

|      |                    |
|------|--------------------|
| 申請日期 | 98.4.9             |
| 案 號  | 091107085          |
| 類 別  | H01B 1/6 (2006.01) |

A4  
C4

中文說明書替換頁(98年7月)

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書  
新 型

|              |               |                                                                                                  |
|--------------|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>新型名稱 | 中 文           | 一種提高導電性圖案之電阻率之組合物及方法                                                                             |
|              | 英 文           | A COMPOSITION AND A METHOD FOR INCREASING THE RESISTIVITY OF AN ELECTRICALLY -CONDUCTIVE PATTERN |
| 二、發明<br>創作人  | 姓 名           | 莎拉 珍 蜜兒絲<br>SARAH JANE MEARS                                                                     |
|              | 國 籍           | 英國 UNITED KINGDOM                                                                                |
|              | 住、居所          | 英國布里斯托郡金斯木市藍斯唐路19號<br>19 LANSDOWN VIEW, KINGSWOOD BRISTOL BS15<br>4AW, UNITED KINGDOM            |
| 三、申請人        | 姓 名<br>(名稱)   | 美商杜邦股份有限公司<br>E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY                                               |
|              | 國 籍           | 美國 U.S.A.                                                                                        |
|              | 住、居所<br>(事務所) | 美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號<br>1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DE 19898, U.S.A.                          |
|              | 代 表 人<br>姓 名  | 馬瑞安. 迪. 麥克奈海<br>MIRIAM D. MECONNAHEY                                                             |

(由本局填寫)

|           |
|-----------|
| 承辦人代碼：    |
| 大 類：      |
| I P C 分類： |

A6

B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權英國 2001年04月09日 0108888.9 ☒有☐無 主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝

訂

線

## 五、發明說明( 1 )

發明範疇

本發明係關於包括選自鈷、鎳、鐵、及鈹之一或多種金屬之導電組合物，及此組合物於微電子電路中製造組件，尤其係加熱元件之用途。此等組合物尤其有用於製造加熱窗中之除霧元件，例如用於汽車光面加工，尤其係汽車後光。

發明背景

在電子領域中熟知將厚膜導體使用作為混成微電子線路中之組件。用於製造此種組件之組合物通常為糊狀固-液分散液的形態，其中固相包括貴金屬或貴金屬合金或其混合物之微細分割顆粒及無機黏合劑。分散液之液體媒劑典型上為有機液體介質，但其亦可為水基液體介質。可將額外的物質少量(一般係低於組合物之約3重量百分比)加入，以修改組合物之性質，其包括染色劑、流變改進劑、黏著增進劑及燒結改進劑。

使用於厚膜導電組合物之製備中的金屬典型上係選自銀、金、鉑及鈹。金屬可以單一金屬，或以當燃燒時形成合金的混合物使用。常用的金屬混合物包括鉑/金、鈹/銀、鉑/銀、鉑/鈹/金及鉑/鈹/銀。在加熱元件製造中之最常用的系統為銀及銀/鈹。無機黏合劑典型上為玻璃或玻璃形成材料，諸如矽酸鉛，且其於組合物內及於組合物和組合物塗布於其上之基材之間皆可作為黏合劑用。基於環境的考量，含鉛黏合劑的使用愈來愈不常見，且現今通常使用無鉛黏合劑諸如鋅或鈹硼矽酸鹽。有機介質的功能係要使顆

## 五、發明說明( 2 )

粒成份分散，及促進組合物之轉移於基材上。

將組合物之稠度及流變行為對可包括網印、刷塗、蘸塗、擠塑、噴塗及其類似方法的特殊塗布方法作調整。典型上係使用網印於塗布組合物。通常將糊料塗布至惰性基材，諸如氧化鋁、玻璃、陶瓷、搪瓷、經塗布搪瓷之玻璃或金屬基材，而形成圖案層。一般將厚膜導體層乾燥然後再燃燒，通常係在約600及900℃之間的溫度下，以使液體媒劑揮發或燒盡，及使無機黏合劑及金屬成份燒結或熔融。亦使用直接濕式燃燒(即在燃燒之前未將厚膜層乾燥)於產生圖案層。

當然，需將導電性圖案連接至電子線路之其他組件，諸如電源、電阻器及電容器網路、電阻器、微調電位計、晶片電阻器及晶片載體。其一般係經由使用典型上包括銅的金屬夾，將其直接鄰接於導電層或於其上方焊接而達成。當將夾焊接於導電層之上方時，將其直接安裝於導電性圖案的本身之上，或套印於圖案上之可焊接組合物上(「套印印刷」)。套印印刷一般僅應用在藉由焊料安裝金屬夾之導電性圖案的區域中，一般將此區域稱為「夾區域」。於導電層上焊接的能力係加熱元件之製造的一項重要參數，由於其可省去套印印刷的需求。然而，對將糊料結合於基材上而言相當重要的無機黏合劑會干擾焊料潤濕，及導致焊接金屬夾對導電層的不良黏著。高基材黏著及高可焊性(或金屬夾對導電性圖案之黏著)的需求通常很難同時滿足。美國專利第5,518,663號提供一種經由將長石族之結晶物

## 五、發明說明( 3 )

質加至組合物中而解決此問題之辦法。

圖案化導電層之一項重要應用係於汽車工業中，及尤其係製造可藉由永久安裝至窗，且當利用電壓源供電時可產生熱之導電性格柵而除霜及/或除霧的窗戶。為使窗戶快速除霜，線路必需可自低電壓電源(典型上為12伏特)供給大量功率。對於此種電源，導電性圖案的電阻率需求一般係在自約2至約5微歐姆·公分( $\mu\Omega\text{ cm}$ )之範圍內(於燃燒後在10微米下5毫歐姆/□)。此項需求可藉由含貴金屬之導體而容易地滿足，尤其銀係供此應用用之最常用的材料。

在特定的應用中，需要具較高電阻率之導電組合物。尤其，由於預期汽車工業在不久的未來將採用42及48伏特的電源，因而預期汽車中之窗加熱元件的電阻需求將立即需要改變。因此，用於製造窗加熱元件之導電組合物將需展現較高的電阻率值，典型上係大於約10微歐姆·公分，以大於約12微歐姆·公分較佳，尤其係在自約20至約70微歐姆·公分之範圍內。

可加入許多不同的物質，以調整導電組合物之比電阻率。舉例來說，已使用金屬樹脂鹽諸如銻及錳之樹脂鹽於提高電阻率，如揭示於US 5162062及US 5378408。此外，亦使用提高貴重金屬，尤其係鉑族金屬諸如鉑及鈀之含量於增加比電阻率。銀/鈀及銀/鉑組合物可達到自約2微歐姆·公分(僅包含銀及黏合劑之組合物)直至大約100微歐姆·公分(70:30 Pd:Ag摻混物)之電阻率值。然而，包含鉑及/或鈀之系統甚為昂貴，且其在需要覆蓋大表面積之應用中

## 五、發明說明( 4 )

(諸如使用於汽車工業中之窗加熱元件)的用途將因成本高昂而受阻。此外，對特定的金屬摻混物，諸如含高鈹量值之組合物，一般需要含高量銀(及典型上少量的填料)之組合物的套印印刷，以獲致適當的焊料黏著。典型上在2至5微歐姆·公分之電阻率值下操作，且主要包含銀之習知的導電組合物由於可經由調整無機黏合劑之量值而獲致可接受的焊料黏著度，因而其並不需要套印印刷。

獲致高電阻率之其他較低成本的方法包括將大量填料摻混至含銀導電組合物內，以阻斷導電路徑。填料典型上為無機材料，且常用者為玻璃(其可與黏合劑所使用者相同或不同)及氧化鋁(或其他金屬氧化物)。然而，此種方法傾向於造成焊料接受度及焊料黏著的損失。舉例來說，僅有至高約組合物之10重量百分比氧化鋁之量值方可維持適當的焊料黏著，但此量值對於電阻率的明顯上升而言一般太低。對於玻璃類型的填料，在再更低之量值下即發生焊料黏著的損失，同樣地，此量值對於電阻率的明顯上升而言太低。此外，由於在燃燒過程中在層之間的玻璃遷移，明確言之係自導電性塗層至套印印刷中，因而此問題一般無法經由使用銀套印印刷而改善。

導電組合物之再一有利性質為對暴露至不同環境條件諸如溫度、濕度、酸及鹽之化學耐用性及彈性。包含大量玻璃填料，尤其係無鉛玻璃填料之組合物，通常對於此等因素相當不穩定。

另一考量因素為希望塗料組合物之電阻實質上與在圖案

## 五、發明說明(5)

化導電層之製造中所使用之燃燒溫度無關。比方說，在將導電性組合物塗布至玻璃基材之情況中，在約620及680℃之溫度之間之在燒結及熔融下之組合物的行為應實質上維持恆定。然而，一般可容許至多約10%之在此兩溫度之間的電阻變化，此係相當於純銀組合物的行為。使用大量填料於顯著提高電阻率會產生一般無法滿足此需求的組合物。

再一額外的考量因素為希望在電阻率與加至組合物之電阻率改進劑之量之間的關係相當可預測及/或在期望電阻率之標的範圍內實質上為線性。包含大量填料之組合物的電阻率一般係以幾近線性的方式增加，直至達到臨界濃度為止。在此臨界濃度下，電阻率會非常快速地上升，通常係當電阻率改進劑之量值增加不到1重量百分比時，其即上升一個數量級。結果，很難使此種組合物達到特定的電阻率值。

本發明之一目的為提供一種沒有前述缺點之較高電阻率的導電組合物。尤其，本發明之一目的為提供一種具有增加電阻率，同時並展現良好可焊性之經濟的導電性塗布組合物。

發明概要

本發明係關於選自鈷、鎳、鐵、及鈹之一或多種金屬之微細分割顆粒於更包括分散於液體媒劑中之(a)導電性物質及(b)一或多種無機黏合劑之微細分割顆粒之組合物中，以提高由該組合物製成之導電性圖案之電阻率之用途。

根據本發明之再一態樣，提供一種包括(a)導電性物質、

## 五、發明說明(6)

(b)一或多種無機黏合劑、及(c)選自鈷、鎳、鐵、及鈹之一或多種金屬之微細分割顆粒之組合物於提高基材上之導電性圖案之電阻率之用途，其中成份(a)、(b)及(c)係分散於液體媒劑中，以有機介質較佳。

根據本發明之再一態樣，提供一種提高由包括分散於液體媒劑中之(a)導電性物質及(b)一或多種無機黏合劑之微細分割顆粒之組合物製得之導電性圖案之電阻率之方法，該方法包括將(c)選自鈷、鎳、鐵、及鈹之一或多種金屬之微細分割顆粒加至該組合物中。

根據本發明之再一態樣，提供一種製造導電性圖案之方法，該方法包括將包含(a)導電性物質、(b)一或多種無機黏合劑、及(c)選自鈷、鎳、鐵、及鈹之一或多種金屬之微細分割顆粒之組合物塗布至基材，該成份(a)、(b)及(c)係分散於液體媒劑中，以有機介質較佳；及將經塗布基材燃燒，以達成微細分割顆粒之燒結至基材。此方法為網印方法較佳。

根據本發明之再一態樣，提供一種在其之一或多個表面上具有導電性圖案之基材，典型上為硬質基材諸如玻璃(包括強化及層合玻璃)、搪瓷、經塗布搪瓷之玻璃、陶瓷、氧化鋁或金屬基材，該導電性圖案包括(a)導電性物質、(b)一或多種無機黏合劑、及(c)選自鈷、鎳、鐵、及鈹之一或多種金屬。

根據本發明之再一態樣，提供一種如此處所定義之新穎組合物的本身，及尤其係：



## 五、發明說明( 7 )

(i)一種包括(a)導電性物質、(b)一或多種無機黏合劑、及(c)鈷之微細分割顆粒之組合物，其中成份(a)、(b)及(c)係分散於液體媒劑中，以有機介質較佳；

(ii)一種包括(a)銀、(b)一或多種無機黏合劑、及(c)鎳之微細分割顆粒之組合物，其中成份(a)、(b)及(c)係分散於液體媒劑中，以有機介質較佳，其中成份(a)係以存在於組合物中之全體固體之約50至約98重量百分比之量存在，及其中成份(c)係以存在於組合物中之全體固體之約15至約45重量百分比之量存在；

(iii)一種包括(a)銀、(b)一或多種無機黏合劑、及(c)鐵之微細分割顆粒之組合物，其中成份(a)、(b)及(c)係分散於液體媒劑中，以有機介質較佳；及

(iv)一種包括(a)銀、(b)一或多種無機黏合劑、及(c)鈹之微細分割顆粒之組合物，其中成份(a)、(b)及(c)係分散於液體媒劑中，以有機介質較佳，及其中成份(c)係以存在於組合物中之全體固體之約15至約45重量百分比之量存在。

發明詳述

在一具體實施例中，組合物僅包括選自鈷、鎳、鐵及鈹之一金屬。在一具體實施例中，成份(c)係選自鈷、鎳及鐵。在再一具體實施例中，成份(c)係選自鈷及鎳。

此組合物以展現大於約10微歐姆·公分之電阻率值較佳，大於約12微歐姆·公分較佳，在自約20至約70微歐姆·公分之範圍內較佳，及在自約20至約50微歐姆·公分之範

## 五、發明說明( 8 )

圍內更佳。因此，此處所使用之術語「提高電阻率」係指將電阻率提高至大於約10微歐姆·公分之電阻率值較佳，大於約12微歐姆·公分較佳，在自約20至約70微歐姆·公分之範圍內較佳，及在自約20至約50微歐姆·公分之範圍內更佳。在一具體實施例中，電阻率係在自約30至約40微歐姆·公分之範圍內。

說明於此之組合物適合使用作為例如，利用網印方法在基材上形成厚膜導電性圖案之糊料組合物。本發明之組合物尤其有用作為在製造可藉由安裝至窗之導電性格柵而除霜及/或除霧之窗戶之製造中的成份，尤其係使用於汽車工業中。

此處所使用之術語「微細分割」係指顆粒夠細，而可通過400網目的篩網(美國標準篩規格)。有至少50%之顆粒係在0.01至20微米之尺寸範圍內較佳，至少90%較佳，及實質上全部之顆粒在該範圍內更佳。實質上全部顆粒之最大尺寸不大於約10微米較佳，及希望其不大於約5微米。

成份係以使成份(a)、(b)及(c)之總量為組合物之約50至約95重量百分比之量存在，及液體媒劑係以組合物之約5至約50重量百分比之量存在較佳。在一較佳具體實施例中，成份(a)、(b)及(c)之總量係在組合物之自約60至約90重量百分比之範圍內，以自約70至約85重量百分比較佳。

化合物(a)、(b)及(c)一般包括用於製備使用於本發明之組合物之實質上全部的固相物質。

成份(a)係以存在於組合物中之全體固體之自約30至約

## 五、發明說明( 9 )

99.4重量百分比之量存在較佳，自約40至約98重量百分比較佳。在一具體實施例中，成份(a)係以存在於組合物中之全體固體之自約40至約70重量百分比之量存在。在再一具體實施例中，成份(a)係以存在於組合物中之全體固體之自約45至約65重量百分比之量存在。

成份(b)係以存在於組合物中之全體固體之自約0.5至約40重量百分比之量存在較佳，自約1至約25重量百分比較佳。在一具體實施例中，成份(b)係以存在於組合物中之全體固體之自約2至約15重量百分比之量存在。在再一具體實施例中，成份(b)係以存在於組合物中之全體固體之自約2至約20重量百分比之量存在。

成份(c)係以組合物中之全體固體之約2至約45重量百分比之量存在較佳。在一具體實施例中，成份(c)係以存在於組合物中之全體固體之約2至約30重量百分比之量存在，以自約5至約30重量百分比較佳，自約10至約30重量百分比更佳。在一具體實施例中，成份(c)係以存在於組合物中之全體固體之自約15至約30重量百分比之量存在。在再一具體實施例中，成份(c)係以存在於組合物中之全體固體之自約15至約45重量百分比之量存在，以約25至約45重量百分比較佳。

成份(a)之導電性顆粒可為適合於製造本發明之組合物的任何形態。舉例來說，導電性金屬顆粒可為金屬粉末或金屬薄片或其摻混物之形態。在本發明之一具體實施例中，金屬顆粒為粉末及薄片之摻混物。金屬粉末或薄片之顆

## 五、發明說明 ( 10 )

粒大小就技術效用而言，其本身並非相當重要。然而，顆粒大小卻會影響金屬的燒結特性，其中大顆粒係以較小顆粒低之速率燒結。如技藝中所熟知，可使用不同尺寸及/或比例之粉末及/或薄片的摻混物於調整導體配方在燃燒過程中的燒結特性。然而，金屬顆粒應為適合於其之塗布方法(通常為網印)的尺寸。因此，金屬顆粒之尺寸一般應不大於約20微米，及以低於約10微米較佳。最小顆粒尺寸一般係約0.1微米。

導電組合物之導電性成份(a)的較佳金屬為銀。大於約1.0微米之銀顆粒可使組合物產生較大的著色。組合物包含至少50重量百分比之大於1.0微米之銀顆粒較佳。銀一般將係高純度，典型上係大於99%純。然而，可視導電層或圖案之電需求而使用較不純的材料。在本發明之一具體實施例中，成份(a)包括銀及鎳及/或適當衍生物之混合物。適用於本發明之此具體實施例之較佳的鎳衍生物為硼化鎳( $\text{Ni}_3\text{B}$ )。典型上，Ag:Ni比將係約1:1至約25:1，以至少約1.5:1較佳，及約1.5:1至約3:1更佳。熟悉技藝人士當明瞭儘管成份(c)之顆粒的本身可為導電性，但在此對導電性成份(a)及其之相對量的指示並不包括對成份(c)或其之相對量的指示。同樣地，儘管成份(c)之顆粒的本身可為導電性，但對成份(c)之顆粒及其之相對量的指示並不包括對成份(a)之導電性顆粒及其之相對量的指示。

在使用於本發明之組合物中之成份(c)包括一或多種下列形態之金屬：

## 五、發明說明 ( 11 )

- (i)選自鈷、鎳、鐵及鈹之一或多種金屬的金屬顆粒；
- (ii)含選自鈷、鎳、鐵及鈹之一或多種金屬之一或多種合金的顆粒；
- (iii)選自鈷、鎳、鐵及鈹之一或多種金屬之一或多種衍生物，其中此衍生物在熱之作用下實質上轉變為金屬。

成份(c)之顆粒為金屬顆粒、及/或一或多種合金之顆粒較佳。成份(c)之顆粒為選自鈷、鎳、鐵及鈹之一或多種金屬的金屬顆粒更佳。

顆粒之大小一般應不大於約20微米，及以低於10微米較佳。最小顆粒大小一般係約0.1微米。顆粒之形狀可為球形或類似球形或不規則，呈薄片或粉末之形態，或為任何其他適當的形態。

將成份(c)使用作為添加劑提供展現(i)高電阻率；及(ii)高焊料黏著；以亦展現(iii)相對於使用大量填料於提高電阻率之組合物之電阻率隨增加添加劑濃度之更均勻的上升較佳；及亦展現(iv)電阻隨燃燒溫度之低變化較佳之組合物。此外，鈷、鎳、鐵及鈹係相當廉價的材料，且其提供提高電阻率的經濟方法。

使用於本發明之適當的無機黏合劑係當燒結時可將金屬結合至基材諸如玻璃(包括強化及層合玻璃)、搪瓷、經塗布搪瓷之玻璃、陶瓷、氧化鋁或金屬基材之物質。亦稱為玻料之無機黏合劑包括微細分割的顆粒，且其係說明於此之組合物中的關鍵成份。玻料在燃燒過程中之軟化點及黏度，以及其對金屬粉末/薄片及基材之潤濕特性係重要的因

## 五、發明說明 ( 12 )

素。玻料之顆粒大小並非相當重要，且有用於本發明之玻料典型上將具有自約0.5至約4.5微米之平均顆粒大小，以自約1至約3微米較佳。

無機黏合劑係具有在約350及620°C之間之軟化點的玻料較佳，以使組合物可在期望的溫度(典型上係300至700°C，尤其係580至680°C)下燃燒，而產生適當的燒結、潤濕及對基材(尤其係玻璃基材)之黏著。已知可使用高及低熔點玻料之混合物於控制導電性顆粒之燒結特性。尤其，威信高溫玻料溶解於低熔點玻料中，且相較於僅含有低熔點玻料之糊料，其一起使導電性顆粒之燒結速率減緩。當將組合物印刷及於裝飾性搪瓷上燃燒時，此燒結特性之控制尤其有利。(裝飾性搪瓷一般係包括分散於有機介質中之一或多種顏料氧化物及遮蓋劑及玻璃玻料的糊料)。高熔點玻料被認為係具有高於500°C之軟化點的玻料，及低熔點玻料被認為係具有低於500°C之軟化點的玻料。高及低熔點玻料之熔融溫度的差異應為至少100°C，及以至少150°C較佳。亦可使用具有不同熔融溫度之三種以上玻料的混合物。當在本發明中使用高及低熔點玻料之混合物時，其一般係以自4:1至1:4之重量比使用。此處所使用之術語「軟化點」係指利用ASTM C338-57之纖維伸長率方法測得的軟化溫度。

適當的黏合劑包括硼酸鉛、矽酸鉛、硼矽酸鉛、硼酸鎘、硼矽酸鉛鎘、硼矽酸鋅、硼矽酸鈉鎘、矽酸鉍、硼矽酸鉍、矽酸鉍鉛及硼矽酸鉍鉛。典型上，任何具高氧化鉍含量之玻璃為較佳，以至少50重量百分比之氧化鉍較佳，及

## 五、發明說明 ( 13 )

至少70重量百分比更佳。若須要，亦可加入作為分離相的氧化鉛。然而，基於環境的考量，無鉛黏合劑為較佳。玻璃組合物(組合物A至I)之例子示於下表1；氧化物成份係以重量百分比指示。

表1 - 玻璃組合物

|                         | A    | B    | C    | D    | E    | F    | G    | H    | I     |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| $\text{Bi}_2\text{O}_3$ | 75.1 | 82.7 |      |      | 78.1 | 94.8 | 73.3 | 73.7 | 69.82 |
| $\text{PbO}$            | 10.9 | 1.83 | 43.6 | 0.7  |      |      |      |      |       |
| $\text{B}_2\text{O}_3$  | 1.2  | 1.34 | 4.8  | 26.7 |      |      |      |      | 8.38  |
| $\text{SiO}_2$          | 9.3  | 10.3 | 37.5 | 21.7 | 8.6  | 5.2  | 4.7  | 4.8  | 7.11  |
| $\text{CaO}$            | 2.4  | 2.68 | 9.7  | 4.0  |      |      |      |      | 0.53  |
| $\text{BaO}$            |      |      |      | 0.9  |      |      |      |      |       |
| $\text{ZnO}$            |      |      |      | 27.6 | 3.9  |      |      | 5.0  | 12.03 |
| $\text{CuO}$            |      |      |      |      | 7.6  |      | 5.5  |      |       |
| $\text{CoO}$            |      |      |      |      | 1.8  |      |      |      |       |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 1.1  | 1.22 | 4.3  | 5.7  |      |      |      |      | 2.13  |
| $\text{Na}_2\text{O}$   |      |      |      | 8.7  |      |      |      |      |       |
| $\text{ZrO}_2$          |      |      |      | 4.0  |      |      |      |      |       |
| $\text{GeO}_2$          |      |      |      |      |      |      | 16.5 | 16.6 |       |

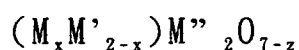
玻璃黏合劑係利用習知之玻璃製造技術，經由將期望成份(或其先質，例如， $\text{B}_2\text{O}_3$ 之先質為 $\text{H}_3\text{BO}_3$ )以期望比例混合，並將混合物加熱形成熔體而製備得。如技藝中所熟知，進行加熱至尖峰溫度一段使熔體完全成為液體，但停止發出氣體之時間。尖峰溫度一般係在 $1100^\circ\text{C}$ - $1500^\circ\text{C}$ 之範圍內

## 五、發明說明 ( 14 )

，通常係1200℃-1400℃。然後經由使熔體冷卻而將熔體驟冷，典型上係經由將其倒於冷的帶上，或倒入至冷的流動水中。接著可經由視需要研磨，而完成顆粒大小的降低。

如熟悉技藝人士所熟知，亦可將其他過渡金屬氧化物使用作為無機黏合劑之部分。一般使用鋅、鈷、銅、鎳、錳及鐵之氧化物或氧化物先質，尤其係對除玻璃基材外之基材，諸如氧化鋁基材。已知此等添加劑可改良焊接黏著。

無機黏合劑亦可包含至多大約4份重量基礎糊料之通式如下的綠燒石相關氧化物：



其中

M係選自Pb、Bi、Cd、Cu、Ir、Ag、Y及原子序57-71之稀土金屬及其混合物的至少一者，

M'係選自Pb、Bi及其混合物，

M''係選自Ru、Ir、Rh及其混合物，

X=0-0.5，及

Z=0-1。

綠燒石材料經詳細說明於美國專利第3,583,931號中，將其之揭示以引用的方式併入本文中。綠燒石材料係作為本發明之組合物的黏著促進劑。鈳酸銅鉍( $Cu_{0.5}Bi_{1.5}Ru_2O_{6.75}$ )為較佳。

傳統上，導電組合物係以鉛玻料為主材料。將鉛自玻璃組合物除去以符合現今的毒性及環境法規會限制可用於達到期望之軟化及流動特性，同時並滿足可濕性、熱膨脹、



## 五、發明說明 ( 15 )

美觀及性能需求之黏合劑的類型。美國專利第5,378,406號(將其之揭示以引用的方式併入本文中)說明一系列以成份 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 及 $\text{B}_2\text{O}_3$ 為主材料之低毒性的無鉛玻璃，其皆可使用在說明於此之組合物中。在本發明之一較佳具體實施例中，玻料為此處之表1中的組合物I。

一般將前文所說明之組合物的成份(a)至(c)分散至液體媒劑中，而形成可以期望線路圖案印刷的半流體糊。液體媒劑可為有機介質或可為水基。液體媒劑為有機介質較佳。可使用任何適當的惰性液體作為有機介質。液體媒劑應提供固體及基材之可接受的可濕性、顆粒於糊料中之相當安定的分散液、良好的印刷性能、足以承受粗魯使用的乾燥膜強度、及良好的燃燒性質。各種具有或不具有增稠劑、安定劑及/或其他常用添加劑之有機液體適用於本發明之組合物的製備。可使用之有機液體的例子為醇(包括二元醇)；此等醇之酯諸如乙酸酯、丙酸酯及酞酸酯，例如酞酸二丁酯；萜稀諸如松油、萜烯醇及其類似物；樹脂諸如低碳醇之聚甲基丙烯酸酯之溶液；或乙基纖維素溶於溶劑諸如松油及二乙二醇之單丁醚中之溶液。媒劑亦可包含揮發性液體，以促進於塗布至基材後之快速定型。

一較佳的有機介質係以由乙基纖維素溶於萜烯醇(典型上係以1比9之比例)，視需要與例如酞酸二丁酯或與二乙二醇之單丁醚(以butyl Carbitol<sup>TM</sup>銷售)結合所組成之增稠劑的組合為主材料。一更佳的有機介質係以乙基纖維素樹脂及 $\alpha$ -、 $\beta$ -及 $\gamma$ -萜烯醇之溶劑混合物(典型上為含8-15%之 $\beta$

## 五、發明說明 ( 16 )

及 $\gamma$ -萜烯醇之85-92%之 $\alpha$ -萜烯醇)為主材料。

分散液中之液體媒劑對固體之比可顯著地改變，且其係由最終期望的配方黏度所決定，其依序係由系統的印刷需求所決定。如前所指，一般為達到良好的覆蓋率，分散液將包含約50至約95重量百分比，以約60至約90重量百分比較佳之固體，及約5至約50重量百分比，以約10至約40重量百分比較佳之液體媒劑。

說明於此之組合物可另包含技藝中已知之其他添加劑，諸如著色劑及染色劑、流變改進劑、黏著增進劑、燒結抑制劑、原始狀態改進劑、表面活性劑及其類似物。

在說明於此之組合物的製備中，根據技藝中熟知之習知技術，利用適當的設備，諸如三輥磨或功率混合機，將顆粒無機固體與液體媒劑混合並分散，而形成懸浮液。生成之組合物具有在4/秒之剪切速率下，一般在約10-500帕斯卡·秒(Pa.s)之範圍內，以在約10-200帕斯卡·秒之範圍內較佳，在約15-100帕斯卡·秒之範圍內更佳之黏度，其例如係使用#5迴轉桿於每分鐘10轉(10 rpm)及25°C下於Brookfield HBT黏度計上測得。將製備說明於此之組合物的一般步驟記述於下。

將糊料之成份一起稱重於容器中。然後利用機械混合機將成份劇烈混合形成均勻摻混物；接著使摻混物通過分散設備，諸如三輥磨，以獲致顆粒之良好分散液，而製得具有用於例如利用網印塗布於基材上之適當稠度及流變行為的糊狀組合物。使用赫格曼(Hegman)儀於測定顆粒於糊料

## 五、發明說明 ( 17 )

中之分散狀態。此儀器係由在一端為25微米深(1密爾(mil))及在另一端升為零深度之鋼塊中的溝槽所組成。使用刀片於將糊料沿溝槽之長度拉下。在聚集體之直徑大於溝槽深度處於溝槽中出現刮痕。令人滿意的分散液將產生典型上10-18微米之第四刮痕點。一半的溝槽未經充分分散糊料覆蓋之點典型上係在3及8微米之間。大於20微米之第四刮痕測量值及大於10微米之「一半溝槽」測量值指示分散不良的懸浮液。

接著使用技藝中已知之習知技術，典型上係利用網印方法，將組合物於基材上塗布至約20-60微米之濕厚度，以約35-50微米較佳。說明於此之組合物可經由使用自動印刷機或手動印刷機而以習知之方式印刷於基材上。採用使用每英吋網200至325網目之自動網印技術較佳。視需要可將印刷圖案在燃燒之前在低於200℃下，以在約150℃下較佳，乾燥在約30秒至約15分鐘之間的時間。達成無機黏合劑及金屬之微細分割顆粒兩者之燒結的燃燒係於通風良好的帶式輸送器爐中，利用可使媒劑在約200-500℃下燒盡，隨後在約500-1000℃(以約600-850℃較佳)之最大溫度下持續約30秒至約15分鐘之期間的溫度分佈進行較佳。其後為冷卻循環，視需要為控制冷卻循環，以防止過度燒結、在中間溫度下之不必要的化學反應、或會由太快速冷卻而發生之基材破裂。氧化鋁基材尤其易發生由太快速冷卻所造成的破裂。整體的燃燒步驟延伸約2-60分鐘之期間將較佳，其中約1-25分鐘係達到燃燒溫度，約10秒至約10分鐘係在

## 五、發明說明 ( 18 )

燃燒溫度下，及約5秒至約25分鐘係於冷卻中。為製造軔化玻璃基材，一般使用控制冷卻循環，其中整體的燃燒步驟典型上延伸約2至5分鐘之期間，其中約1至4分鐘係達到燃燒溫度，隨後為快速的冷卻。

厚膜於燃燒後之典型厚度係自約3微米至約40微米，以自約8微米至約20微米較佳。

說明於此之組合物主要係要用於製造窗戶中之加熱元件，諸如汽車光面加工中之除霧或除霜元件，尤其係後光。亦可使用此組合物於將其他的導電性功能加入至窗中，諸如印刷天線。然而，可將塗布組合物使用於各種其他的應用中，其大致包括印刷線路及加熱元件。比方說，可將說明於此之組合物使用作為熱水加熱裝置中之基板。在電子及電工業中一般需要低成本的加熱元件，尤其係可網印的加熱元件。

使用以下之程序於評估說明於此之組合物。

試驗程序黏著

使用 70/27/3 Pb/Sn/Ag 焊料合金在 350 至 380°C 之焊接鐵溫度下將銅夾（購自 Quality Product Gen. Eng. (Wickwar), UK）焊接至在玻璃基材（尺寸 10.2 公分 x 5.1 公分 x 3 毫米）上之經燃燒的導電性圖案。可使用少量的溫和活性松香焊劑，諸如 ALPHA 615-25® (Alpha Metals Limited, Croydon, U.K.)，於增進焊料潤濕，及使焊料和夾在零件的組裝過程中保持於定位，在此情況使用含有新

## 五、發明說明 ( 19 )

鮮焊劑之薄膜的淺盤於將焊劑塗布至焊料。於Chattillon®拉引試驗儀USTM型上，在 $0.75 \pm 0.1$ 英吋每分鐘( $1.91 \pm 0.25$ 公分每分鐘)之拉引速度下測量黏著，並記錄在黏著失效下之拉引強度。測定於8個樣品上之黏著失效的平均值。黏著應大於10公斤較佳，大於15公斤更佳，及大於20公斤更佳。主要的黏著失效模式如下：

- (a) 夾自導電性圖案分離(即不良的焊料黏著)。
- (b) 導電性圖案自基材分離(即不良的基材黏著)。
- (c) 玻璃拉起/破裂(即在夾與導電層之間及在導電層與基材之間之黏合強度大於基材之強度)。
- (d) 在焊料內之失效。

電阻及電阻率

使用經對在1及900歐姆之間之使用作校準之GenRad 1657 RLC型橋或相等裝置測量在玻璃基材(尺寸10.2公分x 5.1公分x 3毫米)上之經燃燒導電性圖案的電阻。導電層之厚度係使用厚度測量裝置諸如表面分析儀(例如，TALYSURF(使用裝載彈簧之針分析二維中之基材表面，任何高度的變化將使針偏向，且其被記錄於記錄器，諸如圖表記錄器上，在基線與平均高度之間的差即產生印刷厚度之接觸測量裝置))測量。經由將探針尖置於導電性軌跡與焊料墊相會合處而測得圖案之電阻。層的容體電阻率(厚度正規化)係經由將圖案的測量電阻除以其中之平方數而測得，其中平方數係導電性軌跡之長度除以軌跡之寬度。電阻率值係以在正規化厚度(在此為10微米)下之毫歐姆/□測得

## 五、發明說明 ( 20 )

，且在此以微歐姆・公分之單位表示。

### 顆粒大小

根據ASTM D1210-79，使用研磨儀的大赫格曼型細度測量組合物中之顆粒大小。

### 化學耐用性

在此試驗中使用溶於去離子水中之1%冰醋酸之溶液。將其上具有經燃燒導電性圖案之玻璃基材(50 x 100毫米)插入至經試驗溶液填充至半滿之塑膠容器中。然後將容器密封，並使其於環境溫度下靜置。於96、168及336小時後將試驗基材移出，乾燥，然後再利用提升試驗分析。提升試驗包括將0.75英吋(19.1毫米)寬之蒙版黏帶(Niceday™)黏貼於基材上，然後再於大約1/2秒內突然移除。將提升試驗之結果表示為被黏帶移除之薄膜面積的大略百分比。

本發明現將參照以下實施例作說明。當明瞭實施例並非係要作限制用，且可不脫離本發明之範圍而進行細節的修改。

### 實施例

使用前文說明之方法製備導電性圖案。使用之金屬顆粒為類似球形的顆粒。鎳顆粒係低於100網目，鐵顆粒係低於325網目，鈹顆粒係低於200網目，及鈷顆粒係<2微米。銀顆粒為50%球形銀顆粒(表面積為0.80-1.40平方米/克)及50%薄片銀顆粒(表面積0.60-0.90平方米/克)之混合物。使用玻璃為文中表1中之組合物I。液體媒劑為乙基纖維素溶於萘烯醇(以1比9之比例)與二乙二醇之單丁醚(以butyl

Carbitol™銷售)結合。基材為浮法玻璃(未回火)基材。經燃燒的薄膜厚度係自8至20微米。除非特別指明，否則所有零件係透過尖峰燃燒溫度為660℃之帶式爐燃燒，其中樣品在尖峰溫度下停留大約72秒。在爐中之整體的門至門經過時間大約為21分鐘。

根據說明於上之程序測量圖案之電阻率及焊料黏著成組合物之函數，且結果示於下表2。

表2a：黏著強度(W)及電阻率( $\rho$ )成組合物(Co & Ni)之函數

| 實施例      | 銀<br>(固體之%) | 玻璃<br>(固體之%) | 成份(c)<br>(固體之%) | $\rho$<br>( $\mu\Omega$ cm) | W<br>(Kg) |
|----------|-------------|--------------|-----------------|-----------------------------|-----------|
| <b>鈷</b> |             |              |                 |                             |           |
| 1        | 75.32       | 3.82         | 20.86           | 30.90                       | >20       |
| 2        | 75.68       | 5.41         | 18.92           | 15.70                       | >20       |
| 3        | 63.58       | 18.94        | 17.48           | 22.40                       | 16.00     |
| 4        | 61.75       | 12.60        | 25.65           | 38.90                       | 19.00     |
| 5        | 56.76       | 5.41         | 37.84           | 71.20                       | 20.00     |
| 6        | 53.70       | 8.39         | 37.90           | 119.00                      | 15.00     |
| 7        | 47.68       | 18.94        | 33.38           | 181.00                      | 15.00     |
| <b>鎳</b> |             |              |                 |                             |           |
| 8        | 75.32       | 3.82         | 20.86           | 17.00                       | >20       |
| 9        | 72.01       | 4.17         | 23.82           | 10.77                       | >20       |
| 10       | 66.24       | 4.02         | 29.74           | 15.44                       | >20       |
| 11       | 56.66       | 3.78         | 39.57           | 22.08                       | 16.00     |
| 12       | 47.11       | 3.53         | 49.35           | 36.17                       | 10.00     |

|    |       |       |       |        |       |
|----|-------|-------|-------|--------|-------|
| 13 | 69.14 | 4.94  | 25.93 | 13.88  | >20   |
| 14 | 63.28 | 10.49 | 26.23 | 18.36  | >20   |
| 15 | 60.61 | 21.72 | 17.68 | 16.78  | 16.00 |
| 16 | 57.29 | 16.18 | 26.54 | 24.37  | 18.00 |
| 17 | 54.14 | 14.93 | 30.93 | 37.80  | >20   |
| 18 | 51.45 | 20.48 | 28.07 | 31.36  | >20   |
| 19 | 42.60 | 19.31 | 38.10 | 106.40 | >20   |

表 2b：黏著強度 (W) 及電阻率 ( $\rho$ ) 成組合物 (Fe & Bi) 之函數

| 實施例 | 銀<br>(固體之%) | 玻璃<br>(固體之%) | 成份(c)<br>(固體之%) | $\rho$<br>( $\mu\Omega$ cm) | W<br>(Kg) |
|-----|-------------|--------------|-----------------|-----------------------------|-----------|
| 鐵   |             |              |                 |                             |           |
| 20  | 75.32       | 3.82         | 20.86           | 10.77                       | >20       |
| 21  | 64.76       | 9.09         | 26.15           | 10.80                       | >20       |
| 22  | 58.60       | 9.17         | 32.23           | 16.20                       | 20.00     |
| 23  | 45.98       | 9.32         | 44.70           | 35.70                       | 12.00     |
| 24  | 60.00       | 5.00         | 35.00           | 15.60                       | >20       |
| 25  | 55.49       | 9.21         | 35.31           | 18.70                       | >20       |
| 26  | 53.78       | 5.04         | 41.18           | 22.80                       | 18.00     |
| 鈹   |             |              |                 |                             |           |
| 27  | 75.32       | 3.82         | 20.86           | 8.1                         | >20       |
| 28  | 50.63       | 5.06         | 44.30           | 11.40                       | 14.00     |

數據顯示說明於此之組合物可製備展現增加電阻率同時並維持焊料黏著的導電性圖案。

根據說明於上之程序測量含鎳圖案之電阻率/燃燒溫度



## 五、發明說明 ( 23 )

關係及黏著/燃燒溫度關係，且結果示於下表3。

表3 - 電阻率對燃燒溫度之變化的穩定性

| 銀<br>(固體<br>之%) | 玻璃<br>(固體<br>之%) | 鎳<br>(固體<br>之%) | 燃燒溫度   |     |        |     |        |     |        |     |
|-----------------|------------------|-----------------|--------|-----|--------|-----|--------|-----|--------|-----|
|                 |                  |                 | 620°C  |     | 640°C  |     | 660°C  |     | 680°C  |     |
|                 |                  |                 | $\rho$ | W   | $\rho$ | W   | $\rho$ | W   | $\rho$ | W   |
| 51.45           | 20.48            | 28.07           | 33.44  | >20 | 30.68  | >20 | 31.36  | >20 | 31.09  | >20 |

以  $\mu\Omega$  cm 測量之電阻率 ( $\rho$ )

以 Kg 測量之黏著 (W)

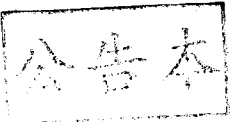
表3中之數據顯示含鎳組合物可製備展現電阻率及黏著隨燃燒溫度變化之低變化的導電性圖案。

一種提高導電性圖案之電阻率之組合物及方法

一種包括(a)導電性物質、(b)一或多種無機黏合劑、及(c)選自鈷、鎳、鐵及鉍之一或多種金屬之微細分割顆粒之組合物於在基材上製造導電性圖案時，提高該導電性圖案之電阻率之用途，其中成份(a)、(b)及(c)係分散於液體媒劑中。

A COMPOSITION AND A METHOD FOR  
INCREASING THE RESISTIVITY OF AN  
ELECTRICALLY -CONDUCTIVE  
PATTERN

Use of a composition comprising finely divided particles of (a) an electrically-conductive material; (b) one or more inorganic binders; and (c) one or more metal(s) selected from cobalt, nickel, iron and bismuth, wherein components (a), (b) and (c) are dispersed in a liquid vehicle, in the manufacture of an electrically-conductive pattern on a substrate for the purpose of increasing the resistivity of said electrically-conductive pattern.



98年7月1日修(更)正本

1. 一種用於在基材上製造導電性圖案以提高該導電性圖案之電阻率之組合物，其包括(a)導電性物質、(b)一種或多種無機黏合劑、及(c)選自鈷、鎳、鐵及鈹之一或多種金屬之微細分割顆粒之組合物，其中成份(a)、(b)及(c)係分散於液體媒劑中且成份(a)、(b)及(c)之總量係組合物之50至95重量百分比，  
其中該組合物之電阻率為至少10微歐姆·公分，且實質上所有的顆粒皆係在0.01至20微米之範圍內。
2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該液體媒劑係為有機介質。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其中成份(c)包括選自鈷、鎳、鐵及鈹之一或多種金屬之金屬顆粒。
4. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其中成份(c)包括含選自鈷、鎳、鐵及鈹之一或多種金屬之合金之顆粒。
5. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其中該導電性顆粒係為銀顆粒。
6. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其中成份(a)係以存在於組合物中之總固體之40至70重量百分比的量存在。
7. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其中成份(b)係以存在於組合物中之總固體之2至15重量百分比的量存在。
8. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其中成份(c)係以存在於組合物中之總固體之15至45重量百分比的量存在。

9. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其中該導電性圖案之製造包括將包含(a)導電性物質、(b)一或多種無機黏合劑、及(c)選自鈷、鎳、鐵及鈹之一或多種金屬之微細分割顆粒之組合物塗布至基材，該成份(a)、(b)及(c)係分散於液體媒劑中；及將經塗布基材燃燒，以達成微細分割顆粒之燒結至基材。
10. 根據申請專利範圍第9項之組合物，其中該製造包括網印方法。
11. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，包括選自鈷、鎳、鐵及鈹之一金屬。
12. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，包括選自鈷、鎳及鐵之一或多種金屬。
13. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，包括選自鈷及鎳之一或多種金屬。
14. 一種提高導電性圖案之電阻率之方法，其包括在該導電性圖案之製造中利用包括(a)導電性物質、(b)一或多種無機黏合劑、及(c)選自鈷、鎳、鐵及鈹之一或多種金屬之微細分割顆粒之方法，其中成份(a)、(b)及(c)係分散於液體媒劑中，  
其中該組合物之電阻率為至少10微歐姆·公分，且實質上所有的顆粒皆係在0.01至20微米之範圍內。
15. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中該液體媒劑係為有機介質。
16. 根據申請專利範圍第14或15項之方法，其中成份(c)包括選自鈷、鎳、鐵及鈹之一或多種金屬之金屬顆粒。

17. 根據申請專利範圍第14或15項之方法，其中成份(c)包括含選自鈷、鎳、鐵及鈹之一或多種金屬之合金之顆粒。
18. 根據申請專利範圍第14或15項之方法，其中該導電性顆粒係為銀顆粒。
19. 根據申請專利範圍第14或15項之方法，其中成份(a)係以存在於組合物中之總固體之40至70重量百分比的量存在。
20. 根據申請專利範圍第14或15項之方法，其中成份(b)係以存在於組合物中之總固體之2至15重量百分比的量存在。
21. 根據申請專利範圍第14或15項之方法，其中成份(c)係以存在於組合物中之總固體之15至45重量百分比的量存在。
22. 根據申請專利範圍第14或15項之方法，其中該導電性圖案之製造包括將包含(a)導電性物質、(b)一或多種無機黏合劑、及(c)選自鈷、鎳、鐵及鈹之一或多種金屬之微細分割顆粒之組合物塗布至基材，該成份(a)、(b)及(c)係分散於液體媒劑中；及將經塗布基材燃燒，以達成微細分割顆粒之燒結至基材。
23. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該製造包括網印方法。
24. 根據申請專利範圍第14或15項之方法，包括選自鈷、鎳、鐵及鈹之一金屬。
25. 根據申請專利範圍第14或15項之方法，包括選自鈷、鎳及鐵之一或多種金屬。

26. 根據申請專利範圍第14或15項之方法，包括選自鈷及鎳之一或多種金屬。
27. 一種提高導電性圖案之電阻率之方法，該導電性圖案係由包括分散於液體媒劑中之(a)導電性物質及(b)一或多種無機黏合劑之微細分割顆粒之組合物製得，該方法包括將(c)選自鈷、鎳、鐵及鈹之一或多種金屬之微細分割顆粒加入至該組合物中，  
其中該組合物之電阻率為至少10微歐姆·公分，且實質上所有的顆粒皆係在0.01至20微米之範圍內。
28. 一種用以提高導電性圖案之電阻率之組合物，包括(a)銀、(b)一或多種無機黏合劑、及(c)鎳之微細分割顆粒，其中成份(a)、(b)及(c)係分散於液體媒劑中，其中成份(a)係以存在於組合物中之總固體之40至70重量百分比的量存在，及其中成份(c)係以存在於組合物中之總固體之15至45重量百分比的量存在，  
其中該組合物之電阻率為至少10微歐姆·公分，且實質上所有的顆粒皆係在0.01至20微米之範圍內。
29. 一種用以提高導電性圖案之電阻率之組合物，包括(a)銀、(b)一或多種無機黏合劑、及(c)鐵之微細分割顆粒，其中成份(a)、(b)及(c)係分散於液體媒劑中，  
其中該組合物之電阻率為至少10微歐姆·公分，且實質上所有的顆粒皆係在0.01至20微米之範圍內。
30. 一種用以提高導電性圖案之電阻率之組合物，包括(a)銀、(b)一或多種無機黏合劑、及(c)鈹之微細分割顆粒，其中成份(a)、(b)及(c)係分散於液體媒劑中，及其中

成份(c)係以存在於組合物中之總固體之15至45重量百分比的量存在，

其中該組合物之電阻率為至少10微歐姆·公分，且實質上所有的顆粒皆係在0.01至20微米之範圍內。

31. 根據申請專利範圍第28、29或30項之組合物，其中該液體媒劑係有機介質。