

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： 9613 9777

※ 申請日期： 96. 10. 24

※IPC 分類： 69D 5/24 (2006.01)

69D 11/00 (2006.01)

H05K 3/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

含銀水性調配物及其用於製造電導性或反射性塗層之用途

SILVER-CONTAINING AQUEOUS FORMULATION AND ITS USE
TO PRODUCE ELECTRICALLY CONDUCTIVE OR REFLECTIVE
COATINGS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

拜耳材料科學股份有限公司

BAYER MATERIALSCIENCE AG

代表人：(中文/英文)

1. 潘尼爾/ PERCHENEK, NILS

2. 包彼得/ BAILLY, PETER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國利佛可生城 51368 號

51368 LEVERKUSEN, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國/ GERMANY

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 包馬斯/ BOLL, MATTHIAS

2. 艾史堤/ EIDEN, STEFANIE

3. 金喬函/ KIJLSTRA, JOHAN

國籍：(中文/英文)

1.-2. 皆為德國/ GERMANY

3. 為荷蘭/ THE NETHERLANDS

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. 德國；西元 2006 年 10 月 25 日；10 2006 050 380.5
2. 德國；西元 2007 年 08 月 06 日；10 2007 037 079.4

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 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：

本案揭示一種含銀、分散的含水調配物及其用於製造電導性及/或視情況反射性塗層之用途。該調配物至少包含

- a) 0.5 至 30 重量份具有有效直徑為至多 150 奈米，較佳為至多 100 奈米，特佳為 40 至 80 奈米及雙態粒度分布之銀金屬顆粒，
 - b) 50 至 99.5 重量份之水及視需要選用至多 30 重量份之溶劑，
 - c) 0.01 至 10 重量份至少一種(尤其是聚合的)分散劑，
 - d) 0 至 5 重量份之薄膜生成劑，
 - e) 0 至 5 重量份之添加劑，
 - f) 0 至 5 重量份之導電聚合物，
- 並且具有黏度為至多 150 mPa's。

六、英文發明摘要：

A silver-containing, disperse, water-containing formulation and its use to produce electrically conductive and/or optionally reflective coatings is described. The formulation contains at least

- a) 0.5 to 30 parts by wt. of silver metal particles with an effective diameter of at most 150 nm, preferably at most 100 nm, particularly preferably 40 to 80 nm, with bimodal size distribution,
 - b) 50 to 99.5 parts by wt. of water and optionally up to 30 parts by wt. of solvent,
 - c) 0.01 to 10 parts by wt. of at least one, in particular polymeric, dispersant,
 - d) 0 to 5 parts by wt. of film-producer,
 - e) 0 to 5 parts by wt. of additives,
 - f) 0 to 5 parts by wt. of conductive polymers,
- and has a viscosity of at most 150 mPa's.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

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】

本發明關於用於製造電導性層體之細分散金屬顆粒及金屬懸浮液。

5

【先前技術】

雖然塑膠結構元件通常具有良好的機械性以及在某些情況下具有良好光學性質(例如於聚碳酸酯情形中之透明度)，但大部分工業塑膠是電氣絕緣的。

10

諸如安定性、光學性質(例如透明度)與電氣性質(例如於透明塑膠情形中之導電率)等機械性質之組合可提供許多用於廣泛應用之優點。於其中最重要者為元件的透明度，其在許多應用領域中應儘可能地高，例如於汽車建造工業或用於建築物之窗戶，或用於欲連接延伸的電氣應用(電熱、屏蔽電磁輻射、表面電荷消散)之設備的窗戶。同時，在許多情況下，基礎材料的機械安定性以及有關最終形狀的設計自由度應儘可能地高。由於可選擇極小的線寬，故於太陽電池技術(光伏打單元)領域作為高導電性電導體之用途亦是實際可能的。因朝向光源之表面上的電導體存在之故，此情形的優點為產生低表面覆蓋。

15

20

藉由使用填入奈米範圍內之金屬顆粒之墨水，具有幾乎任一種幾何形狀之導電條可完全地印刷於例如塑膠膜上(例如使用噴墨技術)。於此情況下，特別必要的時此等導電條的線寬應為約 20 微米或甚至更小。在大約此界限

下，結構通常極不易以肉眼偵測，並且在透明元件中未產生惱人的光學效應。另一種製造具有上述細度之導電條，即目視上不易偵測或完全無法於表面上(具有線寬 < 20 微米之結構，尤其於聚合基板上)偵測之可能的方法為在預處理步驟中提供具有必須的結構之基板，以便接續地以導電材料填充所生成的結構。

然而，必要時亦可滿足以下進一步的需求，雖然以迄今已知的墨水並非可符合所有此等需求。

導電條必須是耐熱的(即於短期間達 400°C 下是穩定的)，並且亦是具機械撓性的，用於製造此等導電條之金屬顆粒墨水應容許製造具有線寬為 100 微米及更小(降至 20 微米)之導電條，並且其應比已知的導電錫膏更便利和更易處理。此代表錫膏必須具有明顯較低的黏度(倘若欲使用噴墨法)，以及亦必須具有適合的潤濕和散佈能力，並且含有比習用的導電錫膏更小的顆粒。特別地，有關上述填充預結構化表面的凹槽方面，必須考量潤濕性能及散佈能力。就此一特殊應用而言，除上述性質外，墨水於選擇的基板上應亦具有低接觸角度($< 45^{\circ}$)及/或儘可能大的表面張力($> 10 \text{ mN/m}$)。

特別地，亦應可獲致明顯高於 $10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{公分}^{-1}$ 之印刷、乾燥及熱處理過的墨水。熱處理應特別地在 140°C 最大溫度下(即例如聚碳酸酯的軟化點)進行。此外，所形成的導體條應儘可能地具撓性，故當材料膨脹時保留導電性。特別地，導體條亦應展現對於常用的基板(尤其聚碳酸酯)之

特佳的黏附性。

對於此一墨水之極特佳的需求為金屬顆粒的粒度應明顯地小於 20 微米，並且墨水應具有低黏度(小於 150 mPa's)。倘若在調配物中所用的顆粒在印刷程序之後形成
5 密閉堆積結構，則亦似乎是有利的，該印刷程序已於低濃度及低處理溫度下造成印刷結構之所需的導電率。

另一特別的選擇目的包含對於聚碳酸酯材料找尋一種適合的方式製造儘可能簡單的反射表面於聚碳酸酯的三維結構。迄今用於此目的之習用的方法為例如在此等條件下以可汽化或霧化之鋁或其他金屬之濺射(物理蒸氣沉
10 積作用，PVD)，雖然當以反射塗層(欲濺射的基質之不均勻覆蓋物)覆蓋三維結構時這是有利的，並且亦需要使用相當複雜的裝置(於減壓下之工作、使用真空技術及壓力閉鎖)。再者，PVD 及霧化方法具有有關濺射層於基板上
15 之黏附強度方面之缺點。因此，所製得的金屬層不會直接地受到影響，而不需首先施敷保護漆料，因為其將破壞層體。

R.W. Vest (Metallo-organic materials for Improved Thick Film Reliability, Nov. 1, 1980, Final Report, Contract
20 No. N00163-79-C-0352, National Avionic Center)描述一種可用於導體條之可印刷調配物，但此中用於產生導電度之所需的溫度為 250°C(即充分地超過許多工業塑膠之可能的應用溫度)。

美國專利 US-A-5,882,722 及 US-A-6,036,889 揭示一

種導電性調配物，其包含金屬顆粒、前驅體及有機溶劑，並且僅於 200°C 及更高的溫度下形成導電性結構。再者，於此例中之調配物的黏度太高，使得基本上無法在噴墨印表機中處理此調配物。

5 以具有低燒結溫度之易分解的銀化合物為基底的調配物(為低黏度溶液)為文件 WO 03/032084 A2 的主題。低分解溫度亦揭示於該案，但未提到所得到的結構的比導電率。使用銀調配物可獲致導電塗層之最低溫度為 185°C。

說明書 WO-2003/038002 A2 及美國專利 US-A-2005/
10 0078158 揭示具有銀奈米顆粒之調配物，其係特別地以甲基羧酸纖維素鈉安定。雖然此等說明書揭示後處理(例如藉由熱或凝聚劑)的必要性，但其未揭示任一種處理溫度或得自調配物之微結構的導電率。此外，雖然粒度範圍應小於 100 奈米，但未揭示所用和所得到的奈米顆粒的真正
15 分布。所揭示的調配物的含量不超過 1.2 重量%。然而，此顯示分率 60-74 重量%是可能的。其亦指出因所生成的調配物的黏度急劇增加，故此等分率不適用於噴墨印刷。含量的上限以及仍可能的用途則未提及。

於 WO 2006/072959 A2 中揭示一種獲得可用於例如
20 噴墨印刷之金屬奈米顆粒之方法。就此方面而言，揭示粒度小於 20 奈米及未知粒度分布之奈米顆粒。所生成的調配物之可用的含量為在 0.5 至 80 重量%之範圍內。再者，其揭示在製造過程中，為了避免尤其得到之奈米顆粒的附聚作用，藉由水溶性聚合物之初步醋酸銀還原反應是必要

的。因此，明顯的是，於所生成的調配物中，用於初步還
原反應之聚合物仍與顆粒產生交互作用，或結合於後者，
以便保留上述的效果。總括的說，其揭示一種用於調配墨
水之更複雜的方法，係包含初步還原反應、主還原反應、
5 藉蒸發作用之濃縮以及最終調配，此代表無法達到大規模
符合成本效益的應用性。

另一種用於膠態金屬奈米顆粒之途徑係揭示於美國
專利 US-2004/0147618。藉由溶解金屬鹽類與水溶性聚合
物於溶劑中並且在保護氣體(例如氮氣或氬氣)下以輻射處
10 理，可獲得粒度介於 2 與 10 奈米之金屬奈米顆粒。已揭
示所得到的分散液作為墨水之用途。然而，未揭示此一墨
水之調配物。特別地，未提到實務上可用於墨水調配物之
金屬顆粒的含量。再者，於此情形下，於保護氣體下處理
以製造墨水對於大規模方法而言是非常複雜的。

15 為了獲致低燒結溫度，銀與金奈米顆粒之混合物係使
用於 WO 2005/0136638。此中提及的良好導電率係從燒結
溫度 200°C 開始。

文件 EP 1 493 780 A1 揭示一種在 150°C 之熱處理後為
極佳導體之銀糊漿，雖然此調配物太黏以致於無法用於噴
20 墨印刷。

Cabot 公司提供一種為銀導體，並且可使用噴墨技術
施敷之產品”Cabot Ink-Jet Silver Conductor AG-IJ-G-100-
S1”。對於塑膠(例如聚碳酸酯)之黏附性則未於現存文獻中
提及。

HARIMA 公司提供生產線”NP Series Nano-Paste”，其為以奈米顆粒為基底且具有低黏度之銀導電性墨水。然而，HARIMA 具體指出燒結溫度為 210°C-230°C。處理溫度代表糊漿不適用於聚合物之印刷。

5 使用以下說明之含銀調配物可獲致上述目的。特別地，由聚碳酸酯製成的物件可均勻地塗覆一薄光澤層之特別緊密黏附的銀，尤其以簡單和符合成本的方式，例如藉由浸漬或澆鑄，接著進行熱處理。再者，藉由填充結構空
10 穴，以根據本發明之調配物亦可能於預結構的表面上製造不易目視檢測或完全無法檢測的導體條(寬度 < 20 微米，例如於聚碳酸酯上)是可能的。

 從經濟方面而言，於所用的漆料及薄層中之最小可能的銀濃度在此是較佳的，因為甚至極薄的銀層足以製造不破裂的反射層，並且銀為用於此一調配物之昂貴的原始材
15 料。

 藉由使用可以印表機(例如壓電式噴墨印表機)施敷於基板(例如聚碳酸酯)上並且於施敷之後或期間(或二者)加熱以形成具有所需的導電率之含銀調配物，可達成上述之特別目的(印刷塑膠)。此調配物較佳係於低的後處理溫度
20 (<= 140°C)發展出導電率，故諸如聚碳酸酯等材料上製造電子結構是可能。

 藉由有目的形成預結構表面於導體條及/或凹槽中，亦可達成製造目視上不易偵測或完全無法偵測的導體條之所欲目的。

【發明內容】

本發明提供一種含銀、分散的含水調配物，其至少包含

5 a) 0.5 至 30 重量份具有有效直徑為至多 150 奈米，較佳為至多 100 奈米，特佳為 40 至 80 奈米之銀金屬顆粒(使用雷射相關光譜測得)，其中該顆粒的粒度分布是雙態的，

b) 50 至 99.5 重量份之水及視需要選用至多 30 重量份之溶劑，

10 c) 0.01 至 10 重量份至少一種(尤其是聚合的)分散劑，

d) 0 至 5 重量份之薄膜生成劑，及視需要選用

e) 0 至 5 重量份之添加劑，

f) 0 至 5 重量份之導電聚合物，

其特徵在於該調配物具有黏度為至多 150 mPa's。

15 再者，於施敷在預結構化基板之例子中，調配物的特徵在於與基板形成儘可能低的接觸角(即在聚碳酸酯上 $< 45^\circ$)，並且具有儘可能高的表面張力($> 10 \text{ mN/m}$)。較佳為，在此例子中之接觸角小於 30° 及/或調配物的表面張力大於 20 mN/m 。特佳為，在此例子中之接觸角小於 10° 及/或調配物的表面張力大於 40 mN/m 。接觸角係於 25°C 及正常條件下在聚碳酸酯上測得。

調配物的成分的重量份總和尤其為 100 重量份。

使用雷射相關光譜之粒度測定方式係自文獻已知，並

且描述於例如 T. Allen, Particle Size Measurement, vol. 1, Kluwer Academic Publishers, 1999。

分散劑較佳含有至少一種選自由以下物質組成之群之藥劑：烷氧酸酯、羥烷基醯胺、酯類、氧化胺、烷基多聚糖苷、烷基酚、芳烷基酚、水溶性均聚物、水溶性無規共聚物、水溶性嵌段共聚物、水溶性接枝聚合物(尤其聚乙基醇)、聚乙基醇與聚醋酸乙基酯之共聚物、聚乙基吡咯烷酮、纖維素、澱粉、明膠、明膠衍生物、胺基酸的聚合物、聚離胺酸、聚天門冬胺酸、聚丙烯酸酯、聚磺酸伸乙酯、聚苯乙烯磺酸酯、聚甲基丙烯酸酯、芳族磺酸與甲醛的縮聚物、萘磺酸酯、木質素磺酸酯、丙烯酸系單體的共聚物、聚伸乙基亞胺、聚乙基胺、聚烯丙基胺、聚(2-乙基吡啶)、嵌段共聚醚、具有聚苯乙烯嵌段及/或氯化聚二烯丙基二甲基銨之嵌段共聚醚。

分散劑特佳係選自由以下物質組成之群：聚乙基吡咯烷酮、嵌段共聚醚類及具有聚苯乙烯嵌段之嵌段共聚醚類。具有分子量為約 1000 amu 之聚乙基吡咯烷酮(例如自 Fluka 之 PVP K15)及具有分子量為約 360000 amu 之聚乙基吡咯烷酮(例如自 Fluka 之 PVP K90)是特佳的，並且特佳為使用具有相對於乾燥的分散劑為 62 重量% C₂-聚醚、23 重量% C₃-聚醚及 15 重量%聚苯乙烯之嵌段共聚醚類，其中 C₂-聚醚對 C₃-聚醚之嵌段長度比例為 7：2 單位(例如自 Wesel 之 BYK-Chemie 之 Disperbyk 190)。

所用的溶劑 b)特佳係選自由以下物質組成之群：C₁-

至 C₅-醇類，尤其 C₁-至 C₃-醇類；醚類，尤其二噁烷；酮類，尤其丙酮。

薄膜生成劑 d)係選自由以下物質組成之群：聚二甲基矽氧烷、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸酯的銨鹽、矽氧烷、蠟組
 5 合物、具有顏料活性基團之共聚物、低分子量聚合物、羥乙基纖維素、聚乙烯基醇，或選自上述分散劑之群，特佳為例如自 Wesel 之 BYK-Chemie 之分散劑 BYK 190(一種聚丙烯酸酯)以及自相同公司之 BYK 154(為丙烯酸酯共聚物的銨鹽)。

10 添加劑 e)較佳係選自由以下物質組成之群：顏料、抗發泡劑、光安定劑、光學增白劑、腐蝕抑制劑、抗氧化劑、滅藻劑、增塑劑、增稠劑、表面活性物質。Pluronic PE 10400 (自 BASF, Ludwigshafen)、C₃-聚醚、C₂-聚醚、具有 40 重量% C₂-聚醚之 C₃-聚醚單元之三嵌段共聚物特佳係用
 15 作添加劑。

導電聚合物 f)係選自由以下物質組成之群：聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩、聚伸苯基亞乙烯、聚對伸苯、聚乙烯-二氧基噻吩、聚萸、聚乙炔，特佳為合併聚苯乙烯磺酸之聚乙烯-二氧基噻吩。

20 特佳調配物的特徵在於銀顆粒 a)具有藉由雷射相關光譜測得之有效粒徑為 10 至 150 奈米，較佳為 40 至 80 奈米。

銀顆粒 a)之存在分率較佳為 1 至 20 重量份，特佳為 2 至 6 重量份。

102年9月18日訂正替換頁

分散劑 c) 的濃度較佳為 0.02 至 5 重量份，特佳為 0.04 至 2 重量份。

特別有利的調配物係藉由使銀溶膠受到具有濾器細度為至多 100,000 Da 之膜過濾，俾供純化及濃縮目的。

5 本發明亦提供根據本發明之調配物的用途，係用於製造電導性及/或視情況反射性塗層，尤其具有線寬小於 100 微米，較佳為小於 80 微米之導體條。

6 本發明亦提供一種製造具有線寬小於 100 微米，較佳為小於 80 微米之導體條的方法，其特徵在於使用噴墨技術將新穎的調配物印刷於基板表面上，並且經熱處理，尤
10 其於至多 140°C 之溫度下，俾移除水及視情況移除溶劑，以及視情況燒結存在的銀顆粒。

此外，本發明提供製造具有線寬小於 20 微米之導體條的方法，其中新穎的調配物係引入基板的預設結構中，
15 其中該結構具有線寬 < 20 微米，並且所施用的調配物經熱處理，尤其於至多 140°C 之溫度下，俾移除水及視情況移除溶劑。

本發明亦提供一種基板，尤其具有由根據本發明調配物製得之電導性及/或視情況反射性塗層之透明塑膠基
20 板。

特佳的基板之特徵在於電導性塗層包含具有線寬小於 100 微米，較佳為小於 80 微米之導體條，其中該導體條的導電率為至少 $7 \cdot 10^6$ S/m。

如上所述，新穎的調配物包含具有雙態粒度分布之銀顆

顆粒。頃令人驚訝地發現，雙態分布有利於以相當低的銀奈米顆粒含量形成導電結構。可認為此係因形成在大顆粒間之空隙填入較小顆粒之事實所致。依此方式，於墨水後處理過程中形成較大的連續連接的接觸表面。因此，較小
5 質量含量之所生成的調配物於大致相同的有效直徑下與大致單分散分布下具有相同的墨水導電率，或於相同質量含量和相同有效直徑下具有較高的導電率。

再者，藉由含有銀奈米顆粒、溶劑、薄膜生成劑、分散劑及可能地其他添加劑之調配物，可滿足以上所述的需求。其較佳為在 0.5 至 20 重量%，較佳為 2 至 5 重量%之
10 低濃度下含有實質上具有有效直徑為 75 奈米及雙態分布之小的銀奈米顆粒，此代表僅需要少量分散劑。推測此亦為為何 140°C 之低後處理溫度足以製造導電率的原因。調配物可透過例如噴墨印刷技術或透過浸漬、淹沒或澆鑄方
15 法施敷於聚碳酸酯，接著在 140°C 下乾燥及調節若干小時。接著可得到極黏的電導性結構，或於施敷於二維表面之例子中得到光學反射層(二者係極充分地黏在聚碳酸酯上)。

較佳使用於調配物中之銀溶膠係藉由與還原劑(例如
20 水性甲醛溶液(FA))之還原反應，接著添加分散劑，而由 Ag₂O 製得。為了此目的，Ag₂O 溶膠係透過例如快速地混合硝酸銀溶液與 NaOH(透過快速攪拌)或於連續方法中使用根據仍未公開的德國專利申請案案號 10 2006 017 696 之微混合器，而批次地製得。案號 10 2006 017 696 之專

利申請案的內容屬於本專利申請案的揭示內容。接著使用依批次法使用過量 FA 使 Ag_2O 奈米顆粒還原，並且接著透過離心或透過薄膜過濾(較佳為透過薄膜過濾)純化產物。由於結合於銀奈米顆粒表面之有機輔助物質的含量可依此方式保持低的並且可進一步得到雙態粒度分佈，故此程序是較佳的。特別地，在此情況下，預處理步驟(例如於聚合物存在下之前還原反應)或除添加能量外之進一步的後處理步驟(例如前驅體系統之活化)不是必要的。

再者，頃令人驚訝地發現，於透析或離心之後在銀分散液中之分散劑 c) 的含量對於製得的結構的導電率有決定性的影響。

本發明將更詳細地參照圖式說明如下。圖 1 顯示根據本發明在聚碳酸上之塗層於刮擦試驗後的顯微照相。圖 2 顯示根據先前技藝之塗層於刮擦試驗後的顯微照相。

【實施方式】

實施例 1

藉由離心之純化作用製備銀顆粒

將體積比為 1:1 之 0.054 莫耳苛性鈉溶液與分散劑 Disperbyk 190 (製造商: BYK Chemie)(1 克/升)之混合物加入 0.054 莫耳硝酸銀溶液中，並且攪拌 10 分鐘。可製得棕色 Ag_2O 奈米溶膠。伴隨攪拌將水性 4.6 莫耳甲醛溶液加入此反應混合物中，使得 Ag^* 對還原劑的莫耳比例為 1:10。將此混合物加熱至 60°C ，保持在此溫度下 30 分

鐘，接著冷卻之。藉由離心(以每分鐘 3000 轉，60 分鐘)純化顆粒，並且藉由施加超音波能量(1 分鐘)，重新散佈於完全去離子水中。重複此程序二次。依此方式可製得具有固形物含量為 5 重量%(銀顆粒及分散劑)之膠態穩定的溶膠。產率恰低於 100%。於離心之後根據元素分析，相對於銀含量，銀分散液含有 3 重量% Disperbyk 190。使用雷射相關光譜之研究提供有效粒徑為 73 奈米。

實施例 2

藉由薄膜過濾之純化作用製備銀顆粒

將體積比為 1:1 之 0.054 莫耳苛性鈉溶液與分散劑 Disperbyk 190 (製造商:BYK Chemie)(1 克/升)之混合物加入 0.054 莫耳硝酸銀溶液中，並且攪拌 10 分鐘。伴隨攪拌將水性 4.6 莫耳甲醛溶液加入此反應混合物中，使得 Ag*對還原劑的莫耳比例為 1:10。將此混合物加熱至 60°C，保持在此溫度下 30 分鐘，接著冷卻之。於第一步驟中，藉由透析從未反應的原料分離顆粒，接著濃縮溶膠，其中 30000 道爾頓(Dalton)薄膜係用於此目的。可製得具有固形物含量為 10 重量%(銀顆粒及分散劑)之膠態穩定的溶膠。於薄膜過濾之後根據元素分析，相對於銀含量，Disperbyk 190 的分率為 6 重量%。使用雷射相關光譜之研究提供有效粒徑為 78 奈米。

實施例 3

銀墨水之調配物

將 1 毫升為 99 重量份水、1 重量份二噁烷、0.03 重量份 PVP K15 與 0.17 重量份 Disperbyk 190 之混合物加入 1 毫升 8 重量%自實施例 2 之銀溶膠中，並且徹底攪拌之。

- 5 將 1 滴此混合物置於 PC 上，並且在 140°C 下燒結 1 小時。
該滴液的相對電阻為 0.1 歐姆。

實施例 4

銀墨水之調配物

- 10 將 1 毫升為 92 重量份水、8 重量份乙醇、0.01 重量份 PVP K15 與 0.15 重量份 PVP K90 之混合物加入 1 毫升 8 重量%自實施例 2 之銀溶膠中，並且徹底攪拌之。將 1 滴此混合物置於 PC 上，並且在 140°C 下加熱 1 小時。該滴液的相對電阻為 0.1 歐姆。

15

實施例 5

銀墨水之調配物

- 20 將 1 毫升為 90 重量份水、10 重量份乙醇、0.6 重量份 PVP K15 與 0.3 重量份 Pluronic PE 10400 之混合物加入 1 毫升 8 重量%自實施例 2 之銀溶膠中，並且徹底攪拌之。所得到的墨水對於使用壓電式噴墨印表機噴墨於 PC 上特別良好。將所得到的線保持在空氣中、140°C 達 17 小時。接著測得的比導電率($7 \cdot 10^6$ S/m)為令人滿意之金屬銀的導電率的 10%。

實施例 6

銀墨水之調配物(EID 1034 V14)

將 1 毫升為 99 重量份水與 1 重量份乙醇、0.01 重量
5 份 PVP K15 與 0.04 重量份 Pluronic PE 10400 以及 0.02 重
量份 BYK 356 之混合物加入 1 毫升 8 重量%自實施例 2
之銀溶膠中，並且徹底攪拌之。將 1 滴此混合物置於 PC
上，並且在 40°C 下燒結 1 小時。所製得的墨水對於具有
聚碳酸酯之嵌入模塑物而言是特佳的。

10

實施例 7

銀墨水之調配物

將 1.5 毫升純乙醇加入 8.5 毫升 18.5 重量%自實施例
2 之銀溶膠中。為了此目的，秤取 0.05 克聚乙炔基吡咯烷
15 酮 K15 以及 0.04 克 Pluronic PE 10400 與 0.03 克 BYK
348。徹底地混合所生成的調配物，使得形成均質的棕色-
淺灰色分散液。所得到的墨水特別適用於製造不易以例如
目視(亦即裸眼)檢測或完全無法在預結構化的聚碳酸酯上
檢測之線。於聚碳酸酯上的結構填入墨水，並且在 140°C
20 下乾燥 17 小時。同樣地由墨水所形成的滴液的相對電阻
為 0.1 歐姆。調配物的表面張力為 22 mN/m。

結果

黏附強度

為了測試黏附強度，藉由”淹沒”方式使聚碳酸酯薄膜塗覆測試用銀分散液(於以下亦簡稱為墨水)，亦即藉由傾斜薄膜一角度，並且使實施例 1 至 6 之墨水向下流在未經處理的聚碳酸酯薄膜上。接著在約 140°C 之空氣中乾燥以及貯存薄膜 17 小時。所得到的薄膜的厚度為約 1 微米(於自實施例 1 之墨水的例子中)，並且當使用市售的比較墨水時(Cabot Ink-Jet Silver Conductor AG-U-G-100-S1)為約 6 微米。比較墨水的層體之較大厚度係為其較高固形物含量的結果。

依照兩種方式，比較來自根據本發明實施例 1 之墨水之銀層的黏附強度與來自市售墨水之銀層的黏附強度。就一方面而言，進行所謂的交叉排線黏附試驗：以刮刀沿著平行線直接向下切割兩塗層至基板若干次，接著以直角切割。接著將黏性膠布壓在刮過的部分，並且再度撕開。相對於塗層對聚碳酸酯薄膜的黏附強度，於撕開黏性膠布後所形成的影像產生純粹定性的結果。在此，塗有根據實施例 1 之墨水之薄膜令人驚訝地證實，銀層的黏附力(圖 1)實質上比來自根據先前技藝之墨水之銀層的黏附力(圖 2)更佳。就另一種用於比較來自根據實施例 1 之墨水之銀層與來自根據先前技藝之墨水之銀層的黏附強度之方法而言，少量金屬片係黏在塗有墨水之表面上。接著以每分鐘 3°之速率轉動金屬片，並且測量使金屬片從支持物脫離所需的力矩。

基本上，可區分兩種不同的斷裂類型：-黏附斷裂(當

墨水從基板分離時)以及內聚斷裂(當斷裂出現於銀層內部時，由於基板與銀層之間的黏附力大於作用於銀層內之力量)。基本上，內聚斷裂為銀層與基板間之良好黏附性的一指標。

5 使用根據實施例 1 之墨水，依照上述方式測量來自兩銀層之每一者之六個樣品。測量的平均值顯示，在先前技藝墨水的例子中，黏附斷裂出現，並且其係於平均 1.26 Nm 時出現，而在根據實施例 1 之墨水的例子中，其係於平均 4.24 Nm 時出現。

10 於本案中之層體的厚度，針對先前技藝墨水為約 6 微米，根據實施例 1 之墨水為約 1 微米。

比導電率

15 由於使用聚碳酸酯作為導電塗層之基板限制用於製造電導性結構之後處理溫度至約 140°C，因此，此等後處理僅可於至多 140°C 之低溫下進行。由於最低可能的後處理溫度，故印刷過的結構之最大可能的導電率對於大部分市售聚合物而言是非常重要的。

20 於約 140°C 之 17 小時後處理之後，測量具有長度約 4 公分之根據實施例 1-5 的墨水並且以噴墨印表機印刷於聚碳酸酯上之線的導電率。為了此目的，使用白光拓撲顯微鏡測定線的導電斷面。以 1 公分、2 公分及 1 公分之間距，以銀導電膠安裝四個接點，並且透過四點測量法於 2 公分長度上測定線的導電率。

使用斷面面積的數據，此提供根據實施例 5 之比導電率為 $7 \cdot 10^6$ S/m(約固體銀的導電率的 10%)，此亦比自 Cabot 之比較墨水的數值 $4 \cdot 10^6$ S/m 為大(亦於 140°C 下後處理之後)。

5

可嵌入模塑性

將來自實施例 6 之墨滴置於聚碳酸酯薄膜(Makrofol)上。在室溫下乾燥所得到的墨滴，並且使乾燥過的墨水保持於 140°C 空氣中達 17 小時。

10

將依此方式得到的銀質有光澤的墨滴置於嵌入模具中，並且過度噴佈液體聚碳酸酯。

所得到的樣品顯示，銀質有光澤的墨滴在嵌入模塑普遍的高壓和高溫作用下不會有光學上改變，故實施例 6 中所述的墨水亦適用於嵌入模塑法。

15

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示根據本發明在聚碳酸酯上之塗層於刮擦試驗後的顯微照相。

圖 2 顯示根據先前技藝之塗層於刮擦試驗後的顯微照相。

20

102年9月8日修正本
824-28

十、申請專利範圍：

1. 一種含銀、分散的含水調配物，其至少包含

a) 0.5 至 30 重量份銀金屬顆粒，其中使用雷射相關光譜測得具有有效直徑為至多 150 奈米及具有銀金屬顆粒之雙態粒度分布，

b) 50 至 99.5 重量份之水，

c) 0.01 至 10 重量份至少一種(尤其是聚合的)分散劑，

d) 0 至 5 重量份之薄膜生成劑，

e) 0 至 5 重量份之添加劑，

f) 0 至 5 重量份之導電聚合物，

其特徵在於該調配物具有黏度為至多 150 mPa's。

2. 如申請專利範圍第 1 項之調配物，其中該銀金屬顆粒使用雷射相關光譜測得具有有效直徑為至多 100 奈米及具有銀金屬顆粒之雙態粒度分布。

3. 如申請專利範圍第 2 項之調配物，其中該銀金屬顆粒使用雷射相關光譜測得具有有效直徑為 40 至 80 奈米及具有銀金屬顆粒之雙態粒度分布。

4. 如申請專利範圍第 1 項之調配物，其特徵在於其進一步包含至多 30 重量份之溶劑。

5. 如申請專利範圍第 1 項之調配物，其特徵在於該至少一種分散劑是聚合的分散劑。

6. 如申請專利範圍第 1 項之調配物，其特徵在於該分散劑為至少一種選自由以下物質組成之群之試劑：烷氧酸酯、羥烷基醯胺、酯類、氧化胺、烷基多聚糖苷、烷基

酚、芳烷基酚、水溶性均聚物、水溶性無規共聚物、水溶性嵌段共聚物、水溶性接枝聚合物。

7.如申請專利範圍第 6 項之調配物，其特徵在於該分散劑為至少一種選自以下群組之試劑：聚乙基醇、聚乙基醇與聚醋酸乙基酯之共聚物、聚乙基吡咯烷酮、纖維素、澱粉、明膠、明膠衍生物、胺基酸的聚合物、聚離胺酸、聚天門冬胺酸、聚丙烯酸酯、聚磺酸伸乙酯、聚苯乙烯磺酸酯、聚甲基丙烯酸酯、芳族磺酸與甲醛的縮聚物、萘磺酸酯、木質素磺酸酯、丙烯酸系單體的共聚物、聚伸乙基亞胺、聚乙基胺、聚烯丙基胺、聚(2-乙基吡啶)、具有聚苯乙烯嵌段及/或氯化聚二烯丙基二甲基銨。

8.如申請專利範圍第 5 項之調配物，其特徵在於該分散劑係選自由以下物質組成之群：嵌段共聚醚類及具有聚苯乙烯嵌段之嵌段共聚醚類。

9.如申請專利範圍第 4 項之調配物，其特徵在於該溶劑 b)係選自由以下物質組成之群：C₁-至 C₅-醇類；醚類；酮類。

10.如申請專利範圍第 9 項之調配物，其中該溶劑係選自以下之組合：C₁-至 C₃-醇類，二噁烷及丙酮。

11.如申請專利範圍第 1 項之調配物，其特徵在於該薄膜生成劑 d)係選自由以下物質組成之群：聚二甲基矽氧烷、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸酯的銨鹽、矽氧烷、蠟組合物、具有顏料活性基團之共聚物、低分子量聚合物、羥

乙基纖維素、聚乙烯基醇。

12.如申請專利範圍第 1 項之調配物，其特徵在於該添加劑 e)係選自由以下物質組成之群：顏料、抗發泡劑、光安定劑、光學增白劑、腐蝕抑制劑、抗氧化劑、滅藻劑、增塑劑、增稠劑、表面活性物質。

13.如申請專利範圍第 1 項之調配物，其特徵在於該導電聚合物 f)係選自由以下物質組成之群：聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩、聚伸苯基亞乙烯、聚對伸苯、聚乙烯-二氧基噻吩、聚萸、聚乙炔，較佳為聚乙烯-二氧基噻吩/聚苯乙烯磺酸。

14.如申請專利範圍第 1 項之調配物，其特徵在於該銀顆粒 a)具有藉由雷射相關光譜測得之有效粒徑為 10 至 150 奈米。

15.如申請專利範圍第 1 項之調配物，其特徵在於該銀顆粒 a)之存在分率為 1 至 20 重量份。

16.如申請專利範圍第 15 項之調配物，其中該銀顆粒 a)之存在分率為 2 至 6 重量份。

17.如申請專利範圍第 1 項之調配物，其特徵在於該分散劑 c)的濃度為 0.02 至 5 重量份。

18.如申請專利範圍第 17 項之調配物，其特徵在於該分散劑 c)的濃度為 0.04 至 2 重量份。

19.如申請專利範圍第 1 項之調配物，其特徵在於分散的銀顆粒受到具有濾器細度為至多 100,000 Da 之膜過濾。

20.一種如申請專利範圍第 1 至 19 項中之一項之調配物的

用途，係用於製造電導性及/或視情況反射性塗層，其具有線寬小於 100 微米之導體條。

21.如申請專利範圍第 20 項之用途，其中該導體條具有小於 80 微米之線寬。

5 22.一種製造具有線寬小於 100 微米之導體條的方法，其特徵在於使用噴墨技術將如申請專利範圍第 1 至 11 項中之一項之調配物印刷於基板表面上，並且經熱處理，俾移除水及視情況移除溶劑。

23.如申請專利範圍第 22 項之方法，其中該導體條具有小
10 於 80 微米之線寬。

24.如申請專利範圍第 22 項之方法，其中該熱處理係於至多 140°C 之溫度下。

25.一種製造具有線寬小於 20 微米之導體條的方法，其特徵在於將如申請專利範圍第 1 至 11 項中之一項之調配
15 物引入基板的預設結構中，其中該結構具有線寬 < 20 微米，並且熱處理所施加的調配物，俾移除水及視情況移除溶劑。

26.如申請專利範圍第 25 項之方法，其中該熱處理係於至多 140°C 之溫度下。

20 27.一種基板，具有由如申請專利範圍第 1 至 19 項中之一項之調配物製得之電導性及/或視情況反射性塗層。

28.如申請專利範圍第 27 項之基板，其中該基板為透明塑膠基板。

29.如申請專利範圍第 27 或 28 項之基板，其特徵在於該

102 年 9 月 18 日送呈

電導性塗層包含具有線寬小於 100 微米之導體條，其中該導體條的導電率為至少 $7 \cdot 10^6$ S/m。

30. 如申請專利範圍第 29 項之基板，其中該導體條具有小於 80 微米之線寬。

十一、圖式：

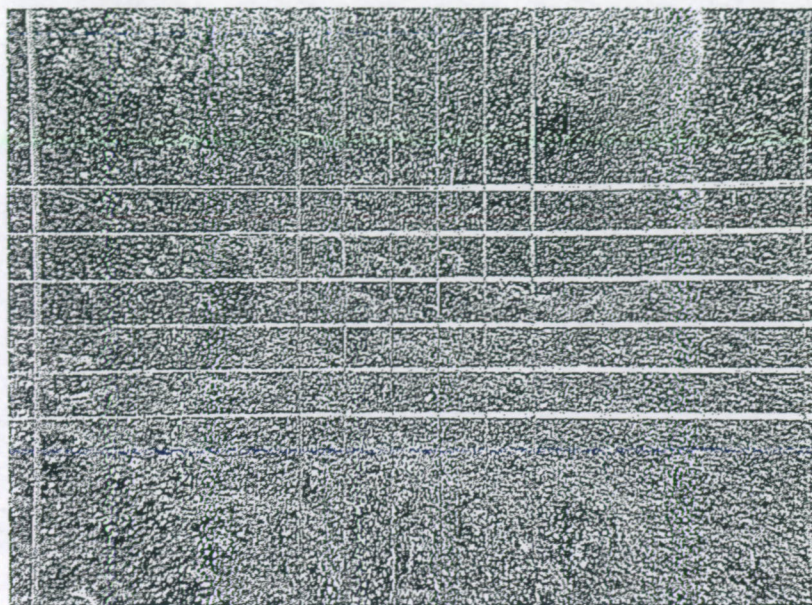


圖 1

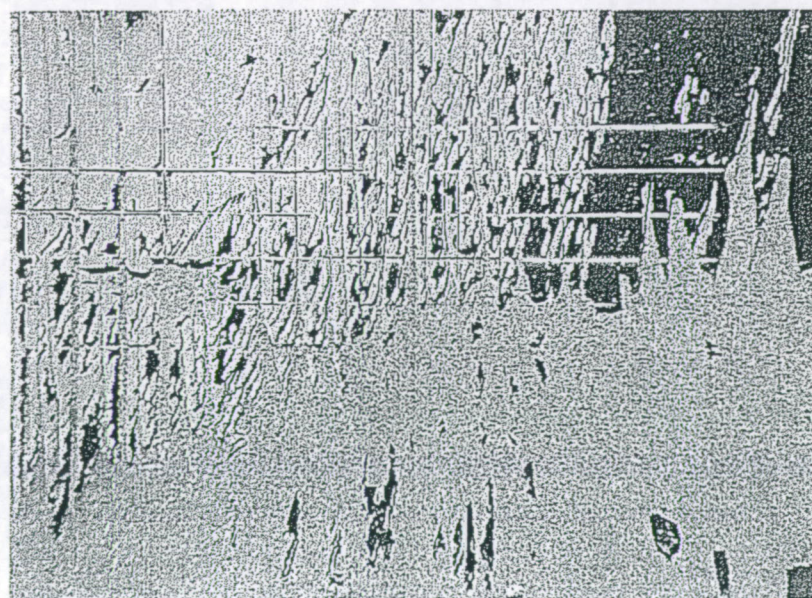


圖 2