



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106661267 B

(45)授权公告日 2019.07.30

(21)申请号 201580035873.9

(22)申请日 2015.07.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106661267 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(30)优先权数据

62/024,542 2014.07.15 US

62/140,664 2015.03.31 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.12.30

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/039012 2015.07.02

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/010744 EN 2016.01.21

(73)专利权人 E.I.内穆尔杜邦公司
地址 美国特拉华州

(72)发明人 J·R·多尔夫曼

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 江磊 朱黎明

(51)Int.Cl.

C08K 3/08(2006.01)

C09D 127/16(2006.01)

H01B 1/22(2006.01)

C08L 27/16(2006.01)

C08K 13/02(2006.01)

C08K 5/521(2006.01)

(56)对比文件

CN 1624810 A,2005.06.08,

CN 1637059 A,2005.07.13,

CN 1624810 A,2005.06.08,

CN 1637059 A,2005.07.13,

US 5834549 A,1998.11.10,

JP 特开2001-202821 A,2001.07.27,

Jian-hua Cao等.“Microporous pvdf-hfp-

based polymer membranes formed from

supercritical co2 induced phase

seperation”.《Chinese journal of polymer

science》.2008,第26卷(第1期),

审查员 刘琼琼

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

具有相反固化特征行为的聚合物厚膜银导
体

(57)摘要

本发明涉及聚合物厚膜导体组合物,与典型的PTF导体相比,所述聚合物厚膜导体组合物提供在80℃下干燥时比在130℃下干燥时更好的导体。更具体地,所述聚合物厚膜导体可用于其中需要低温固化的应用中。

1. 一种电路,所述电路包括由聚合物厚膜导体组合物形成的聚合物厚膜导体,所述聚合物厚膜导体组合物包含:

(a) 30-90重量%的银粉;和

(b) 10-70重量%的有机介质,所述有机介质包含溶于40-90重量%的由磷酸三乙酯组成的有机溶剂中的10-60重量%的热塑性偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物树脂,其中所述热塑性偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物树脂和所述磷酸三乙酯有机溶剂的重量百分比基于所述有机介质的总重量计;

其中所述银粉分散于所述有机介质中,并且其中所述银粉和所述有机介质的重量百分比基于所述聚合物厚膜导体组合物的总重量计;

并且所述电路还包括聚偏二氟乙烯或聚氯乙烯的基板;

其中所述聚合物厚膜导体组合物已在小于90℃的温度下干燥。

2. 根据权利要求1所述的电路,其中所述银粉包含选自下列的颗粒:银薄片、银包覆的铜颗粒以及它们的混合物。

具有相反固化特征行为的聚合物厚膜银导体

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物厚膜 (PTF) 导体组合物,与典型的PTF导体相比,所述聚合物厚膜导体组合物在80℃下干燥时比在130℃下干燥时表现更好。更具体地,所述聚合物厚膜导体组合物可用于其中需要低温固化的应用中。

背景技术

[0002] 导电PTF电路长期以来一直被用作低压电路中的电元件。虽然它们多年来一直被用于这些类型的应用中,但是将PTF银导体用于涉及低于90℃的温度下固化的应用中却并不常见。这在其中在不能承受高于90℃的温度的底部基板上需要高导电银组合物的电路中特别重要。所用的典型基板为聚酯和聚碳酸酯,其可承受130℃干燥循环。当在130℃下干燥典型的PTF导体时,其表现出最佳的特性诸如低 (15mohm/sq/mil) 电阻率和对基板的良好粘附性。当在80℃下干燥典型的PTF导体时,所得的特性较差并且对于功能性电路而言是不可接受的。然而,正在开发越来越多的应用,其需要使用聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚氯乙烯 (PVC) 或其它必须不暴露于高于90℃的温度的此类基板。本发明的目的中的一个处理该问题并且因此配制在80℃下干燥时具有极佳的性能的PTF导体,使得所述特性匹配在130℃下干燥的典型PTF导体。

发明内容

[0003] 本发明涉及一种聚合物厚膜导体组合物,该聚合物厚膜导体组合物包含:

[0004] (a) 30-90重量%的银粉;和

[0005] (b) 10-70重量%的有机介质,所述有机介质包含溶于由磷酸三乙酯组成的40-90重量%的有机溶剂中的10-60重量%的热塑性偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物树脂,其中所述热塑性偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物树脂和所述磷酸三乙酯有机溶剂的重量百分比基于所述有机介质的总重量计;

[0006] 其中所述银粉分散于所述有机介质中,并且其中所述银粉和所述有机介质的重量百分比基于所述聚合物厚膜导体组合物的总重量计。

具体实施方式

[0007] 本发明涉及用于低温基板电路中的聚合物厚膜导体组合物。聚合物厚膜导体组合物的层印刷到基板上并在80℃下干燥,以便产生功能性电路。该聚合物厚膜导体组合物表现出相反的固化行为,即,与在130℃下干燥时相比,其导致在80℃下干燥时更低的电阻率。

[0008] 常用于聚合物厚膜电路的基板是聚碳酸酯 (PC)、聚酯 (PET) 等。PET一般是优选的,因为它可以在更高的温度诸如130℃下加工。然而,对于许多应用而言,使用基板诸如聚氯乙烯 (PVC) 和聚偏二氟乙烯 (PVDF) 并且在它们变形之前,其仅能暴露于约80℃的最大温度下。

[0009] 聚合物厚膜 (PTF) 导体组合物包含分散于 (ii) 有机介质中的 (i) 银粉,所述有机介

质包含溶解于由磷酸三乙酯组成的有机溶剂中的聚合物树脂。另外,可添加粉末和印刷助剂以改善组合物。本文中,重量百分比将写作重量%。

[0010] A.导电粉末

[0011] 在一个实施方案中,即用聚合物厚膜导体组合物中的导电粉末为银导体粉末,并且可以包括银金属粉末、银合金金属粉末、银包覆的铜粉、或它们的混合物。如本文所用,“银粉”和“金属粉末”包括前一句中所枚举的所有粉末。可以设想金属粉末的多种粒径和形状。在一个实施方案中,导电银粉可包括任何形状的银颗粒,其包括球形,呈薄片形式(棒、锥、板)以及它们的混合物的颗粒。在一个实施方案中,导电银粉包含选自下列的颗粒:银薄片、银包覆的铜颗粒以及它们的混合物。在一个实施方案中,导电银粉包含呈银薄片形式的颗粒。在另一个实施方案中,导电银粉包含银和银包覆的铜的颗粒的混合物。使用银包覆的铜颗粒导致增加的电阻率但比仅使用银颗粒更低的成本,并且这在某些应用中是有用的。

[0012] 在一个实施方案中,导电粉末的粒度分布可以为1至100微米;在另一个实施方案中为2至10微米。

[0013] 在一个实施方案中,银颗粒的表面积/重量比可以在 $0.1\text{--}1.0\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。

[0014] 此外，已知的是，可以在银导体组合物中添加少量其它金属，以提高导体的性能。此类金属的一些示例包括金、银、镍、铝、铂、钯、钼、钨、钽、锡、铟、镉、钪、硼、钕、钴、钛、钇、锆、镓、硫、锌、硅、镁、钡、铈、锶、铅、铋、导电性碳以及它们的组合，以及厚膜组合物领域中的其它常见金属。一种或多种附加的金属可占总组合物的至多约1.0重量%。如本文所用，银粉涵盖此类附加的金属。

[0015] 在各种实施方案中,银粉以基于组合物的总重量计,30至90重量%、40至80重量%、或58至70重量%存在。

[0016] B.有机介质

[0017] 有机介质由溶于由磷酸三乙酯组成的有机溶剂中的热塑性偏二氟乙烯/六氟丙烯(VF2/HFP)共聚物树脂构成。磷酸三乙酯是即用聚合物厚膜导体组合物的重要组分。将溶剂改为不是磷酸三乙酯的物质将使组合物在80℃干燥之后提供合适的厚膜导体方面失效。通常,所用的溶剂必须增溶树脂。

[0018] 在各种实施方案中,有机介质以基于所述组合物的总重量计,10至70重量%、20至60重量%、或30至42重量%存在。

[0019] 在一个实施方案中,热塑性VF2/HFP树脂占所述有机介质总重量的10-60重量%并且磷酸三乙酯占所述有机介质总重量的40-90重量%。在另一个实施方案中,热塑性VF2/HFP树脂占所述有机介质总重量的20-45重量%并且磷酸三乙酯占所述有机介质总重量的55-80重量%,并且在另一个实施方案中,热塑性VF2/HFP树脂占所述有机介质的总重量的25-35重量%并且磷酸三乙酯占所述有机介质的总重量的65-75重量%。

[0020] 通常通过机械混合,将聚合物树脂加入到有机溶剂中,以形成有机介质。

[0021] 在将银粉分散于有机介质中之后,可将附加的磷酸三乙酯加入聚合物厚膜导体组合物中以调节组合物的粘度。为此目的添加的磷酸三乙酯的量包括在上文所指示的磷酸三乙酯溶剂的量中。

[0022] 附加粉末

[0023] 可以将各种粉末添加至PTF导体组合物中以改善粘附性、改变流变特性以及增加

低剪切粘度,从而提高可印刷性。

[0024] PTF导体组合物的施用

[0025] 通常将PTF导体组合物(也称为“浆料”)沉积到气体和水分不可渗透的基板上,诸如PVDF或PVC。基板也可为由塑性片材与沉积在其上的任选的金属或电介质层的组合构成的复合材料片材。

[0026] 通常通过丝网印刷进行PTF导体组合物的沉积,但可利用其它沉积技术,诸如孔版印刷、注射式滴涂或涂覆技术。在使用丝网印刷的情况下,筛网的目尺寸控制沉积的厚膜的厚度。

[0027] 一般来讲,厚膜组合物包含向组合物赋予适当电功能性质的功能相。功能相包含分散于有机介质中的电功能粉末,所述有机介质充当功能相的载体。一般来讲,焙烧组合物以烧尽有机介质的聚合物和溶剂二者并赋予电功能性质。然而,就聚合物厚膜而言,有机介质的聚合物部分在干燥后作为组合物的整体部分保留。

[0028] 在除去所有溶剂所必需的时间和温度下加工PTF导体组合物。例如,通过在80℃下加热通常5分钟,干燥沉积的厚膜。

[0029] 电路构造

[0030] 仅可暴露于约80℃最大温度的基板诸如聚氯乙烯和聚偏二氟乙烯适用于与即用PTF导体组合物一起使用。按照上述条件,印刷所述PTF导体组合物并使其干燥。可印刷并干燥多个层。

[0031] 用于实施例和比较实验中的底部基板为PET,使得干燥可在80℃和130℃下进行以显示出即用PTF导体组合物的优点。

[0032] 实施例和比较实验

[0033] 实施例1

[0034] 以如下方式制备PTF导体组合物。使用34.31重量%的有机介质并且其通过将32.5重量%的偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物树脂ADS2(Arkema, Inc. King of Prussia, PA)与67.5重量%的磷酸三乙酯(Eastman Chemicals, Kingsport, TN)有机溶剂混合来制备。树脂和磷酸三乙酯的重量百分比基于有机介质的总重量计。树脂的分子量为大约20,000。将该混合物在90℃下加热1-2小时以使所有树脂溶解。添加63.72重量%的具有约5微米平均粒度的片状银粉。最后,添加1.97重量%的磷酸三乙酯以减小浆料的粘度。偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物树脂、有机介质和添加的磷酸三乙酯的重量百分比基于所述PTF导体组合物的总重量计。

[0035] 将该组合物在行星式搅拌器中混合30分钟,然后在三辊研磨机上经受多次通过以提供PTF导体组合物。

[0036] 然后如下制造电路。在5密耳厚的PET基板上,使用PTF导体组合物,以使用280目的不锈钢筛网印刷出系列蛇纹银线的图案。在加压气流箱式炉中,将图案化的线在80℃下干燥5分钟。检查电路并测试电阻率和粘附性。发现优异的电阻率(15mohm/sq/mil)和粘附性(使用ASTM胶带测试不可从基板移除)。结果示于表I中。

[0037] 比较实验A

[0038] 严格地如实施例1中所述制备电路。唯一的区别在于导电图案在130℃下干燥10min。如可在表1中见到的,与在80℃下干燥的那些相比,PTF银组合物的特性在130℃下干

燥时较差。结果示于表I中。

[0039] 比较实验B

[0040] 严格地如实施例1中所述制备电路。唯一的区别在于二元酯代替磷酸三乙酯用作有机溶剂。在130℃下对在80℃下干燥的结果对于PTF导体是典型的(在较高温度下更好的性能)。未见到在80℃下的优异性能。结果示于表I中。

[0041] 比较实验C

[0042] 严格地如实施例1中所述制备电路。唯一的区别是商业银导体浆料, DuPont 5025 (DuPont Co., Wilmington, DE) 用于形成电路。在130℃下对在80℃下干燥的结果对于PTF导体是典型的(在较高温度下更好的性能)。未见到在80℃下的优异性能。结果示于表I中。

[0043] 实施例2

[0044] 严格地如实施例1中所述制备电路, 不同的是在此所用的组合物具有薄片银和包覆银的铜的约50/50共混物 (Ames Corporation; 3 μ m平均粒度)。如表1中可见, 与在80℃下干燥时的相比, PTF银组合物的电阻率在130℃下干燥时较高。发现优异的粘附性。结果示于表I中。

[0045] 表I

	组成	电阻率	电阻率	粘附性 0=最差; 5 =最佳
		(干燥温度, 80℃)	(干燥温度 130℃)	
[0046]	实施例 1	15.5mohm/sq/mil		4
	比较实验 A		40.2mohm/sq/mil	3
	比较实验 B	50mohm/sq/mil	16mohm/sq/mil	4
	比较实验 C	45mohm/sq/mil	13mohm/sq/mil	5
	实施例 2	66mohm/sq/mil	75mohm/sq/mil	5