



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102737753 A

(43) 申请公布日 2012.10.17

(21) 申请号 201210088865.9

(22) 申请日 2012.03.29

(30) 优先权数据

2011-078846 2011.03.31 JP

(71) 申请人 太阳控股株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 佐佐木正树

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

H01B 1/22(2006.01)

H05K 1/09(2006.01)

H05K 3/12(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

导电性糊剂及导电图案

(57) 摘要

本发明提供导电性糊剂及导电图案,所述导电性糊剂具有良好的印刷适应性,不使用高温工艺就能形成可获得良好的电特性的微细图案。导电性糊剂包含以下成分:振实密度为 $4.9 \sim 6.0 \text{g/cm}^3$ 、比表面积为 $0.7 \sim 1.3 \text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径为 $0.6 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的银粉末,热固化性树脂、热塑性树脂和热干燥性树脂中的至少一种有机粘结剂树脂,以及有机溶剂。

1. 一种导电性糊剂,其特征在于,含有以下成分:

振实密度为 $4.9 \sim 6.0 \text{g/cm}^3$ 、比表面积为 $0.7 \sim 1.3 \text{m}^2/\text{g}$ 、用扫描型电子显微镜测定的平均粒径为 $0.6 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的银粉末,和

热固化性树脂、热塑性树脂和热干燥性树脂中的至少一种有机粘结剂树脂,以及有机溶剂。

2. 根据权利要求 1 所述的导电性糊剂,其特征在于,所述有机粘结剂树脂在分子中含有羟基或羧基。

3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的导电性糊剂,其特征在于,所述银粉末为球状。

4. 一种导电图案的形成方法,其特征在于,使用权利要求 1~权利要求 3 中所述的导电性糊剂,通过印刷形成涂膜图案,

将所述涂膜图案在 $80 \sim 200^\circ\text{C}$ 下干燥和 / 或固化。

5. 一种导电图案,其特征在于,含有以下成分:

振实密度为 $4.9 \sim 6.0 \text{g/cm}^3$ 、比表面积为 $0.7 \sim 1.3 \text{m}^2/\text{g}$ 、用扫描型电子显微镜测定的平均粒径为 $0.6 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的银粉末,和

有机粘结剂树脂。

导电性糊剂及导电图案

技术领域

[0001] 本发明涉及用于形成例如电子器件的电极等导电图案的导电性糊剂及导电图案。

背景技术

[0002] 作为使用含有导电粉末与有机粘结剂树脂的导电性糊剂来在基材上形成微细的导电图案的方法,广泛使用属于在所需的部位添加材料的加成法(additive process)的凹版印刷、凹版胶印等印刷法。在这种印刷法中,由于经由版将墨转印到基材上,因此要求有良好的转印性。因此,要求具有适应微细导电图案印刷的适当的流变特性、印刷适应性优异的糊剂。

[0003] 作为形成这种微细印刷图案的用途,例如,可列举出显示器用电磁波屏蔽网。电磁波屏蔽网为了屏蔽由PDP(等离子显示面板, Plasma Display Panel)、CRT(阴极射线管, Cathode Ray Tube)等显示器产生的电磁波,将形成有格子状的导电图案的功能薄膜配置在显示器前面。因此,屏蔽网上需要以不影响显示器的可视性的方式形成微细图案。而且,所形成的图案如果没有显示良好的导电性(低电阻),则屏蔽性能受损。另外,电磁波屏蔽网的基材由树脂薄膜形成,因此,还需要利用低温工艺形成导电图案。

[0004] 关于可在低温下形成导电图案的导电性糊剂,提出有多种方案(例如参照专利文献1等)。然而,在所形成的导电图案中,难以获得电阻值为 $10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$ 级的可实用的良好电特性。因此,作为导电粉末,考虑使用薄片状物质,但存在难以获得微细印刷图案的问题。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2004-355933号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 这样,要求不使用高温工艺就可形成微细的导电图案、且所形成的图案具有良好的电特性。另外,通过印刷法形成电子器件的导电图案时,需要具有良好的印刷适应性。然而,存在难以获得同时满足这些要求的糊剂的问题。

[0010] 本发明的目的是提供一种导电性糊剂,其具有良好的印刷适应性,且不使用高温工艺就能形成可获得良好的电特性的微细导电图案。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 为了解决这种课题,本发明的一个实施方式的导电性糊剂的特征在于,含有以下成分:振实密度为 $4.9\sim 6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、比表面积为 $0.7\sim 1.3\text{m}^2/\text{g}$ 、用扫描型电子显微镜测定的平均粒径为 $0.6\sim 1.0\mu\text{m}$ 的银粉末,热固化性树脂、热塑性树脂和热干燥性树脂中的至少一种有机粘结剂树脂,以及有机溶剂。

[0013] 根据这种构成,可以具有良好的印刷适应性,不使用高温工艺就能形成可获得良好电特性的图案。

[0014] 另外,在本发明的一个实施方式的导电性糊剂中,银粉末优选为球状。通过为球状,可以使分散性提高。

[0015] 另外,本发明的一个实施方式的导电图案的形成方法包括:使用这种导电性糊剂,通过印刷形成涂膜图案,将该涂膜图案在 80 ~ 200℃ 下干燥和 / 或固化。通过这样来形成导电图案,可应用于挠性器件等耐热性低的器件。

[0016] 另外,本发明的一个实施方式的导电图案的特征在于,含有振实密度为 4.9 ~ 6.0g/cm³、比表面积为 0.7 ~ 1.3m²/g、用扫描型电子显微镜测定的平均粒径为 0.6 ~ 1.0 μm 的银粉末和有机粘结剂树脂。根据这种构成,可获得致密性高、具有良好电特性的导电图案。

[0017] 发明的效果

[0018] 根据本发明的一个实施方式的导电性糊剂,具有良好的印刷适应性,且不使用高温工艺就能形成可获得良好电特性的导电图案。

具体实施方式

[0019] 以下说明本发明的一个实施方式的导电性糊剂。

[0020] 本实施方式的导电性糊剂的特征在于,含有以下成分:振实密度为 4.9 ~ 6.0g/cm³、比表面积为 0.7 ~ 1.3m²/g、用扫描型电子显微镜测定的平均粒径为 0.6 ~ 1.0 μm 的银粉末,有机粘结剂树脂,以及有机溶剂。

[0021] 本实施方式的导电性糊剂中的银粉末用于赋予所形成的导电图案以导电性。

[0022] 在这种银粉末中,将振实密度设定为 4.9 ~ 6.0g/cm³。振实密度低于 4.9g/cm³ 时,所形成的电路图案的银粉末的密度下降,因此难以获得低电阻的导电图案。更优选为 5.2 ~ 6.0g/cm³。

[0023] 另外,将比表面积设定为 0.7 ~ 1.3m²/g。比表面积低于 0.7m²/g 时,在保存时容易引起沉降,另一方面,比表面积超过 1.3m²/g 时,吸油量增大,糊剂的流动性受损。更优选为 0.9 ~ 1.1m²/g。

[0024] 另外,将用扫描型电子显微镜测定的平均粒径设定为 0.6 ~ 1.0 μm。平均粒径以使用 SEM(扫描型电子显微镜)在 10,000 倍下观察的随机的 10 个银粉末的平均粒径求出。平均粒径小于 0.6 μm 时,难以发生银粉末之间的接触,难以获得充分的导电性。另一方面,平均粒径超过 1.0 μm 时,所形成的导电图案难以获得致密性。

[0025] 作为其形状,可以使用球状、薄片状、树枝状等各种形状,尤其是考虑印刷适应性、在糊剂中的分散性时,优选使用长宽比为 1 ~ 1.5 的球状银粉末作为主体。

[0026] 这种银粉末的配混率以导电性糊剂的不挥发成分(不因干燥而从糊剂挥发,残留在膜中的成分)为基准,优选为 85 ~ 97 质量%。低于 85 质量%时,难以获得充分的导电性,另一方面,超过 97 质量%时,糊剂的流动性受损,难以赋予印刷适应性。更优选为 88 ~ 95 质量%。

[0027] 本实施方式的导电性糊剂中的有机粘结剂树脂用于赋予印刷适应性,并且在导电性糊剂的涂布、干燥、固化后残留,用于获得导电图案对基材的良好密合性、耐弯曲性、硬度等物性。

[0028] 作为这种有机粘结剂树脂,只要能赋予导电性糊剂以印刷适应性即可,对其没有

特别限制,适宜使用不通过光固化在低温下就能形成图案(固化)的热固化性树脂、热塑性树脂、热干燥性树脂。例如,特别优选苯氧基树脂、丙烯酸树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂,此外,可列举出聚酯树脂、氨基甲酸酯改性聚酯树脂、环氧改性聚酯树脂、丙烯酸改性聚酯树脂等各种改性聚酯树脂,聚醚型聚氨酯树脂、聚碳酸酯聚氨酯树脂、丙烯酸聚氨酯树脂、氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、环氧树脂、酚醛树脂、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺、聚酰胺、硝基纤维素、纤维素-醋酸酯-丁酸酯(CAB)、纤维素-醋酸酯-丙酸酯(CAP)等改性纤维素类等。这些树脂可以单独使用或将两种以上组合使用来作为有机粘结剂树脂。

[0029] 为了赋予所形成的图案以耐溶剂性、高硬度等特性,可以使用具有可三维交联的官能团(例如羧基、羟基等)的粘结剂树脂。其中,特别优选包括至少1分子中具有2个以上羧基的含羧酸树脂。作为这种含羧酸树脂,具体而言,可列举出以下的树脂,但不限于这些树脂。

[0030] (1) 通过使(甲基)丙烯酸等不饱和羧酸与除此以外的具有不饱和双键的化合物一种以上共聚而获得的含羧基树脂。

[0031] (2) 通过在(甲基)丙烯酸等不饱和羧酸与除此以外的具有不饱和双键的化合物一种以上的共聚物上加成丁基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚等单官能环氧化合物而获得的含羧基树脂。

[0032] (3) 使(甲基)丙烯酸缩水甘油酯或(甲基)丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯等含有环氧基和不饱和双键的化合物与除此以外的具有不饱和双键的化合物的共聚物与、丙酸等饱和羧酸反应,再使生成的仲羟基与多元酸酐反应而获得的含羧基树脂。

[0033] (4) 使马来酸酐等具有不饱和双键的酸酐和除此以外的具有不饱和双键的化合物的共聚物与、丁醇等具有羟基的化合物反应而获得的含羧基树脂。

[0034] (5) 使多官能环氧化合物与饱和单羧酸反应,再使生成的羟基与饱和或不饱和多元酸酐反应而获得的含羧基树脂。

[0035] (6) 使聚乙烯醇衍生物等含羟基聚合物与饱和或不饱和多元酸酐反应而获得的含羟基和羧基的树脂。

[0036] (7) 使多官能环氧化合物、和饱和单羧酸、和一分子中具有至少一个醇式羟基和与环氧基反应的醇式羟基以外的一个反应性基团的化合物的反应产物与、饱和或不饱和多元酸酐反应而获得的含羧基树脂。

[0037] (8) 使一分子中具有至少2个氧杂环丁烷环的多官能氧杂环丁烷化合物与饱和单羧酸反应,再使所得改性氧杂环丁烷树脂中的伯羟基与饱和或不饱和多元酸酐反应而获得的含羧基树脂。

[0038] (9) 使多官能环氧树脂与饱和单羧酸反应之后再与多元酸酐反应而获得的含羧基树脂进一步与分子中具有一个环氧乙烷环的化合物反应而获得的含羧基树脂。

[0039] 在这些当中,尤其优选使用(1)、(2)和(3)的含羧基树脂。利用它们,可以任意地调整分子量、玻璃化转变温度等,且可以调整导电性糊剂的印刷适应性、适当控制对基材的密合性。

[0040] 另外,这种含羧基树脂的酸值优选为40~200mg KOH/g。含羧基树脂的酸值低于40mg KOH/g时,导电性糊剂的聚集力下降,印刷时容易发生转移不良。另一方面,超过200mg KOH/g时,导电性糊剂的粘度变得过高,需要配混大量交联剂等,难以赋予印刷适应性。更优

选为 45 ~ 150mg KOH/g。

[0041] 另外,使用树脂薄膜作为基材时,从耐弯曲性和对基材的密合性的方面考虑,优选聚酯树脂、丙烯酸树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、改性聚酯树脂、氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、共聚聚酯树脂等。

[0042] 其中,从可实现高精细印刷且低电阻化的方面考虑,侧链具有羟基、羧基的树脂是优选的,作为具体例子,可列举出苯氧基树脂、含羟基聚酯树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、含羧基或羟基的丙烯酸树脂。

[0043] 作为有机粘结剂树脂,数均分子量(Mn)优选为 3000 ~ 50000。数均分子量低于 3000 时,印刷时容易发生转移不良,难以形成良好的导电图案。另一方面,数均分子量超过 50000 时,在印刷时容易发生因糊剂的拉丝引起的胡须状缺陷、线条的弯曲等,印刷适应性劣化。更优选为 5000 ~ 30000。

[0044] 其中,数均分子量是通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定的标准聚苯乙烯换算的值。

[0045] 另外,作为有机粘结剂树脂,将热塑性树脂或热干燥性树脂与热固化性树脂组合使用,可以赋予热固化性。

[0046] 具体而言,在本实施方式的导电性糊剂中,为了形成三维网状链结构,提高所形成的图案的耐溶剂性、密合性,还可以通过进一步在有机粘结剂树脂中包含具有与树脂中的热塑性树脂或热干燥性树脂的官能团的反应性的作为交联剂的热固化性树脂,从而赋予热固化性。

[0047] 作为交联剂的热固化性树脂只要不使印刷适应性劣化,能与有机粘结剂树脂中的热塑性树脂或热干燥性树脂的官能团反应、进行交联即可。作为这种交联剂,只要是通过加热而固化的树脂即可,对其没有特别限制,例如,可列举出环氧树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、醇酸树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、丙烯酸树脂、聚酰亚胺树脂以及它们的改性树脂,它们可单独使用或将两种以上组合使用。此外,可列举出分子中具有至少 2 个氧杂环丁基的氧杂环丁烷化合物等。

[0048] 这种作为交联剂的热固化性树脂中,优选包括至少 1 分子中具有 2 个以上缩水甘油基的环氧树脂。作为这种环氧树脂,例如,可列举出双酚 A 型、氢化双酚 A 型、双酚 F 型、双酚 S 型、苯酚酚醛清漆型、甲酚酚醛清漆型、双酚 A 的酚醛清漆型、联苯酚型、联二甲苯酚型、三苯酚甲烷型、N-缩水甘油基型、N'-缩水甘油基型的环氧树脂、脂环式环氧树脂等公知的环氧树脂,不限于特定的环氧树脂,另外,可以将它们单独使用或将两种以上组合使用。其中,作为交联剂的热固化性树脂优选具有低于 3000 的数均分子量(Mn)。

[0049] 对于这些环氧树脂的配混率,相对于 100 质量份有机粘结剂树脂中的热塑性树脂或热干燥性树脂为 1 ~ 100 质量份是适宜的,优选为 5 ~ 40 质量份。

[0050] 此外,还可以配混用于促进有机粘结剂树脂中的热塑性树脂或热干燥性树脂和作为交联剂的热固化性树脂的反应的固化催化剂,例如胺化合物、咪唑衍生物等。

[0051] 本实施方式的导电性糊剂中的有机溶剂用于赋予良好的印刷适应性。作为这种有机溶剂,只要是不与上述有机粘结剂树脂进行化学反应就能溶解的有机溶剂即可。具体而言,例如,可列举出甲苯、二甲苯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、甲醇、乙醇、异丙醇、异丁醇、1-丁醇、双丙酮醇、乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、二甘醇单乙醚醋酸酯、丙二醇单甲醚醋酸酯、萘品醇、甲乙酮、卡必醇、卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇等,这些溶剂可以单独使用,

或者可以将两种以上混合使用。

[0052] 此外,为了防止印刷过程中糊剂干燥、保持转移性,可以组合使用 0.1013MPa 下的沸点在 240℃~330℃范围内的高沸点溶剂。

[0053] 作为这种高沸点溶剂,可列举出二戊基苯(沸点 260~280℃)、三戊基苯(沸点 300~320℃)、正十二烷醇(沸点 255~259℃)、二甘醇(沸点 245℃)、二甘醇单丁醚乙酸酯(沸点 247℃)、二甘醇二丁醚(沸点 255℃)、二甘醇单乙酸酯(沸点 250℃)、三甘醇(沸点 276℃)、三甘醇单甲醚(沸点 249℃)、三甘醇单乙醚(沸点 256℃)、三甘醇单丁醚(沸点 271℃)、四甘醇(沸点 327℃)、四甘醇单丁醚(沸点 304℃)、三丙二醇(沸点 267℃)、三丙二醇单甲醚(沸点 243℃)、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(沸点 253℃)等。另外,作为石油系烃类,可列举出新日本石油公司制造的 AF SOLVENT 4 号(沸点 240~265℃)、5 号(沸点=275~306℃)、6 号(沸点 296~317℃)、7 号(沸点 259~282℃)以及 0 号 SOLVENTH(沸点 245~265℃)等,根据需要,可以含有它们的两种以上。

[0054] 这种有机溶剂适宜以使得导电性糊剂达到适于印刷的粘度的方式含有。

[0055] 另外,为了将本实施方式的导电性糊剂着色,可以含有着色剂。着色剂的种类、形状等没有特别限定,可以使用公知的着色剂。着色剂的颜色例如在显示器用途的情况下是适于引起足以抑制外光反射的亮度的降低的颜色即可。优选列举出蓝色、黑色、三色混合产生的黑色等。

[0056] 尤其优选为黑色,可以使用炭黑、溶剂黑、油黑等,从易获得性等考虑,色料用炭黑是适合的。例如,作为炭黑,可列举出槽法炭黑、炉法炭黑、或灯黑等色料用炭黑以及导电性炭黑、乙炔黑等。

[0057] 这种着色剂的配混量只要可以获得良好的印刷适应性、能着色为目标亮度即可。从印刷适应性的观点考虑,相对于 100 质量份有机粘结剂树脂,优选为 100 质量份以下。超过 100 质量份时,发生显著的粘度上升、触变性变得过高等问题。更优选为 80 质量份以下。

[0058] 另外,作为下限,例如在显示器用途的情况下,相对于 100 质量份有机粘结剂树脂,优选为 5 质量份以上。着色剂的配混量低于 5 质量份时,糊剂的亮度增高,显示器的可视性恶化。更优选为 10 质量份以上。

[0059] 这种着色剂可以以粉体、分散液添加。

[0060] 在本实施方式的导电性糊剂中,为了获得更优异的印刷适应性和导电性,优选的是,银粉末、有机粘结剂树脂、着色剂(含有时)的配混量按质量基准计满足(银粉末的配混量+着色剂的配混量)/有机粘结剂树脂的配混量:A 为 $10 \leq A \leq 26$ 的关系。

[0061] A 值小于 10 时,由于导电粉的比例相对减少,导电性降低,且糊剂中的粉体成分的比例减少,因此难以获得适于印刷的流变性,而超过 26 时,糊剂中的粉体的比例变得过多,形成触变性高的糊剂,不能达成适于印刷的流变性。更优选为 $13 \leq A \leq 22$ 。

[0062] 此外,在不损害印刷适应性的范围内,可以配混金属分散剂、触变性赋予剂、消泡剂、流平剂、表面张力降低剂、增塑剂、抗氧化剂、金属钝化剂、偶联剂、填充剂等添加剂。

[0063] 对于这种导电性糊剂而言,为了获得良好的印刷适应性,其浓度以由锥板型粘度计获得的测定值(25℃)计优选为 50~1000dPa·s。低于 50dPa·s 时,糊剂中的有机溶剂的比例过高,转移性降低,难以进行良好的印刷。另一方面,超过 1000dPa·s 时,难以填充

在版上,另外,刮刀的刮取性恶化,容易发生污版(糊剂附着于非画线部)。更优选为 100 ~ 650dPa · s。其中,印刷时,可以适当稀释以达到这种浓度。

[0064] 另外,表示这种导电性糊剂的动态粘合性的粘性值优选为 5 ~ 35。粘性值小于 5 时,有时印刷时的转移性差而使印刷品质恶化。另一方面,粘性值超过 35 时,印刷时容易发生被印刷物的起毛(被印刷物的破坏)、堵塞(被印刷物在印刷机中堵塞)。更优选为 10 ~ 30。其中,粘性值是使用旋转粘性计(通用名:inkometer)在 30℃、400 转的条件下测定的值。

[0065] 使用这种导电性糊剂,例如如下所述来形成导电图案。首先,通过印刷在基材上形成导电性糊剂的涂膜图案。作为印刷方法,可以使用丝网印刷、凹版印刷、凹版胶印等公知的印刷方法。此时,作为基材,可以使用印刷电路板、玻璃基板以及 PET 薄膜等挠性基板。

[0066] 将如上操作在基材上形成的涂膜图案在 60 ~ 120℃ 下干燥 1 ~ 60 分钟之后,通过在 100 ~ 250℃ 下低温烧成 1 ~ 60 分钟,使涂膜图案固化,形成导电图案。

[0067] 这样,可以获得良好的图案形状,并且,可以获得低电阻、耐溶剂性高的导电图案。此外,这种导电图案不进行高温烧成就能获得,因此,可以作为挠性基板、耐热性低的器件的电极使用。

[0068] 实施例

[0069] 以下通过实施例和比较例具体地说明本实施方式,但本发明不限于这些实施例。需要说明的是,除非另有说明,以下的配混量以质量为基准。

[0070] [导电糊剂的制备]

[0071] 使用表 1 所示的球状银粉末,制备实施例 1 ~ 5 和比较例 1 ~ 4 的导电糊剂。

[0072] 首先,将 1500 重量份银粉末、100 重量份作为有机粘结剂树脂的聚乙烯醇缩丁醛树脂(S-LEC BL-1,积水化学工业公司制造)、30 重量份作为着色剂的炭黑(MA-100,三菱化学公司制造)、200 重量份作为有机溶剂的二甘醇单乙醚乙酸酯配混。

[0073] 然后,将它们混合,用三辊磨混炼,获得导电性糊剂。进而,使用有机溶剂,将所得导电性糊剂的粘度调整至 500dPa · s。所得糊剂的银含有率在糊剂中为 82 质量%,在使溶剂挥发和干燥之后为 92 质量%。

[0074] 表 1

[0075]

| No. | | 平均粒径[μm] | 比表面积[m^2/g] | 振实密度[g/cm^3] |
|-----|---|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| 实施例 | 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 |
| 比较例 | 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 |

[0076] 进而,使用实施例 1 中使用的银粉,如表 2 所示,制作银粉含有率不同的导电性糊剂。其中,有机粘结剂树脂和着色剂使用实施例 1 ~ 5 中使用的物质,有机溶剂使用添加了

三甘醇单丁醚的二甘醇单乙醚乙酸酯。

[0077] 其中,在这样制作的导电性糊剂中,实施例 6 的糊剂中的银含有率为 82 质量%,使溶剂挥发之后为 93 质量%。实施例 7 的糊剂中的银含有率为 85 质量%,使溶剂挥发之后为 94 质量%。另外,实施例 8 的糊剂中的银含有率为 74 质量%,使溶剂挥发之后为 88 质量%。

[0078] 表 2

[0079]

| 项目 | 实施例 | | |
|--------------------|------|------|-----|
| | 6 | 7 | 8 |
| 有机粘结剂树脂 | 100 | 100 | 100 |
| 银粉末 | 1740 | 2050 | 950 |
| 着色剂 | 30 | 30 | 30 |
| 有机溶剂 ^{*1} | 150 | 160 | 200 |
| 有机溶剂 ^{*2} | 100 | 100 | |

[0080] *1 :二甘醇单乙醚乙酸酯

[0081] *2 :三甘醇单丁醚

[0082] [电阻率值的测定]

[0083] 使用这样获得的各导电糊剂,通过丝网印刷,在玻璃基板上分别形成 1mm×40cm 的糊剂图案。接着,将糊剂图案在 120℃下干燥 30 分钟(低温加热处理),形成 1mm×40cm 的导电图案。

[0084] 对于这样获得的各导电图案,通过使用 Milliohm HiTESTER 的四端子法测定电阻值,由其电阻值和膜厚计算电阻率值。各导电图案的电阻率值在表 3 中示出。

[0085] 表 3

| No. | | 电阻率值 |
|-----|---|---|
| | | [$\times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$] |
| 实施例 | 1 | 4.8 |
| | 2 | 7.1 |
| | 3 | 5.0 |
| | 4 | 6.8 |
| | 5 | 5.5 |
| | 6 | 4.5 |
| | 7 | 6.0 |
| | 8 | 877 |
| 比较例 | 1 | 15000.0 |
| | 2 | 不导通 |
| | 3 | 19.0 |
| | 4 | 不导通 |

[0086]

[0087] 如表 3 所示,在使用实施例 1~7 的导电糊剂的导电图案中,其电阻率值为 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 级。在使用实施例 8 的导电糊剂的导电图案中,即使减少糊剂中的银含有率,也能导通。另一方面,在使用比较例 1~4 的导电糊剂的导电图案中,均为高电阻,尤其是比

较例 2、4 中,不能导通。

[0088] [印刷适应性评价]

[0089] 使用实施例 1~5 和比较例 2、3,进行凹版印刷适应性的试验。使用所得各导电性糊剂,通过凹版印刷,在 100 μm 厚的聚酯薄膜(COSMOSHINE A4300,东洋纺公司制造)上形成格子状的糊剂图案。此时使用的镀铬凹版形成了线宽 23 μm 、版深 13 μm 、间距 250 μm 的格子图案。

[0090] 将所得糊剂图案在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 30 分钟(低温加热处理),制作形成有格子状导电图案的透光性导电薄膜。

[0091] 对于这样制作的各透光性导电薄膜,观察格子状的导电图案,评价污版(糊剂附着在非画线部上)、胡须状缺陷、模糊不清的有无。表 3 中示出了评价结果。评价基准如下所述。

[0092] 良好:污版、胡须状缺陷、模糊不清均没有发现。

[0093] 不良:至少发现了污版、胡须状缺陷、模糊不清的任何一种。

[0094] 另外,使用 Loresta EP(三菱化学公司制造),进行薄层电阻的测定。

[0095] 表 4

[0096]

| 项目 | 实施例 | | | | | 比较例 | |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 2 | 3 |
| 印刷适应性 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 不良 |
| 薄层电阻值 [Ω/\square] | 1.1 | 3.7 | 2.3 | 1.5 | 1.2 | 7.6 | 9.7E+04 |

[0097] 如表 4 所示可知,通过使用实施例的导电性糊剂,可以兼顾良好的印刷适应性与低薄层电阻。另一方面,在比较例 2 中,虽然印刷适应性是良好的,但薄层电阻值增高,在比较例 3 中,图案缺乏致密性,印刷适应性变得不良,薄层电阻值也显著增高。

[0098] 接着,将使用热固化性树脂的实施例示于以下。

[0099] [有机粘结剂树脂的合成]

[0100] (含羧基聚氨酯树脂的合成)

[0101] 在设有搅拌装置、温度计、冷凝器的反应容器中加入 288g(0.36mol) 作为多元醇成分的由 1,5-戊二醇和 1,6-己二醇衍生的聚碳酸酯二醇(Asahi Kasei Chemicals Corporation 制造,T5650J,数均分子量 800)、45g(0.09mol) 双酚 A 型环氧丙烷改性加成物二醇(ADEKA 公司制造,BPX33,数均分子量 500)、81.4g(0.55mol) 作为二羟甲烷酸的二羟甲基丁酸和 11.8g(0.16mol) 作为分子量调节剂(封端剂)的正丁醇、250g 作为溶剂的卡必醇乙酸酯(DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 制造),在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下将所有原料溶解。

[0102] 边搅拌该溶解液,边通过滴液漏斗滴加 200.9g(1.08mol) 作为多异氰酸酯的三亚甲基二异氰酸酯。滴加结束之后边在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌边继续反应,确认红外线吸收谱中异氰酸酯基的吸收谱(2280 cm^{-1}) 消失后结束反应。反应结束后,添加卡必醇乙酸酯,使得固体成分

为 60wt%，获得聚氨酯树脂溶液（清漆 1）。

[0103] 所得聚氨酯树脂的重均分子量为 18300，固体成分的酸值为 50.3mg KOH/g。其中，重均分子量是使用凝胶载体液相色谱仪（HLC-8120GPC，TOSOH CORPORATION 制造）按聚苯乙烯换算值求出的。

[0104] （含羧基丙烯酸树脂的合成）

[0105] 在设有搅拌装置、温度计、滴液漏斗、冷凝器的反应容器中，按 0.80 : 0.20 的摩尔比加入甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸，并加入作为溶剂的三甘醇单丁醚（沸点：271℃）、作为催化剂的偶氮二异丁腈，在氮气气氛下，在 80℃ 下搅拌 6 小时，获得不挥发分 40wt% 的丙烯酸树脂溶液（清漆 2）。所得树脂的数均分子量为 15000，重均分子量为约 40000，酸值为 97mg KOH/g。其中，重均分子量与清漆 1 同样地求出。

[0106] 使用上述合成例中获得的树脂清漆、苯氧基树脂和热固化性树脂，按照表 5 所示的配比配混各成分，用三辊磨混炼，获得实施例 9 ~ 11 的导电性糊剂。其中，所有糊剂中的银含有率在使溶剂挥发之后都为 94 质量%。

[0107] 表 5

[0108]

| 项目 | | 实施例 | | |
|---------------------|----------------------|------|------|------|
| | | 9 | 10 | 11 |
| 有机粘 结剂树 脂 | 清漆 1 | 167 | | |
| | 清漆 2 | | 250 | |
| | 苯氧基树脂 ^{*1} | | | 100 |
| | 热固化性树脂 ^{*2} | 20 | 20 | 20 |
| 导电粉末 ^{*3} | | 1880 | 1880 | 1880 |
| 有机溶剂 ^{*4} | | 50 | 37.5 | 125 |
| 有机溶剂 ^{*5} | | 50 | 80 | 225 |
| 固化催化剂 ^{*6} | | 1 | 1 | 1 |

[0109] [备注]

[0110] *1 : InChem 公司制造 PKHB

[0111] *2 : 三菱化学公司制造, jER828 (双酚 A 型环氧树脂, 环氧当量 = 190g/eq)

[0112] *3 : 实施例 1 中使用的银粉

[0113] *4 : 二甘醇单乙醚乙酸酯

[0114] *5 : 三甘醇单丁醚

[0115] *6 : 2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑-(1)]-乙基-均三嗪异氰尿酸加成物

[0116] (利用简易凹版印刷的印刷适应性的评价)

[0117] (试样的制作)

[0118] 使用钢刮刀, 将所得各导电性糊剂填充到形成有线宽 / 间距 70/30 μm、版深 : 10 μm 的条纹图案的玻璃凹版的凹部。

[0119] 接着, 将该玻璃凹版与由橡胶硬度 30° 的硅橡胶形成的胶印滚筒接触, 使凹部中填充的导电性糊剂转印到胶印滚筒表面上 (转移 (off) 工序)。进而, 将胶印滚筒表面的导电性糊剂的图案转印到厚度 1.8mm 的钠钙玻璃表面上 (固定 (set) 工序)。

[0120] 如下对这样得到的试样进行评价。

[0121] (印刷适应性 1:转印性评价)

[0122] 转移工序之后,10 秒钟之后进行固定工序,目视评价导电性糊剂是否在胶印滚筒表面上残留。评价基准如下所述。

[0123] ○:在胶印滚筒表面上无导电性糊剂残留(100%转印)。

[0124] △:在胶印滚筒表面的一部分上残留导电性糊剂。

[0125] ×:在胶印滚筒整个表面上残留导电性糊剂。

[0126] (印刷适应性 2:在胶印滚筒上放置 30 秒钟后的转印性评价)

[0127] 转移工序之后,30 秒钟之后进行固定工序,目视评价导电性糊剂是否在胶印滚筒表面上残留。评价基准如下所述。

[0128] ○:在胶印滚筒表面上无导电性糊剂残留(100%转印)。

[0129] △:在胶印滚筒表面的一部分上残留导电性糊剂。

[0130] ×:在胶印滚筒整个表面上残留导电性糊剂。

[0131] (印刷适应性 3:所形成的图案的形状)

[0132] 用光学显微镜观察转印有导电性糊剂的图案的玻璃基板,评价印刷的图案的直行性、胡须状缺陷的有无。评价基准如下所述:

[0133] ○:具有直行性和 / 或完全没有发现胡须状缺陷。

[0134] △:稍微欠缺直行性和 / 或发现极少的胡须状缺陷。

[0135] ×:具有图案的弯曲、断线,和 / 或明显产生许多胡须状缺陷。

[0136] <电阻率值的测定>

[0137] 印刷线宽 1mm、长度 40cm 的试验图案,使用热风循环式干燥炉,在 120℃ 下进行 30 分钟加热处理。使用试验仪(HIOKI 公司制造,Milliohm HiTES TER 3540)测定所得图案的电阻值,由图案的膜厚算出电阻率值。

[0138] 表 6

[0139]

| 评价项目 | 实施例 | | |
|---------------------------------------|-----|-----|----|
| | 9 | 10 | 11 |
| 印刷适应性 1 | ○ | ○ | ○ |
| 印刷适应性 2 | ○ | ○ | △ |
| 印刷适应性 3 | ○ | ○ | △ |
| 电阻率值[$10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$] | 8.0 | 4.9 | 13 |

[0140] 如表 6 所示可知,即使是使用了热固化性树脂的实施例 9 ~ 11 的导电性糊剂,也能兼顾良好的印刷性与低电阻值。其中,实施例 9 ~ 11 通过加热而交联,因此,即使浸渍在有机溶剂中,图案也不会被溶解除去。