分(E)為導電性微粒，只要可對使用本發明之組成物所形成之電極層賦予導電性，則並無特別限制。

另外，關於含有導電性微粒之電極層，例如本案申請人等於國際專利公開WO2014/105959號公報等中已提出，但尤其關於奈米碳管(CNT)未有任何揭示。

【0029】 具體而言，成分(E)可舉例奈米碳管(CNT)、導電性碳黑、石墨（本發明中，亦包含鍍鎳石墨之類由金屬等導電性物質包覆之石墨）、氣相成長碳纖維(VGCF)等導電性碳；鉑、金、銀、銅、鎳、錫、鋅、鐵、鋁等金屬粉，並且可進一步舉例摻雜有銻之氧化錫、摻雜有磷之氧化錫、使用氧化錫/銻覆蓋表面之針狀氧化鈦、氧化錫、氧化銦、氧化銻、銻酸鋅、於碳或石墨之晶須表面覆蓋有氧化錫等之顏料；覆蓋有選自由錫摻雜氧化銦(ITO)、氟摻雜氧化錫(FTO)、磷摻雜氧化錫以及氧化鎳所組成之群中至少1種之導電性金屬氧化物之顏料；以及二氧化鈦粒子表面含有氧化錫以及磷且具有導電性之顏料等，此外，該等亦

可為使用各種表面處理劑實施過處理者。該等可單獨使用或者組合2種以上使用。另外，為了將該等導電性微粒於組成物中均勻分散，亦可先與用於該組成物之成分(A)至成分(C)之一部分或全部混練，以混合物之形態調配於組成物中。

【0030】 並且，導電性無機微粒可於玻璃纖維、二氧化矽氧化鋁纖維、氧化鋁纖維、碳纖維等纖維、以及硼酸鋁晶鬚、鈦酸鉀晶鬚等針狀之增強材料、玻璃珠、滑石、雲母、石墨、鈣矽石、白雲石等無機充填材料之表面覆蓋金屬等導電性物質。

【0031】 本發明之組成物中，成分(E)之至少一部分較佳為含有選自奈米碳管(CNT)、導電性碳黑、石墨及氣相成長碳纖維(VGCF)中之至少1種導電性碳的微粒，該等導電性微粒有如下優點：於有機聚矽氧烷組成物中之均勻分散性優異，關於使用電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物所獲得之電極層之黏彈性賦予優異之溫度依賴性，且可有效改善電極層對介電層之追隨性及形狀保持性。

【0032】 本發明之組成物中，成分(E)之至少一部分或全部較佳為奈米碳管(CNT)。CNT可為單層、雙層、多層之任一種，其粒徑亦並無特別限制，尤佳為(E1)含有單層奈米碳管(SWCNT)之導電性微粒。

【0033】 單層奈米碳管(SWCNT)係作為一維材料眾所周知之特殊種類之碳材料。單層奈米碳管由石墨烯片形成，以形成具有相當於1原子之厚度之壁的中空管之方式捲成。藉由具有此種化學結構及大小，於乙炔黑等其他導電性碳中，單層奈米碳管有表現出尤其優異之機械、電、熱及光學特性的傾向，尤其是即便少量使用亦有效降低所獲得之電極層之體積電阻率，且無損電極層之斷裂伸長率、拉伸強度等機械強度，因此除了包含提高電極層之能量密度之高性能化、高強度化以外，亦有可尤其有效地改善電極層對介電層之追隨性及形狀保持性的優點。

【0034】 單層奈米碳管之平均外徑並無特別限制，較佳為2.5 nm以下。更佳為1.0至2.5 nm，進一步較佳為1.1至2.0 nm，尤佳為1.2至1.8 nm。單層奈米碳管之平均外徑可根據藉由紫外可見近紅外光譜法(UV-Vis-NIR)所獲得之單層奈米碳管之光吸收光譜、拉曼光譜、或穿透式電子顯微鏡(TEM)圖像求出。

【0035】 單層奈米碳管之平均纖維長度較佳為小於100 μm。更佳為0.1至50 μm，進一步較佳為0.5至20 μm，尤佳為1至10 μm。單層奈米碳管之平均纖維長度可藉由如下方式求出：使用原子力顯微鏡(AFM)獲得單層奈米碳管之AFM像，或使用穿透式電子顯微鏡(TEM)獲得單層奈米碳管之TEM圖像，測定各單層奈米碳管之長度，將長度之合計值除以測定之單層奈米碳管之個數。

【0036】 單層奈米碳管之藉由拉曼光譜分析（波長532 nm）測定之G/D比較佳為2以上。更佳為2至250，進一步較佳為5至250，尤佳為10至220，最佳為40至180。G/D比係單層奈米碳管之拉曼光譜之G帶與D帶之強度比(G/D)。單層奈米碳管之G/D比越高，表示單層奈米碳管之結晶性越高，雜質碳、有缺陷之奈米碳管越少。

【0037】 單層奈米碳管(SWCNT)能以市售品獲取，本發明中，例如可舉例TUBALL(TM) MATRIX 601（含10質量%單層奈米碳管之聚二甲基矽氧烷）、TUBALL(TM) MATRIX 602（含10質量%單層奈米碳管之乙烯醚末端聚二甲基矽氧烷）、TUBALL(TM) MATRIX 201（含10質量%單層奈米碳管之脂肪酸縮水甘油酯）、TUBALL(TM) MATRIX 202（含10質量%單層奈米碳管之脂肪族羧酸酯衍生物）、TUBALL(TM) MATRIX 204（含10質量%單層奈米碳管之甲基丙烯酸酯衍生物）、TUBALL(TM) MATRIX 301（含10質量%單層奈米碳管之乙氧基化醇）（均為楠本化成股份有限公司製）等。

【0038】 前述導電性微粒之一部分或全部可為表面之一部分或全部經有機矽化合物處理過者。作為有機矽化合物，可舉例為矽烷、矽氮烷、矽氧烷或

相似物等之低分子量有機矽化合物以及聚矽氧烷、聚碳矽氧烷或相似物等之有機矽聚合物或低聚物。較佳之矽烷例為所謂矽烷偶合劑。作為此種矽烷偶合劑之代表例，可列舉烷基三烷氧基矽烷（甲基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、辛基三甲氧基矽烷或相似物等）、含有機官能基之三烷氧基矽烷（縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、環氧基環己基乙基三甲氧基矽烷、甲基丙烯酸氧丙基三甲氧基矽烷、胺基丙基三甲氧基矽烷或相似物等）。作為較佳之矽氧烷及聚矽氧烷，可舉例六甲基二矽氧烷、1,3-二己基-四甲基二矽氧烷、三烷氧基矽烷基單封端(single-terminated)聚二甲基矽氧烷、三烷氧基矽烷基單封端二甲基乙烯基單封端聚二甲基矽氧烷、三烷氧基矽烷基單封端有機官能基單封端聚二甲基矽氧烷、三烷氧基矽烷基雙封端(doubly terminated)聚二甲基矽氧烷、有機官能基雙封端聚二甲基矽氧烷或相似物。使用矽氧烷時，矽氧烷鍵之數n較佳在2至150之範圍內。另外，矽氧烷不一定需要為主鏈，亦可為對有機聚合物進行矽氧烷改質而成者，例如舉例聚矽氧改質丙烯酸聚合物。較佳之矽氮烷，可舉例六甲基二矽氮烷、1,3-二己基-四甲基二矽氮烷或相似物。較佳之聚碳矽氧烷，可舉例聚合物主鏈內具有Si-C-C-Si鍵之聚合物。

【0039】 成分(E)之調配量可根據要獲得之電極層之導電性（即，體積電阻率）、機械強度及形狀保持性等而適當設計，實用上，(E)導電性微粒相對於組成物整體之體積分率較佳為0.005至0.50範圍內之量，更佳為0.005至0.25範圍內之量。於該成分(E)之調配量之範圍內時，使用本組成物所獲得之電極層之體積電阻率為$10^2\Omega\cdot cm$以下，較佳為處於10至$10^2\Omega\cdot cm$之範圍內，有可設計表現出優異導電性之電極層之優點，尤其是成分(E)之一部分為含有導電性碳之微粒時，且尤其是成分(E)之一部分為單層奈米碳管(SWCNT)時，有如下優點：可有效降低電極層之體積電阻率而實現優異之導電性，且無損電極層之斷裂伸長率、拉伸強度等機械強度，關於黏彈性可實現優異之溫度依賴性。尤其是單層奈米碳

管(SWCNT)相對於組成物整體之體積分率較佳為0.005至0.25之範圍。

【0040】 本組成物較佳為低溶劑型或無溶劑型之電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物，尤其是無溶劑型，硬化反應性有機聚矽氧烷之至少一部分為矽氫化反應性，且作為成分(E)之導電性微粒之至少一部分為含有選自奈米碳管(CNT)、導電性碳黑、石墨及氣相成長碳纖維(VGCF)中之至少1種導電性碳之微粒。此外，本組成物可為非熱熔型，亦可為上述熱熔型組成物之任一種，尤其於要求藉由硬化而獲得之電極層之黏彈性之溫度依賴性時較佳為熱熔型之組成物。

【0041】 本組成物尤佳可含有(A1)至少分子鏈之兩末端具有含碳-碳雙鍵之硬化反應性官能基之直鏈狀有機聚矽氧烷；(C)分子中具有至少2個矽鍵結氫原子之有機氫聚矽氧烷：相對於組成物中之碳-碳雙鍵結計量1莫耳，本成分中之矽原子鍵結氫原子為0.1至1.5莫耳之量；及(D)有效量之矽氫化反應用催化劑。

關於該等成分，將於後文介紹詳情。

【0042】 進而，本組成物可任意含有選自

(B)利用GPC（凝膠滲透層析儀）測定出之標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為5000以上且分子內具有M單元及Q單元的有機聚矽氧烷樹脂、及

(BX)利用GPC測定出之標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量小於5000且分子內具有M單元及Q單元的有機聚矽氧烷樹脂

中之1種以上。另外，尤其是組成物中之成分(B)之含量相對於組成物整體為45質量%以上時，為熱熔型，有藉由硬化而獲得之電極層之黏彈性之溫度依賴性提高的優點，若設計成分(B)之含量相對於組成物整體為0至小於45質量%，則電極層之黏彈性之溫度依賴性下降，有尤其於100℃以上之高溫下黏彈性難以變化的情況。因此，成分(B)或成分(BX)之使用有無及使用量可根據組成物之物性、對電極層之要求特性及步驟而適當進行組成設計。

[成分(A1)]

【0043】 成分(A1)係至少分子鏈之兩末端具有含碳-碳雙鍵之硬化反應性官能基的直鏈狀有機聚矽氧烷，含碳-碳雙鍵之硬化反應性官能基係選自乙烯基等碳數2至20之烯基；3-丙烯醯氧基丙基、3-甲基丙烯醯氧基丙基等含有(甲基)丙烯酸之基團中之硬化反應性基，尤佳為碳數2至6之烯基。

【0044】 作為成分(A1)之有機聚矽氧烷可包含選自分子內不具有碳-碳雙鍵之一價烴基、羥基及碳原子數1至3之烷氧基的基團。此外，一價烴基之一部分氫原子亦可由鹵素原子或羥基取代。工業上較佳為甲基、苯基、羥基、烷氧基。

【0045】 較佳之成分(A1)係於其分子鏈之兩末端具有

$$(Alk)R^2{}_2SiO_{1/2}$$

（式中Alk為碳原子數2以上之烯基）表示之矽氧烷單元，其他矽氧烷單元實質上係僅由以$R^2{}_2SiO_{2/2}$表示之矽氧烷單元所組成的直鏈狀有機聚矽氧烷。式中，R^2係選自上述不具有碳-碳雙鍵之一價烴基、羥基及烷氧基中之基團，工業上較佳為甲基、苯基、羥基、烷氧基，亦可全為甲基。此外，包括末端矽氧烷單元在內，成分(A1)之矽氧烷聚合度為7至1002之範圍內，亦可為102至902之範圍內。

[成分(B)]

【0046】 成分(B)為本發明中之任意構成，對組成物整體賦予熱熔性，且藉由在一定量之範圍內與前述成分(A)一起使用，而對本組成物賦予實用上充分之熱熔性，並且所獲得之電極之耐熱性、耐久性、對介電層之黏著性、追隨性

及形狀保持性優異。具體而言，成分(B)係使用甲苯、二甲苯等有機溶劑利用GPC（凝膠滲透層析儀）測定出之標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為5000以上，且分子內具有M單元及Q單元的有機聚矽氧烷樹脂。

【0047】 成分(B)之使用量為任意，本組成物中可不含成分(B)，或使用後述之低分子量之成分(BX)，於本組成物為熱熔型之組成物時，組成物中之成分(B)之含量較佳為相對於組成物整體為45質量%以上。

【0048】 第一特徵在於，成分(B)係重量平均分子量為5000以上之高分子量之有機聚矽氧烷樹脂。就熱熔性及所獲得之電極之形狀保持性等觀點而言，成分(B)之重量平均分子量較佳為5500以上、6000以上，工業上尤佳為5500至100,000、6000至50,000之範圍。另一方面，若成分(B)之重量平均分子量小於前述下限（即為低分子量之有機聚矽氧烷樹脂；後述之成分(BX)），則有即便調配一定量以上且包含M/Q單元之成分(B)，組成物整體亦無法實現充分之黏彈性之溫度依賴性、熱熔性及電極之形狀保持性的情況。

【0049】 成分(B)於分子內具有$R_3SiO_{1/2}$（式中，R相互獨立地表示一價有機基）所表示之矽氧烷單元（M單元）及$SiO_{4/2}$所表示之矽氧烷單元（Q單元），亦可任意地包含選自$R_2SiO_{2/2}$（D單元）及$RSiO_{3/2}$（T單元）中之矽氧烷單元，且由下述平均單元式：

$(R_3SiO_{1/2})p(R_2SiO_{2/2})q(RSiO_{3/2})r(SiO_{4/2})s(XO_{1/2})t$所表示之有機聚矽氧烷樹脂。

【0050】 R為一價有機基，可為含碳-碳雙鍵之硬化反應性基，亦可為選自分子內不具有碳-碳雙鍵之一價烴基、羥基及烷氧基中之基團。

【0051】 具體而言，作為R之含碳-碳雙鍵之硬化反應性基可舉例選自乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基等碳原子數2至20之烯基；3-丙烯醯氧基丙基、4-丙烯醯氧基丁基等含有丙烯酸之基團；3-甲基丙烯醯氧基丙基、4-甲基丙烯醯氧基丁

基等含有甲基丙烯酸之基團的硬化反應性基。

【0052】 同樣地，作為R之不具有碳-碳雙鍵之一價烴基可舉例甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基等芳基；苄基、苯乙基、萘基乙基、萘基丙基、蒽基乙基、菲基乙基、芘基乙基等芳烷基；及該等芳基或芳烷基之氫原子由甲基、乙基等烷基，甲氧基、乙氧基等烷氧基，氯原子、溴原子等鹵素原子取代而成之基團。

【0053】 上述平均單元式中之X為氫原子或碳原子數1至3的烷基，OX為羥基或碳原子數1至3的烷氧基。此種水解性官能基可為有機聚矽氧烷樹脂之合成過程中殘存於樹脂中之羥基，亦可為合成時藉由利用矽氮烷化合物等之處理將樹脂中之羥基封閉的結構。

【0054】 此處，較佳為p為正數，q及r為0或正數，s為正數，t/(p+q+r+s)為0至0.4之範圍內之數，(p+q)/(r+s)為0.5至2.0之範圍內，尤佳為q及r為0，僅包含M單元及Q單元之有機聚矽氧烷樹脂。

【0055】 本發明中之成分(B)可為選自

(B1)分子內具有含碳-碳雙鍵之硬化反應性基的有機聚矽氧烷、以及

(B2)分子內不具有含碳-碳雙鍵之硬化反應性基的有機聚矽氧烷

中之1種以上之有機聚矽氧烷樹脂，就改善硬化反應性及所獲得之電極層之黏彈性之溫度依賴性、對介電層之形狀保持性等之觀點而言，較佳為一併包含該等成分(B1)及成分(B2)。具體而言，能以質量比5：95至95：5之範圍併用成分(B1)與成分(B2)，較佳為以質量比5：95至50：50之範圍併用。

【0056】 作為成分(B1)之有機聚矽氧烷樹脂，較佳可舉例具有前述重量平均分子量，具有前述M單元及Q單元，且R之至少一部分為乙烯基、己烯基等烯基，該乙烯基(CH2=CH-)基之含量處於1.0至5.0質量%，較佳為1.2至3.5質量%之

範圍內的含烯基之有機聚矽氧烷樹脂。另外，烯基以外之R並無特別限定，工業上其他R可為甲基等烷基及苯基等芳基。另外，M單元、Q單元及任意包含之($XO_{1/2}$)單元之較佳比率及含量如上所述。

【0057】 作為成分(B2)之有機聚矽氧烷樹脂較佳為具有前述重量平均分子量，具有前述M單元及Q單元，且R為選自甲基等烷基及苯基等芳基中之基團，於分子內不具有含碳-碳雙鍵之硬化反應性基的有機聚矽氧烷樹脂。另外，M單元、Q單元及任意包含之($XO_{1/2}$)單元之較佳比率及含量如上所述。

[成分(BX)]

【0058】 本發明之組成物可任意地含有(BX)標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量小於5000且分子內包含$R_3SiO_{1/2}$（式中，R相互獨立地表示一價有機基）所表示之矽氧烷單元（M單元）及$SiO_{4/2}$所表示之矽氧烷單元（Q單元）的有機聚矽氧烷樹脂。其重量平均分子量小於5000，較佳為500至4500之範圍、1000至4000之範圍。另外，就分子量以外之方面而言，可為與成分(B)同樣之有機聚矽氧烷樹脂。

【0059】 就調整藉由本組成物之硬化反應而獲得之電極層之黏彈性，耐久性、對介電層之黏著性、追隨性及形狀保持性優異之方面而言，組成物整體中之成分(A)、成分(B)及成分(BX)之含量之和可為50至95質量%，較佳為55至90質量%，更佳為60至90質量%之範圍。

[成分(C)]

【0060】 成分(C)係可於成分(D)之存在下藉由矽氫化反應與成分(A)或成分(B)/(BX)中之含碳-碳雙鍵之硬化反應性基形成硬化物的交聯劑。

【0061】 作為此種成分(C)，可例示1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3,5,7-四甲

基環四矽氧烷、三（二甲基氫矽氧基）甲基矽烷、三（二甲基氫矽氧基）苯基矽烷、分子鏈兩末端由三甲基矽氧基封端之甲基氫聚矽氧烷、分子鏈兩末端由三甲基矽氧基封端之二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端由二甲基氫矽氧基封端之二甲基聚矽氧烷、分子鏈兩末端由二甲基氫矽氧基封端之二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端由三甲基矽氧基封端之甲基氫矽氧烷-二苯基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端由三甲基矽氧基封端之甲基氫矽氧烷-二苯基矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物、三甲氧基矽烷之水解縮合物、由$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$單元與$SiO_{4/2}$單元構成之共聚物、由$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$單元、$SiO_{4/2}$單元以及$(C_6H_5)SiO_{3/2}$單元構成之共聚物以及該等中2種以上之混合物。

【0062】 成分(C)之使用量相對於組成物中之碳-碳雙鍵1莫耳，矽鍵結氫原子可成為0.1至5.0莫耳、0.1至1.5莫耳、0.1至1.20莫耳之範圍的量。尤其是成分(C)之使用量為前述上限以下時，容易設計硬化物之機械強度及溫度依賴性在實用上適當之範圍內，有容易獲得電極層對介電層之追隨性及形狀保持性更優異之電極的優點。

[成分(D)]

【0063】 成分(D)係用於促進本組成物中之含碳-碳雙鍵之硬化反應性基與成分(C)之矽氫化反應之催化劑，可舉例為鉑類催化劑、銠類催化劑、鈀類催化劑、鎳類催化劑、銥類催化劑、釕類催化劑及鐵類催化劑，較佳為鉑類催化劑。作為該鉑系催化劑，可例示鉑微粉末、鉑黑、擔持鉑之二氧化矽微粉末、擔持鉑之活性碳、氯鉑酸、氯鉑酸之醇溶液、鉑之烯烴錯合物、鉑之烯基矽氧烷錯合物等鉑系化合物，尤佳為鉑之烯基矽氧烷錯合物。作為該烯基矽氧烷，可舉例1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷、以乙基、苯基等取代該等烯基矽氧烷之甲基之一部分之烯基矽氧烷

以及以烯丙基、己烯基等取代該等烯基矽氧烷之乙烯基之烯基矽氧烷。尤其是，考慮到該鉑-烯基矽氧烷錯合物之穩定性良好，較佳為1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷。此外，為提高鉑-烯基矽氧烷錯合物之穩定性，較佳於該錯合物中添加1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3-二烯丙基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3-二乙烯基-1,3-二甲基-1,3-二苯基二矽氧烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四苯基二矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷等烯基矽氧烷及二甲基矽氧烷寡聚物等有機矽氧烷寡聚物，尤佳添加烯基矽氧烷。並且，考慮到改善操作作業性以及組成物之適用期之觀點，該等矽氫化反應催化劑亦可以是分散於矽樹脂、聚碳酸酯樹脂、丙烯酸樹脂等熱塑性樹脂中或形成膠囊之催化劑即含有矽氫化反應催化劑之熱塑性樹脂微粒、尤其是含有含鉑之矽氫化反應催化劑之熱塑性樹脂微粒。另外，作為促進矽氫化反應的催化劑，亦可使用鐵、釕、鐵/鈷等非鉑類金屬催化劑。

【0064】 尤其是本發明之組成物係藉由硬化形成電極之組成物，就改善組成物生產時之穩定性、操作作業性及組成物之適用期之觀點而言，成分(D)之至少一部分可為且較佳為(D1)含有含鉑之矽氫化反應催化劑之熱塑性樹脂微粒。此種成分(D1)可為鉑類矽氫化反應催化劑溶解或分散於熱塑性樹脂中之微粒、或者於熱塑性樹脂的殼中含有鉑類催化劑作為核之結構之微膠囊微粒之任一者。作為鉑類催化劑，可舉例前述同樣之鉑之烯基矽氧烷錯合物等。另外，熱塑性樹脂只要讓鉑類催化劑至少於本組成物之生產中及儲存中實質上不透過，且實質上不溶解於本組成物之主成分之有機聚矽氧烷，則無特別限定，該熱塑性樹脂之軟化點或玻璃轉移點較佳為80℃以上，更佳為120℃以上。具體而言，可較佳地使用聚矽氧樹脂、聚矽烷樹脂、環氧樹脂、丙烯酸樹脂、甲基纖維素聚碳酸酯樹脂。該軟化點係樹脂藉由自重或自身的表面張力而開始流動的溫度，可藉由下述方法來測定，亦即，一邊以一定速度升溫一邊利用顯微鏡觀察粉碎粒子。

另外，該玻璃轉移點可藉由DSC（Differential Scanning Calorimeter；示差掃描熱量計）來進行測定。本發明中，軟化點與玻璃轉移點均較佳為120℃以上。其原因在於，熱塑性樹脂之軟化點或玻璃轉移點小於120℃時，有將後述之本組成物均勻混合之製程中鉑成分開始溶出的擔憂。又，該含鉑類催化劑之熱塑性微粒之平均粒徑並無限定，較佳為0.1至500 mm之範圍內，更佳為0.3至100 mm之範圍內。其原因在於，難以製備平均粒徑小於上述範圍之下限之含鉑類催化劑之熱塑性樹脂微粒，另一方面，其原因在於，若超過上述範圍之上限，則於本組成物中之分散性降低。

【0065】 製備此種含有含鉑之矽氫化反應催化劑之熱塑性樹脂微粒之方法並無限定，可舉例：先前習知的界面聚合法或原位(in-situ)聚合法等化學方法、凝聚法或液中乾燥法等物理/機械方法。尤其是，考慮到可相對容易地獲得窄粒徑分佈之微膠囊微粒，理想的是液中乾燥法及使用噴霧乾燥機等之氣相乾燥法。藉由這些方法獲得之微粒亦可直接使用，但為了獲得儲存穩定性優異之組成物，理想的是將其藉由適當的洗淨溶劑洗淨而去除附著於其表面之鉑類催化劑。此處，所謂適當的洗淨溶劑，係指具有不使熱塑性樹脂溶解，但使鉑類催化劑溶解之性質者。作為此種洗淨溶劑，例如可例舉：甲醇、乙醇等醇類、六甲基二矽氧烷等低分子量有機聚矽氧烷類等。矽氫化反應用催化劑相對於熱塑性樹脂之比率根據粒狀物之製造方法而大幅變動，因此無法特別地進行限定，但較佳為鉑類催化劑相對於熱塑性樹脂之含量成為0.01質量%以上。其原因在於，當鉑類催化劑的含量未達0.01質量%時，若不大量含有於本組成物中所佔之含鉑類催化劑之熱塑性樹脂微粒子，則會因本組成物而損害硬化物的物性。

【0066】 作為成分(D)之矽氫化反應用催化劑之添加量為催化劑量，較佳為相對於組成物整體，金屬原子以質量單位計為0.01至500 ppm範圍內之量、0.01至100 ppm範圍內之量或者0.01至50 ppm範圍內之量。

【0067】 成分(D)之一部分或全部可為若不照射高能量線則不顯示活性，藉由照射高能量線而於組成物中顯示活性之矽氫化反應用催化劑，所謂高能量線活化催化劑或光活化催化劑。藉由使用此種成分(D)，組成物整體可將照射高能量線作為誘因，於低溫下亦可硬化，保存穩定性優異，且容易控制反應，因此可實現操作作業性優異之特性。

【0068】 高能量線可舉例為紫外線、γ射線、X射線、α射線及電子束等。尤其可舉例為紫外線、X射線及由市售之電子束照射裝置所照射之電子束，其中，自催化劑活化效率的觀點出發，較佳為紫外線；考慮到工業使用之觀點，較佳為波長280至380 nm範圍內之紫外線。此外，照射量根據高能量線活性型催化劑種類而不同，為紫外線時，波長365 nm的累計照射量較佳為100 mJ/cm^{2}至100 J/cm^{2}的範圍內。

【0069】 作為成分(D)之具體例，可例舉(甲基環戊二烯基)三甲基鉑(IV)、(環戊二烯基)三甲基鉑(IV)、(1,2,3,4,5-五甲基環戊二烯基)三甲基鉑(IV)、(環戊二烯基)二甲基乙基鉑(IV)、(環戊二烯基)二甲基乙醯鉑(IV)、(三甲基矽基環戊二烯基)三甲基鉑(IV)、(甲氧基羰基環戊二烯基)三甲基鉑(IV)、(二甲基苯基矽基環戊二烯基)三甲基環戊二烯基鉑(IV)、三甲基(乙醯丙酮酸)鉑(IV)、三甲基(3,5-庚二酮酸)鉑(IV)、三甲基(甲基乙醯乙酸)鉑(IV)、雙(2,4-戊二酮酸)鉑(II)、雙(2,4-己二酮酸)鉑(II)、雙(2,4-庚二酮酸)鉑(II)、雙(3,5-庚二酮酸)鉑(II)、雙(1-苯基-1,3-丁二酮酸)鉑(II)、雙(1,3-二苯基-1,3-丙二酮酸)鉑(II)、雙(六氟乙醯丙酮酸)鉑(II)，該等之中，自通用性及獲取之容易性之觀點出發，較佳為(甲基環戊二烯基)三甲基鉑(IV)及雙(2,4-戊二酮酸)鉑(II)。

【0070】 作為成分(D)之高能量線活化催化劑之使用量係有效量，並無特別限制，只要是可促進本發明之組成物硬化之量即可，並無特別限定。具體而言，相對於(A)至(C)成分之和（將整體設為100質量%），以質量單位計該催化劑

中金屬原子為0.01至1,000 ppm，優選為成分(D)中鉑金屬原子為0.1至500 ppm之範圍內之量。

【0071】 本組成物中，於不損害本發明之目的之範圍內，作為其他任意成分，亦可含有(F)增強性充填劑、(G)硬化延遲劑、(H)增黏劑及(I)有機類蠟。其中，如上所述，由於本組成物為低溶劑型或無溶劑型之組成物，因此即便調配該等任意成分時，亦較佳為不使用有機溶劑，或者調配後藉由加熱混練、汽提等方法來降低組成物中之有機溶劑之含量。

[成分(F)]

【0072】 成分(F)為增強性充填劑，有可提高使用本組成物所獲得之電極層之機械強度的情況。具體而言，較佳為平均一次粒徑小於50 nm之1種以上增強性無機微粒，可例示氣相二氧化矽、濕式二氧化矽、粉碎二氧化矽、碳酸鈣、矽藻土、微粉碎石英、氧化鋁/氧化鋅以外之各種金屬氧化物粉末、玻璃纖維以及碳纖維等，可使用藉由下述1種以上有機矽化合物對該等實施過處理者。其形狀並無特別限定，能夠使用粒子狀、板狀、針狀、纖維狀等任意形狀者。

【0073】 作為成分(F)之較佳例，可舉例平均一次粒徑為10 nm以下，可局部產生凝集之親水性或者疏水性氣相二氧化矽或其金屬氧化物複合體。並且，考慮到改善分散性之觀點，較佳為使用前述有機矽化合物將氣相二氧化矽或其金屬氧化物複合體實施處理者。該等增強性無機粒子亦可組合2種以上使用。

【0074】 成分(F)之BET比表面積可適當選擇，可為10 m^2/g以上，亦可為10至1000 m^2/g之範圍。此外，作為成分(F)，亦可並用BET比表面積互不相同之2種以上之增強性充填劑。例如，可將(F1)藉由1種以上之有機矽化合物實施過表面處理的平均BET比表面積超過100 m^2/g之增強性微粒或其複合體、與(F2)藉由1種以上之有機矽化合物實施過表面處理的平均BET比表面積在10至100 m^2/g範

圍內之增強性微粒或其複合體分別單獨用作成分(F)，亦能將(F1)成分與(F2)成分以質量比為任意比率並用。

【0075】 成分(F)較佳為藉由上述有機矽化合物實施過表面處理，作為較佳之有機矽化合物，可舉例選自六甲基二矽氮烷以及1,3-雙(3,3,3-三氟丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷中之1種以上。再者，亦可於不妨礙本發明之技術效果之範圍內，同時使用有機矽化合物以外之表面處理劑實施表面處理。

【0076】 所述表面處理中，表面處理劑相對於充填劑總量之比率較佳為0.1質量%以上50質量%以下之範圍，更佳為0.3質量%以上40質量%以下之範圍。再者，處理量為充填劑與表面處理劑之投料比，較佳為於處理後去除剩餘之處理劑。此外，實施處理時，亦可根據需要添加促進或輔助反應之添加劑等。

[成分(G)]

【0077】 成分(G)為硬化延遲劑，尤其是藉由矽氫化反應使本組成物硬化時，有可有效抑制副反應，可進一步改善本發明之組成物之保存穩定性及加熱熔融時之可使用時間等的情況。

【0078】 可利用之硬化延遲劑之結構及種類並無特別限定，可自習知之矽氫化反應抑制劑中選擇，例如可舉例2-甲基-3-丁炔-2-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、2-苯基-3-丁炔-2-醇、1-乙炔基-1-環己醇等炔醇；3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔等烯炔化合物；四甲基四乙烯基環四矽氧烷、四甲基四己烯基環四矽氧烷等含有烯基之低分子量矽氧烷；以及甲基-三(1,1-二甲基-2-丙炔氧基)矽烷、乙烯基-三(1,1-二甲基丙炔氧基)矽烷等炔氧基矽烷。另外，經過本組成物之熔融混練等伴隨加熱之製程而製造時，作為成分(G)，可使用大氣壓下沸點為200°C以上之化合物。

【0079】 本組成物為熱熔型之組成物時，成分(G)尤佳使用大氣壓下沸點

為200°C以上之化合物。本發明之組成物考慮到組成均勻化之觀點，若使用沸點較低之化合物作為硬化延遲劑，則於熔融混練等步驟中部分或全部硬化延遲劑可能會揮發，無法取得針對最終之硬化性聚矽氧組成物之目標硬化延遲效果。另外，甲基-三(1,1-二甲基-2-丙炔氧基)矽烷於大氣壓下之沸點為245°C，可舉例為較佳之成分(G)之一例。

【0080】 成分(G)之使用量為任意，但相對於組成物整體，以質量單位計時較佳為1至10000 ppm之範圍內。

[成分(H)]

【0081】 成分(H)為增黏劑，可舉例一分子中具有至少1個與矽原子鍵結之烷氧基的有機矽化合物。作為該烷氧基，可舉例為甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基以及甲氧基乙氧基，尤佳為甲氧基。此外，作為有機矽化合物中之烷氧基以外之與矽原子鍵結的基團，可舉例為烷基、烯基、芳基、芳烷基、鹵化烷基等鹵素取代或者非取代之一價烴基；3-縮水甘油氧基丙基、4-縮水甘油氧基丁基等縮水甘油氧基烷基；2-(3,4-環氧環己基)乙基、3-(3,4-環氧環己基)丙基等環氧環己基烷基；3,4-環氧基丁基、7,8-環氧基辛基等環氧基烷基；3-甲基丙烯醯氧基丙基等含有丙烯酸基之一價有機基團；以及氫原子。該有機矽化合物較佳具有可與本組成物中之烯基或矽原子鍵結氫原子發生反應之基團，具體而言，較佳具有矽原子鍵結氫原子或烯基。此外，考慮到能夠對於各種基材具有良好之黏著性，該有機矽化合物較佳為一分子中具有至少1個含有環氧基之一價有機基團者。作為此種有機矽化合物，可舉例有機矽烷化合物、有機矽氧烷寡聚物、烷基矽酸鹽。作為該有機矽氧烷低聚物或烷基矽酸鹽之分子結構，可舉例為直鏈狀、具有部分分枝之直鏈狀、分支狀、環狀以及網狀，尤佳為直鏈狀、分支狀、網狀。作為有機矽化合物，可舉例為3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、

2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷等矽烷化合物；一分子中分別具有至少1個矽原子鍵結烯基或矽原子鍵結氫原子以及矽原子鍵結烷氧基之矽氧烷化合物、具有至少1個矽原子鍵結烷氧基之矽烷化合物或矽氧烷化合物與一分子中分別具有至少1個矽原子鍵結羥基及矽原子鍵結烯基之矽氧烷化合物的混合物、含有胺基之有機烷氧基矽烷與含有環氧基之有機烷氧基矽烷之反應混合物、一分子中具有至少兩個烷氧基矽烷基且該等矽烷基之間含有矽-氧鍵以外之鍵的有機化合物、以通式：$R^a_nSi(OR^b)_{4-n}$

（式中，R^a為一價之含有環氧基之有機基，R^b為碳原子數1至6之烷基或氫原子。n為1至3範圍的數）

所表示之含環氧基之矽烷或其部分水解縮合物，含乙烯基之矽氧烷低聚物（包含鏈狀或環狀結構者）與含環氧基之三烷氧基矽烷之反應混合物，聚矽酸甲酯、聚矽酸乙酯、含環氧基之聚矽酸乙酯。該增黏劑較佳為低黏度液狀，其黏度並無限定，但較佳於25℃下為1至500 mPa•s之範圍內。另外，該增黏劑之含量並無限定，但相對於本組成物之合計100質量份，較佳為0.01至10質量份之範圍內。

【0082】 於本發明中，作為尤佳之增黏劑，可舉例含有胺基之有機烷氧基矽烷與含有環氧基之有機烷氧基矽烷的反應混合物。此種成分係改善對使用本組成物所獲得之電極層之形成中（加熱熔融後及硬化期間）接觸之各種基材的初始黏著性，尤其是對未清洗被黏著體亦改善低溫黏著性的成分。此種反應混合物揭示於日本專利特公昭52-8854號公報或日本專利特開平10-195085號公報。

【0083】 作為構成此種成分之具有含有胺基之有機基之烷氧基矽烷，可舉例：胺基甲基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)胺基甲基三丁氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基

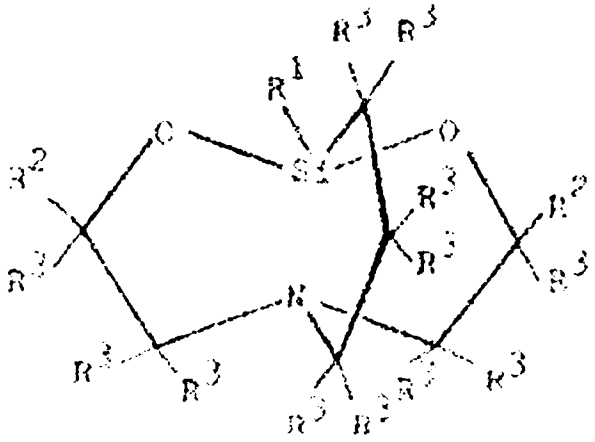
矽烷、3-苯胺基丙基三乙氧基矽烷。

【0084】 此外，作為含有環氧基之有機烷氧基矽烷，可舉例：3-縮水甘油氧基脯胺醯基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環已基)乙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環已基)乙基甲基二甲氧基矽烷。

【0085】 該等具有含有胺基之有機基之烷氧基矽烷與具有含有環氧基之有機基之烷氧基矽烷的比率以莫耳比計，較佳為(1:1.5)至(1:5)之範圍內，尤佳為(1:2)至(1:4)之範圍內。該成分可藉由如下方式容易地合成：混合如上述之具有含有胺基之有機基之烷氧基矽烷與具有含有環氧基之有機基之烷氧基矽烷，於室溫下或者加熱下使之反應。

【0086】 尤其，於本發明之組成物中，尤佳為含有藉由日本專利特開平10-195085號公報中記載之方法，使具有含有胺基之有機基之烷氧基矽烷與具有含有環氧基之有機基之烷氧基矽烷反應時，尤其是藉由醇交換反應而環化生成之通式：

【化學式1】



{式中，R^1為烷基、烯基或烷氧基，R^2為相同或不同之選自由通式：

[化學式2]

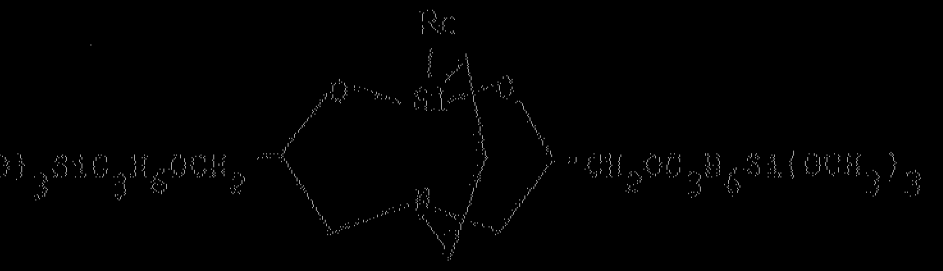


（式中，R^1為伸烷基或伸烷氧基伸烷基，R^5為一價烴基，R^6為烷基，R^7為伸烷基，R^8為烷基、烯基或醯基，a為0、1或2）

所表示之基團所組成之群中之基團，R^3為相同或不同之氫原子或烷基}

所表示之碳環矽氮矽(carbasilatrane)衍生物。作為此種碳環矽氮矽衍生物，可舉例以下結構所表示之於1分子中具有矽原子鍵結烷氧基或矽原子鍵結烯基之碳環矽氮矽衍生物。

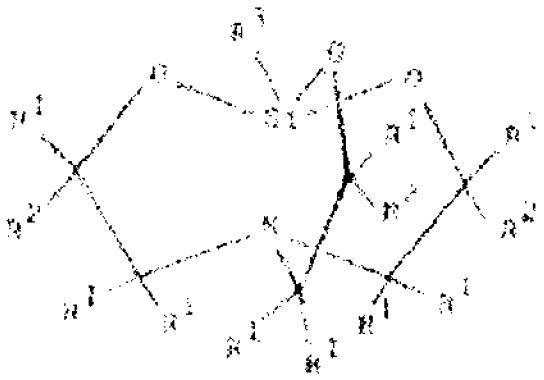
[化學式3]



（式中，Rc為選自甲氧基、乙氧基、乙烯基、烯丙基及1-丙烯基之基團）

[0087] 又，於本發明中，亦可將下述結構式所表示之矽氮矽衍生物用作增黏劑。

[化學式4]



式中R^1為相同或不同之氫原子或烷基，R^1尤佳為氫原子或甲基。此外，上式中R^2為選自由氫原子、烷基及通式：$-R^4-Si(OR^5)_xR^6_{(3-x)}$所表示之含烷氧基矽烷基之有機基所組成之群組中的相同或不同基團，但是，至少1個R^2為該含烷氧基矽烷基之有機基。作為R^2之烷基，可舉例甲基等。此外，於R^2之含烷氧基矽烷基之有機基中，式中R^4為二價有機基，可舉例伸烷基或伸烷氧基伸烷基，尤佳為伸乙基、伸丙基、伸丁基、亞甲基氧基伸丙基、亞甲基氧基伸戊基。此外，式中R^5為碳原子數1至10之烷基，較佳為甲基、乙基。此外，式中R^6為取代或非取代之一價烴基，較佳為甲基。此外，式中x為1、2或3，較佳為3。

【0088】 作為此種R^2之含烷氧基矽烷基之有機基，可舉例以下基團：

$-(CH_2)_2Si(OCH_3)_2(CH_2)_2Si(OCH_3)_2CH_3$

$-(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_2(CH_2)_3Si(OC_2H_5)(CH_3)_2$

$-CH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

$-CH_2O(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$

$-CH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_2CH_3$

$-CH_2O(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_2CH_3$

$-CH_2OCH_2Si(OCH_3)_2CH_2OCH_2Si(OCH_3)(CH_3)_2$

【0089】 上式中R^3為選自取代或非取代之一價烴基、碳原子數1至10之烷氧基、縮水甘油氧基烷基、環氧乙烷基烷基以及醯氧基烷基所組成之群組中的

至少1種基團；作為R^3之一價烴基，可舉例甲基等烷基；作為R^3之烷氧基，可舉例甲氧基、乙氧基、丙氧基；作為R^3之縮水甘油氧基烷基，可舉例3-縮水甘油氧基丙基；作為R^3之環氧乙烷基烷基，可舉例4-環氧乙烷基丁基、8-環氧乙烷基辛基；作為R^3之醯氧基烷基，可舉例乙醯氧基丙基、3-甲基丙烯醯氧基丙基。R^3尤佳為烷基、烯基、烷氧基，進而更佳為烷基或烯基，尤其優選舉例選自甲基、乙烯基、烯丙基及己烯基之基團。

【0090】 成分(H)之使用量並無特別限制，考慮到改善對介電層等之黏著性之觀點，優選為組成物整體之0.1至1.0質量%之範圍，更佳為0.2至1.0質量%之範圍。

[成分(I)]

【0091】 成分(I)為有機類蠟，具體而言為熔點30至160℃之範圍內之有機類蠟。此種成分(I)可舉例選自各種熱熔性合成樹脂、蠟類、脂肪酸金屬鹽等中之1種以上。本組成物為熱熔型之組成物時，該蠟成分於高溫(150℃)下呈現低運動黏度，可形成流動性優異之熔融物。並且，藉由與前述成分(A)、(B)、(E)一同使用，由本組成物構成之熔融物內之蠟成分於高溫下可迅速擴展至整個組成物，因此具有以下效果，即可降低使用熔融後之組成物之基材面以及組成物整體之黏度，並且迅速降低基材以及熔融組成物之表面摩擦，大幅提高組成物整體之流動性。因此，有相對於其他成分之總量，僅需添加極少量，即可大幅改善熔融組成物之黏度以及流動性的情況。

【0092】 成分(I)只需滿足上述滴點以及熔融時之運動黏度之條件，即可為石蠟等石油類蠟類、巴西棕櫚蠟等天然蠟、褐煤酸酯蠟等合成蠟，但考慮到本發明之技術效果之觀點，較佳為脂肪酸金屬鹽或赤藻糖醇衍生物之脂肪酸酯構成之熱熔成分，尤佳為硬脂酸、棕櫚酸、油酸、異壬酸等高級脂肪酸之金屬鹽

以及新戊四醇四硬脂酸酯、二新戊四醇己二酸硬脂酸酯、甘油三-18-羥基硬脂酸酯、新戊四醇全硬脂酸酯。此處，上述脂肪酸金屬鹽之種類並無特別限制，但較佳舉例鋰、鈉、鉀等鹼金屬鹽；鎂、鈣、鋇等鹼土金屬鹽；或者鋅鹽。

【0093】 關於成分(I)之使用量，於將組成物整體設為100質量份時，其含量為0.01至5.0質量份之範圍，亦可為0.01至3.5質量份、0.01至3.0質量份。蠟成分之使用量超過前述上限時，藉由本發明之組成物獲得之電極層之黏著性及機械強度有時會不充分。此外，使用量小於前述下限時，有時加熱熔融時無法實現充分之流動性改善。

【0094】 此外，本組成物中，於不損害本發明之目的之範圍內，作為其他任意成分，亦可含有氧化鐵（鐵丹）、氧化鈰、二甲基矽醇鈰、脂肪酸鈰鹽、氫氧化鈰、鋯化合物等耐熱劑；以及染料、白色以外之顏料、阻燃性賦予劑、氫氧化鋁、氫氧化鎂、硼酸鋅、鉬酸鋅及膦氮烯等隔熱劑、菱水鎂鋁石、氧化鉍、氧化釔等離子捕捉劑/pH調整劑、氫氧化鋁、氫氧化鎂、硼酸鋅、鉬酸鋅、膦氮烯等阻燃劑、受阻酚化合物、受阻胺化合物、硫醚化合物等抗氧化劑、純鐵、矽鋼、鐵-鈷合金、鐵-鎳合金、鐵-鉻合金、鐵-鋁合金、羰基鐵、不銹鋼、或含有該等中之1種或2種以上之複合材料等軟磁性粒子、無機類阻燃劑（例如氫氧化鋁等水合金屬類化合物）、鹵素類阻燃劑、磷類阻燃劑、有機金屬鹽類阻燃劑、聚矽氧油、聚矽氧橡膠、聚異戊二烯、1,2-聚丁二烯、1,4-聚丁二烯等聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯橡膠、丙烯腈-丁二烯橡膠、羧基末端丁二烯丙烯腈橡膠、聚氯丁二烯、聚(氧丙烯)、聚(氧四亞甲基)二醇、聚烯烴二醇、聚-ε-己內酯等熱塑性彈性體、聚硫醚橡膠、氟橡膠等低應力化劑、鈦酸鋇($BaTiO_3$)、鈦酸鍶($SrTiO_3$)、鋯鈦酸鉛（$Pb(Zr,Ti)O_3$，別名：PZT）、氧化鋁（Al_2O_3，別名：三氧化二鋁）、氧化鋯（ZrO_2，別名：二氧化鋯）、氧化鎂（MgO，別名：一氧化鎂）、氧化矽（SiO_2，別名：二氧化矽）、氧化鈦（TiO_2，別名；二氧化鈦）、氮化鋁(AlN)、氮化矽(Si_3N_4)、

碳化矽(SiC)、鈦酸鋯酸鋇鈣（別名：BCTZ）、聚偏二氟乙烯等介電質陶瓷、氯化銅、碘化亞銅、乙酸銅、硬脂酸鈰等金屬鹽穩定劑；受阻胺類、受阻酚類、含硫化合物類、丙烯酸酯類、磷類有機化合物等抗氧化劑、耐熱穩定劑；二苯甲酮類、水楊酸酯類、苯并三唑類等紫外線吸收劑、耐候劑、光穩定劑等。

[本組成物之使用：電極層之形成]

【0095】 本組成物之形態並無特別限制，根據其製造步驟，可為液狀，亦可採取塊狀、固體至半固體蠟狀、粒狀、顆粒狀、丸狀（錠狀）、片狀之任一形態。另外，可藉由利用習知之方法將塊狀、固體至半固體膏狀、粒狀、顆粒狀之組成物打錠成形，而作為丸狀成型物或錠狀成型物之形態使用。同樣地，本組成物為熱熔型之組成物時，可為藉由使用單軸或多軸（雙軸等）擠出機等將原料熔融混練，將吐出之熔融混練物例如積層於具備氟矽酮等習知之剝離層之剝離薄膜間等而獲得的片狀成型物，亦可根據吐出口之形狀將熔融混練物直接成型為丸/錠之形狀。尤其是本組成物本身為非流動性至固體狀，因此有處理性及保存穩定性優異之優點。

【0096】 本組成物為低溶劑型或無溶劑型，且組成物整體具有硬化反應性，因此藉由液狀或任意之加熱溶融步驟進行流動，而可均勻塗佈於欲形成電極層之部位，且與該塗佈同時或於塗佈後使硬化反應進行，而可形成由硬化物構成之電極層。因此，於以減少環境污染及提高致動器等之性能為目的之無溶劑步驟、電極印刷步驟中亦能無限制地使用。此外，本組成物之加熱熔融時之成形性、填縫性及黏著力優異，且所獲得之電極層之耐熱性、耐久性、黏著性、以及黏彈特性優異，因此尤其於介電性彈性體片上形成使用本組成物形成之電極層時，其追隨性及形狀保持性顯著優異，即便用於如致動器般以高度物理移位為前提之換能器時，亦難以產生電極層之剝離、缺陷之問題，具備實用上充

分之黏彈特性。

【0097】 本組成物為熱熔型之組成物時，藉由加熱溶融，可塗佈於欲形成電極層之部位進行使用。具體而言，可經過加熱至80℃以上進行熔融之步驟，藉由加熱分配等塗佈於欲形成電極層之部位，亦可將片狀等之成型物配置於欲形成電極層之部位，加熱至80℃以上而於該部位塗佈液狀化之組成物。另外，加熱熔融溫度只要可實現充分之流動性、塗佈性及填縫性，則並無特別限制，可為80至150℃之範圍，於具有硬化反應性時，尤佳為根據成分(D)之種類選擇加熱熔融溫度。例如，成分(D)為使用軟化點或玻璃轉移點為120℃之熱塑性樹脂且含有含鉑之矽氫化反應催化劑之熱塑性樹脂微粒，則於80至120℃之範圍可抑制矽氫化反應活性，因此有於該溫度範圍內，藉由加熱熔融可將本組成物塗佈於欲形成電極層之部位而不會伴有計劃外之硬化反應的優點。

【0098】 本組成物為硬化反應性之組成物，可於任意之加熱溶融後，於欲形成電極層之部位進行塗佈（包括在片等成型物時配置於電極層形成部位後利用加熱熔融之塗佈），與該塗佈同時或於塗佈後使硬化反應進行，而形成由硬化物構成之電極層。使用成分(C)、(D)時，硬化反應為矽氫化反應，根據成分(D)之種類，可選擇加熱硬化反應、藉由高能量線照射之硬化反應及該等之組合。

【0099】 加熱硬化反應之溫度並無特別限定，但較佳為50℃以上200℃以下，更佳為60℃以上200℃以下，進一步較佳為80℃以上180℃以下。此外，硬化反應所用時間通常為1秒以上3小時以下。一般可藉由於90至180℃之範圍內保持10秒至30分鐘來獲得硬化物。另外，如上所述，選擇使用具有特定軟化點或玻璃轉移點之熱塑性樹脂且含有含鉑之矽氫化反應催化劑的熱塑性樹脂微粒作為成分(D)時，於該熱塑性樹脂（壁材）之軟化點或玻璃轉移點以下之溫度不會進行硬化反應，藉由以其以上之溫度進行加熱，硬化反應會快速進行，因此有容易利用溫度控制硬化反應之優點。

【0100】 成分(D)之至少一部分為前述高能量線活性化催化劑時，本組成物將照射高能量線作為誘因來進行硬化反應。作為可用於硬化反應之活性能量線，可舉例為紫外線、電子束以及放射線等，考慮到實用性之觀點，較佳為紫外線。利用紫外線實施硬化反應時，較佳添加對於使用之紫外線具有高活性之矽氫化反應用催化劑，例如雙(2,4-戊二酮酸)鉑錯合物、(甲基環戊二烯基)三甲基鉑錯合物。作為紫外線產生源，較佳為高壓汞燈、中壓汞燈、Xe-Hg燈以及深紫外線燈等，此時之照射量較佳為100至8,000 mJ/cm^2。

【0101】 電極層之厚度、形狀可根據需要適當設計，於具有前述體積電阻值（導電性）時為薄膜狀，其平均厚度較佳可在1至100 mm之範圍。

【0102】 藉由上述硬化反應而獲得之電極層之黏彈特性優異，且由於為硬化物，因此有電極層本身之機械強度以及對基材之附著力及追隨性等進一步提高之傾向，藉由使用作為該硬化物之電極層，具有其追隨性及形狀保持性尤其優異之優點。另外，由於容易控制硬化反應，因此可進行包含無溶劑製程之靈活製程設計。

[本組成物之使用：積層體及介電層]

【0103】 使用本組成物所獲得之電極層可用於所需之半導體用構件及電子零件等，可無特別限制地用於半導體晶片、電子電路、半導體（包含光半導體）裝置等電子零件等，可形成具備該電極層之積層體。尤其是使用本組成物所獲得之電極層之耐熱性、耐久性、黏著性優異，且黏彈特性之溫度依賴性優異，因此尤其於介電性彈性體片上形成使用本組成物形成之電極層時，其追隨性及形狀保持性顯著優異，可形成即便用於如致動器般以高度物理移位為前提之換能器時，亦難以產生電極層之剝離、缺陷之問題的積層體。另外，介電性彈性體片之種類亦並無特別限制，就機械強度、耐熱性、柔軟性及電化學特性

之方面而言，尤佳為作為有機聚矽氧烷硬化物薄膜之介電層。

【0104】 具體而言，具備使用本組成物所獲得之電極層之積層體較佳為具有於(L1)作為介電層之有機聚矽氧烷硬化物薄膜之至少一面，積層有(L2)由上述熱熔型電極層形成性有機聚矽氧烷組成物形成之電極層之構造的積層體。

【0105】 具有聚矽氧烷骨架之有機聚矽氧烷硬化物之透明性、電絕緣性、耐熱性、耐寒性等優異，根據期望可導入氟烷基等高介電性官能基從而改善電活性，並且，容易加工為薄膜狀或片狀，故適合用作各種電氣/電子設備中所使用之黏著劑薄膜或致動器等換能器設備中所使用之電活性薄膜，尤其適合用作介電層。

【0106】 有機聚矽氧烷硬化物薄膜之硬化機制分為矽氫化反應硬化型、縮合反應硬化型、過氧化物硬化型等，使用矽氫化反應硬化型之硬化性有機聚矽氧烷組成物之有機聚矽氧烷硬化物薄膜由於可藉由放置於室溫下或進行加熱來迅速硬化且不會產生副產物而尤佳。

【0107】 作為介電層之有機聚矽氧烷硬化物薄膜為薄膜狀，薄膜之平均厚度為1至200 μm之範圍內，平均厚度優選為1至150 μm之範圍內，平均厚度更優選為1至100 μm之範圍內。此處，薄膜之平均厚度係薄膜中央厚度之平均值。上述有機聚矽氧烷硬化物薄膜較佳均勻且平坦，薄膜寬度方向上末端厚度與中央厚度之差為5.0%以內，薄膜中央厚度之平均值更佳為5至200 μm之範圍內。

【0108】 同樣地，作為介電層之有機聚矽氧烷硬化物薄膜於其任意部位，在以15 mm×15 mm為單位面積之範圍內，利用光學手段測定其內部缺陷個數時，內部缺陷個數為0至20個範圍內，優選為0至15個範圍內。若內部缺陷個數超過前述上限，對該薄膜施加高電壓時，有容易發生絕緣破壞，整個薄膜之絕緣破壞強度會顯著降低的情況。

【0109】 作為介電層之有機聚矽氧烷硬化物薄膜於室溫下測定之絕緣破

壞強度為56V/μm至200V/μm之範圍內，更優選為58V/μm至100V/μm之範圍內。另外，本發明之有機聚矽氧烷硬化物薄膜亦可藉由任意導入氟烷基等高介電性官能基及使用高介電性填料等，而輕鬆地將1kHz、25℃下整個薄膜之介電常數設計為3以上、4以上、5以上或6以上。

【0110】 作為介電層之有機聚矽氧烷硬化物薄膜加熱成型為厚2.0 mm之片狀時，可設計為具有基於JIS K 6249測定之以下力學物性。

(1) 楊氏模數(MPa)於室溫下能夠為10 MPa以下，尤佳範圍為0.1至2.5 MPa。

(2) 扯裂強度(N/mm)於室溫下能夠為1N/mm以上，尤佳範圍為2N/mm以上。

(3) 拉伸強度(MPa)於室溫下能夠為1 MPa以上，尤佳範圍為2 MPa以上。

(4) 斷裂伸長率(%)可為50%以上，尤佳範圍為100至1000%之範圍內。

【0111】 將作為介電層之有機聚矽氧烷硬化物薄膜用作觸控面板等電子材料、顯示裝置用電子構件、尤其是感測器等換能器材料之用途時，23℃時之剪切儲存模數優選為10^3至10^5Pa之範圍內，更優選為1.0×10^3至5.0×10^4Pa之範圍內。

【0112】 如上所述，作為介電層之有機聚矽氧烷硬化物薄膜每一張之平均厚度為1至200 μm之範圍內，亦可重疊多張薄膜，形成超過200 μm之積層薄膜，用於形成介電層。

[積層體之形成]

【0113】 上述積層體例如可藉由具備以下步驟之積層體之製造方法而較佳地獲得，即步驟I：藉由使利用硬化形成介電層之硬化性有機聚矽氧烷組成物硬化為薄膜狀，而獲得作為介電層之有機聚矽氧烷硬化物薄膜的步驟；步驟II：與步驟I同時或於步驟I之後，將上述電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物可選地進行加熱熔融後塗佈於步驟I之有機聚矽氧烷硬化物薄膜上或其前驅物上，

而形成電極層的步驟。另外，關於步驟II中之塗佈，若組成物於室溫下為液狀則直接藉由任意手段塗佈，若組成物為熱熔型，則除了藉由加熱分配等，將加熱熔融後之組成物塗佈於介電層或其前驅物上且為欲形成電極層之部位上的步驟以外，還包括將片狀等之成型物配置於介電層或其前驅物上且為欲形成電極層之部位上，加熱至80℃以上，而於該部位塗佈液狀化之組成物的步驟。此外，電極層之形成中包含：將加熱熔融後之組成物藉由冷卻進行乾固而形成電極層；及將加熱熔融後之組成物藉由硬化反應而形成作為硬化物之電極層。

【0114】 尤其是上述步驟I之形成介電層相關之硬化反應及步驟II之電極層之形成為伴有硬化物之形成的硬化反應，且該等硬化反應均包含矽氫化反應時，藉由相對於形成介電層相關之硬化性有機聚矽氧烷組成物或電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物中之碳-碳雙鍵之合計量1莫耳，選擇有機氫聚矽氧烷成分中之矽原子鍵結氫原子（以下，有時簡稱為「SiH/Vi比」）互不相同之組成物，可形成介電層與電極層之界面中兩層藉由矽氫化反應而化學鍵結之結構，有進一步改善本發明之電極層對介電層之追隨性及形狀保持性，可抑制電極層之剝離、缺陷之產生的情況。

【0115】 作為一例，關於本發明之電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物，其SiH/Vi比($[SiH/Vi]_{Elec}$)為0.2莫耳以上且1.5莫耳以下，較佳為0.3莫耳以上且1.2莫耳以下，更佳為0.3莫耳以上且1.0莫耳以下，關於形成介電層之硬化性有機聚矽氧烷組成物之SiH/Vi比($[SiH/Vi]_{DEAP}$)，尤佳為$[SiH/Vi]_{Elec}/[SiH/Vi]_{DEAP}$之值在0.33至0.85、0.50至0.75、0.58至0.67之範圍內。即，尤佳為形成介電層之組成物之SiH以某種程度過剩之組合。其原因在於，在該等硬化性有機聚矽氧烷組成物藉由矽氫化反應而硬化時，其界面中存在於介電層側之過剩量之SiH基容易於兩層之界面中與電極層形成性有機聚矽氧烷組成物中之含碳-碳雙鍵之硬化性反應基進行矽氫化反應，容易形成兩層化學鍵結之結構。該製造方法作為換能器用

構件中之電極層之形成方法尤其有用，可於工業上容易地提供介電層與電極層牢固地接合而不易產生伴隨其黏著強度及追隨性不足所導致之剝離、缺陷之問題的積層體、電子零件或顯示裝置之構件。

【0116】 本發明之有機聚矽氧烷硬化物薄膜之積層體適用於作為電子材料、顯示裝置用構件或換能器用構件（包括感測器、揚聲器、致動器以及發生器用），尤佳作為具備電極層之電活性薄膜（包括高介電性薄膜）用作電子零件或顯示裝置之構件。此外，如上所述絕緣破壞強度較高之電活性薄膜作為單層或積層薄膜之形態，適用於致動器等換能器用構件，且本發明之電極層即便是伴有加熱熔融之無溶劑步驟、電極印刷步驟，亦可無特別限制地形成於介電層上，且具備對作為介電層之有機聚矽氧烷硬化物薄膜之追隨性及形狀保持性顯著優異，難以產生電極層之剝離、缺陷之問題的特徵，因此對於高電壓下啟動之致動器用途尤其有用。

【0117】 另外，本發明之有機聚矽氧烷硬化物薄膜之積層體較佳為於前述介電層之單面具備電極層，且具備該等層交替積層，並於外側配置有電極層之整體或部分構造。此外，本發明之積層體除本發明之電極層及單層或多層之介電層以外，亦可具備以配置於換能器內為目的使用之感壓黏著層、可任意地具備剝離面之非聚矽氧類熱塑性樹脂層。

實施例

【0118】 以下舉例實施例說明本發明，但本發明並不限定於此。以下所示之實施例中使用有下述化合物。

【0119】

- 成分(a1-1)：兩末端由乙烯基二甲基矽氧基封端之二甲基矽氧烷聚合物（乙烯基含量：0.09質量%，矽氧烷聚合度：835)

- 成分(a1-2)：兩末端由乙烯基二甲基矽氧基封端之二甲基矽氧烷聚合物（乙烯基含量：1.53質量%，矽氧烷聚合度：45）
- 成分(b-1)：由三甲基矽氧基單元(M)及乙烯基二甲基矽氧基單元(^{Vi}M)與4官能矽氧基單元(Q、$SiO_{4/2}$)單元構成之含有乙烯基之MQ樹脂（乙烯基含量：1.9質量%，使用四氫呋喃作為溶劑且利用GPC（凝膠滲透層析儀）測定出的聚苯乙烯換算之重量平均分子量Mw = 2.4×10^4）
- 成分(b-2)：由三甲基矽氧基單元(M)與4官能矽氧基單元(Q、$SiO_{4/2}$)單元構成之MQ樹脂（使用甲苯作為溶劑且利用GPC測定出之聚苯乙烯換算之重量平均分子量Mw = 6.4×10^3）
- 成分(c-1)：兩末端由二甲基氫矽氧基封端之二甲基矽氧烷聚合物（矽鍵結氫之含量：0.123質量%）
- 成分(c-2)：兩末端由三甲基矽氧基封端之二甲基矽氧基-甲基氫矽氧基-矽氧烷共聚物（矽鍵結氫之含量：0.71質量%）。
- 成分(d1)：含有含鉑催化劑之熱塑性樹脂微粒之母料(*)利用下述參考例所示之方法製備之含有含鉑催化劑之微粒的母料（鉑金屬濃度為0.16質量%）

[參考例（含有含鉑催化劑之熱塑性樹脂微粒之母料之製備）]

【0120】 向帶攪拌機之燒瓶中投入雙酚A型熱塑性聚碳酸酯樹脂（玻璃轉移溫度(Tg)145℃；壁材）900g、甲苯500g及二氯甲烷4600 g，進行均勻混合。向其中添加鉑（0價）二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物之二乙烯基四甲基二矽氧烷溶液（鉑金屬濃度為5質量%）44.4g進行混合，而獲得均勻溶液。使用將氮氣成為熱氣流之噴霧乾燥機對該溶液進行噴霧、乾燥，藉此獲得球狀之含鉑催化劑之熱塑性樹脂微粒（平均粒徑為1.1 μm）450g。

<導電填料>

【0121】

- 成分(e)：單層奈米碳管（SWCNT，於兩末端由三甲基矽氧基封端之二甲基矽氧烷聚合物中為10質量%，TUBALL(TM) MATRIX 601)

<矽氫化反應抑制劑>

- 成分(f)：1-乙炔-1-環己醇

[實施例1至3]

【0122】 表1（實施例）中顯示了各實驗例之組成。對應各成分之數值為質量%，其總和為100質量%。另外，以下之實施例中，以相對於組成物中每1莫耳乙烯基（不飽和烴基，以下相同），成分(c)之矽原子鍵結氫原子(Si-H)成為0.46至1.00莫耳範圍內之量使用。再者，表1中還顯示了按照以下方法測定之硬化前或硬化後之物性。

[各成分之體積分率]

【0123】 本發明中以如下方式規定組成中各成分之真密度，並算出體積分率。成分(b)為1.23 g/cc，成分(e)中之單層奈米碳管(SWCNT)為1.58 g/cc，除此以外之成分為0.98 g/cc。

[成分(b)之Mw]

以如下方式算出摻合使用成分(b)時之Mw。

$$Mw = \sum_{k=1}^{n} (Mwk \times wfk) \quad (1)$$

上述式(1)中，Mwk與wfk分別為排在第k位之成分(b)之Mw與於所有成分(b)中之重量分率。

[樣品製作]

【0124】 於300 cc之廣口玻璃樣品瓶中計量成分(d)以外之成分後，於125℃之烘箱中加熱約30分鐘。然後，於加熱為180℃之熱板上，一邊進行樣品瓶壁面之附著物之刮落操作，一邊利用電動攪拌機混合30分鐘以上。冷卻後，添加成分(d)，於加熱為120℃之熱板上，同樣地一邊進行刮落操作一邊利用電動攪拌機混合30分鐘以上。接著，將混合物移至100 cc之HDPE容器中，利用110℃之烘箱加熱10分鐘以上。自烘箱取出，使用THINKY混合機(ARE-310)以2000RPM之轉速混合4分鐘以上。

[黏彈性測定]

【0125】 使用黏彈性測定裝置（Anton-Paar公司製、型號MCR302）測定儲存模數。於加熱為120℃之具有珀耳帖元件溫度控制系統之下部板上放置適量各硬化性組成物，使用直徑15 mm之平行板，且以約1.5 mm厚度之方式設置樣品。於頻率1 Hz及應變0.1%之條件下，以每分鐘3℃冷卻至-20℃後，昇溫至150℃並保持180分鐘使其硬化。進而，再重複一次冷卻與昇溫。將25℃及110℃下之硬化前後之儲存模數(G')及損耗正切(tan δ)示於表1中。另外，110℃下之硬化前之G'與25℃下之硬化前之G'之值的比為0.5以下時，表示藉由加熱使加工性提高。

[硬化物之製作]

【0126】 於金屬板上放置縱50 mm×橫50 mm×厚度2 mm之模具，將PTFE薄膜（厚度150微米）置於其上。於PTFE薄膜上放置適量各組成物，利用120℃之烘箱加熱30分鐘以上。自烘箱取出，將PTFE薄膜置於組成物上，進一步以金屬板夾持。接著，以150℃加壓硬化15分鐘，再以150℃於烘箱中實施後硬化45分鐘，獲得片狀硬化物。

[硬化物中之溶劑成分濃度測定]

【0127】 使用頂隙氣體層析儀(GC, Agilent GC-7890B / Agilent 7697A)進行測定。

此時，關於各溶劑成分，預先製作添加量與GC之面積值之校準曲線。分別使用約1g之硬化物樣品，進行2次測定。其平均值示於表1。可知任一實施例均僅含有極少量之殘留溶劑成分。

[表1]

實施例		1	2	3
成分(a1-1)		23.72	29.57	84.24
成分(a1-2)				
成分(b1)		19.37	17.49	
成分(b2)		35.98	32.49	
成分(c1)		5.57	5.10	
成分(c2)				0.41
成分(d)		0.24	0.24	0.24
成分(e)		15.11	15.11	15.11
成分(f)		0.01	0.01	0.01
SiH/Vi		0.46	0.46	1.00
成分(e)中之單層奈米碳管(SWCNT)體積分率		0.011	0.010	0.009
成分 B 體積分率		0.50	0.45	0
成分 B Mw		1.3×10^4	1.3×10^4	na
G'25℃(Pa)	硬化前	2.8×10^5	1.8×10^5	1.3×10^4

	硬化後	2.7×10^{6}	1.8×10^{6}	6.8×10^{4}
tan δ 25℃	硬化前	0.71	0.43	0.27
	硬化後	0.37	0.32	0.26
G'110℃(Pa)	硬化前	6.2×10^{4}	6.9×10^{4}	9.8×10^{3}
	硬化後	4.0×10^{5}	4.4×10^{5}	6.3×10^{4}
tan δ 110℃	硬化前	0.29	0.25	0.16
	硬化後	0.44	0.36	0.18
硬化前 G'110℃/G' 25℃		0.22	0.38	0.75
硬化後 G'110℃/G' 25℃		0.15	0.24	0.93
VR / Ω cm		6.3×10^{1}	9.2×10^{1}	5.0×10^{1}
苯量 ppm		0.6	0.8	1.0
甲苯量 ppm		0.3	0.2	1.0
乙苯量 ppm		<0.1	<0.1	<0.1
二甲苯量 ppm		<0.1	<0.1	<0.1

[總結]

【0128】 如上所述，實施例1及實施例2中，組成物之黏彈性之溫度依賴性於硬化前後高，硬化前G'110℃與G'25℃之值之比為0.5以下。因此，該等實施例之組成物實質上不含有機溶劑，且藉由加熱容易軟化，硬化前熱熔後之塗佈性優異，因此即便為無溶劑型，亦可將電極層均勻地塗佈於介電層上。

【0129】 不含成分(B)之實施例3中實質上不含有機溶劑，可進行均勻塗佈，且藉由加熱硬化可賦予適度之黏彈性，尤其即便於高溫下(110℃)，黏彈性相對於溫度變化之變化率亦小，可形成黏彈性之溫度依賴性小之電極層。

【0130】 另外，各實施例中，加熱熔融後，藉由以成分(d)之壁材之玻璃轉移點(Tg)以上之溫度進行加熱硬化，可獲得具有適度黏彈性之作為硬化物之電極層（薄膜）。此處，實施例1至3中之各電極層片之體積電阻率保持較低為

$10^2\Omega$•cm以下，作為以致動器為首之各種換能器用途之電極層具有前述黏彈特性且導電性方面亦具有優異性能。此外，該等組成物及藉由硬化而獲得之電極層之殘留溶劑成分量極少，因此期待於製造以致動器為首之各種換能器之過程中，可防止因溶劑暴露、溶劑殘留導致絕緣破壞等特性下降，或者性能下降。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物，其含有硬化反應性有機聚矽氧烷及(E)導電性微粒，相對於組成物整體之有機溶劑之含量之和小於0.1質量%。

【請求項2】如請求項1之電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物，其中，相對於組成物整體之有機溶劑之含量之和小於10 ppm。

【請求項3】如請求項1之電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物，其中，硬化反應性有機聚矽氧烷之至少一部分為矽氫化反應硬化性有機聚矽氧烷，且

前述電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物含有：

(A1) 至少分子鏈之兩末端具有含碳-碳雙鍵之硬化反應性官能基的直鏈狀有機聚矽氧烷；

(C) 分子中具有至少2個矽鍵結氫原子之有機氫聚矽氧烷：相對於組成物中之碳-碳雙鍵結計量1莫耳，本成分中之矽原子鍵結氫原子為0.1至1.5莫耳之量；以及

(D) 有效量之矽氫化反應用催化劑。

【請求項4】如請求項1之電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物，其中，導電性微粒係含有選自奈米碳管(CNT)、導電性碳黑、石墨以及氣相成長碳纖維(VGCF)中之至少1種導電性碳之微粒。

【請求項5】如請求項1之電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物，其中，導電性微粒係含有單層奈米碳管(SWCNT)之微粒。

【請求項6】如請求項1之電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物，其中，導電性微粒相對於組成物整體之體積分率為0.005至0.50之範圍，使用本組成物所獲得之電極層之體積電阻率為$10^2\Omega$•cm以下。

【請求項7】如請求項3之電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物，其中，

成分(C)之至少一部分為(C1)僅分子鏈之兩末端具有矽鍵結氫原子之有機氫聚矽氧烷，且相對於組成物中之碳-碳雙鍵之合計量1莫耳，成分(C)中之矽原子鍵結氫原子成為0.1至1.00莫耳之量。

【請求項8】如請求項3之電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物，其中，成分(D)之至少一部分為(D1)含有含鉑之矽氫化反應催化劑之熱塑性樹脂微粒。

【請求項9】一種積層體，其具有積層2層以上組成互不相同之有機聚矽氧烷硬化物薄膜之構造，且

具有於(L1)作為介電層之有機聚矽氧烷硬化物薄膜之至少一面，積層有(L2)使F請求項1至8中任一項之電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物硬化而成之電極層的構造。

【請求項10】一種換能器用構件，其由請求項9之積層體構成。

【請求項11】一種換能器，其含有請求項9之積層體。

【請求項12】一種電子零件或顯示裝置，其含有請求項9之積層體。

【請求項13】一種積層體之製造方法，其係請求項9之積層體之製造方法，具備以下步驟：

步驟I：藉由使利用硬化形成介電層之硬化性有機聚矽氧烷組成物硬化為薄膜狀，而獲得作為介電層之有機聚矽氧烷硬化物薄膜的步驟；

步驟II：與步驟I同時或於步驟I之後，於步驟I之有機聚矽氧烷硬化物薄膜上或其前驅物上塗佈請求項1至8中任一項之電極層形成性硬化性有機聚矽氧烷組成物，而形成電極層的步驟。

【請求項14】一種換能器用構件中之電極層之形成方法，其含有請求項13之積層體之製造方法。