



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111145935 A

(43)申请公布日 2020.05.12

(21)申请号 201911296250.3

(22)申请日 2019.12.16

(71)申请人 中国人民解放军国防科技大学
地址 410000 湖南省长沙市开福区德雅路
109号

(72)发明人 刘卓峰 张为军 白书欣 王震
陈兴宇

(74)专利代理机构 长沙朕扬知识产权代理事务
所(普通合伙) 43213

代理人 杨斌

(51)Int.Cl.

H01B 1/22(2006.01)

H01B 13/00(2006.01)

C08F 265/06(2006.01)

C08F 222/20(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种银电极浆料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种银电极浆料及其制备方法和应用,银电极浆料包括以下质量份的组分:50~85份银粉,1~5份玻璃粉体,1~15份有机载体,5~20份有机溶剂,4~20份光敏单体,0.5~5份光敏引发剂。银电极浆料的制备方法包括以下步骤:(1)准备原料,将有机载体和有机溶剂加热混合至透明,得到载体溶液;(2)将光敏单体和光敏引发剂加入所述载体溶液中混合至透明,得到混合溶液;(3)将银粉和玻璃粉体加入所述混合溶液中混合均匀,得到银电极浆料。本发明能够应用于以陶瓷为基板的银电极的制备,具有各组分分散效果好、电性能优越、便于使用的优点。



1. 一种银电极浆料,其特征在于,包括以下质量份的组分:
50~85份银粉,1~5份玻璃粉体,1~15份有机载体,5~20份有机溶剂,4~20份光敏单体和0.5~5份光敏引发剂。
2. 如权利要求1所述的银电极浆料,其特征在于,所述有机载体包括丙烯酸树脂,还包括乙基纤维素、松香和松香衍生物中的一种或多种。
3. 如权利要求1所述的银电极浆料,其特征在于,所述玻璃粉体的软化点为500~700℃。
4. 如权利要求1所述的银电极浆料,其特征在于,还包括0.5~2质量份的触变剂。
5. 如权利要求1-4任一所述的银电极浆料,其特征在于,还包括0.5~3质量份的分散剂。
6. 权利要求1-4任一所述的银电极浆料,其特征在于,所述光敏单体为乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧化三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯;四羟甲基丙烷四丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯中的一种或多种。
7. 如权利要求1-4任一所述的银电极浆料,其特征在于,所述光敏引发剂为邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮、2-异丙基硫杂蒽酮、4,4-二(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4-二(二乙基氨基)二苯甲酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基-2-苯基苯乙酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦中的一种或多种。
8. 一种权利要求1所述的银电极浆料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - (1) 准备原料,将有机载体和有机溶剂加热混合至透明,得到载体溶液;
 - (2) 将光敏单体和光敏引发剂加入所述载体溶液中混合至透明,得到混合溶液;
 - (3) 将银粉和玻璃粉体加入所述混合溶液中混合均匀,得到银电极浆料。
9. 如权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)和步骤(3)在40℃以下的避光环境中完成。
10. 一种权利要求1所述的银电极浆料的应用,其特征在于,所述银电极浆料应用于制备银电极。

一种银电极浆料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及光敏电极领域,具体涉及一种银电极浆料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 光敏银电极将紫外光刻技术引入厚膜丝网印刷工艺,适合于制作分辨率高、电阻均匀性好的精细厚膜电极图形。该技术兼具厚膜丝网印刷和紫外光刻制备高分辨的优点,采用光敏浆料,可低成本大面积印刷在氧化铝陶瓷、氮化铝陶瓷、氧化锆陶瓷等电子元件用陶瓷基板上。通过光刻进行曝光显影后,能得到精细电极线。该方法较之薄膜工艺成本低廉,较之传统丝网印刷厚膜工艺制备电极精细程度和分辨率大大提升,可以做到线宽15微米/线间距15微米,而且电极线条边缘整齐,制作电极阻值一致性好,满足图形精细要求。

[0003] 银电极浆料是银电极的主要原材料。银电极浆料在制备银电极时需要在900℃以下的温度进行烧结,然而目前现有的银电极主要靠银浆丝网印刷+烧结工艺制备,受丝网印刷工艺限制,制备电极线条的分辨率最高只能达到100微米线宽/100微米间距。银浆中玻璃粉体的软化温度通常较高,影响了浆料的烧结成形;同时,现有的银电极浆料还有组分分散不均匀、与陶瓷类基板的结合不紧密的问题,上述问题均限制了银电极浆料的应用。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是克服现有技术存在的不足,提供一种银电极浆料及其制备方法和应用。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采用以下技术方案:

[0006] 一种银电极浆料,其特征在于,包括以下质量份的组分:

[0007] 50~85份银粉,1~5份玻璃粉体,1~15份有机载体,5~20份有机溶剂,4~20份光敏单体,0.5~5份光敏引发剂。

[0008] 上述技术方案的设计思路在于,通过在银电极浆料中添加光敏成分,该组分配比的银电极浆料可在基板上进行丝网印刷,印制出初步电极图形,经过紫外光光刻、显影后可得到电极线条边缘整齐的精微电极图形,还可和多层基板叠压、烧结,烧结得到的产品方阻小,电学性能优越。

[0009] 作为上述技术方案的优选,所述有机载体包括丙烯酸树脂,还包括乙基纤维素、松香和松香衍生物中的一种或多种。现有技术中银电极浆料一般印刷于玻璃基板上,而很少印刷于氧化铝等陶瓷基板上,本技术方案在有机载体中加入丙烯酸树脂,主要目的是提高银电极在印刷在陶瓷基板上以后与陶瓷基板的粘接结合力,防止在显影过程中的脱落现象发生。

[0010] 作为上述技术方案的优选,所述玻璃粉体的软化点为500~700℃。通过限定玻璃粉体的软化点在500~700℃,低于光敏银电极浆料在后续银电极制备流程的烧结温度,能够满足烧结工艺窗口需求,降低了银电极浆料的使用要求,扩展了银电极浆料的应用。

[0011] 作为上述技术方案的优选,所述玻璃粉体为PbO、SiO₂、B₂O₃、Bi₂O₃、BaO、ZnO、MgO、

CaO和Li₂O中的多种组成的玻璃体系。该组份的玻璃粉体能够降低软化点和高温粘度,还能够提供与基板烧结时的良好物理化学结合力。

[0012] 作为上述技术方案的优选,所述玻璃粉体D50为1~10 μ m,形貌为类球形。

[0013] 作为上述技术方案的优选,所述银电极浆料中还包括0.5~2质量份的触变剂。通过在银电极浆料中添加触变剂,能够提高浆料的剪切稀化能力,在有剪切力存在的条件下能够加快各组分在体系中的分散效果,在消除剪切力进行存放时又能增加体系的粘度,减少各组分的沉降,改善各组分特别是光敏原料的分散情况,能够改善印刷特性以及紫外光辐照固化的精确性,使得制备的电极线条精细度更高。

[0014] 作为上述技术方案的优选,所述触变剂为氢化蓖麻油、氢化蓖麻油改性物、聚酰胺蜡和聚酰胺蜡改性物中的多种。选择多种种类的触变剂作为复合触变剂添加到银电极浆料中,是本发明的有机载体体系比一般银电极浆料更为复杂,选择复合触变剂能够加强触变剂与体系的兼容性。

[0015] 作为上述技术方案的优选,所述光敏单体为乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧化三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯;四羟甲基丙烷四丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯中的一种或多种。

[0016] 作为上述技术方案的优选,所述光敏引发剂为邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮、2-异丙基硫杂蒽酮、4,4-二(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4-二(二乙基氨基)二苯甲酮、2,2-二甲氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基-2-苯基苯乙酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦中的一种或多种。

[0017] 作为上述技术方案的优选,所述银电极浆料还包括0.5~3质量份的分散剂。通过添加分散剂能够改善银电极浆料体系的界面性能,从而改善各组分,特别是光敏原料在有机载体和有机溶剂中的分散效果,进一步提高印刷效果以及紫外光辐照固化的精确性,使得制备的电极线条精细度更高。

[0018] 作为上述技术方案的优选,所述分散剂为阴离子或非离子表面活性剂中的一种或多种,所述分散剂的HLB值的加和为5~14。将分散剂限定为阴离子或非离子表面活性剂,并限定其HLB值的加和为5~14,是根据浆料中银粉和玻璃粉体表面亲水、亲油特性确定的,能够最大程度上改善银电极浆料体系的界面性能,从而进一步改善各组分的分散效果。

[0019] 作为上述技术方案的优选,所述分散剂为双离子长链超强润湿分散剂1,3-丙二胺-牛脂二胺二油酸盐。

[0020] 作为上述技术方案的优选,所述银粉D50为0.5~5 μ m,形貌为类球形,松装密度在1~3g/cm³,振实密度在4~6g/cm³。

[0021] 作为上述技术方案的优选,所述有机溶剂为2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(醇酯十二)、环氧化妥尔油脂肪酸(2-乙基己酯)、己二酸二[2-(2-丁氧基乙氧基)乙酯]、丁基卡比醇、丁基卡比醇醋酸酯、松油醇、二丙二醇甲醚、丙二醇甲醚、柠檬酸三丁酯、乙二醇苯醚、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯和尼龙酸甲酯(DBE)中的一种或多种。

[0022] 一种银电极浆料的制备方法,包括以下步骤:

[0023] (1) 准备原料,将有机载体和有机溶剂加热混合至透明,得到载体溶液;

[0024] (2) 将光敏单体和光敏引发剂加入所述载体溶液中混合至透明,冷却后得到混合溶液;

[0025] (3) 将银粉和玻璃粉体加入所述混合溶液中混合均匀,得到银电极浆料。

[0026] 上述技术方案的设计思路在于,通过分步混合有机载体、光敏原料和无机组分,能够避免不同性质的组分互相干扰,还能够分步控制各添加过程的参数,比如温度、光照等,从而达到更好的混合效果,保证各组分稳定、有效地混合均匀;该方法操作简单,混合效果好,所制备的银电极浆料成品率高。

[0027] 作为上述技术方案的优选,所述步骤(2)和步骤(3)在40℃以下的避光环境中完成。通过控制较低温度以及避免光照,能够防止组分中的光敏成分见光或过热导致失效,从而保证银电极浆料的成品率。

[0028] 一种银电极浆料的应用,所述银电极浆料可作为原料应用于制备银电极。

[0029] 作为上述技术方案的优选,所述银电极以陶瓷为基板。

[0030] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0031] (1) 本发明的银电极浆料可在陶瓷基板上经印刷、光刻、显影后,制备高分辨率(线宽15微米/间距15微米)、电极线条边缘整齐、线宽度精度极高的精细电极图形;

[0032] (2) 上述电极图形还可和多层陶瓷基板叠压、烧结,烧结得到的产品方阻小,电学性能合格;同时,本发明的银电极浆料满足了后续烧结工艺窗口需求,降低了银电极浆料的使用要求,扩展了银电极浆料的应用;

[0033] (3) 本发明的银电极浆料的制备方法操作简单,各组分混合效果好,制备得到的银电极浆料成品率高。

附图说明

[0034] 图1为实施例1的银电极浆料的外观图。

具体实施方式

[0035] 实施例1

[0036] 本实施例的银电极浆料,包括以下质量份的组分:

[0037] 70份超细微米级球形银粉,2份玻璃粉体,6份丙烯酸树脂,0.5份乙基纤维素100,2份松香季戊四醇酯,6份醇酯十二,2份DBE,9份三羟甲基丙烷乙氧化三丙烯酸酯,1份2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮,1份1,3-丙二胺-牛脂二胺二油酸盐,0.5份氢化蓖麻油。

[0038] 本实施例中,玻璃粉体为复合玻璃体系,由以下质量分数的组分组成:12%PbO、54.7%SiO₂、18.4%B₂O₃、12.2%Bi₂O₃、1.8%ZnO、0.9%Li₂O;玻璃粉体的软化点为645℃,平均粒径D50为3.2微米。

[0039] 本实施例中,丙烯酸树脂为甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丁酯按照质量比2:5:3共聚得到的无规共聚物树脂,分子量在26000~28000之间。

[0040] 本实施例中,超细微米级球形银粉平均粒径D50为2.0微米;松装密度在2.65g/cm³,振实密度在5.7g/cm³。

[0041] 本实施例的银电极浆料的制备方法,包括以下步骤:

[0042] (1) 准备所需原料,将丙烯酸树脂、乙基纤维素100、松香季戊四醇酯、醇酯十二、尼龙酸甲酯(DBE)、氢化蓖麻油、1,3-丙二胺-牛脂二胺二油酸盐置于带有剪切作用的加热容器中,控制温度为80℃并施加中等强度的剪切作用,维持剪切作用直到混合体系完全成为透明液体,冷却至室温后成为透明膏状载体溶液。

[0043] (2) 在避光条件下,将三羟甲基丙烷乙氧化三丙烯酸酯和2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮加入到步骤1中的透明膏状载体溶液中。控制温度在40℃以下,慢速搅拌混合,直到混合体系成为透明液体,冷却至室温后成为膏状混合溶液。

[0044] (3) 在避光条件下,将超细微米级球形银粉和玻璃粉体加入到步骤2中的膏状混合溶液中后,控制温度在40℃以下,用三辊混料机进行轧制,将无机粉体在有机组分内分散均匀,控制浆料细度在10微米以下,制备得到银电极浆料。

[0045] 本实施例的银电极浆料外观如图1所示。

[0046] 本实施例的银电极浆料用于在氧化铝陶瓷基板上制备电极线宽25μm,电极线条边缘整齐的精微电极图形,制备电极方阻为3.8mΩ/□。

[0047] 实施例2

[0048] 本实施例的银电极浆料,包括以下质量份的组分:

[0049] 55份超细微米级球形银粉,2份玻璃粉体,10份丙烯酸树脂,3份松香季戊四醇酯,9份丁基卡比醇醋酸酯,5份松油醇,1份DBE,9份三羟甲基丙烷乙氧化三丙烯酸酯,3份二季戊四醇五丙烯酸酯,1份2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮,0.5份2-异丙基硫杂蒽酮,2份1,3-丙二胺-牛脂二胺二油酸盐,1份氢化蓖麻油。

[0050] 本实施例中,玻璃粉体为复合玻璃体系,由以下质量分数的组分组成:18%PbO、47%SiO₂、16%B₂O₃、14.5%Bi₂O₃、2.5%ZnO、1%MgO、1%CaO;玻璃粉体的软化点为618℃,平均粒径D50为2.7微米。

[0051] 本实施例中,丙烯酸树脂为甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丁酯按照质量比3:3:4共聚得到的无规共聚物树脂,分子量在18000~20000之间。

[0052] 本实施例中,超细微米级球形银粉平均粒径D50为2.0微米;松装密度在2.65g/cm³,振实密度在5.7g/cm³。

[0053] 本实施例的银电极浆料的制备方法,包括以下步骤:

[0054] (1) 准备所需原料,将丙烯酸树脂、松香季戊四醇酯、丁基卡比醇醋酸酯、松油醇、DBE、氢化蓖麻油和1,3-丙二胺-牛脂二胺二油酸盐置于带有剪切作用的加热容器中,控制温度为80℃并施加中等强度的剪切作用,维持剪切作用直到混合体系完全成为透明液体,冷却至室温后成为透明膏状载体溶液。

[0055] (2) 在避光条件下,将三羟甲基丙烷乙氧化三丙烯酸酯,二季戊四醇五丙烯酸酯,2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮,异丙基硫杂蒽酮加入到步骤1中的透明膏状载体溶液中。控制温度在40℃以下,慢速搅拌混合,直到混合体系成为透明液体,冷却至室温后成为膏状混合溶液。

[0056] (3) 在避光条件下,将超细微米级球形银粉和玻璃粉体加入到步骤2中的膏状混合溶液中后,控制温度在40℃以下,用三辊混料机进行轧制,将无机粉体在有机组分内分散均匀,控制浆料细度在10微米以下,制备得到银电极浆料。

[0057] 本实施例的银电极浆料用于在氧化铝陶瓷基板上制备电极线宽50μm,电极线条边

缘整齐的精微电极图形,制备电极方阻为 $4.9\text{m}\Omega/\square$ 。

[0058] 实施例3

[0059] 本实施例的银电极浆料,包括以下质量份的组分:

[0060] 74份超细微米级球形银粉,2.5份玻璃粉体,5份丙烯酸树脂,0.5份乙基纤维素100,4份醇酯十二,5份DBE,5份三羟甲基丙烷乙氧化三丙烯酸酯,2份二季戊四醇五丙烯酸酯,1份2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮,0.5份润湿分散剂1,3-丙二胺-牛脂二胺二油酸盐,0.5份氢化蓖麻油。

[0061] 本实施例中,玻璃粉体为复合玻璃体系,由以下质量分数的组分组成:13%PbO、58%SiO₂、21%B₂O₃、2.5%ZnO、2%MgO、2%Li₂O、1.5%BaO;玻璃粉体的软化点为673℃,平均粒径D50为3.7微米。

[0062] 本实施例中,丙烯酸树脂为甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸丁酯按照质量比2:2:1:5共聚得到的无规共聚物树脂,分子量在32000~35000之间。

[0063] 本实施例中,超细微米级球形银粉平均粒径D50为1.8微米;松装密度在 $2.9\text{g}/\text{cm}^3$,振实密度在 $5.9\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0064] 本实施例的银电极浆料的制备方法,包括以下步骤:

[0065] (1)准备所需原料,将丙烯酸树脂、乙基纤维素100、醇酯十二、DBE、氢化蓖麻油和1,3-丙二胺-牛脂二胺二油酸盐置于带有剪切作用的加热容器中,控制温度为80℃并施加中等强度的剪切作用,维持剪切作用直到混合体系完全成为透明液体,冷却至室温后成为透明膏状载体溶液。

[0066] (2)在避光条件下,将三羟甲基丙烷乙氧化三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯和2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮加入到步骤1中的透明膏状载体溶液中。控制温度在40℃以下,慢速搅拌混合,直到混合体系成为透明液体,冷却至室温后成为膏状混合溶液。

[0067] (3)在避光条件下,将超细微米级球形银粉和玻璃粉体加入到步骤2中的膏状混合溶液中后,控制温度在40℃以下,用三辊混料机进行轧制,将无机粉体在有机组分内分散均匀,控制浆料细度在10微米以下,制备得到银电极浆料。

[0068] 本实施例的银电极浆料用于在氧化铝陶瓷基板上制备电极线宽20 μm ,电极线条边缘整齐的精微电极图形,制备电极方阻为 $3.1\text{m}\Omega/\square$ 。

[0069] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,本发明的保护范围并不仅限于上述实施例。对于本技术领域的技术人员来说,在不脱离本发明技术构思前提下所得到的改进和变换也应视为本发明的保护范围。

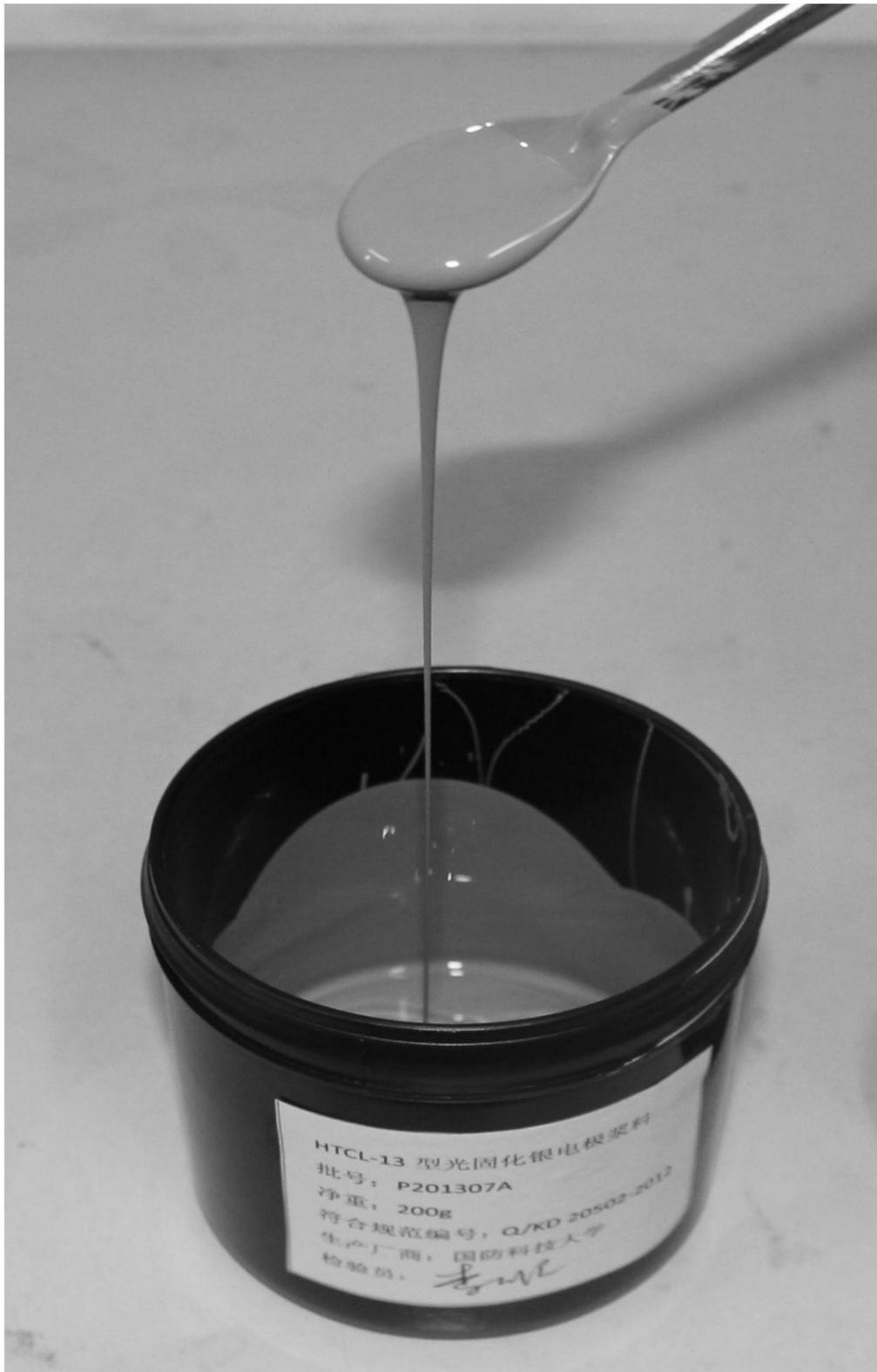


图1