



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I532059 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 01 日

(21) 申請案號：101110133

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 23 日

(51) Int. Cl. : H01B1/22 (2006.01)

H05K3/12 (2006.01)

(30) 優先權：2011/03/31 日本

2011-078846

(71) 申請人：太陽控股股份有限公司 (日本) TAIYO HOLDINGS CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：佐佐木正樹 SASAKI, MASAKI (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW I228726

TW I325739

KR 10-1956074B1

審查人員：郭炎淋

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 27 頁

(54) 名稱

導電膏、導電圖案之形成方法及導電圖案

(57) 摘要

本發明課題為提供一種導電膏，其係具有良好的印刷適性，不需使用高溫程序即可形成可得到良好的電氣特性的微細圖案。解決手段為一種導電膏，其係具有敲緊密度為 $4.9\sim 6.0\text{g/cm}^3$ ，比面積為 $0.7\sim 1.3\text{m}^2/\text{g}$ ，平均粒徑為 $0.6\sim 1.0\mu\text{m}$ 的銀粉末、熱硬化性樹脂、熱塑性樹脂及熱乾燥性樹脂之至少一種有機黏結劑樹脂、及有機溶劑。

公告本

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101110133

※申請日：101 年 03 月 23 日

※IPC 分類：H01B 1/22 (2006.01)
H05K 3/12 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

導電膏、導電圖案之形成方法及導電圖案

二、中文發明摘要：

本發明課題為提供一種導電膏，其係具有良好的印刷適性，不需使用高溫程序即可形成可得到良好的電氣特性的微細圖案。

解決手段為一種導電膏，其係具有敲緊密度為 $4.9 \sim 6.0 \text{ g/cm}^3$ ，比表面積為 $0.7 \sim 1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均粒徑為 $0.6 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的銀粉末、熱硬化性樹脂、熱塑性樹脂及熱乾燥性樹脂之至少一種有機黏結劑樹脂、及有機溶劑。

三、英文發明摘要：

四、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：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬技術領域】

本發明關於一種爲了形成例如電子裝置之電極等的導電圖案所使用的導電膏，以及導電圖案。

【先前技術】

使用含有導電粉末與有機黏結劑樹脂的導電膏，在基材上形成微細導電圖案的方法廣泛採用印刷法，例如使材料附加在所希望之處的加法程序的凹版印刷、凹版膠印印刷(Gravure Offset Print)等。在這種印刷法中，隔著印刷版將油墨轉印至基材，因此必須具有良好的轉印性。因此需要有一種對應於微細導電圖案的印刷而具有適當的流變特性，印刷適性的優異的膏。

形成這種微細印刷圖案的用途可列舉例如顯示器用電磁波遮蔽網。電磁波遮蔽網是爲了遮蔽由 PDP(Plasma Display Panel)、CRT(Cathode Ray Tube)等的顯示裝置所產生的電磁波，而將形成有格子狀導電圖案的機能薄膜配置於顯示器前面。因此，遮蔽網必須不會對顯示器的視認性造成影響而形成微細圖案。此外，所形成的圖案如果無法表現出良好的導電性(低電阻)，則會損害遮蔽性能。另外，電磁波遮蔽網的基材是由樹脂薄膜所構成，因此也有必要藉由低溫程序來形成導電圖案。

已有文獻提出各種可在低溫形成導電圖案的導電膏(參照例如專利文獻 1 等)。然而，所形成的導電圖案難以

得到具有實用性的良好電氣特性，如 $10.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度的電阻值。於是考慮使用碎片狀物體作為導電粉末，然而會有難以得到微細的印刷圖案的問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本特開 2004-355933 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

像這樣，必須不需使用高溫程序即可形成微細的導電圖案，且在所形成的圖案能夠得到良好的電氣特性。另外，藉由印刷法在電子裝置形成導電圖案時，必須具有良好的印刷適性。然而問題在於難以得到同時滿足這些的膏。

本發明目的為提供一種導電膏，其係具有良好的印刷適性、不需使用高溫程序即可形成可得到良好的電氣特性的微細導電圖案。

[用於解決課題之手段]

為了解決這個課題，本發明其中一種形態的導電膏，其特徵為具有：敲緊密度為 $4.9 \sim 6.0 \text{ g/cm}^3$ ，比表面積為 $0.7 \sim 1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ，以掃描型電子顯微鏡測定的平均粒徑為 $0.6 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的銀粉末、熱硬化性樹脂、熱塑性樹脂及熱乾燥性樹脂之至少一種有機黏結劑樹脂、及有機溶劑。

藉由這種構成可形成具有良好的印刷適性、不需使用高溫程序即可得到良好電氣特性的圖案。

另外，在本發明其中一種形態的導電膏之中，銀粉末係以球狀為佳。由於為球狀故可提升分散性。

另外，本發明其中一種形態的導電圖案之形成方法係使用這種導電膏，藉由印刷形成塗膜圖案，並在 80~200℃ 下使此塗膜圖案乾燥及 / 或硬化。以這種方式形成導電圖案，藉此可適用於可撓裝置等的耐熱性低的裝置。

另外，本發明其中一種形態的導電圖案，其特徵為具有：敲緊密度為 $4.9 \sim 6.0 \text{g/cm}^3$ ，比表面積為 $0.7 \sim 1.3 \text{m}^2/\text{g}$ ，以掃描型電子顯微鏡測定的平均粒徑為 $0.6 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的銀粉末、及有機黏結劑樹脂。藉由這種構成，可得到緻密性高而具有良好的電氣特性的導電圖案。

[發明之效果]

依據本發明其中一種形態的導電膏，可形成具有良好的印刷適性、不需使用高溫程序即可得到良好的電氣特性的導電圖案。

【實施方式】

以下針對本發明其中一個實施形態之導電膏作說明。

實施形態之導電膏，其特徵為具有：敲緊密度為 $4.9 \sim 6.0 \text{g/cm}^3$ ，比表面積為 $0.7 \sim 1.3 \text{m}^2/\text{g}$ ，以掃描型電子顯微鏡測定的平均粒徑為 $0.6 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的銀粉末、有機黏結

劑樹脂、及有機溶劑。

本實施形態之導電膏中的銀粉末是爲了對所形成的導電圖案賦予導電性而使用。

關於這種銀粉末，將其敲緊密度設定爲 $4.9 \sim 6.0 \text{ g/cm}^3$ 。若敲緊密度未滿 4.9 g/cm^3 ，則所形成的電路圖案之銀粉末密度下降，因此難以得到低電阻之導電圖案。較佳爲 $5.2 \sim 6.0 \text{ g/cm}^3$ 。

另外，將比表面積設定爲 $0.7 \sim 1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 。若比表面積未滿 $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ，則保存時容易發生沉降，另一方面，在比表面積超過 $1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 的情況，吸油量變大而損及膏的流動性。較佳爲 $0.9 \sim 1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

另外，以掃描型電子顯微鏡測定的平均粒徑設定在 $0.6 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 。平均粒徑係使用 SEM(掃描型電子顯微鏡)，求得以 10,000 倍隨機觀察 10 個銀粉末的平均粒徑。若平均粒徑未滿 $0.6 \mu\text{m}$ ，則銀粉末彼此難以接觸，而難以得到足夠的導電性。另一方面，若平均粒徑超過 $1.0 \mu\text{m}$ ，則所形成的導電圖案難以得到緻密性。

其形狀可採用球狀、碎片狀、樹枝狀等各種的形狀，而若特別考慮印刷適性或膏中的分散性，則宜爲使用長寬比爲 $1 \sim 1.5$ 的球狀物作爲主體。

這種銀粉末的摻合率以導電膏的非揮發成分(不會因爲乾燥而由膏中揮發而殘留於膜中的成分)爲基準，係以 $85 \sim 97$ 質量%爲佳。若未滿 85 質量%，則難以得到足夠的導電性，另一方面，若超過 97 質量%，則會損及膏的

流動性而變得難以賦予印刷適性。較佳為 88~95 質量%。

在本實施形態之導電膏中的有機黏結劑樹脂可賦予印刷適性，而且在塗佈導電膏並使其乾燥、硬化後還會留下，是爲了得到導電圖案對於基材的良好密著性、耐屈曲性、硬度等的物性而使用。

這種有機黏結劑樹脂只要可對導電膏賦予印刷適性，則並未受到特別限定，而適合採用不使用光硬化，在低溫可形成圖案(固化)的熱硬化性樹脂、熱塑性樹脂、熱乾燥性樹脂。例如可列舉苯氧基樹脂、丙烯酸樹脂、聚乙烯基丁醛樹脂爲特佳，其他還有聚酯樹脂、胺甲酸乙酯變性聚酯樹脂、環氧變性聚酯樹脂、丙烯酸變性聚酯樹脂等的各種變性聚酯樹脂、聚醚胺甲酸乙酯樹脂、聚碳酸酯胺甲酸乙酯樹脂、丙烯酸胺甲酸乙酯樹脂、氯乙烯·醋酸乙烯酯共聚物、環氧樹脂、酚樹脂、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、聚醯胺、硝基纖維素、纖維素·醋酸酯·丁酸酯(CAB)、纖維素·醋酸酯·丙酸酯(CAP)等的變性纖維素類等。這種樹脂可單獨或組合兩種以上使用以作爲有機黏結劑樹脂。

爲了對於所形成的圖案賦予耐溶劑性 or 高硬度等的特性，亦可使用具有可三維交聯的官能基(例如羧基或羥基等)的黏結劑樹脂。其中尤其以含有含羧酸的樹脂爲佳，其係一分子中至少含有兩個以上的羧基。這種含羧酸的樹脂具體而言可列舉如以下所列舉般的樹脂，然而並不受該

等所限定。

(1)藉由使(甲基)丙烯酸等的不飽和羧酸與一種以上其他的具有不飽和雙鍵的化合物進行共聚合而得到的含羧基的樹脂。

(2)藉由使丁基縮水甘油醚、苯基縮水甘油醚等的單官能環氧化合物加成在(甲基)丙烯酸等的不飽和羧酸與一種以上其他的具有不飽和雙鍵的化合物之共聚物而得到的含羧基的樹脂。

(3)使縮水甘油基(甲基)丙烯酸酯或3,4-環氧環己基甲基(甲基)丙烯酸酯等的具有環氧基與不飽和雙鍵的化合物與其他的具有不飽和雙鍵的化合物的共聚物和丙酸等的飽和羧酸進行反應，使所產生的二級羥基和多元酸酐進行反應而得到的含羧基的樹脂。

(4)使馬來酸酐等的具有不飽和雙鍵的酸酐與其他的具有不飽和雙鍵的化合物的共聚物和丁醇等的具有羥基的化合物進行反應而得到的含羧基的樹脂。

(5)使多官能環氧化合物與飽和單羧酸進行反應，並使所產生的羥基與飽和或不飽和多元酸酐進行反應，而得到的含羧基的樹脂。

(6)使聚乙烯醇衍生物等的含羥基的聚合物和飽和或不飽和多元酸酐進行反應而得到的羥基及含羧基的樹脂。

(7)使多官能環氧化合物、飽和單羧酸、一分子中具有至少1個醇性羥基以及與環氧基發生反應的醇性羥基以外的1個反應性基的化合物進行反應，使其生成物和飽和或不

飽和多元酸酐進行反應而得到的含羧基的樹脂。

(8)使一分子中具有至少兩個氧雜環丁烷環的多官能氧雜環丁烷化合物和飽和單羧酸進行反應，並使所得到的變性氧雜環丁烷樹脂中的一級羥基與飽和或不飽和多元酸酐進行反應，而得到的含羧基的樹脂。

(9)使多官能環氧樹脂和飽和單羧酸進行反應之後，使其與多元酸酐進行反應，使所得到的含羧基的樹脂進一步與分子中具有 1 個氧雜環丙烷環的化合物進行反應而得到的含羧基的樹脂。

該等之中，特別是使用(1)、(2)及(3)的含羧基的樹脂為佳。藉由該等可任意調整分子量、玻璃轉印點等，可適當地調整導電膏印刷適性、或控制對於基材的密著性。

另外，這種含羧基的樹脂之酸價係以 40 ~ 200mgKOH/g 為佳。若含羧基的樹脂之酸價未滿 40mgKOH/g，則導電膏的凝集力降低，印刷時容易發生轉印不良。另一方面，若超過 200mgKOH/g，則導電膏的黏度變得過高而必須摻合大量的交聯劑等，變得難以賦予印刷適性。較佳為 45 ~ 150mgKOH/g。

另外，在將樹脂薄膜使用於基材的情況，從耐屈曲性與對於基材的密著性的層面看來，以聚酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚乙烯基丁醛樹脂、變性聚酯樹脂、氯乙烯·醋酸乙烯酯共聚物、共聚合聚酯樹脂等為佳。

從可高精細印刷且低電阻化的層面看來，其中以側鏈具有羥基或羧基為佳，具體的例子可列舉苯氧基樹脂、含

羥基的聚酯樹脂、聚乙烯基丁醛樹脂、含羧基或羥基的丙烯酸樹脂。

有機黏結劑樹脂的數量平均分子量(Mn)係以 3000~50000 為適合。若數量平均分子量未滿 3000，則印刷時容易發生轉印不良而難以形成良好的導電圖案。另一方面，若數量平均分子量超過 50000，則在印刷時容易因為膏的牽絲而造成鬚狀缺陷或線的蜿蜒等，使得印刷適性劣化。較佳為 5000~30000。

此外，數量平均分子量係以凝膠滲透層析(GPC)測定的標準聚苯乙烯換算之值。

另外，將熱塑性樹脂或熱乾燥性樹脂與熱硬化性樹脂組合使用以作為有機黏結劑樹脂，可賦予熱硬化性。

具體而言，在本實施形態之導電膏之中，形成三維網鏈構造，為了提升所形成的圖案的耐溶劑性、密著性，亦可進一步藉由含有熱硬化性樹脂以作為與樹脂中的熱塑性樹脂或熱乾燥性樹脂的官能基具有反應性的交聯劑而對有機黏結劑樹脂賦予熱硬化性。

作為交聯劑的熱硬化性樹脂只要不會使印刷適性劣化，可與有機黏結劑樹脂中之熱塑性樹脂或熱乾燥性樹脂之官能基發生反應而使其交聯即可。這種交聯劑只要是藉由加熱而硬化的樹脂，則並未受到特別限定，而可列舉例如環氧樹脂、酚樹脂、三聚氰胺樹脂、酸醇樹脂、聚胺甲酸乙酯樹脂、聚酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚醯亞胺樹脂、以及這些的變性樹脂，可將該等單獨或組合兩種以上來使用。

其他還可列舉分子中具有至少兩個氧雜環丁烷基的氧雜環丁烷化合物等。

這種作為交聯劑的熱硬化性樹脂之中，係以含有至少一分子中含兩個以上縮水甘油基的環氧樹脂為佳。這種環氧樹脂可列舉例如雙酚 A 型、氫化雙酚 A 型、雙酚 F 型、雙酚 S 型、苯酚酚醛型、甲酚酚醛型、雙酚 A 之酚醛型、聯苯二酚型、聯二甲苯酚型、三酚甲烷型、N-縮水甘油基型、N-縮水甘油基型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂等、周知的環氧樹脂，然而並不受特定物質所限定，另外，該等可單獨或組合兩種以上來使用。此外，作為交聯劑的熱硬化性樹脂，其數量平均分子量(Mn)係以未滿 3000 為佳。

這種環氧樹脂的摻合率，係以有機黏結劑樹脂中之熱塑性樹脂或熱乾燥性樹脂每 100 質量份 1~100 質量份為適當，宜為 5~40 質量份。

進一步還可摻合硬化觸媒而用來促進有機黏結劑樹脂中的熱塑性樹脂或熱乾燥性樹脂與作為交聯劑的熱硬化性樹脂的反應，例如胺化合物、咪唑衍生物等。

在本實施形態之導電膏中的有機溶劑是為了賦予良好的印刷適性而使用。這種有機溶劑只要不與上述有機黏結劑樹脂化學反應並且可使其溶解即可。具體而言，可列舉例如甲苯、二甲苯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、甲醇、乙醇、異丙醇、異丁醇、1-丁醇、二丙酮醇、乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、二乙二醇單乙醚醋酸酯、丙

二 醇 單 甲 醚 醋 酸 酯、松 脂 醇、甲 基 乙 基 酮、卡 必 醇、卡 必 醇 醋 酸 酯、丁 基 卡 必 醇 等，該 等 可 單 體 或 混 合 兩 種 以 上 來 使 用。

進 一 步 以 防 止 在 印 刷 過 程 中 膏 的 乾 燥、保 持 轉 印 性 為 目 的，亦 可 併 用 的 高 沸 點 溶 劑，其 0.1013MPa 時 的 沸 點 係 在 240~330℃ 範 圍。

這 種 高 沸 點 溶 劑 可 列 舉 二 戊 基 苯 (沸 點 260~280℃)、三 戊 基 苯 (沸 點 300~320℃)、正 十 二 醇 (沸 點 255~259℃)、二 乙 二 醇 (沸 點 245℃)、二 乙 二 醇 單 丁 醚 醋 酸 酯 (沸 點 247℃)、二 乙 二 醇 二 丁 醚 (沸 點 255℃)、二 乙 二 醇 單 醋 酸 酯 (沸 點 250℃)、三 乙 二 醇 (沸 點 276℃)、三 乙 二 醇 單 甲 醚 (沸 點 249℃)、三 乙 二 醇 單 乙 醚 (沸 點 256℃)、三 乙 二 醇 單 丁 醚 (沸 點 271℃)、四 乙 二 醇 (沸 點 327℃)、四 乙 二 醇 單 丁 醚 (沸 點 304℃)、三 丙 二 醇 (沸 點 267℃)、三 丙 二 醇 單 甲 醚 (沸 點 243℃)、2,2,4-三 甲 基 -1,3-戊 二 醇 單 異 丁 酸 酯 (沸 點 253℃) 等。另 外，石 油 系 烴 類 還 可 列 舉 新 日 本 石 油 公 司 製 的 AF 溶 劑 4 號 (沸 點 240~265℃)、5 號 (沸 點 =275~306℃)、6 號 (沸 點 296~317℃)、7 號 (沸 點 259~282℃)、及 0 號 溶 劑 H (沸 點 245~265℃) 等，亦 可 因 應 必 要 含 有 該 等 兩 種 以 上。

這 種 有 機 溶 劑 可 適 當 地 含 有 導 電 膏 而 成 為 適 合 於 印 刷 的 黏 度。

另 外，為 了 使 本 實 施 形 態 之 導 電 膏 著 色，可 使 其 含 有 著 色 劑。著 色 劑 的 種 類 或 形 狀 等，並 未 受 到 特 別 限 定，可

使用周知的物質。著色劑的顏色例如在顯示器用途的情況，只要能夠抑制外部光線反射，造成足夠的亮度降低所適合的顏色即可。理想的顏色可列舉藍、黑、3色混合產生的黑等。

特別以黑色為適合，可使用碳黑、溶劑黑、油溶黑等，而從取得的容易性等看來，適合為色材用碳黑。碳黑可列舉例如槽黑、爐黑、或燈黑等的色材用碳黑、及導電性碳黑、乙炔黑等。

這種著色劑的摻含量只要可得到良好的印刷適性，能夠著色成目標的亮度即可。從印刷適性的觀點看來，係以相對於有機黏結劑樹脂 100 質量份而言的 100 質量份以下為佳。若超過 100 質量份，則會發生顯著的黏度的上昇或搖變性變得過高等的問題。較佳為 80 質量份以下。

另外關於下限，例如在作為顯示用途的情況，係以設定在相對於有機黏結劑樹脂 100 質量份而言的 5 質量份以上為佳。在著色劑的摻含量未滿 5 質量份的情況，膏的亮度會變高，顯示器的視認性惡化。較佳為 10 質量份以上。

這種著色劑能夠以粉體、或分散液的形式添加。

為了使本實施形態的導電膏得到更優異的印刷適性與導電性，關於銀粉末、有機黏結劑樹脂、著色劑(含有的情況)的摻含量，以質量基準而計，(銀粉末的摻含量+著色劑的摻含量)/有機黏結劑樹脂的摻含量：A，係以滿足以下的關係為佳。

$$10 \leq A \leq 26$$

若 A 值未滿 10，則由於相對地導電粉的比例減少，因此導電性降低，且膏中的粉體成分比例變少，因此難以設定成印刷所適合的流變性，若超過 26，則膏中的粉體比例變得過多，而成爲搖變性高的膏，而無法獲得適合於印刷的流變性。較佳爲 $13 \leq A \leq 22$ 。

在不損及印刷適性的範圍，其他還可摻合金屬分散劑、搖變賦予劑、消泡劑、均勻劑、表面張力降低劑、可塑化劑、抗氧化劑、金屬不活性化劑、偶合劑或填充劑等的添加劑。

在這種導電膏之中，爲了得到良好的印刷適性，其濃度係以藉由錐板型黏度計所得到的測定值(25℃)爲 50~1000dPa·s 爲佳。若未滿 50dPa·s，則膏中之有機溶劑的比例過多，轉印性降低，難以進行良好的印刷。另一方面，若超過 1000dPa·s，則難以填充至印刷版，而且刮刀的刮取性惡化，版污(膏附著在非畫像部分)變得容易發生。較佳爲 100~650dPa·s。此外，在印刷時亦可適當地稀釋成這樣的濃度。

另外，表示這種導電膏的動態黏著性的黏性值(tack value)係以 5~35 爲佳。若黏性值未滿 5，則會有印刷時的轉印性差而使印刷品質惡化的情形。另一方面，若黏性值超過 35，則在印刷時，被印刷物的剝紙(picking)(被印刷物破裂)或卡紙(jam)(被印刷物阻塞在印刷機)容易發生

。較佳為 10~30。此外，黏性值係使用旋轉式粘黏計(一般名：incometer)在 30℃、400 次旋轉的條件所測得之值。

使用這種導電膏，可例如以下所述般形成導電圖案。首先藉由印刷在基材上形成導電膏的塗膜圖案。印刷方法可採用絲網印刷、凹版印刷、凹版膠印印刷等周知的印刷方法。此時，基材除了可作為印刷電路板、玻璃基板使用之外，還可使用 PET 薄膜等的可撓基板。

以這種方式形成於基材上的塗膜圖案，在 60~120℃ 下乾燥 1~60 分鐘之後，在 100~250℃ 下低溫燒成 1~60 分鐘，藉此使塗膜圖案硬化而形成導電圖案。

以這種方式可得到良好的圖案形狀，同時能夠得到低電阻且耐溶劑性高的導電圖案。甚至這種導電圖案可不需要進行高溫燒成，因此可使用作為可撓基板或耐熱性低的裝置的電極。

[實施例]

以下藉著實施例及比較例對於本實施形態作更具體地說明，然而本發明並不受這些實施例所限定。此外，以下的摻合量只要沒有特別註明，則為質量基準。

[導電膏的調製]

使用表 1 所揭示的球狀銀粉末，調製出實施例 1~5 及比較例 1~4 之導電膏。

首先摻合銀粉末 1500 重量份、作為有機黏結劑樹脂的聚乙炔基丁醛樹脂 (S-LEC BL-1 積水化學工業公司製) 100 重量份、作為著色劑的碳黑 (MA-100 三菱化學公司製) 30 重量份、作為有機溶劑的二乙二醇單乙醚醋酸酯 200 重量份。

然後將該等混合並以 3 輥磨機混練，而得到導電膏。進一步使用有機溶劑將所得到的導電膏的黏度調整成 $500 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 。所得到的膏中的含銀率係在膏中佔 82 質量%，使溶劑揮發並且乾燥之後為 92 質量%。

[表 1]

No.	平均粒徑 [μm]	比表面積 [m^2/g]	敲緊密度 [g/cm^3]	
實施例	1	0.8	1.0	5.3
	2	0.6	1.1	5.2
	3	0.9	0.7	5.4
	4	0.7	1.3	4.9
	5	0.7	0.9	6.0
比較例	1	0.5	1.6	4.6
	2	0.3	1.8	4.0
	3	1.5	0.4	5.1
	4	0.3	1.5	3.8

進一步使用實施例 1 所使用的銀粉，製作出如表 2 所示般銀粉含有率相異的導電膏。此外，有機黏結劑樹脂及著色劑採用實施例 1 至 5 所使用的物質，有機溶劑採用在二乙二醇單乙醚醋酸酯中加入三乙二醇單丁醚而得的溶劑

此外，在這種方式所製作出的導電膏之中，實施例 6 之膏中的含銀率為 82 質量%，使溶劑揮發之後為 93 質量%。實施例 7 之膏中的含銀率為 85 質量%，使溶劑揮發之後為 94 質量%。另外，實施例 8 之膏中的含銀率為 74 質量%，使溶劑揮發之後為 88 質量%。

[表 2]

項目	實施例		
	6	7	8
有機黏結劑樹脂	100	100	100
銀粉末	1740	2050	950
著色劑	30	30	30
有機溶劑*1	150	160	200
有機溶劑*2	100	100	

*1：二乙二醇單乙醚醋酸酯

*2：三乙二醇單丁醚

[比電阻值之測定]

以這種方式使用所得到的各導電膏，藉由絲網印刷在玻璃基板上分別形成 1mm×40cm 的膏圖案。接下來使膏圖案在 120℃ 下乾燥 30 分鐘（低溫加熱處理），而形成 1mm×40cm 的導電圖案。

針對以這種方式所得到的各導電圖案，藉由使用毫歐姆計的四端子法測定電阻值，由此電阻值與膜厚計算出比電阻值。於表 3 揭示各導電圖案之比電阻值。

[表 3]

No.		比電阻值
		$[\times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}]$
實施例	1	4.8
	2	7.1
	3	5.0
	4	6.8
	5	5.5
	6	4.5
	7	6.0
	8	877
比較例	1	15000.0
	2	無法導通
	3	19.0
	4	無法導通

如表 3 所示般，在使用實施例 1~7 之導電膏的導電圖案之中，其比電阻值在 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 的程度。在使用實施例 8 之導電膏的導電圖案之中，即使減低膏中的含銀率仍然能夠導通。另一方面，在使用比較例 1~4 之導電膏的導電圖案中，任一者皆為高電阻，特別是在比較例 2、4 中無法導通。

[印刷適性評估]

使用實施例 1~5 及比較例 2、3 進行凹版印刷適性的測試。使用所得到的各導電膏，藉由凹版印刷在 $100 \mu\text{m}$ 厚的聚酯薄膜 (COSMOSHINE A4300 東洋紡公司製) 上形成格子狀膏圖案。此時所使用的鍍鉻凹版形成有線寬 $23 \mu\text{m}$

、版深 $13\mu\text{m}$ 、節距 $250\mu\text{m}$ 的格子圖案。

將所得到的膏圖案在 120°C 乾燥 30 分鐘(低溫加熱處理)，而製作出形成格子狀導電圖案的透光性導電薄膜。

針對以這種方式所製作出的各透光性導電薄膜觀察格子狀導電圖案評估有無發生版污(膏附著於非圖線部分)、鬚狀缺陷、模糊。於表 3 揭示評估結果。評估基準如以下所述。

良好：並未觀察到版污，鬚狀缺陷、模糊之任一者。

不良：至少觀察到版污，鬚狀缺陷、模糊之任一者。

另外還使用 Loresta EP(三菱化學公司製)進行薄片電阻的測定。

[表 4]

項目	實施例					比較例	
	1	2	3	4	5	2	3
印刷適性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良
薄片電阻值 [Ω/\square]	1.1	3.7	2.3	1.5	1.2	7.6	9.7E+04

如表 4 所示般，可知藉由使用實施例的導電膏可兼具良好的印刷適性與低的薄片電阻。另一方面，在比較例 2 之中，雖然印刷適性良好，然而薄片電阻值變高，在比較例 3 之中，圖案缺乏緻密性，印刷適性不良，薄片電阻值也顯著變高。

接下來將使用熱硬化性樹脂的實施例揭示如下。

[有機黏結劑樹脂之合成]

(含羧基的胺甲酸乙酯樹脂之合成)

在具備攪拌裝置、溫度計、冷凝管的反應容器中裝入作為多元醇成分的由 1,5-戊二醇與 1,6-己二醇誘導的聚碳酸酯二醇(旭化成 Chemicals 公司製, T5650J, 數量平均分子量 800)288g(0.36mol)、雙酚 A 型環氧丙烷變性加成物二醇(ADEKA 公司製, BPX33, 數量平均分子量 500)45g(0.09mol)、作為二羥甲基烷酸的二羥甲基丁酸 81.4g(0.55mol)、及作為分子量調整劑(末端封閉劑)的正丁醇 11.8g(0.16mol)、作為溶劑的卡必醇醋酸酯(Daicel 化學工業公司製)250g, 在 60℃ 使全部的原料溶解。

攪拌此溶解液, 同時藉由滴液漏斗滴入作為聚異氰酸酯的三亞甲基二異氰酸酯 200.9g(1.08mol)。滴入結束後, 在 80℃ 下攪拌並且持續反應, 以紅外吸收光譜確認異氰酸酯基之吸收光譜(2280cm^{-1})消失, 而使反應結束。反應結束後, 添加卡必醇醋酸酯使固體成分成為 60wt%, 而得到胺甲酸乙酯樹脂溶液(清漆 1)。

所得到的胺甲酸乙酯樹脂之重量平均分子量為 18300、固體成分之酸價為 50.3mgKOH/g。此外, 重量平均分子量係使用膠體擔體液相層析(HLC-8120GPC 東曹公司製)並換算為聚苯乙烯之值而求得。

(含羧基的丙烯酸樹脂之合成)

在具備攪拌裝置、溫度計、滴液漏斗、冷凝管的反應

容器中，以 0.80 : 0.20 的 mol 比裝入甲基甲基丙烯酸酯與丙烯酸，並加入作為溶劑的三乙二醇單丁醚(沸點：271℃)以及作為觸媒的偶氮雙異丁腈，在氮氣環境、80℃下攪拌 6 小時，得到非揮發成分為 40wt%之丙烯酸樹脂溶液(清漆 2)。所得到的樹脂的數量平均分子量為 15000、重量平均分子量約為 40000、酸價為 97mgKOH/g。此外，重量平均分子量係以與清漆 1 同樣的方式求得。

使用上述合成例所得到的樹脂清漆、苯氧基樹脂及熱硬化性樹脂，以表 5 所示的摻合比例摻合各成分並以 3 輥磨機混練，而得到實施例 9~11 之導電膏。此外，任一膏中的含銀率，在使溶劑揮發之後皆為 94 質量%。

[表 5]

項目		實施例		
		9	10	11
有機黏結劑 樹脂	清漆 1	167		
	清漆 2		250	
	苯氧基樹脂* ¹			100
	熱硬化性樹脂* ²	20	20	20
導電粉末* ³		1880	1880	1880
有機溶劑* ⁴		50	37.5	125
有機溶劑* ⁵		50	80	225
硬化觸媒* ⁶		1	1	1

[備考]

*1 : InChem 公司製 PKHB

*2 : 三菱化學公司製 jER828(雙酚 A 型環氧樹脂，環氧當

量 = 190 g/eq)

*3：實施例 1 所使用的銀粉

*4：二乙二醇單乙醚醋酸酯

*5：三乙二醇單丁醚

*6：2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1)]-乙基-s-三嗪異氰尿酸加成物

< 藉由簡易凹版印刷來進行印刷的適性評估 >

(試樣的製作)

使用不銹鋼刮刀將所得到的各導電膏填充至形成有線寬/間距 = 70/30 μm 、版深：10 μm 的條紋圖案的玻璃凹版的凹部。

接下來，使此玻璃凹版接觸在由橡膠硬度 30°的聚矽氧橡膠所構成的膠布本體，使填充至凹部的導電膏轉印至膠布本體表面(Off 步驟)。進一步使膠布本體表面的導電膏的圖案轉印至厚度 1.8mm 的鈉鈣玻璃表面(Set 步驟)。

針對以這種方式所得到的試樣，如以下所述的方式進行評估。

(印刷適性 1：轉印性評估)

Off 步驟後，10 秒後進行 Set 步驟，以目視評估在膠布本體表面是否有導電膏殘留。評估基準如以下所述。

○：在膠布表面沒有導電膏殘留(100%轉印)。

△：在膠布表面的一部分有導電膏殘留。

x：在膠布整個表面有導電膏殘留。

(印刷適性 2：在膠布上放置 30 秒後的轉印性評估)

Off 步驟後，30 秒後進行 Set 步驟，以目視評估在膠布本體表面是否有導電膏殘留。評估基準如以下所述。

○：在膠布表面沒有導電膏殘留(100%轉印)。

△：在膠布表面一部分有導電膏殘留。

x：在膠布整個表面有導電膏殘留。

(印刷適性 3：所形成圖案的形狀)

以光學顯微鏡觀察轉印有導電膏的圖案的玻璃基板，並且評估所印刷的圖案的直線性、鬚狀缺陷的有無。評估基準如以下所述。

○：有直線性，及/或完全沒有觀察到鬚狀缺陷。

△：稍微缺乏直線性、及/或稍微產生鬚狀缺陷。

x：有圖案的蜿蜒或斷線，及/或明顯產生許多鬚狀缺陷。

< 比電阻值之測定 >

印刷線寬 1mm、長度 40cm 的待測圖案，使用熱風循環式乾燥爐，在 120℃ 進行加熱處理 30 分鐘。使用測試器(HIOKI 公司製 MILLIOHM HITESTER 3540)測定所得到的圖案的電阻值，由圖案的膜厚計算出比電阻值。

[表 6]

評估項目	實施例		
	9	10	11
印刷適性 1	○	○	○
印刷適性 2	○	○	△
印刷適性 3	○	○	△
比電阻值 [$\times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$]	8.0	4.9	13

如表 6 所示般，可知使用熱硬化性樹脂的實施例 9～11 的導電膏皆可兼具良好的印刷性與低電阻值。此外，實施例 9～11 會因為加熱而交聯，因此即使浸漬於有機溶劑，圖案也並未被溶解除去。

七、申請專利範圍：

1. 一種導電膏，其特徵係具有：

敲緊密度為 $4.9\sim 6.0\text{g/cm}^3$ 、比表面積為 $0.7\sim 1.3\text{m}^2/\text{g}$ ，以掃描型電子顯微鏡測定的平均粒徑為 $0.6\sim 1.0\mu\text{m}$ 的銀粉末，

熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂及熱乾燥性樹脂之至少一種有機黏結劑樹脂，有機溶劑，及著色劑，其中，前述銀粉末與著色劑的摻合量(質量基準)為：

$10 \leq (\text{銀粉末的摻合量} + \text{著色劑的摻合量}) / \text{有機黏結劑樹脂的摻合量} \leq 26$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之導電膏，其中前述有機黏結劑樹脂係分子中含有羥基或羧基。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之導電膏，其中前述銀粉末為球狀。

4. 一種導電圖案之形成方法，其特徵係使用如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之導電膏，藉由印刷形成塗膜圖型，使前述塗膜圖型以 $80\sim 200^\circ\text{C}$ 乾燥及/或硬化。

5. 一種導電圖案，其特徵係具有：

敲緊密度為 $4.9\sim 6.0\text{g/cm}^3$ 、比表面積為 $0.7\sim 1.3\text{m}^2/\text{g}$ ，以掃描型電子顯微鏡測定的平均粒徑為 $0.6\sim 1.0\mu\text{m}$ 的銀粉末，

有機黏結劑樹脂，及著色劑，其中，前述銀粉末與著色劑的摻合量(質量基準)為：

$10 \leq (\text{銀粉末的摻合量} + \text{著色劑的摻合量}) / \text{有機黏結劑樹脂}$

的 摻 合 量 ≤ 26 。