

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6125431号
(P6125431)

(45) 発行日 平成29年5月10日 (2017.5.10)

(24) 登録日 平成29年4月14日 (2017.4.14)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00	
CO8K 3/04	(2006.01)	CO8K 3/04	
CO8K 3/08	(2006.01)	CO8K 3/08	
CO8K 3/22	(2006.01)	CO8K 3/22	
HO1B 13/00	(2006.01)	HO1B 13/00	
		Z	
請求項の数 12 (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2013-544418 (P2013-544418)	(73) 特許権者	513152643 コンダリン エーエス
(86) (22) 出願日	平成23年12月14日 (2011.12.14)		ノルウェー国 エヌ-2027 ケエラー インスティトゥートヴィーエン 18
(65) 公表番号	特表2014-506271 (P2014-506271A)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(43) 公表日	平成26年3月13日 (2014.3.13)	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(86) 国際出願番号	PCT/N02011/000345	(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
(87) 国際公開番号	W02012/081992	(72) 発明者	クナーピラ マッティ ノルウェー国 エヌ-3012 ドランメン ブランドテンボーガッタ 8
(87) 国際公開日	平成24年6月21日 (2012.6.21)		
審査請求日	平成26年10月17日 (2014.10.17)		
(31) 優先権主張番号	20101761		
(32) 優先日	平成22年12月15日 (2010.12.15)		
(33) 優先権主張国	ノルウェー (N0)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 UV硬化性導電性組成物を形成するための方法およびそれにより形成される組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

UV光によって硬化して異方導電性ポリマー層となる能力を有するポリマー組成物を製造する方法であって：

固有の光硬化性を有する流動性ポリマー組成物の非導電性マトリックスを提供する工程と、

前記非導電性マトリックスに、少なくとも90%の導電性粒子について20未満のアスペクト比を有する導電性粒子を、前記導電性粒子の濃度が等方性混合物のパーコレーション閾値よりも低いレベルで維持されることを可能にするために十分少ない量で添加する工程と、

このようにして形成された組成物を、UV光への暴露が防止される貯蔵庫に入れる工程と、

を含み、

前記導電性粒子が、主に非水性分散液として添加され、前記非導電性マトリックス中に0.1~2体積%の範囲内の濃度で存在することを特徴とする方法。

【請求項2】

前記導電性粒子の大半のアスペクト比が5未満の範囲内にあり、少なくとも75%の前記導電性粒子のアスペクト比が10未満の範囲内にあることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記非導電性マトリックスが本質的に接着性であることを特徴とする、請求項 1 又は請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記導電性粒子が前記非導電性マトリックス中に 0.1 ~ 1.5 体積%の範囲内の濃度で存在することを特徴とする、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記導電性粒子が非水性分散液として添加されることを特徴とする、請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記導電性粒子が、炭素粒子、金属粒子、金属被覆粒子、および金属酸化物粒子、またはそれらの任意の組み合わせから選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記炭素粒子が、カーボンブラック粒子またはカーボンナノコーンまたはグラファイト粒子またはグラフェンまたはそれらの任意の組み合わせを含むことを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

異方導電性経路を設けるために有用であり、UV 光への暴露が防止される貯蔵庫に貯蔵可能な等方性ポリマー組成物であって、固有の光硬化性を有する流動性ポリマー組成物の非導電性マトリックスを含み、更に、少なくとも 90%の導電性粒子が 20 未満のアスペクト比を有する導電性粒子をパーコレーション閾値よりも低い濃度で含み、前記導電性粒子が前記非導電性マトリックス中に 0.1 ~ 2 体積%の範囲内の濃度で存在することを特徴とする、ポリマー組成物。

20

【請求項 9】

前記ポリマー組成物が本質的に接着性であることを特徴とする、請求項 8 に記載のポリマー組成物。

【請求項 10】

異方導電性であり所望により熱伝導性である層を設けるための方法であって：請求項 8 又は請求項 9 に記載のポリマー組成物の層を基体に付与することと、

所望により、第 2 の基体を前記層の上に配置することと、

30

接着性の前記ポリマー組成物に、意図する導電性の方向によって決定される方向で電場を付与し、

それにより前記導電性粒子を整列させて集合体とし、異方性導電性経路を形成することと、

前記ポリマー組成物を UV 光による影響下で硬化させて、自立したフィルムを提供し、前記異方性導電性経路を保持することと、

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 11】

異方導電性であり所望により熱伝導性である層を設けるための方法であって：

請求項 9 に記載の接着性ポリマー組成物の層を基体に付与することと、

40

所望により、第 2 の基体を前記層の上に配置することと、

接着性の前記ポリマー組成物に、意図する導電性の方向によって決定される方向で電場を付与し、

それにより前記導電性粒子を整列させて集合体とし、異方性導電性経路を形成することと、

接着性の前記ポリマー組成物を UV 光による影響下で硬化させて、接着性層と基体との間に恒久的な接着をもたらす、前記異方性導電性経路を保持することと、

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 12】

AC 場を付与して、主に互いに平行な導電性経路を得ることを特徴とする、請求項 10

50

または請求項 1 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、UV光によって硬化して異方導電性ポリマー層となる能力を有するポリマー組成物を製造するための方法、ならびにそのようにして製造された接着性組成物およびその後の使用のための方法に関する。このポリマーは本質的に接着性であり得るが、それは必須ではない。

【背景技術】

【0002】

ポリマーおよびポリマー系のUV硬化は、以下の理由のために一般的に有益である。

1. 貯蔵寿命およびポットライフの根本的な制御が可能となる。
2. 急速である。
3. 熱が損傷を引き起こす場合に適用することができる。

【0003】

UV硬化は、ポリマーおよび特に接着性ポリマーの領域で広く用いられる。導電性ポリマー複合体および接着剤は、ポリマーマトリックスと材料を導電性にする導電性フィラーを含む材料である。導電性粒子が材料内を通る経路を形成するように、該粒子の割合は高い必要がある。典型的には、これは数十体積パーセントを意味する。

【0004】

しかし、工業的に有用なUV硬化性導電性ポリマー複合体を調製することは困難である。なぜなら、高い割合の導電性粒子は入射UV光を吸収し、それにより硬化が不十分になるからである。高い粒子率を有する材料は、低い粒子率を有する材料よりも、粒子およびマトリックスの分離の傾向が強い。分離は材料の貯蔵時間を制限する。分離した材料は、使用することができないか、または使用前に慎重かつ不都合な混合操作を必要とする。

【0005】

米国特許第5932339号は、接着剤中に導電性粒子を分散させることによって得ることができる異方導電性フィルムを記載し、該接着剤は、主成分として、エチレン-酢酸ビニルコポリマー；エチレン、酢酸ビニルならびにアクリレートおよび/またはメタクリレートモノマーのコポリマー；エチレン、酢酸ビニルならびにマレイン酸および/または無水マレイン酸のコポリマー；エチレン、アクリレートおよび/またはメタクリレートモノマーならびにマレイン酸および/または無水マレイン酸のコポリマー；ならびにエチレン-メタクリル酸コポリマーの分子が金属イオンを介して互いに結合しているイオノマー樹脂からなる群から選択される少なくとも1つのポリマーを含む硬化性接着剤である。該フィルムをUV硬化性にするということが記載されている。

【0006】

米国特許第5769996号は、2セットのコンダクター間に異方導電経路を提供するための組成物および方法に関し、該方法は、実質的に均一なサイズおよび形状を有する複数の導電性粒子で前記経路を形成することを含み、前記導電性粒子は、実質的に均一な磁場の適用によって、規則的なパターンに配列されている。

【0007】

米国特許第5328087号は、硬化した接着剤、および該接着剤の間隔があいた別個の領域中に分散された液体金属を含有する非凝固フィラーを含む熱伝導性且つ導電性接着性材料に関する。硬化した接着剤は機械的結合を提供し、一方、フィラーは連続した熱的および電気的金属ブリッジを提供し、各ブリッジは、接着剤を通して伸びて、結合した表面と接触する。この方法は、液体金属を含有するフィラーを未硬化接着剤中に分散させること、未硬化接着剤および非凝固状態のフィラーを表面と接触させ、その結果、両面と接触する非凝固フィラーの間隔があいた別個の領域を得ること、および、最後に接着剤を硬化させることを含む。一例では、この系はUV硬化性接着剤とともに使用される。

【発明の概要】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】**【0008】**

目的

UV硬化性であり導電層を生じることができる、接着性ポリマー組成物などのポリマー組成物を提供することが、本発明の目的である。

【0009】

ポリマー組成物が熱伝導性層を生じることにもできることは、本発明のさらなる目的である。

【0010】

UV光で硬化して異方導電性層を提供することができ、UV光への暴露が防止される方法で貯蔵される場合に優れた貯蔵寿命を示す接着性ポリマー組成物を提供することも、本発明の目的である。

10

【0011】

貯蔵およびその後の使用のためのそのような接着性組成物を製造する方法を提供することは、前記第1の目的から誘導される目的である。

【0012】

工業的規模の適用のための安価な手段で前述の方法および接着性組成物を提供することは、さらなる目的である。

【課題を解決するための手段】**【0013】**

20

本発明

前述の目的は本発明によって達成され、本発明は、本発明の第1の態様によると、請求項1により定義されるような、UV光によって硬化されて異方導電性層となる能力を有するポリマー組成物を製造するための方法に関する。

【0014】

本発明の第2の態様によると、方法は、請求項10によって定義されるような、本発明の第1の態様による方法により製造可能なポリマー組成物に関する。

【0015】

最後に、第3の態様によると、本発明は、請求項12および13によって定義されるような、異方導電性層を設けるための方法に関する。

30

【発明を実施するための形態】**【0016】**

本発明の好ましい実施形態は、従属クレームによって開示される。

【0017】

直ちに使用されないポリマー組成物は、UV光への暴露が防止される容器または貯蔵庫中で保存されるのが基本的であるが、任意の光への暴露が防止されるような方法および酸素との接触も抑制されるような方法で保存されるのが好ましい。

【0018】

接着部、フィルム、コーティングまたは自立したマットもしくはフィルム製品の形態であり得る層を作製するその後の工程は、組成物の製造後数週間または数ヶ月で行われる可能性がある。粒子の導電性ストリング（経路）が主に互いに平行である製品を得ることが望まれる場合、粒子を整列させるためにAC電場を加えるべきである。

40

【0019】

しかし、本発明によるポリマー組成物の利点を最適に達成するために、多数のパラメータを後述するように考慮し制御すべきであることは注目に値する。

【0020】

導電性粒子は、典型的には、炭素粒子、金属もしくは金属被覆粒子、または金属酸化物粒子などの不融性導電性粒子である。導電性粒子は、低い分子または粒子異方性を示し、したがって、導電性粒子の大部分は低アスペクト比を有する；即ち、1～5、1～10または1～20のアスペクト比範囲が典型的である。「低い分子または粒子異方性」および

50

「低アスペクト比」という用語は、本明細書中では同じ意味を有する。これは、球状カーボンブラックまたはディスク状もしくは円錐形炭素粒子またはグラファイト粒子に当てはまる。導電性粒子は、異なる炭素粒子の混合物であり得る。また、銀もしくは金属酸化物粒子またはコロイド金属粒子などの金属のような他の導電性粒子を用いることができる。粒子は、ポリマーに、優先的には非水性分散液の形態で典型的に添加される。なぜなら、かなりの量の水はマイナスの影響を及ぼす傾向があるからである。

【0021】

非水性分散液が好ましい。なぜなら、電場が高すぎる場合、水性分散液は電場下で加水分解 ($H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$) を受ける可能性があるからである。加水分解は、電場を低下させることによって回避することができる。また、加水分解は、水分量が比較的小さい場合に回避される。このレベルは、少なくとも、典型的な有機溶媒またはポリマー材料中の不純物レベルに典型的には相当する。それがアルコールと水との共沸混合物中の水レベルに相当することさえあり得る。例えば、エタノールは11モル%を超える水を含む。

10

【0022】

流動性ポリマー組成物は、固有の接着特性を有し得る。そして、1または複数のポリマー成分およびそれとともに通常用いられる添加剤を含む広範囲におよぶポリマーに基づき得る。特に、架橋反応によって固化する熱硬化性ポリマー系であり得る。ポリマーはまた、熱可塑性ポリマー系またはリオトロピックポリマー系であり得る。そのようなポリマーの任意の相溶可能な組み合わせでもあり得る。

20

【0023】

UV硬化性ポリマーは、一般的に、急速硬化時間および強力な結合強度の形態の望ましい特性を有する。それらは、1秒または数秒という短時間で硬化することができ、多くの配合物が異種材料を結合することができ、厳しい温度に耐えることができる。これらの特性のために、UV硬化性ポリマーは、電子機器、遠隔通信、医療、航空宇宙、ガラスおよび光学などの多くの産業市場における物品の製造で重要となる。従来の接着剤と異なり、UV硬化性ポリマーおよびポリマー接着剤は、材料を合わせて結合するだけでなく、製品を密封し、被覆するためにも使用することができる。

【0024】

必要とされるバンドのUV光の適切なエネルギーおよび照射に曝露された場合、重合が起こり、ポリマー組成物は硬化 (harden または cure) する。UV硬化のためのUV源の種類としては、UVランプ、UV LED およびエキシマ・フラッシュランプが挙げられる。

30

【0025】

ラミネートは、連続して適用されたUV硬化層で構築することができる。これは、接着剤またはプライマー層を不要にする。1秒の範囲内の非常に短時間で薄層を形成することができる。多様な特性を有する様々なUV硬化性ビニルモノマー、特にアクリルがあり、これらをコポリマーまたはラミネートによって組み合わせることができる。例えば強固なアクリルを耐破壊性アクリレートと組み合わせることができる。表面硬度を維持しつつ、引裂強度を最大にするために、アクリルを架橋エラストマーの中間層と組み合わせることができる。あるフルオロアクリレートは硬質であり、反射防止性である。それらは、通常用いられるフルオロポリマーよりも高い正透過を有する。なぜなら、フルオロアクリレートは完全にアモルファスであり散乱中心を有しないことが可能であるからである。エポキシ樹脂は、接着性ポリマー構造と密に結合し、表面接着剤およびコーティングで使用することができる。そのようなエポキシ樹脂は、強力な接着性および低収縮性を有する架橋ポリマー構造を形成する。

40

【0026】

接着剤、コーティングまたはフィルムをUV硬化するために利用可能な多くのシステムがある。Dymax Heavy-Duty UV curing Widecure (商標) Conveyor Systems は、コンベヤーベルト上に設置されるシステ

50

ムの一例である。Dymax BlueWave LED Prime UVAは、LED光を使用し、したがって、少ない効果を使用し、一定した高い強度を有する。

【0027】

本発明の対象を用いる場合に非常に望ましい特性は、導電経路を、主に、カーボンブラック、カーボンナノコーンおよび/またはグラフェンなどの低アスペクト比粒子から形成することができ、形成を低電界強度で起こし得ることである。このことは、製造設備を簡素化し、さらに大きな表面およびさらに厚いフィルムの両方が製造されるのを可能にする。カーボンブラックおよびカーボンナノコーンおよびグラファイト粒子はカーボンナノチューブよりもかなり安価であり、工業的方法により十分な量で製造することができる。さらに、カーボンナノチューブで均一な分散液を形成することはより困難である。

10

【0028】

本発明の別の非常に望ましい特性は、比較的低濃度の導電性粒子を使用できることである。導電性混合物に関して、パーコレーション閾値は、ランダム系において長期にわたる導電性を達成するために必要な導電性粒子の最低濃度として定義される。本発明によるポリマー組成物で、所定の方向における導電性を達成するために必要な導電性粒子の濃度は、パーコレーション閾値によって決定されず、はるかに低いことが可能である。実際的な理由で、粒子の濃度は、ポリマー組成物を用いる場合に構築することが望まれる導電経路に対する要件によって決定され、通常は、その導電経路に配列されない過剰量の導電性粒子が存在する理由はない。ポリマー組成物中の導電性粒子の濃度は、パーコレーション閾値よりも10倍低いまたはそれよりもさらに低いことが可能である。導電性粒子の濃度は、典型的には0.2~10体積%または0.2~2または0.2~1.5体積%の範囲内である。ある実施形態では0.2%未満、例えば0.1体積%でさえあり得る。

20

【0029】

そのような低粒子濃度はいくつかの利点を有する。分散液中の粒子分離の傾向が低減され、貯蔵寿命はそれにより対応して増加し、成分のコストが低減され、その後形成される異方導電性フィルムの機械的強度が増加し、そして光学的透明性が増加し、それによってUV光に対する感受性が増強され、さらに急速かつ低電力消費硬化プロセスが可能になる。透明度の増大はまた、硬化製品の美的特性を改善し、導電性粒子を含まないポリマーに近い機械的および光学的特性を与えると考えられる。

【0030】

本発明の対象のその後の使用には、限定されないが：静電放電(ESD)デバイス、ソーラーパネルおよび電子機器で使用するための導電性グルーおよび接着剤、または電磁干渉(EMI)を抑制することが含まれる。熱硬化を許容しないセルロース系紙上に材料を付与することも可能である。

30

【0031】

本明細書中で述べられているアスペクト比は、粒子の最大線寸法と、前記最大寸法に対して垂直な最大寸法との比として定義される。

【0032】

本明細書中で用いられる「低アスペクト比」は、20未満、さらに好ましくは10未満、なお一層好ましくは5未満のアスペクト比を指す。

40

【0033】

導電性粒子は、典型的には、金属粒子、金属被覆粒子、金属酸化物粒子および炭素粒子ならびに前記群の2以上からの粒子の任意の組み合わせを含む群から選択される。

【0034】

本発明による組成物は、グルーとして、すなわち、2つの物体を合わせて接着するために、そして単一面(基体)の上に異方導電性層を設けるために使用することができる。

【0035】

あるいは、本発明による組成物を使用して、異方性熱伝導性層を設けることができる。そのような熱伝導性層の適切な使用は、例えばコンピュータ内のある電子部品から熱を放散させ得る。

50

【 0 0 3 6 】

方法および組成物はまた、自立したポリマーフィルムを製造するために使用することができる。

【 0 0 3 7 】

好ましい実施形態において、大半（50%を超える）の導電性粒子のアスペクト比は5未満の範囲内にあり、少なくとも75%の導電性粒子のアスペクト比は10未満であり、少なくとも90%の導電性粒子のアスペクト比は20未満である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
H 0 1 B	1/00	(2006.01)	H 0 1 B	1/00 C
H 0 1 B	1/22	(2006.01)	H 0 1 B	1/00 H
H 0 1 B	1/24	(2006.01)	H 0 1 B	1/22 D
C 0 9 J	9/02	(2006.01)	H 0 1 B	1/24 D
C 0 9 J	11/04	(2006.01)	H 0 1 B	13/00 5 0 3 Z
C 0 9 J	201/00	(2006.01)	C 0 9 J	9/02
			C 0 9 J	11/04
			C 0 9 J	201/00

(72)発明者 ブチャナン マーク
ノルウェー国 エヌ 0 5 6 7 オスロ ファガーハイムゲート 1 1 エー

(72)発明者 ヘルゲゼン ゲイル
ノルウェー国 エヌ 1 4 7 5 フィンスタッドヨルデ グナイスヴェーエン 6

審査官 久保 道弘

(56)参考文献 特開平09 - 1 1 8 8 6 0 (J P , A)
特開2002 - 3 6 3 5 0 6 (J P , A)
特表平08 - 5 0 8 6 1 0 (J P , A)
特開2007 - 3 3 2 2 2 4 (J P , A)
特開2005 - 3 0 6 9 9 2 (J P , A)
特開2005 - 2 2 0 1 5 7 (J P , A)
特表2009 - 5 3 2 2 4 2 (J P , A)
特表2010 - 5 2 5 5 2 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 K 3 / 0 0 - 3 / 4 0
H 0 1 B 1 / 0 0 - 1 9 / 0 4
C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)