

〔19〕中华人民共和国专利局

〔11〕公开号 CN 1055164A



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 91101614.7

〔51〕 Int.Cl⁵

C03C 8/24

〔43〕 公开日 1991 年 10 月 9 日

〔22〕申请日 91.2.20

〔30〕优先权

〔32〕90.2.21 〔33〕US 〔31〕482,489

〔71〕申请人 乔森·马塞有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

〔72〕发明人 麦·N·恩古岩

马克·A·布劳克

〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 吴大建

C03C 3/14 C03C 3/21

C04B 37/04 H01L 23/10

说明书页数: 13 附图页数:

〔54〕发明名称 改进了的银-玻璃浆料

〔57〕摘要

一种用于将半导体元件粘接到基材上的改进了的银-玻璃浆料,它包含金属树脂酸盐。一种含亲液与憎液基团的表面活性剂也可被包含在此浆料中。

权 利 要 求 书

1. 一种包含银片、玻璃料、有机载体和金属树脂酸盐的银-玻璃浆料组合物。

2. 权利要求1的浆料, 进一步包含表面活性剂。

3. 权利要求1的浆料, 其中银片的表面积为 $0.4 \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、摇实密度为 $2.5 \sim 4.0 \text{ g/cc}$ 。

4. 权利要求2的浆料, 其中金属树脂酸盐的量约占浆料重量的 $0.01 \sim 5\%$ 。

5. 权利要求4的浆料, 其中表面活性剂的量约占浆料重量的 $0.05 \sim 2\%$ 。

6. 权利要求5的浆料, 包括 $50 \sim 80\%$ 的银片、 $10 \sim 25\%$ 的硼酸铅玻璃和 $0.0 \sim 2\%$ 的树脂。

7. 权利要求1的浆料, 其中金属树脂酸盐包括 Pb、Pd、Mg、Ca、Ba、Rh 或 Co 的树脂酸盐。

8. 权利要求1的浆料, 其中玻璃料是磷酸-钒酸铅玻璃。

9. 一种将硅芯片粘接到基材上的方法, 包括将权利要求1的银-玻璃浆料施加到基材上, 把芯片放置在浆料上, 然后烧结银和玻璃而将芯片粘接到基材上的步骤。

10. 权利要求9的方法, 其中芯片的表面积至少为 400 平方密耳。

11. 权利要求9的方法, 其中所说的金属树脂酸盐包括 Pb、Pd、Ba、Rh 或 Co 的树脂酸盐。

12. 一种增加常规银-玻璃浆料的粘接强度的方法, 包括添加

金属树脂酸盐到浆料中的步骤。

1 3 . 一种加工制品，包括：基材，

通过接头而被连接 到所说基材上的半导体元件；

所说的接头是权利要求 1 的充填银的玻璃浆料。

1 4 . 权利要求 1 3 的加工制品，其中半导体元件的表面积至少为 4 0 0 平方密耳。

1 5 . 权利要求 1 的浆料，其中载体是一种在室温时为固体并且在约 7 0 ℃以上温度熔化的载体。

说明书

改进了的银-玻璃浆料

本发明涉及改进了的银-玻璃浆料组合物，它们被用于将半导体另件例如硅芯片连接到适当的基材上：本发明还涉及使用此种浆料形成电子元件的方法。

有关类似浆料的现有专利包括美国专利第3 4 9 7 7 7 4号、第4 4 0 1 7 6 7号、第4 4 3 6 7 8 5号、第4 4 5 9 1 6 6号、第4 6 3 6 2 5 4号和第4 7 6 1 2 2 4号：一般说来，这些浆料是被用来将硅芯片连接到陶瓷基材上的。

其他改进的银-玻璃浆料组合物被描述在美国专利第4986849号（1991年1月22日颁布）和美国专利第4996171号（1991年2月26日颁布）中。

现有技术的浆料通常包括具有下面指出的近似含量的下列基本组份：

组 份	%重量
银 片	55 ~ 80
玻璃料(例如硼酸铅玻璃)	10 ~ 25
树脂或形成树脂组份 (例如甲基丙烯酸酯)	0.0 ~ 2
有机载体	5 ~ 20

其他添加剂，例如，氧化银、触变剂、或其他同类东西等也可被包括

在内。

在一种有代表性的芯片连接法中，包含银片、玻璃料、树脂和载体的浆料被置于陶瓷基材的腔中，而芯片被放置在浆料上，然后将形成的芯片／基材组件送到输送带上而进入和穿过加热炉，在炉中组件被加热以除去有机载体并烧结剩下的银和玻璃而将芯片牢固地粘接在基材上。最终的粘接层必须完全没有孔隙，因此，该方法通常需要预干燥步骤，在预干燥步骤中载体被蒸发，接着在加热炉中烘烤以除去残留的载体并熔化玻璃。

必要的预干燥步骤是相当长的，在 $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 时需要约 $2 \sim 10$ 个小时，这取决于例如芯片的大小和银片粒子的表面积。另外，斜坡率 (ramp rate)，即以此斜坡率将组件从干燥步骤送入加热炉中，要小心地加以控制以保证在银—玻璃混合物发生烧结之前有机物至少已基本上燃烧完。比较低的温度（例如达 $50^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ）的斜坡率是非常普遍使用的，以确保载体的去除和最佳结果。焙烧步骤通常使用带式炉，并且根据所包括温度段的数目，在炉中的停留时间可在 $30 \sim 90$ 分钟或更长时间之间变化。

当粘接大芯片例如 $400 \sim 500$ 平方密耳或更大的芯片时，需用大量的粘接剂，从而必须蒸发掉大量载体。为了确保载体的充分蒸发，干燥步骤可能特别长并且所要求的斜坡率可能很低。通过使用小的银片能减少干燥时间，小的银片比大的银片能被更密集地封装，因此使蒸发速率较快。然而，当使用小薄片时，在粘接中由于烧结往往会进行得太快而可能形成裂缝。因此，使用常规方法将大的芯片有效地连接到基材上一般需要使用大的银片粒子，从而需要长的干燥过程和使用较低温度的斜坡率。

本发明的浆料允许取消预干燥步骤和采用较快的总加工过程，并提供无空隙和裂缝的芯片连接的粘接层，甚至对大芯片也是如此。该浆料可有效地用于以高温斜坡率一次穿过加热炉而不会损害要求的性能。在下文中将能看出本发明浆料的其他优点。

广义地说，本发明浆料之特征在于除基本的浆料组份（银片、玻璃料、树脂和载体）外它们还包含少量的一种或多种通常被称为金属树脂酸盐的金属有机化合物。本发明的浆料最好（但不是必须）可能还含有一种或多种的离子型或非离子型表面活性剂，所说的表面活性剂既具有憎液基团又具有亲液基团。现已发现金属树脂酸盐会减少浆料中的裂缝和／或增加浆料的粘合强度。在银基浆料中使用的表面活性剂被公开在美国专利第 4 9 8 6 8 4 9 号中。现已发现，它们能提高浆料的稳定性以致避免或缩小银和玻璃粒子的聚集或沉降，同时必然全面地改进浆料的性能。尽管没有表面活性剂也能有效地使用树脂酸盐；但是现已发现，金属树脂酸盐与表面活性剂的组合对实现用浆料粘接大芯片，例如超过 4 0 0 平方密耳的芯片是特别有效的，而不需要预干燥步骤和使用比较快的斜坡率（例如 9 0 °C / 分）去得到基本上无空隙和／或裂缝的粘接层。

在常规浆料中的银与玻璃组份由于范德瓦尔斯吸引力而具有絮凝倾向，结果当银与玻璃粒子彼此隔离时会导致系统的自由能增加。看来由于使用既含有憎液基团又含有亲液基团的表面活性剂添加剂（憎液基团对溶剂或有机载体具有即使有也非常小的吸引力，而亲液基团对载体具有非常强的吸引力）减少了发生絮凝的倾向，并因此增强了浆料的稳定性。在不想受任何特定的操作理论束缚的情况下，这看来似乎是表面活性剂的憎液基团被吸到银或玻璃粒子的表面形成了对载

体的空间阻挡层，而表面活性剂的亲液部份或“尾部”伸入到载体或空间层中。通过增厚空间阻挡层和在物理上保持分散粒子的相隔状态以及通过减低粒子间碰撞效率可使粒子的絮凝作用受到抑制。这导致增强浆料的稳定性，同时必然导致如上面指出的种种优点，例如取消干燥步骤的可能性、较快的加热速率与缩短时间，而达到在硅芯片与基材间的无空隙和裂缝的粘合。

虽然仅包括与常规成份相结合的表面活性剂的浆料用于粘接高达400~500平方密耳的芯片，在使用高温斜坡率和没有干燥步骤的情况下工作得很好；然而，甚至在业已加入表面活性剂的情况下，大芯片的粘接层可能易于产生空隙和裂缝，除非进行例如通常约为2小时或更长时间的干燥步骤，接着使用高温斜坡率。

本发明是基于以下发现，即添加金属树脂酸盐到所指出那类银基浆料中会产生某些宝贵的优点。例如，树脂酸盐可被用在含有小的银片、玻璃料、有机树脂或有机树脂组份、载体和表面活性剂的浆料中，以提供有效的粘结而无需干燥步骤，在烘烤过程中有机物被烧光，而在银和玻璃上留下一层薄的金属涂层并由此减少浆料的烧结率（Sintering rate）。可以使用例如90℃/分左右的较快的斜坡率。通过减少浆料烧结率，裂缝基本上可被防止。根据本发明，在使用树脂酸盐时的另一个优点是提高了粘结强度。本发明的其他优点也将是明显的。

用于本发明的金属树脂酸盐组成一类公知的化合物。广义地说，它们包括由在一点或多点上含有金属的有机分子组成的有机金属溶液。制造这种树脂酸盐的一种方法是通过几种有机化合物的任一种与金属盐反应。许多不同类型的金属树脂酸盐化合物在本发明的范围内，树

脂酸盐的重要特性在于提供用于有机溶液中的高纯度金属。

根据本发明，最好使用表面积约为 $0.8 \sim 1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 的银片以提供比使用较大薄片时更好的封装，因而实现载体的更快蒸发而不引起空隙。虽然在常规的加工过程中，如果在烘烤时烧结快的话，使用较小尺寸薄片易于在粘接层中引起裂缝；但是，现已发现，当使用较小尺寸的银片时，添加金属树脂酸盐会消除裂缝和 / 或增强粘结。

本发明的含树脂酸盐的浆料可用来粘接各种尺寸的芯片。然而，本发明的浆料对粘接大芯片尤为有用。如果不使用树脂酸盐的话，在粘接大芯片的过程中通常需要有干燥步骤。

最好所用的金属树脂酸盐是一种在烧结温度下不溶于银的金属树脂酸盐。这看来似乎是要保证获得最佳的粘接结果。这样的树脂酸盐包括钴、铑和铱的树脂酸盐；然而，其他金属的树脂酸盐，诸如钡、镁、钙和铅的树脂酸盐也可以使用。树脂酸盐显然是通过涂覆银片而起作用的。因此，尽管树脂酸盐的用量可在一定范围内变化，但是为了达到最佳结果，应该使用足量的树脂酸盐以涂覆全部银片。一般说来，金属树脂酸盐的重量约占浆料总重量的 $0.01 \sim 5\%$ 左右、最好达到 0.1% 。有用的树脂酸盐能在市场上购到。例如，参见题目为“纯金属树脂酸盐”（Pure Metal Resinates, Engelhard Industries Division, Engelhard Minerals & Chemicals Corporation）的小册子和题目为“如何将贵金属施加到陶瓷上”（How to Apply Noble Metals to Ceramics, by Hopper, Ceramic Industry, June 1963）的论文。总的说来，适用的金属树脂酸盐是那些在高于约 300°C 温度时稳定的金属树脂酸盐。

金属树脂酸盐可在任何方便的步骤中加入到浆料的组成中。在一

优选的实施方案中，将银片、金属树脂酸盐和载体与表面活性剂（如果使用的話）一起混合，然后加入玻璃料。然而，另一种方式可将所有的浆料组份同时混合在一起，直到获得均匀的组成时为止。通常低剪力混合 2 ~ 6 个小时对提供均匀的组合物是适当的。

如果使用的話，表面活性剂最好应包含憎液基团和亲液基团，并且在高于 300 °C 左右时应该是稳定的，即在接近或高于该温度时银玻璃混合物开始烧结。憎液基团是长链烃基，而亲液基团为离子型或高极性基团是有好处的。作为憎液基团的例子，可以提到的有：

$C_8 \sim C_{20}$ 的直链或支链烷基； $C_8 \sim C_{20}$ 的烷基取代的苯基；由含 3 个或 3 个以上碳原子的烷基取代的萘基；松香衍生物；高分子量的氧化丙烯聚合物（聚氧丙烯乙二醇衍生物）；等等。

作为亲液组分可以提到有如式 $RCOOCH_2CHOCCH_2OH$ 表示的长链脂肪酸的单酸甘油酯这样一类的非离子型材料，式中的 R 是长链烷基（例如为 C_{12} 或 C_{12} 以上的长链烷基）和 / 或聚氧乙烯化的烷基酚（其化学式为 $R-C_6H_4(OCH_2CH_2)_xOH$ ，式中的 R 为 8 ~ 20 个碳原子的烷基、X 为一整数，例如为 1 ~ 70）、它们的硫酸化衍生物和这样硫酸化衍生物的碱金属盐。

作为适于此处使用的既含憎液基团又含亲液基团的表面活性剂之具体例子，可以提到的有：Triton X（乙氧基化和硫酸化的辛基酚的钠盐）、Pluronic（环氧乙烷环氧丙烷的嵌段共聚物）、Tetronic（乙氧基化的脂肪族胺）、Post-4（氢化蓖麻油）、Tinagel（乙氧基化的脂肪族胺）、以及Lecithin（ β -N-烷基氨基丙酸）。

表面活性剂的用量可在广范围内变化，并且取决（至少在某种程度上）于所使用的表面活性剂。然而，一般说来，表面活性剂占浆料

重量的 0.05 ~ 2%，即以银、玻璃、树脂、载体、表面活性剂和金属树脂酸盐的总重量为基准计。表面活性剂也可在任何方便的步骤中添加到浆料组成中。

除了添加金属树脂酸盐和随意地但不是优选地使用如所说的表面活性剂外，此浆料还包括各常规组分。在本发明浆料中所用的银片可以是现有技术常用的那一类。这样的薄片一般具有 0.4 ~ 1.5 m² / g 的表面积和 2.5 ~ 4.0 g / c c 的摇实密度。就本发明而言，尽管由于碾磨而导致薄片尺寸的变化，但最好是银片的大小基本上是均匀的。所用银片的量可以变化，但是浆料的总重量为基准计银片的用量为 55 ~ 75%。

玻璃组分可以是硼酸铅玻璃料，这种玻璃不含二氧化硅和钠。通常这种玻璃包含软化点为 325 °C ~ 425 °C、热膨胀系数不高于 15 ppm / °C 左右、表面积至少约为 0.3 m² / g 和摇实密度约为 4 g / c c 的硼酸铅玻璃料。通常玻璃约占浆料重量的 10 ~ 25%

作为替代物可以用如美国专利第 4 996 171 号所述的磷酸-钒酸铅玻璃。

本发明可使用各种不同的有机树脂组分。这包括甲基丙烯酸的低级烷基酯，诸如甲基丙烯酸甲酯、乙酯或异丁酯，优选使用甲基丙烯酸异丁酯。此组份通常占浆料重量的 0.5 ~ 2.0% 左右。

有机载体的组成是可以广泛改变的。然而，该载体应具有 120 ~ 200 °C 的沸程。这样就可供无需干燥的单程浆料使用。特别有用的溶剂包括醇类、特别是 2-辛醇、优选采用与少量（例如占溶剂重量 1 ~ 20%）添加剂诸如苯甲醇和 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛混合物形式的溶剂。通常浆料包括 10 ~ 20% 重量的载体。

在本发明的浆料中还可包括其他添加剂，例如氧化银、触变胶或其他同类东西等，这并不违背本发明。

通过以下一些显示制备和使用本发明有代表性组合物的实施例对本发明进行说明，但是这些实施例并不意味着对本发明进行限制：

实施例 A

通过将所指出的以重量百分比量表示的各组分混合在一起来制备以下组合物：

银片	约 6.9 %
硼酸铅玻璃	约 1.7 %
聚甲基丙烯酸异丁酯	约 1 %
乙二醇二乙酸酯	约 5.5 %
2, 2, 4 - 三甲基戊二醇 - 1, 3 -	约 7 %
单异丁酸酯 (Texanol)	
Triton X 100	约 0.5 %

此组合物被指定为 A，它不含任何的金属树脂酸盐，并被用作如下文所述的比较之用。

实施例 B

除了在组合物中包含 0.5 % 的可在市场上买到的树脂酸铯外重复实施例 A，得到组合物 B。

实施例 C

除了用 0.5 % 重量的树脂酸钴取代树脂酸铯外，重复实施例 B。

实施例 D

重复实施例 B，除了使用 0.5 % 重量的树脂酸钡作为添加剂以取代树脂酸铯外。

实施例 E

重复实施例 B，除了在本例中的金属树脂酸盐是 0.5% 重量的树脂酸钡外。

实施例 F

重复实施例 B，除了使用 0.5% 重量的树脂酸铅取代树脂酸铑外。

使用实施例 A ~ F 的组合物将常规的硅芯片粘接到裸露的陶瓷基材上。所用的方法包括将浆料施加到陶瓷基材上的芯片腔中，将芯片放置到浆料上并将所得到的组件穿过常规的带式加热炉而将芯片粘接到基材上。斜坡率约为 $90^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。未使用预干燥步骤。炉子以 430°C 的峰值温度运行。烘烤过程在 20 分钟内完成。在冷却之后，测定芯片和基材间接头的空隙百分率、裂缝百分率和粘着力（磅/英寸）。所得结果被列表于下：

表 I

<u>组合物</u>	<u>添加剂百分含量</u>	<u>空隙百分率</u>	<u>裂缝百分率</u>	<u>粘着力</u> (磅/英寸)
A	0	2	1 0 0	1 7
B	0.5(Rh)	0	0	4 9
C	0.5(Co)	0	5	3 1
D	0.5(Pd)	2	7 5	3 . 3
E	0.5(Ba)	0	1 0 0	7 4
F	0.5(Pb)	0	1 0 0	3 4

上述结果显示，在每一实例中使用金属树脂酸盐（实施例 B ~ F）得到具有非常少空隙或裂缝和 / 或较大粘着力的接头。

值得注意的是，R h 和 C o 的树脂酸盐起改进抗裂性和粘着力的作用。这些树脂酸盐是不溶于银的。P d 的树脂酸盐是可溶于银的，因此在 2 0 0 °C 和高于 2 0 0 °C 的烧结温度下进入到溶液中。这显然是在所指出的试验条件下由于使用 P d 的树脂酸盐而降低粘着力原因。

尽管前述的实施例已经说明本发明使用基于硼酸铅玻璃的浆料，但是本发明可以使用如早些时候所指出的其他类型玻璃。就此而论，现已发现，与如在美国专利 4 9 9 6 1 7 1 号中所公开的磷酸—钒酸铅玻璃一起使用金属树脂酸盐以及任意的如在美国专利 4 9 8 6 8 4 9 号中所规定的表面活性剂是特别有利的。在某些情况中，通常要求 4 2 0 ~ 4 3 0 °C 左右烘烤温度的硼酸铅玻璃基浆料对某些类型组件可能会产生加工问题，例如，在焊料密封组件中出现不希望有的镍扩散。某些其它类型的组件还可能要求约为 3 5 0 — 3 8 0 °C 的较低烘烤温度。在这样的情况下，现已发现，使用磷酸—钒酸铅玻璃是有利的，它能在低至例如 3 5 0 °C 的温度下进行烘烤。根据本发明典型的，这种浆料包括按浆料总重量为基准计的下列组分：

(1) 约 5 5 ~ 8 0 % 重量的如先前所介绍的表面积为 0 . 4 ~ 1 . 5 m² / g 和摇实密度为 2 . 5 ~ 4 g / c c 的银片；

(2) 约 8 ~ 2 0 % 重量的软化点为 2 5 0 ~ 3 5 0 °C、表面积至少为 0 . 3 m² / g、摇实密度约为 2 . 5 g / c c 的磷酸—钒酸铅玻璃；

(3) 约 0 . 0 5 ~ 2 % 重量的如申请号 0 7 / 2 4 8 1 2 0 中所绍的表面活性剂，它是离子型或非离子型表面活性剂，既含有憎液基团又含有亲液基团，例如 Triton X、Pluronic、Tetronic 等；

(4) 约 0.05 ~ 2 % 重量的金属树脂酸盐, 例如钡、镁、钙的树脂酸盐或其他玻璃湿润剂;

(5) 10 ~ 20 % 重量的溶剂或液体载体, 其沸腾温度为 120 ~ 220 °C, 最好能允许使用无干燥步骤的单程法。

以下提示作为这样组合物的一个实施例, 其中的百分比系重量百分比:

银片	约 7.6 %
磷酸-钒酸铅玻璃	1.0 %
甲基丙烯酸异丁酯	0.5 %
苯甲醇	7.5 %
乙二醇二乙酸酯	5.0 %
Triton X100	0.5 %
树脂酸钡	0.5 %
	10.0 %

使用此浆料粘接 300 密耳的芯片, 所用的斜坡率为 40 °C / 分和峰值温度为 360 °C、时间 5 ~ 8 分钟, 得到无空隙、无裂缝和平均粘着力值为 4.2 的接头。与之相比较, 类似的浆料 (a) (它不含 Triton 和树脂酸盐) 和浆料 (b) (它含 Triton 而不含树脂酸盐) 的平均粘着力值分别为 2.2 和 3.4。在浆料 (a) 和 (b) 情况均得到无空隙、无裂缝的接头。

此外的一种浆料改型, 是提供一种特别合意的形式的有机载体。通常, 充填有银的玻璃浆料的有机载体包含聚合物树脂和溶剂的液态溶液, 它与银和玻璃的混合物形成一种合乎要求的浆料形式。芯片连接的一般方法包括将适量的浆料施加到基材上, 随后把芯片放在浆料

上面。然后使复合物穿过炉子以烧尽有机物和将芯片牢牢地粘接到基材上。银玻璃浆料的施加过程是比较慢的。

此处考虑的另一种改型是提供一种在室温（20～25℃）时为固体并且其熔点例如为70℃或更高的载体。在温度高于载体的熔点下在载体中混入银和玻璃。这样得到的混合物在室温下还是固体但是高于70℃时又成为液体。

此种类型的材料在高于70℃时可以作为液体而被施加到硅片的背面或基材腔中。然后浆料凝固并保持适当位置直至粘接完善。然后将硅片或芯片与基材组合在一起并进行加热以实现想要的连接。在此方法中，浆料施加可以作为芯片或硅片制作的一部分或者作为基材制备的一部分而被予先进行。这样做使芯片连接作业本身变得快得多而且更准确。在此粘接过程中，固态的有机载体在250℃被完全烧尽类似于使用常规载体的情况，留下芯片和基材粘接用的无机银玻璃。

根据此种改型有代表性的固态载体包含下列以重量百分比计的各组份：

十八烷醇	约 65 %
石 蜡	20 %
Elvacite 2042	10 %
Triton X100	5 %

此载体在室温时为固态，但在高于70℃左右时熔化以提供有效的粘接。含这样载体的浆料一般包括，例如，64%的银片、16%的玻璃、20%的载体，其中的百分比为重量百分比。显然本发明的范围并不限于上述特定的载体和浆料组合物。特别是，就本发明而言其他在室温时为固体并在例如65～80℃时熔化的载体也是可以使

用的。

在以下的权利要求书对本发明加以限定