



(21) 申请号 202410893084.X

(22) 申请日 2024.07.04

(71) 申请人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区凌云街道梅陇  
路130号

(72) 发明人 陈春雨 曾惠丹 王继宏

(51) Int. Cl.

C03C 12/00 (2006.01)

C03B 5/16 (2006.01)

H01B 1/22 (2006.01)

H01B 1/16 (2006.01)

H01B 13/00 (2006.01)

B02C 21/00 (2006.01)

附图

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

烧结致密化程度高的优势。

一种LTCC用高匹配性玻璃粉、铜导体浆料及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开一种LTCC用高匹配性玻璃粉、铜导体浆料及其制备方法与应用,属于电子材料领域。该玻璃粉的化学组成以重量百分比包括以下组分:(15~30%) $\text{SiO}_2$ -(23~32%) $\text{B}_2\text{O}_3$ -(3~9%) $\text{Na}_2\text{O}$ -(0~50%) $\text{MO}$ ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Ba}, \text{Ca}$ )。本发明在三元玻璃系统中 $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{O}$ 引入 $\text{MnO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 氧化物,提高玻璃粉与LTCC生瓷的匹配性,提高铜浆与生瓷在烧结之间的结合力,具体是烧结过程中,玻璃粉中的 $\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}$ 与生瓷带中 $\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}$ 发生相互扩散行为,铜导体浆的铜会向LTCC瓷带中扩散,烧结后, $\text{Cu}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}$ 从导体向LTCC基板中扩散,从而提高了导体与LTCC基板之间的结合强度。此外,锰以 $\text{Cu-Mn}$ 合金或者氧化物的形式存在于导体和LTCC基板之间的界面上,增强界面结合强度,从而有效避免导体与基板界面在酸性、碱性溶液形成的裂纹、龟裂等缺陷,同时,由该玻璃粉制备的导电铜浆的电性能方阻小于 $2 \text{ m}\Omega/\square$ ,具备孔隙率低和

1. LTCC用高匹配性玻璃粉、铜导体浆料及其制备方法与应用, 其特征在于, 玻璃粉按重量百分比计, 包含以下成分 (15~30%)  $\text{SiO}_2$  - (23~32%)  $\text{B}_2\text{O}_3$  - (3~9%)  $\text{Na}_2\text{O}$  - (0~50%)  $\text{MO}$  ( $\text{M}=\text{Mn}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Ca}$ )。

2. 根据权利要求1所述的玻璃粉, 其特征在于, 玻璃块采用传统熔融在双辊轧片机中淬冷制备, 玻璃粉采用行星球磨方式制备, D50粒径为1.0-3.5 mm。

3. 根据权利要求2所述玻璃粉的制备方法, 其特征在于, 所述将原料固体粉末烧制成玻璃液的过程中, 升温速率为5~20°C/min, 烧制温度为1000~1400°C, 烧制时间为60~150min; 所述球磨的过程中, 采用球磨机进行球磨, 球磨机转速为300~500r/min, 球磨时间为90~240min; 所述过筛的过程中, 筛网目数为200~800目。

4. 根据权利要求1所述的电子浆料, 其特征在于, 所述浆料包含77~90 wt%的铜粉、2~8 wt%的玻璃粉、8~21 wt%的有机载体, 0~5 wt%助剂, 其中铜粉是由类球铜粉、球形铜A, B混合搭配, D50粒径为2~8 $\mu\text{m}$ 。助剂为蓖麻油, 卵磷脂, N-油酰肌胺酸, 聚酰胺类中的两种或三种。

5. 根据权利要求1所述的电子浆料, 其特征在于, 所述的有机载体包含溶剂与树脂。溶剂包含丁基卡必醇醋酸酯、醇酯-12、二丙二醇丙醚、二乙二醇丁醚醋酸酯、松油醇中的二种或多种; 树脂包含乙基纤维素、环氧树脂、丙烯酸树脂中的一种或两种。

6. 根据权利要求1所述的电子浆料, 其特征在于, 制备流程包含以下3个步骤:

S61、称取溶剂以及树脂, 在80~90°C下将树脂均匀溶解在溶剂中, 充分搅拌形成均匀的有机载体;

S62、将玻璃粉、铜粉以及步骤S21制备的有机载体按比例称取并搅拌均匀形成浆料。然后用三辊机对浆料进行充分研磨;

S63、运用抽滤机或滤网(400-800目)对浆料进行过滤, 最终制备出符合性能需求的铜浆浆料。

7. 根据权利要求1所述的电子浆料, 其特征在于, 烧结过程包含排胶过程与烧结过程, 排胶过程是从室温3~5 °C/min的升温速率升至500~650 °C并保温300~400 min。烧结过程室温10~30 °C/min的升温速率升至900~950 °C保温30~60 min。烧结气氛为 $\text{N}_2$ 或湿 $\text{N}_2$ 。

8. 根据权利要求1所述的玻璃粉其应用场景不仅限于LTCC铜导体浆料, 在MLCC、片式电阻、电感等领域均可实现高匹配性。

## 一种LTCC用高匹配性玻璃粉、铜导体浆料及其制备方法与 应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于电子材料技术领域,具体涉及一种LTCC用高匹配性玻璃粉、铜导体浆料及其制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 电子产品小型化、集成化、低成本和高可靠性发展极大地推动着信息技术的快速发展。LTCC是元件制造工艺的集成化一个大趋势,并且因其良好的热力学、电子学以及相应的机械性能,成为电子元件组件和集成器件、以及微波器件领域的优先发展方向,具有良好的应用前景。LTCC低成本的发展需求促使LTCC用电子浆料逐渐贱金属化,铜粉作为导电浆料的功能相,其导电性能仅次于银,具备低成本、低扩散特性,目前被广泛应用电子浆料中。

[0003] 导电铜浆作为LTCC技术应用中的一种共烧型的导电浆料,通过印刷在LTCC元件外表面实现其与外部电路的连接,铜层烧结致密性不好、出现内部开裂等缺陷,会导致内外连接性失常、产品性能失效等风险,因此浆料烧结的致密性、与瓷体的收缩匹配性、附着力对LTCC产品可靠性有着决定性影响。

[0004] LTCC商业应用中的高匹配性、高结合力的导体浆主要是银浆、金浆等贵金属浆料,如日本TDK公司JP2012-221765A提供一种Ag\Au等贵金属导体的浆料及玻璃陶瓷基板。CN115691855 A、CN116344099A、CN116900328A分别提供的是银导体浆料、金导体浆料,该导电浆与陶瓷生料带具有良好的共烧匹配性,印刷烧结后性能比较好但烧结温度、成本都较高。

[0005] 与本专利接近的CN112509727A,主要从铜粉预处理出发,玻璃优选 $38\text{SiO}_2-6\text{HfO}_2-8\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{CuO}$ ,实现电极铜浆与LTCC基板的优良共烧匹配性、印刷性、导电性能优良。

[0006] 为了加快国内LTCC技术向低成本、高可靠性的快速发展趋势,加速实现LTCC关键原材料国产化的需求,本领域亟需开发更加适于LTCC共烧用的铜导体浆料。

### 发明内容

[0007] 针对上述背景技术中的问题,本发明从玻璃粉组成设计出发,结合商用铜粉,设计出一种LTCC用高匹配性玻璃粉与高结合强度铜导体浆料,通过提高玻璃粉与LTCC生瓷的匹配性、烧结形成致密的界面,实现铜浆与生瓷在烧结之间的高结合力,从而实现LTCC用导体浆料的低成本与高可靠性需求。

[0008] 为实现上述目的,本发明采取的技术方案为:

[0009] 第一方面,本发明提供一种玻璃粉,该玻璃粉的化学组成以重量百分比包括以下组分:(15~30%) $\text{SiO}_2$ -(23~32%) $\text{B}_2\text{O}_3$ -(3~9%) $\text{Na}_2\text{O}$ -(0~50%)MO(M=Mn, Ba, Ca)。在三元玻璃系统中 $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{O}$ 引入MnO、CaO、BaO氧化物。

[0010] 第二方面,本发明提供一种LTCC用铜导体浆料,该导体浆料以重量百分比计包含以下组分:77~90%的铜粉、2~8%本发明的玻璃粉、8~15%的有机载体,0~5%助剂。

[0011] 第三方面,本发明还提供一种铜电极浆料的制备方法,包括如下步骤:

[0012] S1、称取溶剂以及树脂,在80~90℃下将树脂均匀溶解在溶剂中,充分搅拌形成均匀的有机载体。

[0013] S2、将玻璃粉、铜粉以及步骤S1制备的有机载体按比例称取并搅拌均匀形成浆料。然后用三辊研磨机对浆料进行充分研磨过滤,最终制备出符合性能需求的铜浆浆料。

[0014] 第四方面,本发明提供一种LTCC铜导体的烧结工艺,烧结过程包含排胶过程与烧结过程,排胶过程是从室温3~5℃/min的升温速率升至500~650℃并保温300~400min,烧结气氛为湿N<sub>2</sub>。烧结过程,排胶结束温度为起始温度,以10~30℃/min的升温速率升至900~950℃保温30~60min。烧结气氛为N<sub>2</sub>。

[0015] 作为本发明的优选实施方案,所述玻璃粉按质量百分比计,包含以下成分Na<sub>2</sub>O 3~9%,CaO 0~16%,BaO 25~40%,MnO 0~10%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 23~30%,SiO<sub>2</sub> 16~24%,其中玻璃中CaO、BaO含量之和大于40%。在此元素范围内的玻璃具有较好的助烧活性、较好的化学稳定性、与LTCC基材有良好的附着力。

[0016] 作为本发明的优选实施方案,粒径较小的铜粉具有较高的烧结活性,较低的堆积密度,烧结后收缩严重。故本发明优选D50=7μm和D50=2μm的球状铜粉与D50=4μm的片状铜粉进行复配,当球铜与片铜的质量比为1~3范围内可以实现电极的致密烧结;

[0017] 作为本发明的优选实施方案,所述有机载体以质量百分比计包含75~85%的溶剂与15~25%的树脂。优选的溶剂包含二乙二醇丁醚醋酸酯、二丙二醇丙醚、松油醇中的两种或多种;树脂包含乙基纤维素、丙烯酸树脂中的一种或两种。

[0018] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0019] 提供一种高匹配性、高化学稳定性玻璃粉。在三元玻璃系统中SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O引入MnO、CaO、BaO氧化物,提高玻璃粉与LTCC生瓷的匹配性,提高铜浆与生瓷在烧结之间的结合力。

[0020] 提供一种增强界面结合力与匹配性的方法。通过扩散、界面合金化方式增强界面结合力。在烧结过程中,玻璃粉中的Ca、Ba与生瓷带中Ca、Ba发生相互扩散行为,铜导体浆的铜会向LTCC瓷带中扩散,烧结后,Cu、Ca、Ba从导体向LTCC基板中扩散,从而提高了导体与LTCC基板之间的结合强度。锰以Cu-Mn合金或者氧化物的形式存在于导体和LTCC基板之间的界面上,增强界面结合强度,从而有效避免导体与基板界面在酸性、碱性溶液形成的裂纹、龟裂等缺陷。

[0021] 本发明创新性的采用排胶、烧结一体化方式烧结,解决了铜浆料在低温时有机载体难排除,高温烧结时易氧化问题,实现了导体与LTCC瓷带界面孔隙率化烧结。减少由烧结制度不匹配引起器件电性能差、可靠性降低的现象,实现具有电极与瓷体间致密性粘结。

[0022] 本发明制备的铜导体浆料应用于LTCC生瓷带中,印刷分辨率高,光滑无毛刺,烧结外观平整,结合力测试性能优异,方阻小于2mΩ/□,具备孔隙率低和烧结致密化程度高的优势,酸泡与清洗后无裂纹、龟裂等缺陷。LTCC产品可靠性高。

## 附图说明

[0023] 图1为实施例1-3所述玻璃粉A~C,实施例4烧结的铜膜A~C,实施例5烧结的铜膜D~F的在PH=1,7,13溶液中的化学稳定性。

[0024] 图2为实施例4烧结的铜膜A~C,实施例5烧结的铜膜D~F的SEM微观形貌图。

[0025] 图3为实施例4烧结的铜膜A~C,实施例5烧结的铜膜D~F与瓷带结合力

[0026] 图4为实施例4烧结的铜膜A~C,实施例5烧结的铜膜D~F的方阻

### 具体实施方式

[0027] 为更好地说明本发明的目的、技术方案和优点,下面将结合具体实施例对本发明作进一步说明。所描述的实施例仅是发明的一部分实施例。本领域普通技术人员基于本发明所获得的其他实施例也涵盖在本发明的保护范围内。

[0027] 下述实施例中所使用的材料、试剂等,如无特殊说明,皆为可从商业途径获得的试剂和材料。

#### [0028] 实施例1

[0029] 一种LTCC用玻璃粉、铜导体浆料及其制备方法

[0030] 玻璃粉的设计与制备方法:将玻璃组分原料 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SiO}_2$ 粉末按质量百分比4:6:36:5:30:19称量后球磨混合成均匀固体粉末,置于铂金坩埚中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 $1400^\circ\text{C}$ 并保温120min以确保玻璃原料彻底融化成玻璃液,将玻璃液倒入双辊轧片机淬冷成玻璃渣;玻璃渣经过行星球磨粗磨、细磨两步后过600目检验筛制备成D50粒径为 $2.5\mu\text{m}$ 的玻璃粉A。

[0031] 导体浆料组成与制备方法:按照下述比例将原料称量与搅拌混合:球铜A50%,球铜B10%,片状铜粉20%,玻璃粉A8%,有机载体12%。然后使用高速行星分散机将浆料混合物分散5次。然后用三辊研磨机对浆料进行15次充分研磨,运用600目滤网对浆料进行过滤,最终制备出符合性能需求的铜浆浆料。

#### [0032] 实施例2

[0033] 一种LTCC用玻璃粉、铜导体浆料及其制备方法

[0034] 将玻璃组分原料 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SiO}_2$ 粉末按质量百分比6:8:36:7:25:18称量后球磨混合成均匀固体粉末,置于铂金坩埚中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 $1300^\circ\text{C}$ 并保温120min以确保玻璃原料彻底融化成玻璃液,将玻璃液倒入双辊轧片机淬冷成玻璃渣;玻璃渣经过行星球磨粗磨、细磨两步后过600目检验筛制备成D50粒径为 $2.5\mu\text{m}$ 的玻璃粉B。

[0035] 导体浆料组成与制备方法:按照下述比例将原料称量与搅拌混合:球铜A47%,球铜B10%,片状铜粉30%,玻璃粉B 4%,有机载体9%。然后使用高速行星分散机将浆料混合物分散5次。然后用三辊研磨机对浆料进行15次充分研磨,运用600目滤网对浆料进行过滤,最终制备出符合性能需求的铜浆浆料。

#### [0036] 实施例3

[0037] 一种LTCC用玻璃粉、铜导体浆料及其制备方法

[0038] 将玻璃组分原料 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SiO}_2$ 粉末按质量百分比9:15:30:7:23:16称量后球磨混合成均匀固体粉末,置于铂金坩埚中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 $1200^\circ\text{C}$ 并保温120min以确保玻璃原料彻底融化成玻璃液,将玻璃液倒入双辊轧片机淬冷成玻璃渣;玻璃渣经过行星球磨粗磨、细磨两步后过600目检验筛制备成D50粒径为 $2.5\mu\text{m}$ 的玻璃粉。

[0039] 导体浆料组成与制备方法:按照下述比例将原料称量与搅拌混合:球铜A 35%,球铜B 5%,片状铜粉40%,玻璃粉A 6%,有机载体14%。然后使用高速行星分散机将浆料混合物分散5次。然后用三辊研磨机对浆料进行15次充分研磨,运用600目滤网对浆料进行过滤,最终制备出符合性能需求的铜浆浆料。

[0040] 实施例4

[0042] 一种LTCC铜导体的烧结工艺

[0043] 在湿氮气氛下,从200℃以5℃/min的升温速率550~600℃并保温400min排胶,排完胶以30℃/min的升温速率升至900~920℃保温60min。

[0044] 实施例5

[0045] 一种LTCC铜导体的烧结工艺

[0046] 在湿氮气氛下,从200℃以5℃/min的升温速率600~650℃并保温400min排胶,排完胶以30℃/min的升温速率升至920~950℃保温60min。

[0047] 铜浆的使用和测试方法

[0048] 印刷与烘干:所制备的上述铜浆通过丝网印刷的方式在LTCC基板上印刷,在120~140℃有氧环境下经过20-40min的烘干处理。然后在实例4~5烧结工艺下进行排胶与烧结,形成 $25 \pm 1 \mu\text{m}$ 厚膜。

[0048] 电性能测试:烧结好的铜膜电性能通过四探针电阻仪测定。本发明中,方阻代表一个正方形的薄膜导电材料的相对的两条边之间的电阻。

[0049] 附着力测试:将烧结好的电极基片在电镀液中分别镀镍层和锡层,经过无铅锡膏焊接和过回流焊3次后无铅锡膏焊接,在万能力学试验机上完成附着力测试。

[0050] 玻璃耐酸性测试:将玻璃粉在基本上烧结形成纽扣形状,然后放入PH=1,7,13加热至90℃,浸泡90min后使用无水乙醇清洗表面,待基片干燥后使用天平称量浸泡前后的质量 $W_1, W_2$ ,  $\Delta w = \frac{w_1 - w_2}{w_1} * 100$ ,失重在5%以内判定合格。然后用SEM观察形貌是否出现微裂纹。

[0051] 铜膜化学稳定性测试:将烧结后的基片放入PH=1,7,13加热至90℃,浸泡90min后使用无水乙醇清洗表面,待基片干燥后使用天平称量浸泡前后的质量 $W_1, W_2$ ,  $\Delta w = \frac{w_1 - w_2}{w_1} * 100$ ,失重在5%以内判定合格。然后再用3M胶带粘接电极基片,观察电极是否脱落。

[0052] 综上所述,本发明提供了一种LTCC用高匹配性玻璃粉与高结合强度铜导体浆料及其制备方法、应用,通过提高玻璃粉与LTCC生瓷的匹配性、烧结形成致密的界面,实现铜浆与生瓷在烧结之间的高结合力,从而实现LTCC用导体浆料的低成本与高可靠性需求。

[0053] 最后应当说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制。通过参考本发明的实施例,熟悉本领域的技术人员可以在没有做出创造性劳动前提下对这些实施例做出各种修改。因此,本领域技术人员在不脱离本发明的原理所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

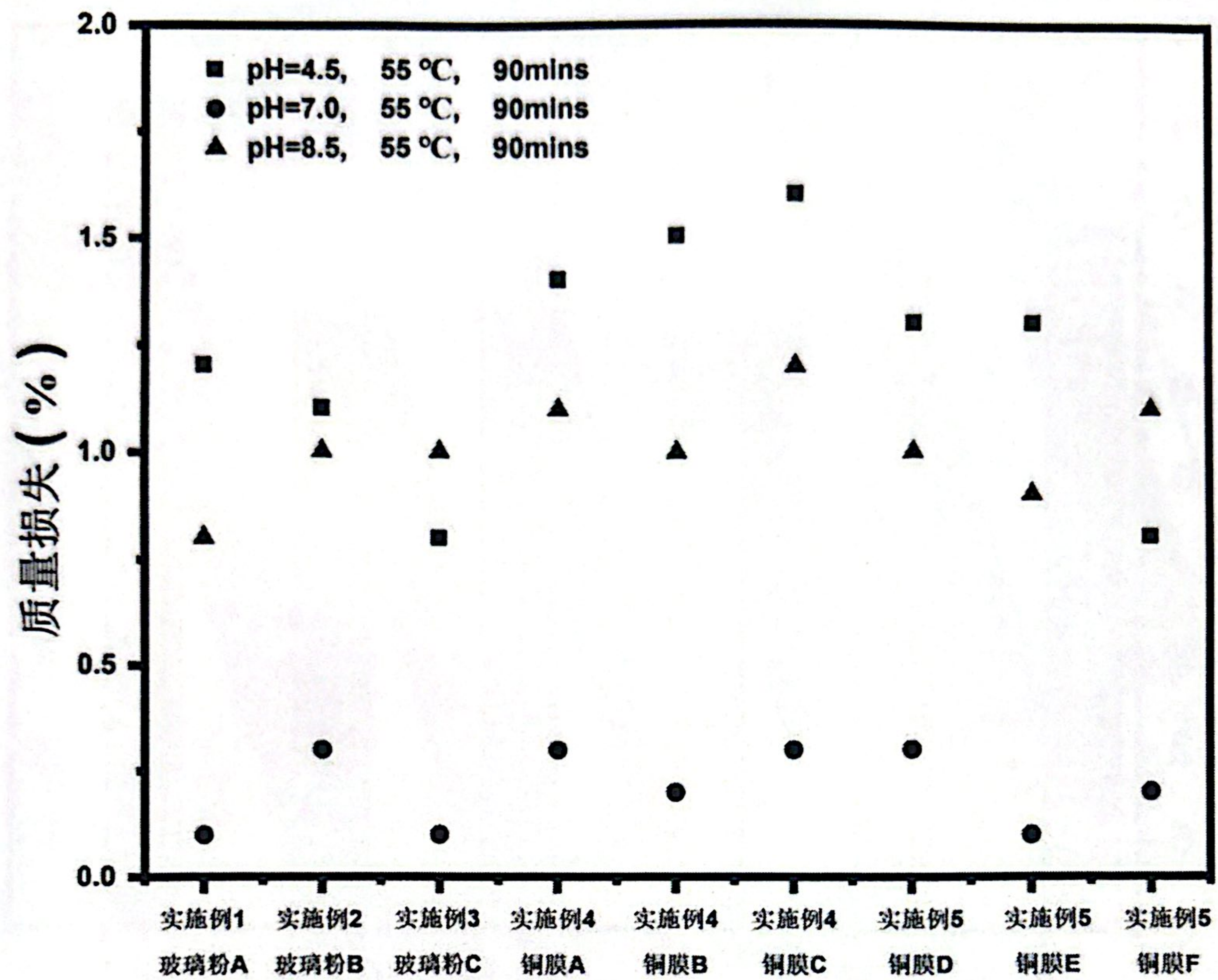


图1

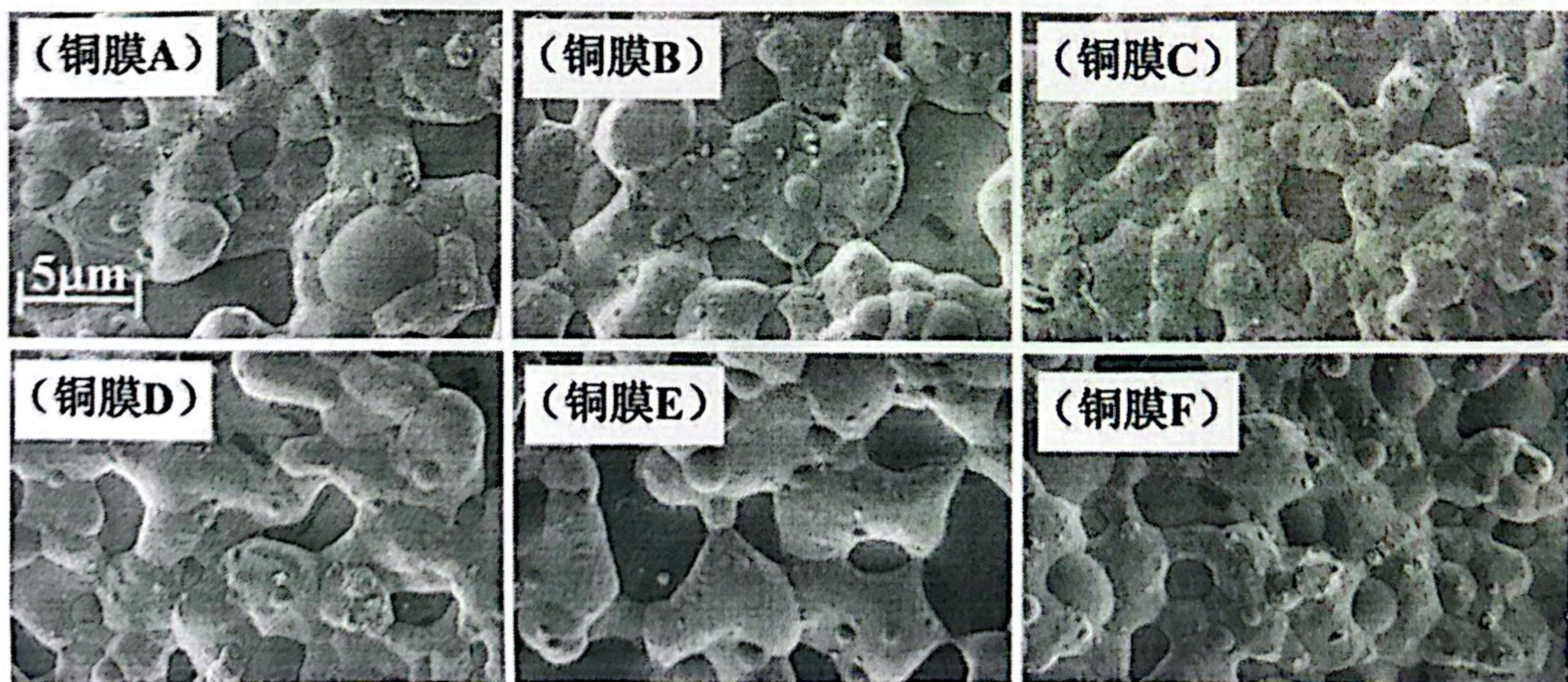


图2

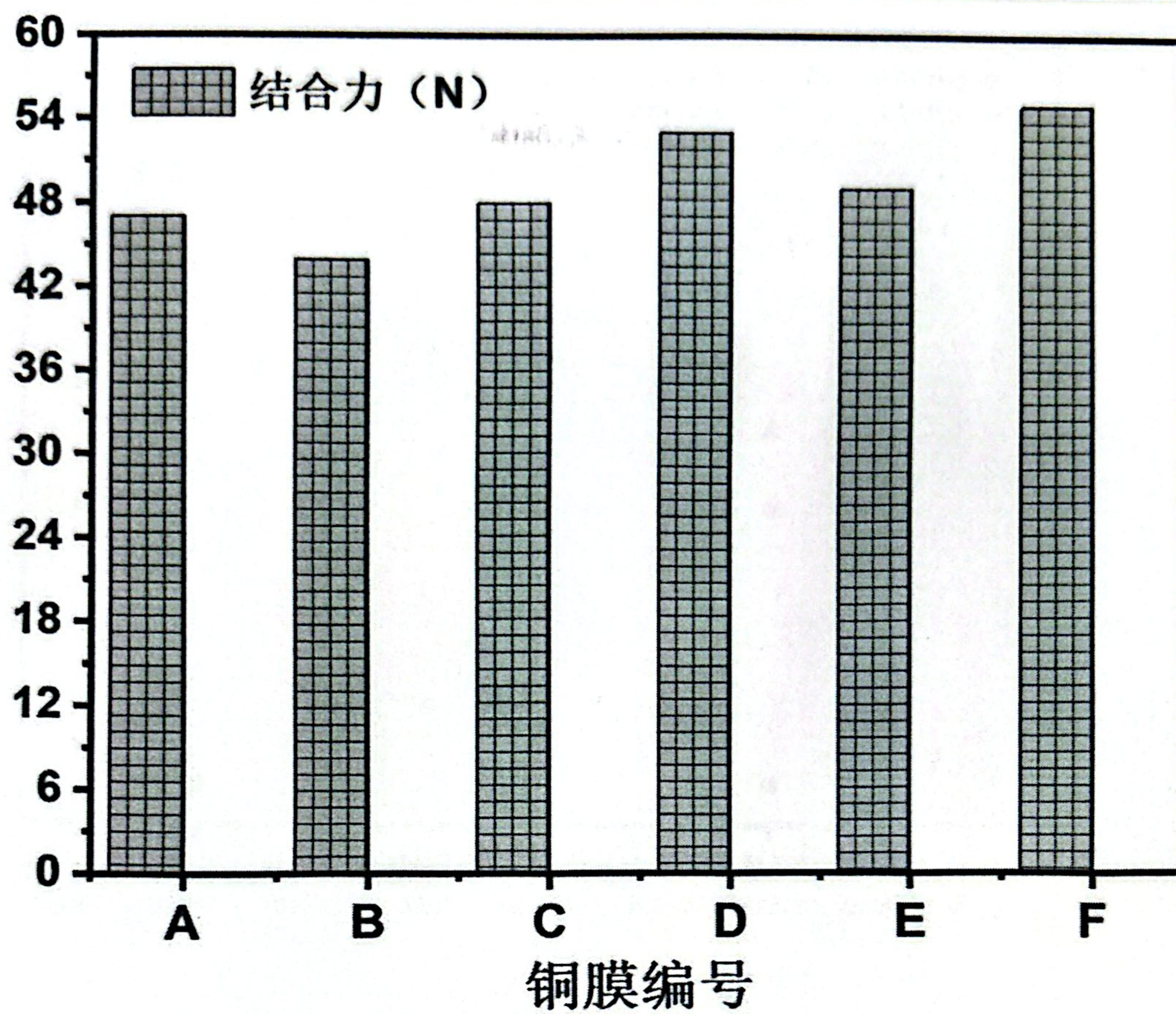


图3

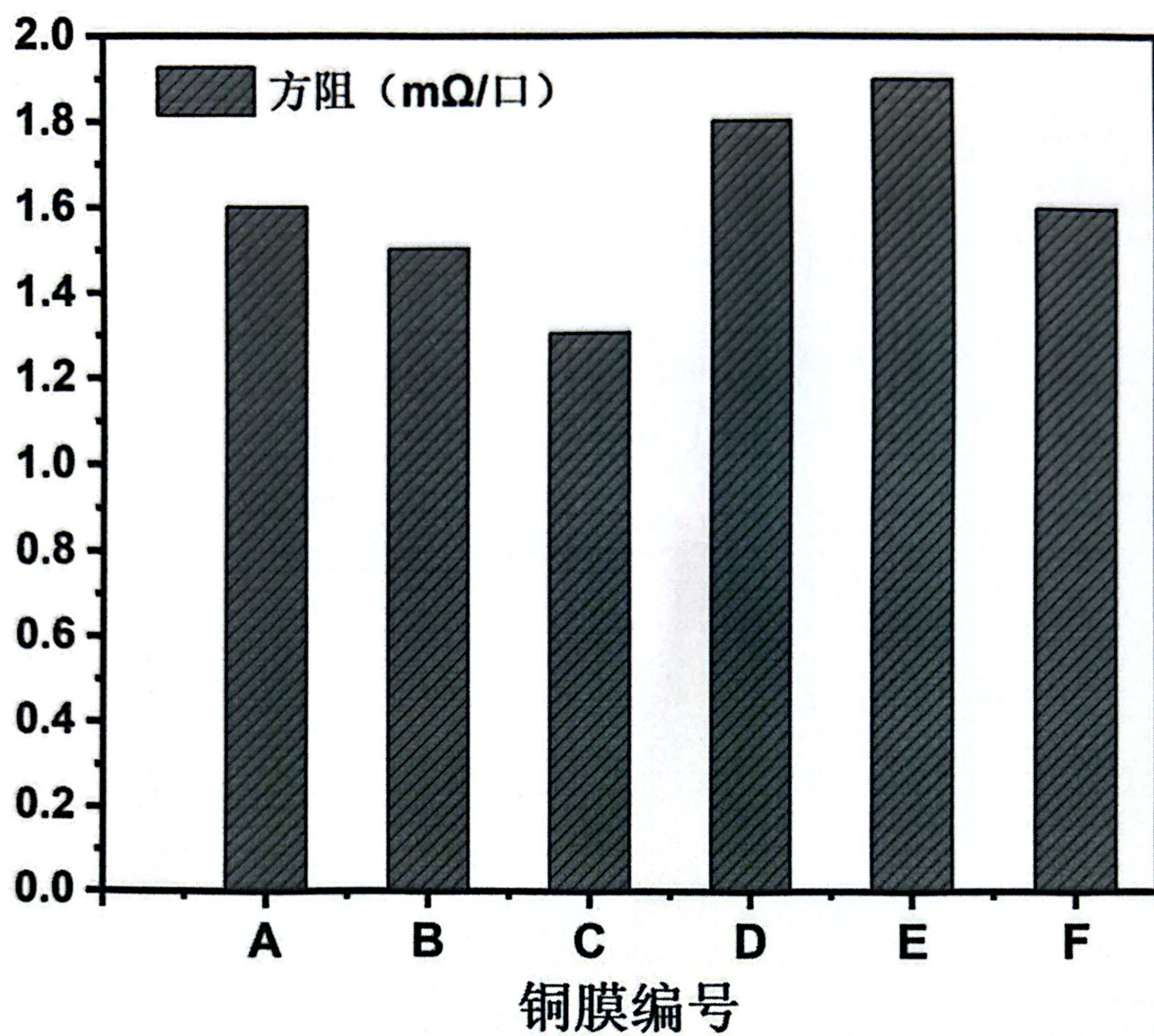


图4