



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02817617.0

[43] 公开日 2005 年 7 月 13 日

[11] 公开号 CN 1640213A

[22] 申请日 2002.9.3 [21] 申请号 02817617.0

[30] 优先权

[32] 2001. 9. 10 [33] US [31] 09/952,239

[86] 国际申请 PCT/US2002/027870 2002. 9. 3

[87] 国际公布 WO2003/024173 英 2003. 3. 20

[85] 进入国家阶段日期 2004. 3. 9

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 大卫·C·科斯肯迈基

大卫·W·库恩斯

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

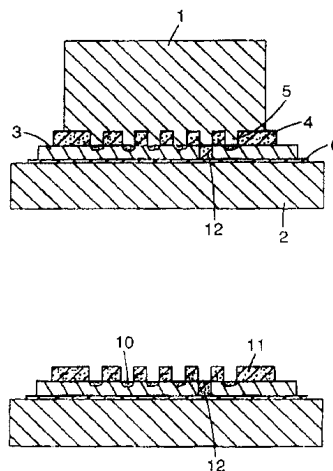
代理人 王维玉 薛俊英

权利要求书 4 页 说明书 22 页 附图 4 页

[54] 发明名称 用粉末金属制造导电电路的方法

[57] 摘要

本发明公开了制造导电图形的方法，该方法包括：(a) 在基片(3)上沉积金属粉末组合物(4)，所述的金属粉末组合物(4)至少由一种金属粉末构成，其中的基片(3)选自纸和至少可压缩 10% 的材料；和(b)提高该组合物(4)的密度以便在基片(3)上形成导电图形(10)。



1. 制造导电图形的方法，该方法包括：

5 (a) 在基片(3)上沉积金属粉末组合物(4)，所述的金属粉末组合物(4)基本上由至少一种金属粉末构成，其中的基片选自纸和至少可压缩10%的材料；和

(b) 使该组合物致密化，以在基片上形成导电图形。

10 2. 权利要求 1 的方法，该方法包括在实施步骤(b)之前，在图形上对所述的组合物施加第一压力，以便在基片上俘获该组合物。

3. 权利要求 2 的方法，该方法进一步包括由基片上除去未俘获的金属粉末组合物。

15 4. 权利要求 1 的方法，其中致密化的步骤(b)包括对形成导电图形的所述组合物施加不同于第一压力的第二压力。

5. 权利要求 2 的方法，其中在图形上施加压力和致密化是一步完成的。

20

6. 权利要求 2-5 任意一项的方法，其中致密化步骤(b)包括施加压力、热、微波能和声能中的至少一种。

25 7. 权利要求 2 的方法，其中在图形上施加第一压力进一步包括施加热、微波能和声能中的至少一种。

8. 权利要求 1 的方法，其中进一步包括由组合物的金属粉末中除去氧化物。

30

9. 权利要求 1 的方法，其中所述的基片选自纸和至少可压缩大

约 20%的材料。

10. 权利要求 1 的方法，其中所述至少可压缩 10%的材料选自微孔材料、非织造材料和机织材料。

5

11. 权利要求 1 的方法，其中所述的金属粉末组合物基本上由至少一种金属粉末组成，所述的金属粉末选自铜、锡、铅、银、金、铂、石墨、铝、镍、铁、钢和锌和合金，以及它们的结合。

10

12. 权利要求 11 的方法，其中的铜包括树枝状的铜。

13. 权利要求 12 的方法，其中的金属粉末进一步包括锡。

15

14. 权利要求 1 的方法，其中所述的金属粉末组合物进一步包括液体。

15. 权利要求 4 的方法，其中所施加的第二压力在基片的金属处理部分和未金属处理部分基本上相等。

20

16. 权利要求 1 的方法，其中该方法在低于所述金属粉末组合物中金属粉末的退火温度下进行。

17. 权利要求 1 的方法，其中该方法在低于大约 50℃的温度下进行。

25

18. 权利要求 6 的方法，其中致密化阶段(b)的温度是大约 50-大约 300℃。

30

19. 权利要求 1 的方法，其中该方法在大约 20Mpa-大约 2000Mpa 的压力下进行。

20. 权利要求 1 的方法，其中所述的金属粉末组合物至少充满基片上的至少一个通孔(7)，以及所述的金属粉末联结该孔，并在步骤 (a) 之后提供与该孔交叉的导电通路。

5

21. 包括电路元件的制品，所述的电路元件包括位于基片(3)上的导电图形，其中所述的导电图形基本上由至少一种致密化的金属粉末(4)构成，所述的基片选自纸和至少可压缩大约 10%的材料。

10

22. 权利要求 21 的制品，其中所述的导电图形的 % FOM 至少是大约 5%。

23. 权利要求 21 的制品，其中所述的导电图形的 % FOM 至少是大约 10%。

15

24. 权利要求 21 的制品，其中所述的金属粉末选自铜、锡、铅、银、金、铂、石墨、铝、镍、铁、钢、锌和合金，以及它们的结合。

25. 权利要求 24 的制品，其中铜包括树枝状的铜。

20

26. 权利要求 25 的制品，其中致密化的金属粉末进一步包括锡。

27. 权利要求 21 的制品，其中所述的基片选自纸和至少可压缩大约 20%的材料。

25

28. 权利要求 21 的制品，其中所述至少可压缩 10%的材料选自微孔材料、非织造材料和机织材料。

30

29. 权利要求 21 的制品，其中进一步包括穿过基片的导电通孔 (7)。

30. 权利要求 21 的制品，其中在所述的导电图形上进一步包括保护层。

用粉末金属制造导电电路的方法

5 发明背景

本发明涉及用金属粉末组合物制造的导电电路，及其制造方法。

10 形成布线图形的金属制品，如印刷电路板在电子工业中有很多应用。印刷电路可在涂有粘合剂的基片上通过用热模对金属颗粒施加压力制造。金属颗粒也可与可固化的有机粘合剂混合后施用于使用粘合剂层、热和压力的基片上。通过将无机基体材料混合的导电颗粒埋入可热软化的基片也可以制造印刷电路。也可以用丝网印刷法将有机材料和导电颗粒的混合物施用于基片，包括有机金属的分解化合物和金属颗粒的组合物也可以通过丝网印刷到基片上，并加热形成电路图形。

15

在这种组合物中粘合剂（adhesives）和有机粘合剂（binders）的导电性差，当其与金属颗粒混合时，降低了所得到的电路图形整体的导电性能。因此，无机和金属有机化合物的使用受到特定材料的结合和特定基片的限制，并且需要高加工温度。

20

发明综述

一方面，本发明是关于制造导电图形的方法，该方法包括：(a) 将金属粉末组合物沉积在基片上，所述的金属粉末组合物基本上由至少一种金属粉末组成，其中所述的基片选自纸和至少可压缩大约 10% 的材料；和(b) 使该组合物致密化（densifying），以在基片上形成导电图形。

25

另一方面，本发明是关于具有电路元件的制品，所述的电路元件包括基片上的导电图形，其中所述的导电图形基本上由至少一种致密

30

化的金属粉末组成以及其中的基片选自纸和至少可压缩大约 10%的材料。

5 本发明使在纸和其它可压缩基片上生产包括电路元件的合适的导电图形成为可能。这些基片一般是便宜的材料，并且使最终制品具有例如柔韧性、一致性、特定的表面性能和容易循环使用的优点。本发明的方法可在低成本下进行，因为该方法只需要最少的工艺步骤和材料，不需要极端的、特殊的或缓慢的工艺步骤，并且可使工业废物和污染最少。

10

结合附图和下面的说明详细描述了本发明的一个或多个实施方案。由说明书和附图，以及权利要求书，本发明的其它特征、目的和优点是显而易见的。

15 附图说明

图 1 是本发明实施方案使用的液压机的剖视图。

图 2 是本发明实施方案的俘获(capture)阶段所使用的图 1 液压设备的剖视图。

图 3 是按图 2 的俘获阶段制备的制品的剖视图。

20 图 4 是本发明实施方案致密化阶段的实施方案所使用的部分液压设备的剖视图。

图 5 是包括电路元件的制品的透视图。

图 6 是有铜导电图形的纸基片的电阻作为线重的函数的图。

图 7 是电阻作为致密化作用所用压力的函数的图。

25 图 8 是标准化的基片体积作为所用压力的函数的图。

图 9 是标准化的基片体积对标准化基片的压缩厚度的图。

在各图中相同的参考符号表示相同的意义。

发明详述

30 参见图 1，金属粉末组合物 4 层沉积在整个基片 3 上或沉积在基

片 3 的选定部分。

所述的金属粉末组合物 4 优选包括精细粉碎的金属颗粒。适用于所述金属粉末组合物的金属颗粒包括铜、锡、镍、铁、钢、铂、铝、银、金、铅、锌等，以及铜是特别优选的。该金属粉末组合物还可以包括传导性的非-金属粉末如石墨。所述的金属粉末组合物 4 可以只含有一种金属，或者可以含有二种或多种金属，在这种二种或多种金属颗粒混合物的结合物中，颗粒物包括合金、掺合物或混合物、用第二种金属涂复了一种金属的颗粒等。另外，金属粉末组合物或多种金属粉末组合物可作为底层沉积，然后将不同的金属粉末组合物或多种金属粉末组合物的结合物沉积为覆盖层。

所述金属粉末组合物 4 中颗粒的形状可以有很大变化。所述的金属颗粒可以是相同的形状或不同的形状，可以是规则的形状或是不规则的形状。颗粒形状的实例包括球形、椭圆形、针状、树枝状、多面体 (例如四角形、立方体、棱锥体等)、棱柱、薄片、棒、平面、纤维、碎片、须状，和其混合。树枝状的金属粉末是优选的。类似的，所述金属粉末组合物 4 中颗粒的大小可以在很大范围内变化，包括单分散颗粒、颗粒大小的多形态分布或颗粒大小的宽分布。优选在所述金属粉末组合物 4 中颗粒的平均颗粒大小近似于 0.1-大约 2000 μm ；优选大约 0.2 μm -大约 1000 μm 之间；最优选大约 1 μm -大约 500 μm 之间。

可将所述金属粉末组合物中的一种或多种金属粉末进行处理，以除去所有的或部分的任何表面氧化物。对本领域普通技术人员来说这些方法是已知的，可随着金属不同而变化，这些方法包括还原(如在高温下用氢还原)、用酸或碱溶液洗涤等。这些处理步骤可在将所述的金属粉末组合物施用于基片之前，在将金属粉末组合物沉积于基片(如图 1 所示)的同时，或在俘获金属粉末之后(如图 2 所示，描述如下)进行。优选这些处理在把该金属粉末组合物应用于基片之前进行。

可以各种不同的形式将所述的金属粉末组合物 4 沉积于基片 3，例如基本干燥的粉末，或加入气体、液体或固体材料以改进其流动性。优选这些添加剂在本发明方法的某一阶段可以由金属粉末上除去，这样，在有金属布线图形的最终制品中所含有的添加剂就不会大于 5wt%，优选不大于 3wt%，最优选不大于 1wt%。可改进流动性能的适当添加剂包括水、溶剂、抗结块剂、润滑剂、空气、氮气和它们的结合。其功能是载体材料的液体是优选的。如果使用了载体液体，该金属粉末组合物可以是潮湿粉末或浆液的形式。不管是否与流动改性添加剂一起沉积，该金属粉末组合物都应该具有流动特性，以便能够使其在基片表面上达到水平和充满的特性，如充满表面空隙、纤维之间的间隔或任意出现的通孔 7（见图 1）。

所述的金属粉末组合物可包括附加组分和添加剂，例如湿润剂、抗静电剂、抗絮凝剂、着色剂、清洁剂、抗氧化剂以及潮湿或干燥的焊料，所提供的有金属布线图形的最终制品中所包含的添加剂不大于 5wt%，优选不大于 3wt%，最优选不大于 1wt%。例如，如果所述的金属粉末组合物是液体浆液，该浆液可含有化学试剂以防止金属粉末的氧化。

所述的基片 3 是纸或可压缩的材料。在本发明方法的实践中，选择可满足要求的基片。本文所使用的可压缩是指基片在受到压力时其尺寸平行于受压方向减少，并且基片的总体积也以类似量减少。在本文中使用时描述时，可压缩 X%是指基片在受到 30MPa 的压力时，平行于压力测量的基片尺寸是此方向上 0.07Mpa 时尺寸的 $[(100-X)/100]$ 倍，30Mpa 时基片的总体积是 0.07Mpa 时总体积的 $[(100-X)/100]$ 倍。如果在施加压力的方向上尺寸的变化和所产生的体积变化有不同的 X 值，在两个数值中使用较小的 X 值确定材料的定量可压缩性。

可压缩性是基片的物理性能，可作为基片选择过程的一部分进行

测量。可压缩性在整个基片样品上测量（例如，如下文实施例 32 所述），并且不是在特殊的布线图形中对一部分基片施加压力过程中观察到的局部行为的函数。可压缩性是基片材料结构性能的函数，特别是存在大量空隙、孔、纤维间间隔或其它开放式的空间时。优选的，
5 随着所应用的压力的释放，基片的尺寸和体积的变化至少 10%，更优选基片的尺寸和体积的变化是 30Mpa 时观察到的百分可压缩性的至少 50%，最优选尺寸和体积的变化是使 30Mpa 时达到的百分可压缩性至少保持 75%。

10 完全致密或高致密的材料，由于结晶和无定形状态之间的差异，如挤出或浇铸的聚合物膜在受到压力时可显示出各向同性或各向异性的体积变化。一般这些材料在用于本发明的方法时没有足够的可压缩性。类似的，完全致密或高致密的未加工状态的复合材料在受热和固化时也显示出体积变化，但不能期望它们在用于本发明的方法时有足
15 够的可压缩性。

优选所述的基片 3 是柔性的，这是指可以用手指甲将它缠绕在直径大约 5cm 的棒上，优选直径大约 2cm 的棒上。该基片可以是能够保持其柔韧性的任何适当厚度，优选其厚度小于 5000 微米；更优
20 选小于 2000 微米，最优选小于 1000 微米。

优选所述基片的导电性小于通过本发明实践所得到的导电金属布线图形。适用于本发明实践的基片 3 包括纸和可压缩的纤维性的和非纤维性的材料，包括由合成或天然存在的聚合物，或它们的结合所制
25 成的材料，。这些基片的适用的形式包括非织造织物、机织织物和编制织物、膜、泡沫（优选开孔泡沫）和展开的网，和用铸塑纤维构成的网，所述的非织造织物包括干叠层和湿叠层（dry-lay and wet-lay）的非织造织物，通过熔喷法纤维、纺粘或射流喷网成布工艺制造。

30 纸是一种优选的基片 3，各种纸都是适用的，包括但不限于牛皮

5 纸、文具纸、复印纸、滤纸、新闻纸、卡片纸、folder stock、印刷纸、专用纸、纸产品如纸板等。适用的纸可用各种工艺制造，并且可含有填充剂、上浆剂、颜料、染料和其它本领域已知的添加剂。适用的纸可以是研光或非研光的，进行加工以提供各种成品，以及是涂布和非涂布的。

10 适当的非机织织物基片可包括膜或多孔材料，例如超滤膜、微孔材料、铸塑聚合物膜和热诱导的相转移材料(TIPS)，该材料描述在U.S.P. 4,247,498 和 4,867,881 中。一种适当的基片是颗粒填充的微孔材料，可由 PPG Industries, Pittsburgh, PA 买到，商品名称 Teslin。其制造商将 Teslin 描述为尺寸稳定的、聚烯烃基微孔的印刷纸，其中包括 60% 的非研磨填料和其体积的 65%包括空气。

15 适当的基片材料可以是含纤维的和类似纤维的材料，这些材料包括丝和纤维素的或木质纤维素的材料，例如亚麻、大麻、棉花、黄麻，或合成纤维素或木质纤维素的材料如人造丝。

20 适当的基片可由包括热塑性、热固性、弹性体的和交联聚合物的各种聚合物制备。适当聚合物的实例包括聚酰胺、聚氨酯、聚烯烃（例如聚乙烯和聚丙烯）、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚醚、聚氯乙烯、硅酮、氟代聚合物、聚砜、尼龙、醋酸纤维素、乙烯基化的不饱和聚合物，和其适当的结合。

25 基片可任意地含有无机填料颗粒，例如陶瓷、金属氧化物(如氧化钽)和高介电常数的陶瓷(如钛酸钡、钛酸锶钡、二氧化钛和钛酸铅锆，和它们的混合物)。其它适当的陶瓷填料包括二氧化硅、沉淀二氧化硅、氧化锆、氧化钨、玻璃纤维等。适当的非陶瓷填料包括聚合物纤维和碳纤维。其它添加剂包括例如染料、颜料、增塑剂、上浆剂、抗氧化剂、阻燃剂等。

30

在沉积所述的金属粉末组合物之前，可任选的将基片材料进行另外的化学或物理处理，例如研光、压花、表面处理(如等离子体处理、电晕 (Corona) 处理或硅烷化处理)等。

5 所述的基片可包括层压结构形式的一层或任选多层的布局。在层压结构中所述的各层可由相同或不同的材料制成。该基片包括可除去的载体层，还可包括粘合剂层，只要所述的多层基片是可压缩的，和所述的粘合剂层不位于基片上，或不对其加工以俘获所述的金属粉末组合物或将导电金属布线图形粘附于该基片上。

10

将所述的金属粉末组合物沉积于该基片上的任何适当方法均可以使用，例如切口杆件涂布、刮刀涂布、浸渍、过筛、网印、喷雾、吹塑 (blowing)，或应用流动床。根据所需要的形状、电导率和成品的导电图形的厚度，所述的金属粉末组合物可一次应用或多次应用，可
15 使用相同或不同的金属粉末组合物，在基片的不同区域可应用不同的组合物，或不同的组合物用量。

图 1 显示了随机出现的孔 7，它是完全穿透基片 3 的洞。如图 1 所示，随机出现的孔 7 被金属粉末组合物 4 填充。在加工期间，任选
20 存在的衬底 (liner) 6 可用于包含随机出现的孔 7 之内的所述金属粉末组合物 4。

该基片 3 和任选的衬底 6 位于压板 2 上，该压板可保持在所需的温度。虽然图 1 描述了压板 2 和基片 3 的平面结构，但是其它的几何
25 形状也在本发明的范围之内，特别是可以使用弯曲的几何形状。

液压机 1 有带有突缘 (projections) 或阳模部分的模头 5，虽然在图 1 所示的剖视图中看不见，模头 5 的突缘可以在基片的平面上成形而产生布线图形。任何图形都可以用模头 5 加工(由此可将金属粉末
30 组合物 4 施加到基片 3 上)，例如直线或曲线、栅格、盘卷、圆形、矩

形、三角形、六边形和其它能可靠地填充或这些形状的轮廓的几何形状，无规则的形状，以及它们的结合。

5 在本发明的一个实施方案中，参见图 2，通过液压机 1 将压力施加于在模头 5 突缘的布线图形上，将其压向金属粉末组合物 4，以在基片上得到布线图形 10。在区域 10 获得的布线图形粘附于所述的基片 3，而在区域 11 的金属粉末组合物仍然是未被俘获的。在随机出现的通孔 7 的区域 12 处，所述模头 5 的突缘也俘获金属粉末组合物。

10 为获得所述的布线图形，根据金属粉末组合物中所选用的金属粉末和基片材料的性质，加工条件可以有很大变化。对温度、压力和应用的次数的选择应该使其对基片 3 的损伤实质上达到最小化，优选消除对基片 3 的损伤，例如熔融、翘曲、皱、起泡或分解。优选的，压板 2 的温度保持在 50℃至-25℃之间，模头 5，或者至少是提高位置的
15 模头 5，其温度保持在 20 至 250℃之间，优选 20-200℃之间。所使用的加工压力在 20Mpa-400Mpa 的范围内，并且压力最多要保持 300 秒。优选压板 2 和模头 5 的温度保持在 20-25℃，压力在大约 35Mpa-200 Mpa 之间保持的时间不大于大约 60 秒。

20 俘获过程阶段可以连续工艺进行，使用例如旋转的模头，或以间歇方式或逐步反复（step-and-repeat）的加工工艺，用液压机的平面模头进行。基片材料可以窄或宽的网膜、片、网膜支撑的片等形式使用，本发明在大规模制造实践中的应用对本领域技术人员而言是显而易见的。

25 为了俘获所述的金属粉末组合物 4，可通过任何已知的方法加压，例如单独使用液压机，或与声学设备结合使用，使用可形成布线图形的超声波喇叭(在图 1 中未示出)类似于模头 5 形成布线图形。声能的应用为加工条件（例如低温低压）或最终成品的性能提供了优点。

可以在基片 3 的相同或不同区域上用相同或不同的金属粉末组合物重复进行俘获阶段，例如给出由多层相同金属粉末组合物构成的较厚的俘获区域，或提供二种或多种俘获金属的不连续层，或在基片 3 的不同区域提供不同的金属，或满足最终制品对特定产品的要求。

5

参见图 3，一旦模头 5 移开，所俘获的金属粉末组合物的图形粘附于基片的区域 10、12，而在基片的区域 11 金属粉末组合物不粘附于基片 3。如图 3 所示，虽然在区域 10 粘附的金属粉末组合物的上表面与基片 3 的上表面共表面，在本发明的实践中，金属 10 的上表面可能在上，共表面与基片 3 的上表面在一起，或在基片 3 上表面之下。通过各种常规方法，例如压缩空气、真空、震动、刷、吹、重力、水洗和这些方法的适当结合，任选实质上除去在基片 3 的区域 11 上残留的、未粘附的金属粉末组合物。本文所用的术语“俘获 (capture)”是指在区域 10、12 所述金属粉末组合物在受到模头 5 的突缘的压力时充分地粘附于基片 3，如图 3 所示在移开模头 5 以后，区域 11 的金属粉末组合物基本上被除去，而不会把区域 10、12 上粘附的金属粉末组合物除去。如此除去的金属粉末组合物可任意地循环使用。优选的，在进行图 4 所示的致密化作用 (densification) 之前将未粘附的金属粉末组合物除去。

10
15
20

参见图 4，在本发明的一个实施方案中，将第二压力形式的致密化作用能量施加于压板 13、22 制成图形 10,12，以提高图形的密度。优选的，此工艺步骤提高了布线图形与基片 3 的粘附力。从而使该布线图形有更高的电导率。任选的，此步骤使该基片更光滑。在基片 3 表面上得到的导电图形的优值 (Figure of Merit) (FOM,下文将更详细描述) 大于约 5%，优选大于约 10%，更优选大于约 20%。第二压力可用液压施加，也可以同时或依次施加热、声或微波能。如图 4 所示施加压力之前可施用超声、热或微波能，也可以单独使用来完成致密化作用，而不应用第二压力。为了完成俘获和致密化作用，方法顺序的变化、方法结合的变化以及所用能量来源的变化都在本发明的保

25
30

护范围之内。

5 优选的，用压板 13、22 将第二压力施加于形成图形的基片 3 的相反侧，以使界面和导电图形 10 的边缘和基片表面之间的变形最小。虽然图 4 只描绘了各个压板 13、22 和基片 3 的平面构型，但是其它几何构型也在本发明的保护范围之内，特别是至少使用一个弯曲的几何图形。优选的，在基片的金属处理的和未用金属处理的部分施加基本相等的压力。

10 致密化作用阶段可以使用例如压延机辊、加热区、或超声区的方法以连续工艺进行，或者以间歇方式或逐步反复的工艺，用液压机、热或微波炉、或超声波喇叭完成。基片材料可以窄或宽的网膜、片、网膜支撑的片等形式使用，本发明在大规模生产实践中的应用对本领域技术人员而言是显而易见的。

15 致密化作用阶段使用的压力是大约 20Mpa-大约 400Mpa，优选大约 60Mpa-200Mpa。在这样的压力下致密化作用的温度是大约 20-250℃，优选大约 50-200℃，最优选大约 100℃-大约 50℃。在应用其它致密化的能量来源如超声能时，优选不同的温度范围，如实施例所述。

20 参见图 5，之后除去压板 13，得到的制品包括有导电金属图形 14 的电路元件，所述的图形 14 粘附于基片 3 的表面 15。所述的电路元件是任何金属布线图形或金属的形状或其结合，图形和形状可包括功能性电器设备使用的所有或部分元件。其实例包括提供导电电路或连接

25 的轨迹、电容器或电容极板、感应线圈等。

可用优值(FOM) 按照下面的公式将加压粉末的测量电阻与铜的最小可能理论电阻进行比较：

$$\% \text{ FOM} = [(R_{\text{理论值}}/R_{\text{测量值}}) \times 100\%]$$

30 其中 $R_{\text{理论值}}$ 是铜的电阻， $R_{\text{测量值}}$ 是加压粉末图形的测量电阻。电

阻是具体样品的原始测量数据，对具体样品的截面和长度标准化以达到计算电阻，这一点将在实施例 1 更详细的描述。本发明的方法可用于制造包括具有导电图形的电路元件的制品，所述电路元件的优值大于约 5%，优选大于约 10%，更优选大于约 20%。

5

导电图形 14 与基片很好的粘合，可以承受中等强度的弯曲和磨损。例如，把制品围绕各种直径的棒弯曲过程中或在此弯曲之后测量金属图形的电阻，以测定金属图形与基片的粘附力，如实施例 25 所述。弯曲时电阻的变化取决于金属粉末组合物的组成和基片材料。优选包括电路元件的制品可承受围绕直径 50mm 的棒弯曲而不会明显的提高电阻，更优选 20mm。不希望受理论的束缚，粘附力可能是在将金属粉末组合物和基片压紧的同时由于其机械的结合和纠缠而产生的。

10

15

在致密化步骤后，包括电路元件的制品可任选经过附加的工艺步骤，例如转化、迭层、形成图形、蚀刻、涂布、组装等。可应用附加层，以及这些附加层也可以包括导电图形。

20

本发明的工艺步骤可在上文指出的优选范围的温和温度条件下进行。降低工艺温度可降低加工成本，并且可使用在高温下不稳定的基片材料。这对于选择具有各种性能的基片材料是有利的，所述的性能包括柔韧性、表面能、环境稳定性、再利用或再生性、化学组成、低成本等，为了满足各种产品的规格，不必局限于工艺温度的要求。

25

本发明可用下面的实施例说明，但这些实施例中所使用的具体材料和数量，以及其它条件和详细说明不构成对本发明的限制。

实施例

实施例 1

30

本实施例给出了优值(FOM)计算的样品。按照下述公式，% FOM

可用于对加压粉末图形的电阻与纯铜的最小可能理论电阻进行比较：

$$\% \text{ FOM} = [(R_{\text{理论值}}/R_{\text{测量值}}) \times 100\%]$$

其中 $R_{\text{理论值}}$ 是纯铜的电阻， $R_{\text{测量值}}$ 由样品加压粉末图形的测量电阻计算。

5

固体铜的密度是 8.96g/cm^3 。铜的电阻是 1.73×10^{-6} 欧姆/cm。为了标准化样品的质量和截面，质量是每 cm 单位长度的克数，电阻是每 cm 单位长度的欧姆数，将其引入 FOM 公式，这就是：

$$\% \text{ FOM} = [(R_{\text{理论值}}/R_{\text{测量值}}) \times 100\%]$$

10

其中

$$R_{\text{理论值}} = (\text{铜的密度})(\text{铜的电导率}) = 0.0000155\text{g-欧姆/cm}^2$$

$$R_{\text{测量值}} = [(\text{每厘米质量的克数})(\text{每厘米的 } R_{\text{测量值}})]$$

15

例如,金属图形在铜粉层上加压,在沿金属图形 123 cm 的距离上的质量(M)是 0.402g,此长度 (L) 上的电阻(R)是 5.7 欧姆(用 Fluke 189 万用表,将探针分别与金属图形的各端相连,读数为欧姆值)。M/L= $0.402\text{g}/123\text{cm} = 3.26 \times 10^{-3}\text{g/cm}$ 和 $R/L = 5.7/123 = 4.6 \times 10^{-2}$ 欧姆/cm。此样品的% FOM 计算如下：

$$\% \text{ FOM} = \{0.0000155/[(3.26 \times 10^{-3})(4.6 \times 10^{-2})]\} \times 100 = 10\%$$

20

FOM 值为 10%是指此时的电导率可达到铜的最大可能电导率的 10%。在此专利中,将样品与铜的最大可能理论电导率进行比较,即使在具体样品中金属是铜与另一金属结合时,或是其它金属,或两种其它金属结合时都是如此。

25

实施例 2

将购自 Sigma-Aldrich (Milwaukee WI) 的铜粉(树枝状,3 微米,99.7%)在 10%盐酸水溶液中搅拌以进行净化,接着用水漂洗一次,用甲醇漂洗三次。使铜粉空气干燥大约 1 小时。将 20cm 直径的#270 筛放置于 20cm 直径、46cm 长的纸粕筒管的顶部。所述的纸粕筒管放在一组 7 个 55mm 直径的 54 型 Whatman 圆形滤纸上。先将锡粉(AEE 1-5

30

微米, 99.9%), 再将铜粉撒进筛中, 使其撒于滤纸上, 不同样品的厚度是大约 0.1mm-0.5mm。将一种或多种金属粉末施用于基片上的这种方法在后续的实施例中被称为筛选法。

5 第一步, 用 Carver 印压机(Model3891,Wabash, Indiana), 通过将形成图形的模头压向粉末而俘获金属粉末形成图形, 在粉末和滤纸上施加的压力是 27 兆帕(MPa) 。然后除去过量的粉末。

10 第二步, 将俘获的金属粉末和基片压在一起, 在两个平滑的压板之间进行致密化。在此第二阶段, 使用 Wabash 压机, 压力 112 MPa , 同时在 200℃加热, 加热时间小于 2 分钟。

15 压紧的金属的总质量是 0.459g。图形长度 123cm 的电阻是 1.3 欧姆。综合此实施例的制备和 % FOM (按照实施例所述方法计算)示于表 1 。

实施例 3-8

20 实施例 3-8 用实施例 2 的筛选法进行制备。在第一步中, 俘获金属粉末形成图形, 并将可形成图形的模头以表 1 所示的压力压向所述的粉末进行致密化。如表 1 所示, 使用了两种不同的纸质基片和多种金属粉末与颗粒类型的结合。测量了每个样品的电阻, 并计算了 % FOM 值, 如表 1 所示。

25 表 1 给出了不同组合条件下基片和金属粉末结合时的结果。基片与金属的缩写如表 2 所述。

实施例 9-19

30 实施例 9-19 用筛选法制备, 如实施例 2 所述, 在第一压力下进行第一俘获步骤, 第二步用两个平滑的压板施加压力。在室温下施加第二压力, 只是实施例 19 是在 100℃下施加压力。每一步骤所用的压

力列于表 1（第一压力+第二压力）。表 1 中还给出了使用的材料和% FOM 值。

表 1

实施例	材料	最大力(Mpa)	FOM % Cu 最大值	条件
2	WFP+CUD+Sn	27(第一步) 112(第二步)	45	二步加压+200℃
3	WFP+CUD+Sn	386	14	一步加压
4	WFP+CUD	340	11	一步加压
5	WFP+CUS	335	2.4	一步加压
6	HCP+CUD	370	5.6	一步加压
7	HCP+CUD+Sn	370	5.2	一步加压
8	WFP+CUD+Sn	144	13	一步加压
9	WFP+CUD+Sn	29+112	15	二步加压
10	SPA+CUD+Sn	61+112	3.4	二步
11	PSB+CUD+Sn	61+112	5.9	二步
12	PEC+CUD+Sn	61+112	5.0	二步
13	NSB+CUD+Sn	61+112	3.6	二步
14	PEP+CUD+Sn	61+112	6.9	二步
15	WFP+Al+Sn	90+112	0.97	二步
16	WFP+Al	90+112	1.2	二步
17	WFP+CUF+Sn	90+112	15	二步
18	TPP+CUD+Sn	27+112	3.3	二步
19	TPP+CUS+Sn	27+112	5.2	二步+100℃加热

表 2: 表 1 中的缩写

基片材料	缩写	来源公司
Whatman 54 滤纸	WFP	Whatman Inc, Clifton, NJ
聚苯乙烯 SMS 纤维网	PPF	BBA Non-wovens Simpsonville, SC
聚酯浆 PGI Style ww-229	PEP	Polymer Group Inc, Benson, NC
Teslin™, 多孔聚乙烯	TPP	PPG Industries Pittsburgh, PA
100%丝	SPA	Shamash & Sons, New York, NY
100%聚酯布	PEC	Sankei Co, Ltd Japan
Hammermill 复印纸+ 20/501b	HCP	International Paper, Memphis, TN
聚丙烯纺粘织物	PSB	Polymer Group Inc, Benson, NC
尼龙纺粘织物	NSB	Cerex, Cantonment, Fl
树枝状铜粉	CUD	Sigma-Aldrich Cat#357456 Milwaukee, WI
薄片状铜粉	CUF	Sigma-Aldrich Cat#292583, Milwaukee, WI
球状铝粉	Al	Alfa Aesar cat#10576, Ward Hill, MA
锡粉	Sn	Atlantic Equipment Engineers Sn- 102, Bergenfield, NJ

实施例 20

5 将实施例 2 所述的铜粉过筛到 Whatman 54 滤纸上。按照下述方法俘获图形：使用一套与之匹配的钢模头，直径 2" (5cm)，厚度 0.75" (1.9 cm)。每个模头有一组，二个环状的凸缘，宽 0.4mm，直径 39mm 和 40mm，高 0.5mm，相隔 0.6mm。一个模头在中心有直径 0.125"(0.3cm)的导向销 (pin)。另一个模头在中心有相应的孔，以便调准定位。该滤纸基片先用纸打孔机打出 0.25"(0.6cm)的孔，以使

10 导向销穿过所述的纸。将铜粉涂布的上述纸基片夹在二个模头之间，用 Carver 印压机，在 330Mpa 压 2 秒，一步完成金属粉末的俘获和致密化。以此方式制备一系列样品，其中改变铜粉的质量，但线的宽度不变。所测得的单位长度的电阻如图 6 所示。

15 理想的铜线和铝线的相应理论电阻以虚线表示。

实施例 21

5 以与实施例 20 类似的方法制备样品，只是在清洁之后和制备样品之前，将所述的铜粉在托盘中，于空气中开放的放置 6 天。对样品加压，压力范围为 80-420Mpa。测量样品的电阻（因为每个样品中俘获的铜粉量各不相同），并将其标准化成相应于俘获厚度 50 微米的俘获重量。结果见图 7。

实施例 22

10 将实施例 20 样品的电阻值标准化成线粗 50 微米，然后平均。类似地，将以实施例 20 的压力(330MPa)制备的实施例 21 样品的电阻值平均（在前面的实施例 21 中它们已经被标准化成厚度为 50 微米）。用新清洁的铜粉制备的实施例 20 的样品，进行标准化后的平均电阻是 0.054 欧姆/cm。把相同的铜粉在空气中老化 6 天制备的实施例 15 的样品，标准化后的平均电阻是 0.168 欧姆/cm。确信实施例 21 样品电阻值的增加是由于该铜粉曝露于空气中形成了铜的氧化物。

15

实施例 23

20 用实施例 20 的一步法和材料，在 250 Mpa 的压力下制备 4 个样品。按照实施例 1 的方法测量线路的电阻。然后将样品放在铝托盘中，于 200℃的炉中放置 10 分钟。拿出样品，再次测量电阻。这些数据表明在加热处理之后电阻下降。表 3 综合了 8 个电路处理前后的电阻。

表 3：处理前后的电阻值

样品	a	b	c	d	e	f	g	h
处理前的欧姆数	3.9	3.5	3.3	3.2	4	3.7	2.2	2.2
处理后的欧姆数	2.2	2.1	1.6	1.9	2	1.9	1.2	1.2

实施例 24

25 将铜粉涂布的 Whatman 54 滤纸片放置在实施例 20 所述的匹配模头之间。而不是放置在印压机的模头之间，在锤骨压缩所述的粉末之后立即用该模头压制。所得到的铜电路与在印压机中压制而得到的产品类似。这说明非常短的接触时间，包括快速的冲击在本发明的实践

中是很有用的。

实施例 25

5 将复印纸(Hammermill CopyPlus 20/50 lb) 切割成 2"×2"的正方形。一组 4 个样品, 用铜粉(3 微米树枝状, 购自 Sigma-Aldrich)涂布, 在每一纸基片上的分布大约是 1.2g 铜粉覆盖 2"×2"(6.45cm²)的面积。涂布(筛选)法如实施例 2 所描述。使用形成图形的模头以 370 Mpa 的压力压缩所述的粉末。在形成电路之前和之后将基片称重, 电路的平均重量是 0.034g, 或 0.0014 g/cm 的电路线。电路线的平均电阻是 0.19 10 欧姆/cm。第二组样品按同样的方式制备, 只是下层的锡粉首先撒在基片上。电路线的平均重量是 0.0017g/cm, 平均电阻是 0.17 欧姆/cm。

然后, 两组样品按照下文所述进行粘合试验。此试验也检验有金属图形的基片的柔韧性范围。

15

在每个样品上切割 1mm 宽的缝, 把电路线切断成二部分圆形(358 ° 而不是 360°)。用电阻表的探针与缝的两端接触。然后将该样品沿着一系列减小直径的金属或玻璃棒(20.1、12.7、10.5、9、8、7、6、5、4 和 3mm 直径)弯曲, 每一次绕着下一个大小的棒弯曲之前将其矫直。在把每一样品绕着每个不同大小的棒弯曲之前、之中和之后测量 20 电阻。如果在弯曲的过程中电路图形裂开或与基片脱层, 电阻是无穷大。没有锡底层的样品可绕 20.1mm 直径的棒弯曲而不会出现金属图形与基片的脱层, 显示出可用的柔韧性。有锡底层的一组样品也可绕 20.1mm 直径的棒弯曲, 并且可绕小到 3mm 直径的棒弯曲而不会出现 25 电路线与基片的脱层。在一个样品中, 电路图形在绕着 3mm 直径的棒弯曲时不会破裂, 在超过 12cm 的圆周线上测量电阻, 绕棒弯曲时电阻可由 2.3 欧姆增加到 3.6 欧姆, 弯曲之后可回到 2.4 欧姆。此试验说明使用锡底层改进了电路图形弯曲时的耐久性。

30

实施例 26

此实施例说明了二步法，金属粉末组合物用液压机俘获，再用超声能使其进一步致密化。

5 在第一阶段，如实施例 4，在 340 Mpa 的压力下将 Cu 粉(树枝状，Sigma-Aldrich) 在滤纸上压成电路图形。将该图形进一步用超声能处理。超声波喇叭在其顶端有一个 25mm×1mm 的抬高部分，用 Branson 900M 2000 成粉，用 1:1 推进器，在 20kHz 供应湿粉，将所述的粉末在 6.9Mpa 的压力下压制在俘获图形的部分。然后，将 20%的超声功率应用 200 毫秒。在超声处理之前所述的电路图形的电阻是 0.2 欧姆/cm，在超声处理之后，所得到的最好结果是电阻减少 40%，为 0.12 欧姆/cm。

实施例 27

15 用实施例 2 的筛选法将 Cu 粉(树枝状，Sigma-Aldrich) 撒在滤纸(Whatman 54)上。将铜粉层用实施例 26 所述的超声喇叭端，在 6.9Mpa 的压力下压制 1 秒，然后以 20%的超声功率处理 200 毫秒，用 Branson 900M ，在 20kHz，以 1:1 的增量供应粉末。如此得到的图形的电阻是 0.28 欧姆/cm。

20 实施例 28

在 Teslin™片 (厚度 0.22mm)上撒上二层金属粉，先撒锡粉，再撒铜粉，二层的组成比分别是 1:3 的锡和铜。Cu 粉由 Sigma-Aldrich 获得(Cu, 树枝状, 3 微米, 99.7%)。Sn 粉由 Micron Metals 获得 (Sn, 四角形, 5 微米,99.9%)。成层的粉末由超声喇叭定位。在应用超声能之前，所述的喇叭用模头的 25mm×1mm 的抬高部分以 6.9Mpa 的压力压向样品。所述的喇叭在 20KHz 下操作 1 秒，将 0.6 增量的喇叭适配器用于 Branson 900M 2000 湿粉供应。压力产生的金属图形的厚度大约是 25 微米。由此获得的电路的电阻是 0.008 欧姆/cm，具有良好的粘附性。用磁带和手指甲试验检验粘附电阻：用来自 3M Company, St. Paul MN, 商品名称 Scotch Magic Tape 的磁带记录金属轨迹，以及剥

25

30

离、除去没有粘附于基片的金属，金属轨迹用手指甲以中等力量刮去，留下粘附于基片的轨迹。

5 用较短的超声时间处理制得的样品具有较大的电阻：(200ms, 0.2 欧姆/cm), (375ms, 0.07 欧姆/cm), (500ms, 0.07 欧姆/cm), (750ms, 0.04 欧姆/cm)。

实施例 29

10 在 Teslin 基片上冲压出直径 0.2mm 的通孔，衬垫放置在整个基片上。在基片上先撒锡粉，再撒铜粉，将孔充填，并均匀涂布该材料。该样品用类似于实施例 2 的条件，以二步法压制。如此制得的电路一端具有通过基片形成的含金属的通孔。被压的金属粉保持足够的结构整体性以联系通孔和部分填充的孔。金属填充的通孔与基片不形成图形的一侧是导电的，其电阻与被压的金属轨迹类似，可用伏特计的探
15 针连接通孔的两侧测量电阻。压缩通孔中和基片上的金属粉。

实施例 30

20 将 15g 铜粉(树枝状, Sigma-Aldrich) 放置在具塞烧瓶的 100ml 甲酸中。盖上塞子，震动，使铜粉和酸完全混合。加入 400 ml 水，然后用分液漏斗和#4 滤纸除去液体。将另外的 1000ml 水通过粉末过滤以便由粉末中洗去甲酸。将潮湿的成饼状的 20g 湿铜粉与 8ml 水混合形成浆液。将此浆液用刮刀涂布法，使用有 0.25mm 缝隙的切口杆件涂布在 0.18mm 厚的 Teslin 基片上。该浆液涂层可由该浆液中吸附过量的水大约 1 分钟，使浆液固化成潮湿，但很容易成形的涂层。将该基
25 片切割成几个 6cm×6cm 的样品，其涂层依然是潮湿的。所述的样品按实施例 2 第一步骤所述用 36Mpa 的压力施压。使样品干燥，用压缩空气吹去过量的铜粉。此时，样品的电路在 123cm 长的螺旋形线路电路上的电阻一般是 65 欧姆。在 0.08mm 厚×89mm 宽的磁带(购自 3M, St. Paul, MN, 商品名 Scotch Hi-Temp Masking Tape) 上冲压二个 1mm
30 直径的孔，相距 12mm。将该磁带放置于一个样品的电路上，使孔与

电路的端点一致。所述的磁带可为轨迹提供额外的强度，并且所述的孔有助于对轨迹进行电阻测量。由样品上除去过多的磁带，使其成为整齐的 6cm×6cm 面积。把有磁带的样品放置于二个 6cm×6cm×1.2cm 的不锈钢板之间，加压到 113Mpa。得到的样品通过磁带上的孔测量电阻，电阻为 39 欧姆。折叠该样品，使之尖锐地插入 Teslin 一侧。电阻增加到 46 欧姆。没有观察到电路有破裂。

此样品说明了以浆液涂布金属粉末的工艺，并且说明了用加于该电路上的附加材料层制成高低不平的电路。

10

实施例 31

按照实施例 9 制备样品，但是此样品有几个裂缝，这使得穿过这些缺陷有无穷大的电阻。然后按照下述方法将其用微波能处理：将样品放置在 Canada Technologies Microwave 2100 中，在 6.3 GHz，200 瓦操作 30 秒。微波能使金属裂缝联结起来，恢复了金属图形的导电性。

15

实施例 32

进行试验以测定纸和可压缩材料与比较材料（聚丙烯膜）之间在压缩时性质的差异。

20

在 Instron 4505 仪 (Instron Corporation, Canton, Mass.) 上用 100K 牛顿的夹具设置压缩模型。设置 Instron 程序以 0.025 英寸/分 (0.64mm/min) 的速度加压。一堆圆形试样，直径 1.27cm，由冲压每种材料的片材制备（每种材料以片材或膜的形式提供）。然后将每堆样品放在 Instron 的压板之间，在大约 10psi (0.07MPa) 下压成原始厚度，并开始试验过程。材料的厚度通过 Instron 自动测量，直径用一对测径仪测量，并相对于相应的压力和厚度进行测量。Instron 以磅报告力的数值。Psi 值是以磅为单位的值除以在每个以磅测定数值的点测量的直径所计算的面积。因此，如果材料在水平方向膨胀，面积就会增大，

25

30

在同样磅值的力量下 psi 值减少。体积数据是由面积乘以每个特定的以磅测定数值的点的厚度。

5 对三种纸材料、填充的多孔聚合物和较高密度的聚合物进行了试验。纸样品是 Whatman 54 滤纸(Whatman Inc, Clifton NJ), Hammennill 复印纸 (International Paper, Memphis TN) 和褐色文件夹卡片纸(Globe-Weis Premium File Folders, ATAPCO, Baltimore, MD)。填充的多孔聚合物是 Teslin (0.18 mm, PPG Industries Pittsburgh PA)。较高密度的聚合物是聚丙烯 0.46mm 膜(3M Company St. Paul MN)。

10

表 4 列出了在将压力应用于圆形试样时直径变化的百分数，其中变化% $=100 \times \{[(\text{最后直径})-(\text{最初直径})]/(\text{最初直径})\}$ 。该直径是在垂直于加压方向上样品的尺寸。在压力下纸样品直径的变化很小。Teslin 的直径有小的变化，而比较样品聚丙烯在本发明实践所使用的压力范围内其直径有较大变化。这就是说，由于样品的横向流动，在垂直于加压的方向上比较样品聚丙烯的尺寸有较大变化。

15

图 8 给出了在每一压力下标准化的体积对压力的数值。在每一压力下标准化的体积是每一样品最初体积的分数，是由每一压力下的体积除以 0.07Mpa 压力下样品的体积。由图 8 很容易看出纸材料和 Teslin 的体积在压力下有明显的变化，而比较致密的聚丙烯的体积即使在高达 17,000psi(117MPa)的压力下也几乎是一个常数。纸材料和 Teslin 在 17,000psi (117MPa)的压力下体积的减少大约是 40%和更高。

20

25 图 9 说明了标准化的压缩厚度（在平行于施加压力的方向上的尺寸）和标准化体积之间的关系。标准化的压缩厚度是在给定压力下的厚度除以在 0.07Mpa 时的最初压缩厚度。比较的聚丙烯的体积基本上是常数（大约是最初体积的 $\pm 10\%$ ）；虽然其厚度大大减少，但其直径增加。用于本发明实践的材料压缩厚度在压力下大大减少，但其直径有很小的增加或不变，从而使体积减少。如图 9 所示，所用的材

30

料，特别是纸，其体积的变化主要是由于压缩厚度以 1.0 的斜率变化。

材料	加压时直径的变化	压力,psi	压力,Mpa
Whatman 54 滤纸	< 5%	50,000	345
Hammermill 复印纸	< 5%	37,000	255
File Folder 卡片纸	< 5%	35,000	241
Instron™	~40%	7,600	52
Instron™	~73%	17,000	117
聚丙烯	~72%	7,600	52
聚丙烯	~119%	17,000	117

5 本发明描述了一些实施方案，但可以理解的是，在不脱离本发明范围内可以有各种改型。相应的，其它的一些实施方案也在下面的权利要求书的范围之内。

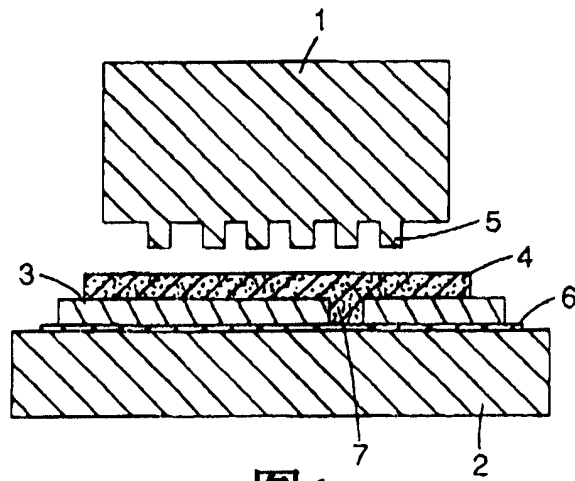


图1

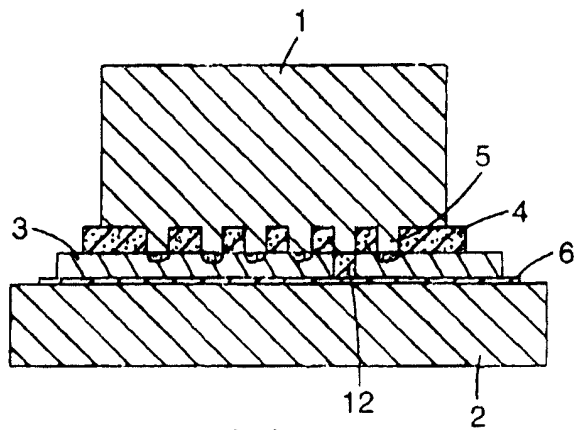


图2

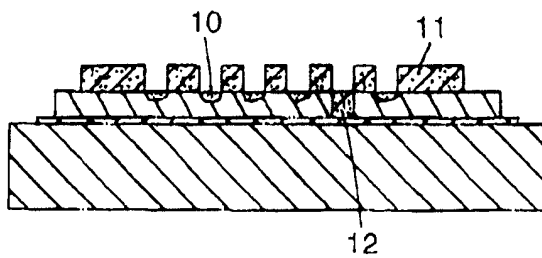


图3

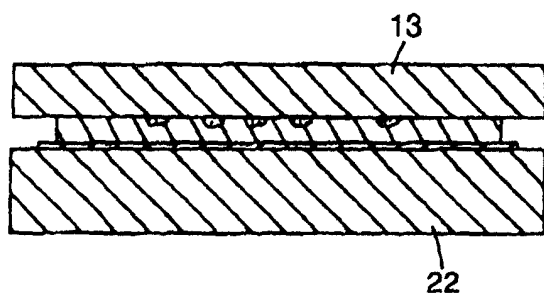


图4

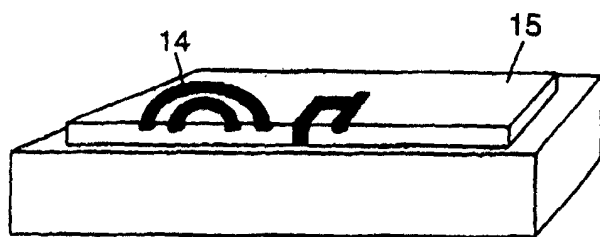


图5

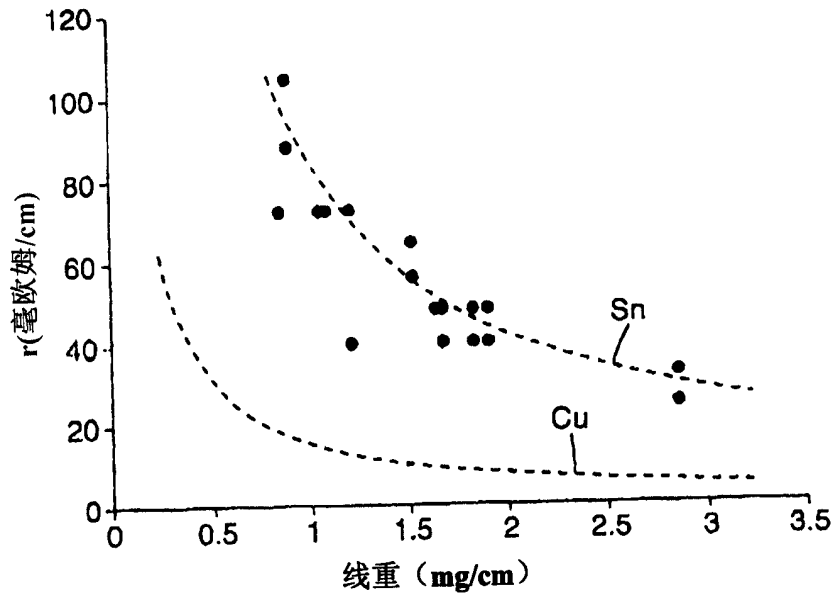


图6

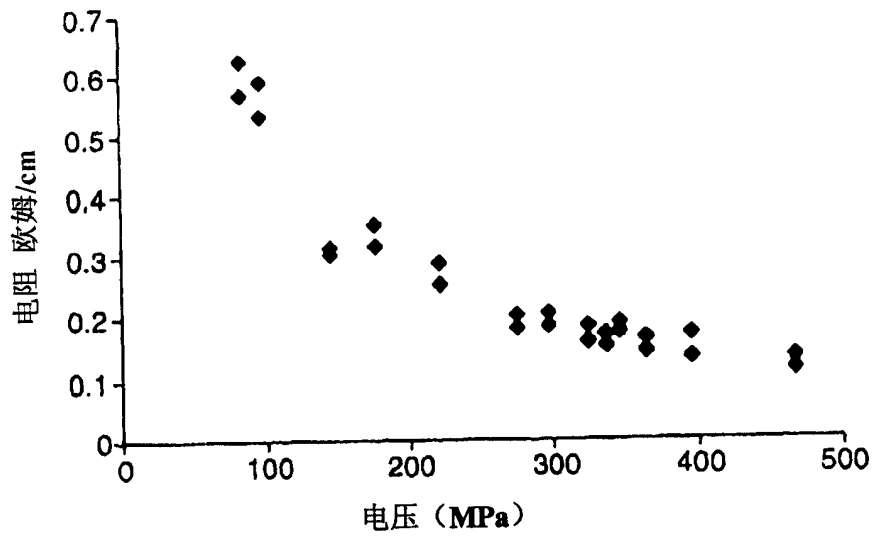


图7

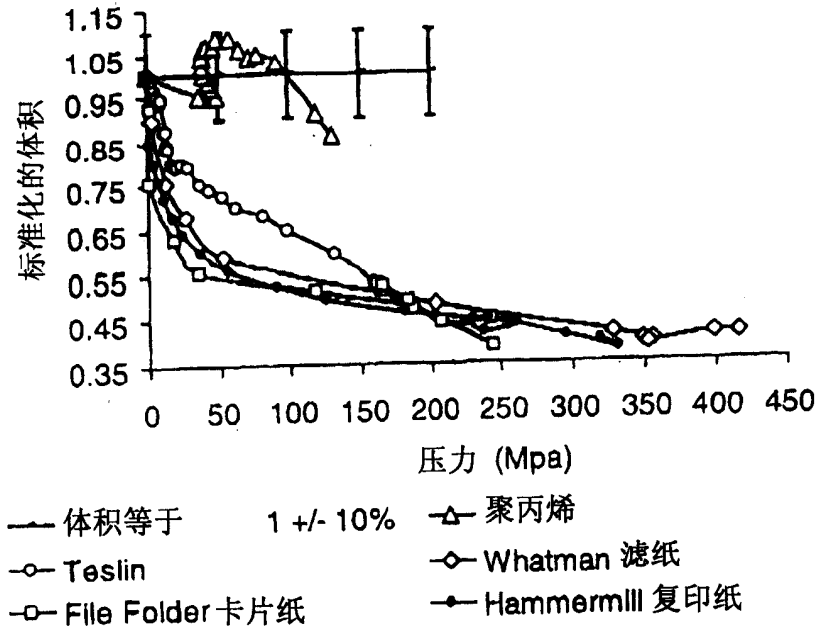


图8

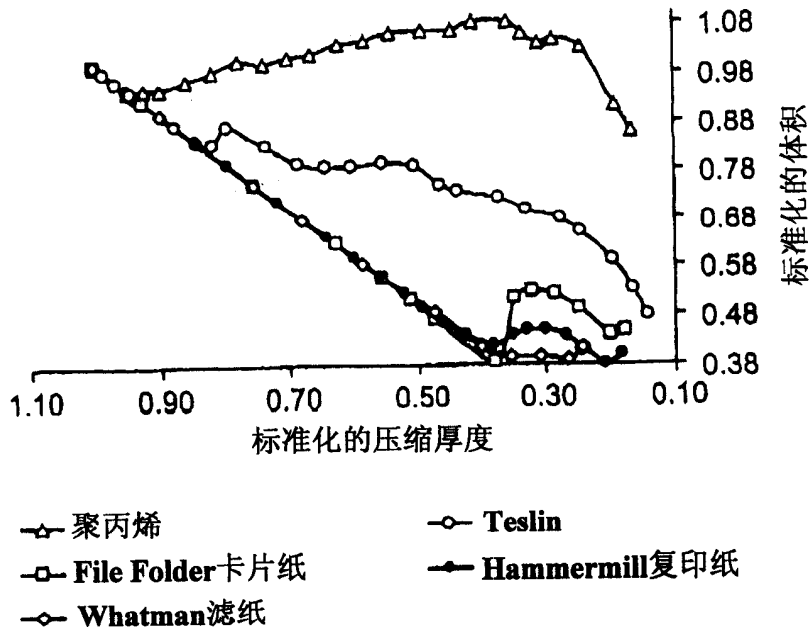


图9