[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
H01B 1/20

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94106466.2

[45]授权公告日 2002 年 7 月 10 日

[11]授权公告号 CN 1087475C

[22]申请日 1994.6.16
[21]申请号 94106466.2
[30]优先权
[32]1993.6.16 [33]US [31]077354
[73]专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州
[72]发明人 小·W·H·莫里逊
审查员 王冬峰

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 罗 宏 齐曾度

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 可用水清洗的厚膜浆料组合物

[57]摘要

一种厚膜浆料组合物,包含分散于有机载体中的细碎无机物颗粒,有机载体包括 a)有机溶剂和 b)固体有机聚合物,满足下列条件 i)其中 聚合物溶于有机载体,并为浆料组合物总重量的 1～5%,ii)30℃ 和 1 大气压下,有机溶剂比水蒸发速度至少低 2 倍以及 iii)总的浆料 组合物可用水清洗。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种厚膜浆料组合物，包括下列组分:

60-90%的无机物颗粒，该无机物颗粒分散于40-10%的有机载体中，该有机载体包括:

(a)有机溶剂，该有机溶剂选自甘油、四甘醇、聚乙二醇、丙二醇、乙酸丁基卡必酯、2-甲基戊二醇、三乙醇胺、乙二醇、2-乙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、乙酸2-丁氧基乙酯、N-甲基吡咯烷酮、胺、羟胺或它们的混合物；和

(b)固体有机聚合物，该聚合物选自水溶性聚糖、聚乙烯吡咯烷酮及其混合物;

其前提在于:

(i) 所述聚合物溶于有机载体中，并为浆料组合物总重量的1～5%；和

(ii) 在30℃和1大气压下，所述有机溶剂的蒸发速度比水的蒸发速度至少低2倍；及

(iii) 所有的所述浆料组合物可用水清洗。

2. 按权利要求1的组合物，其中总的浆料组合物的弛豫速度常数为0.01－0.1秒$^{-1}$。

3. 按权利要求1的组合物，其中聚合物为组合物总重量的2～4%。

4. 按权利要求1的组合物，其中聚糖为羟丙基纤维素。

5. 按权利要求1的组合物，其中颗粒为导电金属。

6. 按权利要求1的组合物，其中颗粒为电阻性氧化物。

7. 按权利要求1的组合物，其中颗粒是介电性的。

8. 按权利要求1的组合物，其中的有机溶剂包括乙二醇、二甘

醇、三甘醇、四甘醇或丙二醇或它们的混合物。

9. 按权利要求 1 的组合物，其中的有机溶剂包括包含乙基、丙基或丁基的三醚、二醚或单羟基醚或醚的乙酸化物或它们的混合物。

10.按权利要求 1 的组合物，其中的有机溶剂包括胺或羟胺或它们的混合物。

11.按权利要求 1 的组合物，其中的有机载体还包括一种流动改性剂。

12.按权利要求 1 的组合物，其中的有机载体还包括一种表面活性剂。

说　明　书

可用水清洗的厚膜浆料组合物

本发明涉及改进的厚膜浆料（thick film paste）组合物，特别涉及可用水清洗的、具有厚膜印刷所需的极佳流变特性的这类组合物。

采用厚膜技术在基板上加上一层或多层无机膜薄层在许多工业应用中（包括微电子电路和汽车窗户除雾器的制造）都是十分重要的。薄层的制法如下：用丝网印刷机将厚膜浆料印到基板上，在低温（２００℃）下干燥薄层以除去挥发性溶剂，然后在高温（>600℃）下烘焙薄层以除去所有其它非无机物组分并使无机物组分致密。厚膜微电子电路则是将导体和介质薄层施于基板（常为氧化铝）上而制得的。导体层通过充满导体的介质层的小孔（通路）而互相连接。如不分别烘焙各印上并干燥的薄层，则可先印上并干燥各薄层而后一起烘焙。这种工艺叫共烘焙。分别烘焙各层的例子有汽车窗除雾器技术。一般而言，玻璃基板上丝网印刷的导体图形先烘焙，然后再印上装饰搪瓷并烘焙。

厚膜浆料为无机物颗粒在液体载体相中的分散系。这种载体相主要包括聚合物、溶剂和其它各种添加剂。无机物颗粒可为导电性的（如金、银、铜）、介电性的（如玻璃、难熔氧化物）或电阻性的（如RuO_2烧绿石）。厚膜浆料中的聚合物至少起下列作用：提供适当的印制流变性、在烘焙前使干燥的印痕良好地粘着在基板上并向未烘焙的复合材料提供足够强度，从而在烘焙前的操作中避免裂缝或碎裂。

现今的厚膜业必须符合政府的有关规定，并必须开发出不用氯化有机溶剂的系统。电路制造者也要求以更高的印刷速度，以生产低成本、大体积的电路。新的电子电路的设计具有更为精细的特征，从而在更小的空间中可置放更多的功能和／或可获得更高的电路传输速度。用厚膜技术制造这些新电路时，介质浆料须印刷出更小的通路（导体层之间的开孔）而导体浆料须印刷出更细的线。新的各代厚膜膏产物必须以这种更高的分辨率，且更高的印制速度来印制，以满足市场需要。环境安全性是一个争论的课题，因此可用水代替溶剂进行清洗是新一代浆料中追求的性质。厚膜浆料的印制性能主要受有机载体的控制。厚膜浆料在印制过程中应是剪切稀化的（随剪切速率增加粘度下降）以使浆料迅速穿过丝网并湿润基板而无过度发粘（阻滞丝网的快速返回）。但是一旦浆料施至基板上，则浆料的粘度恢复的速度应足够快，以避免精细特征（如线和通道）分辨率的损失，但也应足够慢，以使它均匀。采用乙基纤维素作为唯一的聚合物制得的厚膜浆料因它们的恢复速度较慢而不能配制成用于需要高速印制和高分辨率的场合。

在厚膜浆料中最常用的聚合物为乙基纤维素。如果用乙基纤维素，则限制了调节印制的能力，因为在很大程度上印刷是受聚合物提供给浆料的流变性质控制的。大部分浆料都是剪切稀化的（随剪切增强而粘度降低）。含乙基纤维素的浆料在印制过程导致的剪切之后粘度的恢复速度限制在很窄的范围。要想用这种浆料获得精细特征的分辨率，浆料的粘度必须维持在高水平。粘度在此范围的浆料难以以高速度印刷，因为粘度不能足够快地降低足够低，不能使浆料有效地穿过丝网，浆料易发粘，导致丝网粘在印制的件上（特别是在高速印刷时）。如果浆料的粘度的恢复速度可不受平衡粘度的制约而进行控制，则在配制高分辨率、高

速印浆料时将有大得多的自由度。适用于本发明的高速印制流变条件被公开于近期授权的美国专利申请07／744，441（1991年8月13日申请），题为“可用丝网印刷的厚膜浆料组合物”，作为参考文献收入本文。

在厚膜浆料的制备和使用过程中，设备（如混合、分散和配料设备，丝网印刷机和丝网）要进行清洗以除去残留的厚膜浆料。由于广泛采用的聚合物和溶剂不明显溶于水，所以在清洗过程中必须使用有机溶剂。而水对于环境而言是最合意的清洗溶剂。可用水清洗的厚膜浆料用载体（聚合物、溶剂、其它有机添加剂）的选择也应满足上述对厚膜聚合物的其它所有要求。特别是流变性质必须与现今的厚膜浆料基本相同，包括平衡粘度和粘度恢复速度。浆料不能干得太快，如果干得太快，则可能堵塞用于制作电路特征丝网中的孔，形成空白区域、导致电路失效。尽管工艺规程可控制环境（如气氛和温度）减缓施于丝网印机上的浆料的蒸发速度，但这对制造者而言将是一笔可观的额外开支。更为合意的一种途径为控制厚膜浆料的蒸发速度，故它基本上与可用有机溶剂清洗的现行材料基本相同。

Jacobs在U．S．4，872，928中披露了一种可用水清洗的焊浆料和采用这种焊浆料的电子电路的清洗方法，所述焊浆料基本上由与低分子量水溶性有机活化剂和聚乙二醇溶剂混合的焊料粉构成。清洗方法着眼于从完成的电子电路板上除去焊料，而不是清洗浆料制备设备和丝网。在Jacobs的发明中的例子为一电子电路支座，电子元件用该发明的焊浆料组合物焊至该支座上，而用喷热水（如150至200℃）方法洗涤除去残留的焊浆料。

Nebe等在U．S．5，032，478中披露了一种水性可显影

的光敏金导体组合物，该组合物包括细碎的金和无机粘结剂无机物颗粒、有机聚合物粘合剂、光引发体系、光固化单体以及有机介质，其中的改进包括适合的有机聚合物粘合剂的性质。Nebe等人披露关键在于选择的聚合物粘合剂为一种含至少15%（重量）酸性共聚单体且分子量不超过50，000的共聚物或互聚物。除这些对聚合物粘合剂的限制外，该参考文献还披露了由电路图形的未显影区域中除去干燥的浆料的清洗方法，该电路图形已用光化辐射选择性显影，为此须采用含0.8%（重量）碳酸钠、pH＞10的一种碱性水溶液。

本发明的目的在于提供一种具有用水清洗性的厚膜浆料组合物。

本发明涉及包括下列组分的厚膜浆料组合物：

在包括下列组分的有机载体中分散的细碎的无机物颗粒：

(a)有机溶剂；和

(b)固体有机聚合物；

但必须满足下列条件：

(i)聚合物溶于有机载体，并为浆料组合物总重量的1～5%；且

(ii)在30℃和1大气压下，有机溶剂的蒸发速度比水至少低2倍；及

(iii)总的浆料组合和可用水清洗。

A．细碎的无机物颗粒

本发明可有效地应用于采用各种细碎无机物颗粒的可丝网印制的厚膜浆料中。即本发明的组合物中的颗粒组分可为导电性的、电阻性的、电介性材料或惰性二氧化硅和颜料。颗粒的电学性能本身不影响本发明克服诸如印制性、收缩和裂缝等问题的能力。因此，本发明可用于其中电阻性材料可为金属氧化物的厚膜电阻浆料、其中导电性材料为贱金属或贵金属和介电材料（如玻璃、玻璃－陶瓷和各种氧化物如B

aTiO$_3$等)的导电性浆料。适宜的导电金属包括Pd、Ag、Au、Pt、Cu、Ni和它们的混合物及合金。同样，本发明还延伸到非电性浆料，如搪瓷。例如，汽车用搪瓷主要为装饰性的，但也在阻止UV对用于将窗户粘连到车体上的弹性体或聚合物垫片材料的辐射中起特殊的作用。

厚膜领域的技术人员可看出，这种无机材料的前体可和材料本身一起使用。在本发明中，术语“前体”指这样一种材料，它有别于在暴露于浆料的烘焙条件下即转变或改变其电学性能的无机物材料。无机物材料的颗粒粒径分布本身对于本发明的有效性并不关键。但出于实际的考虑，优选颗粒的粒子大小在0.1－10微米的范围且最好在0.5－5微米范围。

B．有机载体

1．一般来说：有机载体的目的为以适宜形式将组合物中的细碎颗粒分散，使它能够很容易地施至陶瓷或其它基板上。因此，有机载体首先应是颗粒可分散于其中，且有足够的稳定度。其次有机载体的流变性质应是它们能够将良好的应用性质带给分散系。

用于大多数厚膜组合物的有机载体通常为聚合物在一种溶剂中的溶液，常见的为同时含聚合物和用于改进流变性质的触变剂的溶剂溶液。也可任选加入其它溶解物质，如增塑剂、乳化剂、湿润剂和分散助剂。在本发明中，可任选在载体中加入表面活性剂，以便于在清洗步骤中加水时促进载体中所包含的不溶组分的分散或乳化，从而促进了浆料制剂的用水清洗性。本发明中的聚合物在有机载体中是可溶的，且优选在水中高于5%可溶，以促进浆料组合物的水清洗性。在本发明中。“可溶”指溶解、分散或乳化。

大多数厚膜组合物都通过丝网印刷施于基板上。因此，它们应具有适宜的粘度，以便容易通过丝网。另外，它们应为触变的，以使它们过丝网后迅速固定，因而获得良好的分辨率。对适用于高速印制的厚膜组合物而言，浆料的弛豫速率常数（Kr）为0.01－0.1，且优选为0.025－0.05。浆料的Kr值为0.025对快速丝网印刷的大多数浆料而言被认为是最佳值，而Kr值为0.04对于用于极高的分辨率的应用场合的大多数浆料而言被认为是最佳值。有机载体还优选配制成可提供适宜的颗粒和基板湿润性、良好的干燥速度、足以抵御初步处理的干燥膜强度以及良好的烘焙性能（包括充分烧尽残留的有机质）。烘焙后的组合物的外观令人满意也很重要。

2．溶剂：适用于本发明的溶剂必须溶解聚合物，且在印制条件下，其蒸发速度比水至少低二倍。溶剂蒸发速度更快，则因当浆料以薄膜形式存在于丝网上时浆料的干燥而导致浆料的丝网寿命不理想。在印制过程中，溶剂由浆料组合物中蒸发改变浆料的流变性，给适印性带来不利影响，而且在最坏的情况下导致丝网堵塞。另外，溶剂应优选在水中大于20%可溶，以便于用水清洗浆料组合物。下列溶剂具有这些性质：甘油、四甘醇、三甘醇、二甘醇、乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、乙酸丁基卡必酯（butyl carbitol acetate），以及三醚、二醚、或单羟基醚（含乙基、丙基、丁基）或醚的乙酸化物，如2－甲基戊二醇、三乙醇胺、2－乙氧基乙醇、2－丁氧基乙醇、乙酸2－丁氧基乙酯，N－甲基吡咯烷酮和胺或羟胺。将这些溶剂与其他溶剂按不同组合进行配制，以达到用于各种用途的所需粘度和挥发度要求。

3．树脂组分：本发明中的聚合物必须具有良好地溶解于在低蒸汽压水中可溶的有机溶剂中，而且优选在水中可溶，以显示浆料组合物

可用水清洗的性质。树脂还应对pH和离子不敏感。更具体地说，聚合物不应与可能存在于浆料组合物中的常见阴离子和/或阳离子形成沉淀、盐或混凝剂，导致用水清洗时的絮凝作用。优选树脂对pH 5～8范围的清洗水的pH值不敏感。本发明的组合物中所采用的优选聚合物为聚乙烯吡咯烷酮（PVP）聚合物。分子量由很低至很高的各种粘度规格的PVP均可用于本发明。PVP可单独使用或与聚糖混合使用。优选的一种聚糖为羟丙基纤维素（可从Aqualon of Wilmington, DE获得）。

4．其他载体组分：在常用的触变剂中有氢化的蓖麻油及其衍生物。当然也不总是需要加触变剂，因为单是溶剂／树脂性质加上任何悬浮系所固有的剪切稀化性质在这方面也就适用了。例如，可任选将PVP和羟丙基纤维素与一种流动改性剂（如Floinducer® 15）结合使用，以进一步提供适当的流变性质，使浆料适宜印刷。Floinducer® 15由Raybo Chemical Co., Huntington, WV经销。

分散系中有机载体与颗粒的比例可在相当大的范围变动，这取决于分散系施用的方式和采用的有机载体种类。一般为达到良好覆盖，分散系互补地含有60～90%（重量）颗粒和40～10%有机载体。这种分散系常具有半流体稠度并常被称为“浆料”。

浆料在三辊粉碎机上方便制得。在室温Brookfield粘度计上以低、中和高剪切速度测得浆料的粘度一般在下列范围：

剪切速度（秒$^{-1}$）	粘度（Pa·S）	
0.2	100～5000	
	300～2000	优选
	600～1500	最好

4	40～	400	
	100～	250	优选
	140～	200	最好
384	7～	40	
	10～	25	优选
	12～	18	最好

采用的有机载体量主要取决于最终所需制剂粘度和印制厚度。

测试说明

A．粘度弛豫实验：粘度弛豫实验在Rheometrics Fluid Spectrometer（8400型）上进行。采用25mm 直径平行板固件。浆料经受5秒钟10秒$^{-1}$剪切，然后将剪切降至0．1秒$^{-1}$，应力测量最长达300秒。用下述准一级动力学表达式来拟合这些数据并确定两个参数K和Bi：

$$B = Bi(1 - e^{Kr \cdot t})$$

其中 B ＝时间t时观察到的应力

Bi＝无限时间时的平衡应力（达因／cm^2）

Kr＝弛豫速度常数（秒$^{-1}$）。

B．印制实验：印制4．5×4．5cm^2、烘焙厚度为约200μm的介质厚膜浆料。印刷图形含约260 400μm通道、200 225μm通道和240 125μm通道。用图象分析法和光学显微术测定通道的面积和大小。将某些部分在带式炉中于850℃烘焙，重新测量400μm通道的大小。比较烘焙前后大小。

印制4．5×4．5cm^2、烘焙厚度为约20μm的介质厚膜浆料。印刷图形为一实心方块。涂刷器速度以约1cm／秒步进增加，目测是

该部分粘到丝网上还是浆料脱离该部分。

印制约13.5×10cm²、烘焙厚度为约20μm的介质厚膜浆料印痕。用背后照明的光学显微镜在50倍时检测干燥但未烘焙件中间的5×5cm² 区域的小针孔（≥25μm）。计算针孔数。

印制约165×8cm² 的具有不同导线和焊盘的复杂件。在选定区域罩印介质，并共烘焙该件。在约50倍光学显微镜下，检查该件中在导体上方的介质中的裂缝的存在。将件分为优、良、中或差，具体看在介质中观察到的裂缝数量及大小。

用一个含250μm线和间隔、125μm线和间隔及125μm线和250μm间隔的实验印刷图形进行导体的印制评价。在实验印刷图形上有与印制方向平行和垂直的线。用光学显微镜测印制的线宽。干燥印痕和烘焙的印痕都测定。实验基板为5×5cm²。

C．水清洗实验

浆料施于有2×2 英寸²印刷图形、装在丝网印机上的325目丝网上。印约10次后，过量的浆料丝网上除去。由印机上卸下丝网，挤压标准实验室手持水瓶，用水洗涤丝网。把浆料从丝网上完全清除掉后，用10倍立体显微镜检查丝网。计算被残留物堵塞的网孔数或被残留物部分阻塞的网孔数。记下在丝网乳液和丝网线间的界面上是否有残留物存在。如在网孔处未发现残留浆料，则判定浆料为可用水清洗的。

实施例

样品制备

由International Specialty Polymers (Warrington. PA)可获得粉末状的分子量由很低至很高分布的各种粘度规格的聚乙烯吡咯烷酮聚合物（PVP）。

将聚合物粉末加入到含有预先称量溶剂、并采用圆盘式粉碎机进行高速搅拌的瓶中，以此制得聚合物溶液。样品在连续搅拌下，最长经３０分钟加热至７０℃，或加热至得到透明溶液止。

制备浆料时，首先预混合有机载体（载体、溶剂、流动改性剂和／或表面活性剂）约１分钟，随后将无机物粉末（银、玻璃料、氧化物和／或无机填充剂）在１５分钟内一点一点地加入到载体中。完全混膦后，以约１５００转／分搅拌浆料１０分钟，然后辊磨。

实施例１至５

改变有机载体中ＰＶＰ聚合物的量，制备５种银浆料系列，以确定适印性。浆料含７１%（重量）银、４%（重量）玻璃料和２５%（重量）有机载体。载体分别含１%、５%、９%、１３%和１７%（重量）Ｋ－９０规格的聚乙烯吡咯烷铜（PVP）（粘均分子量630,000），余额为二甘醇单丁醚（以Butyl Carbitol商标名销售）。各含0.25%（重量）和１.２５%（重量）ＰＶＰ 的浆料１和浆料２显示出差的适印性，原因为浆料高度发粘，导致丝网粘连且浆料向基板的传送不好。浆料３、浆料４和浆料５提供可行的印制性能。浆料５虽然含４.２５%ＰＶＰ，但印制并在８５０℃烘焙时并不产生致密的烘焙膜。用供水／混合设备来的自来水很容易清洗所有的浆料及丝网印机。

实施例６

制备含６１%（重量）玻璃、１６%（重量）无机氧化物和23%（重量）有机载体的介质浆料。有机载体含１０%Ｋ－９０ＰＶＰ和９０%二甘醇单丁醚（以Butyl Carbitol商标名销售）。介质浆料中总聚合物含量为２．３%（重量）。此浆料印制情况良好，且易用来自设备的自来水清洗。

实施例7～9

制备含50%（重量）银、2．5%（重量）玻璃料、1%（重量）氧化物和46．5%（重量）有机载体的银浆料。有机载体含7%（重量）PVP（规格K－90）、1．3%（重量）羟丙基纤维素（HPC）（Klucel 规格GF，可从Aqualon，Wilmington，DE 获得）、及91．7%（重量）二甘醇单丁醚（以Butyl Carbitol商标名销售）。浆料的总聚合物含量低于 4%（重量）。HPC为聚合物流变改性剂，用于使浆料增稠，这样可不提高PVP含量至对于良好烧尽为无法接受的程度。所有浆料显示出良好的水清洗特性：

样品	PVP／HPC重量比	Kr（秒$^{-1}$）
7	8．00	0．02
8	5．33	0．0075
9	2．50	0．038

实施例10至18

制备系列银浆料（表 1）和系列介质浆料（表 2），所用有机载体由溶于含不同量流动改性剂（FM）Floinducer 15（由Raybo Chemical Company，Huntington，WV提供）的二甘醇单丁醚中的PVP（K－90）组成，用流动改性剂之目的在于调节丝网印制要求的流变性，使浆料组合物弛豫常数Kr 在0.01 至0.1 这一优选用于高速丝网印刷的范围。银组合物的无机物组分与实施例1至5相同，而介质组合物的无机物组分与实施例6中的相同。改变水的pH值，测试浆料11的清洗性。所实验的清洗溶液为去离子水、自来水、含1%乙酸的酸性水溶液以及含1%碳酸钠的碱性水溶液。在所有情况下，浆料都可用水从丝网上洗掉。用酸性或碱性溶液较之直接用自来水或去离子水可

更容易清洗掉浆料。

表 1

导体组合物

样品	Wt. %PVP	Wt. %FM	FM/PVP	Kr(秒$^{-1}$)
10	4.6	0	0	1.21
11	3.0	1.20	0.40	0.162
12	3.0	2.15	0.72	0.048
13	3.0	2.4	0.80	0.050
14	3.0	2.65	0.88	0.038
15	3.0	3.0	1.0	0.085

表 2

介质组合物

样品	Wt. %PVP	Wt. %FM	FM/PVP	Kr(秒$^{-1}$)
16	1.5	0.4	0.26	0.088
17	1.5	0.8	0.54	0.15
18	1.5	1.0	0.54	0.17

实施例19至22

用不同含量的表面活性剂大豆卵磷脂（Central Soya, Ft. Wayne, IN）制得含81.5%（重量）银、3.8%（重量）玻璃料和14.7%（重量）有机载体的系列银浆料。有机载体含1:1比例的PVP（规格K-90）和Floinducer® 15。加入表面活性剂提

高弛豫速度常数Kr。

样品	Wt. %PVP	Wt. %FM	Wt. %S	粘度	Kr(秒$^{-1}$)
19	1.6	1.6	0	100	0.095
20	1.6	1.6	0.096	80	0.10
21	1.6	1.6	0.19	120	0.17
22	1.6	1.6	0.38	160	0.23

实施例23

用由15.0%（重量）PVP（规格K-90）、2.8%（重量）（Klucel 规格GF）和82.2%（重量）二甘醇单丁醚组成的聚合物溶液制备搪瓷浆料。浆料含11%（重量）有机载体、14%（重量）二甘醇单丁醚、33%（重量）black chromium copperoxide颜料和42%（重量）玻璃料。浆料具有良好的印制性质并易于用水清洗。