



(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 201439232 A

(43) 公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 16 日

(21) 申請案號：103111855

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 28 日

(51) Int. Cl. :

C09D165/00 (2006.01)

C09D125/18 (2006.01)

C09D7/12 (2006.01)

C09D5/24 (2006.01)

C09J9/02 (2006.01)

C09J165/00 (2006.01)

C09J125/18 (2006.01)

C09J11/06 (2006.01)

B05D7/02 (2006.01)

B05C3/08 (2006.01)

(30) 優先權：2013/04/01 日本

2013-075640

(71) 申請人：三鍵精密化學有限公司 (日本) THREEBOND FINE CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72) 發明人：長谷俊之 NAGATANI, TOSHIYUKI (JP)；小嶋宏 KOJIMA, KAZUHIRO (JP)

(74) 代理人：陳展俊；林聖富

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 36 頁

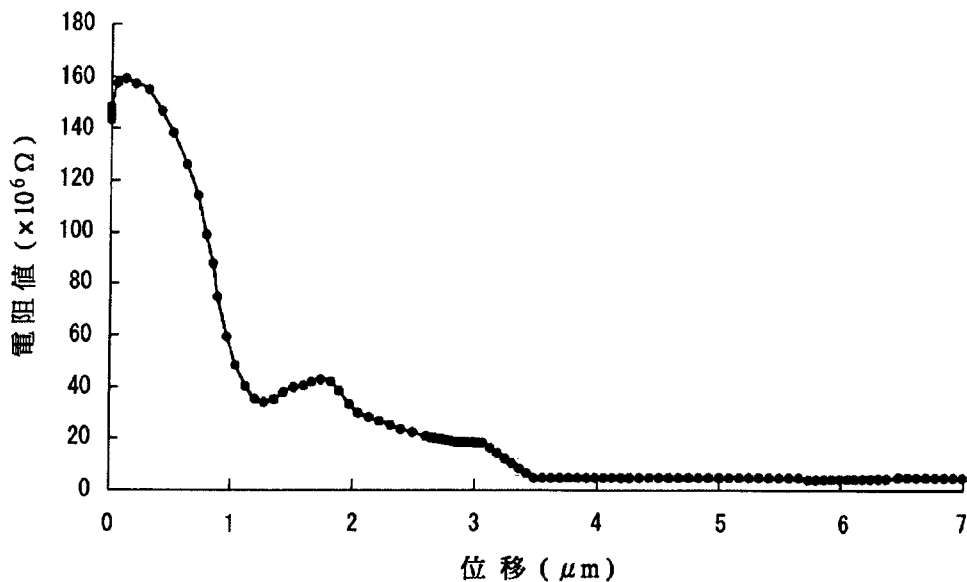
(54) 名稱

導電性塗料及該導電性塗料塗佈的塗著體

CONDUCTIVE PAINT AND ADHEREND COATED WITH THE SAME CONDUCTIVE PAINT

(57) 摘要

本發明的導電性塗料，對於各種塗著體的濕潤性為良好，且在塗著體為粒子的情況，藉由特定的製造方法即可實現將導電性塗料均勻地被覆在粒子表面。本發明的導電性塗料是包含下述(A)~(D)成份的導電性塗料，其中，(A)成份為聚伸乙基二氧基噻吩，(B)成份為聚苯乙烯磺酸，(C)成份為水，(D)成份為具有脂環式環氧基的矽烷偶合劑及/或具有(甲基)丙烯酸系基的矽烷系偶合劑。



第 1 圖



(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 201439232 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：103111855

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 28 日

(51)Int. Cl. :	<i>C09D165/00 (2006.01)</i>	<i>C09D125/18 (2006.01)</i>
	<i>C09D7/12 (2006.01)</i>	<i>C09D5/24 (2006.01)</i>
	<i>C09J9/02 (2006.01)</i>	<i>C09J165/00 (2006.01)</i>
	<i>C09J125/18 (2006.01)</i>	<i>C09J11/06 (2006.01)</i>
	<i>B05D7/02 (2006.01)</i>	<i>B05C3/08 (2006.01)</i>

(30)優先權：2013/04/01 日本 2013-075640

(71)申請人：三鍵精密化學有限公司 (日本) THREEBOND FINE CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：長谷俊之 NAGATANI, TOSHIYUKI (JP)；小嶋宏 KOJIMA, KAZUHIRO (JP)

(74)代理人：陳展俊；林聖富

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 36 頁

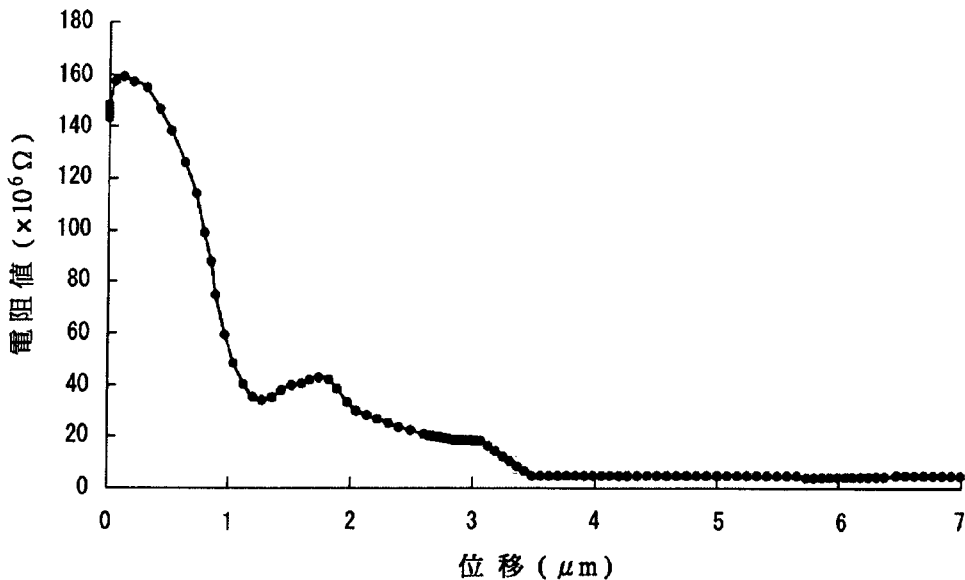
(54)名稱

導電性塗料及該導電性塗料塗佈的塗著體

CONDUCTIVE PAINT AND ADHEREND COATED WITH THE SAME CONDUCTIVE PAINT

(57)摘要

本發明的導電性塗料，對於各種塗著體的濕潤性為良好，且在塗著體為粒子的情況，藉由特定的製造方法即可實現將導電性塗料均勻地被覆在粒子表面。本發明的導電性塗料是包含下述(A)~(D)成份的導電性塗料，其中，(A)成份為聚伸乙基二氧基噻吩，(B)成份為聚苯乙烯磺酸，(C)成份為水，(D)成份為具有脂環式環氧基的矽烷偶合劑及/或具有(甲基)丙烯酸系基的矽烷系偶合劑。



第 1 圖

發明摘要

※ 申請案號：

103111835

※ 申請日：

103. 3. 28

※IPC 分類：

C09D165/00(2006.01)
 C09D125/18(2006.01)
 C09D7/12(2006.01)
 C09D5/24(2006.01)
 C09J9/02(2006.01)
 C09J165/00(2006.01)
 C09J125/18(2006.01)
 C09J11/06(2006.01)
 B05D7/02(2006.01)
 B05C3/08(2006.01)

【發明名稱】（中文/英文）

導電性塗料及該導電性塗料塗佈的塗著體

CONDUCTIVE PAINT AND ADHEREND COATED WITH
 THE SAME CONDUCTIVE PAINT

【中文】

本發明的導電性塗料，對於各種塗著體的濕潤性為良好，且在塗著體為粒子的情況，藉由特定的製造方法即可實現將導電性塗料均勻地被覆在粒子表面。本發明的導電性塗料是包含下述（A）～（D）成份的導電性塗料，其中，（A）成份為聚伸乙基二氧基噻吩，（B）成份為聚苯乙烯磺酸，（C）成份為水，（D）成份為具有脂環式環氧基的矽烷偶合劑及/或具有（甲基）丙烯酸系基的矽烷系偶合劑。

【英文】

【無】。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

【無】。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

【無】。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 (中文/英文)

導電性塗料及該導電性塗料塗佈的塗著體

CONDUCTIVE PAINT AND ADHEREND COATED WITH
THE SAME CONDUCTIVE PAINT

【技術領域】

【0001】本發明關於一種包含導電性高分子(conductive polymer)的導電性塗料(conductive paint)及使用該導電性塗料塗佈的塗著體(adherend)者。

【先前技術】

【0002】近年來，已製造各種的電子裝置(electronic device)且已廣泛普及。作為電子裝置的構件(member)，例如使用於液晶顯示器等顯示裝置的顯示面、無塵室(clean room)等的窗戶材料、IC(積體電路)封裝等的包裝材料的玻璃、塑膠，或如使用於高位顯示器(overhead display)、照片等的薄膜的各種透明基材，通常為絕緣體(insulator)而易於帶靜電。因此，垃圾(garbage)、塵埃(dust)等則易於附著在表面，有可能造成視認性降低、由混入製品而引起的產生不良品、電子裝置的錯誤動作等的問題。此外，由此等電子裝置所產生的電磁波對於人體的影響也成為問題。因此，為了抗靜電或遮蔽電磁波，經摻合(blending)導電性粒子的導電性塗

料的適用例是正在增加。

【0003】此外，在製造電子裝置時、或在製造用於電子裝置的零組件(parts)時，也可用作為導電性黏著劑(conductive adhesive)的導電性塗料是有用。例如，將薄片狀的電極與介電質(dielectric)積層而加以連接、將印刷電路板等的基板彼此加以相互電連接、或將半導體元件等的元件連接於基板時，則導電性黏著劑是被廣泛地使用。

【0004】先前作為如此的導電性塗料，已知有一種使用經被覆導電性高分子的絕緣(insulation)粒子的組成物。例如，如在專利文獻 1 所述的發明，其製造方法一向是使用球磨機(ball mill)，同時使用大量的溶劑。此外，由於為回收粒子而施加過濾，最初進料的導電性高分子的大多數則與溶劑一起被過濾而導致未明確是否有無導電性高分子在絕緣粒子的表面殘留著。此外，在進行乾燥時，也有一次粒子(primary particle)彼此會相互熔黏而形成大的二次粒子的情況，又在乾燥時也有經被覆在絕緣粒子表面的導電性高分子會由於表面張力而偏斜(biased)於部份區域的顧慮。關於其步驟(process)，也由於乾燥、過濾、洗淨等的組合而為多階段(multi-stage)，可推測其為繁雜。

【0005】也有一種為將導電性高分子加以均勻被覆在絕緣粒子的表面，同時強固地密著於表面而藉由使用如在專利文獻 2 所述的多階段步驟所製造的導電性塗料。該發明是對於母粒子將平均粒徑為小於母粒子的子粒子以物理的方式摻進於其表面，然後將導電性高分子被覆於表面者。其可推測

為利用固定(anchor)功效來使得導電性高分子不致於剝離者。但是，製造步驟將變成為多階段，同時視構件的組合而定，與專利文獻 1 相同地有導電性高分子的被覆會偏斜於部份區域的顧慮。

【0006】此外，近年來有關導電性塗料整體技術領域的動向是考慮及對於環境的影響或作業性，已從使用有機溶媒的溶劑系轉換為水系。但是，在水系卻有比溶劑系使得導電性塗料對於塗著體的相容性更惡化的傾向。因此，導致更難以在不致於偏斜下以導電性塗料加以均勻被覆。

〔先前技術文獻〕

(專利文獻)

【0007】

(專利文獻 1) 日本專利特開平第 2-120373 號公報

(專利文獻 2) 日本專利特開第 2009-170319 號公報

【發明內容】

〔所欲解決的技術問題〕

【0008】如上所述，先前包含導電性高分子的導電性塗料，特別是在水系的情況，則對於塗著體的濕潤性(wettability)不佳，以致一向是難以將該導電塗料均勻被覆於各種材質的塗著體。此外，在塗著體為粒子的情況，則特別是難以將導電性塗料加以均勻被覆。

〔解決問題的技術方法〕

【0009】因此，本發明的目的是提供一種導電性塗料，其係即使在水系導電性塗料的情況，也能對於各種材質的塗著體改善濕潤性，且可將各種塗著體加以均勻被覆。此外，本發明的另一目的是提供一種將本發明的導電性塗料加以均勻被覆而成的導電性粒子及其製造方法。此外，本發明的又一目的是藉由使用本發明的導電性粒子，提供一種提高導電性的導電性黏著劑及異方向導電性黏著劑(anisotropic conductive adhesive)。

【0010】本案發明人爲達成上述目的而經精心研究結果，終於完成本發明關於包含導電性高分子的導電性塗料及使用該導電性塗料塗佈的塗著體。

【0011】本發明的要旨說明如下。本發明的第一實施形態是包含(A)~(D)成份的導電性塗料，其中，

(A)成份爲聚伸乙基二氧基噻吩(polyethylenedioxythiophene)，

(B)成份爲聚苯乙烯磺酸(polystyrenesulfonic acid)，

(C)成份爲水，

(D)成份爲具有脂環式環氧基(alicyclic epoxy group)的矽烷偶合劑(silane coupling agent)及/或具有(甲基)丙烯酸系基[(meth)acrylic group]的矽烷系偶合劑。

【圖式簡單說明】

【0012】第1圖是以微小壓縮試驗機(microscopic

compression tester)進行經處理過的粒子(processed particle)的導通性測定(conductivity determination)結果。

【實施方式】

〔本發明的最佳實施方式〕

【0013】本發明的導電性塗料是包含導電性高分子的導電性塗料。藉由包含上述(A)成份及(B)成份，則塗料將成為可顯示導電性者。由於上述(C)成份為水，本發明的導電性塗料為水系，對於環境的影響少、且作業性優異。並且，藉由包含(D)成份的具有脂環式環氧基的矽烷偶合劑及/或具有(甲基)丙烯酸系基的矽烷系偶合劑，(A)～(D)成份整體則整合(integrate)作用，獲得可在各種塗著體上形成均勻被膜的導電性塗料。本發明具有對於各種塗著體的濕潤性為良好，且可獲得形成均勻被膜的塗著體的功效。並且，在塗著體為粒子的情況，藉由較佳的製造方法即可實現將導電性塗料均勻地被覆在粒子表面。

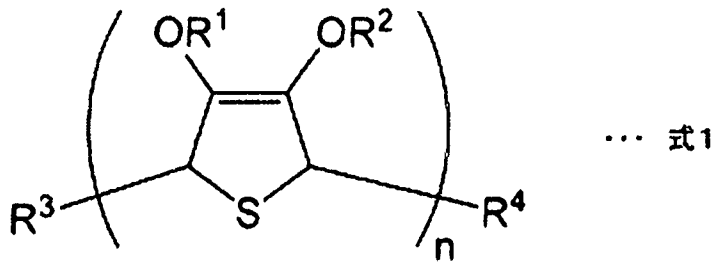
【0014】在下文中，將詳細說明本發明如下。

<(A)成份：聚伸乙基二氧基噻吩>

【0015】可使用於本發明的導電性塗料的(A)成份為如下式1所示的聚3,4-伸乙基二氧基噻吩(poly3,4-ethylenedioxythiophene)。此外，其衍生物也包含在本發明的範圍，且也可為混合使用數種的(A)成份。聚3,4-伸乙基二氧基噻吩也可為自行合成者、或使用市售品。市售品的具

體實例，可列舉：H. C. STARCK 製的 Clevios MV2 等，但是並不受限於此等者。

〔化 1〕



【0016】在上式 1 中， R^1 及 R^2 是代表碳數 1~10 的烷基，更佳為甲基、乙基或丙基。此外， R^1 及 R^2 是藉由經取代或未經取代的碳數 1~10 的伸烷基連結，也可形成環。取代基是有機基，更佳為碳數 1~10 的烷基。 R^1 及 R^2 形成環時，更佳為 R^1 及 R^2 是成爲一體而爲伸乙基或伸丙基。 R^3 及 R^4 是各自獨立地代表氫、鹵素原子、或有機基。有機基較佳爲碳數 1~10 的烷基。 n 是整數。

【0017】爲了將 (A) 成份的主骨架的噻吩(thiophene) 加以氧化聚合，包含除了氯化鐵(III)、氯化鐵(III)水合物、硫化鐵(III)、過氯酸銅或過氯酸鐵、對甲苯磺酸鐵(III)以外，其他氧化劑等也可用作爲觸媒。特別是已知氯化鐵(III)或對甲苯磺酸鐵(III)是產率佳，但是並不受限於此等者。

< (B) 成份：聚苯乙烯磺酸 >

【0018】可使用於本發明的導電性塗料的 (B) 成份爲聚苯乙烯磺酸。此外，其衍生物也包含在本發明的 (B) 成份中，且也可爲混合複數的 (B) 成份。磺酸的部位即使爲

鈉、鉀、鐵等的金屬鹽者，若在展現導電性上並無問題時也可使用。

【0019】爲了展現導電性，已知對（A）成份施加 p-型摻雜(p-type doping)。作爲摻雜劑(dopant)，可使用各種的試劑，例如使用碘、溴、三氟醋酸、丙酸及磺酸等的有機酸，但是在本發明則使用（B）成份作爲摻雜劑。藉由組合（A）成份與（B）成份即可變成可展示導電性的高分子。（A）成份及（B）成份是可各自進行合成，然後混合使用，或使用市售品。經混合（A）成份及（B）成份的市售品，已知有：H. C. STARCK 製的 Clevios 系列的 P、F、S 型等，AGFA 製的 Orgacon 系列。

【0020】（A）成份與（B）成份的混合比率，相對於（A）成份 100 質量份，（B）成份較佳爲添加 100~700 質量份。另外，若（A）成份及/或（B）成份有兩種以上時，則指其等的合計量。若（B）成份爲 700 質量份以下(含 700 質量份)時，則可確實地發揮導電性，若爲 100 質量份以上(含 100 質量份)時，則可更確實地發揮導電性。

<（C）成份：水>

【0021】可使用於本發明的導電性塗料的（C）成份爲水。較佳爲使用精製水或蒸餾水等不含離子雜質者。由於使用水作爲溶媒，本發明的導電性塗料則成爲水系塗料，對於環境的影響少、且作業性也提高。其係將（A）成份及（B）成份分散於（C）成份的水中來使用，但是可自行調製，或

使用經將此等成份分散於水的狀態的市售品。從操作使用性 (handleability) 或防止有害性的觀點考慮，較佳為 (A) 成份與 (B) 成份的混合物是分散於 (C) 成份而成者 (分散液)，可列舉：H. C. STARCK 製的 Clevios P、PH 等，但是並不受限於此等。

【0022】其混合比，假設 (A) 成份與 (B) 成份的混合物 (固體成份) 為 100 質量份，則在 (C) 成份中較佳為含有 0.1~10 質量%，更佳為 0.1~5 質量%的 (A) 成份與 (B) 成份的混合物。假設 (A) 成份與 (B) 成份的混合物為 100 質量份，若在 (C) 成份的水中含有 0.1 質量%以上的 (A) 成份與 (B) 成份的混合物時 (含 0.1 質量%)，則塗膜的展現導電性是確實，若含有 10 質量%以下時 (含 10 質量%)，則將成為適於作業的黏性的塗料。

【0023】在本發明中，所謂的「塗料為水系」是意謂主要的溶媒是水，且如上所述，假設 (A) 成份與 (B) 成份的混合物為 100 質量份，則在 (C) 成份的水中含有 0.1~10 質量%的 (A) 成份與 (B) 成份的混合物。在本發明進一步包含後述 (E) 成份的有機溶劑作為添加劑的形態也為較佳，在此情況，若含有上述範圍的水時，則水也會作為溶媒而作用，可獲得對於環境的影響降低及作業性提高的功效。相對於此，(E) 成份為添加劑，藉由添加此，即可獲得提高被膜的導通性 (conductivity) 的功效。

< (D) 成份：具有脂環式環氧基的矽烷偶合劑及具有 (甲

基) 丙烯酸系基的矽烷系偶合劑中的至少一種者 >

【0024】可使用於本發明的導電性塗料的(D)成份為具有脂環式環氧基的矽烷偶合劑及具有(甲基)丙烯酸系基的矽烷系偶合劑中的至少一種者。

【0025】具有脂環式環氧基的矽烷偶合劑，並不受限於此等，較佳為使用 2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷。具有脂環式環氧基的矽烷偶合劑的市售品，可列舉：信越化學工業(股)公司(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)製的 KBM-303；日本 Unicar (股)公司(Unicar)製的 A-186 等。

【0026】具有(甲基)丙烯酸系基的矽烷系偶合劑，並不受限於此等，可列舉：3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷等。其中，為了本發明所期望的功效，更佳為 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷。具有(甲基)丙烯酸系基的矽烷系偶合劑的市售品，信越化學工業(股)公司製的 KBM-502、KBM-503、KBE-502、KBE-503、KBM-5103 等已為眾所皆知，但是並不受限於此等。

【0027】此外，也可混合使用不同的兩種以上的(D)成份。在塗膜中，相對於(A)成份與(B)成份的混合物為 100 質量份，則較佳為含有(D)成份 10~1000 質量份，更佳為 10~500 質量份。另外，在(D)成份為兩種以上的情況，則指其等的合計量。若為 10 質量份以上時，則可更易

於形成塗膜，若為 1000 質量份以下時(含 1000 質量份)，則可防止 (D) 成份殘留於塗膜。此外，在塗佈液(coating liquid)中，相對於 (A) 成份、(B) 成份及 (C) 成份的合計 100 質量份，則 (D) 成份較佳為 0.01~10 質量份，更佳為 0.1~5 質量份。

< (E) 成份：選自二醇衍生物、吡咯啉酮衍生物及亞磺衍生物中的至少一種者 >

【0028】本發明的導電性塗料，較佳為進一步包含選自二醇衍生物(glycol derivative)、吡咯啉酮衍生物(pyrrolidone derivative)及亞磺衍生物(sulfoxide derivative)中的至少一種者的溶劑，作為 (E) 成份。亦即，本發明的第二實施形態是如第一實施形態所述的導電性塗料，其中，進一步包含選自二醇衍生物、吡咯啉酮衍生物及亞磺衍生物中的至少一種者的溶劑，作為 (E) 成份。此外，也可混合使用不同的兩種以上的 (E) 成份。明確的理由雖然並不清楚，但是已判明藉由添加 (E) 成份即可提高導電性塗料的塗膜的導通性。

【0029】二醇衍生物，可列舉：乙二醇、乙二醇一甲基醚、乙二醇一乙基醚、丙二醇、丙二醇一甲基醚、丙二醇一乙基醚、丙二醇一正丁基醚等。從可獲得性(availability)或成本(cost)的觀點，則更佳為乙二醇。

【0030】吡咯啉酮衍生物，可列舉：2-吡咯啉酮、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、N-丁基-2-吡咯啉酮、

N-乙炔基-2-吡咯啉酮、5-甲基-2-吡咯啉酮、N-苯基-2-吡咯啉酮、N-環己基-2-吡咯啉酮、N-羥基乙基-2-吡咯啉酮等。從可獲得性或成本的觀點，則更佳為 N-甲基-2-吡咯啉酮。

【0031】亞磺衍生物，可列舉：二甲基亞磺、四亞甲基亞磺、二辛基亞磺、二苯甲基亞磺等的二烷基亞磺；二苯基亞磺、二-對甲苯基亞磺、雙-(對氯苯基)亞磺等的二芳基亞磺。從可獲得性或成本的觀點，則更佳為二甲基亞磺。

【0032】本發明的第三實施形態是如第二實施形態所述的導電性塗料，其中，前述(E)成份為選自乙二醇(ethylene glycol)、N-甲基-2-吡咯啉酮(N-methyl-2-pyrrolidone)及二甲基亞磺(dimethyl sulfoxide)中的至少一種者。

【0033】在塗佈液中，相對於(A)成份與(B)成份的混合物為100質量份，則(E)成份較佳為含有10~1000質量份，更佳為200~700質量份。若(E)成份有兩種以上的情況，則指其等的合計數量。若為10質量份以上時，則可提高導通性，若為1000質量份以下時(含1000質量份)，則(E)成份為揮發性，由於塗膜的乾燥快，因此為較佳。此外，在塗佈液中，相對於(A)成份、(B)成份及(C)成份的合計100質量份，則(E)成份較佳為0.1~20質量份，更佳為1~10質量份。

<其他的成份>

【0034】在本發明的導電性塗料，也可在不致於損及本

發明的功效範圍內，摻合適量的顏料、染料等的著色劑，金屬粉、碳酸鈣、滑石、二氧化矽(silica)、氧化鋁、氫氧化鋁等的無機填充劑，難燃劑、有機填充劑、塑化劑、抗氧化劑、消泡劑、流平劑(leveling agent)、流變性控制劑(rheology control agent)等的添加劑。藉由添加此等，則可獲得導電性、柔軟性、黏著強度、作業性等優異的塗膜。

< 具備塗膜的塗著體 >

【0035】上述的導電性塗料，可在各種材質的塗著體塗佈，形成均勻的塗膜。亦即，本發明的第四實施形態是一種具備塗膜的塗著體，其係在塗著體塗佈(coating)如第一至第三實施形態中任一者所述的導電性塗料而成。

【0036】塗著體的材質，並無特殊的限制，可使用：(甲基)丙烯酸酯樹脂、玻璃、聚苯硫(polyphenylene sulfide)、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚乙烯、尼龍(nylon)、聚縮醛(polyacetal)、液晶高分子、硬質氯乙烯(hard vinyl chloride)、聚碳酸酯(polycarbonate)、聚對苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate)、環烯烴樹脂(cycloolefin resin)、聚苯乙烯樹脂、酚樹脂(phenol resin)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯樹脂(acrylonitrile-butadiene-styrene resin)等。

【0037】本發明的第五實施形態是如第四實施形態所述的具備塗膜的塗著體，其中，前述塗著體是(甲基)丙烯酸酯樹脂、玻璃、聚苯硫、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚乙烯、尼龍、聚縮醛、液晶高分子、硬質氯乙烯、聚碳酸酯、聚對

苯二甲酸乙二醇酯、環烯烴樹脂、聚苯乙烯樹脂或酚樹脂。在此等的塗著體的情況，藉由使用本發明的導電性塗料即可形成均勻的塗膜，因此為較佳。特別是對於泛用的丙烯酸酯樹脂(acrylic resin)或玻璃等，可形成良好的塗膜。

【0038】塗著體的形狀，並不限定於薄膜狀、薄片狀、板狀、或平板狀，也可對於球狀、圓筒狀、粒子狀等曲面形狀的塗著體等的各種塗著體形成塗膜。

【0039】爲了在塗著體形成導電性塗料的被膜，並無特殊的限制，可使用棒式塗佈法(bar coat method)、噴霧塗佈法(spray coat method)、幕簾塗佈法(curtain coat method)、旋轉塗佈法(spin coat method)、照相凹版塗佈法(gravure coat method)、噴墨法(inkjet method)、浸漬法(dip method)等的方法。塗佈厚度，較佳爲調整成使得乾燥後的膜厚爲 1~600 nm，更佳爲 10~300 nm。其次，關於塗膜形成，可藉由在熱風乾燥爐等在 40~150°C 藉由加熱進行乾燥來形成塗膜。若在 150°C 以下時(含 150°C)，即使進行加熱也不致於造成太高溫，因此導電性高分子的導通性不會降低而可維持。此外，也可防止(C)成份的突沸(bumping)。以如上所述方式，即可獲得具備本發明的導電性塗料的塗膜的塗著體。

< 導電性粒子 >

【0040】本發明的第六實施形態是一種導電性粒子，其係將如第一至第三實施形態中任一者所述的導電性塗料塗佈

於粒子而成。如上所述，本發明的導電性塗料是可塗佈於各種塗著體，形成均勻的塗膜，特別是適合於將粒子形狀的塗著體加以被覆，以獲得導電性粒子。本發明的導電性粒子是相當於先前技術的電鍍粉(plating powder)者，但是由於未使用金屬，可不使用多階段的步驟即可製造廉價的導電性粒子。

【0041】構成粒子的塗著體，並無特殊的限制，可使用將上述塗著體成型為粒子狀者。其中，特別是由於粒子是富於變化及藉由使用本發明的導電性塗料即可形成更均勻的塗膜，較佳為（甲基）丙烯酸酯樹脂粒子。本發明的第七實施形態是如第六實施形態所述的導電性粒子，其中，前述粒子是由（甲基）丙烯酸酯樹脂所構成。

【0042】若將本發明的導電性粒子添加於硬化性樹脂時，則可製造導電性黏著劑或異方向導電性黏著劑。根據導電性粒子的添加量，即可分別製造前述的兩種黏著劑。亦即，在導電性黏著劑的情況，其中導電性粒子的添加量為 70～99 質量%，在異方向導電性黏著劑，則添加量為 1～10 質量%。其硬化方法也不同，在導電性黏著劑的情況，則在塗佈後加以硬化即可展現導電性。在另一方面，在異方向導電性黏著劑的情況，則需要在經以兩種電極夾住黏著劑的狀態加壓的狀態下進行硬化，藉此，兩種的電極間即具有導電性。亦即，本發明的第九實施形態是一種導電性黏著劑，其中，包含如第六或第七實施形態所述的導電性粒子、或藉由如第八實施形態所述的製造方法所製造的導電性粒子。此

外，本發明的第十實施形態是一種異方向導電性黏著劑，其中，包含使用如第六或第七實施形態所述的導電性粒子、或藉由如第八實施形態所述的製造方法所製造的導電性粒子。

【0043】此外，硬化性樹脂的硬化形態是可使用熱硬化、光硬化、厭氧硬化(anaerobic curing)、濕氣硬化(moisture curing)等各種的硬化形態者。關於熱硬化，可使用於硬化性環氧樹脂、硬化性胺基甲酸酯樹脂(urethane resin)、加成型(addition type)聚矽氧樹脂(silicone resin)等，但是並不受限於此等。關於光硬化，可列舉：硬化性丙烯酸酯樹脂、硬化性甲基丙烯酸酯樹脂、硬化性乙烯基醚樹脂(vinyl ether resin)，但是並不受限於此等。所謂的「厭氧硬化」是意謂在塗著體為金屬的情況，由於與塗著體接觸，樹脂即硬化的形態。甲基丙烯酸酯化合物與糖精(saccharin)的組成物是具有代表性，但是並不受限於此等。關於濕氣硬化，可列舉：縮合型聚矽氧樹脂，但是並不受限於此等。

【0044】先前在欲對光硬化性樹脂添加金屬粒子以製造異方向導電性黏著劑的情況，由於金屬粒子的影響，光硬化性樹脂則被著色同時變成不透明者。但是，在對光硬化性樹脂添加本發明的導電性粒子的情況，卻可製造無著色且透明性良好的異方向導電性黏著劑。在另一方面，在欲對厭氧硬化性樹脂(anaerobic curable resin)添加金屬粒子以製造異方向導電性黏著劑的情況，則由於金屬粒子導致樹脂進行反應而凝膠化(gelation)。但是，由於本發明的導電性粒子非為金屬，即使添加於厭氧硬化性樹脂也不致於凝膠化，可製造具

有厭氧硬化性的異方向導電性黏著劑。

【0045】對於本發明的導電性黏著劑或異方向導電性黏著劑，在不致於損及本發明的功效的範圍，可摻合適量的顏料、染料等的著色劑，金屬粉、碳酸鈣、滑石、二氧化矽、氧化鋁、氫氧化鋁等的無機填充劑，難燃劑、有機填充劑、塑化劑、抗氧化劑、消泡劑、流平劑、流變性控制劑等的添加劑。藉由添加此等，即可獲得導電性、柔軟性、黏著強度、作業性等優異的組成物。

【0046】前述的導電性黏著劑及異方向導電性黏著劑是可作為電氣電子領域中的電連接(electrical connection)材料使用。

< 導電性粒子的製造方法 >

【0047】本發明的第八實施形態是一種如第六或第七實施形態所述的製造方法，其中，包括使用轉動流動層造粒塗佈裝置在前述粒子塗佈前述導電性塗料的步驟。

【0048】在製造粒子狀的塗著體的情況，將導電性塗料附著於塗著體的粒子的表面並加以加熱乾燥，即可形成導電性粒子。用於形成導電性粒子的裝置，適合使用：轉動流動塗佈(rotating fluidized coating)裝置（例如，轉動流動塗佈裝置-MP-01（Powrex 公司(Powrex Corporation)製）等）、離心流動型塗佈造粒裝置（例如，GRANUREX（Freund 產業(股)公司(Freund Corporation)製）等）、複合型造粒塗佈裝置（例如，SPIR-A-FLOW（Freund 產業(股)公司製）等）、

流動層造粒乾燥裝置 (fluidized bed granulator) (例如, GPCG/WSG-CT 系列 (Powrex 公司製) 等)、FLO-COATER (Freund 產業(股)公司製)、微粒子塗佈・造粒裝置-SFP 系列 (Powrex 公司製)、微粒子塗佈裝置 GPCG-SCP 系列 (Powrex 公司製)、攪拌混合造粒裝置 (例如, Vertical Granulator (Powrex 公司製) 等) 等。其中, 特佳為轉動流動塗佈裝置。

【0049】關於導電性粒子的製造, 視對於粒子表面的導電性塗料的附著方法而定, 有時候會產生二次凝集體 (secondary aggregate), 一旦產生二次凝集體, 則有導致本來的一次粒子所具有的粒度分佈發生變化的顧慮。此外, 也有導電性塗料在粒子表面偏移 (bias), 以致無法形成均勻塗膜的情形。因此, 得知為了獲得經形成均勻的塗膜的一次粒子, 則大幅度地依存於處理裝置的規格或原液的滴下或噴霧等的施加方法。因此, 為獲得本發明的導電性粒子的規格, 更佳為使用轉動流動塗佈裝置。轉動流動塗佈裝置是一種為進行造粒及塗佈微粒子的裝置, 其係具備: 具有藉由氣流的粉粒體流動・高效率乾燥作用的流動層造粒裝置, 與具有藉由機械性作用的粉粒體流動・轉動・壓密作用的攪拌造粒裝置的特徵的裝置。並且, 原液的進料方法最佳為噴霧法。

《實施例》

【0050】其次, 列舉實施例更詳細地說明本發明, 但是本發明並不受限於此等實施例者。(在下文中, 則將「導電

性塗料」簡單地稱為「塗料」。）

[實施例 1~7、比較例 1~5]

【0051】為調製塗料準備下述成份：

含有 (A) 成份：聚伸乙基二氧基噻吩、(B) 成份：聚苯乙烯磺酸、及 (C) 成份：水的混合物

- 固體成份 1 質量%的聚伸乙基二氧基噻吩與聚苯乙烯磺酸的水系乳化液 ((A) 成份及 (B) 成份：(C) 成份的質量比為 1：99)

含有其他的導電性高分子及 (C) 成份：水的混合物

- 固體成份 5 質量%的聚苯胺(polyaniline)水溶液 (聚苯胺：(C) 成份的質量比為 5：95)

(D) 成份：具有脂環式環氧基的矽烷偶合劑及/或具有(甲基)丙烯酸系基的矽烷系偶合劑

- 2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷 (KBM-303、信越化學工業(股)公司製)
- 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷 (KBM-503、信越化學工業(股)公司製)

(D') 成份：除了 (D) 成份以外的矽烷系偶合劑

- 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 (KBM-403、信越化學工業(股)公司)
- N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷 (KBM-603、信越化學工業(股)公司製)
- 乙烯基三甲氧基矽烷 (KBM-1003、信越化學工業(股)公

司製)

(E) 成份：選自二醇衍生物、吡咯啉酮衍生物及亞砒衍生物中至少一種者的溶劑

- 乙二醇 (試劑)
- N-甲基-2-吡咯啉酮 (試劑)
- 二甲基亞砒 (試劑)

(E') 成份：除了 (E) 成份以外的溶劑

- 乙醇 (試劑)

【0052】在實施例 1~6，稱量 (A) 成份~(E) 成份並加以攪拌。在實施例 7，則稱量 (A) 成份~(D) 成份及 (E') 成份並加以攪拌。在比較例 1~4 的情況，則僅使用 (A) 成份~(C) 成份，或使用 (A) 成份~(C) 成份與 (D') 成份。比較例 5 是使用其他的導電性高分子及 (C) 成份。詳細的調製量是根據表 1-1 及表 1-2，數值是全部以質量份表示。

【0053】

表 1-1

成份		實施 例 1	實施 例 2	實施 例 3	實施 例 4	實施 例 5	實施 例 6	實施 例 7
(A)成份+(B)成份+(C)成份		100	100	100	100	100	100	100
其他的導電性高分子 +(C)成份								
(D)成份	KBM-303	1	1			1	1	1
	KBM-503			1	1			
(D')成份	KBM-403							
	KBM-603							
	KBM-1003							
(E)成份	乙二醇		5		5			
	N-甲基吡咯 啉酮					5		
	二甲基亞砷						5	
(E')成份	乙醇							5
合計		101	106	101	106	106	106	106

【0054】

表 1-2

成份		比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5
(A)成份+(B)成份+(C)成份		100	100	100	100	
其他的導電性高分子+(C)成份						100
(D)成份	KBM-303					1
	KBM-503					
(D')成份	KBM-403		1			
	KBM-603			1		
	KBM-1003				1	
(E)成份	乙二醇					
	N-甲基吡咯啉酮					
	二甲基亞砷					
(E')成份	乙醇					
合計		100	101	101	101	101

【0055】對於實施例 1~7、比較例 1~5 進行如下述的塗膜性 (coating performance) (丙烯酸酯) 確認 (confirmation)、塗膜性 (玻璃) 確認、及表面電阻值測定 (surface resistivity measurement)。評估結果匯集於下表 2-1 及 2-2。

〔塗膜性確認(coating performance confirmation)〕

【0056】藉由使用塗佈棒(bar coater)將塗料塗佈於基板上，在熱風乾燥爐在 100°C 大氣中放置 5 分鐘，使得水份揮發而獲得 100 nm 的塗膜。基板是對於丙烯酸酯樹脂板與玻璃板，分別確認「塗膜性（丙烯酸酯(acrylic)）」與「塗膜性（玻璃）」。判斷基準是以下列三等級(grade)以目視進行確認：

- ： 塗膜是均勻的厚度；
- △： 雖然有塗過，但是組成物是局部性地偏斜；
- X： 完全不相容以致無法塗佈。

〔表面電阻值測定〕

【0057】對於玻璃板，以與上述的塗膜性確認相同的方法製造塗膜，在電極寬度 1 mm、電極間的距離為 5 mm 的測試儀（二端子法）測定「表面電阻值(surface resistivity)（單位： Ω ）」。在表 2-2 中，M 是意謂 10^6 。

【0058】

表 2-1

試驗項目	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7
塗膜性（丙烯酸酯）	○	○	○	○	○	○	○
塗膜性（玻璃）	○	○	○	○	○	○	○
表面電阻值	4400	250	4000	800	250	340	18000

【0059】

表 2-2

試驗項目	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
塗膜性（丙烯酸酯）	X	X	X	X	X
塗膜性（玻璃）	○	○	○	○	X
表面電阻值	22000	14000	20M	20000	20M

【0060】視先前技術而定，在導電性塗料的對於塗著體的相容性不佳的情況，即使在塗佈後的狀態下，組成物也有時候會偏斜。並且，在暴露於 100℃ 大氣時，有時候塗料也會暫時低黏度化而集聚的情形。但是，由表 2 的結果即可確認：經添加（D）成份的實施例 1~7 的塗料，對於丙烯酸酯樹脂及玻璃兩者已形成有均勻的塗膜。此外，在經添加（E）成份的實施例 2、4~6，若與未添加（E）成份的實施例 1、3、7 相比較，則可確認表面電阻值的降低，因此得知

可獲得導電性更優異的導電性塗料。與此相對，在不含（D）成份的比較例 1、經取代（D）成份而含有（D'）成份的比較例 2~4，則無法對於丙烯酸酯樹脂形成塗膜。並且，在不含（A）成份~（C）成份的比較例 5，則變成無法對於丙烯酸酯樹脂及玻璃的兩者形成塗膜的結果。

【0061】其次，關於在實施例 2 所獲得導電性塗料，則將除了玻璃與丙烯酸酯以外的材質作為塗著體來進行塗膜性確認。試驗方法及判斷基準是以與上述的塗膜性確認相同的方法進行。其結果匯集於下表 3。由表 3 即得知，雖然在部份材質有「X」符號，但是除了丙烯酸酯或玻璃以外，對於各種材質也可形成良好的塗膜。

【0062】

表 3

材質	塗膜性
丙烯酸酯樹脂	○
玻璃	○
聚苯硫	○
聚對苯二甲酸丁二醇酯	○
鐵氟龍(Teflon) (註冊商標)	X
聚乙烯	○
胺基甲酸酯橡膠	X
尼龍 6	△
尼龍 66	○
聚縮醛	△
液晶高分子 (VECTRA E130i)	○
腈丁二烯橡膠	X
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯樹脂	△
軟質氯乙烯	X
硬質氯乙烯	○
聚碳酸酯	○
聚對苯二甲酸乙二醇酯	○
環烯烴樹脂 (ZEONEX)	○
聚苯乙烯樹脂	○
酚樹脂	○

〔實施例 8、比較例 5~6〕

【0063】在平均粒徑 15 μm 的聚甲基丙烯酸甲酯粒子 (SSX-115、積水化成品工業(股)公司(Sekisui Plastics Co., Ltd.)製)的表面被覆在實施例 2 所獲得導電性塗料,以製造導電性粒子。為被覆粒子,則使用下述的裝置 1~3 進行將塗料附著於粒子表面同時加以乾燥的處理。(在下文中,則將經進行使用裝置的處理的粒子,稱為「經處理過的粒子」。)各裝置的規格匯集為如下表 4。此外,如後所述,實施經處理過的粒子的導通性測定。

- 裝置 1 (轉動流動塗佈裝置) :

其為兼具流動層造粒裝置(利用氣流的粉粒體流動、高效率乾燥作用)與攪拌造粒裝置(利用機械作用的粉粒體流動、轉動、壓密作用)的特徵的粒子或微粒子塗佈裝置。

- 裝置 2 (UV 型振動攪拌機) :

其係批式縱向型乾燥機,其中,振動機構是將兩台振動馬達安裝於本體側面,以產生斜向上方的半橢圓(oval)狀振動。本體內部的被乾燥物是一邊朝圓周方向盤旋,一邊朝半徑方向作上下流動。

- 裝置 3 (高速真空乾燥機) :

將罐體內部成為減壓狀態,並由罐體底面及側面進行夾套式加熱(jacket heating)。藉由被乾燥物的攪拌、轉動,則可進行均勻加熱、短時間的乾燥。

【0064】

表 4

項目		條件 1	條件 2	條件 3
裝置名		裝置 1	裝置 2	裝置 3
規格	轉動作用	有	有	有
	流動作用	有	有	無
	轉動/流動的方法	攪拌	振動	攪拌
	加熱	有	有	有
	原液的進料方法	噴霧	滴下	滴下
經處理過的粒子		實施例 8	比較例 5	比較例 6

〔經處理過的粒子導通性測定〕

【0065】在根據表 4 所製造的粒子是使用島津製作所(股)公司(Shimadzu Corporation)製的微小壓縮試驗機進行導通性的測定。將一粒子一邊以 3.8 mN/sec 的荷重速度進行壓縮，一邊將粒徑 15 μm 的粒子壓縮成 70% (10 μm) 時的測定值作為電阻值(resistance value)。將實施例 8 的結果展示於第 1 圖。X 軸是位移(displacement) (單位: μm)，探針(probe)接觸到粒子的位移為 0 μm 。Y 軸是其時的電阻值 (單位: $\times 10^6 \Omega$)。實施例 8 是展現 $0.06 \times 10^6 \Omega$ 的導通性，但是比較例 5 與 6 卻為絕緣而無法測定電阻值。

【0066】由於僅實施例 8 展現導通性，可知會由於形成塗膜的裝置而對塗膜的狀態造成很大的影響。特別是關於組成物的進料方法，則可認為：在滴下的情況，則在粒子表面

形成並不均勻而偏斜的塗膜，可認為噴霧會形成均勻的塗膜。在本發明的情況，則可認為轉動/流動的方法是攪拌比振動更為合適。

〔實施例 9〕

【0067】為使用在實施例 8 所獲得導電性粒子來調製異方向導電性黏著劑，準備下述成份。將下述成份全部加以稱量，並攪拌 30 分鐘。詳細的調製量是根據表 5，數值是全部以質量份標記。

- 聚乙二醇#400 二丙烯酸酯 (A-400、新中村化學工業(股)公司(Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.)製)
- 1-羥基環己基苯基酮 (IRGACURE 184、BASF 製)
- 實施例 8 的導電性粒子

【0068】

表 5

成份	實施例 9
A-400	100.0
184	1.0
實施例 8	5.0
合計	106.0

〔導通性測定〕

【0069】測定上述實施例 9 的導通性。準備兩片經在單

面施加 ITO (氧化銦錫) 表面處理的 10 mm×25 mm ITO 玻璃板。在其中一片的導通面側，將厚度 12 μm 長條形詩箋狀 PET 薄膜配置於 ITO 玻璃板的兩端作為間隔物(spacers)。將實施例 9 的異方向導電性黏著劑在 PET 薄膜間塗佈 0.5 毫克。在該塗佈膜上錯開貼合另一片 ITO 玻璃的導通面，使得貼合面成為 5 mm×5 mm。以鉗具(clip)固定經貼合的 ITO 玻璃後，以積算光量 3000 mJ/cm² 進行光照射，使得黏著劑硬化。測定經如上所述所製造的試驗片的 ITO 玻璃間的電阻值，測定 ITO 玻璃與導電粒子的總電阻值結果，則為 300 Ω。

〔產業上的利用可能性〕

【0070】本案發明是可對於各種材質的塗著體形成有機導電層的導電性塗料。在導電性粒子的製造，藉由使用特定方式的裝置即可有效率地進行製造。此外，該導電性粒子是相當於電鍍粉者，但是由於不使用金屬，不使用多階段的步驟即可製造廉價的導電性粒子。此外，在使用該導電性粒子的異方向導電性黏著劑，即可形成以目視為透明且有透光性的硬化物。

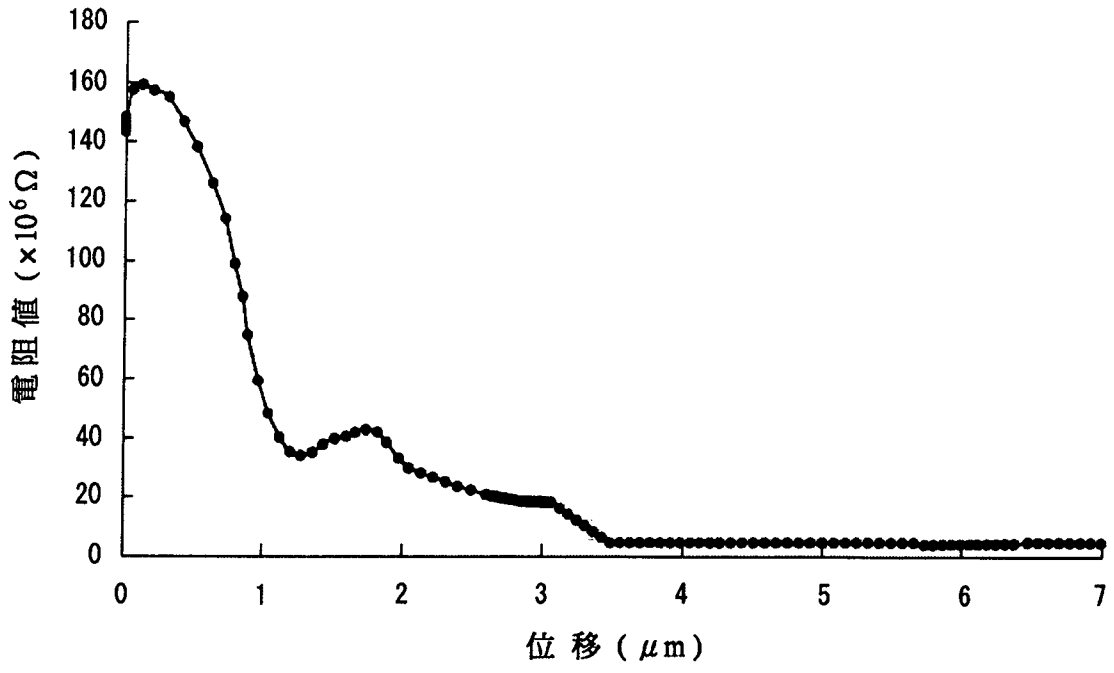
【0071】另外，本申請案是根據 2013 年 4 月 1 日在日本國提出申請專利的日本國特許出願（特願第 2013-075640 號）者，其揭示內容理應以參照全部併入於本說明書。

申請專利範圍

1. 一種導電性塗料，其係包含下述 (A) ~ (D) 成份，其中，
 - (A) 成份為聚伸乙基二氧基噻吩，
 - (B) 成份為聚苯乙烯磺酸，
 - (C) 成份為水，
 - (D) 成份為具有脂環式環氧基的矽烷偶合劑及/或具有(甲基)丙烯酸系基的矽烷系偶合劑。
2. 如請求項 1 所述的導電性塗料，其中，進一步包含選自二醇衍生物、吡咯啉酮衍生物及亞砷衍生物中的至少一種者的溶劑，作為 (E) 成份。
3. 如請求項 2 所述的導電性塗料，其中，前述 (E) 成份為選自乙二醇、N-甲基-2-吡咯啉酮及二甲基亞砷中的至少一種者。
4. 一種具備塗膜的塗著體，其係在塗著體塗佈如請求項 1~3 中任一項所述的導電性塗料而成。
5. 如請求項 4 所述的具備塗膜的塗著體，其中，前述塗著體是(甲基)丙烯酸酯樹脂、玻璃、聚苯硫、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚乙烯、尼龍、聚縮醛、液晶高分子、硬質氯乙烯、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸乙二醇酯、環烯烴樹脂、聚苯乙烯樹脂或酚樹脂。

6. 一種導電性粒子，其係將如請求項 1~3 中任一項所述的導電性塗料塗佈於粒子而成。
7. 如請求項 6 所述的導電性粒子，其中，前述粒子是由（甲基）丙烯酸酯樹脂所構成。
8. 一種如請求項 6 或 7 所述的導電性粒子的製造方法，其中，包括使用轉動流動層造粒塗佈裝置，在前述粒子塗佈前述導電性塗料的步驟。
9. 一種導電性黏著劑，其中，包含如請求項 6 或 7 所述的導電性粒子、或藉由如請求項 8 所述的製造方法所製造的導電性粒子。
10. 一種異方向導電性黏著劑，其中，包含如請求項 6 或 7 所述的導電性粒子、或藉由如請求項 8 所述的製造方法所製造的導電性粒子。

圖式



第 1 圖