

# 公告本

申請日期	90.8.17
案 號	90120709
類 別	HO1B1/20

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

573300

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	鍍貴金屬之 Ni/C 導電填料及由其製得的導電聚合物
	英 文	Noble Metal Clad Ni/C Conductive Fillers and Conductive Polymers Made Therefrom
二、發明 創作人	姓 名	(1)凱若.哈姆爾 (2)鍾斯 Y.韓 (3)布萊恩 威廉.卡倫
	國 籍	加拿大
	住、居所	(1)加拿大 T8L 3W9 亞伯他省薩斯卡屈灣堡西公園街 44 號 (2)加拿大 T6J 2L3 亞伯他省艾德蒙頓庭園村 C16 (3)加拿大 T8L 4H8 亞伯他省薩斯卡屈灣堡西公園路 158 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	威斯坦姆公司
	國 籍	加拿大
	住、居所 (事務所)	加拿大 T8L 3W4 亞伯他省薩斯卡屈灣堡 10102-114 街
	代 表 人 姓 名	道格拉斯 H.孟瑞

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( / )

## 【發明之領域】

本發明係關於一種微粒導電填料，其係用於製備具有製造電子組件及其類似物用途的導電聚合物。

## 【相關技藝之敘述】

習知的屏蔽產品被用於太空元件到手機之電子應用中，以提供電磁干擾 (EMI) 和射頻干擾 (RFI) 之防護。典型地，如此的屏蔽產品是在基於降低體積電阻 (DC 電阻) 轉移至增加屏蔽效應的前提下，藉由導入導電填料於聚合物母體中而形成。在商業週刊文章 *Interference Technology Engineers' Master ITEM 1999* 中“DC 電阻對 EMI 墊片之遮蔽效應的關係”，其由 Thomas Clupper 發表，在第 59 頁中提出一屏蔽效應與電阻關係之理論模型。兩個墊片之 EMI 遮蔽效應與每個墊片之電阻是在每個襯片被安裝於固定位置時測量。對於墊片 A 而言，可量測到 1 歐姆之電阻，對於墊片 B 係測得 0.01 歐姆。墊片 A 與 B 之 EMI 遮蔽效應係分別在 100MHz 下測得為 65dB 與 42 dB，其顯示隨著體積電阻率降低，屏蔽效應會增加。

在初期，此種導電填料是由固體貴金屬粒子所組成。然而，此種填料非常昂貴，而趨向於發展沒有屏蔽及導電性質之損失的較具經濟性的導電填料。可供選擇之較不昂貴材料是由在相當不貴核心蕊材料 (如玻璃，鋁或銅) 上鍍有貴金屬而組成。對於某些應用而言，使用貴金屬過於昂貴。隨後，銅及鎳為此目的所應用，接著為使用鍍鎳石

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 ( 2 )

墨或碳核心粒子。然而，在先前技藝之填料中，在粒子間鎳對鎳之接觸不如貴金屬或鍍貴金屬之粒子般一樣導電。這是由於在鎳與鎳接觸表面上形成非導電氧化鎳層。

在美國專利案第 5,284,888 號中，揭示一種 EMI/RFI 屏蔽組成物，其包括由具有經安定化導電填料之兩種聚合物所形成的聚胺基甲酸酯與唑。較佳的填料為經安定銀之銅粉。

Kalinoski 等人在美國專利案第 6,096,413 號中敘述一種由矽氧烷胺基甲酸酯及/或具有導電填料結合於其中之熱塑性嵌段共聚物所形成之導電墊片。用於填充該彈性體之導電填料係選自純銀，鍍有貴金屬之非貴金屬，例如鍍銀之銅，鎳或鋁。包括鍍有非貴金屬之非貴金屬的以非貴金屬為主之材料亦為合適的，典型的例子為塗覆銅之鐵粒子。另外，亦可使用非金屬材料，例如碳黑及石墨和其組合。

Kalinoski 在美國專利案第 5,910,524 號中敘述一種在 10MHz 到 10GHz 之間具有至少 80 dB 之 EMI 屏蔽效應的 EMI 屏蔽墊片，該墊片為使用塗覆鎳之石墨粒子。該材料之體積電阻率係記述為約 500-1000 毫歐姆一公分。

### 【發明之概述】

本發明之主要目的是在於提供一種微粒導電填料，其組成是：在一碳為主之核心上具有一中間非貴金屬電鍍層，而於該非貴金屬電鍍層上則具有一貴金屬電鍍層。將該

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 ( 3 )

微粒導電填料與聚合物母體組合，可從所欲成分中製造產生一複合材料。

本發明之第二目的是在於提供一種導電填料，其顯示出經改良 EMI/RFI 屏蔽和電子導電性質。

根據本發明，其提供一種微粒導電填料，其可與聚合物母體一起使用以形成複合材料，其中，每個粒子包括：

具有非貴金屬塗層的碳為主之中心核心；和  
在該非貴金屬塗層上的外部貴金屬塗層。

本發明可進一步擴展至一種複合材料，其包括具有填料之聚合物母體，該填料包括由具有非貴金屬塗層環繞於其上的碳為主之中心核心以及環繞於該非貴金屬塗層上之外部貴金屬塗層所形成之粒子。碳為主之核心是指核心材料組成具有大於 50% 的碳。。

有利地，因為可藉由例如在塗覆於石墨核心上之鎳塗層上提供一銀塗層來實施本發明，故可提供：

一種比先前技藝 Ni/C 更具有明顯導電性之導電填料；

一種與塗覆 Ni 之石墨相較下具有經增強 EMI 屏蔽性質之導電填料；

一種在與 Ni/C 結合時具有粒子形狀及硬度之優點之導電填料；當於聚合物中使用作為填料時，該 Ni/C 可形成良好的電接觸，因為其可於彎曲處穿透氧化層；

一種與鎳相較下具有較低粒子密度之導電填料；低密度導電填料被認為可以應用在低重量材料上及用來降低成本；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 (4)

一種導電填料，其因為含有 Ni 而具有磁性；

更進一步地，碳基材粒子之表面粗糙度及內部裂縫可藉由非貴金屬來填覆，藉此降低由貴金屬所需要覆蓋之表面積並隨後降低填料之成本。具有平均粒徑為 120 微米之石墨的表面積係經由氮氣吸附作用（多點 BET 方法）來測量以具有表面積為  $1.83\text{m}^2/\text{g}$ 。當完全鍍鎳之相同石墨具有  $0.09\text{m}^2/\text{g}$  之大幅降低的表面積。

同樣地，已經習知使用 Ni/C（石墨）複合粉末，其使本發明產物之實施為相當簡單且便宜，也就是說，Ni/C 所發展之設備與方法可被直接應用至本發明之填料上。

在本發明最廣泛之方面中，可與聚合物母體一起使用以形成複合材料之本發明導電填料粒子包括：具有組成為大於 50 重量%碳的碳為主之核心，一非貴金屬塗層於碳為主之中心核心上，及一外部貴金屬塗層於該非貴金屬塗層上。碳為主之中心核心為選擇自由天然石墨，合成石墨，碳黑和其混合物所組成之族群中。非貴金屬為選擇自由鎳，銅，鋁，錫，鈷及鋅所組成之族群中。該貴金屬為選擇自由 Ag，Au，Pt，Pd，Ir 和 Rh 及其合金所組成之族群中。較佳地，非貴金屬塗層為鎳，且該碳為主之中心核心為天然石墨或合成石墨，而鎳係佔粒子的 5 至 90 重量%並包封碳為主之核心。貴金屬較佳為銀或金，且包括佔粒子約 1 至 40 重量%，並且包封鎳。本發明之複合材料包括具有填料之聚合物母體，填料包括：碳為主之中心核心，一於該碳為主之中心核心上的非貴金屬塗層，及一於該非貴

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂  
線

## 五、發明說明 ( 5 )

金屬塗層上的外部貴金屬塗層，該聚合物母體較佳為矽氧烷聚合物。

在本發明最廣泛方面中，用於對基材提供 EMI 屏蔽之本發明方法包括的步驟為：形成一聚合物母體及均勻分散於聚合物母體中之該微粒填料之複合物，該微粒填料本質上是由下列所組成：具有組成為大於 50 重量%碳之碳為主之中心核心，一於該碳為主之中心核心上的非貴金屬塗層，及一於該非貴金屬塗層上的外部貴金屬塗層。較佳地，該非貴金屬塗層為鎳，且碳為主之中心核心為天然石墨或合成石墨，鎳構成 5 至 90 重量%並包封碳為主之核心，而貴金屬為銀或金，該金或銀構成 1 至重量 40%並且包封鎳。

### 【圖式簡單說明】

圖 1 為用於製備先前技藝導電填料之 Ni/C 粒子的剖面圖；

圖 2 為本發明導電填料粒子之具體實施例的剖面圖。

### 【較佳具體實施例說明】

參照所附圖式，圖 1 顯示作為聚合物母體 12 中之填料的先前技藝導電粒子 10 之實施例。導電粒子 10 包括一內部石墨核心 14，於其上具有鎳金屬塗層 16。在鄰近粒子間之接觸區域以數字 18 標示。

圖 2 為說明在聚合物母體 22 中的本發明導電填料粒子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

## 五、發明說明(6)

20，其中碳為主之核心 24 具有非貴金屬塗層 26 及外部貴金屬塗層 28。鄰近導電粒子具有以 30 標示之接觸區域。

內部核心 24 可由任何合適碳為主之微粒材料所形成，該碳為主材料為例如天然石墨，合成石墨，碳黑或其混合物，並具有大於 50 重量%碳及具有約 1 至 300 微米範圍之平均粒徑。非貴金屬 26 可為選自鎳，銅，鋁，錫，鈷或鋅。

在圖 2 所說明之具體實施例中，內部核心為天然石墨，且非貴金屬為鎳。鎳塗層係使用技藝中所熟知的傳統技術（碳醃法、無電電鍍、濕式冶金法等）以塗覆於石墨核心上，較佳為對碳核心提供連續的包封。可利用 NiC 粒子，例如由濕式冶金法所製造者。鎳塗層具有提供從粒子到粒子之整體導電性的功能，並可實質地降低以貴金屬塗覆所需要的表面積。雖然較佳是以非貴金屬完全包封碳核心，可以瞭解的是可以藉由非貴金屬部分包覆碳核心以達到所欲的導電率或 EMI 屏蔽功效，在此例中，碳核心被非貴金屬部分包封。

貴金屬被電鍍於非貴金屬 Ni/C 粒子上，以形成貴金屬電鍍在一塗覆於石墨核心上之非貴金屬上。合適貴金屬為選自銀，金，鉑，鈀，銻，銻或其合金。較佳貴金屬為銀和金。較佳地，貴金屬含量之範圍在 1-40 重量%，但最佳為僅可能保持在低到可影響必要導電性質所必要之數值。銀之量主要為取決於粒徑大小，粒子形狀，非貴金屬濃度，表面粗糙度和核心密度。貴金屬塗層之量需足以確保導

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 ( )

電率。可以瞭解的是，導電率可以僅藉由部分包覆貴金屬於粒子上來達成，在此例中，粒子不需以貴金屬完全密封。較佳地，非貴金屬含量之範圍在 5 到 90 重量%，且取決於核心粒子形狀，大小，表面粗糙度和核心密度。

聚合物母體包括，但不限定於：矽氧烷類，環氧化物類，胺基甲酸酯類，氟聚合物類及丙烯酸類。

本發明之微粒導電填料可以與其它微粒導電填料混合，例如塗覆銀之玻璃球，而給予聚合物母體經改良之流動特性。

參照下列非限定之實施例，說明本發明之微粒導電填料和複合材料。

### 【實施例】

#### 實施例 1

一種具有平均粒徑為 120 微米且組成為 60 重量% 鎳與 35 重量% 石墨的塗覆鎳之石墨粉末（鎳/石墨）被用來作為基本導電粉末填料。相同組成之鎳/石墨粉末是在氰化物溶劑中藉由習知之置換反應技術以塗覆有 10 重量% 的銀。兩種粉末樣本中每個則藉由將樣本倒入一塑膠圓柱中，隨後取出液體以沉降粉末之方式來測量體積電阻率。體積電阻率是以一種四點探針（four-point probe）（Keithely™ 型式 580 毫歐姆計）經由將電極放置於粉末圓柱的頂部與底部而測得。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線



## 五、發明說明 ( 8 )

<u>120 微米導電填料類型</u>	<u>整體粉末體積電阻率 歐姆-公分</u>
鎳 / 石墨	11.2
塗覆銀之鎳 / 石墨	0.0025

## 實施例 2

一種具有平均粒徑為 11 微米且組成為 80 重量%鎳與 20 重量%石墨的塗覆鎳之石墨粉末 (鎳 / 石墨) 被用來作為基本導電粉末填料。相同組成之鎳 / 石墨粉末塗覆有 10 重量%的銀。每種粉末再以 2.5 克粉末加上 2.0 克 RTV 615 成分 "A" 及 0.5 克 RTV 615 成分 "B" 的比例與 GE 矽氧烷 RTV 615<sup>TM</sup> 混合。充填粉末之矽氧烷樣本係倒入 8 公分直徑之鋁盤中，且在 65°C 下熟化 1 小時。經熟化橡膠之體積電阻率是藉由一種使用具有電極為間隔 2.54 公分之四點探針 (Keithely<sup>TM</sup> 型式 580 毫歐姆計) 來測量：體積電阻率之計算說明了緊壓於橡膠表面之兩個電極間橡膠的體積。

<u>11 微米導電填料類型</u>	<u>體積電阻率 歐姆-公分</u>
鎳 / 石墨	1.33
塗覆金之鎳 / 石墨	0.11

## 實施例 3

一種具有平均粒徑為 30 微米且組成為 75 重量%鎳與 25 重量%石墨的塗覆鎳之石墨粉末 (鎳 / 石墨) 被用來作為基本導電粉末填料。相同組成之鎳 / 石墨粉末塗覆有 5 重量%、10 重量%與 20 重量%的銀。此四種粉末樣本每個係以如實施例 1 之相同方法測量體積電阻率。

## 五、發明說明 ( 9 )

<u>30 微米導電填料類型</u>	<u>總體粉體體積電阻率 歐姆-公分</u>
鎳 / 石墨 (30 微米)	0.86
5% 塗覆銀之鎳 / 石墨	0.013
10% 塗覆銀之鎳 / 石墨	0.041
20% 塗覆銀之鎳 / 石墨	0.0027

## 實施例 4

導電矽氧烷橡膠片以下述方法製備。使用在實施例 1 中所說明之組成的兩種粉末樣本。每一種粉末係在一雙滾輪混合機中與可熱熟化之矽氧烷樹脂聚合物混合成有 62.0 重量%未塗覆銀之粉末填料以及 62.85 重量%之塗覆銀粉末填料。對於兩種粉末具使用不同重量加料是要矯正粒子密度的差異，以製備具有 29.16%之相同填料體積加料之樣本。每一複合物係在一加熱壓機中熟化及模製，以形成具有 15mm 寬，1.8mm 厚之正方形導電矽氧烷橡膠片。每個導電矽氧烷橡膠片之體積電阻率是用說明於實施例 2 中之四點表面探針測量：體積電阻率之計算說明了加壓於橡膠表面之兩個電極間橡膠的體積。

<u>導電填料類型</u>	<u>導電橡膠體積電阻率 毫歐姆-公分</u>
鎳 / 石墨	17.3
塗覆銀之鎳 / 石墨	3.5

## 實施例 5

一種具有平均纖維大小為直徑 8.5 微米、長 200 微米且組成為 67.5 重量%鎳與 32.5 重量%石墨的塗覆鎳之石墨粉末被用來作為基本導電粉末填料。相同組成之鎳 / 石

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (10)

墨粉末塗覆有 15 重量%的銀。每種粉末係與兩份之可熱熟化矽氧烷液體混合。液體矽氧烷經由加熱而熟化以形成一種海綿彈性體。此兩種測試粉末之每一種係與液體矽氧烷混合成 43.6 重量%加料。不需要在如同實施例 4 般對粒子密度差異進行調整。對於具有銀之樣本而言，其在未經熟化之矽氧烷液體中的體積進料是 15.2%，而對於未具有銀之樣本而言則是 16.4%。該樣本係倒入模具中且在 150°C 下熟化 1 小時。該樣本隨從模具中移除，且在 150°C 下，後熟化 1 小時。從每個經模製樣本中切出七個發泡立方體 (15mm×15mm×15mm)。該立方體之體積電阻率是使用壓力 0.2kg/cm<sup>2</sup> 及連結於兩黃銅板的四點電阻探針 (Keithely™ model 580 毫歐姆計) 來測得。

<u>導電填料類型</u>	<u>導電發泡體積之電阻率 毫歐姆-公分</u>
鎳／石墨 纖維	43.7
塗覆銀之鎳／石墨纖維	5.8

### 實施例 6

導電環氧樹脂樣本係以下述方法製備。使用在實施例 1 中說明之組成的兩種粉末樣本。每一種粉末係與環氧樹脂 (Caldofix™, Struers) 混合成爲具有 62.0 重量%未塗覆銀之粉末以及具有 62.85 重量%之塗覆銀之粉末。對於兩種粉末使用不同重量加料是要矯正粒子密度的差異，以製備具有 29.16%之相同填料體積加料之樣本。每一複合物係在 95°C 之一空氣循環烘箱中，於一直徑爲 2.54 cm，高爲 1.25cm 之圓柱形模具中進行熟化歷時 18 小時。該導電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

## 五、發明說明 ( | | )

環氧樹脂樣本係 6 金剛石泥漿進行研磨，且隨後每個導電環氧樹脂樣本之體積電阻率是使用實施例 5 所述之方法測量，除了對樣本施加之壓力為  $1.0\text{kg}/\text{cm}^2$  之外。

### 導電填料類型                      導電環氧樹脂電阻率 歐姆-公分

鎳／石墨	9.88
銀塗覆之鎳／石墨	0.148

當然，可以瞭解的是，可對本發明所說明之具體實施例進行修飾而不脫離所附申請專利範圍所定義之本發明範疇及範圍下。

### 【圖式符號說明】

10	導電粒子
12	聚合物母體
14	石墨核心
16	鎳金屬塗層
18	接觸區域
20	導電填料粒子
22	聚合物母體
24	碳為主之核心
26	非貴金屬塗層
28	外部金屬塗層
30	接觸區域

四、中文發明摘要(發明之名稱: )

鍍貴金屬之 Ni/C 導電填料及其製得的導電聚合物

提供一種微粒導電填料，其包括在一內部為以碳為主之核心上有一非貴金屬塗層上，而於該非貴金屬塗層上則形成一貴金屬塗層。該導電填料係與一聚合物母體一起使用以形成具有導電用途之複合材料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

英文發明摘要(發明之名稱: Noble Metal Clad Ni/C Conductive Fillers and Conductive Polymers Made Therefrom )

There is provided a particulate conductive filler which comprises a noble metal coating formed over a non-noble metal coating over an inner carbon-based core. The conductive filler is used in conjunction with a polymer matrix to form composite materials for conductive applications.

## 六、申請專利範圍

1.一種微粒導電填料，其可與聚合物母體一起使用以形成複合材料，其中每個粒子包括：

組成爲大於 50 重量%的碳的碳爲主中心核心  
於該碳爲主之中心核心上的非貴金屬塗層；及  
於該非貴金屬塗層上之外部貴金屬塗層。

2.如申請專利範圍第 1 項之微粒導電填料，其中該碳爲主之中心核心爲選擇自由天然石墨，合成石墨，碳黑和其混合物所組成之族群中。

3.如申請專利範圍第 2 項之微粒導電填料，其中該非貴金屬爲選擇自由鎳，銅，鋁，錫，鈷及鋅所組成之族群中。

4.如申請專利範圍第 3 項之微粒導電填料，其中該貴金屬是選擇自由 Ag, Au, Pt, Pd, Ir 和 Rh 及其合金所組成之族群中。

5.如申請專利範圍第 1 項之微粒導電填料，其中該非貴金屬塗層爲鎳，且該碳爲主之中心核心爲天然石墨或合成石墨。

6.如申請專利範圍第 5 項之微粒導電填料，其中該鎳爲介於 5 和 90 重量%，並包封碳爲主之核心。

7.如申請專利範圍第 6 項之微粒導電填料，其中該貴金屬是約 1 到 40 重量%銀並且包封鎳。

8.如申請專利範圍第 6 項之微粒導電填料，其中該貴金屬是約 1 到 40%重量的金並且密封鎳。

9.一種複合材料，其包括具有填料之聚合物母體，填

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

料包括：碳為主之中心核心，一於該碳為主之中心核心上的非貴金屬塗層，及一於該非貴金屬塗層上的外部貴金屬塗層。

10.如申請專利範圍第 9 項之複合材料，其中該聚合物母體為矽氧烷聚合物。

11.如申請專利範圍第 9 項之複合材料，其中該碳為主之核心是選擇自由天然石墨，合成石墨，碳黑及其混合物所組成之族群中。

12.如申請專利範圍第 11 項之複合材料，其中該非貴金屬為選擇自由鎳，銅，鋁，錫，鈷及鋅所組成之族群中。

13.如申請專利範圍第 12 項之複合材料，其中該貴金屬為選擇自由 Ag，Au，Pt，Pd，Ir 和 Rh 及其合金所組成之族群中。

14.如申請專利範圍第 9 項之複合材料，其中該非貴金屬塗層為鎳，且該中心核心為天然或合成石墨，該鎳塗層包封該天然或合成石墨。

15.如申請專利範圍第 14 項之複合材料，其中該聚合物母體為矽氧烷聚合物。

16.如申請專利範圍第 14 項之複合材料，其中該貴金屬為約 1 到 40 重量%的銀。

17.如申請專利範圍第 16 項之複合材料，其中該貴金屬為約 1 到 40 重量%的金。

18.如申請專利範圍第 16 項之複合材料，其中該核心

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

具有約 1 到 300 微米之間的大小。

19.一種對基材提供 EMI 屏蔽之方法，其包括下列步驟：形成一聚合物母體及均勻分散於聚合物母體中之該微粒填料之複合物，該微粒填料本質上是由下列所組成：具有組成爲大於 50 重量%碳之碳爲主之中心核心，一於該碳爲主之中心核心上的非貴金屬塗層，及一於該非貴金屬塗層上的外部貴金屬塗層。

20.如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該碳爲主之中心核心是選擇自由天然石墨，合成石墨，碳黑及其混合物所組成之族群中。

21.如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該非貴金屬爲選擇自由鎳，銅，鋁，錫，鈷及鋅所組成之族群中。

22.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該貴金屬爲選擇自由 Ag, Au, Pt, Pd, Ir 和 Rh 及其合金所組成之族群中。

23.如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該非貴金屬塗層爲鎳，且該中心核心爲天然石墨或合成石墨，該鎳構成 5 到 90 重量%並包封該碳爲主之核心，且其中貴金屬爲金或銀，該金或銀構成 1 到 40 重量%並包封鎳。



公告本

90120209

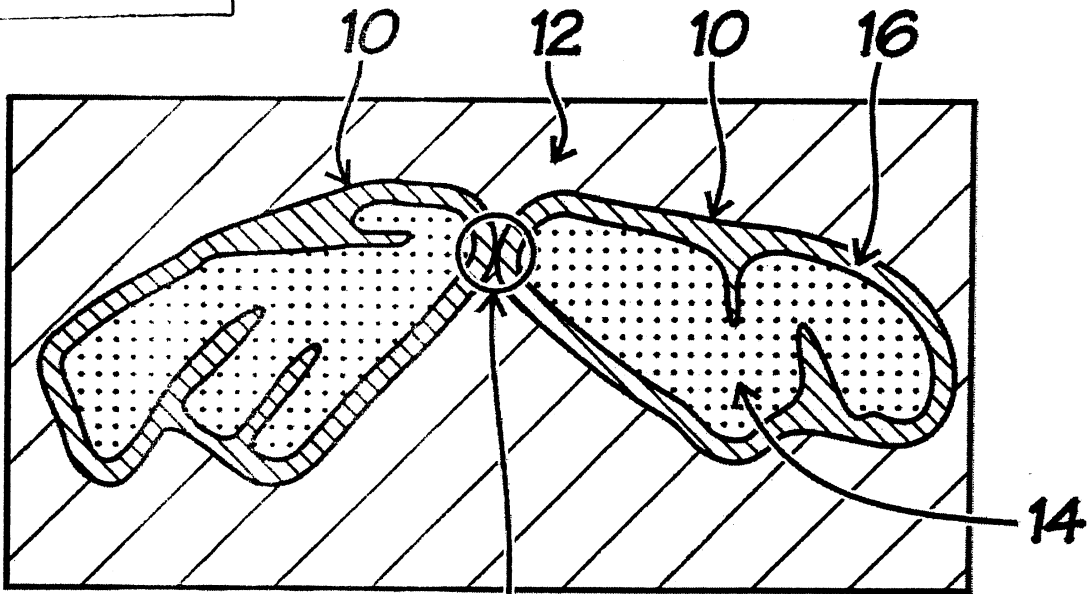


圖 1

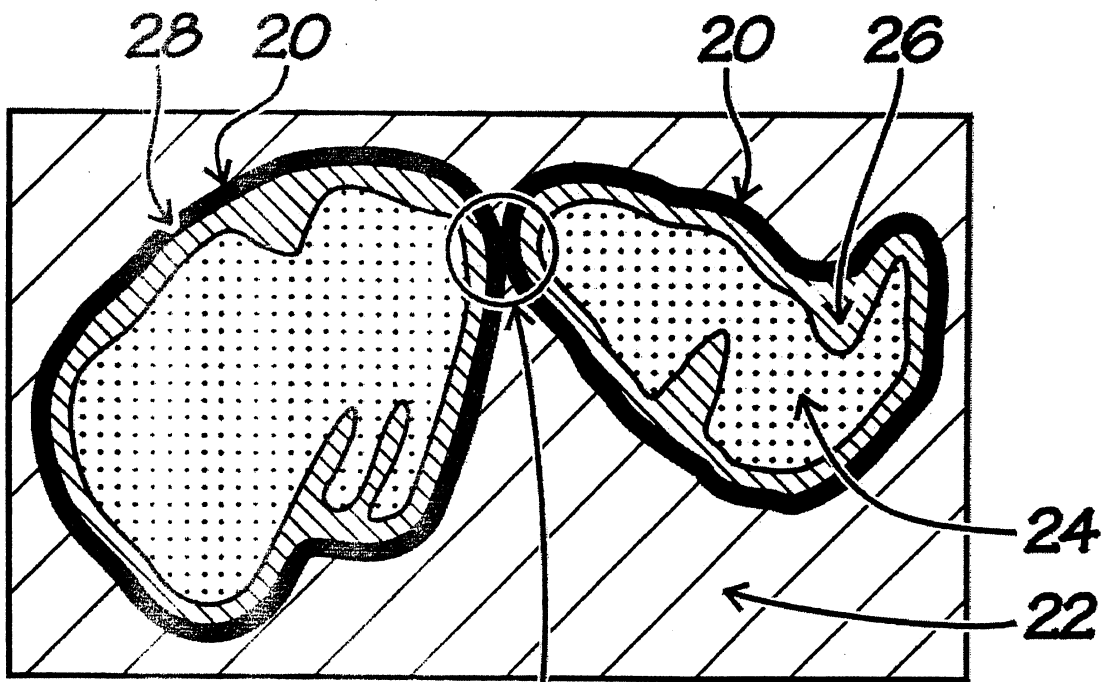


圖 2