

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6737874号  
(P6737874)

(45) 発行日 令和2年8月12日(2020.8.12)

(24) 登録日 令和2年7月20日(2020.7.20)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>HO 1 B</b>	<b>1/22</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1 B 1/22 A
<b>CO 8 L</b>	<b>79/08</b>	<b>(2006.01)</b>	CO 8 L 79/08 Z
<b>CO 8 K</b>	<b>3/08</b>	<b>(2006.01)</b>	CO 8 K 3/08
<b>CO 8 K</b>	<b>5/54</b>	<b>(2006.01)</b>	CO 8 K 5/54
<b>CO 8 L</b>	<b>83/04</b>	<b>(2006.01)</b>	CO 8 L 83/04

請求項の数 2 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-507563 (P2018-507563)	(73) 特許権者	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国デラウェア州19805. ウィルミントン, センターロード974. ピー・オー・ボックス2915, チェスナ ット・ラン・プラザ
(86) (22) 出願日	平成28年8月8日(2016.8.8)	(74) 代理人	110001243 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(65) 公表番号	特表2018-529802 (P2018-529802A)	(72) 発明者	セイギ スー アメリカ合衆国 27519 ノースカ ライナ州 ケーリー ケトリック コート 209
(43) 公表日	平成30年10月11日(2018.10.11)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/045997		
(87) 国際公開番号	W02017/027456		
(87) 国際公開日	平成29年2月16日(2017.2.16)		
審査請求日	令和1年6月17日(2019.6.17)		
(31) 優先権主張番号	14/824, 202		
(32) 優先日	平成27年8月12日(2015.8.12)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 はんだ付け可能なポリイミド系ポリマー厚膜導電体を形成するためのペースト及びプロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

はんだ付け可能なポリイミド系ポリマー厚膜導電体を形成するためのポリイミド系ポリマー厚膜ペースト組成物であって、前記ペースト組成物が、

- (a) 60～95重量%の電気導電性金属粉末と、
  - (b) 2～6重量%のポリイミドポリマーと、
  - (c) 0.10～0.35重量%の有機ケイ素化合物と、
  - (d) 有機溶媒と、
- を含み、

前記重量%は前記ペースト組成物の総重量に基づいており、前記電気導電性金属粉末と前記有機ケイ素化合物が前記有機溶媒に分散され、且つ、前記ポリイミドポリマーが前記有機溶媒に溶解され、且つ、前記電気導電性金属粉末の重量の前記ポリイミドポリマーの重量に対する比が13～40である、ポリイミド系ポリマー厚膜ペースト組成物。

【請求項2】

はんだ付け可能なポリイミド系ポリマー厚膜導電体を形成するプロセスであって、

- (i) 基材を提供する工程と、
- (ii) ペースト組成物を調製する工程であって、
  - (a) 60～95重量%の電気導電性金属粉末と、
  - (b) 4～6重量%のポリイミドポリマーと、
  - (c) 0.10～0.35重量%の有機ケイ素化合物と、

10

20

(d) 有機溶媒と  
を含み、

前記重量%は前記ペースト組成物の総重量に基づいており、前記電気導電性金属粉末と前記有機ケイ素化合物が前記有機溶媒に分散され、且つ、前記ポリイミドポリマーが前記有機溶媒に溶解され、且つ、前記電気導電性金属粉末の重量の前記ポリイミドポリマーの重量に対する比が13~40である、工程と、

(iii) 前記ペースト組成物を所望のパターンで前記基材に塗布する工程と、

(iv) 工程(iii)で塗布された前記ペースト組成物を、320~380の温度で少なくとも30分間加熱することにより硬化させて、前記はんだ付け可能なポリイミド系ポリマー厚膜導電体を形成する工程と

を含む、プロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、はんだ付け可能なポリイミド系ポリマー厚膜(PTF)導電体を形成するためのペースト組成物、及びこのペーストを利用して導電体を形成するプロセスに関する。

【背景技術】

【0002】

一般的には、厚膜組成物は、適切な電気機能特性を厚膜組成物に付与する機能性相を含む。機能性相は、ポリマーを含む有機溶媒に分散された電氣的機能性粉末を含む。典型的には、これらの組成物は、結合剤、例えば、ガラスフリットを有する。このような組成物は、ポリマー及び溶媒を焼き尽くし、電氣的機能性特性を付与するために燃焼される。しかしながら、ポリマー厚膜の場合、ポリマーは、乾燥後に組成物の不可欠な部分として残り、溶媒のみが除去される。処理の要件は、ポリマー厚膜技術の当業者に知られている硬化などの熱処理を含むことができる。

【0003】

多くのPTF組成物は、約200までしか安定でなく、このため、200~260の温度で行われることから、はんだ付けすることはない。更に、多くの現在のPTF電極組成物は、はんだとよく濡れず、はんだ付け後の基材に対する良好な接着性をもたない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って、はんだ付け後に下にある基材に接着するはんだ付け可能な導電体を形成するために使用することができるPTFペースト組成物、及びこのような導電体を形成するためのプロセスを得ることが本発明の主要な目的である。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、はんだ付け可能なポリイミド系ポリマー厚膜導電体を形成するためのポリイミド系ポリマー厚膜ペースト組成物を提供し、ペースト組成物は、

(a) 60~95重量%の電気導電性金属粉末と、

(b) 2~6重量%のポリイミドポリマーと、

(c) 0.10~0.35重量%の有機ケイ素化合物と、

(d) 有機溶媒と、

を含み、

重量%はペースト組成物の総重量に基づき、電気導電性金属粉末と有機ケイ素化合物は、有機溶媒に分散され、且つ、ポリイミドポリマーは有機溶媒に溶解され、且つ、電気導電性金属粉末の重量のポリイミドポリマーの重量に対する比は13~40である。

【0006】

一実施形態においては、ポリイミドポリマーは、式I:

【0007】

10

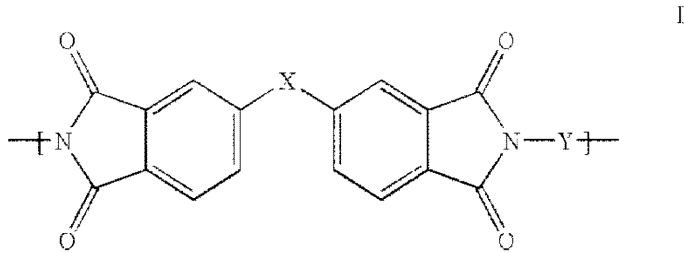
20

30

40

50

## 【化1】



- (式中、Xは、 $C(CH_3)_2$ 、O、 $S(O)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 $O-Ph-C(CH_3)_2-Ph-O$ 、 $O-Ph-O-$ 、又は $C(CH_3)_2$ 、O、 $S(O)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 $O-Ph-C(CH_3)_2-Ph-O$ 、 $O-Ph-O-$ の2つ以上の混合物であり、
- Yは、*m*-フェニレンジアミン(MPD)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル(3,4'-ODA)、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ピフェニル(TFMB)、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン(3,3'-DDS)、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ビス(2-アミノフェノール)(6F-AP)、ビス-(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン(BAPS)、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(FDA)、2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミン(DAM)、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシフェニル)]プロパン(BAPP)、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシフェニル)]ヘキサフルオロプロパン(HFBAPP)、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-133)、2,2'-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン(ビス-A-AF)、4,4'-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ピフェニル、4,4'-[1,3-フェニレンビス(1-メチル-エチリデン)、及びビスアニリン(ビスアニリン-M)からなる群から選択されるジアミン成分、又はジアミン成分の混合物であり、但し、
- i. XがOである場合、Yは、*m*-フェニレンジアミン(MPD)、ビス-(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン(BAPS)、及び3,4'-ジアミノジフェニルエーテル(3,4'-ODA)、BAPP、APB-133、又はビスアニリン-Mでなく、
- ii. Xが $S(O)_2$ である場合、Yは、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン(3,3'-DDS)でなく、
- iii. Xが $C(CF_3)_2$ である場合、Yは、*m*-フェニレンジアミン(MPD)、ビス-(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン(BAPS)、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(FDA)、又は3,3'-ジアミノジフェニルスルホン(3,3'-DDS)でなく、且つ、
- iv. Xが $O-Ph-C(CH_3)_2-Ph-O$ 又は $O-Ph-O-$ である場合、Yは、*m*-フェニレンジアミン(MPD)、FDA、3,4'-ODA、DAM、BAPP、APB-133、又はビスアニリン-Mでない)によって表される。

## 【0008】

また、本発明は、本発明のペースト組成物から形成されたはんだ付け可能なポリイミド系ポリマー厚膜導電体を含む電気デバイスを提供する。

## 【0009】

更に、本発明は、本発明のペースト組成物を使用して、はんだ付け可能なポリイミド系ポリマー厚膜導電体を形成するプロセスを提供し、このプロセスは、

- (i) 基材を提供する工程と、
- (ii) ペースト組成物を調製する工程であって、
- (a) 60～95重量%の電気導電性金属粉末と、
- (b) 2～6重量%のポリイミドポリマーと、

(c) 0.10 ~ 0.35 重量%の有機ケイ素化合物と、

(d) 有機溶媒と、

を含み、

重量%はペースト組成物の総重量に基づき、電気導電性金属粉末と有機ケイ素化合物は、有機溶媒に分散され、且つ、ポリイミドポリマーは、有機溶媒に溶解され、且つ、電気導電性金属粉末の重量のポリイミドポリマーの重量に対する比は13 ~ 40である、工程と

(iii) ペースト組成物を所望のパターンで基材に対して塗布する工程と、

(iv) 工程(iii)で塗布されたペースト組成物を、320 ~ 380 の温度で少なくとも30分間加熱することにより硬化させる工程と、

を含む。

#### 【0010】

一実施形態においては、ペースト組成物を320 ~ 380 の温度で少なくとも30分間燃焼する。別の実施形態においては、ペースト組成物を320 ~ 380 の温度で少なくとも1時間燃焼する。更に別の実施形態においては、ペースト組成物を330 ~ 380 の温度で少なくとも1時間、その他の実施形態においては5時間燃焼する。

#### 【0011】

一実施形態においては、工程(iii)の後であるが工程(iv)の前に、工程(iii)において塗布されたペースト組成物は、有機溶媒を除去するのに十分な温度で加熱することによって乾燥される。

#### 【0012】

また、本発明は、本発明のプロセスを用いて形成されたはんだ付け可能なポリイミド系ポリマー厚膜導電体を含む電気デバイスを提供する。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0013】

【図1】比較実験及び実施例で使用された蛇行スクリーン印刷されたペーストパターンを示す。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0014】

本発明は、はんだ付け可能なポリイミド系ポリマー厚膜(PTF)導電体を形成するためのペースト組成物、及びこのペーストを利用して導電体を形成するプロセスに関する。典型的には、ペーストは、電気デバイスにおいて使用されてはんだ付け可能である電気導電体を形成し、良好な接着性を有しこれにより電気接続を与える。

#### 【0015】

本発明のポリイミド系ポリマー厚膜ペースト組成物の主成分は、電気導電性金属粉末、ポリイミドポリマー、有機ケイ素化合物、及び有機溶媒である。

#### 【0016】

#### A. 電気導電性金属

本発明のポリマー厚膜組成物における電気導電性金属粉末は、電気導電性金属粒子の粉末である。

#### 【0017】

一実施形態においては、電気導電性金属は、Ag、Cu、Au、Pd、Pt、Sn、Al、Ni、及びこれらの混合物からなる群から選択される。一実施形態においては、導電性粒子は、銀(Ag)を含むことができる。更なる実施形態においては、導電性粒子は、例えば、以下：Ag、Cu、Au、Pd、Pt、Al、Ni、Ag-Pd、及びPt-Auの1つ以上を含むことができる。別の実施形態においては、導電性粒子は、以下：(1) Al、Cu、Au、Ag、Pd、及びPt、(2) Al、Cu、Au、Ag、Pd、及びPtの合金、並びに(3) これらの混合物の1つ以上を含むことができる。更に別の実施形態においては、導電性粒子は、例えば、Ag被覆されたCu、Ag被覆されたNiなどの金属の別のもの被覆される前述の金属の1つを含むことができる。一実施形態は、

10

20

30

40

50

前述のいずれかの混合物を含むことができる。

【0018】

導電性金属が銀である場合、銀金属、銀の合金、又はこれらの混合物の形態であり得る。また、銀は、酸化銀 ( $Ag_2O$ )、 $AgCl$ 、 $AgNO_3$ 、 $AgOOCCH_3$  (酢酸銀)、 $AgOOCF_3$  (トリフルオロ酢酸銀)、オルトリン酸銀 ( $Ag_3PO_4$ ) などの銀塩、又はこれらの混合物の形態であり得る。また、その他の厚膜ペースト組成物に適合するその他の形態の銀を使用することができる。

【0019】

電気導電性金属源は、フレーク形態、球形態、顆粒形態、結晶形態、その他の不規則な形態、及びこれらの混合物であり得る。

10

【0020】

完成した導電性構造体において高い導電性を達成するために、一般的には、加工又は最終用途に関するペースト組成物のその他の要求される特性を維持しながら、電気導電性金属の濃度をできるだけ高くすることが好ましい。

【0021】

一実施形態においては、電気導電性金属は、ポリマー厚膜ペースト組成物の約60～約95重量%である。更なる実施形態においては、電気導電性金属源は、厚膜ペースト組成物の固形成分の約75～約90重量%である。

【0022】

一実施形態においては、電気導電性金属は銀であり、銀はポリマー厚膜ペースト組成物の約60～約95重量%である。別の実施形態においては、銀は、厚膜ペースト組成物の固形成分の約75～約90重量%である。本明細書において使用される場合、重量パーセントは、重量%と記される。

20

【0023】

電気導電性金属の粒径は、いかなる特定の限定をも受けない。一実施形態においては、平均粒径は、10ミクロン未満、更なる実施形態においては、5ミクロン以下であり得る。一態様においては、平均粒径は、例えば、0.1～5ミクロンであり得る。本明細書において使用される場合、「粒径」は、「平均粒径」を意味することを意図し、「平均粒径」は、50%体積分布サイズを意味する。50%体積分布サイズは、 $D_{50}$ と示すことができる。体積分布サイズは、これらに限定されるものではないが、Microtrac 粒径分析計 (Montgomeryville, PA) を使用するレーザー回折及び分散法を含む、当業者によって理解されるいくつかの方法によって決定することができる。また、例えば、Horiba Instruments Inc. (Irvine, CA) から市販されるモデル LA-910 粒径分析計を使用したレーザー光散乱を使用することができる。

30

【0024】

B. ポリイミドポリマー

本プロセスで使用されるペースト組成物に、320 までの温度に耐えることができるポリイミドポリマーを使用することができる。

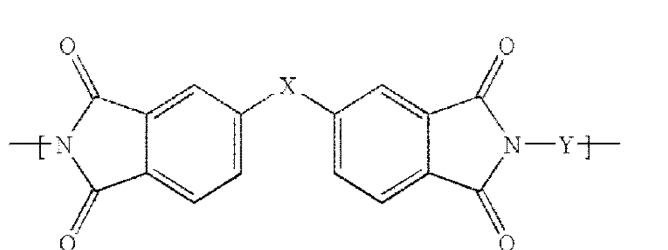
【0025】

一実施形態においては、ポリイミドポリマーは、式 I :

40

【0026】

## 【化2】



(式中、Xは、 $C(CH_3)_2$ 、O、 $S(O)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 $O-Ph-C(CH_3)_2$ 、 $Ph-O$ 、 $O-Ph-O-$ 、又は $C(CH_3)_2$ 、O、 $S(O)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 $O-Ph-C(CH_3)_2-Ph-O$ 、 $O-Ph-O-$ の2つ以上の混合物であり、

Yは、*m*-フェニレンジアミン(MPD)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル(3,4'-ODA)、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ピフェニル(TFMB)、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン(3,3'-DDS)、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ビス(2-アミノフェノール)(6F-AP)、ビス-(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン(BAPS)、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(FDA)、2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミン(DAM)、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシフェニル)]プロパン(BAPP)、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシフェニル)]ヘキサフルオロプロパン(HFBAPP)、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-133)、2,2'-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン(ビス-A-AF)、4,4'-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ピフェニル、4,4'-[1,3-フェニレンビス(1-メチル-エチリデン)、及びビスアニリン(ビスアニリン-M)からなる群から選択されるジアミン成分、又はジアミン成分の混合物であり、但し、

i. XがOである場合、Yは、*m*-フェニレンジアミン(MPD)、ビス-(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン(BAPS)、及び3,4'-ジアミノジフェニルエーテル(3,4'-ODA)、BAPP、APB-133、又はビスアニリン-Mでなく、

ii. Xが $S(O)_2$ である場合、Yは、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン(3,3'-DDS)でなく、

iii. Xが $C(CF_3)_2$ である場合、Yは、*m*-フェニレンジアミン(MPD)、ビス-(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン(BAPS)、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(FDA)、又は3,3'-ジアミノジフェニルスルホン(3,3'-DDS)でなく、且つ、

iv. Xが $O-Ph-C(CH_3)_2-Ph-O$ 又は $O-Ph-O-$ である場合、Yは、*m*-フェニレンジアミン(MPD)、FDA、3,4'-ODA、DAM、BAPP、APB-133、又はビスアニリン-Mでない)によって表される。

## 【0027】

一実施形態においては、ポリイミドは、乾燥状態及び粉末状態で、モノマー、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノピフェニル(TFMB)、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(6F-AP)及びヘキサフルオロイソプロピリデンビス-フタル酸二無水物(6-FDA)をN,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)溶媒で最初にポリアミド酸を生成する周知のプロセスにより33/10/57(TFMB/6F-AP/6-FDA)の比で反応させ、末端封止添加剤を用いて前述のポリアミック酸の分子量を制御し、次いで、ポリイミドポリマーを化学的にイミド化しDMAC溶液への未希釈メタノールの添加を用いて沈殿させることによって、調製されることができ、沈殿物を未希釈メタノールで数回洗浄し、濾過し、次

いで約200 で乾燥させて、乾燥した取り扱い可能な粉末を形成し、DMAC残留物を0.1重量%未満に減少させた。得られた粉末を、乾燥させ室温で貯蔵することができる、又はペースト組成物を形成するための調製において溶媒に溶解することができる。

【0028】

一実施形態においては、ポリイミドポリマーは、ポリマー厚膜ペースト組成物の約2～約6重量%である。

【0029】

一実施形態においては、電気導電性金属粉末の重量のポリイミドポリマーの重量に対する比は13～40である。

【0030】

C. 有機ケイ素化合物

0.1～0.35重量%の有機ケイ素化合物の存在は、320～380 の温度でペーストを硬化させ、良好な接着性を示すんだ付け可能な厚膜導電体を作製するために重要である。一実施形態においては、有機ケイ素化合物は、例えば、ポリジメチルシロキサン(PDMS)などのシロキサンである。別の実施形態においては、有機ケイ素化合物は、シルセスキオキサン、 $[R-SiO_{3/2}]_n$  (式中、Rは、H、アルキル又はアルコキシル、又はアルコキシシラン、即ち、シリコンエーテル、 $R_xSi(OR')_{4-x}$  (式中、R及びR'は、アルキル基であり、且つ、 $x=1\sim3$ である)である)である。

【0031】

D. 有機溶媒

電気導電性金属粉末は、有機溶媒に分散され、且つ、ポリイミドポリマーは、有機溶媒に溶解される。電気導電性金属粉末は、機械的混合によって分散され、印刷のための適切な稠度及びレオロジーを有するペースト状組成物を形成する。

【0032】

溶媒は、ポリイミドポリマーを溶解することができ、電気導電性金属粉末が適度な安定性で分散可能であるものでなければならない。有機溶媒は、比較的低温で沸騰させることができるものである。溶媒のレオロジー特性は、組成物に良好な塗布特性を与えるようなものでなければならない。このような特性としては、適度な安定性を有する電気導電性金属粉末の分散、組成物の良好な塗布、適切な粘度、チキソトロピー性、基材と電気導電性金属粉末の適切な濡れ性、及び良好な乾燥速度が挙げられる。

【0033】

ポリイミド系ポリマー厚膜ペースト組成物に使用するのに適した溶媒は、アセテート、及び -又は -テルピネオールなどのテルペン、或いは、灯油、ジブチルフタレート、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、ヘキシレングリコール、並びに高沸点アルコール及びアルコールエステルなどのその他の溶媒とのこれらの混合物である。本発明の実施形態においては、グリコールエーテル、ケトン、エステルなどの溶媒、及び同様の沸点(180～250 の範囲における)のその他の溶媒、並びにこれらの混合物を使用することができる。一実施形態においては、溶媒は、ブチルカルビトールアセテート、二塩基性アセテート、ジエチルアジペート、及びトリエチルホスフェートからなる群から選択される1つ以上の成分である。望まれる粘度及び揮発性の要件を得るために、これらの及びその他の溶媒の様々な組合せが処方される。更に、基材における塗布後に急速な硬化を促進するための揮発性液体が、有機媒体に含まれることができる。

【0034】

スクリーン印刷は、ポリマー厚膜導電性組成物の蒸着のための一般的な方法であることが予想されるが、ステンシル印刷、シリンジ分配、又はその他の蒸着又は被覆技術を含むその他の従来の方法を利用することができる。

【0035】

一実施形態においては、有機溶媒は、ペースト組成物の総重量の25重量%まで存在する。

【0036】

10

20

30

40

50

### ポリマー厚膜の適用

ポリマー厚膜ペースト組成物は、電気デバイスに用いられるものに典型的な基材に蒸着される。典型的な実施形態においては、基材は気体及び水分に対して不浸透性である。基材は、可撓性材料のシートであり得る。可撓性材料は、ポリイミドフィルム、例えば、Kapton（登録商標）などの不浸透性材料であり得る。また、材料は、例えば、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、又は、その上に蒸着された任意の金属又は誘電層を有するプラスチックシートの組み合わせからなる複合材料であり得る。

#### 【0037】

ステンシル印刷、シリンジ分配、又は被覆技術などのその他の蒸着技術を利用することができるが、ポリマー厚膜導電性組成物の蒸着は、好ましくはスクリーン印刷によって行われる。スクリーン印刷の場合、スクリーンメッシュサイズは、蒸着された厚膜の厚さを制御する。

10

#### 【0038】

蒸着された厚膜導電性組成物を乾燥させる、即ち、例えば、130 で数分間、熱に曝すことにより、溶媒を蒸発させる。次いで、ペーストを、少なくとも30分間、320～380 の温度で加熱して硬化させて、はんだ付け可能なポリイミド系ポリマー厚膜導電体を形成する。別の実施形態においては、ペーストは、少なくとも1時間、330～380 の温度で加熱することによって硬化される。別の実施形態においては、ペーストは、少なくとも1時間、330～380 の温度で加熱することによって硬化される。

#### 【実施例】

20

#### 【0039】

実施例で使用した基材は、Kapton（登録商標）500HPP-ST及びKapton（登録商標）200RS100フィルム（DuPont Co, Wilmington, DEから入手）であり、2.5"×3.5"片に切断された後に受け取ったままで使用し、アルミナ（AD-96）基材（CoorsTek, Golden, COから入手）を更なる洗浄なしで使用した。

#### 【0040】

比較実験及び実施例で使用したポリイミドポリマーは、TFMB、6F-AP及び6-FDAを33/10/57の比で反応させることによって前述の通り調製した。

#### 【0041】

30

Aldrich（製品番号146153）から購入したシリコンオイルを、ポリジメチルシロキサン（PDMS）源として使用した。

#### 【0042】

接着性は、Scotch（登録商標）テープ試験によって測定し、この場合に、テープを硬化した試料に貼り、次いで引き剥がした。接着性は、不良（>10%剥離）から良好（<1%剥離）のスケールで判定した。

#### 【0043】

Sn96.5%、Ag3.0%、Cu0.5%の組成を有するSAC合金をはんだ濡れ試験に使用した。Alpha 611又はKester 952フラックスのいずれかを使用した。はんだ濡れ試験では、典型的には、硬化した試料を、225～250 に保ったSAC合金ポットに1～3秒間浸漬した。

40

#### 【0044】

##### 比較実験A

スクリーン印刷可能なAg組成物を、3～4ミクロンの平均粒径を有する銀フレークを用いて調製した。PTF銀導電体組成物の成分は、

84重量%の銀粉末

3.4重量%のポリイミド

5.3重量%のブチルカルビトールアセテート

2重量%の二塩基性アセテート（DBE-3）

5.3重量%のアジピン酸ジエチルであり

50

重量%は、組成物の総重量に基づく。この組成物は、有機ケイ素化合物を含まなかった。

【0045】

成分を組み合わせて、Thinky型ミキサーで30～60秒間混合し、次いでロールミル加工した。組成物を使用して、Kaptan（登録商標）500HPP-STにおける600平方の蛇行パターン（図1に示す）をスクリーン印刷した。325メッシュのステンレス鋼スクリーンを使用して、いくつかのパターンを印刷し、銀ペーストを130で10分間乾燥させた。試料からの測定した線抵抗は7.7であった。600平方パターンにわたる平均導電体厚さは、表面形状測定装置を用いて12.7μmであると決定された。従って、抵抗率は、6.5m / /ミルと計算された。10分間、130で硬化された試料の一部を300で更に1時間硬化させて、1.8m / /ミルの平均抵抗率を得た。

10

【0046】

はんだ濡れ性を、130 / 300で硬化された部品を用いて前述の方法で試験した。この試料は、はんだ濡れが100%に近いことを示し、接着が良好であることが判明した。しかしながらまた、130で10分間硬化された試料は、360で5時間更に硬化し、接着の凝集不良を示した。

【0047】

比較実験B

スクリーン印刷可能なAg組成物を、3～4ミクロンの平均粒径を有する銀フレークを用いて調製した。PTF銀導電体組成物の成分は、

20

79.7重量%の銀粉末

4重量%のポリイミド

16.1重量%のトリエチルホスフェート

0.2重量%のオレイン酸であり、

重量%は、組成物の総重量に基づく。この組成物は、有機ケイ素化合物を含まなかった。

【0048】

成分を組み合わせて、Thinky型ミキサーで30～60秒間混合し、次いでロールミル加工した。組成物を使用して、Kaptan（登録商標）500HPP-STにおける600平方の蛇行パターン（図1に示す）をスクリーン印刷した。325メッシュのステンレス鋼スクリーンを使用して、いくつかのパターンを印刷し、銀ペーストを130で10分間乾燥させた。試料からの測定した線抵抗は6.7であった。600平方パターンにわたる平均導電体厚さは、表面形状測定装置を用いて13.8μmであると決定された。従って、抵抗率は、6.1m / /ミルと計算された。試料の一部を300で更に1時間硬化させて、1.9m / /ミルの平均抵抗率を得た。

30

【0049】

はんだ濡れ性を、130 / 300で硬化された部品を用いて前述の方法で試験した。この試料は、はんだ濡れが100%に近いことを示し、接着が良好であることが判明した。しかしながらまた、130で10分間硬化された試料は、360で5時間更に硬化し、接着の凝集不良を示した。

【0050】

比較実験C

スクリーン印刷可能なAg組成物を、3～4ミクロンの平均粒径を有する銀フレークを用いて調製した。PTF銀導電体組成物の成分は、

40

85.4重量%の銀粉末

2.6重量%のポリイミド

11.5重量%のトリエチルホスフェート

0.5重量%のシリコンオイル（PDMS）であり、

重量%は、組成物の総重量に基づく。この組成物は、0.5重量%の有機ケイ素化合物を含んだ。

【0051】

50

成分を組み合わせ、Thinky型ミキサーで30～60秒間混合し、次いでロールミル加工した。組成物を使用して、Kapton（登録商標）500HPP-STにおける600平方の蛇行パターン（図1に示す）をスクリーン印刷した。200メッシュのステンレス鋼スクリーンを使用して、いくつかのパターンを印刷し、銀ペーストを130で10分間乾燥させ、次いで300で1時間乾燥させた。7.6m / /ミルの平均抵抗率が得られた。はんだ濡れ性を、試料を用いて前述の方法で試験した。試料は、80%未満のハンダ濡れを示したが、接着不良は観察されなかった。

【0052】

また、いくつかの印刷された試料を、130で10分間硬化し、次いで、360で5時間硬化した。激しい接着不良が観察され、テープ剥離試験によって100%に近い剥離が観察された。

10

【0053】

比較実験D

スクリーン印刷可能なAg組成物を、3～4ミクロンの平均粒径を有する銀フレークを用いて調製した。PTF銀導電体組成物の成分は、

83.85重量%の銀粉末

3.4重量%のポリイミド

5.3重量%のブチルカルビトールアセテート

2.1重量%の二塩基性酢酸塩（DBE-3）

5.3重量%のアジピン酸ジエチル

20

0.05重量%のシリコンオイルであり、

重量%は、組成物の総重量に基づく。この組成物は、0.05重量%の有機ケイ素化合物を含んだ。

【0054】

成分を組み合わせ、Thinky型ミキサーで30～60秒間混合し、次いでロールミル加工した。組成物を使用して、Kapton（登録商標）500HPP-STにおける600平方の蛇行パターン（図1に示す）をスクリーン印刷した。325メッシュのステンレス鋼スクリーンを使用して、いくつかのパターンを印刷し、銀ペーストを130で10分間乾燥させ、次いで200で30分間乾燥させた。試料からの測定した線抵抗は4.53であった。600平方パターンにわたる平均導電体厚さは、表面形状測定装置を用いて8.97μmであると決定された。従って、抵抗率は、2.7m / /ミルと計算された。

30

【0055】

いくつかの試料を、360で更に5時間硬化させて、1.2m / /ミルの平均抵抗率を得た。しかしながら、試料において接着性を試験し不良であることが判明した。

【0056】

比較実験E

スクリーン印刷可能なAg組成物を、3～4ミクロンの平均粒径を有する銀フレークを用いて調製した。PTF銀導電体組成物の成分は、

83.6重量%の銀粉末

3.4重量%のポリイミド

5.3重量%のブチルカルビトールアセテート

2重量%の二塩基性酢酸塩（DBE-3）

5.3重量%のアジピン酸ジエチル

40

0.4重量%のシリコンオイル（PDMS）であり、

重量%は、組成物の総重量に基づく。この組成物は、0.4重量%の有機ケイ素化合物を含んだ。

【0057】

成分を組み合わせ、Thinky型ミキサーで30～60秒間混合し、次いでロールミル加工した。組成物を使用して、Kapton（登録商標）500HPP-STにお

50

る600平方の蛇行パターン(図1に示す)をスクリーン印刷した。325メッシュのステンレス鋼スクリーンを使用して、いくつかのパターンを印刷し、銀ペーストを130で10分間乾燥させ、次いで200で30分間乾燥させた。試料からの測定した線抵抗は4.62であった。試料を360で更に5時間硬化させて、3.43の平均抵抗率を得た。600平方パターンにわたる平均導電体厚さは、表面形状測定装置を用いて12.99 $\mu$ mであると決定された。従って、抵抗率は、3.0m / /ミルと計算された。試料の一部を360で更に5時間硬化させたが、硬化した状態の試料の一部から接着不良が観察された。テープ剥離試験では100%に近い接着不良であった。

#### 【0058】

##### 実施例1

スクリーン印刷可能なAg組成物を、3~4ミクロンの平均粒径を有する銀フレークを用いて調製した。PTF銀導電体組成物の成分は、

- 83.4重量%の銀粉末
- 3.4重量%のポリイミド
- 5.3重量%のブチルカルビトールアセテート
- 2.2重量%の二塩基性酢酸塩(DBE-3)
- 5.4重量%のアジピン酸ジエチル

0.2重量%のシリコンオイルであり、

重量%は、組成物の総重量に基づく。ポリイミドポリマーの重量に対する銀粉末の重量の比は、24.5であった。この組成物は、0.2重量%の有機ケイ素化合物を含んだ。

#### 【0059】

成分を組み合わせて、Thinky型ミキサーで30~60秒間混合し、次いでロールミル加工した。組成物を使用して、Kapton(登録商標)500HPP-STにおける600平方の蛇行パターン(図1に示す)をスクリーン印刷した。200メッシュのステンレス鋼スクリーンを使用して、いくつかのパターンを印刷し、銀ペーストを130で10分間乾燥させ、次いで300で1時間硬化し、4.4m / /ミルの抵抗率を得た。

#### 【0060】

また、はんだ濡れ性を、130 / 300で硬化された部品を用いて前述の方法で試験した。試料は100%のはんだ濡れを示した。試料において接着性を試験し良好であることが判明した。

#### 【0061】

また、印刷された試料のいくつかは、130で10分間硬化し、次いで更に360で5時間硬化して3.2m / /ミルの平均抵抗率を得た。接着不良は観察されなかった。試料は100%に近いはんだ濡れを示した。

#### 【0062】

##### 実施例2

スクリーン印刷可能なAg組成物を、3~4ミクロンの平均粒径を有する銀フレークを用いて調製した。PTF銀導電体組成物の成分は、

- 79.1重量%の銀粉末
- 4重量%のポリイミド
- 16.5重量%のトリエチルホスフェート

0.2重量%のオレイン酸

0.2重量%のシリコンオイル(PDMS)であり、

重量%は、組成物の総重量に基づく。ポリイミドポリマーの重量に対する銀粉末の重量の比は、19.8であった。この組成物は、0.2重量%の有機ケイ素化合物を含んだ。

#### 【0063】

成分を組み合わせて、Thinky型ミキサーで30~60秒間混合し、次いでロールミル加工した。組成物を使用して、Kapton(登録商標)500HPP-STにおける600平方の蛇行パターン(図1に示す)をスクリーン印刷した。200メッシュのス

10

20

30

40

50

ステンレス鋼スクリーンを使用して、いくつかのパターンを印刷し、銀ペーストを130°で10分間硬化し、次いで300で1時間硬化して、3.9m / /ミルの抵抗率を得た。はんだ濡れ性を、試料を用いて前述の方法で試験した。試料は100%に近いはんだ濡れを示した。試料において接着性を試験し良好であることが判明した。

【0064】

また、試料のいくつかを、130で10分間硬化させ、次いで更に360で5時間硬化させて2.6m / /ミルの平均抵抗率を得た。接着不良は観察されなかった。試料は100%に近いはんだ濡れを示した。

【0065】

実施例3

スクリーン印刷可能なAg組成物を、3~4ミクロンの平均粒径を有する銀フレークを用いて調製した。PTF銀導電体組成物の成分は、

85.7重量%の銀粉末

2.6重量%のポリイミド

11.4重量%のトリエチルホスフェート

0.3重量%のシリコーン油(PDMS)であり、

重量%は、組成物の総重量に基づく。ポリイミドポリマーの重量に対する銀粉末の重量の比は、33であった。この組成物は、0.3重量%の有機ケイ素化合物を含んだ。

【0066】

成分を組み合わせて、Thinky型ミキサーで30~60秒間混合し、次いでロールミル加工した。組成物を使用して、Kapton(登録商標)500HPP-STにおける600平方の蛇行パターン(図1に示す)をスクリーン印刷した。325メッシュのステンレス鋼スクリーンを使用して、いくつかのパターンを印刷し、銀ペーストを130°で10分間硬化し、次いで300で1時間硬化して、5.3m / /ミルの抵抗率を得た。はんだ濡れ性を、試料を用いて前述の方法で試験した。試料はほぼ100%のはんだ濡れを示した。テープ剥離試験による接着不良は観察されなかった。

【0067】

また、いくつかの印刷された試料は、130で10分間硬化し、次いで更に360で5時間硬化して4.6m / /ミルの平均抵抗率を得た。試料は100%のはんだ濡れを示し、試料において接着不良は観察されなかった。

本発明は以下の実施の態様を含むものである。

[1] はんだ付け可能なポリイミド系ポリマー厚膜導電体を形成するためのポリイミド系ポリマー厚膜ペースト組成物であって、前記ペースト組成物が、

(a) 60~95重量%の電気導電性金属粉末と、

(b) 2~6重量%のポリイミドポリマーと、

(c) 0.10~0.35重量%の有機ケイ素化合物と、

(d) 有機溶媒と、

を含み、

前記重量%は前記ペースト組成物の総重量に基づいており、前記電気導電性金属粉末と前記有機ケイ素化合物が前記有機溶媒に分散され、且つ、前記ポリイミドポリマーが前記有機溶媒に溶解され、且つ、前記電気導電性金属粉末の重量の前記ポリイミドポリマーの重量に対する比が13~40である、ポリイミド系ポリマー厚膜ペースト組成物。

[2] 前記ペースト組成物が、75~90重量%の電気導電性金属粉末を含む、[1]に記載のポリイミド系ポリマー厚膜ペースト組成物。

[3] 前記電気導電性金属が、Ag、Cu、Au、Pd、Pt、Sn、Al、Ni; Ag、Cu、Au、Pd、Pt、Sn、Al、Niの合金; Ag、Cu、Au、Pd、Pt、Sn、Al、Niのうちの1つで被覆されたAg、Cu、Au、Pd、Pt、Sn、Al、Niの1つ、及びこれらの混合物、例えば、Ag被覆されたCu、Ag被覆されたNiなどの金属の別のもの被覆される前記金属からなる群から選択される、[1]に記載のポリイミド系ポリマー厚膜ペースト組成物。実施形態は、前記のいずれかの混合物を含む

10

20

30

40

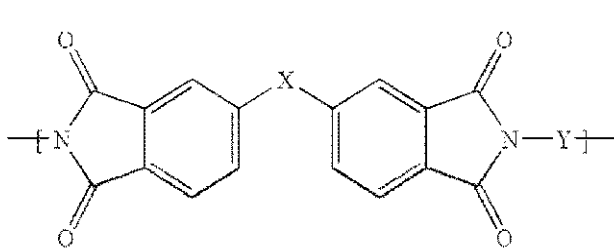
50

ことができる。

[ 4 ] 前記電気導電性金属が、Ag、Ag被覆されたCu、Ag被覆されたNi、及びこれらの混合物からなる群から選択される、[ 1 ]に記載のポリイミド系ポリマー厚膜ペースト組成物。

[ 5 ] 前記ポリイミドポリマーが、式 I :

【化 1】



I

(式中、Xは、 $C(CH_3)_2$ 、O、 $S(O)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 、O-Ph- $C(CH_3)_2$ -Ph-O、O-Ph-O-、又は $C(CH_3)_2$ 、O、 $S(O)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 、O-Ph- $C(CH_3)_2$ -Ph-O、O-Ph-O-の2つ以上の混合物であり、

Yは、m-フェニレンジアミン(MPD)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル(3,4'-ODA)、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ピフェニル(TFMB)、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン(3,3'-DDS)、4,4'-[ヘキサフルオロイソプロピリデン]ビス(2-アミノフェノール)(6F-AP)、ビス-(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン(BAPS)、9,9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(FDA); 2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミン(DAM)、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシフェニル)]プロパン(BAPP)、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシフェニル)]ヘキサフルオロプロパン(HFBAPP)、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-133)、2,2'-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン(ビス-A-AF)、4,4'-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ピフェニル、4,4'-[1,3-フェニレンビス(1-メチル-エチリデン)]、及びビスアニリン(ビスアニリン-M)からなる群から選択されるジアミン成分、又はジアミン成分の混合物であり、但し、

i. XがOである場合、Yは、m-フェニレンジアミン(MPD)、ビス-(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン(BAPS)、及び3,4'-ジアミノジフェニルエーテル(3,4'-ODA)、BAPP、APB-133、又はビスアニリン-Mでなく、

ii. Xが $S(O)_2$ である場合、Yは、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン(3,3'-DDS)でなく、

iii. Xが $C(CF_3)_2$ である場合、Yは、m-フェニレンジアミン(MPD)、ビス-(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン(BAPS)、9,9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(FDA)、又は3,3'-ジアミノジフェニルスルホン(3,3'-DDS)でなく、且つ、

iv. XがO-Ph- $C(CH_3)_2$ -Ph-O又はO-Ph-O-である場合、Yは、m-フェニレンジアミン(MPD)、FDA、3,4'-ODA、DAM、BAPP、APB-133、又はビスアニリン-Mでない)

によって表される、請求項1に記載のポリイミド系ポリマー厚膜ペースト組成物。

[ 6 ] 前記有機ケイ素化合物が、ポリジメチルシロキサン、シルセスキオキサン、及びアルコキシシランからなる群から選択される、[ 1 ]に記載のポリイミド系ポリマー厚膜ペースト組成物。

[ 7 ] [ 1 ]に記載のポリイミド系ポリマー厚膜ペースト組成物から形成されたはんだ付

10

20

30

40

50

け可能なポリイミド系ポリマー厚膜導電体を含む電気デバイス。

[ 8 ] はんだ付け可能なポリイミド系ポリマー厚膜導電体を形成するプロセスであって、

( i ) 基材を提供する工程と、

( i i ) ペースト組成物を調製する工程であって、

( a ) 6 0 ~ 9 5 重量%の電気導電性金属粉末と、

( b ) 4 ~ 6 重量%のポリイミドポリマーと、

( c ) 0 . 1 0 ~ 0 . 3 5 重量%の有機ケイ素化合物と、

( d ) 有機溶媒と

を含み、

前記重量%は前記ペースト組成物の総重量に基づいており、前記電気導電性金属粉末と前記有機ケイ素化合物が前記有機溶媒に分散され、且つ、前記ポリイミドポリマーが前記有機溶媒に溶解され、且つ、前記電気導電性金属粉末の重量の前記ポリイミドポリマーの重量に対する比が 1 3 ~ 4 0 である、工程と、

( i i i ) 前記ペースト組成物を所望のパターンで前記基材に塗布する工程と、

( i v ) 工程 ( i i i ) で塗布された前記ペースト組成物を、3 2 0 ~ 3 8 0 の温度で少なくとも 3 0 分間加熱することにより硬化させて、前記はんだ付け可能なポリイミド系ポリマー厚膜導電体を形成する工程と

を含む、プロセス。

[ 9 ] 工程 ( i i i ) の後であるが工程 ( i v ) の前に、工程 ( i i i ) において塗布された前記ペースト組成物が、前記有機溶媒を除去するのに十分な温度で加熱することによって乾燥される、[ 9 ] に記載のプロセス。

[ 1 0 ] [ 8 ] に記載のプロセスを用いて形成されたはんだ付け可能なポリイミド系ポリマー厚膜導電体を含む電気デバイス。

【 図 1 】

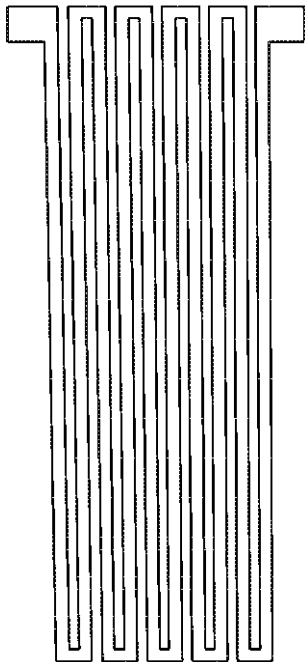


FIG. 1

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		
<b>C 0 8 G</b>	<b>73/10</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 8 G</b>	<b>73/10</b>
<b>H 0 1 B</b>	<b>13/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H 0 1 B</b>	<b>13/00</b>
				<b>5 0 3 D</b>

審査官 和田 財太

(56)参考文献 国際公開第2015/050589(WO, A2)  
 米国特許出願公開第2014/0367619(US, A1)  
 特開2005-325332(JP, A)  
 米国特許出願公開第2005/0154181(US, A1)  
 特開2002-348486(JP, A)  
 国際公開第2012/157704(WO, A1)  
 中国特許出願公開第1835129(CN, A)  
 特開平05-065456(JP, A)  
 特開2014-225338(JP, A)  
 特開2015-032493(JP, A)  
 国際公開第2013/077448(WO, A1)  
 特開2008-106145(JP, A)  
 特開昭60-149673(JP, A)  
 国際公開第2014/069074(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 B	1 / 2 2
C 0 8 G	7 3 / 1 0
C 0 8 K	3 / 0 8
C 0 8 K	5 / 5 4
C 0 8 L	7 9 / 0 8
C 0 8 L	8 3 / 0 4
H 0 1 B	1 3 / 0 0