

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B05D 5/12 (2006.01)

H01B 1/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02823395.6

[45] 授权公告日 2008年5月28日

[11] 授权公告号 CN 100389889C

[22] 申请日 2002.11.1 [21] 申请号 02823395.6

[30] 优先权

[32] 2001.11.27 [33] US [31] 09/995,418

[86] 国际申请 PCT/US2002/035017 2002.11.1

[87] 国际公布 WO2003/045584 英 2003.6.5

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.25

[73] 专利权人 费罗公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 克里斯蒂娜 H·迈克威克尔

阿齐兹 S·谢克

肯尼斯 A·马戈罗尼

托德 K·威廉姆斯

路易斯 C·托兰蒂诺

[56] 参考文献

US 5346651 A 1994.9.13

US 5320684 A 1994.6.14

US 5698451 A 1997.12.16

US 4219448 A 1998.8.26

审查员 马志锋

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 钟晶

权利要求书 3 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

热熔导体膏组合物

[57] 摘要

本发明提供了一个热熔导体膏组合物，其包括分散于热塑性聚合物系统内的导体颗粒和玻璃颗粒。本发明热熔导体膏组合物在室温下为固体，但在约 35℃ 到约 90℃ 的温度下熔化形成流动的液体，可经筛网印制应用到硅基片上。热熔导体膏组合物尤其适于光电池的制备。

1. 热熔导体膏组合物包括 50%到 90%重量的实质上含有银或铝的导体颗粒，以及最多 50%重量的分散于热塑性聚合物系统的玻璃颗粒，其中该热熔导体膏组合物在 25°C下为固体，在 35°C到 90°C的温度范围内熔化。

2. 如权利要求 1 所述的热熔导体膏组合物，其还包括至少 0.01%重量的一个或更多 C₁₂ 或更高的饱和脂肪酸。

3. 如权利要求 1 所述的热熔导体膏组合物，其中，所述玻璃颗粒包括至少一种玻璃料，其包括重量 60%到 95%的氧化铅、最多 30%的氧化硅、最多 15%的氧化硼、最多 10%的氧化铝、最多 10%的氧化锆、最多 5%的氧化磷及最多 5%的氧化钨。

4. 如权利要求 1 所述的热熔导体膏组合物，其中，所述导体颗粒有一个双峰颗粒大小分布。

5. 如权利要求 1 所述的热熔导体膏组合物，其中，所述导体颗粒的主要部分包括小于 5.0 μ m 的 D₅₀ 的薄片。

6. 如权利要求 3 所述的热熔导体膏组合物，其中，所述玻璃料包括重量 75%到 92%的氧化铅、10%到 20%的氧化硅、最多 7%的氧化硼、最多 5%的氧化铝、最多 6%的氧化锆、最多 3%的氧化磷及最多 3%的氧化钨。

7. 如权利要求 1 所述的热熔导体膏组合物，其中，所述热塑性聚合物系统包括至少一个 C₁₄ 或更高的直链伯醇。

8. 如权利要求 7 所述的热熔导体膏组合物，其中，所述热塑性聚合物系统包括两个或更多的 C₁₄ 到 C₂₀ 的直链伯醇的混合物。

9. 如权利要求 7 所述的热熔导体膏组合物，其中，所述热塑性聚合物系统还包括一种或更多纤维素醚。

10. 如权利要求 9 所述的热熔导体膏组合物，其中，所述纤维素醚包括乙基纤维素。

11. 如权利要求 2 所述的热熔导体膏组合物，其中，所述 C₁₂ 或更

高的饱和脂肪酸包括异硬脂酸。

12. 如权利要求 1 所述的热熔导体膏组合物,其中,所述导体颗粒包括在重量上占主要成份 D_{50} 小于 $2.5\mu\text{m}$ 的银薄片和在重量上占次要成份的 D_{50} 大于 $2.5\mu\text{m}$ 的薄片的混合物,其中,所述的玻璃颗粒包括玻璃料,其含有重量 75%到 92%的氧化铅,10%到 20%的氧化硅、最多 7%的氧化硼、最多 5%的氧化铝、最多 6%的氧化锆、最多 3%的氧化磷及最多 3%的氧化钨,其中,所述的热塑性聚合物系统包括含有两个或更多不同的 C_{16} 到 C_{18} 的直链伯醇和乙基纤维素的混合物。

13. 如权利要求 12 所述的热熔导体膏组合物,进一步包括占总重量至少 0.1%的一到多个 C_{12} 或更高的饱和脂肪酸。

14. 如权利要求 1 所述的热熔导体膏组合物,其中所述导体颗粒包括 D_{50} 小于 $5.5\mu\text{m}$ 的铝薄片,其中所述的玻璃颗粒包括硅,以及其中所述的热塑性聚合物系统包括至少一个 C_{16} 或更高的直链伯醇和乙基纤维素的混合物。

15. 如权利要求 14 所述的热熔导体膏组合物,进一步包括至少 0.1%重量的一个或更多的 C_{12} 或更高的饱和脂肪酸。

16. 形成光电池印制电路的方法包括:

提供一个热熔导体膏组合物,其包括 50%到 90%重量的实质上含有银或铝的导体颗粒,以及最多 50%重量的分散于热塑性聚合物系统的玻璃颗粒,其中该热熔导体膏组合物在 25°C 下为固体,在 35°C 到 90°C 的温度范围内熔化;

将所述热熔导体膏组合物加热到高于热塑性聚合物系统熔点的温度但低于该热塑性聚合物系统开始完全挥发的温度;

将所述热熔导体膏组合物通过筛网印制、块印制、挤压或配制应用到硅基片上;以及

烘烤基片直至将所有所述热熔导体膏组合物的有机材料燃烧掉,形成所述导体电路。

17. 如权利要求 16 所述的方法,其中,将所述热熔导体膏通过筛网印制应用到基片上,所用筛网具有 100 筛到 400 筛的范围内的网孔。

18. 如权利要求 16 所述的方法，其中，所述烘烤温度在 650°C 到 900°C 的范围内。

19. 如权利要求 16 所述的方法，其中，所述导体颗粒包括在重量上占主要成份的 D_{50} 小于 2.5 μm 的银薄片和在重量上占次要成份的 D_{50} 大于 2.5 μm 的薄片的混合物，其中所述玻璃颗粒包括玻璃料，其含有在重量 75%到 92%的氧化铅，10%到 20%的氧化硅、最多 7%的氧化硼、最多 5%的氧化铝、最多 6%的氧化锆、最多 3%的氧化磷及最多 3%的氧化钨，其中所述的热塑性聚合物系统包括含有两个或更多不同的 C_{16} 到 C_{18} 的直链伯醇和乙基纤维素的混合物，并且所述组合物进一步包括至少 0.01%重量的一个或更多 C_{12} 或更高的饱和脂肪酸。

20. 如权利要求 16 所述的方法，其中，所述导体颗粒包括 D_{50} 小于 5.5 μm 的铝薄片，其中所述玻璃颗粒包括硅，以及其中所述热塑性聚合物系统包括至少一个 C_{16} 或更高的直链伯醇和乙基纤维素的混合物，以及其中所述组合物进一步包括至少 0.01%重量的一个或更多的 C_{12} 或更高的饱和脂肪酸。

热熔导体膏组合物

技术领域

本发明提供了一种热熔导体膏组合物，尤其适用于制作光电池的导电电路。

背景技术

用于电子材料市场的传统导体膏在室温下成液体状态。这样的膏典型地由分散于液体媒介中的导体粉或薄片组成。这样的膏通过传统的筛网印制术、块印制、挤压、配制或其它传统的、众所周知的应用方法，应用到硅基片。

使用这种传统导体膏的一个问题在于，在使用附加的电子材料膏以前和/或任何附加工艺用于这样的材料之前，这种膏必须进行强制干燥，尤其在烘箱内。强制干燥过程需要时间和能量，而且会导致挥发性有机物的释放。进一步地，在干燥过程中组分的重复处理会导致组分破坏。

Magrini et al. 在美国专利第 4,243,710 号公开了一个热塑性电极墨，用来制造陶器多层电容器。按照 Magrini et al. 的技术，热塑性电极墨的组合物包括精细磨碎的三重(银/铂/钯或铂/钯/金)或二重(银/钯)金属粉，分散于热塑性媒介中，其在室温下为固体。当把温度加热到 100°F 到 250°F 时，Magrini et al 的热塑性电极墨组合物熔化形成流动墨，可经筛网印制术应用到非传导性的陶片，不经过干燥步骤而被压制形成多层电容器。

使用如 Magrini et al. 所公开的热塑性电极墨组合物要比制造多层陶器电容器具有更大的优势。不幸的是，然而，Magrini et al. 公开的电极墨组合物不能充分地黏附到特定的基片上，如单晶硅和多晶硅(以下简称“硅”)，其被广泛地用来制作光电池及其类似产品。而且，这样的热熔电极墨组合物不满足在这种应用中必需的的电力要求。

发明内容

本发明提供一个导体组合物，其在室温下(约 25°C)为固体，但在从约 35°C 到约 90°C 的时候形成流动的液体，通过筛网印制术用于硅基片

上。本发明的组合物在使用时不必强制干燥，因为它能迅速固体化并经过印制黏附到基片上。固体化筛网印制电路能抵抗剧烈的局部处理而不会与基片分离或凹下去或断裂。随后电子材料膏层可立即直接应用到固体化的筛网印制电路上。

本发明的热熔导体膏组合物包括导体颗粒和玻璃颗粒分散于热塑性聚合体系统中。导体颗粒优选包括银或铝，并以粉状和/或薄片状存在。玻璃颗粒优选包括一种或更多玻璃料，其具有如下重量组成：从约 60% 到 90%的氧化铅 (PbO)、最多约 30%氧化硅(SiO₂)、最多约 15%的氧化硼(B₂O₃)、最多约 10%的氧化铝(Al₂O₃)、最多约 10%的氧化锆(ZrO₂)、最多约 5%的氧化磷(P₂O₅)、最多约 5%的氧化钌(RuO₂)。热塑性聚合物系统优选包括由约 50%到约 90%重量的一种或更多脂肪醇，约 5%到约 20%重量的一种或更多纤维醚，以及选用最多约 10%重量的木松香和/或大豆卵磷脂所构成的混合物。这个组合物还优选包括至少约 0.01%到最多约 5%重量的一个或更多 C₁₂ 或更高的饱和脂肪酸。

本发明上述及其它特性会在下文中得到更详尽的描述，尤其在权利要求中阐述，以下将详细地阐述本发明的特定具体实施例，这些用于说明但仅显示了本发明原则的几个方面。

具体实施例

本发明的热熔导体膏组合物包括分散于热塑性聚合物系统中的导体颗粒和玻璃颗粒。导体颗粒优选包括银或铝，但是其它材料如铜和非传导性材料也可使用。传导性颗粒可以是粉状和/或薄片状。也可使用含银的合金。组合物导体颗粒填装量优选基于组合物所有组分总重量的 50% 到 90%重量。

在本发明热熔导体膏组合物中使用的导体颗粒优选具有小的平均颗粒尺寸，优选小于 5 μ m，如果组合物通过筛网印制而使用，这一点尤为重要。更优选的是，导体颗粒具有一个双峰颗粒大小分布，其有助于改进填充因而改进膏里的导体颗粒的密度。在本发明优选实施例中，导体颗粒的主要部分(也就是超过 50%重量的)具有小于 2.5 μ m 的 D₅₀，以及导体颗粒的一小部分具有一个大于 2.5 μ m 小于 5.0 μ m 的 D₅₀。

用于热熔导体膏组合物的玻璃颗粒优选由一种或更多玻璃料组成。当导体颗粒包含银并且膏的组合物用于硅基片上时，玻璃颗粒优选由下列重量组成的物质构成：从约 60%到约 95%的氧化铅 (PbO)、最多约 30%的氧化硅、最多约 15%的氧化硼、最多约 10%的氧化铝、最多约 10%的氧化锆、最多约 5%的氧化磷以及最多约 5%的氧化钌。更好地是，玻璃颗粒优选具有下列重量组成的组合物：从约 75%到约 92%的氧化铅 (PbO)，从约 10%到约 20%的氧化硅(SiO₂)，最多约 7%的氧化硼(B₂O₃)、最多约 5%的氧化铝(Al₂O₃)、最多约 6%的氧化锆(ZrO₂)、最多约 3%的氧化磷(P₂O₅)以及最多约 3%的氧化钌(RuO₂)。在本发明的最优选实施例中，玻璃料的重量组成为：81.16%的氧化铅，10.72%的氧化硅，4.11%的氧化硼，2.81%的氧化铝，1.20%的氧化锆(下文 Ferro EG09014)。

如果导体颗粒包括铝，那么玻璃颗粒的组成就不是关键。在有些情况下，用精细磨碎的硅当做玻璃颗粒也是可行的。

玻璃颗粒有助于将导体结合到基片上。要用所需最小的量的玻璃颗粒来获得好的黏合。根据组合物总重量而定，填充量小于约 50%，优选小于约 20%，更优选小于约 10%就可以了。

导体颗粒和玻璃颗粒分散于热塑性聚合物系统中，其在 25°C 下为固体，在低于 70°C 时熔化。热塑性聚合物系统的组成本身并不是关键，并且各种热熔聚合物系统都可以使用，包括如 Magrini et al. 美国专利 No. 4,243,710 公开的热塑性媒介，其因而作为参考文件而合并。

优选的，热塑性聚合物系统包括至少一个 C₁₄ 或更高的直链伯醇。更优选地，热塑性聚合物系统包括两种或更多不同的从 C₁₄ 到 C₂₀ 的直链伯醇的混合物。适合的酒精可以由如 ALFOL 商品指定的 CONDEA Vista 而获得。更进一步地，热塑性聚合物系统还优选包括一种或更多纤维素醚。本发明使用的纤维素醚优选是乙基纤维素。加到热塑性聚合物系统可选择性成分包括部分氢化的松香、大豆卵磷脂和各种表面活性剂。

申请人发现，当组合物存在至少 0.01%重量的一种或更多 C₁₂ 或更高的饱和脂肪酸时，导体颗粒易于凝结成团，类似于松软干酪，此时温度保持在高于热塑性聚合物熔点。使用少量(典型的是小于 5%重量，基于组

合物的总重量)的一种或更多 C_{12} 或更高的饱和脂肪酸阻止银或铝颗粒的凝结并不确定地延长热熔导体膏组合物温度控制寿命。用于本发明的饱和脂肪酸优选异硬脂酸，但是也可以使用其它的酸如油酸。

在一项优选实施例中，热熔导体膏组合物包括：约 40%到约 80%重量的混合物，该混合物为重量上占主要部分的是 D_{50} 小于 $2.5\mu\text{m}$ 的银薄片和在重量上占次要部分的 D_{50} 大于 $2.5\mu\text{m}$ 但小于 $5.0\mu\text{m}$ 的银薄片；以及约 10%到约 50%重量的玻璃粉，包括至少一种玻璃料，其含有约 75%到约 92%重量的氧化铅，从约 10%到约 20%的氧化硅、从约 0%到约 7%的氧化硼、最多约 5%的氧化铝、最多约 6%的氧化锆、最多约 3%的氧化磷及最多约 3%的氧化钨所组成，分散于热塑性聚合物系统，其包括一种或混合物含有两种或更多不同的 C_{16} 到 C_{18} 的直链伯醇、乙基纤维素、部分氢化松香和大豆卵磷脂。所述组合物还包括至少 0.01%重量的异硬脂酸。优选的 C_{16} 到 C_{18} 的直链伯醇分别是十六(烷)醇和十八烷醇。

在本发明的另一个优选实施例中，热熔导体膏组合物包括：从约 50%到约 90%重量的铝粉，平均颗粒小于 $5.5\mu\text{m}$ ；和约 10%到约 50%重量的含硅玻璃料。铝粉和硅分散在一个热塑性聚合物系统中，其包括至少一种 C_{16} 或更高的直链伯醇、乙基纤维素、部分氢化松香以及大豆卵磷脂。该组合物还包括约至少 0.01%重量的异硬脂酸。直链伯醇优选十六(烷)醇。

本发明的热熔导体膏组合物优选通过将热塑性聚合物系统的组分在稍高于材料熔点的温度下混合一起而形成的。当用银颗粒来做导体材料时，银粉和玻璃颗粒在高度混合情况下加到热塑性聚合物系统，然后此膏经过三辊式粉碎机加热最多到约 70°C 以保证没有大的颗粒或结块形成。当用铝颗粒来做导体材料时，铝热熔混合物将承受高速混合条件，但典型地不经过三辊式粉碎机。饱和脂肪酸可在任何时候被加到组合物，在导体颗粒和/或玻璃颗粒被加到熔化的热塑性聚合物系统之前或之后。但优选饱和脂肪酸在导体颗粒之后加入。

本发明还提供一种在光电池上形成导电电路的方法。此方法包括将本发明的热熔导体膏组合物加热到高于热塑性聚合物系统的熔点但是低于热塑性聚合物系统开始完全挥发的温度；将热熔导体膏组合物通过筛网

印制、块印制、挤压、分散或任何其它传统的应用方法施用于硅基片；将硅基片烘烤到把所述热熔导体膏组合物中的有机物完全燃烧然后形成所述传导电路。烘烤温度本身并不严格。烘烤温度应高到足以把膏内的有机材料完全燃烧尽并把导体颗粒和玻璃颗粒熔到基片当中。在制作光电池时，烘烤很典型地在约 650℃到约 900℃温度下进行，在最高温度时持续约 20 秒。

本发明的热熔导体膏组合物尤其在电子设备如光电池及类似产品的制备上很有用处。不象传统膏那样在室温下(例如，约 25℃)为液体，本发明的热熔导体膏组合物在室温下(约 25℃)为固体，使操作和贮存简单化。热塑性聚合物系统在适当的低温下熔化形成流动的液体状态，从而通过使用筛网印制、块印制、挤压或其他的传统应用方法和设备，使膏快速地施用到基片上。膏的粘度可通过调节温度得到直接控制(例如，为了减低粘度，仅需将温度提高)。

本发明的热熔导体膏组合物使电子元件的生产率大幅度增长。融化的膏在应用到基片上后迅速固化从而不用经过其后的干燥步骤。固化电路可以抵抗剧烈的局部处理而不被模糊或移位。事实上，其它的电子膏材料在使用熔化的膏之后，可在几秒钟之后直接施用于印制基片上。这比使用传统的在室温下为液体的导体膏具有本质上的优势，其在其它处理过程完成前还需要在烘箱内进行强制干燥。去除干燥步骤加快了元件生产速度和进一步地减少由于操作损坏而造成的元件浪费。

本发明的热熔导体膏组合物的另一项优势是，在元件制备中膏不会产生挥发性有机化合物。热塑性聚合物系统的组分在加热到优选的使用温度时是无害的并不会蒸发。用于膏组合物的主要有机材料在达不到燃烧的条件下时不会蒸发或挥发，且材料可完全燃烧形成无害产物。与传统的室温下为液体的导体墨相比较，组合物中缺乏挥发性化合物会增加组合物的保存期限和稳定性。

如上所述，本发明的热熔导体膏组合物使用众所周知的其它技术之中的筛网印制术，是极其适于施用于基片的。虽然可以使用传统的筛网印制设备，但优选将筛网、载物台和涂刷器加热。具体加热筛网、载物台

和涂刷器的加热温度优选由热熔膏的熔化温度、所需的熔化膏的粘度及其在印制电路获得的表面形状 (cosmetics) 来决定。例如, 当使用约 35 °C 到约 90 °C 温度范围内熔化的热熔导体膏组合物时约约, 筛网温度优选保持在约 40 °C 到约 90 °C 的范围内, 载物台温度保持在从约 30 °C 到约 65 °C 的范围内, 以及涂刷器的温度保持在最高到约 65 °C。通过最优化应用设备的温度参数, 热熔导体膏组合物可应用于筛网印制、块印制、挤压或具有良好印制形状的配置导体电路。

以下的实施例仅是用来说明本发明, 不应当作为对权利要求的限定。

实施例 1

用量如下表 1 中显示的各种组分在最高 70 °C 的温度下一起加热, 并逐渐混合形成熔化热塑性聚合物系统。

表 1

成份	量(重量%)
十八烷醇 (CONDEA Vista ALFOL 18NF)	59.29
十六(烷)醇 (CONDEA Vista ALFOL 16NF)	21.81
乙基纤维素 (Hercules AQUALON N22 0100)	13.15
部分氢化松香 (Eastman STAYBELITE)	4.75
大豆卵磷脂 (ADM Lecithin RR551)	1.00

实施例 2

本发明的热熔导体膏组合物是通过下表 2 中所显示用量的组分在一个套层高速混合器内 70 °C 下混合 1 小时而形成的。来自实施例 1 的熔化热塑性聚合物系统是第一个填装到加热混合仓的组分。混合后的膏三次经过三辊式粉碎机并然后冷却到室温(约 25 °C)。得到本发明固态热导体膏组合物。

表 2

成份	量(重量%)
银片(D ₅₀ 1.6 μ m) (Technic SILFLAKE 241)	49.94
银片(D ₅₀ 2.8 μ m) (Metalor Technologies VA-0004)	26.00
热塑性聚合物系统 (来自上述实施 例 1)	19.66
玻璃料 (Ferro EG09014)	4.10
异硬脂酸 (Pfaltz & Bauer 11150)	0.30

实施例 3

将上述实施例 2 中形成的热塑性导体膏组合物加热到温度 65℃，并用 325 网孔筛网印制到硅基片上，形成印制电路。将筛网移走几秒钟后，印制电路就在基片上固化。再将筛网印制基片放到烘箱内从约 650℃到约 900℃温度烘制并在最高温处持续烘制约 20 秒，以烧掉墨组合物中的全部有机材料，并将金属和玻璃颗粒融合在一起然后把印制电路粘贴到基片上。经过燃烧后，可将基片冷却到室温(约 25℃)。一个全功能的银印制电路在基片上形成。

实施例 4

在下表 3 中显示用量的各种组分在最高 55℃的温度下加热在一起，并逐渐地混合形成熔化热塑性聚合物系统。

表 3

成份	量(重量%)
十六(烷)醇 (CONDEA Vista ALFOL 16NF)	81.10
乙基纤维素 (Hercules AQUALON N10)	13.15
部分氢化松香 (Eastman STAYBELITE)	4.75
大豆卵磷脂 (ADM Lecithin RR551)	1.00

实施例 5

本发明的热熔导体膏组合物通过以下表 4 所列用量的组分在一个套层高速混合器内 55°C 下混合 1 小时而形成。实施例 4 的熔化热塑性聚合物系统是第一个填装到加热混合室的成份。混合后，导体膏冷却到室温(约 25°C)。从而获得本发明固态热导体膏组合物。

表 4

成份	量(重量%)
铝粉 (D ₅₀ 4.5μm) (Eckart America 400 ATOMIZED POWDER)	71.30
热塑性聚合物系统 (来自上述实施例 4)	27.70
玻璃料 (U.S. Silica MINUSIL 5)	0.70
异硬脂酸 (Pfaltz & Bauer 11150)	0.30

实施例 6

将上述实施例 5 中形成的热熔导体膏组合物加热到 55°C，并用 325 网孔筛网印制到银热熔印制硅基片上，形成合并印制电路。将筛网移走几秒钟后，导体电路就在基片上固化。再将筛网印制基片放到烘箱内从约 650°C 到约 900°C 进行烘制并在最高温处持续约 20 秒，以燃烧掉墨组合物的有机材料，并将金属和玻璃颗粒融合在一起粘贴到基片上。经过烘烤后，将基片冷却到室温(约 25°C)。一个全功能的铝印制电路在基片上形成。

本领域的技术人员很容易获得其它的优势和变动。因而，本发明在更广泛的意义上不受特定的描述和实施例所限制。所以，可以在不脱离本发明的基本概念的情况下进行各种变更，如权利要求或相当于权利要求所限定的那样。