

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 95117185

※ 申請日期： 95.5.15

※IPC 分類：H01B 1/20 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製備具有導電塗層之物件之方法

PROCESS FOR PRODUCING ARTICLES HAVING AN
ELECTRICALLY CONDUCTIVE COATING

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商 AM 藍波公司

A.M. RAMP & CO. GMBH

代表人：(中文/英文)

韓茲 沃特 曼凱

MENKE, HEINZ WALTER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國艾普斯頓市洛爾巴契街 28 號

LORSBACHER STR. 28, 65817 EPPSTEIN, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

安德魯 吉爾瑞奇

GELLRICH, ANDREAS

國 籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2005年08月24日；05018399.5

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種用於製備在表面之至少一部分上具有一導電塗層之物件之方法，該製備方法係藉由以下步驟來達成：利用包含細分之導電金屬粒子及黏合劑之組合物來至少部分地塗佈一基板，且在自環境溫度至200℃範圍內之溫度下，使該經塗佈之基板在鹵根離子源存在時接受以水所進行的至少一項處理。本發明之方法能以簡單、快速且溫和之方式來製備具有導電塗層之物件。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於製備在表面之至少一部分上具有一導電塗層之物件之方法。

【先前技術】

具有導電塗層之物件具有多種應用，例如，用作導體軌道、屏蔽電磁場之遮罩、RFID天線，等等。該等物件係藉由利用導電組合物來傳統地塗佈一基板來製備，諸如藉由印刷、塗漆、噴塗或展布方法來製備。該等導電組合物通常係由以粒子形式之高重量分率的導電物質組成，諸如銀、銅或碳粒子或其混合物，並已攝入在液體或糊狀聚合物基質中。在施加組合物之後，乾燥及/或固化塗層。塗層之導電度視可如何有效地在導電粒子之間製備電接點而定。為此目的而使用各種方法。

一方法為所謂的厚膜技術，其特別係用於在陶瓷基板上製備混合式電路。在該狀況下，以所要圖案之形式來施加包含有機黏合劑及溶劑之膏狀組合物(其中已分散有導電材料且其在必要時包含另外組份)且將其乾燥。隨後在大於350°C之溫度下燃燒會烘焙有機材料且導致導電材料燒結以形成導體軌道。由於需用高溫，此技術之應用僅限於陶瓷基板。可獲得之電導率通常為對應固體金屬之電導率的一半至四分之一。

另一方法為薄膜技術，其中在高真空下蒸發金屬且以所要圖案而將其沉積於基板上。在此狀況下所獲得之膜大體

上薄於以厚膜技術而獲得之膜；膜厚度一般為約 $0.1\ \mu\text{m}$ 。在此狀況下，經常需要藉由電鍍而將膜厚度增強為 $3\ \mu\text{m}$ 。薄膜技術昂貴且因此很少被使用。

WO 98/37133及WO 03/003381中描述了另一方法。在此狀況下，將包含反應性有機介質及金屬粉末之組合物施加至基板且加熱至高達 450°C 之溫度，在此期間形成所要導體軌道。該反應性有機介質為有機金屬化合物，諸如有機酸之金屬鹽，例如，新癸酸或2-乙基己酸之銀鹽。在所使用之溫度下，有機金屬化合物遭受分解以形成附著至存在於組合物中之金屬粒子之對應金屬。由於需用高溫，此方法在可用之基板方面亦受限制。

另一方法包括使用基於熱塑性或熱固性黏合劑與溶劑之系統。金屬粒子存在於黏合劑基質中。為了藉此獲得銀粒子之大約至少 $25\ \text{m}\Omega/25\ \mu\text{m}$ ($25\ \text{m}\Omega/\text{sq. mil}$) 之標準化比表面電導率，必須完全地固化或乾燥該等系統。在該狀況下，一般有必要的使用大於 100°C 之溫度持續數分鐘。

先前技術之方法之共同特徵在於：其需要施加高溫持續相對較長之時間及/或製備具有不合需要地低之電導率之塗層，藉此需要額外措施來改良電導率。

【發明內容】

因此，本發明所基於之目的係提供一種用於製備具有導電塗層之物件之方法，該方法可在低溫下被快速且簡單地執行且仍能製備具有高電導率之塗層。

令人驚訝的，現已發現，若將包含導電金屬粒子之組合

物施加至基板，且使經塗佈之基板在鹵根離子源存在時以水處理，即可達成此目標。

因此，本發明提供一種用於製備在表面之至少一部分上具有導電塗層之物件之方法，其包含：利用包含細分之導電金屬粒子及黏合劑之組合物來至少部分地塗佈一基板，且在自環境溫度至 200°C 之範圍內之溫度下，使該經塗佈之基板接受於鹵根離子源存在時以水所進行的至少一項處理。

當標準化比表面電阻小於 $100\text{ m}\Omega/25\text{ }\mu\text{m}$ （尤其小於 $50\text{ m}\Omega/25\text{ }\mu\text{m}$ ，較佳地小於 $25\text{ m}\Omega/25\text{ }\mu\text{m}$ ，特別優選為小於 $10\text{ m}\Omega/25\text{ }\mu\text{m}$ ）時，即有為了本發明之目的之電導率。

本發明之方法使用包含導電金屬粒子之組合物。較佳之導電金屬為銅、銀、金、鋅、鎘、鐵、鈷、鎳、鈮、銻、鈹、鐵、銱、鉑、錳、銻、釩、鈦、鉭、鉍、鎢、鈳、鋁、銦、錫、鉛、銻或鉍且亦為其混合物及合金。特別較佳之金屬為銀、銅、鋁或其混合物及合金。雖然較佳的係使用薄片或球體，但是可以任何所要形態來使用金屬粒子。較佳之薄片具有在自 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $100\text{ }\mu\text{m}$ （較佳地為 $2\text{ }\mu\text{m}$ 至 $50\text{ }\mu\text{m}$ 且尤其為 $5\text{ }\mu\text{m}$ 至 $30\text{ }\mu\text{m}$ ）之範圍內之平均主直徑（average main diameter）。薄片之平均厚度較佳地在自 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 至 $2\text{ }\mu\text{m}$ （較佳地為 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $1\text{ }\mu\text{m}$ ）之範圍內。薄片主直徑與厚度之比率係在自 $2:1$ 至 $2000:1$ 之範圍內。較佳之球體具有在自 1 nm 至 $100\text{ }\mu\text{m}$ （較佳地為 10 nm 至 $10\text{ }\mu\text{m}$ 且尤其為 10 或 20 nm 至 $1\text{ }\mu\text{m}$ ）之範圍內之平均直徑。

組合物通常包含黏合劑。此可為有機聚合黏合劑或可藉由適當措施來固化之組份。適合聚合黏合劑之實例為：熱塑性聚合物，諸如聚乙烯醇縮丁醛(由丁基縮醛單元、丙烯酸甲酯單元及乙烯醇單元所組成之共聚物)；聚(甲基)丙烯酸酯基聚合物，諸如直鏈(甲基)丙烯酸酯或其與(例如)苯乙烯、丁二烯等等之共聚物；聚氯乙烯基聚合物；聚醯胺基聚合物；纖維素醚；或纖維素酯。然而，亦適合的係熱固性聚合物，諸如環氧樹脂、聚酯樹脂、聚胺脂樹脂、高交聯丙烯酸酯樹脂及醇酸樹脂。

詳言之，可固化組份為反應性樹脂、反應性清漆及反應性稀釋劑。詳言之，此種組份為輻射可固化樹脂，其實例為含有可聚合乙烯基之單體、寡聚或聚合(甲基)丙烯酸酯，且亦為自聚異氰酸酯及多元醇(聚醚多元醇、聚酯多元醇)所製備之聚胺基甲酸酯。當使用可固化組份時，亦存在固化所需之助劑，諸如UV引發劑、加速劑，等等。

除了此等之外，組合物還可進一步包含溶劑。特別有用之溶劑為：水；酯，諸如乙酸烷基酯，例如，乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯及乙酸異丁酯，烷基乙二醇乙酸酯，諸如甲基乙二醇乙酸酯、丁基乙二醇乙酸酯、甲氧丙基乙酸酯、丁氧甲基乙酸酯；醇，諸如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正辛醇、異丁醇、乙二醇或甘油；酮，諸如丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮或異佛爾酮；醚，諸如二噁烷或四氫呋喃；或乙二醇醚，諸如乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇丁醚、3-甲氧基丁-1-醇或1-

甲氧基丙-2-醇、聚乙二醇或其混合物。

另外，組合物可包含典型佐劑，其實例為界面活性劑、染料、顏料、填充劑，等等。

組合物中金屬粒子之量一般係在基於導電金屬粒子及黏合劑之總重量之自60重量%至99重量% (較佳地為70重量%至99重量%且尤其為80重量%至99重量%)之範圍內。則黏合劑之量一般係在基於導電金屬粒子及黏合劑之總重量之自1重量%至40重量% (較佳地為1重量%至30重量%且尤其為1重量%至20重量%)之範圍內。黏合劑與導電金屬粒子之重量比率一般係在自1:99至40:60 (較佳地為1:99至30:70且尤其為1:99至20:80)之範圍內。一般選擇溶劑之量，使得組合物具有適合於施加至基板之黏度。則經常地，溶劑之量係在基於組合物之總重量之自5重量%至50重量% (較佳地為10重量%至40重量%且尤其為15重量%至35重量%)之範圍內。

可藉由習知方法而將組合物施加至基板。適合方法為印刷、塗漆、噴塗或展布方法。優選為印刷方法，其實例為絲網印刷、凹版印刷、彈性凸版印刷、平版印刷、移印及數位印刷，尤其為噴墨印刷及轉移印刷。此種技術對於熟習技術者係已知的。較佳之印刷方法為絲網印刷、噴墨印刷及凹版印刷。一般發生對基板之施加(諸如)以產生在自0.01至100 μm (較佳地為0.1至50 μm)之範圍內之乾膜厚度。

對可用於本發明之方法之基板的選擇不受基板之材料或形式方面之限制。其可為硬質或可撓性的，且可為塑料、

金屬、陶瓷或紙，或可採取複合材料之形式。然而，較佳的係使用通常用於電子組件(尤其為聚合膜)之材料。

必要時，在施加之後可為乾燥操作及/或固化操作。經塗佈之基板可以習知方式來乾燥，諸如在環境溫度下之空氣中或在乾燥裝置中，若適當之係在減壓下。固化可在典型條件下得以完成，諸如藉由曝光於UV光。

為改良電導率，接著使經塗佈之基板經受利用鹵根離子源存在時之水所進行之處理(若適當之，以下之表述"水"表示包含鹵根離子源及另外佐劑之水)。所使用之鹵根離子源較佳地為氟根離子源或溴根離子源且尤其為氯根離子源。該水亦可包含佐劑，諸如界面活性劑、濕潤劑、增稠劑、水溶性溶劑，其實例為：醇，諸如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、乙二醇或甘油；酮，諸如丙酮、甲基乙基酮；醚，諸如二噁烷或四氫呋喃；乙二醇醚，諸如乙二醇甲醚、乙二醇乙醚或聚乙二醇。該處理較佳地係在自環境溫度(例如，15至30℃，尤其為約20℃)至200℃(尤其為20℃至高達水之沸點溫度，且特別優選為50至95℃)之範圍內的溫度下來執行。利用水所進行之處理係藉由將經塗佈之基板與水在所選處理溫度下相接觸而得以完成。此係適當地藉由將經塗佈之基板浸漬於水中或利用水來噴塗該基板而得以實現。水可能已經處於所要溫度或可能在浸漬或噴塗之後而達到所要溫度。或者，亦可利用蒸汽而發生該處理--例如，在充滿有蒸汽之腔室中。持續短時期之處理係充分的。適當地，處理之時期位於自0.1秒至10分鐘(尤其為1秒至1分鐘

且特別優選為1秒至30秒)之範圍內。處理時間係由包括處理溫度之因素來指導；換言之，處理溫度愈高，處理時間可愈短。

有機及無機鹵化物兩者均可用作鹵根離子源。詳言之，無機鹵化物包括水溶性金屬鹵化物，優選為鹼金屬鹵化物、鹼土金屬鹵化物，且亦為金屬鹵化物，諸如路易斯(Lewis)酸鹵化物，其水溶液具有酸性pH值。此處之表述"水溶性"表示在水中之溶解度至少足以獲得以下為水溶液中之鹵根離子源所指示之濃度。可被使用之鹵化物之實例包括氯化鋰、氯化鈉、氯化鉀、氯化鎂、氯化鈣、氯化鋁、氯化鋅或氯化銨，且亦包括對應氟化物及溴化物。特別適合之有機鹵化物為鹵化銨，諸如四烷基鹵化銨，例如，四甲基氯化銨或四羥烷基鹵化銨。另外適合之鹵根離子源包括氫鹵酸(鹵化氫)，尤其為HF、HBr，且特別優選為HCl。當利用蒸汽來處理經塗佈之基板時，氫鹵酸係特別適合的。

該處理可使用具有酸性pH值(尤其為1至6之pH值且特別優選為2至5之pH值)的水來適當地執行。該pH值可使用典型水溶性有機或無機酸(諸如硫酸、磷酸、乙酸，等等)、或藉由使用水溶液具有酸性pH值之鹵根離子源來設定。此種鹵根離子源為上述路易斯酸鹵化物且亦為氫鹵酸。

水溶液中之鹵根離子源之濃度一般係在基於水量之自0.01重量%至10重量%(尤其為0.1重量%至7重量%)之範圍內。當使用酸性鹵化物或氫鹵酸時，適當地選擇濃度，使得溶液具有所要pH值。

一般提供利用水所進行之處理係足夠的。必要時，可將該處理重複一或多次。

導電塗層之電導率可另外藉由在 $\leq 200^{\circ}\text{C}$ 之溫度下輥壓之後處理而得以改良。藉由典型裝置(例如，壓延機或層壓機)而發生輥壓。輥壓時所使用之壓力係由輥溫及物件通過輥裝置之速度來指導，且亦係由輥直徑來指導。對於100 mm之輥直徑，對於具有50 mm之寬度的待輥壓之薄片，壓力一般位於自5至100巴(bar)之範圍內。

已證明特別有利的係在環境溫度(15至 30°C)下執行第一輥壓操作，且隨後在自70至 200°C 之範圍內之溫度下執行至少一另外輥壓操作。

經塗佈之物件可另外具備一保護塗層或外塗層(topcoat)，諸如清漆塗層或膜。

本發明之方法允許以一簡單、快速且具成本效益之方式來製備具有導電塗層之物件，該等物件之電導率與根據先前技術而獲得之物件之電導率至少相當。因此，本發明之方法特別適合於製備電子組件，諸如印刷電路、電磁屏蔽設備、RFID天線、感應器、電池或太陽能電池。

【實施方式】

接下來之實例說明本發明而無其限制。

實例1

藉由一起攪拌4重量份之聚乙炔醇縮丁醛樹脂(Pioloform BL18; Wacker)、28重量份之丁基乙二醇乙酸酯及68重量份之銀薄片(來自Ferro之SF9AL)且隨後在三輥研磨機上均質

化該混合物來製備導電絲網印刷油墨。藉由添加乙氧丙基乙酸酯來設定所要絲網印刷黏度。

將一半自動絲網印刷裝置與一絲網(120-31)一起用以將UHF應用之RFID天線以4 μm 之膜厚度而印刷在50 μm 厚之聚醯亞胺膜上。在將其於室溫下乾燥之後，該等天線具有400至600 $\text{m}\Omega$ 之比表面電阻，對應於64至96 $\text{m}\Omega/25 \mu\text{m}$ 之標準化比表面電阻。隨後，藉由浸漬於經加熱至90°C之氯化鋁水溶液(200 ml水中10 g氯化鋁)中而對天線處理10秒。

接著藉由在兩個鋼輥之間在30巴之壓力下進行冷輥壓且亦在一層壓機(來自IBICO Trading GmbH之Pouchman 12)中進行三重熱輥壓(壓延)而使一批該等樣本經受後處理。下表中編輯了標準化比表面電阻之數值。

處理	標準化比表面電阻[$\text{m}\Omega/25 \mu\text{m}$]
無	64-96
水+ AlCl_3	5-7
水+ AlCl_3 +輥壓	2.6-3.0

實例2

藉由一起攪拌4重量份之聚乙炔醇縮丁醛樹脂(Pioloform BL18, Wacker)、26重量份之乙醇、2重量份之乙氧丙基乙酸酯及68重量份之銀薄片(SF9AL, Ferro)來製備導電凹版油墨。藉由添加乙醇來設定所要凹版印刷黏度。

使用一具有40線刻紋、六方單元形狀、70 μm 深度及60°角度之測試圓柱來執行印刷。將2 mm寬之線印刷於聚醯亞胺膜(厚度為50 μm)上。印刷厚度為大約3 μm 且該等線在結構上不均勻。比表面電阻為180 $\text{m}\Omega$ 且標準化比表面電阻為

21.6 mΩ/25 μm。隨後，將經印刷之樣本在經加熱至90℃之200 ml水中的10 g氯化鋁溶液中浸漬10秒。標準化比表面電阻降至5.4 mΩ/25 μm之數值。

如實例1中所指定之藉由輥壓所進行之後處理導致標準化比表面電阻降至4.1 mΩ/25 μm之數值。

實例3

重複實例1，但藉由15 g氯化鈉及10 ml之25%濃度乙酸來替代浸漬浴中之氯化鋁。在此之後為如實例1中所指定之藉由輥壓所進行之後處理。所獲得之物件之標準化比表面電阻為2.8 mΩ/25 μm。

實例4

藉由攪拌以產生16.8重量份之清漆(用於半色調印刷之增膜劑111350 PN, A.M.Ramp & Co GmbH)、0.2重量份之分散添加劑(Byk 301, Byk-Chemie GmbH)、9.1重量份之乙氧丙醇及73.9重量份之銀粉(7000-35, Ferro)來製備導電凹版油墨，且將該油墨在一珠粒研磨機中均質化。藉由添加乙氧丙醇來設定所要凹版印刷黏度。

使用一凹版印刷機(Moser)以50 m/min之速度而將具有3.5 μm厚度之UHF測試天線印刷至75 μm厚之PET膜(HSPL 100, Coveme)上。

在將該等天線乾燥之後，其比表面電阻大於200 kΩ。隨後，將經印刷之樣本在經加熱至90℃之200 ml水中的10 g氯化鈉溶液中浸漬1秒。標準化比表面電阻降至67 mΩ。隨後在30巴之壓力下之兩重冷輥壓(輥直徑100 mm，腹板寬度

30 mm)將比表面電阻減小至41 mΩ。在以上所識別之NaCl溶液中重新浸漬1秒會將比表面電阻進一步減小至26 mΩ，對應於3.6 mΩ/25 μm之標準化比表面電阻。

102年02月07日修正替換頁

十、申請專利範圍：

1. 一種用於製備在表面之至少一部分上具有導電塗層之物件之方法，其包含：利用一包含細分之導電銀粒子及一黏合劑之組合物，藉由選自印刷、塗漆、噴塗或展佈之方法來至少部分地塗佈一基板，導電銀粒子之量基於導電金屬粒子及黏合劑之總重量為60重量%至99重量%，且在自20至95℃範圍內之溫度下，使該經塗佈之基板接受於一鹵根離子源存在時以水所進行之至少一項處理，該鹵根離子源係選自鹼金屬鹵化物、鹼土金屬鹵化物、鹵化鋁、鹵化鋅、鹵化銨及鹵化氫，該處理係藉由將經塗佈之該基板浸漬於包含鹵根離子源之水中，且其中該鹵根離子源之濃度係基於水量之0.01至10重量%。
2. 如請求項1之方法，其中將一氯根離子源用作鹵根離子源。
3. 如請求項1或2之方法，其中包含該鹵根離子源之該水具有1至6之範圍內的pH值。
4. 如請求項1或2之方法，其中使該物件經受藉由在小於或等於200℃之溫度下輥壓所進行之至少一項後處理。
5. 如請求項4之方法，其中在15至30℃之溫度下執行該輥壓。
6. 如請求項4之方法，其中使該物件最初經受在15至30℃之溫度下之第一輥壓操作，且隨後經受在自70至200℃範圍內之溫度下之至少一另外輥壓操作。
7. 如請求項1或2之方法，其中該組合物包含一有機聚合黏合劑或一可固化組份作為其黏合劑。
8. 如請求項7之方法，其中該黏合劑係選自聚乙烯醇縮丁醛

及(甲基)丙烯酸酯基聚合物。

9. 如請求項1或2之方法，其中藉由絲網印刷、噴墨印刷或凹版印刷而將該組合物施加至該基板。
10. 如請求項1或2之方法，其中該物件另外具備一保護塗層或外塗層。
11. 一種減小導電物件之表面電阻之方法，該等導電物件在其表面之至少一部分上具有一包含細分之導電銀粒子及一黏合劑之導電塗層，其中使該物件接受如請求項1至10中任一項於鹵根離子源存在時以水所進行之處理。