



(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 I640582 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 11 日

(21) 申請案號：103102527

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 23 日

(51) Int. Cl. : C09D11/52 (2014.01)

H01B1/20 (2006.01)

H05K3/12 (2006.01)

(30) 優先權：2013/01/23 世界智慧財產權組織 PCT/CN2013/070887

(71) 申請人：德商漢高智慧財產控股公司 (德國) HENKEL IP & HOLDING GMBH (DE)

德國

德商漢高股份有限及兩合公司 (德國) HENKEL AG & CO. KGAA (DE)

德國

(72) 發明人：曹傑 CAO, JIE (US)；葛雪 米拉里斯 裘思 GARCIA-MIRALLES, JOSE (ES)；肖越 XIAO, ALLISON YUE (US)；歐登季歐 魯迪 OLDENZIIL, RUDIE (NL)；陳將平 CHEN, JIANPING (US)；迪曾 剛瑟 DREEZEN, GUNTHER (BE)；吳起立 WU, QILI (CN)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

JP 2009-230952A

JP 2012-246433A

審查人員：陳澄安

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 18 頁

(54) 名稱

可撓性導電墨水

FLEXIBLE CONDUCTIVE INK

(57) 摘要

本發明係關於一種可撓性導電墨水組合物，其包含(A)樹脂黏合劑、(B)鍍銀核心導電粒子及(C)比表面積為至少 1.0m²/g 之導電粒子。

This invention is a flexible conductive ink composition comprising (A) a resin binder, (B) silver-plated core conductive particles, and (C) conductive particles having a specific surface area at least 1.0 m²/g.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

可撓性導電墨水

FLEXIBLE CONDUCTIVE INK

【先前技術】

本發明係關於用於薄膜觸控開關或可撓性印刷線路板應用中之可撓性導電墨水組合物。該組合物包含黏合劑及導電填充劑，其中該填充劑之至少一部分為鍍銀導電粒子。

電子工業要求導電墨水具有良好初始導電性與良好可撓性。需要良好可撓性以使得由導電墨水製備之電路在壓製成更輕、更薄且更小之最新電子裝置的外殼時可發生彎曲。典型可撓性導電墨水組合物使用可撓性樹脂黏合劑來達成可撓性。使用可撓性樹脂之缺點在於樹脂具有低表面硬度及弱抗刮擦性，其為最終用途電子應用所需之性質。含鹵素樹脂具有較高表面硬度，但鹵素之存在通常在環境方面不合需要。

為了獲得良好初始導電性，需要具有低表面積及高敲緊密度之純銀薄片。然而，使用具有低表面積及高敲緊密度之導電銀薄片不利地影響導電墨水之可撓性。此外，銀之成本極高。電子工業已開始使用鍍銀銅來替代導電墨水中之銀以實現成本降低。此方法之問題在於與銀相比銅具有相當大的剛性。銅之體積模數(Bulk Modulus)為 $1.378 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$ 且銀為 $1.036 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$ 。此情況意謂與具有純銀粒子之墨水相比具有塗銀銅粒子之導電墨水具有相當小的可撓性。

一些先前技術組合物使用於具有純銀填充劑之有機溶劑中之聚酯樹脂或苯氧基樹脂或苯氧基樹脂與胺基甲酸酯樹脂之組合。此等組

合物之薄片電阻率低且可撓性在良好至足夠之範圍內。對於含有胺基甲酸酯之組合物，胺基甲酸酯之存在導致玻璃轉移溫度(T_g)降低及機械性質受損。對於為了良好導電性及可撓性僅使用整體銀之所有組合物，成本為問題所在。簡單地減少銀負載將無法解決成本問題，因為減少銀負載會導致弱的膜效能及較低的導電性。此情況使得需要具有用於薄膜觸控開關及可撓性電路板之適當性質及與僅含有整體銀負載之組合物相比成本較低的導電組合物。

【發明內容】

本發明係關於一種可撓性導電墨水組合物，其包含(A)樹脂黏合劑、(B)鍍銀核心導電粒子及(C)比表面積為至少1.0 m²/g之導電粒子，其特徵在於組合物之可撓性高於無(C)導電粒子之組合物之可撓性。在製備組合物時按需要添加溶劑以達到可用於混合及分配之黏度。溶劑並不包括在本發明組合物之組分的重量百分比中。

此等組合物達成相比於不含有比表面積為至少1.0 m²/g之導電粒子之相同組合物良好的初始導電性及改良之可撓性，且與僅使用整體銀之組合物相比其贏得較低成本。本發明之可撓性導電墨水組合物尤其適用於薄膜觸控開關應用，其廣泛用於鍵盤及電開關，因為其提供高導電性、高可撓性及低成本。

在另一實施例中，本發明係關於一種製造用於薄膜觸控開關裝置或可撓性電路中之導電膜的方法。該方法包含將本發明之可撓性導電組合物(按需要具有溶劑)分散於薄膜觸控開關基板上以形成導電電路及/或電極，接著乾燥該組合物以移除該溶劑。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

在本說明書及申請專利範圍中，比表面積為至少1.0 m²/g之導電

粒子可稱為大比表面積導電粒子或LSA導電粒子，且比表面積小於 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 之導電粒子可稱為小比表面積導電粒子或SSA導電粒子；且組合物組分重量百分比為乾燥組合物(亦即不包括溶劑)之重量百分比。

適合之黏合劑樹脂係為目標最終用途選擇用於達到所需導電性及可撓性以及足夠抗衝擊性或抗刮擦性之熱塑性樹脂。適合之熱塑性聚合物包括(但不限於)聚酯、苯氧基樹脂、酚系樹脂、丙烯酸系聚合物、丙烯酸系嵌段共聚物、具有第三烷基醯胺官能基之丙烯酸系聚合物、聚矽氧烷聚合物、聚苯乙烯共聚物、聚乙烯基聚合物、二乙烯基苯共聚物、聚醚醯胺、聚乙烯基縮醛、聚乙烯基丁縮醛、聚乙烯基丙酮醇、聚乙烯基醇、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、亞甲基聚乙烯基醚、乙酸纖維素、苯乙烯丙烯腈、非晶形聚烯烴、熱塑性胺基甲酸酯、聚丙烯腈、乙烯乙酸乙酯共聚物、乙烯乙酸乙酯三元共聚物、官能性乙烯乙酸乙酯、乙烯丙烯酸酯共聚物、乙烯丙烯酸酯三元共聚物、乙烯丁二烯共聚物及/或嵌段共聚物、苯乙烯丁二烯嵌段共聚物。

適合之市售黏合劑包括以產品名稱ESTANE 5703P出售之黏合劑，其為熱塑性聚胺基甲酸酯，得自The Lubrizol Corporation, Cleveland, Ohio, USA；以產品名稱VITEL 220B出售之黏合劑，其為聚酯型熱塑性材料，來自Bostik Findley, Inc；及以產品名稱PKHB、PKHC、PKHH、PKHJ及PKFE出售之黏合劑，其為苯氧基樹脂，得自Inchem, South Carolina, USA。

較佳黏合劑為苯氧基樹脂，因為其具有低反應性或無反應性且具有適當硬度。

總黏合劑含量在總乾燥組合物之2至60重量%的範圍內；在另一實施例中，總黏合劑含量在總乾燥組合物之5至30重量%的範圍內。

比表面積小於 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 之導電粒子稱為小比表面積(SSA)導電粒子

且通常用作元素導電粒子(諸如銀)之替代物以降低成本。SSA粒子可具有導電核心或非導電核心。可使用鍍銀填充劑與導電核心及非導電核心之組合。在所有情況下，鍍銀導電填充劑之銀含量必須足以為所選最終用途裝置提供足夠導電性，其可不經不當實驗由熟習此項技術者來判定。

對於SSA鍍銀核心粒子，例示性導電核心包括(但不限於)銅、鎳、鈮、碳黑、碳纖維、石墨、鋁及銻錫氧化物；例示性非導電核心包括(但不限於)玻璃、聚合物、摻銻氧化錫、二氧化矽、氧化鋁、纖維及黏土。

在鍍銀粒子核心為銅之實施例中，當鍍銀銅之銀含量在5至30重量%銀之範圍內時，鍍銀銅之銀含量將足以為各種最終用途裝置提供足夠導電性。

在鍍銀填充劑粒子之核心為石墨之實施例中，當鍍銀石墨之銀含量在30至80重量%銀之範圍內時，鍍銀石墨之銀含量將足以為各種最終用途裝置提供足夠導電性。

SSA鍍銀導電粒子佔總乾燥組合物之1至97.9重量%的範圍且較佳佔總乾燥組合物之30至92重量%的範圍。

為了獲得導電墨水之所需可撓性，本發明者揭示添加比表面積為至少 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 之導電粒子將會改良可撓性。因此，除鍍銀導電填充劑粒子以外，組合物中利用比表面積大於鍍銀導電粒子之導電粒子。此等LSA粒子較佳具有比表面積 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 或更大且經添加實現成足夠組合物之可撓性及導電性。可利用為所需最終用途提供足夠可撓性及導電性之任何導電LSA粒子。LSA粒子並不限於整體金屬或導電粒子(亦即無核心粒子)，而甚至包括鍍金屬核心粒子，其限制條件為其具有必要的大比表面積。LSA粒子將在總乾燥組合物之0.1至70重量%之範圍內且較佳在總乾燥組合物之3至60重量%之範圍內存在。LSA導

電填充劑之平均粒徑較佳在1至100 μm 之範圍內，更佳在5至20 μm 之範圍內。

例示性LSA導電粒子包括(但不限於)銀、金、鈹、鉑、碳黑、碳纖維、石墨、銻錫氧化物、鍍銀鎳、鍍銀銅、鍍銀石墨、鍍銀鋁、鍍銀纖維、鍍銀玻璃、鍍銀聚合物及摻銻氧化錫。可使用其他鍍金屬粒子，其限制條件為導電性對於所需最終用途為足夠的。

如能夠實現有效分配所需要，可用溶劑調整組合物之黏度。50至150,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 範圍內之黏度適合於許多分配手段。對於轉輪式凹版或柔性印刷，適合之黏度在500至4,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之範圍內；對於模板或網版印刷，適合之黏度在4,000至50,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之範圍內。溶劑之總量並不關鍵，而經調整即獲得可用黏度。

可單獨或組合利用之例示性溶劑包括1,4-丁二醇二縮水甘油醚，對第三丁基-苯基縮水甘油醚，烯丙基縮水甘油醚，甘油二縮水甘油醚，二乙二醇丁醚，2-(2-丁氧基乙氧基)-乙酯，乙酸丁二醇酯，乙酸，2-丁氧基乙酯，丁二醇，2-丁氧基乙醇，異佛爾酮，3,3,5 三甲基-2-環己烯-1-酮，丁二酸二甲酯，戊二酸二甲酯，己二酸二甲酯，乙酸，二丙二醇(單)甲醚，乙酸丙酯，烷基酚之縮水甘油醚(以Cardolite NC513購自Cardolite Corporation)，及精煉之己二酸、戊二酸及丁二酸之二甲酯(以DPE Dibasic Esters購自Invista)。

較佳溶劑為閃點高於70°C之溶劑，且包括以下各物，其中b.p.為沸點且f.p.為閃點：乙酸丁二醇酯(b.p. 192.3°C，f.p. 87°C)、乙酸卡必醇酯(b.p. 217.4°C，f.p. 109°C)、二醇醚(DOWANOL DPM，b.p.190°C，f.p. 75°C)、二元酯(諸如己二酸、戊二酸及丁二酸之二甲酯)(DPE，b.p. 196-225°C，f.p. 94°C)、二元酯(DBE-9，b.p. 196-215°C，f.p. 94°C)及乙二醇(卡必醇，b.p. 201.9°C，f.p. 83°C)。

其他有機添加劑可包括於調配物中以提供所需性質。通常所用

之各種添加劑包括表面活性劑、界面活性劑、潤濕劑、抗氧化劑、搖變減黏膠、加強纖維、矽烷官能性全氟醚、磷酸酯官能性全氟醚、鈦酸酯、蠟、苯酚甲醛、消泡劑、流動助劑、黏著力促進劑、流變改質劑及間隔珠。視情況選擇且特定地選擇其他成分以獲得用於所選最終用途之任何所需性質。使用時，添加劑可佔總乾燥組合物之至多約10重量%。

本發明之另一態樣為一種製造薄膜觸控開關膜之方法。首先混合組合物以形成均勻糊狀物，塗覆於基板上以形成導電跡線或電子電路，接著在90°C至180°C下乾燥5至60分鐘。所規定之乾燥條件為典型條件，但當需要用於充分乾燥時可在此範圍外。將組合物塗覆於基板之一般方法包括藉由模板、網版、轉輪式凹版或柔性印刷來分配，其中網版印刷一般用於薄膜觸控開關應用。

實例

測試本發明組合物之量測為薄片電阻率之導電性及量測為皺折後導電性之變化之可撓性。

適合於電子裝置之導電性的薄片電阻率在25 μm下通常將不大於50毫歐/平方；在其他實施例中，在25 μm下不大於30毫歐/平方；在其他實施例中，在25 μm下不大於20毫歐/平方。

使用具有四點探針安裝台之Keithley 2010萬用表(Lucas Labs 302)量測薄片電阻率(SR)且使用數位指示器(digimatic indicator) (型號543-452B, Mitutoya)量測塗層厚度T。

如下計算薄片電阻率：

$$SR = (R(tr) \times W(tr) \times T(tr)) / (L(tr) \times 25) , \text{ 其中}$$

$$R(tr) = \text{軌跡電阻(以Ohm計)}$$

$$W(tr) = \text{軌跡寬度(以mm計)}$$

$$T(tr) = \text{軌跡厚度(以}\mu\text{m計)}$$

$L(\text{tr}) =$ 軌跡長度(以mm計)。

本發明組合物之可撓性係量測為組合物之導電軌跡皺折後薄片電阻率之變化百分比。皺折後，因為一些導電軌跡受損，故大部分組合物之薄片電阻率增加。如下進行皺折測試。將組合物之導電軌跡置於PET可撓性基板上且量測並計算電阻。接著將該基板對折，其中導電軌跡位於外部。藉由在摺疊物上輥壓1800 g重量來使摺疊物皺折。打開基板且沿相同皺折進行摺疊，此次軌跡位於內部。再次藉由在摺疊物上輥壓1800 g重量來使摺疊物皺折。打開基板，保持一分鐘，且如前量測並計算薄片電阻率。計算薄片電阻率之變化百分比且結果報導於與實例相關之表格中。

以下實例中所用之導電填充劑係購自若干供應商。實例中所用之銀粒子或鍍銀粒子具有表1中所報導之敲緊密度及比表面積。

表1 銀或鍍銀粒子	敲緊密度 (g/cc)	比表面積 (m ² /g)
SPG-1 (鍍銀石墨)	0.71	2.3
Ag-1 (銀薄片)	0.7-1.5	1.4-2.1
Ag-2 (銀薄片)	3.2 - 5.7	0.3 - 0.75
Ag-3 (銀薄片)	4.34	0.53
Ag-4 (銀薄片)	2.5-3.8	1.15-1.75
Ag-5 (銀薄片)	3.5	1.99
Ag-6 (銀薄片)	1.0	5.6
SPC-1 (鍍銀銅)	3.1	0.58
SPC-2 (鍍銀銅)	2.6	0.78
SPC-3 (鍍銀銅)	3.7	0.45

除非另外規定，否則實例中所用之樹脂為苯氧基樹脂，PKHC，來自Inchem Corporation, South Carolina, USA。樹脂為藉由使表氯醇與雙酚A反應所製備之線性熱塑性樹脂且其玻璃轉移溫度(Tg)為89°C且其彈性模數為 2.576×10^9 Pa (373,600 psi)。除非另外規定，否則溶劑為乙酸丁二醇酯。

如下製備測試樣品：藉由以機械方式混合物組分以形成均勻糊狀物，將組合物網版印刷於可撓性PET基板(125 μm厚)上以形成寬度

為2 mm或5 mm之導電軌跡，及在90°C至180°C下乾燥組合物軌跡5至60分鐘。接著如上文所述量測並計算初始薄片電阻率。接著如上文所述使具有軌跡之基板皺折，且隨後量測並計算電阻率以測定可撓性。

在下表中，組合物組分之重量以公克給出；關於導電填充劑粒子，SSA意謂小於1.0 m²/g之「小比表面積」，且LSA意謂為1.0 m²/g或更大之「大比表面積」。組分之重量百分比不包括溶劑。

實例1 (比較) - 含有SSA銀薄片之墨水組合物的效能

使用來自表1之SSA銀Ag-2及Ag-3製備導電墨水組合物。測試組合物之導電性及可撓性。組合物配方(重量以公克計)及結果報導於下表中。數據顯示儘管導電性為可接受的，但可撓性弱，如藉由皺折測試後電阻率百分比大大增加所指示。

實例1	1A	1B	1C	1D
Ag-2	1.25	1.75		
Ag-3			1.25	1.75
樹脂PKHC	0.25	0.25	0.25	0.25
溶劑乙酸丁二醇酯	0.75	0.75	0.75	0.75
初始SR (mOhm/sq, 在25 μm下)	29.7	12.9	61.5	21.0
皺折測試後之SR增加%	11866.9	154.3	203231.5	372.7

實例2 (比較) - 含有LSA銀薄片之墨水組合物的效能

使用來自表1之LSA銀Ag-1製備導電墨水組合物。測試組合物之導電性及可撓性。組合物配方(重量以公克計)及結果報導於下表中。數據展示導電性與可撓性良好。缺點為整體銀作為唯一導電填充劑之組合物的成本高，如同此等調配物中之情況。

實例2	2A	2B
Ag-1	1.25	1.75
樹脂PKHC	0.25	0.25
溶劑乙酸丁二醇酯	0.75	0.75
初始SR (mOhm/sq, 在25 μm下)	33.0	95.0
SR增加%	9.0	41.0

實例3 (比較) - 含有SSA鍍銀銅薄片之墨水組合物的效能

使用來自表1之SSA鍍銀銅薄片SPC-1、SPC-2及SPC-3製備導電墨

水組合物。測試組合物之導電性及可撓性。組合物配方(重量以公克計)及結果報導於下表中。數據展示儘管導電性良好，但使用SSA鍍銀銅薄片之組合物的可撓性為不可接受的，如藉由皺折測試後電阻率大大增加所指示。

實例3	3A	3B	3C	3D
SPC-1	1.75			
SPC-2		1.75		
SPC-3			1.75	
SPC-3				2.33
樹脂PKHC	0.25	0.25	0.25	0.25
溶劑乙酸丁二醇酯	0.75	0.75	0.75	0.75
初始SR (mOhm/sq, 在25 μm下)	31.0	21.0	16.8	15.8
SR增加%	∞	∞	287.6	188.0

實例4 (比較) - 含有SSA鍍銀銅薄片及SSA銀薄片之墨水組合物的效能

使用來自表1之SSA鍍銀銅薄片SPC-3及銀AG-3製備導電墨水組合物。測試組合物之導電性及可撓性。組合物配方(重量以公克計)及結果報導於下表中。數據展示含有SSA鍍銀銅薄片與SSA銀薄片之組合的組合物之可撓性為不可接受的，如藉由皺折測試後電阻率大大增加所指示。

實例4	4A	4B
Ag-3	0.6	0.75
SPC-3	0.65	0.80
樹脂PKHC	0.25	0.25
溶劑乙酸丁二醇酯	0.75	0.75
初始SR (mOhm/sq, 在25 μm下)	22.1	15.4
SR增加%	453.6	207.5

實例5 -- 含有SSA鍍銀銅薄片及LSA銀薄片之墨水組合物的效能

使用來自表1之SSA鍍銀銅薄片SPC-3及LSA銀AG-1製備導電墨水組合物。測試組合物之導電性及可撓性。組合物配方(重量以公克計)及結果報導於下表中。數據展示含有SSA鍍銀銅薄片與LSA銀薄片之組合的組合物之可撓性與無LSA導電粒子之先前實例中的組合物之可

撓性相比得到改良。此外，在由於用鍍銀銅薄片替代通常所用之整體銀薄片的一部分故而降低成本的同時，實現此目的。

實例5	5A	5B	5C	5D	5E	5F	5G	5H	5J
Ag-1	0.1	0.20	0.35	0.55	0.75	1.0	0.60	0.20	0.10
SPC-3	1.45	1.45	1.20	1.00	0.80	0.55	0.65	1.20	1.30
樹脂PKHC	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
溶劑 乙酸丁二醇酯	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
初始SR (mOhm/sq, 在25 μm下)	18.9	18.8	17.3	14.5	12.3	17.4	14.9	14.0	66.0
SR增加%	132.8	146.4	76.7	71.2	53.7	52.1	31.8	31.0	54.0
與比較實例3D相比之改良%	29.4	22.1	59.2	62.1	71.4	72.3	83.1	83.5	71.3
總填充劑重量%	86.1	86.8	86.1	86.1	86.1	86.1	83.8	84.8	84.8
LSA填充劑重量%	5.6	10.5	19.4	30.6	41.7	55.6	40.0	12.1	6.1

實例5	5K	5L	5M	5N	5O	5P
SPC-3	1.2	1.3	1.2	1.3	1.2	1.3
Ag-1	0.2	0.1				
Ag-4			0.2	0.1		
Ag-5					0.2	0.1
樹脂PKHC	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
溶劑乙酸丁二醇酯	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
初始SR (mOhm/sq, 在25 μm下)	16	20	18	19	18	18
SR增加%	32	45	93	77	50	126
與比較實例3D相比之改良%	83.0	76.1	50.5	59.0	73.4	33
總填充劑重量%	84.8	84.8	84.8	84.8	84.8	84.8
LSA填充劑重量%	12.1	6.1	12.1	6.1	12.1	6.1

實例5	5Q	5R	5S	5T	5U	5V	5W
SPC-3	0.58	0.52	0.45	0.39	0.324	0.26	5.5
Ag-1	0.54	0.48	0.42	0.36	0.3	0.24	
Ag-6							1.0
樹脂PKHJ							1.25
樹脂PKHC	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	
溶劑乙酸丁二醇酯	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	
溶劑乙酸卡必醇酯							3.75
初始SR (mOhm/sq, 在25 μm下)	14.5	17.7	25	34	53.9	109.5	27
SR增加%	48.8	49.5	56.3	38	47.7	70	43
與比較實例3D相比之改良%	74.0	73.7	70.0	79.8	74.6	62.8	77.1
總填充劑重量%	81.8	80	77.7	75	71.4	66.7	83.9

LSA填充劑重量%	39.4	38.4	37.5	36	34.3	32	12.9
-----------	------	------	------	----	------	----	------

實例6 -- 含有SSA鍍銀銅薄片及LSA鍍銀石墨薄片之墨水組合物的效能

使用SSA鍍銀銅薄片 SPC-3及LSA鍍銀石墨薄片 SPG-1製備導電墨水組合物。測試組合物之導電性及可撓性。組合物配方(重量以公克計)及結果報導於下表中。數據展示含有SSA塗銀銅薄片與LSA鍍銀石墨薄片之組合的組合物之可撓性為組合物提供可接受之導電性及與僅含有SSA鍍銀銅薄片之實例3D組合物相比可撓性之改良。此外，在藉由在組合物中包括較高比表面積鍍銀石墨薄片而非高比表面積銀薄片而降低成本的同時，實現此目的。

實例6	6A	6B	6C	6D
SPG-1	0.100	0.100	0.100	0.088
SPC-3	2.000	2.400	2.800	1.412
樹脂PKHC	0.25	0.25	0.25	0.25
溶劑 乙酸丁二醇酯	0.75	0.75	0.75	0.75
初始SR (mOhm/sq, 在25 μm下)	21.8	18.9	17.7	31.9
SR增加%	154.2	171.9	156.5	134.1
與比較實例3D相比之改良%	18	8.5	16.7	28.7
總填充劑重量%	89.4	90.9	92.1	85.7
LSA填充劑重量%	4.3	3.6	3.2	5.0

實例7 (比較) - 含有SSA鍍銀銅薄片、SSA銀薄片及LSA鍍銀石墨薄片之墨水組合物的效能

使用來自表1之SSA鍍銀銅薄片 SPC-3、SSA銀薄片 Ag-2或Ag-3及LSA鍍銀石墨薄片 SPG-1製備導電墨水組合物。測試組合物之導電性及可撓性。組合物配方(重量以公克計)及結果報導於下表中並展示在此情況下高比表面積鍍銀石墨之含量不足以給所需含量帶來可撓性並仍維持所需導電性。

實例7	7A	7B	7C	7D	7E
SPG-1	0.100	0.050	0.030	0.050	0.030
Ag-2	0.100	0.200	0.120		
Ag-3				0.200	0.120

SPC-3	1.450	0.850	0.900	0.850	0.900
樹脂PKHC	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
溶劑乙酸丁二醇酯	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
SR (mOhm/sq, 在25 μm 下)	21.1	25.6	27.4	25.6	27.0
SR增加%	180.4	292.1	603.5	240.0	569.8

實例8 -- 含有SSA鍍銀銅薄片、LSA銀薄片及LSA鍍銀石墨薄片之墨水組合物的效能

使用來自表1之SSA鍍銀銅薄片SPC-3、LSA銀薄片Ag-1及LSA鍍銀石墨薄片SPG-1製備導電墨水組合物。測試組合物之導電性及可撓性。組合物配方(重量以公克計)及結果報導於下表中並展示與實例7之彼等樣品相比添加較大比表面積銀薄片可改良樣品之可撓性效能。

實例8	8A	8B	8C	8D	8E	8F
SPG-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.03	0.02
Ag-1	0.20	0.18	0.16	0.14	0.12	0.15
SPC-3	0.85	0.85	0.90	0.95	0.90	0.45
樹脂PKHC	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
溶劑乙酸丁二醇酯	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
初始SR (mOhm/sq, 在25 μm 下)	18.7	19.1	19.5	19.6	20.0	104.0
SR增加%	57.3	61.8	61.9	78.5	74.8	191.7
總填充劑重量%	81.5	81.2	81.6	82	80.8	71.3
LSA填充劑重量%	18.5	17.3	15.4	13.7	11.5	19.5

實例9 - 使用聚胺基甲酸酯及聚酯樹脂之導電墨水的效能

使用熱塑性聚胺基甲酸酯及聚酯作為樹脂製備含有根據實例9之表格之組分的導電墨水。熱塑性聚胺基甲酸酯(TPU)之玻璃轉移溫度為23°C且其彈性模數為46.2 MPa (6700 psi)，且以產品名稱ESTANE 5715由Lubrizol Advanced Materials, Inc出售。聚酯(PE)之玻璃轉移溫度為63°C且其彈性模數為66.2 MPa (9600 psi)，且以產品名稱VITEL 220B由Bostik Findley, Inc出售。用於組合物之溶劑為來自Invista Specialty Intermediates之二元酯DBE-9。

如上文所述製備樣品，但其中軌跡改為5 mm×80 mm (寬度×長度)且平均厚度改為25 μm 。在140°C下使樣品固化10分鐘。如上文所

述測試組合物之導電性及可撓性。組合物配方(重量以公克計)及結果報導於下表中。

實例9 - 比較	9A	9B
SPC-3	1.75	1.75
樹脂TPU	0.25	
樹脂PE		0.25
溶劑DBE-9	0.75	0.75
初始SR (mOhm/sq, 在25 μm 下)	0.0265	0.039
SR增加%	74.4	132.2
總填充劑重量%	87.5	87.5
LSA填充劑重量%	0	0

如先前所述使用大比表面積導電填充劑與小比表面積導電填充劑之各種組合製備其他組合物。量測導電性及可撓性。組合物配方(重量以公克計)及結果報導於下表中。數據展示使用LSA導電填充劑可在維持良好電學效能的同時增強可撓性樹脂(如PE或TPU)之可撓性。

實例9	9C	9D	9E	9F
SPG-1		0.03		0.03
Ag-1	0.6	0.12	0.6	0.12
SPC-3	0.65	0.9	0.65	0.9
樹脂TPU	0.25	0.25		
樹脂PE			0.25	0.25
溶劑DBE-9	0.75	0.75	0.75	0.75
初始SR (mOhm/sq, 在25 μm 下)	23	32	14	43
SR增加%	23.4	41.2	80.5	118
與比較實例9A相比之改良%	68.5%	44.6%		
與比較實例9B相比之改良			39.1%	10.7%
總填充劑重量%	83.3	80.8	83.3	80.8
LSA填充劑重量%	40	11.5	40	11.5

【符號說明】

無



I640582

發明摘要

※ 申請案號：103102527

※ 申請日：103年1月23日

※IPC 分類：*C09D 11/52* (2014.01)
H01B 1/20 (2006.01)
H05K 3/12 (2006.01)

【發明名稱】

可撓性導電墨水

FLEXIBLE CONDUCTIVE INK

【中文】

本發明係關於一種可撓性導電墨水組合物，其包含(A)樹脂黏合劑、(B)鍍銀核心導電粒子及(C)比表面積為至少1.0 m²/g之導電粒子。

【英文】

This invention is a flexible conductive ink composition comprising (A) a resin binder, (B) silver-plated core conductive particles, and (C) conductive particles having a specific surface area at least 1.0 m²/g.

申請專利範圍

1. 一種可撓性導電墨水組合物，其包含(A)樹脂黏合劑，其為熱塑性樹脂、(B)比表面積小於 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 之鍍銀核心導電粒子，及(C)比表面積為至少 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 之導電粒子，其中該鍍銀核心導電粒子(B)以總乾燥之組合物之30至92重量%之量存在，及該比表面積為至少 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 之導電粒子以總乾燥之組合物之3至60重量%之量存在，且其特徵在於該組合物之可撓性高於無導電粒子(C)之組合物之可撓性，且該組合物不包含用於該樹脂黏合劑之固化劑。
2. 如請求項1之可撓性導電墨水組合物，其中該樹脂黏合劑係選自由以下組成之群：苯氧基樹脂、聚酯、熱塑性胺基甲酸酯、酚系樹脂、丙烯酸系聚合物、丙烯酸系嵌段共聚物、具有第三烷基醯胺官能基之丙烯酸系聚合物、聚矽氧烷聚合物、聚苯乙烯共聚物、聚乙烯基聚合物、二乙烯基苯共聚物、聚醚醯胺、聚乙烯基縮醛、聚乙烯基丁縮醛、聚乙烯基丙酮醇、聚乙烯基醇、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、亞甲基聚乙烯基醚、乙酸纖維素、苯乙烯丙烯腈、非晶形聚烯烴、聚丙烯腈、乙烯乙酸乙酯共聚物、乙烯乙酸乙酯三元共聚物、官能性乙烯乙酸乙酯、乙烯丙烯酸酯共聚物、乙烯丙烯酸酯三元共聚物、乙烯丁二烯共聚物及/或嵌段共聚物及苯乙烯丁二烯嵌段共聚物。
3. 如請求項2之可撓性導電墨水組合物，其中該樹脂黏合劑係選自由苯氧基樹脂、聚酯及熱塑性胺基甲酸酯組成之群。
4. 如請求項2之可撓性導電墨水組合物，其中該樹脂黏合劑為苯氧基樹脂。

5. 如請求項1之可撓性導電墨水組合物，其中該等鍍銀核心導電粒子之核心係選自由銅、鎳、鈮、碳黑、碳纖維、石墨、鋁、銻錫氧化物、玻璃、聚合物、摻銻氧化錫、二氧化矽、氧化鋁、纖維及黏土組成之群。
6. 如請求項1之可撓性導電墨水組合物，其中該等鍍銀核心導電粒子之核心為銅。
7. 如請求項1之可撓性導電墨水組合物，其中比表面積為至少1.0 m²/g之導電粒子係選自由銀、金、鈮、鉑、碳黑、碳纖維、石墨、銻錫氧化物、鍍銀鎳、鍍銀銅、鍍銀石墨、鍍銀鋁、鍍銀纖維、鍍銀玻璃、鍍銀聚合物及摻銻氧化錫組成之群。
8. 如請求項1之可撓性導電墨水組合物，其中比表面積為至少1.0 m²/g之導電粒子為鍍金屬核心粒子。
9. 如請求項1之可撓性導電墨水組合物，其進一步包含溶劑。
10. 如請求項9之可撓性導電墨水組合物，其中該溶劑係選自由以下組成之群：乙酸丁二醇酯，1,4-丁二醇二縮水甘油醚，對第三丁基-苯基縮水甘油醚，烯丙基縮水甘油醚，甘油二縮水甘油醚，二乙二醇丁醚，2-(2-丁氧基乙氧基)-乙酯，乙酸，2-丁氧基乙酯，丁二醇，2-丁氧基乙醇，異佛爾酮，3,3,5 三甲基-2-環己烯-1-酮，二丙二醇(單)甲醚，乙酸丙酯，烷基酚之縮水甘油醚，及己二酸、戊二酸及丁二酸之二甲酯。
11. 如請求項9之可撓性導電墨水組合物，其中該溶劑之閃點高於70°C。
12. 如請求項11之可撓性導電墨水組合物，其中該溶劑係選自由乙酸丁二醇酯，乙酸卡必醇酯，二醇醚，己二酸、戊二酸及丁二酸之二甲酯及乙基二醇組成之群。
13. 如請求項12之可撓性導電墨水組合物，其中該溶劑係選自由乙

酸丁二醇酯及己二酸、戊二酸及丁二酸之二甲酯組成之群。

14. 如請求項1之可撓性導電墨水組合物，其中
 - (i)樹脂黏合劑(A)之含量為2至60 重量%。
15. 如請求項1之可撓性導電墨水組合物，其中
 - (i)樹脂黏合劑(A)之含量為5至30 重量%。
16. 一種增加如請求項1至15中任一項之可撓性導電墨水組合物之可撓性的方法，其係藉由將比表面積為至少 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 之導電粒子添加至該墨水中來達成。
17. 一種製造具有如請求項1至15中任一項之可撓性導電墨水組合物的電子裝置之方法，其包含將該可撓性導電墨水組合物塗覆於基板上以形成導電跡線或電子電路，及在約 90°C 至 180°C 下將該導電組合物固化及/或乾燥5至60分鐘。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無