



(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 I570197 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：101110132

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 23 日

(51)Int. Cl. : C09D5/24 (2006.01)  
H01B1/22 (2006.01)C09D175/04 (2006.01)  
H05K1/09 (2006.01)(30)優先權：2011/03/31 日本  
2011/12/21 日本2011-078848  
2011-280005(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) ; 小田桐悠斗 ODAGIRI, YUTO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 101794637A JP 2009-062523A

審查人員：葉獻全

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：3 共 35 頁

(54)名稱

導電性膏

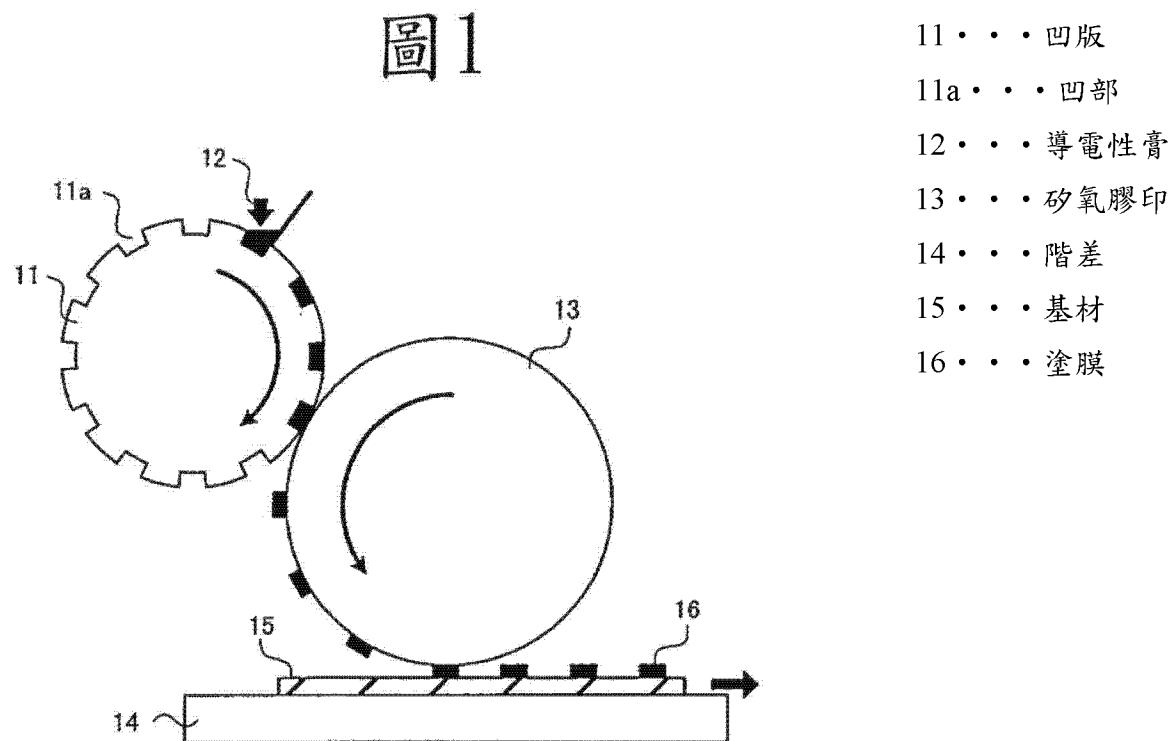
(57)摘要

本發明提供與 ITO 薄膜之密著性優異，且於利用低溫製程形成之導電電路中，可獲得良好導電性之導電性膏，且進而提供具有優異印刷適性之導電性膏。

本實施形態之導電性膏之特徵為含有胺基甲酸酯樹脂、導電粉末及有機溶劑，且進而上述有機溶劑含有 30~90 質量% 之於 760mmHg 下之沸點為 240~330°C 之高沸點溶劑。

指定代表圖：

符號簡單說明：



# 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：101110132

C09D 5/54 (2006.01)

※申請日：101 年 03 月 23 日

※IPC 分類：C09D 175/64 (2006.01)

一、發明名稱：（中文／英文）

H01B 1/22 (2006.01)

導電性膏

H05K 1/09 (2006.01)

### 二、中文發明摘要：

本發明提供與 ITO 薄膜之密著性優異，且於利用低溫製程形成之導電電路中，可獲得良好導電性之導電性膏，且進而提供具有優異印刷適性之導電性膏。

本實施形態之導電性膏之特徵為含有胺基甲酸酯樹脂、導電粉末及有機溶劑，且進而上述有機溶劑含有 30~90 質量 % 之於 760 mmHg 下之沸點為 240~330 °C 之高沸點溶劑。

三、英文發明摘要：

62.00031

62.00031

62.00031

62.00031

四、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：

11：凹版

11a：凹部

12：導電性膏

13：矽氧膠印

14：階差

15：基材

16：塗膜

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：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明有關導電性膏及使用其之導電電路之製造方法

### 【先前技術】

近幾年來，於多功能攜帶式終端機等之使用觸控面板之電子裝置中，已使用於例如 PET 等之薄膜上形成 ITO(銦錫氧化物)電極之 ITO 薄膜。

此種 ITO 薄膜係藉由於薄膜上形成 ITO 層，使電極部分殘留而予以蝕刻去除(蝕刻掉)而形成。接著，於露出之薄膜上及 ITO 層上使用將 Ag 等之導電性粉末分散於有機黏合劑中之導電性膏而形成導電電路。

於使用如此薄膜等之耐熱性低的裝置中可低溫燒成之導電性膏已有多種提案(例如參考專利文獻 1 等)。然而，關於 ITO 薄膜上之導電電路，對於薄膜及 ITO 層之密著性並不充分，而有產生剝離等缺陷之問題，於蝕刻掉的部分尤為顯著。

另一方面，於電子裝置中之高精細導電電路之形成，一般係使用於有機黏合劑等中利用使用感光性樹脂等之感光性導電性膏之光微影術。然而，光微影術係藉由去除材料而形成導電電路之減法製程，所用之導電性膏的使用效率低、步驟複雜，於濕式製程中需要較大設備。

相對於此，作為於特定部位附加材料之加法製程之凹

版印刷、凹版平版印刷等之印刷法受到矚目。例如依據凹版平版印刷，藉由對凹版供給導電性膏，將其例如依序轉印至聚矽氧製的外包部(blanket)、基材，可形成導電電路。

於此種印刷法中，由於係透過版將導電性膏轉印至基材上，因此對於所用之導電性膏要求良好的轉印性。尤其於凹版平版印刷，由於係將導電性膏自凹版透過外包部轉印至基材上，故有必要於各步驟確實轉印導電性膏，於連續印刷中，要求有自外包部朝基材之轉印率為 100% 或抑制轉印於基材上之印刷物之形狀不良等之印刷適性優異之膏。

且，於利用印刷法於耐熱性低的裝置中形成導電電路時，不僅要求膏的良好印刷適性，亦要求於利用低溫燒成所形成之導電電路中之良好電特性。然而，有難以獲得同時滿足該等之膏之問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻 1]特開 2004-355933 號公報

### 【發明內容】

[發明欲解決之課題]

本發明係為解決該等課題而開發者，第一目的係提供與 ITO 薄膜之密著性優異、且於利用低溫製程形成之導電電路中可獲得良好導電性之導電性膏，第二目的係提供了上述特性以外亦具有於凹版平版印刷中之優異印刷適性

之導電性膏。

### [用以解決課題之手段]

本實施形態之一樣態之導電性膏之特徵為含有胺基甲酸酯樹脂、導電粉末及有機溶劑。藉由此種構成，使與ITO薄膜之密著性優異、且於利用低溫製程形成之導電電路中可獲得良好導電性。

又，本實施形態之導電性膏中，較好胺基甲酸酯樹脂包含有羧基之胺基甲酸酯樹脂。

藉由此種構成，可提高胺基甲酸酯之凝聚力，更提高與ITO薄膜之密著性。

又，本實施形態之導電性膏之特徵為更含有於至少1分子中包含2個以上縮水甘油基之環氧化樹脂作為交聯劑。

藉由此種構成，可於導電電路形成中形成3次元網眼鏈，而提高所得導電電路之耐溶劑性、密著性。

又，本實施形態之導電電路之形成方法之特徵為在ITO薄膜上，形成由上述導電性膏所成形之圖型的塗膜，且以80~200°C以該塗膜乾燥或硬化。

藉由此種構成，可獲得與ITO薄膜之密著性優異、所形成之導電電路中之良好導電性。

且，本實施形態之一樣態中之導電性膏之特徵為上述有機溶劑含有30~90質量%之在760mmHg之沸點為240~330°C之高沸點溶劑。藉由此種構成，除了上述特性以外，亦可獲得在凹版平版印刷中之印刷物之直行性、線寬

再現性等之優異印刷適性。

又，本實施形態之導電電路之形成方法之特徵為將上述導電性膏填充於版上，將被填充之上述導電性膏進行一次轉印至膠印滾筒(blanket cylinder)表面，將以被一次轉印之前述導電性膏二次轉印至基材表面，以80~200°C使被二次轉印之上述導電性膏乾燥或硬化。

於藉由此種構成形成之導電電路，具有良好導電性，同時由於具有良好直行性、線寬再現性，故可獲得具有高信賴性、導電特性之電子裝置。

又，本實施形態之電子裝置之特徵為具備ITO薄膜、與形成於上述ITO薄膜上之含有胺基甲酸酯樹脂及導電粉末之導電電路。

藉由此種構成，導電電路與ITO薄膜之密著性優異，具有良好導電性，故可獲得具有高信賴性、導電特性之電子裝置。

### [發明效果]

依據本發明，可提供可獲得與ITO薄膜之密著性優異、藉低溫製程形成之導電電路之良好導電性之導電性膏。又，除了上述特性以外，亦可獲得在凹版平版印刷中之印刷物之直行性、線寬再現性等之優異印刷適性。

### 【實施方式】

本發明之發明人等鑒於上述課題進行積極檢討之結果

，發現藉由含有胺基甲酸酯樹脂、導電粉末及有機溶劑作為導電性膏，可獲得與 ITO 薄膜之密著性優異、藉低溫製程形成之導電電路之良好導電性，進而發現藉由於上述有機溶劑中含有 30~90 質量 % 之在 760 mmHg 之沸點為 240 ~ 330 °C 之高沸點溶劑，除了上述特性以外，亦可獲得在凹版平版印刷中之朝基板等之被轉印體之轉印性、轉印後之印刷物之直行性、線寬再現性等之優異印刷適性，因而完成本發明。

以下，針對本實施形態之導電性膏加以說明。

本實施形態之導電性膏為由含有胺基甲酸酯樹脂、導電粉末及有機溶劑者。

本實施形態之導電性膏中胺基甲酸酯樹脂，係作為對膏賦予良好印刷適性、殘存於該硬化物(導電電路)中而賦予密著性或耐彎曲性、硬度等物性之黏合劑樹脂而使用者。作為此種胺基甲酸酯樹脂，若為可對導電性膏賦予印刷適性者，即無特別限制，舉例有例如含羧基之胺基甲酸酯樹脂、含酚性羥基之胺基甲酸酯樹脂、含胺基之胺基甲酸酯樹脂等。

其中，尤其以含羧基之胺基甲酸酯樹脂較佳。係使用例如使聚異氰酸酯(a)、雙酚 A 型環氧烷加成物二醇(b)、聚碳酸酯多元醇(c)及二羥甲基烷酸(d)反應而形成之具有胺基甲酸酯鍵且含有藉由二羥甲基烷酸(d)而導入之羧基者。於反應之際，亦可添加單羥基化合物(e)作為反應終止劑(末端封端劑)。

該種胺基甲酸酯樹脂可藉由使例如聚異氰酸酯(a)、雙酚A型環氧烷加成物二醇(b)、聚碳酸酯多元醇(c)、二羥甲基烷酸(d)及作為反應終止劑(末端封端劑)發揮功能之單羥基化合物(e)一起混合並反應，或使聚異氰酸酯(a)、雙酚A型環氧烷加成物二醇(b)、聚碳酸酯多元醇(c)及二羥甲基烷酸(d)反應，接著與單羥基化合物(e)反應而獲得。該反應係藉由在室溫~100°C攪拌、混合以無觸媒進行，但未提高反應速度，較好加熱至70~100°C。

作為聚異氰酸酯(a)，具體舉例有例如2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、六亞鉀基二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、(鄰-、間-或對-)二甲苯二異氰酸酯、(鄰-、間-或對-)氫化二甲苯二異氰酸酯、亞甲基雙(環己基異氰酸酯)、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、環己烷-1,3-二亞甲基二異氰酸酯、環己烷-1,4-二亞甲基二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯等之二異氰酸酯。該等聚異氰酸酯可使用1種或組合2種以上使用。

該等中，較好為甲苯二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯。使用該等二異氰酸酯時，可獲得焊接耐熱性優異之硬化物。

至於雙酚A型環氧烷加成物二元醇(b)，舉例有雙酚A之環氧乙烷加成物、環氧丙烷加成物、環氧丁烷加成物等，但該等中以雙酚A之環氧丙烷加成物較佳。

接著，作為聚碳酸酯多元醇(c)，較好為聚碳酸酯二元醇。至於聚碳酸酯二元醇舉例有含有源自1種或2種以上

之直鏈狀脂肪族二元醇之重複單位作為構成單位之聚碳酸酯二元醇、含有源自 1 種或 2 種以上之脂環式二元醇之重複單位作為構成單位之聚碳酸酯二元醇、或含有源自該兩者之二元醇之重複單位作為構成單位之聚碳酸酯二元醇。該等聚碳酸酯二元醇可藉由使直鏈狀脂肪族或脂環式二元醇與例如碳酸酯之酯交換反應或藉由與碳醯氯反應等而製造。

至於含有源自直鏈狀脂肪族二元醇之重複單位作為構成單位之聚碳酸酯二元醇，具體舉例有例如自 1,6-己烷二醇衍生之聚碳酸酯二元醇、自 1,5-戊二醇及 1,6-己二醇衍生之聚碳酸酯二元醇、自 1,4-丁二醇及 1,6-己二醇衍生之聚碳酸酯二元醇、自 3-甲基-1,5-戊烷二醇及 1,6-己烷二醇衍生之聚碳酸酯二元醇。

至於含有源自脂環式二元醇之重複單位作為構成單位之聚碳酸酯二元醇具體舉例有例如自 1,4-環己烷二甲醇衍生之聚碳酸酯二元醇。

至於含有源自直鏈脂肪族二元醇及脂環式二元醇兩者之重複單位作為構成單位之聚碳酸酯二元醇具體舉例有例如自 1,6-己烷二醇及 1,4-環己烷二己醇衍生之聚碳酸酯二元醇。

含有源自直鏈狀脂肪族二元醇之重複單位作為構成單位之聚碳酸酯二元醇有低翹曲性或可撓性優異之傾向。且含有源自脂環式二元醇之重複單位作為構成單位之聚碳酸酯二元醇有結晶性高、耐鍍錫性、焊接耐熱性優異之傾向

。由以上觀點而言，可組合使用該等聚碳酸酯二元醇之 2 種以上，或亦可使用含有源自直鏈脂肪族二元醇及脂環式二元醇兩者之重複單位作為構成單位之聚碳酸酯二元醇。就平衡良好地展現低翹曲性或可撓性、焊接耐熱性或耐鍍錫性而言，較好使用直鏈脂肪族二元醇及脂環式二元醇之共聚合比例以質量比計為 3 : 7 ~ 7 : 3 之聚碳酸酯二元醇。

聚碳酸酯二元醇較好為數平均分子量 200 ~ 5,000 者，但於聚碳酸酯二元醇含有源自直鏈狀脂肪族二元醇與脂環式二元醇之重複單位作為構成單位，且直鏈脂肪族二元醇及脂環式二元醇之共聚合比例以質量比計為 3 : 7 ~ 7 : 3 時，較好為數平均分子量為 400 ~ 2,000 者。

二羥甲基烷酸(d)為具有羧基之二羥基脂肪族羧酸，具體舉例有例如二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸等。藉由使用二羥甲基烷酸，可容易地於胺基甲酸酯樹脂中導入羧基。

至於單羥基化合物(e)係作為聚胺基甲酸酯之末端封端劑者，只要於分子中具有 1 個羥基之化合物即可，舉例有脂肪族醇、單羥基單(甲基)丙烯酸酯化合物等。

至於脂肪族醇，具體舉例有例如甲醇、乙醇、丙醇、異丁醇等，至於單羥基單(甲基)丙烯酸酯化合物，具體舉例有例如丙烯酸 2-羥基乙酯等。

含有羧基之胺基甲酸酯樹脂之重量平均分子量為 500 ~ 100,000。含有羧基之胺基甲酸酯樹脂之重量平均分子量未達 500 時，會有損及硬化膜之伸長度、可撓性以及強

度之情況，另一方面超過 100,000 時會有變硬而使可撓性降低之虞。更好為 4,000 ~ 50,000，又更好為 6,000 ~ 30,000。又，本說明書中之重量平均分子量為以凝膠滲透層析儀測定並經聚苯乙烯換算之值。

含羧基之胺基甲酸酯樹脂之酸價較好在 5 ~ 150 mg KOH/g 之範圍。酸價未達 5 mg KOH/g 時，膏之凝集力降低、於印刷時容易引起轉移不良。另一方面，酸價超過 150 mg KOH/g 時，膏的黏度變得過高、必須調配多量之交聯劑等，而難以賦予印刷適性。更好為 10 ~ 100 mg KOH/g。樹脂酸價係依據 JIS K 5407 測定之值。

且作為彌補印刷性之目的，亦可含有胺基甲酸酯樹脂以外之有機黏合劑。具體舉例有例如聚酯樹脂、胺基甲酸酯改質之聚酯樹脂、環氧基改質之聚酯樹脂、丙烯酸改質之聚酯樹脂等之各種改質聚酯樹脂、氯乙烯·乙酸乙烯酯共聚物、環氧樹脂、酚樹脂、丙烯酸樹脂、聚乙烯縮丁醛樹脂、聚醯胺醯亞安、聚醯亞胺、聚醯胺、硝基纖維素、纖維素·乙酸酯·丁酸酯(CAB)、纖維素·乙酸酯·丙酸酯(CAP)等之改質纖維素類等。

其中，由其較好為至少 1 分子內含有 2 個以上羧基之含有羧基之樹脂。該種含有羧基之樹脂具體舉例有如下所列舉之樹脂，但不限定於該等。

(1) 藉由使(甲基)丙烯酸等之不飽和羧酸與其以外之具有不飽和鍵之化合物之 1 種以上共聚合而得之含有羧基之樹脂。

(2) 藉由於(甲基)丙烯酸等之不飽和羧酸與其以外之具有不飽和鍵之化合物之 1 種以上共聚物中，加成丁基縮水甘油醚、苯基縮水甘油醚等之單官能環氧化合物而得之含有羧基之樹脂。

(3) 使(甲基)丙烯酸縮水甘油酯或(甲基)丙烯酸 3,4-環氧基環己基甲酯等之含有環氧基及不飽和雙鍵之化合物及其以外之具有不飽和雙鍵之化合物之共聚物，與丙酸等之飽和羧酸反應而生成之二級羥基，再與多元酸酐反應而得之含有羧基之樹脂。

(4) 使馬來酸酐等之具有不飽和鍵脂酸酐及其以外之具有不飽和鍵之化合物之共聚物，與丁醇等之具有羥基之化合物反應而得之含有羧基之樹脂。

(5) 使多官能環氧化合物與飽和單羧酸反應而生成之羥基再與不飽和多元酸酐反應而得之含有羧基之樹脂。

(6) 使聚乙稀醇衍生物等之含有羥基之聚合物與飽和或不飽和多元酸酐反應而得之含羥基及羧基之樹脂。

(7) 對於使多官能環氧化合物、飽和單羧酸、1 分子中具有至少 1 個醇性羥基及與環氧基反應之醇性羥基以外之 1 個反應性基之化合物之反應生成物，反應飽和或不飽和多元酸酐而得之含有羧基之樹脂。

(8) 使於 1 分子中具有至少 2 個氧雜環丁烷之多官能氧雜環丁烷化合物與飽和單羧酸反應所得之改質氧雜環丁烷樹脂中之一級羥基再與飽和或不飽和多元酸酐反應而得之含有羧基之樹脂。

(9)使多官能環氧樹脂與飽和單羧酸反應後，與多元酸酐反應而得之含有羧基之樹脂上，再與分子中具有 1 個環氧乙烷環之化合物反應而得之含有羧基之樹脂。

該等中，尤其較好使用(1)、(2)及(3)之含有羧基之樹脂。該等可任意調整分子量、玻璃轉移點等，而可適當控制膏之印刷適性之調整、對於基材之密著性。

且，該種含有羧基之樹脂之酸價，較好為  $40 \sim 200$  mg KOH/g。含有羧基之樹脂酸價未達  $40$  mg KOH/g 時，膏之凝集力降低而容易引起印刷時之轉移不良。另一方面，超過  $200$  mg KOH/g 時，膏的黏度變過高、必須調配多量交聯劑，而難以賦予印刷適性。更好為  $45 \sim 150$  mg KOH/g。

胺基甲酸酯樹脂以外之有機黏合劑之調配量，宜在不損及對於 ITO 薄膜之密著性之範圍內添加。胺基甲酸酯樹脂以外之有機黏合劑之調配比例較好於有機黏合劑中之 50 質量% 以下。調配量若超過 50 質量%，則 ITO 薄膜與基材之密著性降低而不佳。且於凹版平版印刷，印刷物之線寬會產生混亂，且損及膏之特性，而較不佳。更好為 30 質量% 以下。

本實施形態之導電性膏中之導電粉末為對所形成之導電電路賦予導電性者，具體可舉例為例如 Ag、Au、Pt、Pd、Ni、Cu、Al、Sn、Pb、Zn、Fe、Ir、Os、Rh、W、Mo、Ru 等。

該等導電性粉末不限於以單體形態使用者，亦可為該等之任意合金或以該等任意者作為芯或被覆層之多層體。

再者，亦可使用氧化錫( $\text{SnO}_2$ )、氧化銦( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、ITO(銦錫氧化物)等之氧化物。

至於其形狀，可使用球狀、薄片狀、樹枝狀等之各種形狀者，但若特別考慮印刷適性或分散性，則較好使用球狀者為主體。

該等導電粉末，以導電性膏之不揮發成分(於乾燥步驟不自膏中揮發而殘存於膜中之成分)為基準，較好為85~95質量%。若未達85質量%，則難以獲得充分之導電性，若超過95質量%，則難以獲得充分之印刷適性，或難以維持導電電路之形狀。更好為90~94質量%。

導電粉末粒徑使用球狀導電粉末時，使用電子顯微鏡(SEM)以10,000倍觀察隨機10個導電粉末之平均粒徑較好為0.1~5 $\mu\text{m}$ 。平均粒徑未達0.1 $\mu\text{m}$ 時，難以引起導電粉末彼此之接觸而使導電性降低。另一方面，平均粒徑超過5 $\mu\text{m}$ 時，難以獲得印刷時之線邊緣之直行性。更好為0.4~2 $\mu\text{m}$ 。

又，較好使用由粒度分佈測定裝置(MICRO TRAC)測定之平均粒徑為0.5~3.5 $\mu\text{m}$ 之大小者。

又，使用薄片狀導電粉末時，使用電子顯微鏡(SEM)以10,000倍觀察隨機10個導電粉末之平均粒徑較好為0.1~10 $\mu\text{m}$ 。平均粒徑未達0.1 $\mu\text{m}$ 時，難以引起導電粉末彼此之接觸而使導電性降低。另一方面，平均粒徑超過10 $\mu\text{m}$ 時，難以獲得印刷時之線邊緣之直行性。更好為0.4~5 $\mu\text{m}$ 。

又，較好使用由粒度分佈測定裝置(MICRO TRAC)測定之平均粒徑為 $0.5\sim 7\mu\text{m}$ 之大小者。

作為該等導電粉末較好為銀粉末，該情況下，銀粉末之比表面積較好為 $0.01\sim 2\text{m}^2/\text{g}$ 。比表面積未達 $0.01\text{m}^2/\text{g}$ 時，於保存時容易引起沉降，另一方面，比表面積超過 $2\text{m}^2/\text{g}$ 時，吸油量變大而損及膏之流動性。更好為 $0.5\sim 1.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

本實施形態之導電性膏中之有機溶劑為用以賦予良好印刷適性所用者。至於該種有機溶劑，為不與胺基甲酸酯樹脂產生化學反應而可溶解者，尤其為了防止凹版平版印刷等之印刷過成之膏的乾燥，並保有轉印性，導電性膏中所含之有機溶劑中有必要含有在 $760\text{mmHg}$ 下之沸點為 $240\sim 330^\circ\text{C}$ 之範圍的高沸點溶劑。

高沸點溶劑在 $760\text{mmHg}$ 下之沸點若低於 $240^\circ\text{C}$ ，則印刷時之膠印滾筒轉印步驟(off mode)-圖型轉印步驟(set mode)中轉印於膠印滾筒之膏容易乾燥，於固定步驟無法轉印至基材。另一方面，若高於 $330^\circ\text{C}$ ，則於上述印刷步驟之乾燥雖可受抑制，但印刷後之乾燥步驟中於印刷物中容易殘存溶劑，而引起電阻值上升、密著性降低等之缺陷。更好為 $240\sim 300^\circ\text{C}$ 。

又，導電性膏中所含之有機溶劑中之高沸點溶劑之比例較好為 $30\sim 90$ 質量%。高沸點溶劑之比例少於 $30$ 質量%時，難以獲得印刷物係以比版尺寸更細地印刷之良好印刷物。另一方面，若多於 $90$ 質量%，則容易於印刷物中產

生滲出，仍然無法獲得良好印刷物。更好為 30~80 質量% 之比例。

至於此種高沸點溶劑，舉例有二戊基苯（沸點：260~280°C）、三戊基苯（沸點：300~320°C）、正-十二烷醇（沸點：255~259°C）、二乙二醇（沸點：245°C）、二乙二醇單丁醚乙酸酯（沸點：247°C）、二乙二醇二丁醚（沸點：255°C）、二乙二醇單乙酸酯（沸點：250°C）、三乙二醇（沸點：276°C）、三乙二醇單甲基醚（沸點：249°C）、三乙二醇單乙醚（沸點：256°C）、三乙二醇單丁醚（沸點：271°C）、四乙二醇（沸點：327°C）、四乙二醇單丁醚（沸點：304°C）、三丙二醇（沸點：267°C）、三丙二醇單甲醚（沸點：243°C）、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯（沸點：253°C）等。又，作為石油系烴類，亦舉例有新日本石油公司製之 AF 溶劑 4 號（沸點：240~265°C）、5 號（沸點：275~306°C）、6 號（沸點：296~317°C）、7 號（沸點：259~282°C）及 0 號溶劑 H（沸點：245~265°C）等，依據需要亦可含有該等之 2 種以上。該等中，較好使用三乙二醇衍生物或三丙二醇衍生物。

至於上述高沸點溶劑以外之有機溶劑，舉例有例如甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲醇、乙醇、異丙醇、異丁醇、1-丁醇、二丙酮醇、二乙二醇、乙二醇單丁醚、二乙二醇單丁醚乙酸酯、三乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、三丙二醇單甲醚、萜品醇、甲基乙基酮、卡必醇、卡必醇乙酸酯、丁基

卡必醇等。該等可以單體使用或可混合 2 種以上使用。

本實施形態之導電性膏之黏度，尤其使用於凹版平版印刷時，為獲得良好印刷適性，以錐板形黏度計之測定值( $25^{\circ}\text{C}$ )較好為  $50 \sim 1000 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 。黏度未達  $50 \text{ dPa} \cdot \text{s}$  時，導電性膏中之有機溶劑比例過多，使轉印性降低而成爲難以良好印刷。另一方面，黏度超過  $1000 \text{ dPa} \cdot \text{s}$  時，難以填充於凹版中，且於刮板之錄寫性惡化，容易產生污染(膏對非畫線部之附著)。更好為  $100 \sim 650 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 。又，亦可於印刷時適當稀釋。

且，該種導電性膏之顯示動態黏著性的黏性(tack)值較好為  $5 \sim 35$ 。黏性值未達 5 時，有印刷時之轉移性差而使印刷品質惡化之情況。另一方面，黏性值超過 35 時，容易引起印刷時被印刷物之投梭(picking)(被印刷物之破損)或堵塞(被印刷物堵塞於印刷機中)。更好為  $10 \sim 30$ 。又，黏性值係使用旋轉黏性計(rotary tack meter)(一般名：Incometer)，於  $30^{\circ}\text{C}$ 、400 轉之條件下測定之值。

又，本實施形態之導電性膏中，爲了形成 3 次元網目鏈構造，提高所形成之導電電路之耐溶劑性、密著性，較好進而含有交聯劑。

作爲交聯劑，只要不使印刷適性劣化而可與胺基甲酸酯反應、交聯即可。作爲此種交聯劑，只要爲藉由加熱可硬化之樹脂則無特別限制，但舉例有例如環氧樹脂、酚樹脂、三聚氰胺樹脂、醇酸樹脂、聚酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚醯亞胺樹脂以及該等之改質樹脂。該等可單獨使用或組

合 2 種以上使用。此外，舉例有分子中至少具有 2 個 氧 雜  
環丁烷基之 氧 雜 環丁烷化 合 物 等。

該等交聯劑中，較好包含至少於 1 分子中含有 2 個以  
上縮水甘油基之環氧樹脂。至於該種環氧樹脂，舉例有例  
如雙酚 A 型、氫化雙酚 A 型、雙酚 F 型、雙酚 S 型、酚  
酚醛清漆型、甲酚酚醛清漆型、雙酚 A 之酚醛清漆型、聯  
酚型、聯二甲酚型、三酚甲烷型、N-縮水甘油型、N-縮水  
甘油型之環氧樹脂、脂環式環氧樹脂等之公知環氧樹脂，  
但並非特別限定於該等，且該等可單獨使用或組合 2 個以  
上使用。其中，藉由使用環氧當量(含有 1 克當量之環氧  
基的樹脂克數)為 100~300 之範圍的環氧樹脂，則可少量  
添加而效率良好地交聯故而較佳。

該等環氧樹脂之調配率，每胺基甲酸酯樹脂 100 質量  
份宜為 1~100 質量份，較好為 5~40 質量份。

且，該等以外，亦可調配為促進胺基甲酸酯樹脂與  
交聯劑之反應之胺化合物、咪唑衍生物等之硬化觸媒、或  
在不損及印刷適性之範圍內，調配金屬分散劑、觸變性賦  
予劑、消泡劑、勻化劑、可塑劑、抗氧化劑、金屬惰性化  
劑、偶合劑或填充劑等之添加劑。

使用此種導電性膏，如下述般形成導電電路。

首先，於 ITO 薄膜上，形成由導電性膏所成形之圖型  
的塗膜。此時，作為印刷方法，為網版印刷、平版印刷、  
凹版平版印刷等，並無特別限制。

如此於 ITO 薄膜上形成之塗膜，在 60~120°C 乾燥 1

~ 60 分鐘後，在 100~250°C 低溫燒成 1~60 分鐘，藉此使塗膜硬化，形成導電電路。

如此，藉由形成導電電路，ITO 薄膜中之 ITO 蝕刻掉部分與 ITO 層兩者之密著性優異，可獲得良好之導電性。因此，藉由將此種導電電路使用於多功能攜帶式終端機等之電子裝置的觸控面板等，可獲得高的信賴性或導電特性。

又，如上述，於導電性膏中所含之有機溶劑中含有在 760 mmHg 下之沸點為 240~330°C 範圍之高沸點溶劑時，於凹版平版印刷中可獲得良好印刷適性。使用含有該種高沸點溶劑之導電性膏，如下述般於基材上形成電路。

圖 1 顯示凹版平版印刷之概略圖。

如圖 1 所示，以於凹版 11 中成為所需圖型形狀之方式所形成之凹部 11a 中，填充導電性膏 12。隨後，轉印於中間轉印體的矽橡膠印滾筒 13 上(一次轉印)。將轉印於矽橡膠印滾筒 13 上之導電性膏再轉印於載置於階差 14 上之基材 15 上(二次轉印)，藉此形成塗膜 16。

此處使用之基材可使用印刷配線板、玻璃基板，此外可使用樹脂薄膜等之軟性基板。又，所用之凹版係對於由銅、42 合金、玻璃等所構成之滾筒或平版表面，施以照相製版或雷射雕刻等進行製版。依據須要，施以電暈電鍍處理或 DLC(似鑽石碳)處理，亦可提高凹版之耐久性。

由上述印刷而於基材上形成之塗膜 16 在 80~200°C 乾燥 1~60 分鐘或硬化，而形成導電電路。

### [實施例]

以下關於本實施形態顯示實施例及比較例加以具體說明，但本發明並非限於該等實施例者。又，下述中，「%」若未特別指明則全部為質量基準，且重量平均分子量係使用凝膠擔體液體層析儀(HLC-8120 GPC, TOSOH公司製)與聚苯乙烯換算之值所求得者。

### [有機黏合劑樹脂之合成]

#### (合成例 1)

於具備攪拌裝置、溫度計、冷凝器之反應容器中，餽入 288g(0.36mol)之作為多元醇成分之由 1,5-戊二醇及 1,6-己二醇衍生之聚碳酸酯多元醇(旭化成化學公司製，T5650J，數平均分子量 800)、45g(0.09mol)之雙酚 A 型環氧丙烷加成物二元醇(ADEKA 公司製，BPX33，數平均分子量 500)、81.4g(0.55mol)之作為二羥甲基烷酸之二羥甲基丁酸、11.8g(0.16mol)之作為分子量調節劑(反應終止劑)之正丁醇、及 250g 之作為溶劑之卡必醇乙酸酯(DAICEL 化學工業公司製)，在 60°C 使所有原料溶解。

邊攪拌多元醇成分，邊以滴加漏斗，滴加作為聚異氰酸酯之三甲基六亞甲基二異氰酸酯 200.9g(1.08mol)。滴加結束後，邊在 80°C 攪拌邊繼續反應，以紅外線吸收光譜確認異氰酸酯基之吸收光譜( $2280\text{cm}^{-1}$ )消失時，作為反應結束。以使固體成分成為 60% 之方式添加卡必醇乙酸酯，獲

得胺基甲酸酯樹脂溶液(漆料1)。

所得聚胺基甲酸酯樹脂之重量平均分子量為18300，固體成份之酸價為50.3mgKOH/g。

### (合成例2)

於具備攪拌裝置、溫度計、冷凝器之反應容器中，餽入360g(0.45mol)之作為多元醇成分之由1,5-戊二醇及1,6-己二醇衍生之聚碳酸酯多元醇(旭化成化學公司製，T5650J，數平均分子量800)、81.4g(0.55mol)之作為二羥甲基烷酸之二羥甲基丁酸、11.8g(0.16mol)之作為分子量調節劑(反應終止劑)之正丁醇、及250g之作為溶劑之卡必醇乙酸酯(DAICEL化學工業公司製)，在60°C使所有原料溶解。

邊攪拌多元醇成分，邊以滴加漏斗，滴加作為聚異氰酸酯之三甲基六亞甲基二異氰酸酯200.9g(1.08mol)。滴加結束後，邊在80°C攪拌邊繼續反應，以紅外線吸收光譜確認異氰酸酯基之吸收光譜( $2280\text{cm}^{-1}$ )消失時，作為反應結束。以使固體成分成為60wt%之方式添加卡必醇乙酸酯，獲得胺基甲酸酯樹脂溶液(漆料2)。

所得聚胺基甲酸酯樹脂之重量平均分子量為21200，固體成份之酸價為48.0mgKOH/g。

### (合成例3)

於具備溫度計、攪拌機、滴加漏斗及迴流冷卻器之燒

瓶，以 0.80 : 0.20 之莫耳比餽入甲基丙烯酸甲酯及丙烯酸，加入作為溶劑之三丙二醇單甲醚、作為觸媒之偶氮雙異丁腈，在氮氣環境下於 80°C攪拌 6 小時，獲得不揮發成分為 40 重量 % 之丙烯酸樹脂溶液(漆料 3)。

所得樹脂之數平均分子量為 15000，重量平均分子量約為 40000，固體成份之酸價為 97 mg KOH/g。

#### (合成例 4)

於具備攪拌裝置、溫度計、滴加漏斗冷凝器之反應容器中，以 0.80 : 0.20 之莫耳比餽入甲基丙烯酸甲酯及丙烯酸，加入作為溶劑之三乙二醇單丁醚(沸點：271°C)、作為觸媒之偶氮雙異丁腈，在氮氣環境下於 80°C攪拌 6 小時，獲得不揮發成分為 40 wt% 之丙烯酸樹脂溶液(漆料 4)。所得樹脂之數平均分子量為 15000，重量平均分子量約為 40000，酸價為 97 mg KOH/g。

#### (合成例 5)

除了將三乙二醇單丁醚替代為二乙二醇單乙醚乙酸酯以外，與合成例 4 相同之方法獲得不揮發成分為 40 wt% 之丙烯酸樹脂溶液(漆料 5)。所得樹脂之數平均分子量為 15000，重量平均分子量約為 42000，酸價為 98 mg KOH/g。

#### [ITO 密著性評價]

## (導電性膏之製作)

以表 1 所示之調配比例(質量比)調配各成分，以三根輶研磨機混練，獲得實施例 1~3、比較例 1、2 之導電性膏。又，將膏的黏度調整為  $150 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 。

[表1]

項目		實施例			比較例	
		1	2	3	1	2
有機黏合劑樹脂	漆料1	167				
	漆料2		167	150		
	漆料3			25	250	250
導電粉末	銀粉 <sup>*1</sup>	1870	1870	1870	1820	2290
有機溶劑	二乙二醇單乙醚乙酸酯	100	100	100	100	100
交聯劑	jER828 <sup>*2</sup>	18	18	18	15	
	jER1001 <sup>*3</sup>					45
硬化觸媒	Curezol 2E4MZ <sup>*4</sup>	2	2	2	2	2

\*1：球狀銀粉(平均粒徑： $0.8 \mu \text{m}$ ，比表面積： $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ )

\*2：jER828(三菱化學公司製，環氧當量= $190 \text{ g}/\text{eq}$ )

\*3：jER1001(三菱化學公司製，環氧當量= $500 \text{ g}/\text{eq}$ )

\*4：Curezol 2E4MZ(四國化成工業公司製)

## &lt;比電阻值之測定&gt;

以網版印刷形成線寬  $1 \text{ mm}$ 、長度  $40 \text{ cm}$  之測試圖型，使用熱風循環式乾燥爐，在  $120^\circ\text{C}$  進行 30 分鐘之加熱處理。所得導電電路之電阻值係使用 Tester(Milliohm Hi-Tester 3540, HIOKI 公司製)測定，自導電電路之膜厚算出比電阻值。

[表2]

項目	實施例			比較例	
	1	2	3	1	2
比電阻值 [Ω·cm]	8.0E-05	6.8E-05	7.0E-05	9.5E-05	7.1E-05

## &lt;密著性評價&gt;

## (試驗用基材之製作)

於 ITO 層之一部分經蝕刻掉之 ITO 薄膜(帝人化成公司製)上，使用 200 網目之網版，形成實施例 1~3、比較例 1、2 之導電性膏之圖型。接著，於 120°C 烘箱中進行 30 分鐘加熱處理，製作於 ITO 薄膜上形成導電電路之試驗用薄膜。

## (初期密著評價)

於所得試驗用薄膜上，以 1mm 之間隔，形成 10 塊 × 10 塊之合計 100 塊網眼之交叉切割，進行賽璐分膠帶剝離。接著，以目視評價 ITO 及 ITO 蝕刻掉之部份之塗膜剝落程度。評價基準如下。

○：完全未剝離者。

△：一部分產生剝離者。

×：產生 50% 以上之剝離者。

## (高溫高濕處理後之密著評價)

將所得基板放入 85°C - 85%RH 之高溫高濕槽中，進行 96 小時處理後，於所得試驗用薄膜上，以 1mm 之間隔，

形成 10 塊  $\times$  10 塊之合計 100 塊網眼之交叉切割，進行賽璐分膠帶剝離。接著，以目視評價 ITO 及 ITO 蝕刻掉之部份之塗膜剝落程度。評價基準如下。

○：完全未剝離者。

$\Delta$ ：一部分產生剝離者。

$\times$ ：產生 50% 以上之剝離者。

[表3]

項目	基材	實施例			比較例	
		1	2	3	1	2
初期密著	ITO	○	○	○	$\times$	$\times$
	ITO 蠕刻掉	○	○	○	$\Delta$	○
高溫高濕處理後	ITO	○	○	○	$\times$	$\times$
	ITO 蠕刻掉	○	○	○	$\times$	○

如表 2、3 所示可知，藉由使用本實施形態之胺基甲酸酯樹脂作為有機黏合劑，可獲得導電電路之良好導電性，同時導電電路之對 ITO 層及 ITO 蠕刻掉部份之密著性獲得提高。

#### [印刷適性評價]

##### (導電性膏之製作)

以表 4 所示之調配比例(質量比)調配各成分，以三根輥研磨機混練，獲得實施例 4~7、比較例 3~5 之導電性膏。又，將膏的黏度調整為 150 dPa·s。且黏性值在 10~25( $30^{\circ}\text{C}$ ，60 秒之值)之間。

[表4]

項目		實施例				比較例		
		4	5	6	7	3	4	5
有機黏合劑樹脂	漆料1	167						167
	漆料2		167	167	150			
	漆料4				25	250		
	漆料5						250	
導電粉末	銀粉 <sup>*1</sup>	1870	1870	1870	1870	1820	2290	1870
有機溶劑	二乙二醇單乙醚乙酸酯(沸點=217°C)	50	50	20			100	100
	三乙二醇單丁醚(沸點=271°C)	50	50	80	125	100		
交聯劑	jER828 <sup>*2</sup>	18	18	18	18	15		18
	jER1001 <sup>*3</sup>						45	
硬化觸媒	Curezol 2E4MZ <sup>*4</sup>	2	2	2	2	2	2	2

## [備註]

## 參考表 1 之備註

實施例 4 ~ 7 及比較例 3 ~ 5 之導電性膏中所含之有機溶劑中之高沸點溶劑之比例示於表 5。

[表5]

溶劑比例[%]	實施例				比較例		
	4	5	6	7	3	4	5
高沸點溶劑	30	30	48	70	100	0	0
其他溶劑	70	70	52	30	0	100	100

## (藉簡易凹版印刷之印刷適性評價)

將所得之各導電性膏，使用鋼製刮刀，填充於形成有線 / 間隔 = 70 / 30 μm，版深：10 μm 之條紋圖型之玻璃凹版之凹部中。

接著，將該玻璃凹版抵接於由橡膠硬度 30°之矽橡膠所構成之膠印滾筒上，將填充於凹部之導電性膏轉印至膠印滾筒表面(膠印滾筒轉印步驟，一次轉印)。將導電性膏轉印於膠印滾筒表面 30 秒後，將膠印滾筒表面之導電性膏轉印至厚 1.8 mm 之鈉鈣玻璃表面上(圖型轉印步驟，二次轉印)。針對如此獲得之印刷物進行以下評價。

#### (印刷適性 1：直行性評價)

以光學顯微鏡觀察轉印有各導電性膏之玻璃基板，評價印刷物之直行性。評價基準如下。評價結果示於表 6。

○：直行性良好。

△：稍欠缺直行性。

×：顯著欠缺直行性，有斷線。

#### (印刷適性 2：線寬再現性之評價)

以光學顯微鏡觀察轉印有導電性膏之玻璃基板，評價印刷物之線寬。評價基準如下。評價結果示於表 6。

○：線寬與玻璃凹版相同，或誤差相對於版尺寸為  $\pm 10\%$  以內。

△：線寬誤差相對於版尺寸為超過  $\pm 10\%$  且  $\pm 30\%$  以內。

×：線寬誤差相對於版尺寸為超過  $\pm 30\%$ 。

#### (印刷適性 3：於膠印上放置 60 秒後之轉印性評價)

膠印滾筒轉印步驟(一次轉印)後，於 60 秒後進行圖型

轉印步驟(二次轉印)，以目視評價於膠印滾筒表面是否殘留有導電性膏。評價基準如下。評價結果示於表 6。

○：於膠印滾筒表面未殘留導電性膏(100%轉印)。

△：於膠印滾筒表面一部分上殘留導電性膏。

×：於膠印滾筒表面全面上殘留導電性膏。

### (比電阻值之測定)

印刷線寬 1mm、長度 40cm 之測試圖型，使用熱風循環式乾燥爐，在 120°C 進行 30 分鐘之加熱處理。所得印刷物之電阻值係使用 Tester(Milliohm Hi-Tester 3540，HIOKI 公司製)測定，自印刷物之膜厚算出比電阻值。

[表6]

項目	實施例				比較例		
	4	5	6	7	3	4	5
印刷適性1	○	○	○	○	△	△	無法評價
印刷適性2	○	○	○	○	△	×	無法評價
印刷適性3	○	○	○	○	○	×	無法評價
比電阻值[ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	8.0E-05	6.8E-05	7.0E-05	7.2E-05	9.5E-05	7.1E-05	1.1E-04

如表 6 所示，可知使用本實施形態之導電性膏之實施例 4~7 中，任一經印刷之導電電路之線寬再現性、直行性優異，且自膠印滾筒轉印步驟至圖型轉印步驟之時間即使較長，膏亦保有轉印性。

作為使用本實施形態之導電性膏之印刷物圖像之一例，於圖 2 中顯示實施例 7 之印刷物(導電電路)之光學顯微鏡照片。如圖 2 所示，可知線寬之再現性，相對於版尺寸

$70\mu\text{m}$ ，印刷物(導電電路)之線寬為 $64\sim67\mu\text{m}$ (誤差： $-8.6\%$  $\sim-4.3\%$ )，關於直行性亦為良好。

另一方面，不含本實施形態之胺基甲酸酯樹脂之比較例3可知，自膠印滾筒轉印步驟至圖型轉印步驟之時間即使較長時雖亦保有轉印性，但所得印刷物缺乏線寬再現性、直行性。且於不含本實施形態之胺基甲酸酯樹脂及高沸點溶劑之比較例4，可知膏在膠印上長時間放置時會乾燥而損及轉印性。且於不含有本實施形態之高沸點溶劑之比較例5，可知膏在膠印上乾燥而無法進行印刷之評價。

圖3中顯示使用比較例3之導電性膏之印刷物(導電電路)之光學顯微鏡照片。如圖3所示，可知線寬之再現性，相對於版尺寸 $70\mu\text{m}$ ，印刷物(導電電路)之線寬為 $58\sim62\mu\text{m}$ (誤差： $-17.1\%\sim-11.4\%$ )，關於直行性，亦可知印刷物會產生起伏，稍欠缺直行性。

#### 【圖式簡單說明】

圖1為顯示本實施形態之第二形態之凹版平版印刷之步驟的圖。

圖2為實施例7之印刷物之光學顯微鏡照片。

圖3為比較例3之印刷物之光學顯微鏡照片。

#### 【主要元件符號說明】

11：凹版

11a：凹部

12 : 導電性膏

13 : 砂氯膠印滾筒

14 : 階差

15 : 基材

16 : 塗膜

## 七、申請專利範圍：

1. 一種導電性膏，其特徵為含有：含羧基之胺基甲酸酯樹脂、導電粉末、有機溶劑、及交聯劑；

前述含羧基之胺基甲酸酯樹脂為重量平均分子量在 500~100,000 且酸價在 5~150 mg KOH/g 之範圍內，

前述交聯劑之調配量係以每含羧基之胺基甲酸酯樹脂 100 質量份為 1~100 質量份，

前述交聯劑含有至少於 1 分子中包含 2 個以上縮水甘油基(glycidyl)之環氧樹脂。

2. 如請求項 1 之導電性膏，其中前述有機溶劑包含 30~90 質量 % 之在 760 mmHg 下沸點為 240~330°C 之高沸點溶劑。

3. 一種導電電路之形成方法，其係於 ITO 薄膜上形成由如請求項 1 或 2 之導電性膏所成形之圖型的塗膜，且以 80~200°C 使前述塗膜乾燥或硬化。

4. 一種導電電路之形成方法，其特徵為將如請求項 1 或 2 之導電性膏填充於版上，將被填充之前述導電性膏進行一次轉印至膠印滾筒(blanket cylinder)表面，將已被一次轉印之前述導電性膏二次轉印至基材表面，以 80~200°C 使被二次轉印之前述導電性膏乾燥或硬化。

5. 一種導電電路，其特徵為使用如請求項 1 或 2 之導電性膏所形成。

6. 一種電子裝置，其特徵為具備 ITO 薄膜，與形成於此 ITO 薄膜上之如請求項 5 之導電電路。