201919864

(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 201919864 A

(43)公開日： 中華民國 108 (2019) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：107117571 (22)申請日： 中華民國 107 (2018) 年 05 月 23 日

(51)Int. Cl.： *B32B7/02 (2006.01)* *C09D11/02 (2014.01)*
C09D11/03 (2014.01) *C09D11/10 (2014.01)*
C09D11/101 (2014.01) *H01L29/786 (2006.01)*
H01H1/02 (2006.01) *H01H13/704 (2006.01)*

(30)優先權：2017/05/23 印度 201711018067

(71)申請人：美商阿爾法部件股份有限公司 (美國) ALPHA ASSEMBLY SOLUTIONS INC. (US)
美國
英商麥克達米德復寫有限公司 (英國) MACDERMID AUTOTYPE LIMITED (GB)
英國

(72)發明人：查基 尼默爾亞庫馬爾 CHAKI, NIRMALYA KUMAR (IN)；沙 鍥譚普拉文德拉 SHAH, CHETAN PRAVINCHANDRA (IN)；達斯 巴倫 DAS, BARUN (IN)；德瓦拉哈恩 薩埔里雅 DEVARAJAN, SUPRIYA (IN)；薩卡爾 席利 SARKAR, SIULI (IN)；勞特 拉胡爾 RAUT, RAHUL (IN)；辛格 巴瓦 SINGH, BAWA (US)；魯斯托基 安紐布哈弗 RUSTOGI, ANUBHAV (IN)；哈里斯 安娜珍妮 HARRIS, ANNA JANE (GB)；帕森斯 基思保羅 PARSONS, KEITH PAUL (GB)；布拉漢姆 傑弗里威廉 BRAHAM, JEFFREY WILLIAM (GB)

(74)代理人：楊長峯

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：62 項 圖式數：9 共 88 頁

(54)名稱

用於薄膜觸控開關及其他可撓性電子結構的強化石墨烯及工程材料

GRAPHENE ENHANCED AND ENGINEERED MATERIALS FOR MEMBRANE TOUCH SWITCH AND OTHER FLEXIBLE ELECTRONIC STRUCTURES

(57)摘要

本發明揭露相互兼容之石墨烯、石墨烯-碳、金屬及介電油墨組的配方，以用來製造高性能的薄膜觸控開關(MTS)。這些油墨的組成係被最佳化以達到與高度工程聚合基材的高度相容性，從而提供一種用來製造高性能 MTS 的整體解決方案。這些材料組亦可被用於製造在可撓式基材，如聚合物及紙類上的感應器、生物感應器及 RFIDs。

This invention discloses formulations of mutually compatible sets of graphene, graphene-carbon, metal and dielectric inks for the fabrication of high performance membrane touch switches (MTS). The compositions of these inks are optimized to achieve higher degree of compatibility with highly engineered polymeric substrates, thereby offering a holistic solution for fabricating high-performance MTS. These sets of materials can also be used for fabrication of sensors, biosensors and RFIDs on flexible substrates, such as polymers and papers.

【發明說明書】

【中文發明名稱】用於薄膜觸控開關及其他可撓性電子結構的強化石墨烯及工程材料

【英文發明名稱】GRAPHENE ENHANCED AND ENGINEERED MATERIALS FOR MEMBRANE TOUCH SWITCH AND OTHER FLEXIBLE ELECTRONIC STRUCTURES

【技術領域】

【0001】本發明通常涉及一種用於與工程化聚合物基材組合以製造高性能薄膜觸控開關(MTS)及相似結構的的獨特材料組，其相較於習知技術具有實質的優點。所揭露的材料能夠製造具有優異的堅固性、環境耐久性/耐用性、機械可撓性及改良使用壽命之MTS及相似結構。

【先前技術】

【0002】薄膜觸控開關(MTS)係廣泛地在各種電子控制以及在其他「人機介面」形式的應用中用作為電子開關。薄膜觸控開關(MTS)已知有薄膜開關、薄膜鍵板、薄膜鍵盤、觸動開關、瞬時開關裝置、觸控板、薄膜面板以及可撓式開關。在德國，MTS亦指的是薄膜開關(Folientastaturen)以及薄膜鍵盤(Membrantastaturen)。這些用語在本文中指的是薄膜觸控開關(MTS)且所揭露的材料組以及本文所描述的製造方法適用於不同類型的MTS結構。

【0003】MTS裝置通常為多層結構。第1圖為通用MTS裝置的示意圖，其包括：

【0004】a) 剛性基底支撐層，

【0005】 b) 在可撓性基材上的電路層，

【0006】 c) 重疊的黏合層，以及

【0007】 d) 頂部圖像層。

【0008】 印刷在可撓式聚合物薄膜基材上的導電及介電質油墨經常用來生產這些層。

【0009】 用於許多MTS的應用上的聚合物薄膜包含但不限於如聚對苯二甲酸乙二酯((polyethylene terephthalate，PET)、聚醯亞胺(PI)以及聚碳酸酯(polycarbonate，PC)的聚酯類。此外，紙及如聚醚醯亞胺(PEI)的其他聚合物基材亦可用作為MTS製造的基材。基材的屬性及性能在MTS裝置之性能上為關鍵因子。

【0010】 習知用在MTS電路製造之材料包含如銀油墨、碳油墨的導電油墨，以及電氣絕緣物，亦即以介電聚合物所製得的「介電」層。這些介電油墨亦常用網版印刷在聚合物薄膜基材上且之後在例如<150°C的相對低溫下乾燥及硬化。

【0011】 通常使用碳油墨，有時候與介電油墨組合合以保護下方脆弱的銀互連電路免於機械及環境的互相影響。MTS裝置可依據功能性及複雜性包含藉由介電層分離的多導電層。

【0012】 人機介面技術的進步以及所有電子系統持續的小型化持續增加MTS裝置的複雜性、高可靠性以及較常使用壽命的需求。反而，需要實質改善整個MTS結構的性能。

【0013】 因此，下一代的MTS裝置需要物理上更可撓、機械強度以及在一些狀況下能夠在不利的環境條件下操作。因此，需要用於生產MTS裝置的改善MTS油墨材料及基材以滿足這些更嚴苛的需求。

【0014】 與習知技術材料及基材相關的一些問題包括但不侷限於下列故障模式：

【0015】 a) 電路破損：因習知的銀導電材料並非設計用於此可撓性的程度，若MTS裝置受到機械變形或彎曲，導電線會可能呈現破損故障。

【0016】 b) 介電層故障：這些通常是由於在絕緣介電材料中的小孔或破裂。機械、環境及熱壓力可能會加劇裂縫和小孔相關故障的發生。

【0017】 c) 對於保護的碳層及銀層的磨損：通常這些故障模式係常見於MTS裝置的開關部位。具體而言，此為由於重複致動開關的金屬圓頂之所引起的磨損。

【0018】 d) 銀電遷移問題：電遷移為關於銀的已知問題。此為電化學本質造成銀的樹枝狀生長而導致電氣短路或其他相關的故障。因為銀電遷移係因濕氣的存在而加劇，因此在習知MTS中採用的常用方案是以保護膜碳油墨及/或介電油墨保護銀導體。然而，習知的碳及介電油墨不足以作為濕氣的屏障。

【0019】 e) 氣體、化學物質及濕氣進入問題：此故障模式相似於電遷移，其中含硫氣體及各種化學物質會降低銀線的特性。

【0020】 f) 尾連接器故障：MTS裝置的尾連接器部分包含具有碳的保護性保護膜的銀線。此區域受到磨損及彎曲壓力而導致在嵌位區中的破損。

【0021】 本發明的發明人提出用於生產MTS電路元件之創新的相互兼容的材料組，其可被用於與工程基材結合，以克服許多與習知技術相關的故障模

式和限制。此外，本文描述的方法賦予額外的益處並提供增強性能並且實質延長使用壽命的能力。該方法著重於用來生產優異裝置的電路材料以及基材的改良。

【0022】 本發明提供一種基於石墨烯 - 碳，石墨烯、金屬及介電油墨的創新且相互兼容的材料組，其用於製造MTS和類似結構。

【0023】 為了製造高性能的MTS結構，發明人已確定下列關於電路材料增強的關鍵屬性：

【0024】 1) 固化後，各種油墨材料應具有足夠水平的拉伸性，以在使用過程中處理一定程度的彎曲而不會裂開或破裂；

【0025】 2) 進一步地，固化後，堆疊的組合需要具有足夠的機械強度以承受開關圓頂下的重複衝擊和磨損；

【0026】 3) 此外，固化後，這些材料需要有足夠的可撓性以克服在邊緣及尾連接器的彎曲壓力；

【0027】 4) 介電及碳油墨材料應為抗腐蝕的並作為對濕氣、氣體及化學物質的屏障，特別是在高溫及潮溼的條件下；

【0028】 5) 固化的碳油墨材料應同時具有可撓性和耐磨性，從而在開關位置提供增強的耐用性和堅固性；

【0029】 6) 所有使用的材料應為彼此相互兼容的，並與所採用的基材相容；以及

【0030】 7)包含層疊的各種油墨材料應具成本效益且非常適合用於輕易地製造MTS裝置結構。

【0031】 只要能夠符合本文其他描述的物理及化學特性，本發明的工程化聚合物基材可為各種組成物。工程聚合物基材的典型實例是可選地具有底漆層之聚酯和聚碳酸酯基薄膜，以促進與本文所述材料組以及可被用在MTS建構之如裝飾性油墨的其他材料的黏合。較佳地，使用聚酯基薄膜，以及最佳為使用熱穩定性聚酯基薄膜。

【0032】 為了生產高性能MTS結構，發明人亦確定關於基材材料增強的關鍵屬性：

【0033】 a) 該材料組必須展現對工程化聚合物基材堅固的黏合力；

【0034】 b) 在以材料組印刷之後，該基材必須能夠自身折回而不會損壞疊層；

【0035】 c) 基材材料應可成形成3D觸覺形狀而不損失機械功能性；

【0036】 d) 基材材料應可摺疊500000次以上而沒有機械疲勞；

【0037】 e) 基材材料具有50 μm及200 μm之間的厚度；

【0038】 f) 當材料組充分固化時，為了維持印刷的對位(registration)，基材材料在90°C以上應為熱穩定的；

【0039】 g) 基材材料在印刷時應基本上鋪設成平整的；

【0040】 h) 基材材料應表現作為足夠的電絕緣的介電以避免材料組的短路；以及

【0041】 i) 基材材料應耐受廣泛的溶劑及家用化學品。

【0042】 在所屬技術領域中需要一種改善的製造方法及一種改善的材料組，其用於製造具有優異的堅固性、環境耐久性、機械可撓性及改善之使用壽命的MTS及類似結構。

【發明內容】

【0043】本發明描述一種用於製造高性能薄膜觸控開關(MTS)之獨特的材料組，其相較於習知技術具有實質的優點。

【0044】本發明的目的為能夠製造具有實質上優異堅固性之高性能MTS結構。

【0045】本發明的另一目的為實質上改善MTS結構的物理堅固性、整體可靠性及使用壽命。

【0046】本發明的又另一目的為揭露一種相較於習知純銀油墨具成本效益的替代物，以實質減低MTS之成本。

【0047】本發明的又另一目的為提供一種替代的手段來製造高性能MTS結構以縮短製造時間。所揭露的UV固化(部分或全部)銀油墨配方可在需要或不需要額外的熱處理下被UV固化。

【0048】本發明的又另一目的為證實需要一種相互兼容的新一代材料組並使用其高性能、工程化聚合物基材，因而提供製造高性能MTS的完整過程及方案。

【0049】本發明的又另一目的為提供亦可用於在可撓性及硬質基材上製造例如感應器、生物感應器及RFID等的電子/電氣電路及應用結構之獨特材料。

【0050】本發明的又另一目的為提供在高度工程聚合物基材上的可相容油墨。

【0051】本發明的又另一目的為定義一種新一代材料組及用於MTS製造的油墨，特別是被設計為完全相互相容的石墨烯-碳、石墨烯、金屬及介電油墨。

【0052】本發明的又另一目的為提供一種本文所描述之獨特的聚合物黏著劑系統，作為用於後續石墨烯-碳、石墨烯及金屬油墨之配方常用的平台或基底。

【0053】本發明的又另一目的為提供用於MTS製造中實質上更堅固及高度耐用性的石墨烯-碳及石墨烯油墨。

【0054】本發明的又另一目的為最佳化石墨烯的不同等級的選擇以利用石墨烯的物理特性來實質改善及增強MTS結構的性能，同時保持在所期望範圍內的如流變性及導電性的關鍵黏貼屬性，以能夠輕易地製造。

【0055】本發明的又另一目的為揭露石墨烯-碳及石墨烯油墨配方，其中不同等級的石墨烯片在適合的油墨組成物中單獨或與其他碳材料，如石墨及/或碳黑合併使用。

【0056】本發明的又另一目的為揭露石墨烯油墨配方，其可包含或不可包含任何聚合物黏著劑。

【0057】本發明的又另一目的為揭露金屬油墨配方，其單獨包含有機油墨載體及其他導電金屬及金屬合金填料顆粒或與石墨烯片組合。

【0058】本發明的又另一目的為提供額外的石墨烯片或塗布金屬的石墨烯片至用於MTS應用的金屬油墨。

【0059】本發明的又另一目的為提供一種用於介電油墨配方之獨特的聚合物組成物，以使固化的材料具有一些程度的可撓性以及必要的封裝及介電性能。

【0060】本發明的又另一目的為揭露在介電油墨配方中的石墨烯或2D氮化硼的用途。石墨烯及2D氮化硼片之組合的獨特機械性、可撓性及屏障特性非

常有利於增強介電聚合物基質的可撓性、韌性及封裝特性，，因而增強MTS的使用壽命。

【0061】本發明的又另一目的為揭露適合用作為保護性塗佈的介電油墨，較佳為施加或用作共形塗層以完全封裝MTS或其他類似裝置。

【0062】本發明的又另一目的為揭露可使用不同固化方法固化的石墨烯-碳、石墨烯、金屬及介電油墨。

【0063】本發明的又另一目的為揭露可使用不同印刷方法印刷的石墨烯-碳、石墨烯、金屬及介電油墨。

【0064】本發明的又另一目的為揭露石墨烯的用途，以允許製造更複雜、彎曲或共形或3D共形MTS結構，並以允許該結構被生產在平面基材上及形成至3D或彎曲結構中。

【0065】本發明的又另一目的為揭露石墨烯片的用途，其可作為抵抗氣體、濕氣及化學物質進入MTS的屏障。

【0066】本發明的又另一目的為提供一種防止含硫氣體進入而後降低銀互連的屏障。在汽車應用中，從含硫氣體中保護銀為高度重要的。

【0067】本發明的又另一目的為最小化或消除銀電遷移問題，特別在高濕度應用中。

【0068】本發明的又另一目的為揭露石墨烯在整個銀互連電路上作為保護性保護膜的用途。

【0069】本發明的又另一目的為提供一種可作為保護性保護膜(屏障)，亦提供增加下方銀之導電性的第二導電體的石墨烯保護膜。

【0070】本發明的又另一目的為提供一種賦予電路伸展性的石墨烯保護膜。

【0071】本發明的又另一目的為賦予更強的耐磨性的石墨烯，因而大大地增強工作週期或整個裝置的使用壽命。

【0072】本發明的仍又另一目的為提供可使用不同固化方法固化的石墨烯-碳油墨、石墨烯油墨、金屬油墨及介電油墨。例如，該油墨可使用但不限制於熱風乾燥或烘箱乾燥或回流烘箱乾燥製程進行熱固化/乾燥，或可使用如UV射線、IR射線或藉由能量束射線進行固化。

【0073】本發明的仍又另一目的為提供可使用不同印刷方法印刷的石墨烯-碳油墨、石墨烯油墨、金屬油墨及介電油墨。

【0074】本發明的仍又另一目的為最佳化用於精細電路線印刷(如模板印刷及網版印刷)、噴墨(如噴墨印刷或氣溶膠噴塗印刷)及噴塗的油墨黏度及流變學。

【0075】本發明的仍又另一目的為最佳化用於使用薄帶成形(tape casting)及刮刀塗布(doctor blade coating)之大區域的油墨之黏度及流變學。

【0076】為此，在一個實施例中，本發明一般關於一種多層結構，其包含：

a) 可撓性基材；

b) 含有金屬油墨的層；

c) 含有石墨烯油墨的層；以及

d) 含有介電油墨的層。

【圖式簡單說明】

【0077】 為了更完整的了解本發明，將參照附圖進行以下描述，其中：

【0078】 第1圖描述典型MTS(薄膜觸控開關)解剖的示意圖。

【0079】 第2圖的(a)至(f)分別描述石墨烯等級A-D、石墨及碳黑的拉曼光譜(Raman spectra)。

【0080】 第3圖的(a)至(f)分別描述石墨烯等級A-D、石墨及碳黑的粉末X射線衍射(PXRD)圖案。

【0081】 第4圖的(a)-(f)分別描述石墨烯等級A-D、石墨及碳黑的場發射掃描電子顯微鏡(FESEM)影像。

【0082】 第5(a)圖描述在可撓性PET基材上根據實例3製備的石墨烯油墨的網版印刷和熱固化線圖案的光學顯微圖。

【0083】 第5(b)圖描述在可撓性PET基材上根據實例4製備的印刷和熱固化的石墨烯油墨的黏合性測試結果(Scratch測試)的光學顯微圖。

【0084】 第5(c)圖描述在剛性FR4基材上的石墨烯油墨的印刷及熱固化的導電測試模式的光學顯微圖。

【0085】 第5(d)圖描述實例1的石墨烯油墨不同處理條件下的電阻與跡線長度的函數關係的變化。

【0086】 第5(e)圖描述實例1的石墨烯油墨在不同處理條件下的導電數據(長條圖)。

【0087】 第6圖的(a)描述根據實例11製備的金屬油墨之網版印刷及熱固化測試模型的光學顯微圖。

【0088】 第6圖的(b)描述實例11的熱固化金屬油墨之黏合性測試樣品(Scratch測試)。

【0089】 第6圖的(c)描述在可撓性PET基材上的實例11的熱固化金屬油墨之鉛筆硬度測試樣品。

【0090】 第7圖的(a)描述在可撓性PET基材上根據實例21製備的UV固化金屬油墨之模板印刷及UV固化測試圖樣的光學顯微圖。

【0091】 第7圖的(b)描述在FR4基材上的實例21的UV固化金屬油墨之模板印刷及UV固化導電性測試圖樣的光學顯微圖。

【0092】 第8圖的(a)至(c)描述在可撓性PET基材上添加各種類型的染料及/或顏料的實例22之介電油墨的網版印刷UV固化測試圖樣的光學顯微圖。

【0093】 第8圖的(d)描述在可撓性PET基材上的實例22的介電油墨之黏合性測試樣品的光學顯微圖。

【0094】 第8圖的(e)描述在銅測試片上印刷單層及雙層的實例22的介電油墨的施加測試電壓與測得電流的函數關係的變化。

【0095】 第9圖描述各種介電油墨組成物：(a)金屬(實例11)及石墨烯-碳(實例6)油墨、(b)金屬(實例15)及介電(實例26)油墨、(c)介電(實例22)及金屬(實例12)油墨以及(d)金屬(實例11)、石墨烯(實例3)及介電(實例22)油墨之相容性測試結果的光學顯微圖。

【實施方式】

【0096】 本發明通常涉及一種與工程化聚合物基材組合以用於製造如薄膜觸控開關的多層結構中之獨特的材料組。

【0097】 本文所使用的「一(a)」、「一(an)」及「該(the)」除非文中另行明確地表示，否則指的是包含單數及複數對象。

【0098】 本文所使用的用語「大約(About)」指的是如參數、量、持續時間等可測量值，且意於包含從特定所得值的+/-15%或更少的變異，較佳為+/-10%

或更少的變異，更佳為+/-5%或更少的變異，再更佳為+/-1%或更少的變異，以及仍更佳為+/-0.1%或更少的變異，只要這些變異適合表現在本文的描述的發明中執行。此外，應理解的是修飾語「大約(about)」所指的值本身具體揭露在本文中。

【0099】 本文所使用的空間相關的用語，例如「之下(beneath)」、「下方(below)」、「下部(lower)」、「上方(above)」、「上部(upper)」、「前(front)」、「後(back)」以及其他相似用語係用來便於描述一個元件或特徵與另一個元件或特徵的關係。進一步應理解的是，用語「前(front)」及「後(back)」並不意於限制，並且在適當的情況下可以互換。

【0100】 本文所使用的用語「包括(comprises)」及/或「包括(comprising)」係指明所述特性、整數、步驟、操作、元件及/或構件的存在，但是不排除一或更多其他特性、整數、步驟、操作、元件、構件及/或及其群組的存在或增添。

【0101】 本文所使用的用語「高相容性(high compatibility)」指的是使用根據ASTM D3359方法的黏合力測試的相容性至少3B，較佳為至少4B，更佳為5B。

【0102】 在本發明的一個實施例中一般關於包含可撓性基材、含有金屬油墨的層、含有石墨烯油墨的層以及含有介電油墨的層的多層結構。

【0103】 用於MTS製造的工程基材所欲展現以下特徵：

【0104】 1)工程基材係完全與材料組相容，提供優異的黏合力及印刷品質的特徵；

【0105】 2)基材的屏障性能藉由石墨烯材料的印刷而顯著地增強；

【0106】 3)當材料組在建議條件下印刷及固化時，工程基材維持印刷對位；

【0107】 4)用於固化介電油墨的正常UV劑量不會損害材料組的黏合性能；

【0108】 5)與材料組合併的工程基材給予增強的可撓性，即使經由180°的壓折後允許可接受的性能；以及

【0109】 6)工程基材能夠以材料組印刷並成形為具有增強可撓性及耐用性的多圓頂(polydomes)。

【0110】 本發明亦提出用於MTS製造的高性能石墨烯-碳、石墨烯、金屬及介電油墨。

【0111】 存在本文所描述之石墨烯-碳、石墨烯及金屬油墨的新穎的聚合物黏著劑具有以下優點：

【0112】 1) 設計用以增強如黏合力、可撓性、堅固性、韌性的關鍵屬性以及用於增加乾燥或固化金屬及碳互連的耐候性(環境耐受性)。這些屬性對提高MTS裝置的性能和延長使用壽命極為重要。

【0113】 2) 在大程度上決定油墨的流變性，其進而影響印刷屬性。這些聚合物黏著劑的特性可被調整以達到所需的精細或複雜印刷。

【0114】 3) 決定最終結構與如濕氣、腐蝕性氣體及化學物質的環境條件的交互作用。

【0115】 4) 設計用以提供與包含但不侷限於聚酯和聚碳酸酯基材的聚合物基材的高相容性，其對於MTS製造為關鍵需求。

【0116】 5) 存在於新穎聚合物黏著劑的導電聚合物成分可進一步改善金屬、碳及石墨烯互連的導電特性，特別是在其他形式的機械壓力下的伸拉或放置。

【0117】 6) 決定導電油墨與介電油墨及基材的相容性及黏合力。

【0118】 使用用於MTS 製造的石墨烯-碳及石墨烯油墨包括以下優點：

【0119】 1) 石墨烯增強碳互連的機械特性，其改善MTS的堅固性，使其更適合用於機械壓力的條件下。

【0120】 2) 石墨烯增強碳互連的氣體及濕氣屏障特性，因此對之下的導電互連提供優異的耐腐蝕性。

【0121】 3) 石墨烯加強聚合物黏著劑，其增強了碳互連的整體穩定性、可撓性、拉伸性、儲存模數、楊氏模數及熱膨脹係數(CTE)。

【0122】 4) 石墨烯的屏障特性特別有利於避免金屬互連層的電遷移。

【0123】 5) 石墨烯的獨特的機械、可撓及屏障特性的組合係對製備可撓、機械堅固、耐磨及耐腐蝕的碳層非常有益，因而增強MTS的使用壽命。

【0124】 藉由使用石墨烯的混合物及/或藉由添加如碳黑、石墨片以及連同石墨烯的碳奈米管的其他石墨形式最適用於許多最終應用及產品。

【0125】 可藉由優化銀粒子的尺寸及形狀分布來設計展現高導電性的銀油墨。此外，亦使用混合的奈米級銀顆粒或有機銀化合物。

【0126】 使用低價導電填料粒子的其中一個關鍵優勢為可持續降低導電油墨的成本，特別是當需要適度的導電率時。

【0127】 石墨烯在金屬油墨中使用的關鍵優點如下：

【0128】 1) 利用石墨烯的導電特性降低金屬油墨的成本，特別是當需要適度的導電率與較高的銀電遷移穩定性時。

【0129】 2) 利用石墨烯的機械特性增強金屬油墨的機械特性，其改善MTS的堅固性並使其能夠在高機械壓力的情況下操作。

【0130】 3) 利用石墨烯的溼氣屏障特性增強耐腐蝕性及降低金屬互連的電遷移。

【0131】 4)此外，石墨烯加強聚合物黏著劑，其增強了金屬互連的整體穩定性、可撓性、拉伸性、韌性、儲存模數、楊氏模數及熱膨脹係數(CTE)。

【0132】 5) 石墨烯的組合之獨特的機械、可撓及屏障特性係對生產可撓、機械堅固、耐磨及耐腐蝕的金屬層非常有益，因而增強MTS的使用壽命。

【0133】 在一個實施例中，本發明一般關於藉由審慎地選擇不同功能樹脂的適當組合並最佳化其反應性來改善固化聚合物基質的功能性。

【0134】 這種獨特的介電聚合物組成物的優點包含具有一定伸拉程度的優異的可撓性、其他油墨材料(銀及石墨烯)與基材之優異的黏合力及相容性及優異的氣候/環境耐受性(濕氣、氣體及化學耐性)以及優異的介電特性。

【0135】 本文所描述的介電油墨的聚合物組成物在黏度合適時可被用來噴塗或噴墨印刷，且亦可被用於提供MTS、感應器、生物感應器或其他電子裝置的共形塗佈(conformal coating)或封裝。

【0136】 在介電油墨中使用石墨烯及2D氮化硼片的關鍵優點如下：

【0137】 1) 利用石墨烯及2D氮化硼片的機械特性增強介電油墨的機械特性，其改善MTS的堅固性並使其能夠在高機械壓力的情況下操作。

【0138】 2) 利用石墨烯2D氮化硼片的溼氣屏障特性增強介電的封裝特性。此功能對於增強耐腐蝕性及降低金屬互連的電遷移特別重要。

【0139】 3) 此外，石墨烯2D氮化硼片加強介電聚合物基質，其增強MTS裝置的整體穩定性。此改善介電聚合物基質的可撓性、拉伸性、韌性、儲存模數、楊氏模數及熱膨脹係數(CTE)。

【0140】 4) 石墨烯及2D氮化硼片的組合之獨特的機械、可撓及屏障特性係對生產可撓、機械堅固、耐磨及耐腐蝕的介電聚合物基質非常有益，因而增強MTS的使用壽命。

【0141】 本文中所描述之聚合物基材的一些關鍵屬性如下：

【0142】 1) 晶狀雙軸向導向的聚對苯二甲酸乙二酯 (PET)；

【0143】 2) 相較於聚碳酸酯(PC) 抗拉強度高，在MTS應用中實現長壽命；

【0144】 3)PET為足以允許多圓頂的壓紋的延展性以具有好的觸覺反應及耐久性；

【0145】 4) 特別適合於電路尾部之優異的抗撕裂性；

【0146】 5) 抗碎裂性；

【0147】 6)優異的化學耐受性-可被用於嚴苛的環境；

【0148】 7) 熱穩定性-油墨熱固化後的低收縮性給予優異的印刷對位；

【0149】 8) 可取得於各種等級-透明、白色、半透明-其給予不同處理特性；

【0150】 9)用於良好印刷對位的優異鋪平特性(lay flat properties)；

【0151】 (10)良好水平的剛性(stiffness)/剛度(rigidity)，其中規格給予材料良好的加工特性；

【0152】 11)可被準確且乾淨地剪切；

【0153】 12) 介電特性及表面電阻率表示PET係為良好的電絕緣體，非常適於電路應用；

【0154】 13)良好的溼氣屏障特性；

【0155】 14) 表面可接受導電及介電油墨，具有良好的黏合力；

【0156】 15) 表面能量係相容於現有油墨技術及第三方黏著劑；

【0157】 16) 在廣泛的環境條件下表現穩定；以及17) 重量輕、低廢棄率、低成本、可撓性電路基材。

【0158】 本文所描述的石墨烯、石墨烯-碳及金屬油墨配方的關鍵態樣之一為本文所描述之獨特聚合物黏著劑的用途，其主要為這些油墨的高可撓性、堅韌及堅固的原因。

【0159】 本發明之另一關鍵態樣為將石墨烯使用於調配石墨烯、石墨烯-碳及金屬 油墨、石墨烯片係為具有如可撓性、韌性、高楊氏模數之各種獨特特性之組合的導電及導熱的新穎2D材料，並提供對抗濕氣、氣體及化學物之優異的屏障特性。石墨烯的組合之獨特的機械、可撓及屏障特性係對製備可撓、機械堅固、耐磨及耐腐蝕的碳層非常有益，因而增強MTS的使用壽命。此外，石墨烯與金屬油墨的合併能夠發展具有適當導電率之高性能、低成本的金屬油墨。

【0160】石墨烯的不同等級與如石墨及碳黑的其他碳材料之最佳化組成物可被用來調配高性能的石墨烯油墨。相似地，導電金屬填料的顆粒尺寸分布及組成對於平衡金屬油墨的導電率、成本、機械特性及腐蝕穩定性也相當重要。

【0161】本發明的另一關鍵態樣為介電油墨配方的獨特聚合物組成物。這些固化的聚合物基質具有優異的介電特性及高可撓性及適當的伸縮性，具有與其他油墨材料(例如銀及石墨烯)及基材的優異黏合力及相容性，並具有優異的氣候耐受性(濕氣、氣體及化學物)。

【0162】在一實施例中，本文所描述之獨特聚合物黏著劑存在於石墨烯、石墨烯-碳及金屬油墨。聚合物黏著劑為聚合物樹脂之許多混合物之一的獨特組合，其對配方提供具體特徵。此獨特聚合物黏著劑可為一種或多種熱塑性樹脂，其包含一種或多種鹵素基團(例如氯及氟)且為均聚物(homo-polymers)或共聚物(co-polymers)，其帶有酯(ester)或硫醇(thiol)或腈(nitrile)或酸或苯氧基(phenoxy)或羥基(hydroxyl)或胺或醯胺或丙烯酸酯官能基團；以及單獨包含或與其他熱塑性樹脂組合且可另外含有與其它一種或多種混合物之熱固性網狀成形樹脂(thermoset network forming resins)以及一種或多種混合物的導電聚合物。

【0163】在一實施例中，此聚合物黏著劑系統包含熱塑性樹脂的均聚物或共聚物(25–100 wt %)以及聚酯樹脂(1–50 wt %)及/或苯氧基樹脂(1–20 wt %)及/或熱固性網狀成形樹脂的混合物(1–50 wt %)。例如，熱塑性樹脂可為聚(偏二氯乙烯)(poly(vinylidene chloride))、(偏二氯乙烯-丙烯腈)共聚物(poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile))、(偏二氯乙烯-丙烯酸甲酯)共聚物(poly(vinylidene chloride-co-methyl acrylate))、(丙烯腈-偏二氯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物(poly(acrylonitrile-co-vinylidene chloride-co-methyl methacrylate))或前述的一種或多種組合。

【0164】這些熱塑性樹脂可被單獨使用或與其他熱塑性樹脂合併使用，其包含帶有酯類或腈或酸或苯氧基或羥基或丙烯酸酯官能基團的乙烯共聚物；或可包含聚酯類或聚丙烯酸酯(polyacrylate)或聚氨酯(polyurethane)或聚醚(polyether)或聚醯胺(polyamide)骨架的苯氧基樹脂(phenoxy resins)；或帶有多元醇類(polyols)或羥基類或胺類或羧酸或醯胺類或脂肪族鏈的聚酯樹脂(polyester resins)；或帶有多元醇類或羥基類或胺類或羧酸類或醯胺類或脂肪族鏈的聚丙烯酸酯樹脂(polyacrylate resins)；或帶有多元醇類或羥基類或胺類或羧酸類或醯胺類或脂肪族鏈的聚氨酯樹脂(polyurethane resins)；或帶有多元醇類或羥基類或胺類或羧酸類或醯胺類或脂肪族鏈的聚醯亞胺樹脂；丙烯酸系樹脂，如聚丙烯腈(polyacrylonitrile，PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate，PMMA)、聚丁基丙烯酸甲酯(polybutyl methacrylate，PBMA)；鹵代聚合物(halopolymers)，如聚四氟乙烯(polytetrafluorethylene，PTFE)、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride，PVDF)、聚氯乙烯(polyvinyl chloride，PVC)、聚偏二氯乙烯(polyvinylidene chloride，PVDC)；脂肪族聚醯胺(aliphatic polyamides，PA)，如尼龍6(Nylon 6)；芳香族聚醯胺，如芳聚醯胺類(aramides)、聚(間-苯二甲醯間苯二胺)(poly(m-phenyleneisophtalamide))、聚(對-苯二甲醯對苯二胺)(poly(p-phenyleneterephtalamide))；聚酯類，如聚對苯二甲酸丁二酯(polybutylene terephthalate，PBT)、聚碳酸酯(PC)、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚乙酸乙烯酯(polyvinyl acetate，PVAc)；聚乙烯，如低密度聚乙烯(low-density polyethylene，LDPE)、高密度聚乙烯(high-density polyethylene，HDPE)、乙烯-乙酸乙烯酯(ethylene vinyl acetate，EVA)及乙烯-乙烯醇(ethylene vinyl alcohol，EVOH)；苯乙烯衍生物(styrene derivatives)，如聚苯乙烯(polystyrene，PS)、丙烯腈-丁

二烯-苯乙烯三元共聚物(acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer，ABS)、苯乙烯-丙烯腈共聚物(styrene-acrylonitrile copolymer)、聚甲醛(polyoxymethylene，POM)及共聚物類、聚苯醚(polyphenylene ether，PPE)、聚苯硫醚(polyphenylene sulphide，PPS)、聚丙烯(polypropylene，PP)、聚乙烯醇(polyvinyl alcohol，PVOH)、聚氯乙烯(PVC)及如TPU(聚氨酯(polyurethanes))的熱塑性彈性體(thermoplastic elastomers)。

【0165】酯、腈及丙烯酸酯基團的合適的乙烯共聚物或三元共聚物之實例包含乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(ethylene-ethyl acrylate copolymer，EEA)、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(ethylene-methyl methacrylate copolymer，EMMA)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(ethylene-vinyl acetate copolymer，EVA)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(ethylene vinyl acetate copolymer，ELVAX可取得自Dupont™)、乙烯-甲基丙烯酸共聚物(ethylene-methacrylic acid copolymer)及Elvaloy®樹脂(可取得自Dupont™)。

【0166】苯氧基樹脂較佳為含有聚酯或聚丙烯酸酯或聚氨酯化合物的熱塑性雙酚-A基聚醚。含有聚酯或聚丙烯酸酯或聚氨酯的合適的苯氧基樹脂包含可取得商品名為LEN-HB、PKHW-35、PKHA及PKHS-40的苯氧基樹脂(所有皆可取得自InChem Corporation)。

【0167】熱固性網狀成形樹脂可包含聚酯或聚丙烯酸酯或聚氨酯骨架。環氧(epoxy)與如胺、酸、酸酐的硬化劑的反應、酸或其衍生物與胺的反應、酸或其衍生物與醇的反應、具有丙烯基(allyl)、乙烯基(vinyl)、甲基丙烯酸(methacrylate)、甲基丙烯醯胺(methacrylamides)官能基團的碳-碳多重鍵(multiple carbon-carbon bond)的反應、羥基和異氰酸酯的反應可形成三維熱固性

樹脂網狀。熱固性樹脂網狀的生產係被分類為聚醚、聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚酯或聚醯胺。

【0168】導電聚合物的實例包含但不侷限於聚乙炔(polyacetylene)、聚吡咯(polypyrrole)、聚噻吩(polythiophene)、聚伸苯(polyphenylene)、聚乙炔、聚(對-伸苯[伸]乙烯)(poly(p-phenylene vinylene))、聚苯胺(polyaniline)及其衍生物。

【0169】有機溶劑類石墨烯-碳及石墨烯油墨載體可包含有機溶劑、本文所描述的獨特聚合物黏著劑、其他聚合物黏著劑、界面活性劑、流變改質劑(rheology modifier)、功能性添加劑以及抗氧化劑。

【0170】水性石墨烯-碳及石墨烯油墨載體可包含水、本文所描述的獨特聚合物黏著劑、其他聚合物黏著劑、界面活性劑、流變改質劑、功能性添加劑以及抗氧化劑。

【0171】溶劑的各種形式可被單獨或與各種組成物混合使用。溶劑的實例包含但不侷限於N-甲基吡咯酮(N-methyl pyrrolidone)、N,N-二甲基甲醯胺(N,N-dimethyl formamide)、二氫左旋葡萄糖酮(dihydrolevoglucosenone)(Cyrene®)、環己酮(cyclohexanone)；二元醇類(diols)，如乙二醇(ethylene glycol)、丙二醇(propylene glycol)、二丙烯甘醇(dipropylene glycol)、1,3-丁二醇(1,3-butane diol)、2,5-二甲基-2,5-己二醇(2,5-dimethyl-2,5-hexane diol)；乙二醇醚類，如乙二醇單丁基醚(ethylene glycol monobutyl ether)、二乙二醇單正丁醚(diethylene glycol mono-n-butyl ether)、丙二醇正丙醚(propylene glycol n-propyl ether)、萜品醇(terpineol)、二甘醇丁醚醋酸酯(butyl carbitol acetate)、乙二醇醚乙酸酯(glycol ether acetates)、卡必醇乙酸酯(carbitol acetate)、碳酸丙烯酯(propylene carbonate)及前述的一種或多種組合。

【0172】對於水性石墨烯油墨而言，可專門使用水或作為主要的溶劑介質。所使用的水較佳不含有任何帶電離子及雜質，且被稱為D.M.水、D.I.水、奈米純水(Nano-pure water)、超純水(Millipore water)或Mili-Q水。

【0173】獨特的聚合物黏著劑或其他聚合物黏著劑可被單獨或作為混合物使用。不同的聚合物成分可為本文所描述的任何聚合物黏著劑材料。

【0174】界面活性劑可包含離子或非離子界面活性劑。非限制性的實例包含可取得的商品名SPAN® 80 (取得自Sigma-Aldrich)、SPAN® 20 (取得自Sigma-Aldrich)、Tween® 80 (取得自Sigma-Aldrich)、Triton™ X-100 (取得自Sigma-Aldrich)、脫水山梨醇(Sorbitan)、IGEPAL® CA-630 (取得自Sigma-Aldrich)、Nonidet P-40(取得自Sigma-Aldrich)、鯨臘醇(Cetyl alcohol)、Capstone® FS-3100(取得自Chemours™)、Masurf® FS-2800(取得自Pilot Chemical)、Masurf® FS-2900(取得自Pilot Chemical)、Masurf® FS-230(取得自Pilot Chemical)及Capstone® FS-30 (取得自 Chemours™)的界面活性劑。

【0175】流變改質劑為控制配方之流變學特性的有機或無機添加劑。這些可被單獨或混合使用。合適的流變改質劑的實施例包含但不侷限於商品名THIXCIN® R(取得自Elementis Specialties)、Crayvallac® Super(取得自Everchem Specialty Chemicals)、Brij® 35、Brij® 58、Brij® L4、Brij® O20、Brij® S100、Brij® 93、Brij® C10、Brij® O10、Brij® L23、Brij® O10、Brij® S10及Brij® S20(以上皆取得自 Sigma-Aldrich)所取得的流變改質劑。

【0176】功能性添加劑可被單獨或在混合物中使用，且有機分子、聚合物、界面活性劑或無機材料可特別用以改善配方的功能性特性，例如，用以改善濕潤性或表面處理。

【0177】 可作為石墨烯片形式的石墨烯樣品可取得自許多供應商但不侷限於XG Sciences、Angstron materials、United-nanotech、Thomas Swan、Abalonyx、Graphenea、 Sigma-Aldrich及United Nanotech。此外，石墨烯片可藉由石墨片及石墨板的液相剝離法(liquid phase exfoliation)(改良的Hummers法)、高剪切混合法(high-shear mixing)及電化學剝離法(electrochemical exfoliation)製備。

【0178】 可為石墨片的形式的石墨可取得自Graphite India、Birla、Alfa-aesar、Timrex、Sigma-Aldrich、Asbury Graphite Mill Inc.及Superior Graphite Corp。

【0179】 碳黑可取得自Cabot Corp.、Asbury Graphite Mill Inc.、Birla及ENSACO®。

【0180】 用於金屬油墨的有機油墨載體可包含本文所描述的獨特的聚合物黏著劑、溶劑、界面活性劑、流變改質劑及可選擇性的一種或多種抗氧化劑及/或熱起始劑(thermal initiator)及UV起始劑。

【0181】 有機溶劑可為一種或多種本文所描述的溶劑

【0182】 本文所描述之獨特的聚合物黏著劑可被單獨或與本文所描述的樹脂混合使用。

【0183】 界面活性劑可被單獨或與本文所描述的界面活性劑混合使用。

【0184】 流變改質劑可被單獨或與本文所描述的流變改質劑混合使用。

【0185】 功能性添加劑可被單獨或混合使用且其為本文所描述的有機分子、聚合物、界面活性劑或無機材料，特別是用以改善配方的功能性

特性，例如改善濕潤性或表面處理。這些功能性添加劑可以抗氧化劑、抑制劑、熱起始劑或UV固化起始劑存在。

【0186】 金屬填料可從如Sigma-Aldrich、Alfa-Aesar、Dowa、Ferro及CuLox的商業來源取得。

【0187】 有機銀化合物可包含一種或多種短鏈或長鏈羧酸(C = 1至30)，例如包含硬脂酸銀(silver stearate)、軟脂酸銀(silver palmitate)、油酸銀(silver oleate)、月桂酸銀(silver laurate)、新癸酸銀(silver neodecanoate)、癸酸銀(silver decanoate)、辛酸銀(silver octanoate)、己酸銀(silver hexanoate)、乳酸銀(silver lactate)、草酸銀(silver oxalate)、檸檬酸銀(silver citrate)、醋酸銀(silver acetate)及琥珀酸銀(silver succinate)。

【0188】 介電油墨可包含交聯性單體(cross-linkable monomer)、二聚體、三聚體、四聚體、五聚體或六聚體及具有環氧、聚氨酯、聚酯、聚醚及丙烯酸骨架的低聚物、溶劑、功能性添加劑、抗氧化劑及抑制劑、著色劑、染料及顏料、UV固化起始劑、熱固化起始劑及有機-無機填料的不同組合。

【0189】 碳-碳熱塑性樹脂較佳包含具有丙烯基或乙烯基或甲基丙烯酸、甲基丙烯醯胺、N-乙烯基內醯胺(N-vinyl lactam)、N-乙烯醯胺(N-vinyl amide)、具有如酯、鹵化物、羥基、胺、硫醇、酸、酯及醯胺官能基的不飽和烴類碳-碳多重鍵。非限制性的實例包含但不侷限於N,N-二甲基丙烯醯胺(N,N-dimethylacrylamide)、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺(N,N-dimethylmethacrylamide)、N-羥乙基丙烯醯胺(N-hydroxyethyl acrylamide)、N-乙烯基吡咯烷酮(N-vinyl-pyrrolidone)、N-乙烯基吡咯(N-vinylpyrrole)、N-乙烯基琥珀醯亞胺(N-vinyl succinimide)、烷基乙烯

基醚(alkyl vinyl ethers)、2-丙烯醯胺基乙醇酸(2-acrylamido glycolic acid)、2-羥基乙基甲基丙烯酸酯(2-hydroxyethyl methacrylate，HEMA)、羥基丙基甲基丙烯酸酯(hydroxypropyl methacrylate)、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯(dimethylaminoethyl methacrylate)、甲基丙烯酸甘油酯(glycerol methacrylate)、丙烯酸2-乙基己酯(2-ethyl hexyl acrylate)、丙烯酸丁酯(butyl acrylate)、異辛基丙烯酸酯(isooctyl acrylate)、甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate)、丙烯酸十二酯(lauryl acrylate)、丙烯酸十二烷基酯(dodecyl acrylate)、丙烯酸四氫呋喃甲酯(tetrahydrofurfuryl acrylate)、二對苯酚-A乙氧基二甲基丙烯酸(bisphenol A-ethoxylate dimethacrylate)、丙烯酸丁酯(butyl acrylate)、丙烯酸(acrylic acid)、乙酸乙烯酯(vinyl acetate)、丙烯醇(allyl alcohol)、丙烯酸(acrylic acid)、甲基丙烯酸(methacrylic acid)、乙酸乙烯酯(vinyl acetate)、甲基丙烯酸環氧丙酯(glycidyl methacrylate)、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(trimethylolpropane triacrylate)、丙烯酸異冰片酯(isobornyl acrylate)、聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯(poly(ethylene glycol) methacrylate)、甲基丙烯酸2-(二乙基胺)乙酯(2-(diethylamino)ethyl methacrylate)、2-(二乙胺基)丙烯酸乙酯(2-(diethylamino)ethyl acrylate)、N-乙烯己內醯胺(N-vinyl caprolactum)、N-乙烯基甲醯胺(N-vinylformamide)、N-乙烯基乙醯胺(N-vinyl acetamide)、N-乙烯基咪唑(N-vinyl imidazole)、2-丙烯醯胺基羥基乙酸(2-acrylamidoglycolic acid)、甲基丙烯酸胺丙酯(aminopropyl methacrylate)、3-三(三甲基甲矽烷氧基)甲矽烷基丙基甲基丙烯酸酯(3-tris(trimethylsiloxy)silylpropylmethacrylate，TRIS)及雙–(三甲基甲矽烷氧基)甲基甲矽烷基丙基甲基丙烯酸酯(bis-(trimethylsiloxy)methylsilylpropyl methacrylate)。

【0190】聚氨酯樹脂包含氫基封端之多元醇(hydroxy terminated polyol)、氫基封端之聚(環氧乙烷)(hydroxy terminated poly(ethylene oxide))、氫基封端之聚(二甲基矽氧烷)(hydroxy terminated poly(dimethylsiloxane))及三羥甲基丙烷乙氧基化物(trimethylolpropane ethoxylate)與甲基苄基異氰酸酯(methylbenzyl isocyanate)、(三甲基甲矽烷基)異氰酸酯((trimethylsilyl) isocyanate)、1-萘基異氰酸酯(1-naphthyl isocyanate)、3-(三乙氧基甲矽烷基)丙基異氰酸酯(3-(triethoxysilyl) propyl isocyanate)、苯基異氰酸酯(phenyl isocyanate)、丙烯基異氰酸酯(allyl isocynate)、異氰酸丁酯(butyl isocyanate)、異氰酸己酯(hexyl isocyanate)、環己基異氰酸酯(cyclohexyl isocyanate)、異氰呋喃甲酯(furfuryl isocyanate)、異佛爾酮二異氰酸酯(isophorone diisocyanate)、六亞甲基二異氰酸酯(hexamethylene diisocyanate)、間伸茬基二異氰酸酯(m-xylylene diisocyanate)、1,4-伸環己基二異氰酸酯(1,4-cyclohexylene diisocyanate)、聚(丙二醇)(poly(propylene glycol))及甲伸苯基-2,4-二異氰酸酯(tolylene 2,4-di-isocyanate)的反應產物。

【0191】亦可使用環氧樹脂(epoxy resin)且環氧成分的實例包含但不侷限於雙酚A環氧樹脂(bisphenol-A epoxy)、4-乙烯基-1-環己烯-1,2-環氧化物(4-vinyl-1-cyclohexene 1,2-epoxide)、3,4-環氧環己基甲基-3',4'-環氧環己烯羧酸酯(3,4-epxoy cyclohexyl mehyl-3',4'-epoxy cyclohexene carboxylate)、1,4-丁二醇二縮水甘油醚(1,4-butanediol diglycidyl ether)、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚(trimethylolpropane triglycidyl ether)、三縮水甘油基異氰脲酸酯(triglycidyl isocyanurate)、環氧基矽氧烷(epoxy siloxane)、環氧基矽烷(epoxy silane)及酚醛清漆環氧樹脂(phenol novolac epoxy)。硬化劑可為如丁基胺(butyl amine)、N,N-

二乙基胺基乙醇(N,N-diethyl amino ethanol)或乙醇胺(amino ethanol)的胺(amine)，如油酸(oleic acid)、己二酸(adipic acid)或戊二酸(glutaric acid)的酸或如琥珀[酸]酐(succinic anhydrides)、鄰苯二甲酸酐(phthalic anhydrides)及順丁烯二[酸]酐(maleic anhydride)的酸酐(anhydrides)。

【0192】 亦可使用環氧丙烯酸鹽(epoxy acrylates)。甲基丙烯酸酯係藉由1,4-丁二醇二縮水甘油醚、雙酚A環氧樹脂、4-乙烯基-1-環己烯-1,2-環氧化物(4-vinyl-1-cyclohexene 1,2-epoxide)、3,4-環氧環己基甲基-3',4'-環氧環己烯羧酸酯、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚、三縮水甘油基異氰脲酸酯、環氧基矽氧烷、環氧基矽烷、酚醛清漆環氧樹脂與甲基丙烯酸的開環反應而生產。

【0193】 亦可使用如氨基甲酸酯丙烯酸酯(urethane acrylates)、甲基丙烯酸甲酯封端的聚氨酯(methacrylate terminated polyurethane)及甲基丙烯酸羥乙酯修飾之異氰酸酯(modified isocynate with hydroxy ethyl methacrylate)的聚氨基甲酸酯丙烯酸酯(polyurethane acrylates)。

【0194】 亦可使用如新戊四醇三丙烯酸酯(pentaerythritol acrylate)、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯及甲基丙烯酸單醣(methacrylated mono saccharides)、聚酯丙烯酸酯(polyester acrylates)所修飾的脂肪酸。

【0195】 亦可使用如聚(乙二醇)甲醚酯丙烯酸酯(poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate)、聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯(poly(ethylene glycol) methacrylate)、聚(乙二醇)二甲基丙烯酸酯(poly(ethylene glycol) dimethacrylate)的聚醚丙烯酸酯(polyether acrylates)。

【0196】 單體丙烯酸酯的非限制性實例包含但不侷限於甲基丙烯酸(methacrylic acid)、3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基甲基丙烯酸酯(3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate)、丙烯酸異冰片酯(isoborynyl

acrylate)、丙烯酸四氫呋喃酯(tetrahydrofufuryl acrylate)、聚(乙二醇)甲醚酯丙烯酸酯、羥基丙基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯(dimethylaminoethyl methacrylate)、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸丁酯、異辛基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸十二烷基酯及丙烯酸四氫呋喃甲酯。

【0197】 二聚丙烯酸酯的非限制性實例包含如聚(乙二醇)二甲基丙烯酸酯、1,6-雙(丙烯醯氧基)己烷(1,6-bis(acryloyloxy)hexane)、二對苯酚-A乙氧基二甲基丙烯酸及新戊二醇二丙烯酸酯1,3-丁二醇二丙烯酸酯(neopentyl glycol diacrylate 1,3-butanediol diacrylate)的二聚甲基丙烯酸酯。

【0198】 三聚丙烯酸酯的非限制性實例包含如三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、新戊四醇三丙烯酸酯(pentaerythritol triacrylate)及1,3,5-三丙烯醯基六氫-1,3,5-三[口井](1,3,5-triacryloylhexahydro-1,3,5-triazine)的三聚甲基丙烯酸酯。

【0199】 四聚丙烯酸酯的非限制性實例包含如新戊四醇四丙烯酸酯(pentaerythritol tetracrylate)及二(三甲基醇丙烷)四丙烯酸酯(di(trimethylolpropane) tetraacrylate)。

【0200】 五或六聚丙烯酸酯的非限制性實例包含二新戊四醇五丙烯酸酯(dipentaerythritol penta-acrylate)及二新戊四醇六丙烯酸酯(Dipentaerythritol hexa-acrylate)。

【0201】 合適的溶劑包含醇類(alcohols)、乙二醇醚(glycol ethers)、乙二醇酯(glycol esters)、酮類(ketones)、酯(esters)及烴類(hydrocarbons)。溶劑的非限制性實例包含例如甲醇(methanol)、乙醇(ethanol)、2-丙醇(2-propanol)、苯甲醇(benzyl alcohol)、乙二醇(ethylene

glycol)、乙二醇甲醚(ethylene glycol methyl ether)、丁基卡必醇(butyl carbitol)、丁賽路蘇(butyl cellosolve)、庚烷(heptane)、已烷(hexane)、環已烷(cyclohexane)、苯(benzene)、二甲苯(xylene)、二氫左旋葡萄糖酮、二元酯(dibasic ester)、異佛爾酮(isophorone)、C11-酮(C11-ketone)及甲苯(toluene)。這些溶劑可被單獨或互相組合使用。

【0202】 功能性添加劑為可改善配方的流變學或其他功能特性的添加劑，如從配方中移除泡沫的消泡劑、在研究中從系統移除黏性的去黏劑(de-tackifiers)、助滑添加劑(slip additives)、抗流動劑(anti-sag agent)等。此外，如調平劑(leveling agents)、表面活性劑(surface-active agents)、表面張力減低劑(surface tension reducing agents)及消光劑(matting agent)的添加劑可被加入組成物中以提供性能及製程優勢。非限制性的實例包含BYK-UV 3500、BYK-UV 3505、BYK-077、BYK-UV 3530 (所有皆可取得自BYK)、Capstone® FS-34(可取得自Chemours™)、Capstone® FS-3100(可取得自Chemours™)、Modaflow® 2100(可取得自Allnex)、Omnistab® LS 292(可取得自IGM resins)、Omnivad®-1116(可取得自IGM Resins)及Additol® LED 01(可取得自Allnex)。其他功能性添加劑的實例包含含有如纖維素纖維、木粉及纖維的天然聚合物、澱粉及如聚醯胺(polyamide)、聚酯(polyester)及醯胺(aramid)的合成聚合物的有機填料。

【0203】 抗氧化劑及抑制劑的非限制性實例包含2,6-二三級丁基-4-甲苯酚(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol)、2,6-二三級丁基-對甲酚(2,6-di-tert-butyl-p-cresol)、丁基羥基甲苯(butylhydroxytoluene)、3,5-二-三級-4-丁基羥基甲苯(3,5-di-tert-4-butylhydroxytoluene)、Omnistab® IC(可取得自IGM resins)、Omnistab® IN 515(可取得自IGM

resins)、Omnistab® IN 516(可取得自 IGM resins)、氫醌(hydroquinone)及酚噻[口井](phenothiazine)。

【0204】著色劑、染料及顏料的非限制性實例包含蒽醌染料(anthraquinone dyes)、偶氮染料(azo dyes)、吖啶染料(acridine dyes)、花青染料(cyanine dyes)、重氮染料(diazonium dyes)、硝基染料(nitro dyes)、亞硝基染料(nitroso dyes)、苯醌染料(quinone dyes)、二苯并哌喃染料(xanthene dyes)、芴染料(fluorene dyes)及蔷薇紅染料(rhodamine dyes)。

【0205】UV固化起始劑：可在商業上取得各種合適的光起始劑包含Irgacure® 184 (1-羥基-環己基-苯基-甲酮(1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone))、Irgacure® 819(雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦(bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide))、Irgacure® 1850(雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基-氧化膦(bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentyl-phosphine oxide)與1-羥基-環己基-苯基-甲酮的50/50混合物)、Darocur® MBF(苯乙醛酸甲酯(pheny glyoxylic acid methyl ester))及Darocur® 4265(二苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-氧化膦(diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide)與2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮(2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one)的50/50混合物，氧化膦的混合物)、Irgacure® 2022(Irgacure® 819(氧化膦、苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)(phenyl bis(2,4,6-trimethyl benzoyl))(20 wt %)與Darocur® 1173(2-羥基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone))(80 wt %))與2-羥基-2-甲基

-1-苯基丙-1-酮的混合物)、Irgacure® 1700(雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基-氧化膦與2-羥基-2-甲基-1-苯丙-1-酮(2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one)的25/75混合物)、Irgacure® 907(2-甲基-1[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉代丙-1-酮(2-methyl-1[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholonopropan-1-one))且可被單獨或組合使用。

【0206】亦可使用熱固化起始劑，且合適的非限制性實例包含偶氮雙異丁腈(azobisisobutyronitrile，AIBN)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)(2,2′-azobis(2-methylbutyronitrile))、2,2'-偶氮二(2-甲基丙脒)二鹽酸鹽(2,2′-azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride)、雙異苯丙基過氧化物(dicumyl peroxide)、過氧化苯甲醯(benzoyl peroxide)及過氧化三級丁基(tert-butyl peroxide)。

【0207】填料包含無機填料石墨烯及2D氮化硼片，其可被單獨或組合使用。非限制性的實例包含雲母(mica)、二氧化矽(silica)、滑石(talc)、氧化鋁(alumina)、鋇(barium)、鈦酸鹽(titanate)、石墨烯(graphene)、氮化硼(boron nitride)以及前述之一種或多種組合。

【0208】在本文所述的實例中使用以下油墨印刷和測試程序：

【0209】1) 油墨加工：油墨配方的成分使用高剪切混合器(high shear mixer)或超音波處理(ultra-sonication)或經由探針式超音波振盪(probe sonication)或藉由其他相關機械混合技術混合在一起。此外，該混合物藉由使用三輥研磨機研磨幾分鐘將混合物均質化。

【0210】2)油墨特徵：油墨配方的黏度使用Brookfield Cone及Plate Viscometer，model HB DV-III Ultra with CP51 spindle測量。所有黏度

測量在25.1°C 5 rpm下進行。溫度使用Brookfield TC-502數位溫度控制器控制。

【0211】 3) 油墨印刷：油墨配方藉由對應調整其黏度及流變學來進行印刷、噴塗、配給及噴射測試。使用聚酯、不銹鋼和具有不同尺寸的尼龍網將配製的油墨網版印刷於各種測試圖案。此外，使用不銹鋼模板模板印刷不同的測試圖案。商業上地，網版及網板列印機(例如DEK列印機、ATMA列印機)一般用來執行印刷實驗。印刷過程中的印刷特徵、印刷重複性和油墨穩定性優異且滿足MTS製造的特定要求。各種這些油墨配方分別使用ASI Prism Ultra Coat 300及PiXDRO Inkjet Printer測試其噴塗及油墨噴射，並顯示在各種基材上優異的印刷特徵。

【0212】 4) 油墨乾燥程序：將印刷的油墨60-250℃下在箱式烘箱中在空氣氣氛下固化或乾燥1-90分鐘。用光學顯微鏡或螺旋規測量固化或乾燥的印刷特徵的厚度。

【0213】 5) 黏合力測試程序：使用如ASTM D3359中所述的十字網格膠帶測試法(cross hatch tape test)，在各種PET基材上測試印刷和固化或乾燥的油墨的黏合力。根據ASTM D3359方法，黏合力的評比給出0B至5B，其中0B表示無黏合力，而5B表示優異的黏合力。

【0214】 6) 鉛筆硬度測試：為了測定乾燥或固化油墨材料對在表面上的刮痕影響的耐受性，執行ASTM D 3363中所描述的鉛筆硬度測試。

【0215】 7) 可撓性測試：印刷及固化或乾燥油墨的可撓性係藉由ASTM 1683中所描述的將測試印刷品的墨水面朝繞線棒(Meyer bar)摺疊進行測試。亦進行了摺痕測試(Crease testing)。

【0216】 8) RCA磨損測試：印刷及固化或乾燥油墨的RCA磨損測試如ASTM F2357中所描述的來執行，使用Norman Tool Inc.的RCA磨損磨

耗測試機(RCA Abrasion Wear Tester)測定在薄膜開關上的油墨和塗層的耐磨性。

【0217】 9) 電阻率測量程序：印刷及固化或乾燥油墨的表面電阻(Surface resistance)係使用Fluke多用表(Fluke multimeter)藉由施加電流通過印刷的金屬、石墨烯及石墨烯 - 碳油墨的已知區域來測量。表面電阻係轉變成導電率，其與電阻成反比。電阻越低，電導率越高，反之亦然。

【0218】 10) 介電測量程序：固化的介電油墨的介電擊穿電壓係藉由施加電壓通過已知厚度的印刷油墨並測量電流的相應變化來測量。介電層擊穿前的電壓值表示該材料表現為達到該電壓的介電質。擊穿電壓越高，介電特性越好。

【0219】 金屬、碳、石墨及石墨烯材料的特徵：金屬、碳、石墨及石墨烯材料使用各種特徵化方法特徵化，其包含粉末X射線繞射(Powder X-ray diffraction，PXRD)、拉曼光譜法(Raman Spectroscopy)、場發射掃描式電子顯微鏡(Field-emission Scanning Electron Microscopy，FESEM)及X射線的能量分散型分析(Energy dispersive analysis of X-rays，EDAX)。這些材料的粉末XRD圖譜是以Rigaku Smartlab X-ray Diffractometer在具有波長1.54 A及在5-70°之間2θ範圍中0.02^{0}步輻的40kV及30mA CuKα輻射下操作來紀錄。拉曼光譜以配備有632 nm He-Ne雷射的Horiba Jobin Yvon LabRAM HR evolution Raman spirometer進行紀錄。FESEM Model：JEOL JSM-7800F Prime被使用於這些材料的顯微成像。能量色散圖譜(Energy Dispersive Spectra，EDS)使用EDAX Genesis執行分析。

【0220】 油墨配方的實例及特徵：本發明揭露石墨烯及石墨烯-碳油墨配方，石墨烯材料的不同等級(石墨烯A-D)係在合適的油墨載體中單獨或與其他如石墨及/或碳黑的碳材料合併使用。

【0221】 石墨烯、石墨及碳黑材料的特性：

【0222】 表1總結石墨烯材料的不同等級(石墨烯A-D)與其他如石墨及/或碳黑的碳材料的特徵。

	石墨烯等級 A	**石墨烯等級 B**	**石墨烯等級 C**	**石墨烯等級 D**	**石墨**	**碳黑**
橫向尺寸 (mm)	1 – 50	1 – 50	0.1 – 10	0.1 – 50	1 – 25	0.01 – 20
厚度 (mm)	0.001 – 0.1	0.001 – 0.1	0.001 – 0.2	1 – 50	0.1 – 5	–
氧含量 (wt %)	0.1 – 5	1 – 20	1 – 20	10 – 40	0.1 – 5	0.1 – 5

【0223】 第2圖至第4圖分別代表各種等級的石墨烯、石墨及碳黑材料的典型特徵特性。第2圖的(a)-(f)分別表示四種不同等級的石墨烯材料(石墨烯 A-D)、石墨及碳黑的拉曼光譜。觀察到在石墨烯等級A相較於石墨烯等級B-D較低的I(D)/I(G)值顯示石墨烯等級A相較於其他等級而更原始(pristine)且具有較少的缺陷。除此之外，在石墨烯等級A的拉曼光譜中可以看到如第2圖的(a)所標示之寬而短的D'頻帶。如第2圖的(b)至(d)所示，此頻帶沒有出現在其他等級的石墨烯中。相較之下，分別如第2圖的(e)至(f)所示，石墨存在明顯的D、G及2D頻帶，而微弱且雜訊的拉曼訊號在碳黑樣品中被觀察到。各種碳材料的石墨本質可藉由PXRD法特徵化，高結晶的樣品顯示強而尖(002)的鋒值；對應於sp^2沿著z方向鍵結碳的順序。例如，第3圖的(a)至(c)顯示與石墨烯等級B及C相比，石墨烯等級A的

結晶度更高。相反地，如第3圖的(d)中所示，石墨烯等級D的PXRD圖譜展現分別位於2θ的10°及25°的兩個寬鋒，其可能是由於在石片中導入氧官能基團使平面距離增加所致。明顯對比地，第3圖的(e)顯示石墨塊樣品的典型PXRD圖譜，其在約2θ = 25°時展現強烈的繞射(002)鋒值，清楚地指出在石墨塊中sp^2鍵結碳沿著z方向的結晶度較高，同時碳黑樣品在第3圖的(f)中顯示非常弱的排序及低結晶度。碳材料的不同型態的形態學顯示於第4圖的(a)至(f)中，分別對應於石墨烯等級A-D、石墨及碳黑的FESEM圖。例如，片狀形態學證明為石墨烯等級A-D及石墨樣品，同時明顯的具有高度網狀微觀結構的球形形態證明為碳黑樣品。

【0224】 在各種油墨配方中，如A、B、C及D的石墨烯片的不同等級可被單獨使用或與其他如石墨及/或碳黑的碳材料在各種油墨配方中合併使用。這些油墨為有機溶劑類或水性的油墨。有機溶劑類石墨烯油墨載體可包含有機溶劑、本文所描述之獨特的聚合物黏著劑、界面活性劑、流變改質劑、功能性添加劑及抗氧化劑。水性石墨烯油墨載體可包含水、本文所描述之獨特的聚合物黏著劑及/或其他聚合物黏著劑、界面活性劑、流變改質劑、功能性添加劑及抗氧化劑。

【0225】 聚合物黏著劑系統可包含熱塑性樹脂的均聚物或共聚物(25–100重量%)與聚酯樹脂(1–50重量%)及/或苯氧基樹脂(phenoxy resin)(1–20重量%)及/或熱固性網狀成形樹脂的混合物(1–50重量%)。

【0226】 有機溶劑系統可包含N-甲基吡咯酮、N,N-二甲基甲醯胺、二氫左旋葡萄糖酮、如環己酮、異佛爾酮、C11-酮的酮類、乙二醇、丙二醇、二丙烯甘醇、1,3-丁二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、乙二醇單丁基醚、二乙二醇單正丁醚、丙二醇正丙醚、萜品醇、如二甘醇丁醚醋酸酯、乙二

醇醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯的酯類、各種二元酯類(dibasic esters)及碳酸丙烯酯的一種或多種混合物。

【0227】界面活性劑可包含SPAN® 80 (可取得自Sigma-Aldrich)、SPAN® 20 (可取得自 Sigma-Aldrich)、Tween® 80 (可取得自 Sigma-Aldrich)、Triton™ X-100 (可取得自 Sigma-Aldrich)、脫水山梨醇、IGEPAL® CA-630 (可取得自 Sigma-Aldrich)、Nonidet P-40 (可取得自 Sigma-Aldrich)、鯨臘醇、Capstone® FS-3100 (可取得自 Chemours™)、Masurf® FS-2800 (可取得自 Pilot Chemical)、Masurf® FS-2900 (可取得自 Pilot Chemical)、Masurf® FS-230 (可取得自 Pilot Chemical) 及Capstone® FS-30 (可取得自 Chemours™)的一種或多種。

【0228】流變改質劑可包含THIXCIN® R (可取得自 Elementis Specialties)、Crayvallac® Super (可取得自 Everchem Specialty Chemicals)、Brij® 35 如BYK-UV 3500、BYK-UV 3505、BYK-077、BYK-UV 3530、BYK-S 781、BYK-S 782、BYK-A 535 (所有皆可取得自 BYK)、Capstone® FS-34 (可取得自 Chemours™)、Capstone® FS-3100 (可取得自 Chemours™)、Modaflow® 2100 (可取得自 Allnex)、Omnistab® LS 292 (可取得自 IGM resins)、Omnivad®-1116 (可取得自 IGM Resins)、Additol® LED 01 (可取得自 Allnex)及如聚醯胺、聚酯及醯胺的合成聚合物、Brij® 58、Brij® L4、Brij® O20、Brij® S100、Brij® 93、Brij® C10、Brij® O10、Brij® L23、Brij® O10、Brij® S10及Brij® S20 (所有皆可取得自 Sigma-Aldrich)的一種或混合物。

【0229】功能性添加劑可包含消泡劑、去黏劑、助滑添加劑、抗流動劑及調平劑，如BYK-UV 3500、BYK-UV 3505、BYK-077、BYK-UV 3530、BYK-S 781、BYK-S 782、BYK-A 535(所有皆可取得自 BYK)、

Capstone® FS-34(可取得自 Chemours™)、Capstone® FS-3100(可取得自 Chemours™)、Modaflow® 2100(可取得自 Allnex)、Omnistab® LS 292(可取得自 IGM resins)、Omnivad®-1116(可取得自IGM Resins)、Additol® LED 01(可取得自 Allnex)及如聚醯胺、聚酯及醯胺的合成聚合物的一種或混合物。

【0230】 石墨烯及石墨烯-碳油墨配方的實例描述如下：

實例1：

【0231】 將等級B的石墨烯4-14 wt %、界面活性劑0.1–1.5 wt %及有機溶劑90-95 wt %使用軌道式混合器(orbital mixer)在1000rpm下混合在一起。混合後，混合物在三滾筒研磨機(three roll mill)中研磨幾分鐘以得到均質的糊狀物。

實例2：

【0232】 將等級B的石墨烯5-15 wt %、聚合物黏著劑0.1-10 wt %、界面活性劑0.1–1.5 wt %及有機溶劑80-95 wt%使用軌道式混合器在1000rpm下混合在一起。混合後，混合物在三滾筒研磨機中研磨幾分鐘以得到均質的糊狀物。

實例3：

【0233】 將等級A的石墨烯10-30 wt %、碳黑1-10 wt %、聚合物黏著劑5-20 wt %、界面活性劑0.1-1.5 wt %、流變改質劑0.02-0.1 wt %、功能性添加劑0.02-0.1 wt %及有機溶劑40-80 wt %使用軌道式混合器在1000rpm下混合在一起。混合後，混合物在三滾筒研磨機中研磨幾分鐘以得到均質的糊狀物。

實例4：

【0234】 將等級A的石墨烯10-30 wt %、等級C的石墨烯1-10 wt %、碳黑1-10 wt %、聚合物黏著劑5-20 wt %、流變改質劑0.02- 0.1 wt %、功能性添加劑0.02- 0.1 wt %及有機溶劑40-80 wt %使用軌道式混合器在1000rpm下混合在一起。混合後，混合物在三滾筒研磨機中研磨幾分鐘以得到均質的糊狀物。

實例5：

【0235】 將等級A的石墨烯10-30 wt %、等級B的石墨烯1-10 wt %、碳黑1-10 wt %、聚合物黏著劑5-20 wt %、流變改質劑0.02-0.1 wt %、功能性添加劑0.02-0.1 wt %及有機溶劑40-80 wt %使用軌道式混合器在1000rpm下混合在一起。混合後，混合物在三滾筒研磨機中研磨幾分鐘以得到均質的糊狀物。

實例6：

【0236】 將等級A的石墨烯1-25 wt %、石墨1-25 wt %、碳黑1-10 wt %、聚合物黏著劑5-20 wt %、流變改質劑0.02-0.1 wt %、功能性添加劑0.02-0.1 wt %及有機溶劑20-30 wt %使用軌道式混合器在1000rpm下混合在一起。混合後，混合物在三滾筒研磨機中研磨幾分鐘以得到均質的糊狀物。

實例7：

【0237】 將石墨10-30 wt %、碳黑1-20 wt %、聚合物黏著劑5-20 wt %、流變改質劑0.02-0.1 wt %、功能性添加劑0.02-0.1 wt %及有機溶劑40-80 wt %使用軌道式混合器在1000rpm下混合在一起。混合後，混合物在三滾筒研磨機中研磨幾分鐘以得到均質的糊狀物。

實例8：

【0238】 將等級B的石墨烯4-14 wt %及有機溶劑90-95 wt %藉由超音波處理後、藉由高剪切混合器混合在一起，以產出均質的油墨。

實例9：

【0239】 將等級B的石墨烯1-5 wt %及有機溶劑95-98 wt %藉由超音波處理後、藉由高剪切混合器混合在一起，以產出均質的油墨。

實例10：

【0240】 將等級B的石墨烯1-5 wt %及水95-98 wt %藉由超音波處理後、藉由高剪切混合器混合在一起，以產出均質的水性油墨。

【0241】 在實例1-10中所有的石墨烯油墨組成物總結於表2中。這些石墨烯油墨配方藉由混合成分所製備，並根據上述的程序測試。這些石墨烯油墨的特性包含黏度、乾燥石墨烯油墨在PET基材上的黏合力及相乾燥油墨對應的的薄層電阻值總結於表3。這些石墨烯油墨的黏度範圍在5至70000cP之間且可被用於各種應用。實例1至實例8非常適合用於模板和網版印刷應用，同時實例9及實例10適合用於噴墨印刷及噴塗應用中。

【0242】 這些配方的石墨烯油墨可藉由各種應用方法被應用在各種基材中(剛性PCBs、FR4至可撓性，例如PET、PC、PI等)，該應用方法包含例如網版及模板印刷、噴墨、配給及噴塗。例如在第5(a)圖中顯示使用實例3的石墨烯油墨在PET基材上的網版印刷測試圖案的光學顯微圖，同時第5(b)圖顯示實例4的石墨烯油墨的在PET上的黏合力測試結果。所有這些石墨烯油墨在PET上的黏合力根據ASTM D3359方法發現在2B及4B之間變化並總結在表3中。印刷及固化或乾燥油墨的表面電阻係使用多用表藉由施加電流通過印刷的石墨烯油墨的已知區域來測量。這些石墨的薄層電阻值亦在約5-15 Ω/sq/mil之間變化並總結於表3中。

[表2]

組成	實例 1	實例 2	實例 3	實例 4	實例 5	實例 6	實例 7	實例 8	實例 9	實例 10
石墨烯等級 A	–	–	10 – 30 %	10 – 30 %	10 – 30 %	1 – 25 %	–	–	–	–
石墨烯等級 B	4 – 14 %	5 – 15 %	–	–	1 – 10 %	–	-	4 – 14 %	1- 5 %	1 – 5 %
石墨烯等級 C	–	–	–	1 – 10 %	–	–	–	–	–	–
石墨	–	–	-	-	-	1 – 25 %	10 – 30 %	–	–	–
碳黑	–	–	1 – 10 %	1 – 10 %	1 – 10 %	1 – 10 %	1 – 20 %	–	–	–
有機溶劑	90 – 95 %	80 -95 %	40 – 80 %	40 – 80 %	40 – 80 %	20 – 30 %	40 – 80 %	90 – 95 %	95 -98 %	–
水	–	–	–	–	–	–	–	–	–	95 -98 %
“新穎聚合物黏著劑”	–	0.1- 10 %	5 -20 %	5 -20 %	5 -20 %	5 -20 %	5 -20 %	–	-	–
界面活性劑	0.1 – 1.5 %	0.1 – 1.5 %	0.1 – 1.5 %	0.1 – 1.5 %	0.1 – 1.5 %	0.1 – 1.5 %	0.1 – 1.5 %	–	0.1 – 2 %	0.1 – 2 %
流變改質劑	–	–	0.02- 0.1 %	0.02- 0.1 %	0.02- 0.1 %	0.02- 0.1 %	0.02- 0.1 %	–	-	-
功能性添加劑	–	–	0.02- 0.1 %	0.02- 0.1 %	0.02- 0.1 %	0.02- 0.1 %	0.02- 0.1 %	–	-	-

[表3]

石墨烯油墨編號	在 DV-III Brookfield viscometer 中油墨 (cP) @ 5 rpm 於@ 25 °C 中的黏度	黏合力測試結果	薄層電阻 (Ω/sq/mil)
實例 1	10000-30000	2B	< 10
實例 2	15000-40000	2B	< 10
實例 3	20000-50000	4B	< 10
實例 4	20000-50000	4B	< 10
實例 5	20000-70000	3B	< 10
實例 6	15000-40000	4B	< 20
實例 7	10000-30000	4B	< 20
實例 8	10000-30000	2B	< 10
實例 9	5 – 500	3B	-
實例 10	5 – 500	3B	-

【0243】 這些石墨烯油墨的極佳特性之一為其可藉由各種製程條件調整的高導電性。低溫製程為可撓性電子產品的主要要求之一。為了證明石墨烯油墨於製造可撓性裝置的應用可行性，實例1的石墨烯油墨在各種製程條件下被印刷、乾燥並額外的後處理並測量電子特性。使用實例1的石墨烯油墨在FR4基材上手動模版印刷測試圖案並在風式烘箱中以80、150及250°C下乾燥30、60及120分鐘。這些乾燥樣品中的幾個使用實驗室壓力以5 Mpa的壓力施壓。例如，第5(c)圖顯示石墨烯油墨在FR4測試樣品上印刷及固化的導電測試圖樣的光學影像，同時第5(b)圖顯示典型電阻與測試跡線長度(在圖中指出包含溫度、壓力、時間或其組合的相應製程條件)。

【0244】 這些測試樣品的導電率、電阻率及薄層電阻使用以下描述的四碳針法測量：

【0245】 所有導電性率的測量以Agilent 34411A多用表進行。在襯墊上焊接的導線連接到Agilent 34411A多用表以測量電阻。使用電阻值及印刷線的尺寸、容積電阻率(bulk resistivity) (ρ)、薄層電阻率(R_s)及導電率(C)使用下列給定的公式得到：

【0246】 容積電阻率，$\rho = R \times A/l$

【0247】 薄層電阻率，$Rs = R \times W/l$

【0248】 R=印刷及固化石墨烯油墨的耐受性

【0249】 A=(印刷固化線的)寬度(W)x厚度(t)

【0250】 l=印刷固化線的長度

【0251】 W=印刷固化線的寬度

【0252】 導電率(σ)= $1/\rho$

【0253】 表4及第5(e)圖顯示關於不同製程條件的導電性的變化，即溫度、壓力、時間或其組合。這些結果指出溫度及壓力的組合為改善石墨烯油墨之導電率的關鍵製程參數。

[表4]

固化溫度	固化時間	壓力	導電性 (σ/m)	電阻(Ω.m)
80 ° C	30 分鐘	無壓力	1.16E+03	8.60E-04
80 ° C	30 分鐘	5 MPa，10 分鐘	2.47E+03	4.04E-04
80 ° C	120 分鐘	無壓力	1.18E+03	8.44E-04
80 ° C	120 分鐘	5 MPa ， 10 分鐘	2.59E+03	3.87E-04
150 ° C	30 分鐘	無壓力	1.69E+04	5.90E-05
150 ° C	30 分鐘	5 MPa ， 10 分鐘	3.34E+04	3.00E-05
150 ° C	120 分鐘	無壓力	1.75E+04	5.72E-05
150 ° C	120 分鐘	5 MPa ， 10 分鐘	3.50E+04	2.86E-05
150°C，120 分鐘+ 250°C，60 分鐘		無壓力	1.70E+04	5.88E-05

【0254】 本發明描述金屬油墨配方，其中各種類型的金屬填料(金屬填料A-D) 在合適的油墨載體中單獨或與石墨烯合併使用。

[表5]

	金屬填料-A	金屬填料-B	金屬填料-C	金屬填料-D
組成物	微米尺寸銀片	奈米銀	銅塗佈的微米尺寸銀片	銅鎳鋅(CuNiZn)塗佈的微米尺寸銀片
粒度分布 (D50, μm)	2 – 10	0.01- 0.2	2 – 10	2 – 10

表面積 (m^2/g)	0.3 – 2	0.5 - 5	0.3 - 2	0.3 - 2
帶密度 (g/cc)	> 2.5	> 1	> 2.5	> 2.5
有機塗布 (wt%)	0.2 – 0.8	0.3 – 3	0.2 – 0.8	0.2 – 0.8

【0255】 用於金屬填料A至D的有機塗佈係從商業供應商取得。這些有機塗佈可包含長鏈羧酸酯及/或胺及/或醯胺及/或醇官能基或含有羧酸酯及/或胺及/或醯胺及/或醇官能基的聚合物。

【0256】 本文所描述的金屬油墨配方包含有機油墨載體及單獨或與石墨烯組合的導電金屬填料顆粒。有機油墨載體可包含本文所描述之獨特的聚合物黏著劑、溶劑、界面活性劑、流變改質劑及功能性添加劑。金屬填料的大小及形狀分布為調配出高導電金屬油墨的關鍵，同時奈米尺寸銀顆粒或有機銀化合物的添加亦可增強金屬油墨的導電率。銅及銅合金顆粒(如CuNi、CuZn及CuNiZn)塗佈的銀及石墨烯或石墨片塗佈的銀亦可被單獨或與金屬填料顆粒合併使用，以調配低成本的金屬油墨。石墨烯片(單獨或合併)亦可被用於金屬油墨配方，以改善金屬油墨的機械性、可撓性及屏障特性。

【0257】 表5總結了用於根據本發明調配金屬油墨的不同類型之金屬填料A至D的特徵。

【0258】 聚合物黏著劑系統可包含熱塑性樹脂的均聚物或共聚物(25–100 wt %)以及聚酯樹脂(1–50 wt %)及/或苯氧基樹脂(1–20 wt %)及/或熱固性網狀成形樹脂的混合物(1–50 wt %)。

【0259】 有機溶劑系統可包含乙二醇、丙二醇、二丙烯甘醇、1,3-丁二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、乙二醇單丁基醚、二乙二醇單正丁醚、丙

二醇正丙醚、萜品醇、如環己酮、異佛爾酮、C11-酮的酮類、如二甘醇丁醚醋酸酯、乙二醇醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯的酯類、各種二價酸酯及碳酸丙烯酯的一種或多種混合物。

【0260】 界面活性劑可包含SPAN® 80(可取得自 Sigma-Aldrich)、SPAN® 20(可取得自 Sigma-Aldrich)、Tween® 80(可取得自 Sigma-Aldrich)、Triton™ X-100(可取得自 Sigma-Aldrich)、脫水山梨醇、IGEPAL® CA-630(可取得自 Sigma-Aldrich)、Nonidet P-40(可取得自 Sigma-Aldrich)、鯨臘醇、Capstone® FS-3100(可取得自 Chemours™)、Masurf® FS-2800 (可取得自 Pilot Chemical)、Masurf® FS-2900 (可取得自 Pilot Chemical)、Masurf® FS-230(可取得自 Pilot Chemical)及Capstone® FS-30 (可取得自 Chemours™)的一種或多種。

【0261】 流變改質劑可包含THIXCIN® R (取得自Elementis Specialties)、Crayvallac® Super (取得自Everchem Specialty Chemicals)、Brij® 35、Brij® 58、Brij® L4、Brij® O20、Brij® S100、Brij® 93、Brij® C10、Brij® O10、 Brij® L23、Brij® O10、Brij® S10及Brij® S20 (以上皆取得自 Sigma-Aldrich)。功能性添加劑可包含消泡劑、去黏劑、助滑添加劑、抗流動劑及調平劑，如BYK-UV 3500、BYK-UV 3505、BYK-077、BYK-UV 3530、BYK-S 781、BYK-S 782、BYK-A 535 (所有皆可取得自 BYK)、Capstone® FS-34(可取得自 Chemours™)、Capstone® FS-3100(可取得自 Chemours™)、Modaflow® 2100(可取得自 Allnex)、Omnistab® LS 292(可取得自 IGM resins)、Omnivad®-1116(可取得自IGM Resins)、Additol® LED 01(可取得自 Allnex)及如聚醯胺、聚酯及醯胺的合成聚合物的一種或混合物。

【0262】 金屬油墨配方的實例描述如下：

實例11：

【0263】將金屬填料A 40-55 wt %、聚合物黏著劑8-18 wt %、界面活性劑0.2-1.5 wt %、流變改質劑0.1-1 wt %、功能性添加劑0.1-1 wt %及有機溶劑35-45 wt %使用軌道式混合器在1000rpm下混合在一起。混合後，混合物在三滾筒研磨機中研磨幾分鐘以得到均質的糊狀物。

實例12：

【0264】將金屬填料A 30-55 wt %、金屬填料B 0.1-25 wt %、聚合物黏著劑8-18 wt %、界面活性劑0.2–1.5 wt %、流變改質劑0.1-1 wt %、功能性添加劑0.1-1 wt %及有機溶劑35-45 wt %使用軌道式混合器在1000rpm下混合在一起。混合後，混合物在三滾筒研磨機中研磨幾分鐘以得到均質的糊狀物。

實例13：

【0265】將金屬填料C 40-55 wt %、聚合物黏著劑8-18 wt %、界面活性劑0.2-1.5 wt %、流變改質劑0.1-1 wt %、功能性添加劑0.1-1 wt %及有機溶劑35-45 wt %使用軌道式混合器在1000rpm下混合在一起。混合後，混合物在三滾筒研磨機中研磨幾分鐘以得到均質的糊狀物。

實例14：

【0266】將金屬填料A 20-45 wt %、金屬填料C 5-35 wt %、聚合物黏著劑8-18 wt %、界面活性劑0.2-1.5 wt %、流變改質劑0.1-1 wt %、功能性添加劑0.1-1 wt %及有機溶劑35-45 wt %使用軌道式混合器在1000rpm下混合在一起。混合後，混合物在三滾筒研磨機中研磨幾分鐘以得到均質的糊狀物。

實例15：

【0267】 將金屬填料D 40-55 wt %、聚合物黏著劑8-18 wt %、界面活性劑0.2-1.5 wt %、流變改質劑0.1-1 wt %、功能性添加劑0.1-1 wt %及有機溶劑35-45 wt %使用軌道式混合器在1000rpm下混合在一起。混合後，混合物在三滾筒研磨機中研磨幾分鐘以得到均質的糊狀物。

實例16：

【0268】 將金屬填料A 20-45 wt %、金屬填料D 5-35 wt %、聚合物黏著劑8-18 wt %、界面活性劑0.2-1.5 wt %、流變改質劑0.1-1 wt %、功能性添加劑0.1-1 wt %及有機溶劑35-45 wt %使用軌道式混合器在1000rpm下混合在一起。混合後，混合物在三滾筒研磨機中研磨幾分鐘以得到均質的糊狀物。

實例17：

【0269】 將金屬填料A 20-55 wt %、有機銀化合物0.1-20 wt %、聚合物黏著劑8-18 wt %、界面活性劑0.2-1.5 wt %、流變改質劑0.1-1 wt %、功能性添加劑0.1-1 wt %及有機溶劑35-45 wt %使用軌道式混合器在1000rpm下混合在一起。混合後，混合物在三滾筒研磨機中研磨幾分鐘以得到均質的糊狀物。

實例18：

【0270】 將金屬填料A 20-55 wt %、石墨烯0.1-20 wt %、聚合物黏著劑8-18 wt %、界面活性劑0.2-1.5 wt %、流變改質劑0.1-1 wt %、功能性添加劑0.1-1 wt %及有機溶劑35-45 wt %使用軌道式混合器在1000rpm下混合在一起。混合後，混合物在三滾筒研磨機中研磨幾分鐘以得到均質的糊狀物。

【0271】 這些金屬油墨組成物的實例11-18總結於表6中。金屬油墨配方藉由混合成分所製備，並根據上述的程序測試。這些金屬油墨的黏度

範圍在5000至20000cP之間且可被用於如模板和網版印刷及配給印刷的各種應用。這些調配的金屬油墨可藉由各種上述的印刷方法施用在各種基材上(例如包含剛性PCBs、FR4至可撓性PET、PC、PI等)。

【0272】 例如，在第6圖的(a)中顯示使用實例11的金屬油墨在PET基材上的網版印刷測試圖樣的光學顯微圖，其顯示這些油墨能夠印刷超微距直線及彎曲特性。第6圖的(b)顯示實例11在PET上的黏合力測試結果。所有這些金屬油墨在PET上的黏合力根據ASTM D3359方法總結在表3中發現為3B以上並總結於表7。所有實例11-18的金屬油墨測試鉛筆硬度、可撓性及RCA磨損測試且結果總結於表7中。

[表6]

組成	實例 11	實例 12	實例 13	實例 14	實例 15	實例 16	實例 17	實例 18
金屬填料 A	40-55%	30-55%	-	20-45%	-	20-45%	20-55%	20-55%
金屬填料 B	-	0.1 -25%	-	-	-	-	-	-
金屬填料 C	-	-	40-55%	5-35%	-	-	-	-
金屬填料 D	-	-	-	-	40-55%	5-35%	-	-
有機銀化合物	-	-	-	-	-	-	0.1-20%	-
石墨烯	-	-	-	-	-	-		0.1-20%
有機溶劑	35-45%	35-45%	35-45%	35-45%	35-45%	35-45%	35-45%	35-45%
“新穎聚合物黏著劑”	8-18%	8-18%	8-18%	8-18%	8-18%	8-18%	8-18%	8-18%
界面活性劑	0.2 – 1.5%	0.2 – 1.5%	0.2 – 1.5%	0.2 – 1.5%	0.2 – 1.5%	0.2 – 1.5%	0.2 – 1.5%	0.2 – 1.5%
流變改質劑	0.1 -1 %	0.1 -1 %	0.1 -1 %	0.1 -1 %	0.1 -1 %	0.1 -1 %	0.1 -1 %	0.1 -1 %
功能性添加劑	0.1 -1 %	0.1 -1 %	0.1 -1 %	0.1 -1 %	0.1 -1 %	0.1 -1 %	0.1 -1 %	0.1 -1 %

[表7]

金屬油墨	在 DV-III Brookfield viscometer 中油墨 (cP) @ 5 rpm 於 @ 25 °C 中	在 PET 上的黏合力	鉛筆硬度測試結果	可撓性測試結果	RCA 磨損測試結果	電阻率 (mΩ/sq/mil)

	的黏度					
實例 11	5000 -20000	5B	> 5H	無破裂，無剝落，通過 Mandrel Bar 1/8th	> 100 測試週期	< 10
實例 12	8000 -20000	3B	> 3H	無破裂，無剝落，通過 Mandrel Bar 1/8th	> 100 測試週期	< 10
實例 13	5000 -20000	3B	> 3H	無破裂，無剝落，通過 Mandrel Bar 1/8th	> 100 測試週期	< 200
實例 14	5000 -20000	5B	> 5H	無破裂，無剝落，通過 Mandrel Bar 1/8th	> 100 測試週期	< 30
實例 15	5000 -20000	5B	> 5H	無破裂，無剝落，通過 Mandrel Bar 1/8th	> 100 測試週期	< 200
實例 16	5000 -20000	5B	> 5H	無破裂，無剝落，通過 Mandrel Bar 1/8th	> 100 測試週期	< 30
實例 17	5000 -20000	4B	> 3H	無破裂，無剝落，通過 Mandrel Bar 1/8th	> 100 測試週期	<20
實例 18	5000 -20000	4B	> 5H	無破裂，無剝落，通過 Mandrel Bar 1/8th	> 100 測試週期	<15

【0273】 第6圖的(c)顯示實例11在PET上的鉛筆硬度測試結果，顯示大於3H的特徵。可撓性測試協果顯示無破裂或剝落，且實例11-18的所有油墨配方通過Mandrel Bar (1/8th)測試。印刷及固化或乾燥油墨的表面電阻率使用多用表藉由施加電流通過印刷的金屬油墨的已知區域來測量，且發現為< 100 mΩ/sq/mil並總結於表7中。

【0274】 本發明亦揭露UV固化金屬油墨配方，各種類型的金屬填料(金屬填料A-D)在合適的油墨載體中單獨或與石墨烯合併使用。本文所描述的UV固化金屬油墨配方包含有機油墨載體及單獨或合併的導電金屬填料顆粒。有機油墨載體可包含可交聯的單體、二聚體、三聚體、四聚體、五聚體或六聚體及具有環氧、聚氨酯，聚酯，聚醚及丙烯酸骨架的丙烯酸樹脂之低聚物或環氧樹脂、溶劑、功能性添加劑、抗氧化劑及抑制劑及UV固化起始劑的不同組合。

【0275】 溶劑可包含乙二醇、丙二醇、二丙烯甘醇、1,3-丁二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、乙二醇單丁基醚、二乙二醇單正丁醚、丙二醇正丙醚、萜品醇、如環己酮、異佛爾酮、C11-酮的酮類、如二甘醇丁醚醋酸酯、乙二醇醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯的酯類、各種二價酸酯及碳酸丙烯酯的一種或多種混合物。

【0276】 環氧樹脂(epoxy resins)可包含如EPON™ 862、(可取得自Miller-Stephenson) 、DYCK-CH、jER 828 (可取得自 Mitsubishi Chemical) 、1,4-丁二醇二縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚(1,6-hexanediol diglycidylether) (D.E.R.™ 731 可取得自 Olin™)、鄰甲苯酚縮水甘油醚(orho-Cresyl glycidyl ether) (D.E.R.™ 723 可取得自 Olin™)及C12-C14烷基縮水甘油醚(C12-C14 alkyl glycidyl ether) (D.E.R.™ 721 可取得自 Olin™)的環氧樹脂的一種或多種混合物。

【0277】 環氧丙烯酸酯(epoxy acrylate)可包含環氧骨架類(甲基)丙烯酸酯(epoxy backbone based (meth)acrylate)，如Ebecryl® 3503 (可取得自 Allnex) 、Ebecryl® 3201 (可取得自 Allnex) 、Photomer® 3005 (可取得自 IGM resins) 、Photomer® 3316 (可取得自 IGM resins) 、Ebecryl

3411® (可取得自 Allnex)及Ebecryl® 3500 (可取得自 Allnex) 的一種或多種混合物。

【0278】 氨基甲酸酯丙烯酸酯(urethane acrylate)可包含氨基甲酸酯骨架類(甲基)丙烯酸酯(urethane backbone based (meth)acrylate)，如SUO-2371 (可取得自 Shin-A T&C)、SUO-300 (可取得自 Shin-A T&C)、SUO-7620 (可取得自 Shin-A T&C)、Photomer® 6891 (可取得自 IGM resins)、SUO S3000 (可取得自 Shin-A T&C)、Ebecryl® 8413 (可取得自 Allnex)、Ebecryl® 230 (可取得自 Allnex)、Ebecryl® 4833 (可取得自 Allnex)、Ebecryl® 8411 (可取得自 Allnex)、Ebecryl® 270 (可取得自 Allnex)、Ebecryl® 8804 (可取得自 Allnex)及Photomer® 6628 (可取得自 IGM resins)的一種或多種混合物。

【0279】 聚酯丙烯酸酯(polyester acrylate)可包含聚酯骨架類(甲基)丙烯酸酯(polyester backbone based (meth)acrylate)的，如Photomer® 4006 (可取得自 IGM resins)、Ebecryl® 450 (可取得自 Allnex)、Ebecryl® 812 (可取得自 Allnex)及Photomer® 5429 (可取得自 IGM resins)的一種或多種混合物。

【0280】 矽氧烷丙烯酸酯(siloxane acrylate)可包含矽氧烷骨架類(甲基)丙烯酸酯(siloxane backbone bazed (meth)acrylate)，如BYK-UV 3570 (可取得自 BYK)、BYK-UV 3575 (可取得自 BYK)、BYK-UV 3535 (可取得自 BYK)、BYK-UV 3530 (可取得自 BYK)、BYK-UV 3505 (可取得自 BYK)、BYK-UV 3500 (可取得自 BYK)、Ebecryl® 350 (可取得自 Alllnex)、Ebecryl® 1360 (可取得自 Allnex)及SUO-S3000 (可取得自 Shin-A T&C)的一種或多種混合物。

【0281】 脂肪族丙烯酸(aliphatic acrylate)可包含烴骨類架(甲基)丙烯酸酯(hydrocarbon backbone based (meth)acrylate)，如Ebecryl® 1300 (可取得自 Allnex), 、SAP-M3905 (可取得自 Polygon) 、Ebecryl® 525 (可取得自 Allnex)及SAP-7700HT40 (可取得自 Shin-A T&C)的一種或多種混合物。

【0282】 聚醚丙烯酸酯(polyether acrylate)可包含聚醚骨架類(甲基)丙烯酸酯(polyether backbone based (meth)acrylate)，如Photomer® 4211 (可取得自 IGM resins) 、Photomer® 4039 (可取得自 IGM resins) 、Photomer® 4094 (可取得自 IGM resins) 、Ebecryl® 110 (可取得自 Allnex)及Photomer® 4158 (可取得自 IGM resins) 的一種或多種混合物。

【0283】 功能性添加劑可包含消泡劑、去黏劑、助滑添加劑、抗流動劑及調平劑，如BYK-UV 3500、BYK-UV 3505、BYK-077、 BYK-UV 3530、BYK-S 781、 BYK-S 782、BYK-A 535(所有皆可取得自 BYK)、Capstone® FS-34(可取得自 Chemours™)、Capstone® FS-3100(可取得自 Chemours™)、Modaflow® 2100(可取得自 Allnex)、Omnistab® LS 292(可取得自 IGM resins)、Omnivad®-1116(可取得自IGM Resins)、Additol® LED 01(可取得自 Allnex)以及如聚醯胺、聚酯及醯胺的合成聚合物的一種或混合物。

【0284】 UV催化劑包含如Irgacure® 184(1-羥基-環己基-苯基-甲酮)、Irgacure® 819(雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦)、Irgacure® 1850(雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基-氧化膦與1-羥基-環己基-苯基-甲酮的50/50混合物)、Darocur® MBF(苯乙醛酸甲酯)及Darocur® 4265(二苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-氧化膦與2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的50/50混合物，氧化膦的混合物)、Irgacure®

2022(Irgacure® 819(氧化膦、苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基))(20 wt %)與Darocur® 1173(2-羥基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮)(80 wt %))與2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的混合物)、Irgacure® 1700(雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基-氧化膦與2-羥基-2-甲基-1-苯丙-1-酮的25/75混合物)、Irgacure® 907(2-甲基-1[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉代丙-1-酮)的商業上可取得之光起始劑的一種或混合物。

【0285】 金屬填料A-D可被單除或合併使用。

【0286】 UV固化金屬油墨配方的實例19-21描述如下：

實例19：

【0287】 將氨基甲酸酯丙烯酸酯3-15 wt %、聚酯丙烯酸酯0.2-2 wt %、矽氧烷丙烯酸酯1-7 wt %、脂肪族丙烯酸2-10 wt %、聚醚丙烯酸酯0.1-5 wt %、功能性添加劑0.1-5 wt %、UV催化劑0.1-5 wt %、金屬填料40-90 wt %及溶劑混合物0-20 wt %藉由高剪切混合器混合在一起，以產出均質的油墨。

實例20：

【0288】 將環氧丙烯酸酯1-15 wt %、氨基甲酸酯丙烯酸酯2-10wt%、聚酯丙烯酸酯1-7wt%、脂肪族丙烯酸酯3-10wt%、聚醚丙烯酸酯4-15wt%、功能性添加劑0.1-5wt%、UV催化劑0.1-5wt%、金屬填料40-90wt%及溶劑混合物0-20 wt %藉由高剪切混合器混合在一起，以產出均質的油墨。

實例21：

【0289】 將環氧丙烯酸酯5-50 wt %、功能性添加劑0.1-5 wt %、UV催化劑0.1-10 wt %、金屬填料40-90wt%及溶劑混合物0-20 wt %藉由高剪

切混合器混合在一起。混合後，混合物在三滾筒研磨機中研磨幾分鐘以得到均質的糊狀物。

【0290】 UV固化金屬油墨組成物的實例總結於表8中。這些UV固化金屬油墨配方藉由混合成分所製備，並根據上述的程序測試。這些金屬油墨的黏度範圍在2000至10000cP之間且可用於如模板和網版印刷及配給應用的各種應用。這些調配的金屬油墨可藉由各種上述的印刷方法施用在各種基材上(例如包含剛性PCBs、FR4至可撓性例如PET、PC、PI等)。

【0291】 例如，在第7圖的(a)中顯示實例21在PET基材上的模板印刷及UV固化測試圖樣的光學顯微圖。第7圖的(b)中顯示實例21在FR4基材上的UV固化導電率測試圖樣的光學顯微圖。所有這些金屬油墨在PET上的黏合力根據ASTM D3359方法發現為3B以上並總結於表9。印刷及UV固化油墨的表面電阻率是使用多用表藉由施加電流通過印刷金屬油墨的已知區域來測量，且發現為< 100 mΩ/sq/mil並總結於表9中。

[表8]

組成	實例 19	實例 20	實例 21
溶劑混合物	0 - 20%	0 - 20%	0-20%
環氧樹脂	-	-	5 -50%
環氧丙烯酸酯	-	1-15%	-
氨基甲酸酯丙烯酸酯	3-15%	2 – 10%	-
聚酯丙烯酸酯	0.2 - 2%	1 – 7%	-
矽氧烷丙烯酸酯	1-7%	-	-
脂肪族丙烯酸酯	2 – 10%	3 – 10%	-
聚醚丙烯酸酯	0.1-5%	4 – 15%	-
功能性添加劑	0.1-5%	0.1-5%	0.1 – 5%
UV 催化劑	0.1-5%	0.1-5%	0.1-10%

金屬填料	40 – 90%	40 – 90%	40 – 90%

[表9]

UV 固化金屬油墨	**在 DV-III Brookfield viscometer 中油墨 (cP) @ 5 rpm 於 @ 25 °C 中的黏度**	**黏合力**	**電阻率 (mΩ/sq/mil)**
實例 19	3000 – 10000	> 3B	< 100
實例 20	3000 – 10000	> 3B	< 100
實例 21	1000 – 8000	> 3B	< 100

【0292】 本發明亦揭露介電油墨配方，其中固化聚合物基質的功能性可藉由明智選擇不同功能性樹脂的合適組成及其反應性最佳化來控制。介電油墨可包含可交聯的單體、二聚體、三聚體、四聚體、五聚體或六聚體及具有環氧、聚氨酯，聚酯，聚醚及丙烯酸骨架的丙烯酸樹脂之低聚物、溶劑、功能性添加劑、抗氧化劑及抑制劑、著色劑、染料及顏料、UV固化起始劑、熱固化起始劑、有機及無機填料的不同組合。固化聚合物基質的性能可藉由改變具有環氧、聚氨酯、聚酯、聚醚及丙烯酸骨架的丙烯酸樹脂及丙烯酸骨架的不同比例來控制。這些介電聚合組成物為高可撓性、略具伸縮性、對可撓性基材具有優異的黏合力、優異的氣候耐受性(濕氣、氣體及化學物)及優異的介電特性。

【0293】 碳-碳鍵結的熱塑性樹脂可包含丙烯基或乙烯基或(甲基)丙烯酸酯的均聚物或共聚物，如聚丁基丙烯酸甲酯、聚吡咯烷酮(polypyrrolidone)及聚醋酸乙烯酯(polyvinylacetate)的一種或混合物。

【0294】 聚氨酯樹脂可包含如Desmocoll® 400及Desmomelt® 540(皆可獲得自 Covestro)的熱塑性聚氨酯的一種或混合物。

【0295】 環氧樹脂可包含如EPON™ 862、(可取得自Miller-Stephenson)、DYCK-CH、jER 828(可取得自Mitsubishi

Chemical)、1,4-丁二醇二縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚(D.E.R.™ 731 可取得自 Olin™)、鄰甲苯酚縮水甘油醚(D.E.R.™ 723 可取得自 Olin™)及C12-C14烷基縮水甘油醚(D.E.R.™ 721 可取得自 Olin™)的環氧樹脂的一種或混合物。溶劑混合物可包含乙二醇、丙二醇、二丙烯甘醇、1,3-丁二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、乙二醇單丁基醚、二乙二醇單正丁醚、丙二醇正丙醚、萜品醇、如環己酮、異佛爾酮、C11-酮的酮類、如二甘醇丁醚醋酸酯、乙二醇醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯的酯類、各種二價酸酯及碳酸丙烯酯的一種或多種。

【0296】 環氧丙烯酸酯可包含環氧骨架類(甲基)丙烯酸酯，如Ebecryl® 3503 (可取得自 Allnex) 、Ebecryl® 3201 (可取得自 Allnex) 、Photomer® 3005 (可取得自 IGM resins) 、Photomer® 3316 (可取得自 IGM resins) 、Ebecryl 3411®(可取得自 Allnex)及Ebecryl® 3500 (可取得自 Allnex) 的一種或多種。

【0297】 氨基甲酸酯丙烯酸酯可包含氨基甲酸酯骨架類(甲基)丙烯酸酯，如SUO-2371 (可取得自 Shin-A T&C)、SUO-300 (可取得自 Shin-A T&C) 、SUO-7620 (可取得自 Shin-A T&C) 、Photomer® 6891 (可取得自 IGM resins)、SUO S3000 (可取得自 Shin-A T&C)、Ebecryl® 8413 (可取得自 Allnex) 、Ebecryl® 230 (可取得自 Allnex) 、Ebecryl® 4833 (可取得自 Allnex) 、Ebecryl® 8411 (可取得自 Allnex) 、 Ebecryl® 270 (可取得自 Allnex)、Ebecryl® 8804 (可取得自 Allnex)及Photomer® 6628 (可取得自 IGM resins)的一種或多種。

【0298】 聚酯丙烯酸酯可包含聚酯骨架類(甲基)丙烯酸酯，如Photomer® 4006 (可取得自 IGM resins) 、 Ebecryl® 450 (可取得自 Allnex) 、Ebecryl® 812 (可取得自 Allnex)及Photomer® 5429 (可取得自

IGM resins)的一種或多種。矽氧烷丙烯酸酯可包含矽氧烷骨架類(甲基)丙烯酸酯，如BYK-UV 3570(可取得自 BYK)、BYK-UV 3575(可取得自 BYK)、BYK-UV 3535(可取得自 BYK)、BYK-UV 3530(可取得自 BYK)、BYK-UV 3505(可取得自 BYK)、BYK-UV 3500(可取得自 BYK)、Ebecryl® 350(可取得自 Alllnex)、Ebecryl® 1360(可取得自 Allnex)及SUO-S3000(可取得自 Shin-A T&C)的一種或多種。

【0299】 脂肪族丙烯酸可包含烴骨架類(甲基)丙烯酸酯，如Ebecryl® 1300 (可取得自 Allnex), 、SAP-M3905 (可取得自 Polygon) 、Ebecryl® 525 (可取得自 Allnex)及SAP-7700 HT40 (可取得自 Shin-A T&C)的一種或多種。

【0300】 聚醚丙烯酸酯可包含聚醚骨架類(甲基)丙烯酸酯，如Photomer® 4211 (可取得自 IGM resins) 、Photomer® 4039 (可取得自 IGM resins) 、Photomer® 4094 (可取得自 IGM resins)、Ebecryl® 110 (可取得自 Allnex)及Photomer® 4158 (可取得自 IGM resins)的一種或多種。

【0301】 功能性添加劑可包含消泡劑、去黏劑、助滑添加劑、抗流動劑及調平劑，如BYK-UV 3500、BYK-UV 3505、BYK-077、 BYK-UV 3530、BYK-S 781、 BYK-S 782、BYK-A 535 (所有皆可取得自 BYK) 、Capstone® FS-34 (可取得自 Chemours™)、 Capstone® FS-3100 (可取得自 Chemours™)、Modaflow® 2100 (可取得自 Allnex) 、 Omnistab® LS 292 (可取得自 IGM resins) 、 Omnivad®-1116 (可取得自IGM Resins) 、Additol® LED 01 (可取得自 Allnex)及如聚醯胺、聚酯及醯胺的合成聚合物的一種或混合物。熱催化劑可包含如偶氮雙異丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丙脒)二鹽酸鹽、雙異苯丙基過氧化物、過氧化苯甲醯及過氧化三級丁基的熱固化起始劑的一種或混合物。

【0302】 UV催化劑可如Irgacure® 184 (1-羥基-環己基-苯基-甲酮(1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone))、Irgacure® 819 (雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦(bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide))、Irgacure® 1850 (雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基-氧化膦(bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentyl-phosphine oxide)與1-羥基-環己基-苯基-甲酮(1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone)的50/50混合物)、Darocur® MBF(苯乙醛酸甲酯) 及Darocur® 4265 (二苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-氧化膦(與2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的50/50混合物、氧化膦(phosphine oxide)的混合物)、Irgacure® 2022(Irgacure® 819 (氧化膦、苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)) (20 wt %)與Darocur® 1173 (2-羥基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮) (80 wt %) 與2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的混合物)、Irgacure® 1700 (雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基-氧化膦(bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentyl-phosphine oxide)與2-羥基-2-甲基-1-苯丙-1-酮的25/75混合物)、Irgacure® 907 (2-甲基-1[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉代丙-1-酮)的商業上可取得之光起始劑的一種或混合物。

【0303】 染料及顏料可以如蒽醌染料、偶氮染料、吖啶染料、花青染料、重氮染料、硝基染料、亞硝基染料、苯醌染料)、二苯并哌喃染料、茚染料及薔薇紅染料及/或其(甲基)丙烯酸酯型的一種或多種著色劑存在。顏料亦可被用作為著色劑，其可分散於(甲基)丙烯酸酯化合物。染料及顏料可被單獨或合併使用以加入顏色。

【0304】 填料可包含雲母、二氧化矽、滑石、氧化鋁、鋇、鈦酸鹽、石墨烯、氮化硼的一種或混合物。

【0305】 介電油墨配方(實例22-29)的描述如下：

實例22：

【0306】 將氨基甲酸酯丙烯酸酯15-35 wt %、聚酯丙烯酸酯2-5 wt %、矽氧烷丙烯酸酯5-15 wt %、脂肪族丙烯酸12-24 wt %、聚醚丙烯酸酯1-7 wt %、功能性添加劑1-7 wt %、UV催化劑1-7 wt %、染料及/或顏料0-4 wt%及填料10-30 wt %藉由高剪切混合器混合在一起以得到均質的糊狀物。

實例23：

【0307】 將環氧丙烯酸酯5-20 wt %、氨基甲酸酯丙烯酸酯30-50 wt %、聚酯丙烯酸酯1-10 wt %、脂肪族丙烯酸1-10 wt %、聚醚丙烯酸酯8-18 wt %、功能性添加劑1-7 wt %、UV催化劑1-7 wt %及染料及/或顏料0-4 wt%藉由高剪切混合器混合在一起以得到均質的糊狀物。

實例24：

【0308】 將氨基甲酸酯丙烯酸酯10-25 wt %、聚酯丙烯酸酯5-15 wt %、脂肪族丙烯酸15-25 wt %、聚醚丙烯酸酯20-35 wt %、功能性添加劑1-7 wt %、UV催化劑1-7 wt %及染料及/或顏料0-4 wt%藉由高剪切混合器混合在一起以得到均質的糊狀物。

實例25：

【0309】 將氨基甲酸酯丙烯酸酯10-25 wt %、聚酯丙烯酸酯5-15 wt %、脂肪族丙烯酸15-25 wt %、聚醚丙烯酸酯20-35 wt %、功能性添加劑1-7 wt %、熱催化劑1-7 wt %、染料及/或顏料0-4 wt%及溶劑混合物0-5 wt %藉由高剪切混合器混合在一起以得到均質的糊狀物。

實例26：

【0310】 將碳-碳鍵熱塑性樹脂10-25 wt %、功能性添加劑0.5-5 wt %、染料及/或顏料0-4 wt %、填料10-30 wt %及溶劑混合物35-55 wt %藉由高剪切混合器混合在一起以得到均質的糊狀物。

實例27：

【0311】 將碳-碳鍵熱塑性樹脂10-25 wt %、聚氨酯樹脂10-25 wt %、功能性添加劑0.5-5 wt %、染料及/或顏料0-4 wt %、填料10-30 wt %及溶劑混合物35-55 wt %藉由高剪切混合器混合在一起以得到均質的糊狀物。

實例28：

【0312】 將環氧樹脂30-50 wt %、功能性添加劑0.5-5 wt %、熱催化劑2-15 wt %、填料5-30 wt %及溶劑混合物0-20 wt %藉由高剪切混合器混合在一起。混合後，混合物在三滾筒研磨機中研磨幾分鐘以得到均質的糊狀物。

實例29：

【0313】 將環氧樹脂30-50 wt %、功能性添加劑0.5-5 wt %、UV催化劑2-15 wt %、填料5-30 wt %及溶劑混合物0-20 wt %藉由高剪切混合器混合在一起。混合後，混合物在三滾筒研磨機中研磨幾分鐘以得到均質的糊狀物。

【0314】 介電油墨組成物的這些實例總結於表10中。這些介電油墨的成分混合在一起，並根據上述的程序測試。介電油墨的特性如黏度、固化聚合物基質對PET基材的黏合力及介電擊穿電壓總結於表11中。

[表10]

組成	實例 22	實例 23	實例 24	實例 25	實例 26	實例 27	實例 28	實例 29

碳-碳鍵結熱塑性樹脂	-	-	-	-	10-25%	10-25%	-	-
聚氨酯樹脂	-	-	-	-	-	10-25%	-	-
環氧樹脂	-	-	-	-	-	-	30 -50%	30 -50%
溶劑混合物	-	-	-	0 - 5%	35-55%	35-55%	0-20%	0-20%
環氧丙烯酸酯	-	5-20%	-	-	-	-	-	-
氨基甲酸酯丙烯酸酯	15 -35%	30 - 50%	10 – 25%	10 – 25%	-	-	-	-
聚酯丙烯酸酯	2 - 5%	1-10%	5 – 15%	5 – 15%	-	-	-	-
矽氧烷丙烯酸酯	5-15%	-	-	-	-	-	-	-
脂肪族丙烯酸	12 – 24%	1-10%	15 – 25%	15 – 25%	-	-	-	-
聚醚丙烯酸酯	1-7%	8 – 18%	20 – 35%	20 – 35%	-	-	-	-
功能性添加劑	1-7%	1-7%	1-7%	1-7%	0.5 – 5%	0.5 – 5%	0.5 – 5%	0.5 – 5%
熱催化劑	-	-	-	1-7%	-	-	2- 15%	-
UV 催化劑	1-7%	1-7%	1-7%	-	-	-	-	2- 15%
染料及/或顏料	0-4%	0-4%	0-4%	0-4%	0-4%	0-4%	-	-
填料	10 – 30%	-	-	-	10 – 30%	10 – 30%	5-30%	5-30%

[表11]

介電 Ink	在 DV-III Brookfield viscometer 中油墨 (cP) @ 5 rpm 於@ 25 °C 中的黏度	黏合力	介電擊穿電壓 (V)
實例 22	5000 - 15000	5B	> 500 V
實例 23	1000 – 4000	5B	> 500 V
實例 24	1000 – 4000	5B	> 500 V
實例 25	1000 – 4000	5B	> 500 V
實例 26	5000 - 10000	5B	> 500 V
實例 27	5000 - 15000	5B	> 500 V
實例 28	5000 - 20000	5B	> 500 V
實例 29	5000 - 20000	5B	> 500 V

【0315】 這些介電油墨的黏度範圍在大約1000至20000 cP之間且可被用於如模板和網版印刷、配給、噴塗及噴墨應用的各種應用。這些調配的介電油墨可藉由各種上述的印刷方法施用在各種基材上(例如包含剛性PCBs、FR4至可撓性PET、PC、PI等)。例如，在第8圖的(a)至(c)中顯示使用實例22的介電油墨與附加的各種類型的染料及/或顏料在PET基材上的網版印刷測試圖樣的光學顯微圖，同時第8圖的(d)顯示實例22在PET上為5B的黏合力測試結果。所有這些介電油墨在PET上的的黏合力根據ASTM D3359方法發現為5B並總結於表11。所有這些介電油墨亦測試其介電擊穿電壓且如表11所示，發現為大於500V。第8圖的(e)顯示在銅測試片上印刷單層及雙層的實例22的施加測試電壓與測得電流的函數關係的變化。

【0316】 本文所描述之所有的石墨烯、石墨烯-碳、金屬及介電油墨配方相互具有高度相容性，此為用於MTS及其他相似結構製造的關鍵需求之一。開發一種系統性的逐步測試步驟來測試這些油墨的相容性。

【0317】 此包含步驟1)金屬油墨的網版印刷及乾燥，接著2) 石墨烯-碳或石墨烯油墨的網版印刷及乾燥。介電油墨進一步被印刷在乾燥的結構上、在PET上的金屬/石墨烯或金屬/石墨烯-碳油墨的金屬油墨或多層乾燥結構，接著藉由熱或UV固化。亦藉由下列步驟測試油墨與介電油墨的相容性：其藉由1)介電油墨的網版印刷及熱或UV固化，接著2)金屬油墨的網版印刷及乾燥。這些材料與基材及相互的相容性使用黏合力測試以ASTM D3359方法使用黏合力測試來測試。測試圖案以下列方式發展以允許黏合力(即，相容性)的測試：1)金屬/PET、2)石墨烯或碳-石墨烯/PET、3)介電質/PET、4)金屬/介電質/PET 即5) 金屬/石墨烯或碳-石墨烯/介電質/PET區。相容性係依照0B至5B評比，其中0B表示不相容，5B表示各種基板與油墨之間的高相容性。

【0318】 金屬與石墨烯-碳油墨的相容性測試結果的測試結果是使用實例11及實例6的的例子而顯示在第9圖的(a)中，其中實例11是先在PET上網版印刷並乾燥，接著印刷及乾燥實例6。進一步地，第9圖的(b)及第9圖的(c)分別顯示金屬油墨及介電油墨相互的相容性。例如，第9圖的(b)顯示實例15和實例26的測試結果，其中實例15先在PET上進行網版印刷及乾燥，接著藉由UV或熱方法印刷和固化或乾燥實例26。相同地，第9圖的(c)顯示實例22和實例12的測試結果，其中實例22是先在PET上進行網版印刷及UV或熱固化，接著印刷及乾燥實例12。金屬、石墨烯及介電油墨的相容性測試結果的代表影像是顯示於使用實例11、實例22及實例3的第9圖的(d)，其中步驟1為在PET上網版印刷及乾燥實例11，步驟2為網版印刷及UV固化實例22及步驟3為先在PET上網版印刷及乾燥實例3，接著為印刷及乾燥實例12，顯示了材料組的高相容性。

【0319】 金屬、石墨烯及介電油墨的相容性測試的代表影像顯示於使用實例3、實例11及實例22的第9圖中，其顯示了材料組的高相容性。

【符號說明】

【0320】 無

201919864
專利案號：107117571
申請日：
IPC 分類：

【發明摘要】

【中文發明名稱】用於薄膜觸控開關及其他可撓性電子結構的強化石墨烯及工程材料

【英文發明名稱】GRAPHENE ENHANCED AND ENGINEERED MATERIALS FOR MEMBRANE TOUCH SWITCH AND OTHER FLEXIBLE ELECTRONIC STRUCTURES

【中文】

本發明揭露相互兼容之石墨烯、石墨烯-碳、金屬及介電油墨組的配方，以用來製造高性能的薄膜觸控開關(MTS)。這些油墨的組成係被最佳化以達到與高度工程聚合基材的高度相容性，從而提供一種用來製造高性能 MTS 的整體解決方案。這些材料組亦可被用於製造在可撓式基材，如聚合物及紙類上的感應器、生物感應器及 RFIDs。

【英文】

This invention discloses formulations of mutually compatible sets of graphene, graphene-carbon, metal and dielectric inks for the fabrication of high performance membrane touch switches (MTS). The compositions of these inks are optimized to achieve higher degree of compatibility with highly engineered polymeric substrates, thereby offering a holistic solution for fabricating high-performance MTS. These sets of materials can also be used for fabrication of sensors, biosensors and RFIDs on flexible substrates, such as polymers and papers.

【指定代表圖】　　無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種多層結構，其包含：

a) 一可撓性基材；

b) 一含有金屬油墨的層；

c) 一含有石墨烯油墨的層；以及

d)一含有介電油墨的層。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述之多層結構，其中該可撓性基材包含聚酯或聚碳酸酯基薄膜。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之多層結構，其中該可撓性基材係為熱固化的。

【第4項】 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之多層結構，其中該可撓性基材、該含有金屬油墨的層、該含有石墨烯油墨的層及該含有介電油墨的層展現高度相容性，以使根據 ASTM D3359 測量各該層之間的黏合力係至少為 3B。

【第5項】 如申請專利範圍第 1 項所述之多層結構，其中該金屬油墨包含：

a) 至少一聚合物黏著劑；

b) 至少一溶劑；

c) 至少一界面活性劑；以及

d) 一導電填料，其選自由金屬填料、有機銀化合物、石墨烯及前述的一種或多種組合所組成之群組。

【第6項】 如申請專利範圍第 5 項所述之多層結構，其中該金屬填料係選

自由微米尺寸銀片、奈米銀、塗佈銅的微米尺寸銀片、塗佈銅-鎳-鋅的微米尺寸銀片及前述的一種或多種組合所組成之群組。

【第7項】如申請專利範圍第 5 項所述之多層結構，其中該表面活性劑為一種或多種非離子性界面活性劑或離子性界面活性劑。

【第8項】如申請專利範圍第 7 項所述之多層結構，其中該界面活性劑係選自由脫水山梨糖醇油酸酯(sorbitan oleate)、脫水山梨糖醇月桂酸酯(sorbitan laurate)、聚乙二醇脫水山梨糖醇單油酸酯(polyethylene glycol sorbitan monooleate)、聚乙二醇第三辛基苯基醚(polyethylene glycol tert-octylphenyl ether)、脫水山梨醇(sorbitan)、辛基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇(octylphenoxy poly(ethyleneoxy)ethanol)、4-壬基苯基-聚乙二醇(4-nonylphenyl-polyethylene glycol)、鯨臘醇(cetyl alcohol)、非離子含氟表面活性劑(nonionic fluorosurfactants)、氟代脂肪族聚氧乙烯表面活性劑(fluoroaliphatic polyoxyethylene surfactants)、C6 基非離子含氟表面活性劑(C6-based nonionic fluorosurfactants)、氟代脂肪族胺氧化物含氟表面活性劑(fluoroaliphatic amine oxide fluorosurfactant)、乙氧基化非離子含氟表面活性劑(ethoxylated nonionic fluorosurfactants)及前述的一種或多種組合所組成之群組。

【第9項】如申請專利範圍第 5 項所述之多層結構，其中該金屬油墨進一步包含流變改質劑(rheology modifier)、熱起始劑(thermal initiator)及紫外光固化劑(UV curing agent)的至少一種。

【第10項】如申請專利範圍第 1 項所述之多層結構，其中該石墨烯油墨包

含：

a) 至少一聚合物黏著劑；

b) 至少一溶劑；以及

c) 石墨烯。

【第11項】如申請專利範圍第 10 項所述之多層結構，其中該石墨烯油墨進一步包含石墨烯、碳黑或碳奈米管的至少一種或多種。

【第12項】如申請專利範圍第 10 項所述之多層結構，其中該聚合物黏著劑包含一種或多種具有均聚物(homo-polymers)或共聚物(co-polymers)的熱塑性樹脂、聚酯樹脂(polyester resins)、苯氧基樹脂(phenoxy resins)、熱固性網狀成形樹脂(thermoset network forming resins)、導電性聚合物(conducting polymers)及前述的一種或多種組合。

【第13項】如申請專利範圍第 12 項所述之多層結構，其中該聚合物黏著劑包含從大約 25%至大約 100%的重量之具有均聚物或共聚物的熱塑性樹脂，以及大約 1%至大約 50%的重量之聚酯樹脂、大約1%至大約20%的重量之苯氧基樹脂及大約1%至大約50%的重量之熱固性網格形成樹脂中的至少一種。

【第14項】如申請專利範圍第 12 項所述之多層結構，其中該熱塑性樹脂係選自由聚(偏二氯乙烯)(poly(vinylidene chloride))、(偏二氯乙烯-丙烯腈)共聚物(poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile))、(偏二氯乙烯-丙烯酸甲酯)共聚物(poly(vinylidene chloride-co-methyl acrylate))、(丙烯腈-偏二氯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物(poly(acrylonitrile-co-vinylidene chloride-co-methyl

methacrylate))、含有聚酯(polyester)、聚丙烯酸酯(polyacrylate)、聚氨酯(polyurethane)、聚醚(polyether)或聚醯胺骨架(polyamide backbones)的苯氧基樹脂(phenoxy resins)、帶有多元醇、羥基、胺、羧酸、醯胺或脂肪族鏈的聚酯樹脂(polyester resins)、帶有多元醇、羥基、胺、羧酸、醯胺或脂肪族鏈的聚丙烯酸酯樹脂(polyacrylate resins)、帶有多元醇、羥基、胺、羧酸、醯胺或脂肪族鏈的聚氨酯樹脂(polyurethane resins)、帶有多元醇、羥基、胺、羧酸、醯胺或脂肪族鏈的聚醯亞胺樹脂(polyimide resins)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate)、聚丁基丙烯酸甲酯(polybutyl methacrylate)、聚四氟乙烯(polytetrafluorethylene)、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride)、聚氯乙烯(polyvinyl chloride)、聚二氯亞乙烯(polyvinylidene chloride)、脂肪族聚醯胺(aliphatic polyamides)、芳香族聚醯胺(aromatic polyamides)、聚(間-苯二甲醯間苯二胺)(poly(m-phenyleneisophtalamide))、聚(對-苯二甲醯對苯二胺)(poly(p-phenyleneterephtalamide))、聚對苯二甲酸丁二酯(polybutylene terephthalate)、聚碳酸酯(polycarbonates)、聚對苯二甲酸乙二酯、聚乙酸乙烯酯(polyvinyl acetate)、低密度聚乙烯(low-density polyethylene)、高密度聚乙烯(high-density polyethylene)、乙烯-乙酸乙烯酯(ethylene vinyl acetate)、乙烯-乙烯醇(ethylene vinyl alcohol)、聚苯乙烯(polystyrene)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer)、苯乙烯-丙烯腈共聚物(styrene-acrylonitrile copolymer)、聚甲醛

(polyoxymethylene)、聚苯醚(polyphenylene ether)、聚苯硫醚(polyphenylene sulphide)、聚丙烯(polypropylene)、聚乙烯醇(polyvinyl alcohol)、聚氯乙烯、聚氨酯(polyurethanes)、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(ethylene-ethyl acrylate copolymer)、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(ethylene-methyl methacrylate copolymer)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(ethylene-vinyl acetate copolymer)、乙烯-甲基丙烯酸共聚物(ethylene-methacrylic acid copolymer)、乙烯共聚物樹脂(ethylene copolymer resins)、苯氧基樹脂(phenoxy resins)、環氧酚-酚醛樹脂(epoxy phenol novolac resins)、雙酚A基聚醚(bisphenol-A based polyether)、聚乙炔(polyacetylene)、聚吡咯(polypyrrole)、聚噻吩(polythiophene)、聚苯(polyphenylene)、聚乙炔(polyacetylene)、聚(對-伸苯[伸]乙烯)(poly(p-phenylene vinylene))、聚苯胺(polyaniline)及前述的一種或多種組合所組成之群組。

【第15項】如申請專利範圍第 10 項所述之多層結構，其中該溶劑係選自由 N-甲基吡咯酮(N-methyl pyrrolidone)、N,N-二甲基甲醯胺(N,N-dimethyl formamide)、二氫左旋葡萄糖酮(dihydrolevoglucosenone)、環己酮(cyclohexanone)、C11 酮(C11-ketone)、異佛爾酮(isophorone)、乙二醇(ethylene glycol)、丙二醇(propylene glycol)、二丙烯甘醇(dipropylene glycol)、1,3-丁二醇(1,3-butane diol)、2,5-二甲基-2,5-己二醇(2,5-dimethyl-2,5-hexane diol)、乙二醇單丁基醚(ethylene glycol monobutyl ether)、二乙二醇單正丁醚(diethylene glycol mono-n-butyl ether)、丙二醇正丙醚(propylene glycol n-propyl ether)、萜品醇(terpineol)、二甘醇丁醚醋酸酯(butyl carbitol

acetate)、乙二醇醚乙酸酯(glycol ether acetates)、卡必醇乙酸酯(carbitol acetate)、二元酯(dibasic esters)、碳酸丙烯酯(propylene carbonate)以及前述之一種或多種組合所組成之群組。

【第16項】如申請專利範圍第 10 項所述之多層結構，其中該溶劑包含水。

【第17項】如申請專利範圍第 10 項所述之多層結構，其中該石墨烯油墨進一步包含流變改質劑(rheology modifier)、功能性添加劑以及抗氧化劑中的至少一種。

【第18項】如申請專利範圍第 10 項所述之多層結構，其中該石墨烯油墨具有從大約 5 cP 至大約 70,000 cP 的黏度。

【第19項】如申請專利範圍第 18 項所述之多層結構，其中該石墨烯油墨的黏度為從大約 5 cP 至大約 500 Cp 或從大約 10,000 cP 至大約 70,000 cP。

【第20項】如申請專利範圍第 1 項所述之多層結構，其中該介電油墨包含：

a) 至少一聚合物黏著劑；

b) 至少一溶劑；

c) UV 固化劑及熱固化劑的至少一種；以及

d) 一或多種填料。

【第21項】如申請專利範圍第 20 項所述之多層結構，其中該聚合物黏著劑包含：碳-碳鍵結熱塑性樹脂(carbon-carbon bonded thermoplastic resins)、聚氨酯樹脂(polyurethane resins)、環

氧樹脂(epoxy resins)、環氧丙烯酸酯(epoxy acrylates)、聚氨基甲酸酯丙烯酸酯(polyurethane acrylates)、聚酯丙烯酸酯(polyester acrylates)、聚醚丙烯酸酯(polyether acrylates)、單體丙烯酸酯(monomer acrylates)、二聚丙烯酸酯(dimer acrylates)、三聚丙烯酸酯(trimer acrylates)、四聚丙烯酸酯(tetramer acrylates)、五聚或六聚丙烯酸酯(penta or hexamer acrylates)及前述之一種或多種組合。

【第22項】如申請專利範圍第 20 項所述之多層結構，其中該溶劑選自由醇類(alcohols)、乙二醇醚(glycol ethers)、乙二醇酯(glycol esters)、酮類(ketones)、酯類(esters)、烴類(hydrocarbons)以及前述之一種或多種組合所組成的群組。

【第23項】如申請專利範圍第 22 項所述之多層結構，其中該溶劑選自由甲醇(methanol)、乙醇(ethanol)、2-丙醇(2-propanol)、苯甲醇(benzyl alcohol)、乙二醇(ethylene glycol)、乙二醇甲醚(ethylene glycol methyl ether)、丁基卡必醇(butyl carbitol)、丁賽路蘇(butyl cellosolve)、庚烷(heptane)、已烷(hexane)、環已烷(cyclohexane)、苯(benzene)、二甲苯(xylene)、二氫左旋葡萄糖酮、二元酯(dibasic ester)、異佛酮、C11-酮、甲苯(toluene)以及前述之一種或多種組合所組成的群組。

【第24項】如申請專利範圍第 20 項所述之多層結構，其中該 UV 固化劑選自由 1-羥基-環已基-苯基-甲酮(1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone)、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦(bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide)、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基-氧化膦

(bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentyl-phosphine oxide)與 1-羥基-環己基-苯基-甲酮的 50/50 混合物、苯甲醯甲酸甲酯(phenyl glyoxylic acid methyl ester)、二苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-氧化膦(diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide)與 2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮(2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one)的 50/50 混合物、膦氧化物(phosphine oxide)、苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)(phenyl bis(2,4,6-trimethyl benzoyl)(20 wt %)與 2-羥基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone)(80 wt %)的混合物、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基-氧化膦(bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentyl-phosphine oxide)與 2-羥基-2-甲基-1-苯丙-1-酮(2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one)的 25/75 混合物、2-甲基-1[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉代丙-1-酮(2-methyl-1[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholonopropan-1-one)以及前述之一種或多種組合所組成的群組。

【第25項】如申請專利範圍第 20 項所述之多層結構，其中該填料選自由無機填料、石墨烯、2D 氮化硼片(2D boron nitride flakes)以及前述之一種或多種組合所組成的群組。

【第26項】如申請專利範圍第 25 項所述之多層結構，其中該填料選自由雲母(mica)、二氧化矽(silica)、滑石(talc)、氧化鋁(alumina)、鋇(barium)、鈦酸鹽(titanate)、石墨烯(graphene)、氮化硼(boron nitride)以及前述之一種或多種組合所組成的群組。

【第27項】 如申請專利範圍第 20 項所述之多層結構，其中該介電油墨進一步包含功能性添加劑、染料及色素中的一種或多種。

【第28項】如申請專利範圍第 20 項所述之多層結構，其中該介電油墨具有介於大約 1000 cP 至大約 20000 cP 之間的黏度。

【第29項】一種金屬油墨，其包含：

a) 至少一聚合物黏著劑；

b) 至少一溶劑；

c) 至少一界面活性劑；以及

d) 一導電填料，係選自由金屬填料、有機銀化合物、石墨烯以及前述之一種或多種組合所組成的群組。

【第30項】如申請專利範圍第 29 項所述之金屬油墨，其中該金屬填料選自由微米尺寸銀片、奈米銀、塗佈銅的微米尺寸銀片、塗佈銅-鎳-鋅的微米尺寸銀片以及前述之一種或多種組合所組成的群組。

【第31項】如申請專利範圍第 29 項或第 30 項所述之金屬油墨，其中該聚合物黏著劑包含一種或多種具有均聚物或共聚物的熱塑性樹脂、聚酯樹脂、苯氧基樹脂、熱固性網格形成樹脂以及前述之一種或多種組合的熱塑性樹脂。

【第32項】如申請專利範圍第 31 項所述之金屬油墨，其中該熱塑性樹脂選自由聚(偏二氯乙烯)、(偏二氯乙烯-丙烯腈)共聚物、(偏二氯乙烯-丙烯酸甲酯)共聚物、(丙烯腈-偏二氯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物、含有聚酯、聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚醚或聚醯胺骨架的苯氧基樹脂、帶有多元醇、羥基、胺，羧酸、醯胺或脂肪

族鏈的聚酯樹脂、帶有多元醇、羥基、胺、羧酸、醯胺或脂肪族鏈的聚丙烯酸酯樹脂、帶有多元醇、羥基、胺、羧酸、醯胺或脂肪族鏈的聚氨酯樹脂、帶有多元醇、羥基、胺、羧酸、醯胺或脂肪族鏈的聚醯亞胺樹脂、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丁基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚氯乙烯、聚二氯亞乙烯、脂肪族聚醯胺、芳香族聚醯胺、聚(間-苯二甲醯間苯二胺)、聚(對-苯二甲醯對苯二胺)、聚對苯二甲酸丁二酯、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚乙酸乙烯酯、低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯、乙烯-乙烯醇、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚甲醛、聚苯醚、聚苯硫醚、聚丙烯、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚氨酯、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯共聚物樹脂、苯氧基樹脂、環氧酚-酚醛樹脂、雙酚 A 基聚醚、聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩、聚苯、聚乙炔、聚(對-伸苯[伸]乙烯)、聚苯胺及前述的一種或多種組合所組成之群組。

【第33項】如申請專利範圍第 29 項所述之金屬油墨，其中該溶劑包含 N-甲基吡咯酮、N,N-二甲基甲醯胺、二氫左旋葡萄糖酮、環己酮、乙二醇、丙二醇、二丙烯甘醇、1,3-丁二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、乙二醇單丁基醚、二乙二醇單正丁醚、丙二醇正丙醚、萜品醇、二甘醇丁醚醋酸酯、乙二醇醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯、碳酸丙烯酯以及其組合。

【第34項】如申請專利範圍第 29 項所述之金屬油墨，其中該界面活性劑為非離子或離子界面活性劑的一種或多種。

【第35項】如申請專利範圍第 34 項所述之金屬油墨，其中該界面活性劑

選自由脫水山梨糖醇油酸酯、脫水山梨糖醇月桂酸酯、聚乙二醇脫水山梨糖醇單油酸酯、聚乙二醇第三辛基苯基醚、脫水山梨醇、辛基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇、4-壬基苯基-聚乙二醇、鯨臘醇、非離子含氟表面活性劑、氟代脂肪族聚氧乙烯表面活性劑、C6 基非離子含氟表面活性劑、氟代脂肪族胺氧化物含氟表面活性劑、乙氧基化非離子含氟表面活性劑及前述的一種或多種組合所組成之群組。

【第36項】一種石墨烯油墨，其包含：

a) 至少一聚合物黏著劑；

b) 至少一溶劑；以及

c) 石墨烯。

【第37項】如申請專利範圍第 36 項所述之石墨烯油墨，其中該石墨烯油墨進一步包含石墨烯、碳黑或碳奈米管的至少一種或多種。

【第38項】如申請專利範圍第 36 項或第 37 項所述之石墨烯油墨，其中該聚合物黏著劑包含一種或多種具有均聚物或共聚物的熱塑性樹脂、聚酯樹脂、苯氧基樹脂、熱固性網狀成形樹脂、導電性聚合物及其組合。

【第39項】如申請專利範圍第 38 項所述之石墨烯油墨，其中該熱塑性樹脂係選自由聚(偏二氯乙烯)、(偏二氯乙烯-丙烯腈)共聚物、(偏氯二乙烯-丙烯酸甲酯)共聚物、(丙烯腈-偏二氯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物、含有聚酯、聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚醚或聚醯胺骨架的苯氧基樹脂、帶有多元醇、羥基、胺、羧酸、醯胺或脂肪族鏈的聚酯樹脂、帶有多元醇、羥基、胺、羧酸、醯胺或脂肪族鏈的聚丙烯酸酯樹脂、帶有多元醇、羥基、胺、羧酸、

醯胺或脂肪族鏈的聚氨酯樹脂、帶有多元醇、羥基、胺、羧酸、醯胺或脂肪族鏈的聚醯亞胺樹脂、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丁基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚氯乙烯、聚二氯亞乙烯、脂肪族聚醯胺、芳香族聚醯胺、聚(間-苯二甲醯間苯二胺)、聚(對-苯二甲醯對苯二胺)、聚對苯二甲酸丁二酯、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚乙酸乙烯酯、低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯、乙烯-乙烯醇、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚甲醛、聚苯醚、聚苯硫醚、聚丙烯、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚氨酯、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯共聚物樹脂、苯氧基樹脂、環氧酚-酚醛樹脂、雙酚 A 基聚醚、聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩、聚苯、聚乙炔、聚(對-伸苯[伸]乙烯)、聚苯胺及前述的一種或多種組合所組成之群組。

【第40項】如申請專利範圍第 36 項所述之石墨烯油墨，其中該溶劑係選自由 N-甲基吡咯酮、N,N-二甲基甲醯胺、二氫左旋葡萄糖酮、環己酮、 C11 酮、異佛爾酮、乙二醇、丙二醇、二丙烯甘醇、1,3-丁二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、乙二醇單丁基醚、二乙二醇單正丁醚、丙二醇正丙醚、萜品醇、二甘醇丁醚醋酸酯、乙二醇醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯、二元酯、碳酸丙烯酯以及前述之一種或多種組合所組成之群組。

【第41項】如申請專利範圍第 36 項所述之石墨烯油墨，其中該溶劑包含水。

【第42項】如申請專利範圍第 36 項所述之石墨烯油墨，其中該石墨烯油墨進一步包含流變改質劑、功能性添加劑以及抗氧化劑中的至

少一種。

【第43項】一種介電油墨，其包含：

a) 至少一聚合物黏著劑；

b) 至少一溶劑；

c) 至少一 UV 固化劑；以及

d) 一或多種填料。

【第44項】如申請專利範圍第 43 項所述之介電油墨，其中該聚合物黏著劑包含：碳-碳鍵結熱塑性樹脂、聚氨酯樹脂、環氧樹脂、環氧丙烯酸酯、聚氨基甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、單體丙烯酸酯、二聚丙烯酸酯、三聚丙烯酸酯、四聚丙烯酸酯、五聚或六聚丙烯酸酯及前述之一種或多種組合。

【第45項】如申請專利範圍第 43 項或第 44 項所述之介電油墨，其中該溶劑包含醇類、乙二醇醚、乙二醇酯、酮類、酯類、烴類及其組合。

【第46項】如申請專利範圍第 45 項所述之介電油墨，其中該溶劑包含甲醇、乙醇、2-丙醇、苯甲醇、乙二醇、乙二醇甲醚、丁基卡必醇、丁賽路蘇、庚烷、已烷、環已烷、苯、二甲苯、二氫左旋葡萄糖酮、二元酯、異佛爾酮、C11-酮、甲苯以及前述之一種或多種組合。

【第47項】如申請專利範圍第 43 項所述之介電油墨，其中該 UV 固化劑選自由 1-羥基-環已基-苯基-甲酮、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基-氧化膦與 1-羥基-環已基-苯基-甲酮的 50/50 混合物、苯甲醯甲酸

甲酯、二苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-氧化膦與 2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的 50/50 混合物、膦氧化物、苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基) (20 wt %)與 2-羥基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (80 wt %)的混合物、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基-氧化膦與 2-羥基-2-甲基-1-苯丙-1-酮的 25/75 混合物、2-甲基-1[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉代丙-1-酮 以及前述之一種或多種組合所組成的群組。

【第48項】如申請專利範圍第 43 項所述之介電油墨，其中該填料選自由無機填料、石墨烯、2D 氮化硼片及其組合。

【第49項】如申請專利範圍第 48 項所述之介電油墨，其中該填料選自由雲母(mica)、二氧化矽(silica)、滑石(talc)、氧化鋁(alumina)、鋇(barium)、鈦酸鹽(titanate)、石墨烯(graphene)、氮化硼(boron nitride)以及前述之一種或多種組合所組成的群組。

【第50項】一種製造可撓性電子結構的方法，其步驟包含：

a) 在一基材上施加一金屬油墨層；以及之後

b) 施加一石墨烯油墨層；及/或

c)一介電油墨層。

【第51項】如申請專利範圍第 50 項所述之方法，其中該油墨藉由選自由模板印刷(stencil printing)、網版印刷(screen printing)、噴墨印刷(ink jetting)、氣溶膠噴塗印刷(aerosol jetting)及噴塗法(spraying)所組成之群組的方法施加。

【第52項】如申請專利範圍第 50 項所述之方法，其中該油墨係使用薄帶成形(tape casting)及/或刮刀塗布(doctor blade coating)施加。

【第53項】如申請專利範圍第 50 項至第 52 項中任一項所述之方法，其中該可撓性電子結構係能夠被摺疊 500000 次以上而不呈現機械疲勞。

【第54項】如申請專利範圍第 50 項至第 52 項中任一項所述之方法，其中該油墨層為熱固化、UV 固化、IR 固化或雷射固化。

【第55項】如申請專利範圍第 50 項至第 54 項中任一項所述之方法，其中該可撓性電子結構形成一薄膜觸控開關。

【第56項】一種可撓性聚合物基材，其具有配置於該基材上的一金屬油墨層，其中該金屬油墨層與該基材具有高度相容性，以使根據 ASTM D3359 測量的該基材與該金屬油墨層之間的黏合力係至少 3B。

【第57項】如申請專利範圍第 56 項所述之可撓性聚合物基材，其中在該金屬油墨層上配置一石墨烯油墨層，其中該油墨層與該基材具有高度相容性，以使根據 ASTM D3359 測量的該基材與該油墨層之間的黏合力係至少 3B。

【第58項】如申請專利範圍第 56 項所述之可撓性聚合物基材，其中在該金屬油墨層上配置一介電油墨層，其中該油墨層與該基材具有高度相容性，以使根據 ASTM D3359 測量的該基材與該油墨層之間的黏合力係至少 3B。

【第59項】如申請專利範圍第 57 項所述之可撓性聚合物基材，其中在該石墨烯油墨層上配置一介電油墨層，其中該油墨層與該基材具有高度相容性，以使根據 ASTM D3359 測量的該基材與該油墨層之間的黏合力係至少 3B。

【第60項】一種製造薄膜觸控開關的方法，其步驟包含：

a) 在一基材上以所期望的圖樣施加如申請專利範圍第 29 項至

第 35 項中任一項所述的金屬油墨；

b) 在該金屬油墨上施加如申請專利範圍第 36 項至第 42 項中任一項所述的石墨烯油墨；

c)在該石墨烯油墨上施加如申請專利範圍第 43 至第 49 項中任一項所述的介電油墨。

【第61項】如申請專利範圍第 60 項所述之方法，其中該所期望的圖樣包含互連電路(interconnect circuits)。

【第62項】如申請專利範圍第 60 項所述之方法，其中該油墨為熱固化、UV 固化、IR 固化或雷射固化。