



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105264614 B

(45)授权公告日 2018.01.16

(21)申请号 201480032685.6

(72)发明人 J·D·萨默斯

(22)申请日 2014.06.06

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105264614 A

代理人 江磊 朱黎明

(43)申请公布日 2016.01.20

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

13/916,759 2013.06.13 US

H01B 1/22(2006.01)

G09D 5/24(2006.01)

H05K 3/12(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.12.08

(56)对比文件

EP 0239901 A2,1987.10.07,

CN 102601363 A,2012.07.25,

US 2013142963 A1,2013.06.06,

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/041196 2014.06.06

审查员 陈兴来

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/050589 EN 2015.04.09

(73)专利权人 E.I.内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

权利要求书2页 说明书13页

### (54)发明名称

聚合物厚膜铜导体组合物的光子烧结

### (57)摘要

本发明提供了使用聚合物厚膜铜导体组合物在电路中形成电导体的方法,所述方法包括使该沉积的厚膜铜导体组合物经受光子烧结。本发明还提供用于降低由聚合物厚膜导体组合物形成的电导体的电阻的方法,所述方法包括使所述电导体经受光子烧结的步骤。本发明还提供包含通过这些方法制成的电导体的装置。本发明还提供聚合物厚膜铜导体组合物。

1. 一种用于在电路中形成电导体的方法,所述方法包括a)-d):

a) 提供基板;

b) 提供包含0.25-5重量%还原剂的聚合物厚膜铜导体组合物,所述聚合物厚膜铜导体组合物还包含(a)-(c):

(a) 40至95重量%铜粉颗粒,所述颗粒具有0.2至10 $\mu\text{m}$ 的平均粒度和在0.2至3.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的表面积/质量比;所述颗粒分散于

(b) 4至35重量%有机介质中,所述有机介质包含

(1) 苯氧基树脂或咪唑啉树脂,其溶于

(2) 有机溶剂中,所述有机溶剂包括二元酸酯、二醇醚、醇或它们的混合物;以及

(c) 0.0至5重量%粘度稳定剂,所述粘度稳定剂包括含羧酸化合物或含磷酸酯化合物;其中所述重量%是基于所述聚合物厚膜铜导体组合物的总重量计的;

c) 将所述聚合物厚膜铜导体组合物施用到所述基板上;以及

d) 使所述聚合物厚膜铜导体组合物经受光子烧结以形成所述电导体。

2. 根据权利要求1所述的方法,所述方法还包括干燥所述聚合物厚膜导体组合物的步骤,其中所述干燥步骤在步骤c)之后但在步骤d)之前进行。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述铜粉颗粒呈薄片形式,所述还原剂选自单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺或丙二酸,并且所述粘度稳定剂选自丙二酸、苹果酸、酒石酸、或二氢磷酸十三烷基酯。

4. 一种电气装置,其包含由包含0.25-5重量%还原剂的聚合物厚膜铜导体组合物形成的电导体,其中所述电导体已经经受光子烧结;

所述聚合物厚膜铜导体组合物还包含:

(a) 40至95重量%铜粉颗粒,所述颗粒具有0.2至10 $\mu\text{m}$ 的平均粒度和在0.2至3.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的表面积/质量比;所述颗粒分散于

(b) 4至35重量%有机介质中,所述有机介质包含

(1) 苯氧基树脂或咪唑啉树脂,其溶于

(2) 有机溶剂中,所述有机溶剂包括二元酸酯、二醇醚、醇或它们的混合物;以及

(c) 0.0至5重量%粘度稳定剂,所述粘度稳定剂包括含羧酸化合物或含磷酸酯化合物;其中所述重量%是基于所述聚合物厚膜铜导体组合物的总重量计的。

5. 根据权利要求4所述的电气装置,其中所述还原剂选自单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺或丙二酸。

6. 根据权利要求4所述的电气装置,其中所述铜粉颗粒呈薄片形式,所述还原剂选自单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺或丙二酸,并且所述粘度稳定剂选自丙二酸、苹果酸或酒石酸。

7. 一种聚合物厚膜铜导体组合物,其包含0.25-5重量%的还原剂以及:

(a) 40至95重量%铜粉颗粒,所述颗粒具有0.2至10 $\mu\text{m}$ 的平均粒度和在0.2至3.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的表面积/质量比;其分散于

(b) 4至35重量%的有机介质中,所述有机介质包含

(1) 苯氧基树脂或咪唑啉树脂,其溶于

(2) 有机溶剂中,所述有机溶剂包括二元酸酯、二醇醚、醇或它们的混合物;以及

(c) 0.0至5重量%粘度稳定剂,所述粘度稳定剂包括含羧酸化合物或含磷酸酯化合物;其中所述重量%是基于所述聚合物厚膜铜导体组合物的总重量计的。

8.根据权利要求7所述的聚合物厚膜铜导体组合物,其中所述铜粉颗粒呈薄片形式,所述还原剂选自单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺或丙二酸,并且所述粘度稳定剂选自丙二酸、苹果酸或酒石酸。

## 聚合物厚膜铜导体组合物的光子烧结

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于许多不同应用中的聚合物厚膜 (PTF) 铜导体组合物的光子固化。在一个实施例中, PTF 铜导体组合物被用作薄膜基板诸如聚酯或 ITO 溅镀玻璃上的丝网印刷导体。PTF 铜导体用作栅电极。该组合物还可用于任何其它需要导电性 (低电阻率) 的应用。

### 背景技术

[0002] 本发明涉及用于电气装置中的聚合物厚膜铜导体组合物。由于银的低电阻率 (<50 毫欧/平方) 和可靠性, PTF 银导体在电子电路中作为选择的导体是十分普遍的。然而, 近年来, 银的价格已增加了三倍至大约超过 \$30/金衡制盎司, 并且因此变得太昂贵而不适合在电路中使用。一直在寻找几乎不减弱电特性但降低成本的银的供选择的替代方案。本发明的目的是提供此类供选择的替代方案。

### 发明内容

[0003] 本发明提供用于在电路中形成电导体的方法, 所述方法包括:

[0004] a) 提供基板;

[0005] b) 提供包含还原剂的聚合物厚膜铜导体组合物;

[0006] c) 将所述聚合物厚膜铜导体组合物施用到所述基板上; 以及

[0007] d) 使所述聚合物厚膜铜导体组合物经受光子烧结以形成所述电导体。

[0008] 在一个实施例中, 所述方法还包括干燥厚膜铜导体组合物的步骤, 其中该步骤在步骤 (c) 之后但在步骤 (d) 之前进行。在除去所有溶剂所必需的时间和温度下加工组合物。干燥之后的光子烧结降低电阻率。

[0009] 在一个实施例中, 所述聚合物厚膜铜导体组合物包含:

[0010] (a) 40 至 95 重量% 具有铜粉的颗粒, 所述颗粒具有 0.2 至 10  $\mu\text{m}$  的平均粒度和在 0.2 至 3.0  $\text{m}^2/\text{g}$  范围内的表面积/质量比; 其分散于

[0011] (b) 4-35 重量% 有机介质中, 所述有机介质包含

[0012] (1) 苯氧基树脂、氨基甲酸酯树脂、酯树脂或咪唑啉树脂, 其溶于

[0013] (2) 有机溶剂中, 所述有机溶剂包括二元酸酯、二醇醚、醇或它们的混合物;

[0014] (c) 0.25 至 5 重量% 还原剂, 所述还原剂包含含羟基化合物; 以及

[0015] (d) 0.0 至 5 重量% 用作稳定剂的表面活性剂;

[0016] 其中所述重量% 是基于所述聚合物厚膜铜导体组合物的总重量计的。

[0017] 本发明还提供电气装置, 所述电气装置包含通过上述方法的任何实施例形成的电导体。

[0018] 本发明还提供用于降低由包含还原剂的聚合物厚膜铜导体组合物形成的电导体的电阻的方法, 所述方法包括使电导体经受光子烧结的步骤。本发明还提供包含此类电导体的电气装置。

### 具体实施方式

[0019] 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,所述有机介质充当功能相的载体。一般来讲,在厚膜技术中,焙烧组合物以烧尽有机物并赋予电功能性质。然而,在聚合物厚膜的情况下,有机物(不是溶剂)在干燥后仍作为组合物的整体部分。如本文所用,“有机物”包括厚膜组合物的聚合物、树脂或粘合剂组分。这些术语可互换使用,并且它们均表示相同事物。

[0020] 在一个实施例中, 聚合物厚膜导体铜组合物为包含分散于有机介质中的铜粉的聚合物厚膜铜导体组合物, 所述有机介质包含聚合物树脂和溶剂。用于聚合物厚膜导体铜组合物的该实施例中的组分在下文中讨论。

[0021] 聚合物厚膜铜导体组合物

[0022] A.铜导体粉末

[0023] 聚合物厚膜铜导体组合物中的电功能粉是铜导体粉末。

[0024] 铜粉的粒径和形状尤其重要,并且必须是对应用方法适当的。在一个实施例中,颗粒为球形形状。在另一个实施例中,颗粒为薄片形式。在一个实施例中,颗粒为不规则形状。铜颗粒的粒度分布对于本发明的效果而言也是关键的。作为实际情况,粒度在1至100 $\mu\text{m}$ 的范围内。在一个实施例中,平均粒度为0.2至10 $\mu\text{m}$ 。此外,铜颗粒的表面积/质量比在0.2至3.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。在另一个实施例中,铜颗粒具有薄片形式。

[0025] 聚合物厚膜铜导体组合物包含40至95重量%铜粉,其中所述重量%是基于所述聚合物厚膜铜导体组合物的总重量计的。

[0026] 此外,已知可将少量的一种或多种其它金属加入铜导体组合物中以改善导体的特性。此类金属的一些示例包括金、银、镍、铝、铂、钯、钼、钨、钽、锡、铟、镧、钇、钕、钴、钛、钪、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组合物总体重量的至多约1.0%。

[0027] B.有机介质

[0028] 通常通过机械混合使铜粉与有机介质(载体)混合,以形成具有适于印刷的稠度和流变特性的糊状组合物(称为“浆料”)。有机介质必须为使固体能够以适当的稳定性程度在其中分散的物质。有机介质的流变性必须能赋予组合物良好的应用性质。此类特性包括:具有适当的稳定性程度的固体分散、良好的组合物施涂、适当的粘度、触变性、基板与固体适当的可润湿性、良好的干燥速率、以及足以经受粗糙处理的干燥薄膜强度。

[0029] 有机介质包括聚合物在一种或多种有机溶剂中的溶液。在一个实施例中,所用的聚合物树脂为通过使双酚A与表氯醇诸如 **PKHH**<sup>®</sup> (InChem Corp., Rock Hill, SC) 聚合而制得的苯氧基树脂、聚氨酯树脂、或聚酯树脂诸如 **Vitel**<sup>®</sup> 2200B (Bostic Limited, Stafford, UK), 其允许铜粉的高重量负载, 并因此有助于实现对基板的良好粘附和低电阻率(高电导率)两者, 所述对基板的良好粘附和低电阻率为电路中导体的两种重要特性。以商品名 **Aquazol**<sup>®</sup> 出售的聚(2-乙基-2-噁唑啉)是用作聚合物粘合剂的附加候选。任选地, 还可作为微量组分掺入弹性体诸如乙烯丙烯酸弹性体 **Vamac**<sup>®</sup> (DuPont Co., Wilmington, DE) 以制备橡胶增韧粘合剂, 其向固化的导体迹线赋予改善的耐挠曲性或抗皱性。如果使

用,则这种弹性体组分可以基于浆料中聚合物粘合剂的总重量计约5至50重量%范围内的量掺入。

[0030] 多种惰性液体可用作有机介质中的溶剂。存在于厚膜组合物中的最广泛使用的溶剂为乙酸乙酯和萘烯,诸如 $\alpha$ -萘品醇或 $\beta$ -萘品醇或它们与其它溶剂的混合物,诸如煤油、邻苯二甲酸二丁酯、丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯、己二醇和高沸点醇以及醇酯。此外,在载体中可包含挥发性液体以促进载体在施用在基板上之后快速硬化。在本发明的许多实施例中,可以使用溶剂诸如二醇醚、酮、酯和相似沸点(在180℃至250℃范围内)的其它溶剂、以及它们的混合物。在一个实施例中,有机介质包含二元酸酯DBE-3 (DuPont Co., Wilmington, DE)。配制这些溶剂和其他溶剂的各种组合,以达到所需的粘度和挥发性要求。

[0031] 聚合物厚膜铜导体组合物包含4至35重量%有机介质,其中所述重量%是基于聚合物厚膜铜导体组合物的总重量计的。

#### [0032] C. 还原剂

[0033] 铜粉将一般具有外部氧化层,所述外部氧化层由氧化铜、氧化亚铜、氢氧化铜、或这些氧化物中的两种或更多种物质的混合物组成。氧化层为绝缘体并且可因此抑制铜粉作为导体的性能。因此,印刷迹线的电阻率可以不可取地高。因此,浆料组合物包含能够在光子烧结过程期间将氧化铜层还原成铜金属的有机化合物。适用于该还原的有机化合物包括羧酸或含羟基化合物。在一个实施例中,还原剂选自三乙醇胺、二乙醇胺、单乙醇胺和丙二酸。

[0034] 聚合物厚膜铜导体组合物包含0.25至5重量%含羟基化合物,其中所述重量%是基于聚合物厚膜铜导体组合物的总重量计的。

#### [0035] D. 稳定剂

[0036] 丙二酸还具有增强厚膜铜导体浆料组合物的粘度稳定性的附加有益效果。其它相似的化合物包括苹果酸和酒石酸。另外,添加剂诸如二氢磷酸十三烷基酯 (Akzo Chemicals) 也可用于实现较高分散稳定性。

[0037] 聚合物厚膜铜导体组合物包含0至5重量%含羧酸化合物或含磷酸酯化合物,其中所述重量%是基于所述聚合物厚膜铜导体组合物的总重量计的。在一个实施例中,聚合物厚膜铜导体组合物包含0.5至5重量%含羧酸化合物,其中所述重量%是基于所述聚合物厚膜铜导体组合物的总重量计的。

#### [0038] 厚膜的施用

[0039] 通常将聚合物厚膜铜导体组合物或“浆料”沉积在基本上对气体和水分不可渗透的基板上,例如ITO溅镀玻璃。基板也可作为柔性材料片材。示例是不可渗透性塑料,诸如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组成的复合材料。基板必须诸如为承受140℃的加工温度的那些。在一个实施例中,基板可因为具有金属化铜浆的积聚层。

[0040] 优选地通过丝网印刷进行聚合物厚膜铜组合物的沉积,但也可以使用其它沉积技术,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,筛网的目尺寸可控制沉积的厚膜的厚度。

#### [0041] 光子烧结

[0042] 光子烧结使用光照来提供高温烧结。闪光灯通常用于提供光源并以短时间的高功率和范围为几赫兹至几十赫兹的工作周期进行操作。光子烧结步骤是短暂的,通常小于1分

钟。光子烧结也可称为光子固化。光子烧结设备的商业制造商的示例包括NovaCentrix Corp. (Austin, TX) 和Xenon Corp. (Wilmington, MA)。

[0043] 沉积的厚膜导体组合物的光子烧结提供具有低电阻率的导体。

[0044] 在一个实施例中,在光子烧结之前,通过暴露于低温下的热(通常在80℃下持续5分钟)来干燥沉积的厚膜导体组合物。在另一个实施例中,在光子烧结之前不干燥沉积的厚膜导体组合物。

[0045] 将通过给出实际示例对本发明进行更为详细的讨论。然而,本发明的范围并不以任何方式受到这些实际示例的限制。

[0046] 实例和比较实验

[0047] 实例1

[0048] 使用具有4μm的平均粒度的铜片(CI-4000F, Ames Goldsmith Corp., South Glen Falls, NY)制备PTF铜导体组合物。有机介质通过将具有约20,000的数均分子量的苯氧基树脂(得自InChem Corp.的PKHH<sup>®</sup>树脂)溶于溶剂中来制备,所述溶剂为DBE-3二元酸酯(DuPont, Wilmington, DE)和Dowanol<sup>®</sup> DPM二丙二醇甲醚(Dow Chemical Co., Midland, MI)的50/50共混物。有机介质包含20重量%树脂和80重量%溶剂,其中所述重量%是基于所述有机介质的总重量计的。然后将铜粉分散于有机介质中。

[0049] PTF铜导体组合物的组分为:

|        |          |                          |
|--------|----------|--------------------------|
| [0050] | 74.1 重量% | 铜片粉                      |
|        | 18.5 重量% | 有机介质                     |
|        | 1.8 重量%  | 三乙醇胺                     |
|        | 5.6 重量%  | Dowanol <sup>®</sup> DPM |

[0051] 其中所述重量%是基于所述组合物的总重量计的。

[0052] 将组分在Thinky型混合器中混合并搅拌3分钟。组合物用于在Melinex<sup>®</sup> ST-505聚酯膜(DuPont Teijin Films, Chester, VA)上丝网印刷600平方蛇形图案。用325目的不锈钢筛网印刷多种图案,并且铜浆在强制对流烘箱中在80℃下干燥5分钟。然后线性电阻被测量为大于两兆欧。

[0053] 然后使干燥的蛇形图案经受光子烧结。采用由NovaCentrix (Austin, TX) 制造的PulseForge 3200烧结单元。所述单元以基本模式操作。所述方法设置如下:脉冲电压:260V,脉冲长度:800μsec,重叠因子:3,网速:25FPM。加工之后,测量的线性电阻为30Ω。在600平方图案内的平均导体厚度使用轮廓曲线仪测定为5.1μm。因此,电阻率计算为10.2mΩ/□/mil。

[0054] 烧结的导体的划十字粘合性根据程序ASTM D3359来测量。在Melinex ST-505上印刷方形样品并使用上文概述的相同条件烧结。对聚酯基板的粘合性被评级为五。

[0055] 然后通过丝网印刷包含溶解的树脂的有机溶液并在140℃下干燥10分钟,用聚酯包封物包封一些加工迹线,其它加工迹线用含氟聚合物包封物包封。该包封过程不显著改变导体迹线的电阻率。然后通过使其经受180℃折痕测试来测试包封的蛇形物以及未包封的蛇形物的耐久性。将2kg圆形砝码在折叠的蛇形物上缓慢滚动以在导体迹线中产生硬折痕,测量这种处理之前和之后的电阻率。未包封的样品、聚酯涂覆的样品和含氟聚合物涂覆

的样品的平均电阻率分别增加149%、98%和81%。不存在失效。

[0056] 还使包封和未包封的经烧结导体迹线经受耐挠曲测试以评价总体耐久性。将样品围绕0.25英寸心轴挠曲180度。挠曲测试样品使得导电迹线处于拉伸和压缩下。将样品测试1000次循环(一次循环等于一次压缩挠曲和一次拉伸挠曲)。未包封样品、聚酯包封的样品和含氟聚合物包封的样品由于该处理的电阻率的平均变化分别为78%、34%和31%。不存在失效。

#### [0057] 实例2

[0058] 使用具有4 $\mu$ m平均粒度的铜片(CI-4000F, Ames Goldsmith Corp, South Glen Falls, NY)制备PTF铜导体组合物。有机介质通过将聚氨酯树脂溶于DBE-3二元酸酯(DuPont, Wilmington, DE)的溶剂中来制备。有机介质包含20重量%树脂和80重量%溶剂,其中所述重量%是基于所述有机介质的总重量计的。然后将铜粉分散于有机介质中。

[0059] PTF铜导体组合物的组分为:

|        |          |       |
|--------|----------|-------|
|        | 74.1 重量% | 铜片粉   |
| [0060] | 18.5 重量% | 有机介质  |
|        | 2.0 重量%  | 三乙醇胺  |
|        | 5.4 重量%  | DBE-3 |

[0061] 其中所述重量%是基于所述组合物的总重量计的。

[0062] 将组分在Thinky型混合器中混合并搅拌3分钟。组合物用于在Melinex<sup>®</sup> ST-505聚酯膜(DuPont Teijin Films, Chester, VA)上丝网印刷600平方蛇形图案。用325目的不锈钢筛网印刷多种图案,并且铜浆在强制对流烘箱中在80℃下干燥5分钟。然后线性电阻被测量为大于两兆欧。

[0063] 然后使干燥的蛇形图案经受光子烧结。采用由NovaCentrix (Austin, TX)制造的PulseForge 3200烧结单元。所述单元以基本模式操作。所述方法设置如下:脉冲电压:260V,脉冲长度:800 $\mu$ sec,重叠因子:4,网速:25FPM。加工之后,测量的线性电阻为133 $\Omega$ 。在600平方图案内的平均导体厚度使用轮廓曲线仪测定为8.5 $\mu$ m。因此,电阻率计算为75.4m $\Omega$ /□/mil。

[0064] 烧结的导体的划十字粘合性根据程序ASTM D3359来测量。在Melinex ST-505上印刷方形样品并使用上文概述的相同条件烧结。对聚酯基板的粘合性被评级为四。

[0065] 然后通过丝网印刷包含溶解的树脂的有机溶液并在140℃下干燥10分钟,用聚酯包封物包封一些加工迹线,其它加工迹线用含氟聚合物包封物包封。该包封过程不显著改变导体迹线的电阻率。然后通过对其进行180℃折痕测试来测试包封的蛇形物以及未包封的蛇形物的耐久性。将2kg圆形砝码在折叠的蛇形物上缓慢滚动以在导体迹线中产生硬折痕,测量这种处理之前和之后的电阻率。未包封的样品、聚酯涂覆的样品和含氟聚合物涂覆的样品的平均电阻率分别增加182%、142%和135%。不存在失效。

[0066] 还使包封和未包封的经烧结导体迹线经受耐挠曲测试以评价总体耐久性。将样品围绕0.25英寸心轴挠曲180度。挠曲测试样品使得导电迹线处于拉伸和压缩下。将样品测试1000次循环(一次循环等于一次压缩挠曲和一次拉伸挠曲)。未包封样品、聚酯包封的样品和含氟聚合物包封的样品由于该处理的电阻率的平均变化分别为64%、28%和41%。不存在失效。

[0067] 实例3

[0068] 使用具有1.5 $\mu\text{m}$ 的平均粒度的铜粉CU-HWQ-1.5 (Fukuda Metal, Kyoto Japan) 制备 PTF铜导体组合物。有机介质通过将具有约20,000的数均分子量的苯氧基树脂 (得自 InChem Corp. 的 PKHH<sup>®</sup> 树脂) 溶于

[0069] Dowanol<sup>®</sup> DPM双丙二醇甲醚 (Dow Chemical Co., Midland, MI) 的溶剂中来制备。有机介质包含20重量%树脂和80重量%溶剂, 其中所述重量%是基于所述有机介质的总重量计的。然后将铜粉分散于有机介质中。

[0070] PTF铜导体组合物的组分为:

|        |          |                          |
|--------|----------|--------------------------|
|        | 74.1 重量% | 铜粉                       |
| [0071] | 18.5 重量% | 有机介质                     |
|        | 3.7 重量%  | 三乙醇胺                     |
|        | 3.7 重量%  | Dowanol <sup>®</sup> DPM |

[0072] 其中所述重量%是基于所述组合物的总重量计的。

[0073] 将成分混合并且将组合物在Thinky型混合器中搅拌3分钟。组合物用于在 Melinex<sup>®</sup> ST-505聚酯膜上丝网印刷600平方蛇形图案。用325目的不锈钢筛网印刷多种图案, 并且铜浆在强制对流烘箱中在80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥5分钟。然后线性电阻被测量为大于两兆欧。

[0074] 将组分在Thinky型混合器中混合并搅拌3分钟。组合物用于在 Melinex<sup>®</sup> ST-505 聚酯膜 (DuPont Teijin Films, Chester, VA) 上丝网印刷600平方蛇形图案。用325目的不锈钢筛网印刷多种图案, 并且铜浆在强制对流烘箱中在80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥5分钟。然后线性电阻被测量为大于两兆欧。

[0075] 然后使干燥的蛇形图案经受光子烧结。采用由NovaCentrix (Austin, TX) 制造的 PulseForge 3200烧结单元。所述单元以基本模式操作。所述方法设置如下: 脉冲电压: 260V, 脉冲长度: 800 $\mu\text{sec}$ , 重叠因子: 3, 网速: 25FPM。加工之后, 测量的线性电阻为66 $\Omega$ 。在600平方图案内的平均导体厚度使用轮廓曲线仪测定为5.5 $\mu\text{m}$ 。因此, 电阻率计算为24.5m $\Omega/\square/\text{mil}$ 。

[0076] 印刷的蛇形图案还在湿的原样印刷状态下进行光子烧结。所述方法设置如下: 脉冲电压: 260V, 脉冲长度: 800 $\mu\text{sec}$ , 重叠因子: 3, 网速: 25FPM。加工之后, 测量的线性电阻为70 $\Omega$ 。在600平方图案内的平均导体厚度使用轮廓曲线仪测定为5.4 $\mu\text{m}$ 。因此, 电阻率计算为25.2m $\Omega/\square/\text{mil}$ 。

[0077] 烧结的导体的划十字粘合性根据程序ASTM D3359来测量。在Melinex ST-505上印刷方形样品并使用上文概述的相同条件烧结。对聚酯基板的粘合性被评级为五。

[0078] 然后通过丝网印刷包含溶解的树脂的有机溶液并在140 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥10分钟, 用聚酯包封物包封一些加工迹线, 其它加工迹线用含氟聚合物包封物包封。该包封过程不显著改变导体迹线的电阻率。然后通过对其进行180 $^{\circ}\text{C}$ 折痕测试来测试包封的蛇形物以及未包封的蛇形物的耐久性。将2kg圆形砝码在折叠的蛇形物上缓慢滚动以在导体迹线中产生硬折痕, 测量这种处理之前和之后的电阻率。未包封的样品、聚酯涂覆的样品和含氟聚合物涂覆的样品的平均电阻率分别增加203%、134%和107%。不存在失效。

[0079] 还使包封和未包封的经烧结导体迹线经受耐挠曲测试以评价总体耐久性。将样品

围绕0.25英寸心轴挠曲180度。挠曲测试样品使得导电迹线处于拉伸和压缩下。将样品测试1000次循环(一次循环等于一次压缩挠曲和一次拉伸挠曲)。未包封样品、聚酯包封的样品和含氟聚合物包封的样品由于该处理的电阻率的平均变化分别为92%、63%和58%。不存在失效。

[0080] 实例4

[0081] 使用具有6 $\mu$ m平均粒度的铜片(CI-6000F, Ames Goldsmith Corp, South Glen Falls, NY)制备PTF铜导体组合物。有机介质通过将具有约20,000数均分子量的苯氧基树脂(得自InChem Corp.的PKHH<sup>®</sup>树脂)溶于

[0082] Dowanol<sup>®</sup> DPM双丙二醇甲醚(Dow Chemical Co., Midland, MI)的溶剂中来制备。有机介质包含20重量%树脂和80重量%溶剂,其中所述重量%是基于所述有机介质的总重量计的。然后将铜粉分散于有机介质中。

[0083] PTF铜导体组合物的组分为:

|        |          |                          |
|--------|----------|--------------------------|
|        | 74.1 重量% | 铜片粉(Ames)                |
| [0084] | 18.5 重量% | 有机介质(20%树脂/80%溶剂)        |
|        | 1.8 重量%  | 三乙醇胺                     |
|        | 5.6 重量%  | Dowanol <sup>®</sup> DPM |

[0085] 其中所述重量%是基于所述组合物的总重量计的。

[0086] 将组分在Thinky型混合器中混合并搅拌3分钟。组合物用于在Melinex<sup>®</sup> ST-505聚酯膜(DuPont Teijin Films, Chester, VA)上丝网印刷600平方蛇形图案。用325目的不锈钢筛网印刷多种图案,并且铜浆在强制对流烘箱中在80℃下干燥5分钟。然后线性电阻被测量为大于两兆欧。

[0087] 然后使干燥的蛇形图案经受光子烧结。采用由NovaCentrix(Austin, TX)制造的PulseForge 3200烧结单元。所述单元以基本模式操作。所述方法设置如下:脉冲电压:260V,脉冲长度:800 $\mu$ sec,重叠因子:3,网速:25FPM。加工之后,测量的线性电阻为46 $\Omega$ 。在600平方图案内的平均导体厚度使用轮廓曲线仪测定为4.9 $\mu$ m。因此,电阻率计算为15m $\Omega$ /□/mil。

[0088] 烧结的导体的划十字粘合性根据程序ASTM D3359来测量。在Melinex ST-505上印刷方形样品并使用上文概述的相同条件烧结。对聚酯基板的粘合性被评级为五。

[0089] 然后通过丝网印刷包含溶解的树脂的有机溶液并在140℃下干燥10分钟,用聚酯包封物包封一些加工迹线,其它加工迹线用含氟聚合物包封物包封。该包封过程不显著改变导体迹线的电阻率。然后通过对其进行180℃折痕测试来测试包封的蛇形物以及未包封的蛇形物的耐久性。将2kg圆形砝码在折叠的蛇形物上缓慢滚动以在导体迹线中产生硬折痕,测量这种处理之前和之后的电阻率。未包封的样品、聚酯涂覆的样品和含氟聚合物涂覆的样品的平均电阻率分别增加152%、106%和90%。不存在失效。

[0090] 还使包封和未包封的经烧结导体迹线经受耐挠曲测试以评价总体耐久性。将样品围绕0.25英寸心轴挠曲180度。挠曲测试样品使得导电迹线处于拉伸和压缩下。将样品测试1000次循环(一次循环等于一次压缩挠曲和一次拉伸挠曲)。未包封样品、聚酯包封的样品和含氟聚合物包封的样品由于该处理的电阻率的平均变化分别为71%、37%和46%。不存

在失效。

[0091] 实例5

[0092] PTF铜导体组合物使用具有4 $\mu$ m的平均粒度的铜片(CI-4000F, Ames Goldsmith Corp., South Glen Falls, NY)制备。有机介质通过将具有约20,000数均分子量的苯氧基树脂(得自InChem Corp.的PKHH<sup>®</sup>树脂)溶于Dowanol<sup>®</sup> DPM二丙二醇甲醚(Dow Chemical Co., Midland, MI)中来制备。有机介质包含20重量%树脂和80重量%溶剂,其中所述重量%是基于所述有机介质的总重量计的。然后将铜粉分散于有机介质中。

[0093] PTF铜导体组合物的组分为:

|        |          |                          |
|--------|----------|--------------------------|
|        | 75.2 重量% | 铜片粉                      |
|        | 15.6 重量% | 有机介质                     |
| [0094] | 1.9 重量%  | 三乙醇胺                     |
|        | 0.94 重量% | 二氢磷酸十三烷基酯                |
|        | 6.3 重量%  | Dowanol <sup>®</sup> DPM |

[0095] 其中所述重量%是基于所述组合物的总重量计的。

[0096] 将组分在Thinky型混合器中混合并搅拌3分钟。组合物用于在Melinex<sup>®</sup> ST-505聚酯膜(DuPont Teijin Films, Chester, VA)上丝网印刷600平方蛇形图案。用325目的不锈钢筛网印刷多种图案,并且铜浆在强制对流烘箱中在80℃下干燥5分钟。然后线性电阻被测量为约500Kohm。

[0097] 然后使干燥的蛇形图案经受光子烧结。采用由NovaCentrix (Austin, TX) 制造的PulseForge 3200烧结单元。所述单元以基本模式操作。所述方法设置如下:脉冲电压:220V,脉冲长度:1700 $\mu$ sec,重叠因子:2,网速:25FPM。加工之后,测量的线性电阻为45 $\Omega$ 。在600平方图案内的平均导体厚度使用轮廓曲线仪测定为6.2 $\mu$ m。因此,电阻率计算为18.6m $\Omega$ /□/mil。

[0098] 烧结的导体的划十字粘合性根据程序ASTM D3359来测量。在Melinex ST-505上印刷方形样品并使用上文概述的相同条件烧结。对聚酯基板的粘合性被评级为五。

[0099] 在样品在环境条件下老化、在85/85条件下老化,和在对流烘箱中80℃老化时测量加工样品的电阻率。在500小时老化时间之后,观察到平均电阻率变化分别为2.3%、15.4%和13.1%。样品未包封。通过使用圆柱形2kg砝码引入硬折痕来测量加工过的导体迹线的耐挠性。经受该处理的样品的电阻率的平均增加为42%。还通过将蛇形图案围绕0.25英寸心轴重复弯曲180度角将样品暴露于耐挠曲性测试。在1000次循环(2000次挠曲)之后观察到平均电阻率增加为86%。

[0100] 实例6

[0101] 使用具有4 $\mu$ m平均粒度的铜片(CI-4000F, Ames Goldsmith Corp, South Glen Falls, NY)制备PTF铜导体组合物。有机介质通过将具有约500,000数均分子量的聚(2-乙基-2-噁唑啉)(Aquazol<sup>®</sup>-500树脂)溶于萘品醇中来制备。

[0102] 有机介质包含20重量%树脂和80重量%溶剂,其中所述重量%是基于所述有机介质的总重量计的。然后将铜粉分散于有机介质中。

[0103] PTF铜导体组合物的组分为:

|        |          |           |
|--------|----------|-----------|
|        | 70.3 重量% | 铜片粉       |
|        | 14.6 重量% | 有机介质      |
| [0104] | 1.5 重量%  | 三乙醇胺      |
|        | 0.5 重量%  | 二氢磷酸十三烷基酯 |
|        | 13.2%重量% | 萘品醇       |

[0105] 其中所述重量%是基于所述组合物的总重量计的。

[0106] 将组分在Thinky型混合器中混合并搅拌3分钟。组合物用于在 Melinex<sup>®</sup> ST-505 聚酯膜 (DuPont Teijin Films, Chester, VA) 上丝网印刷600平方蛇形图案。用325目的不锈钢筛网印刷多种图案,并且铜浆在强制对流烘箱中在80℃下干燥5分钟。然后线性电阻被测量为约600Kohm。

[0107] 然后使干燥的蛇形图案经受光子烧结。采用由NovaCentrix (Austin, TX) 制造的 PulseForge 3200烧结单元。所述单元以基本模式操作。所述方法设置如下:脉冲电压:220V,脉冲长度:1600μsec,重叠因子:2,网速:25FPM加工之后,测量的线性电阻为52Ω。在600平方图案内的平均导体厚度使用轮廓曲线仪测定为5.2μm。因此,电阻率计算为18.0mΩ/□/mil。

[0108] 烧结的导体的划十字粘合性根据程序ASTM D3359来测量。在Melinex ST-505上印刷方形样品并使用上文概述的相同条件烧结。对聚酯基板的粘合性被评级为四。

[0109] 在样品在环境条件下老化、85/85条件下老化,和在对流烘箱中80℃老化时测量加工样品的电阻率。在500小时老化时间之后,观察到平均电阻率变化分别为2.8%、23.4%和12.1%。样品未包封。通过使用圆柱形2kg砝码引入硬折痕来测量加工过的导体迹线的耐皱性。经受该处理的样品的电阻率的平均增加为22%。还通过将蛇形图案围绕0.25英寸心轴重复弯曲180度角将样品暴露于耐挠曲性测试。在1000次循环(2000次挠曲)之后观察到平均电阻率增加为67%。

#### [0110] 实例7

[0111] PTF铜导体组合物使用具有1.0μm的平均粒度的铜片 (CI-1000F, Ames Goldsmith Corp., South Glen Falls, NY) 制备。有机介质通过将具有约20,000数均分子量的苯氧基树脂 (得自InChem Corp.的 PKHH<sup>®</sup>树脂) 溶于 Dowanol<sup>®</sup> DPM二丙二醇甲醚 (Dow Chemical Co., Midland, MI) 中来制备。有机介质包含20重量%树脂和80重量%溶剂,其中所述重量%是基于所述有机介质的总重量计的。然后将铜粉分散于有机介质中。

[0112] PTF铜导体组合物的组分为:

|        |          |                          |
|--------|----------|--------------------------|
|        | 70.8 重量% | 铜片粉                      |
|        | 14.7 重量% | 有机介质                     |
| [0113] | 1.8 重量%  | 三乙醇胺                     |
|        | 0.9 重量%  | 二氢磷酸十三烷基酯                |
|        | 11.8 重量% | Dowanol <sup>®</sup> DPM |

[0114] 其中所述重量%是基于所述组合物的总重量计的。

[0115] 将组分在Thinky型混合器中混合并搅拌3分钟。组合物被用于在 Melinex<sup>®</sup> ST-505 聚酯膜 (DuPont Teijin Films, Chester, VA) 上丝网印刷600平方蛇形图案。用325目的

不锈钢筛网印刷多种图案,并且铜浆在强制对流烘箱中在80℃下干燥5分钟。然后线性电阻被测量为约1.2Mohm。

[0116] 然后使干燥的蛇形图案经受光子烧结。采用由NovaCentrix (Austin, TX) 制造的PulseForge 3200烧结单元。所述单元以基本模式操作。所述方法设置如下:脉冲电压:200V,脉冲长度:1400μsec,重叠因子:3,网速:25FPM。加工之后,测量的线性电阻为39 Ω。在600平方图案内的平均导体厚度使用轮廓曲线仪测定为7.3μm。因此,电阻率计算为18.9m Ω/□/mil。

[0117] 烧结的导体的划十字粘合性根据程序ASTM D3359来测量。在Melinex ST-505上印刷方形样品并使用上文概述的相同条件烧结。对聚酯基板的粘合性被评级为四。

[0118] 在样品在环境条件下老化、在85/85条件下老化,和在对流烘箱中80℃老化时测量加工样品的电阻率。在500小时老化时间之后,观察到平均电阻率变化分别为1.8%、10.4%和8.2%。样品未包封。通过使用圆柱形2kg砝码引入硬折痕来测量加工过的导体迹线的耐挠性。经受该处理的样品的电阻率的平均增加为36%。还通过将蛇形图案围绕0.25英寸心轴重复弯曲180度角将样品暴露于耐挠曲性测试。在1000次循环(2000次挠曲)之后观察到平均电阻率增加为28%。

[0119] 实例8

[0120] 使用分别具有4μm和1μm平均粒度的两种铜片粉(CI-4000F和CI-1000F, Ames Goldsmith Corp, South Glen Falls, NY) 制备PTF铜导体组合物。通过将具有约20,000数均分子量的苯氧基树脂(得自InChem Corp.的PKHH<sup>®</sup>树脂)溶于Dowanol<sup>®</sup> DPM二丙二醇甲醚(Dow Chemical Co., Midland, MI)中来制备有机介质。有机介质包含20重量%树脂和80重量%溶剂,其中所述重量%是基于所述有机介质的总重量计的。然后将铜粉分散于有机介质中。

[0121] PTF铜导体组合物的组分为:

|        |          |                          |
|--------|----------|--------------------------|
|        | 55.5 重量% | CI-1000F Cu 粉            |
|        | 18.6 重量% | CI-4000F Cu 粉            |
| [0122] | 18.5 重量% | 有机介质                     |
|        | 0.7 重量%  | 三乙醇胺                     |
|        | 6.7 重量%  | Dowanol <sup>®</sup> DPM |

[0123] 其中所述重量%是基于所述组合物的总重量计的。

[0124] 将组分在Thinky型混合器中混合并搅拌3分钟。组合物用于在Melinex<sup>®</sup> ST-505聚酯膜(DuPont Teijin Films, Chester, VA)上丝网印刷600平方蛇形图案。用325目的不锈钢筛网印刷多种图案,并且铜浆在强制对流烘箱中在80℃下干燥5分钟。然后线性电阻被测量为大于两兆欧。

[0125] 然后使干燥的蛇形图案经受光子烧结。采用由NovaCentrix (Austin, TX) 制造的PulseForge 3200烧结单元。所述单元以基本模式操作。所述方法设置如下:脉冲电压:240V,脉冲长度:1000μsec,重叠因子:3,网速:25FPM。加工之后,测量的线性电阻为42 Ω。在600平方图案内的平均导体厚度使用轮廓曲线仪测定为6.8μm。因此,电阻率计算为19.0m Ω/□/mil。

[0126] 烧结的导体的划十字粘合性根据程序ASTM D3359来测量。在Melinex ST-505上印

刷方形样品并使用上文概述的相同条件烧结。对聚酯基板的粘合性被评级为四。

[0127] 比较实验A

[0128] 使用相同的组分但不添加三乙醇胺还原剂制备类似于上文实例3中所述的PTF铜导体组合物。

[0129] PTF铜导体组合物的组分为：

[0130] 76.9% 铜粉

[0131] 19.3% 有机介质 (20%树脂/80%溶剂)

[0132] 3.8% Dowanol<sup>®</sup>DPM

[0133] 其中所述重量%是基于所述组合物的总重量计的。

[0134] 将组分在Thinky型混合器中混合并搅拌3分钟。组合物用于在 Melinex<sup>®</sup> ST-505 聚酯膜 (DuPont Teijin Films, Chester, VA) 上丝网印刷600平方蛇形图案。用325目的不锈钢筛网印刷多种图案,并且铜浆在强制对流烘箱中在80℃下干燥5分钟。然后线性电阻被测量为大于两兆欧。

[0135] 然后使干燥的蛇形图案经受光子烧结。采用由NovaCentrix (Austin, TX) 制造的 PulseForge 3200烧结单元。所述单元以基本模式操作。所述方法设置如下:脉冲电压:260V,脉冲长度:800μsec,重叠因子:3,网速:25FPM。加工之后,测量的线性电阻大于一兆欧。

[0136] 印刷的蛇形图案还在湿的原样印刷状态下进行光子烧结。所述方法设置如下:脉冲电压:260V,脉冲长度:800μsec,重叠因子:3,网速:25FPM。加工之后,测量的线性电阻大于1兆欧。

[0137] 比较实验B

[0138] 使用具有50nm平均粒度的氧化铜 (Aldrich) 制备可丝网印刷的PTF氧化铜组合物。通过将具有约350,000重均分子量的聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP K90树脂, Aldrich) 溶于水中制备水性介质。所述介质包含20重量%树脂和80重量%水,其中所述重量%是基于所述水性介质的总重量计的。然后将氧化铜粉分散于水性介质中。

[0139] PTF氧化铜组合物的组分为：

|        |          |          |
|--------|----------|----------|
| [0140] | 65.5 重量% | 氧化铜粉     |
|        | 4.0 重量%  | 聚乙烯基吡咯烷酮 |
|        | 16.0 重量% | 水        |
|        | 3.0 重量%  | 三乙醇胺     |
|        | 10.0 重量% | 乙二醇      |
|        | 1.5 重量%  | tergitol |

[0141] 其中所述重量%是基于所述组合物的总重量计的。

[0142] 将组分在Thinky型混合器中混合并搅拌3分钟。组合物用于在 Melinex<sup>®</sup> ST-505 聚酯膜 (DuPont Teijin Films, Chester, VA) 上丝网印刷600平方蛇形图案。用325目的不锈钢筛网印刷多种图案,并且铜浆在强制对流烘箱中在80℃下干燥10分钟。然后线性电阻被测量为大于两兆欧。

[0143] 然后使干燥的蛇形图案经受光子烧结。采用由NovaCentrix (Austin, TX) 制造的

PulseForge 3200烧结单元。所述单元以基本模式操作。所述方法设置如下：脉冲电压：200V，脉冲长度：2000 $\mu$ sec，重叠因子：3，网速：25FPM。加工之后，测量的线性电阻为110 $\Omega$ 。在600平方图案内的平均导体厚度使用轮廓曲线仪测定为7.1 $\mu$ m。因此，电阻率计算为52m $\Omega$ /□/mil。烧结之后，导体在正面上具有铜的外观，但透过聚酯膜观察时在背面上的迹线外观仍然是黑色，这指示未还原的氧化铜的存在。试图通过改变制剂和加工条件来实现氧化铜的完全还原是不成功的。从印刷迹线的表面更剧烈的烧结烧蚀的材料，但不实现氧化铜的完全还原。

[0144] 烧结的导体的划十字粘合性根据程序ASTM D3359来测量。在Melinex ST-505上印刷方形样品并使用上文概述的相同条件烧结。对聚酯基板的粘合性被评级为一。观察到粘合剂和内聚破坏的组合。

[0145] 然后通过丝网印刷包含溶解的树脂的有机溶液并在140 $^{\circ}$ C下干燥10分钟，用聚酯包封物包封一些加工迹线，其它加工迹线用含氟聚合物包封物包封。然后通过对其进行180 $^{\circ}$ C折痕测试来测试包封的蛇形物以及未包封的蛇形物的耐久性。将2kg圆形砝码在折叠的蛇形物上缓慢滚动以在导体迹线中产生硬折痕，测量这种处理之前和之后的电阻率。三组样品在折痕测试之后无法产生可测量的线性电阻。

[0146] 还使包封和未包封的经烧结导体迹线经受耐挠曲测试以评价总体耐久性。将样品围绕0.25英寸心轴挠曲180度。挠曲测试样品使得导电迹线处于拉伸和压缩下。将样品测试至多1000次循环（一次循环等于一次压缩挠曲和一次拉伸挠曲）。三组样品在50次挠曲循环之后无法产生可测量的线性电阻。

[0147] 比较实验C

[0148] 使用Mitsui铜粉制备PTF铜导体组合物。将以下成分混合以制备低粘度浆料：

|        |          |               |
|--------|----------|---------------|
|        | 40.5 重量% | 铜粉            |
|        | 0.6 重量%  | Tergitol NP-9 |
|        | 0.6 重量%  | BYK-020       |
|        | 4.0 重量%  | PVP K-90      |
| [0149] | 14.5 重量% | 甘油            |
|        | 7.3 重量%  | 乙二醇           |
|        | 12.1 重量% | 抗坏血酸          |
|        | 20.2 重量% | 去离子水          |

[0150] 其中所述重量%是基于所述组合物的总重量计的。

[0151] 将组分在Thinky型搅拌器中混合并搅拌数分钟以将粉末分散于介质中。组合物用于在Melinex<sup>®</sup> ST-505聚酯膜 (DuPont Teijin Films, Chester, VA) 上丝网印刷600平方蛇形图案。用325目的不锈钢筛网印刷多种图案，并且铜浆在强制对流烘箱中在80 $^{\circ}$ C下干燥5分钟。然后线性电阻被测量为大于2Mohm。

[0152] 然后使干燥的蛇形图案经受光子烧结。采用由NovaCentrix (Austin, TX) 制造的PulseForge 3200烧结单元。所述单元以基本模式操作。所述方法设置如下：脉冲电压：200V，脉冲长度：1400 $\mu$ sec，重叠因子：3，网速：25FPM。加工之后，测量的线性电阻为84 $\Omega$ 。在600平方图案内的平均导体厚度使用轮廓曲线仪测定为4.3 $\mu$ m。因此，电阻率计算为24.1m $\Omega$ /□/mil。

[0153] 烧结的导体的划十字粘合性根据程序ASTM D3359来测量。在Melinex ST-505上印刷方形样品并使用上文概述的相同条件烧结。对聚酯基板的粘合性被评级为一至二。

[0154] 通过使用圆柱形2kg砝码引入硬折痕来测量加工过的导体迹线的耐皱性。作为该测试的结果,样品不产生可测量的电阻,这指示导电迹线的完整性被破坏。