

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4554814号
(P4554814)

(45) 発行日 平成22年9月29日(2010.9.29)

(24) 登録日 平成22年7月23日(2010.7.23)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 B 1/12 (2006.01)

H O 1 B 1/12 Z

H O 5 B 33/28 (2006.01)

H O 5 B 33/28

H O 1 B 13/00 (2006.01)

H O 1 B 13/00 Z

請求項の数 7 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-526930 (P2000-526930)
 (86) (22) 出願日 平成10年12月10日(1998.12.10)
 (65) 公表番号 特表2002-500408 (P2002-500408A)
 (43) 公表日 平成14年1月8日(2002.1.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1998/008075
 (87) 国際公開番号 WO1999/034371
 (87) 国際公開日 平成11年7月8日(1999.7.8)
 審査請求日 平成17年12月5日(2005.12.5)
 (31) 優先権主張番号 197 57 542.0
 (32) 優先日 平成9年12月23日(1997.12.23)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 591007228
 エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシャフト
 ・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング
 H. C. S t a r c k G m b h
 ドイツ連邦共和国デー38642ゴスラー
 ・イムシユレーケ78-91
 (74) 代理人 110000741
 特許業務法人小田島特許事務所
 (72) 発明者 ヨナス、フリードリヒ
 ドイツ・デー52066アーヘン・クル
 ゲンオーフェン15
 (72) 発明者 グンターマン、ウド
 ドイツ・デー47800クレフエルト
 ・ヒンターゾルブリュッゲン39

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性コーティングを製造するためのスクリーン印刷ペースト

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

伝導性重合体の分散液を含んでなる1～200 d P a s の粘度を有するスクリーン印刷ペーストであって、該ペーストが伝導性重合体としての3,4-ポリエチレンジオキシチオフエンカチオンおよびポリスチレンスルホネートアニオンを含んでなり、3,4-ポリエチレンジオキシチオフエン/ポリスチレンスルホネートの含有量が2重量%より多く、そして2重量%未満の3,4-ポリエチレンジオキシチオフエン/ポリスチレンスルホネートを含む分散液を溶媒の除去により2重量%より多い固体含有量まで蒸発させる方法により得ることができるスクリーン印刷ペースト。

【請求項 2】

さらに結合剤および/または濃稠化剤および/または充填剤を含んでなり、これらのさらなる成分が溶媒の除去後に加えられる請求項1に記載のスクリーン印刷ペースト。

【請求項 3】

2重量%未満の3,4-ポリエチレンジオキシチオフエン/ポリスチレンスルホネートを含有する分散液を溶媒の除去により少なくとも2重量%の固体含有量に濃縮する1～200 d P a s の粘度を有するスクリーン印刷ペーストの製造方法。

【請求項 4】

溶媒の除去後に、結合剤および/または濃稠化剤および/または充填剤を加える請求項3に記載の方法。

【請求項 5】

10

20

伝導性コーティングの製造のための請求項 1 または 2 に記載のスクリーン印刷ペーストの使用。

【請求項 6】

有機または無機のエレクトロルミネッセンスディスプレイ(electroluminescent displays)または液晶ディスプレイ用の透明な電極の製造のための請求項 1 または 2 に記載のスクリーン印刷ペーストの使用。

【請求項 7】

有機または無機のエレクトロルミネッセンスディスプレイ(electroluminescent displays)または液晶ディスプレイ用の着色された電極の製造のための請求項 1 または 2 に記載のスクリーン印刷ペーストの使用。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は導電性コーティングの製造のためのスクリーン印刷ペーストに関する。

【0002】

伝導性コーティングの製造のための導電性有機重合体は原則的に既知である。E P - A 4 4 0 9 5 7 は、例えば、静電コーティングの製造のための特定のポリチオフエン誘導体を開示している。E P - A 6 8 6 6 6 2 はディスプレイ用途、例えばエレクトロルミネッセンスディスプレイ用の高伝導性透明電極の製造のためのこれらのポリチオフエン誘導体および特定のヒドロキシル - 置換された添加剤の組み合わせを教示している。そこに記載された伝導性層は一般的には全領域にわたり、例えば流し込みにより適用される。しかしながら、多くの用途にとっては伝導性ポリチオフエン誘導体の構造をもつ(structured)電極を適用することが必要である。工業において広く使用されている構造をもつコーティングの製造方法はスクリーン印刷である。実際には、E P - A 4 4 0 9 5 7 に記載されたコーティング溶液はポリチオフエン溶液の粘度が低すぎるためスクリーン印刷による適用に適さないことが見いだされた。

20

【0003】

本発明の目的は従って伝導性重合体をベースとしたスクリーン印刷に適する印刷ペーストを製造することである。驚くべきことに、伝導性重合体の製造における添加剤の添加または適当な方法の使用が、溶液の粘度を、最終コーティングの伝導性を有意に損うことなく、溶液をスクリーン印刷により処理可能にするのに十分なほど増加させうることが見いだされた。

30

【0004】

本発明は、伝導性重合体の溶液または分散液並びに場合により結合剤、濃稠化剤および充填剤を含んでなる 1 ~ 2 0 0 d P a s の粘度を有するスクリーン印刷ペーストに関する。

【0005】

適する伝導性重合体はポリチオフエン類、場合により置換されていてもよいポリピロール類(例えば D S M N . V . からの Conquest^(R))またはポリアニリン類(例えば Ormecon からの Versicon^(R))である。本発明に従うスクリーン印刷ペーストは好ましくはポリチオフエン類、特に 3 , 4 - ポリエチレンジオキシチオフエンを使用して製造される。

【0006】

40

本発明に従うスクリーン印刷ペーストは好ましくは 3 , 4 - ポリエチレンジオキシチオフエンカチオンおよびポリスチレンスルホネートアニオンを含んでなり、そこで本発明に従うスクリーン印刷ペースト中のそれらの含有量は特に好ましくは 2 重量%より多いかまたはそれに等しい。これらの溶液は、例えば、1 . 3 重量%の 3 , 4 - ポリエチレンジオキシチオフエン / ポリスチレンスルホネートを含有する市販の溶液を(好ましくは減圧下で)蒸発させることにより製造することができる。2 重量%より多い固体含有量を有する溶液の直接的な製造は溶液のゲル化および固体粒子生成を引き起こさずにできないことが見いだされていたため、このことは驚異的である。

【0007】

スクリーン印刷ペーストの製造に適する溶媒は、水、少なくとも部分的に水 - 混和性であ

50

るアルコール類、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、プロパノール、ブタノール、グリコール類、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、酢酸グリコール、酪酸グリコールおよび酢酸メトキシプロピル；ケトン類、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンおよびジアセトンアルコール；並びにアミド類、例えばN,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンおよびN-メチルカプロラクタムである。

【0008】

スクリーン印刷ペーストの粘度は1~200 dPa s、好ましくは10~100 dPa sの値に調節される。

【0009】

粘度を調節するためには、濃稠化剤および/または結合剤を伝導性重合体の溶液または分散液に加えることができる。適する濃稠化剤および結合剤は、例えば、カラゲナン類、ポリウレタンを基にした濃稠化剤（例えばボルチャーズ(Borchers)からのボルチゲル(Borchigel) L75）、多糖類、ポリアクリレート類、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド類、寒天、トラガント、アラビアゴム、アルギネート類、ペクチン類、グアー粉末、イナゴマメ仁粉末、澱粉、デキストリン類、ゼラチン、カゼイン、カルボキシメチルセルロースおよび他のセルロースエーテル類、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリウレタン類、ポリ酢酸ビニル類、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリビニルアルコールおよびポリアミド類である。有機単量体をベースにした濃稠化剤および/または結合剤はホモ重合体としてまたは共重合体としても使用することができる。それらは水溶性もしくは水分散性または乳化性の重合体として使用することができる。水相溶性を改良するためには、部分的にスルホン化された重合体を使用するとうまくいくことが証明された。

【0010】

濃稠化剤および/または結合剤は伝導性重合体の溶液に、固体含有量を基準にして、0~10000%、好ましくは50~1000%の量で加えられる。

【0011】

コーティングの伝導性を高めるために適する添加剤は、EP-A 686 662に記載されているように、例えば、糖アルコール類、例えばソルビトール、マンニトール、サッカロースおよびフルクトースである。

【0012】

所望するレオロジーを得るためにスクリーン印刷ペーストに充填剤を加えることも可能である。適する充填剤は、金属酸化物、例えば二酸化チタン、酸化亜鉛および酸化アルミニウム；導電性金属酸化物、例えばインジウム-錫オキシサイドおよびアンチモン-錫オキシサイド；金属、例えば銀、銅、金、パラジウムおよび白金；二酸化珪素、珪酸塩類、シリカ類、ポリ珪酸類、ゼオライト類、アルカリ土類金属炭酸塩、例えば炭酸カルシウム、フィロ珪酸塩類および粘土鉱物、例えばモンモリロン石またはベントナイトである。

【0013】

透明なコーティングを製造しようとする場合には、粒子の直径は可視光線波長より小さくなければならない、それは好ましくは5~400 nmである。不透明なコーティングの製造のためには、粒子寸法は可視光線波長より大きいこともでき、それは好ましくは0.4~20 μmである。

【0014】

伝導性金属酸化物の添加の場合には、相乗効果が起きることがあり、すなわち伝導性金属酸化物および伝導性重合体の組み合わせからのコーティングの伝導性は個別成分のコーティングの伝導性より大きい。

【0015】

スクリーン印刷ペースト中の伝導性重合体の固体含有量を基準にして、0~1000重量%、好ましくは0~200重量%の充填剤がスクリーン印刷ペーストに加えられる。

【0016】

10

20

30

40

50

架橋結合剤、例えばエポキシシラン類架橋結合剤（例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）、シラン加水分解産物（例えばテトラエトキシシランの加水分解産物）またはジ-もしくはオリゴイソシアナート類を、場合によりマスキングされた形態で、スクリーン印刷ペーストに加えることもさらに可能である。

【0017】

さらに、着色電極の製造のために、スクリーン印刷ペーストを有機もしくは無機の可溶性染料または染料-顔料の添加により着色することができる。

【0018】

ペーストの湿潤性能および印刷電極の表面性質を改良するために、流動調節剤および/または界面活性剤および/または発泡防止剤をスクリーン印刷ペーストにさらに加えることもできる。

10

【0019】

スクリーン印刷ペーストは、伝導性ポリチオフェン溶液または分散液を他の成分、例えば充填剤、結合剤、濃稠化剤および/または架橋結合剤と単に混合することにより製造することができる。固体充填剤の添加の場合には、分散装置、例えばボールミルおよび溶解器による混合がうまくいくと証明された。

【0020】

コーティング厚さは10 nm ~ 500 μm、好ましくは50 nm ~ 10 μmである。コーティング厚さによるが、印刷コーティングは1 ~ 10⁸ / 、好ましくは50 ~ 100 00 / の表面抵抗値を有する。

20

【0021】

本発明に従うスクリーン印刷ペーストはポリエステルまたは金属スクリーン被覆を有する市販のスクリーン印刷機械で処理することができる。回転-スクリーン印刷またはパッド印刷による処理も同様に可能である。

【0022】

印刷後に、コーティングを乾燥する。適当な乾燥温度は0 ~ 250 である。乾燥は好ましくは高められた温度で行われる。乾燥時間は数秒間ないし数時間、好ましくは10秒間ないし15分間である。

【0023】

スクリーン印刷ペーストは好ましくは無機蛍光体、例えば硫化亜鉛、または有機蛍光体、例えばポリ-パラ-フェニレンビニレン誘導体をベースにしたエレクトロルミネッセンスディスプレイ用の透明電極の製造のために使用される。スクリーン印刷ペーストはさらに液晶ディスプレイまたは薄膜トランジスター（TFT）アドレスLCD用の電極の製造のためにまたは例えば回路板工業における金属の電着用の基部として使用することもできる。

30

【0024】

実施例

実施例 1

1.3重量%の固体含有量を有する市販の3,4-ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホネート溶液（Baytron^(R) P、Bayer AG）を回転蒸発器の中で45 および20ミリバールにおいて3.0重量%の固体含有量となるまで蒸発させた。25 gのN-メチルピロリドンおよび7.5 gの3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの添加後に、225 gのこの溶液を8000 rpmにおいて10分間にわたり溶解器を用いて攪拌した。得られたスクリーン印刷ペーストは8 d P a sの粘度を有する。ペーストを1 cm当たり77本のフィラメントを有するポリエステル布スクリーン（SefarからのEstal^(R) mono）を使用して5 * 5 cm²のコーティングを与えるように印刷し、そして130で5分間にわたり乾燥した。コーティングは透明でありそしてD I N I E C 93に従い測定した1100 / の表面抵抗を有する。

40

【0025】

実施例 2

50

1.3重量%の固体含有量を有する市販の3,4-ポリエチレンジオキシチオフエン/ポリスチレンスルホネート溶液(Baytron^(R)P、Bayer A G)を回転蒸発器の中で45 および20ミリバールにおいて3.0重量%の固体含有量となるまで蒸発させた。25gのN-メチルピロリドン、7.5gの3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2.6gのNaポリアクリレート(StockhausenからのMirox^(R)TBN)および51.5gの酢酸メトキシプロピルの添加後に、225gのこの溶液を8000rpmにおいて10分間にわたり溶解器を用いて攪拌した。得られたスクリーン印刷ペーストは30dPasの粘度を有する。ペーストを1cm当たり77本のフィラメントを有するポリエステル布スクリーン((SefarからのEstal^(R)mono)を使用して5*5cm²のコーティングを与えるように印刷し、そして130 で5分間にわたり乾燥した。コーティングは透明でありそしてDIN IEC 93に従い測定した1000 / の表面抵抗を有する。

フロントページの続き

審査官 青木 千歌子

- (56)参考文献 特開平09-012968(JP,A)
特開平07-090060(JP,A)
特表平06-508390(JP,A)
特開平08-048858(JP,A)
特開平03-116116(JP,A)
特開昭58-148493(JP,A)
特開平09-237518(JP,A)
特開平09-198920(JP,A)
特開平09-286955(JP,A)
特開平09-286924(JP,A)
特開平07-188593(JP,A)
特開平03-295110(JP,A)
特開昭61-019672(JP,A)
特開昭63-037591(JP,A)
特開平09-260059(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 1/12
H05B 33/28
H01B 13/00