



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112509727 A

(43) 申请公布日 2021.03.16

(21) 申请号 202011248607.3

(22) 申请日 2020.11.10

(71) 申请人 广东工业大学

地址 510062 广东省广州市越秀区东风东路729号

(72) 发明人 鲁圣国 陈先义 焦志伟 姚英邦
陶涛 梁波

(74) 专利代理机构 广东广信君达律师事务所
44329

代理人 彭玉婷

(51) Int.Cl.

H01B 1/16 (2006.01)

H01B 1/22 (2006.01)

H01B 13/00 (2006.01)

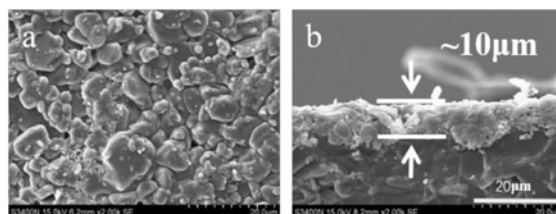
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种用于低温共烧陶瓷的内电极铜浆及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于精细化学制备技术领域,提供了一种用于低温共烧陶瓷的内电极铜浆及其制备方法和应用,该电极铜浆包括60~75wt%预处理的铜粉,1~10wt%玻璃粉,1~3wt%陶瓷颗粒和10~30wt%有机粘合剂,有机粘合剂包括40~70%溶剂、5~20%增塑剂、5~20%黏结剂、1~10%分散剂和5~20%添加剂;预处理的铜粉是先将铜粉、柠檬酸、抗坏血酸、聚乙烯吡咯烷酮混合后加入乙醇水溶液中,在50~80℃水浴搅拌,粉碎制得;玻璃粉是将 SiO_2 、 HfO_2 、 Al_2O_3 和 CuO 混合后,在1300~1400℃下熔融后水中淬火得到。该电极铜浆的性能指标符合LTCC的要求,可应用于制备无源元件领域中。



1. 一种用于低温共烧陶瓷的内电极铜浆, 其特征在于, 所述电极铜浆包括60~75wt% 预处理的铜粉, 1~10wt% 玻璃粉, 1~5wt% 陶瓷颗粒和10~30wt% 有机粘合剂; 所述的有机粘合剂包括40~70% 溶剂、5~20% 增塑剂、5~20% 黏结剂、1~10% 分散剂和5~20% 添加剂; 所述预处理的铜粉是先将铜粉、柠檬酸、抗坏血酸、聚乙烯吡咯烷酮混合, 然后将混合粉体加入乙醇水溶液中, 在50~80℃水浴搅拌, 再置于细胞粉碎机中粉碎制得; 所述玻璃粉是将 SiO_2 、 HfO_2 、 Al_2O_3 和 CuO 混匀后, 在1300~1400℃下熔融, 保温后水中淬火, 经烘干、研磨、过筛得到。

2. 根据权利要求1所述的用于低温共烧陶瓷的内电极铜浆, 其特征在于, 铜粉、柠檬酸、抗坏血酸、聚乙烯吡咯烷酮的质量比为(3~6):(1~4):(1~4):(0.5~2); 所述乙醇水溶液中去离子水 and 无水乙醇的质量比为(8~12):(1~5); 所述铜粉、柠檬酸、抗坏血酸、聚乙烯吡咯烷酮的总体积与乙醇水溶液的体积比为(2~6):(0.5~2)。

3. 根据权利要求1所述的用于低温共烧陶瓷的内电极铜浆, 其特征在于, 所述溶剂、增塑剂、黏结剂、分散剂和添加剂的质量百分数比为10:3:3:1:3。

4. 根据权利要求1所述的用于低温共烧陶瓷的内电极铜浆, 其特征在于, 所述 SiO_2 、 HfO_2 、 Al_2O_3 和 CuO 的质量比为(30~45):(2~10):(5~20):(20~50)。

5. 根据权利要求4所述的用于低温共烧陶瓷的内电极铜浆, 其特征在于, 所述 SiO_2 、 HfO_2 、 Al_2O_3 和 CuO 的质量比为38:6:8:38。

6. 根据权利要求1所述的用于低温共烧陶瓷的内电极铜浆, 其特征在于, 所述陶瓷颗粒为PZT, 所述陶瓷颗粒的粒径为5~20 μm ; 所述玻璃粉的粒径为5~20 μm 。

7. 根据权利要求1所述的用于低温共烧陶瓷的内电极铜浆, 其特征在于, 所述水浴搅拌的时间为8~10h; 所述粉碎的时间为4~12h; 所述熔融的时间为0.5~1.5h。

8. 根据权利要求1所述的用于低温共烧陶瓷的内电极铜浆, 其特征在于, 所述溶剂为松油醇、三乙醇胺、丁基卡必醇或乙二醇乙醚乙酸酯中的一种以上; 所述的分散剂为司班85或/和聚甲基丙烯酸胺; 所述的增塑剂为邻苯二甲酸丁苄酯或/和邻苯二甲酸二异壬酯KH550; 所述的黏结剂为乙基纤维素或/和十六醇; 所述的添加剂为丙酮或/和丁酮。

9. 根据权利要求1-8任一项所述的用于低温共烧陶瓷的内电极铜浆的制备方法, 其特征在于, 包括如下具体步骤:

S1. 所述铜粉与柠檬酸、抗坏血酸及聚乙烯吡咯烷酮混合, 加入乙醇水溶液中, 在50~80℃水浴搅拌, 再置于细胞粉碎机中粉碎, 制得预处理的铜粉;

S2. 将 SiO_2 、 HfO_2 、 Al_2O_3 和 CuO 混匀后, 在1300~1400℃下熔融, 保温后水中淬火, 经烘干、研磨、过筛, 制得玻璃粉;

S3. 将40~70% 溶剂、5~20% 增塑剂、5~20% 黏结剂、1~10% 分散剂和5~20% 添加剂混合, 在50~60℃溶解, 制得有机机粘合剂;

S4. 将预处理的铜粉、玻璃粉、有机粘结剂和陶瓷颗粒混合, 用搅拌机混合搅拌均匀, 然后将浆料球磨, 球磨后经三辊研磨机研磨流平后, 得到铜导电浆料。

10. 权利要求1-8任一项所述的用于低温共烧陶瓷的内电极铜浆在制备无源元件领域中的应用。

一种用于低温共烧陶瓷的内电极铜浆及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于精细化学制备技术领域,更具体地,涉及一种用于低温共烧陶瓷(LTCC)的内电极铜浆及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着现代微电子信息技术快速发展,人们对电子组件在便携式、小型化、数字化、多功能、高性能和高可靠性方面的需求,使得电子元器件对于小型化、模块化以及集成化的要求愈来愈迫切。而低温共烧陶瓷技术(Low temperature co-fired ceramic,LTCC)是近几十年来兴起的一类多学科交叉的综合组件技术,已成为了近年来人们研究的热点,并且因其良好的热力学、电子学以及相应的机械性能,LTCC技术已经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。

[0003] 然而,在LTCC技术的应用中,大部分情况下都需要在陶瓷基带上通过丝网印刷的方式印上厚膜导体浆料。其中,大部分的导体铜浆与LTCC基底材料在共烧匹配上、丝网印刷上以及导电性能上没有很好地结合。

发明内容

[0004] 为了解决上述现有技术中存在的不足和缺点,本发明的首要目的在于提供一种用于低温共烧陶瓷的内电极导电铜浆,该电极导电铜浆电极铜浆与LTCC基板具有共烧匹配性好,具有优良的共烧匹配性,印刷性好、导电性能优良等特点。

[0005] 本发明的另一目的在于提供一种上述内电极铜浆的制备方法。

[0006] 本发明的再一目的在于提供上述内电极铜浆的应用。

[0007] 本发明的目的通过下述技术方案来实现:

[0008] 一种用于低温共烧陶瓷的内电极铜浆,所述电极铜浆包括60~75wt%预处理的铜粉,1~10wt%玻璃粉,1~5wt%陶瓷颗粒和10~30wt%有机粘合剂;所述的有机粘合剂包括40~70%溶剂、5~20%增塑剂、5~20%黏结剂、1~10%分散剂和5~20%添加剂;所述预处理的铜粉是先将铜粉、柠檬酸、抗坏血酸、聚乙烯吡咯烷酮混合,然后将混合粉体加入乙醇水溶液中,在50~80℃水浴搅拌,再置于细胞粉碎机中粉碎制得;所述玻璃粉是将 SiO_2 、 HfO_2 、 Al_2O_3 和CuO混匀后,在1300~1400℃下熔融,保温后水中淬火,经烘干、研磨、过筛得到。

[0009] 优选地,铜粉、柠檬酸、抗坏血酸、聚乙烯吡咯烷酮的质量比为(3~6):(1~4):(1~4):(0.5~2);所述乙醇水溶液中去离子水和无水乙醇的质量比为(8~12):(1~5);所述铜粉、柠檬酸、抗坏血酸、聚乙烯吡咯烷酮的总体积与乙醇水溶液的体积比为(2~6):(0.5~2)。

[0010] 优选地,所述溶剂、增塑剂、黏结剂、分散剂和添加剂的质量百分数比为10:3:3:1:3。

[0011] 优选地,所述 SiO_2 、 HfO_2 、 Al_2O_3 和CuO的质量比为(30~45):(2~10):(5~20):(20

~50)。

[0012] 更为优选地,所述 SiO_2 、 HfO_2 、 Al_2O_3 和 CuO 的质量比为38:6:8:38。

[0013] 优选地,所述陶瓷颗粒为PZT,所述陶瓷颗粒的粒径为5~20 μm ;所述玻璃粉的粒径为5~20 μm 。

[0014] 优选地,所述水浴搅拌的时间为8~10h;所述粉碎的时间为4~12h;所述熔融的时间为0.5~1.5h。

[0015] 优选地,所述溶剂为松油醇、三乙醇胺、丁基卡必醇或乙二醇乙醚乙酸酯中的一种以上;所述的分散剂为司班85或/和聚甲基丙烯酸胺;所述的增塑剂为邻苯二甲酸丁苄酯或/和邻苯二甲酸二异壬酯KH550;所述的黏结剂为乙基纤维素或/和十六醇;所述的添加剂为丙酮或/和丁酮。

[0016] 所述的用于低温共烧陶瓷的内电极铜浆的制备方法,包括如下具体步骤:

[0017] S1.所述铜粉与柠檬酸、抗坏血酸及聚乙烯吡咯烷酮混合,加入乙醇水溶液中,在50~80℃水浴搅拌,再置于细胞粉碎机中粉碎,制得预处理的铜粉;

[0018] S2.将 SiO_2 、 HfO_2 、 Al_2O_3 和 CuO 混匀后,在1300~1400℃下熔融,保温后水中淬火,经烘干、研磨、过筛,制得玻璃粉;

[0019] S3.将40~70%溶剂、5~20%增塑剂、5~20%黏结剂、1~10%分散剂和5~20%添加剂混合,在50~60℃溶解,制得有机机粘合剂;

[0020] S4.将预处理的铜粉、玻璃粉、有机粘结剂和陶瓷颗粒混合,用搅拌机混合搅拌均匀,然后将浆料球磨,球磨后经三辊研磨机研磨流平后,得到铜导电浆料。

[0021] 所述的用于低温共烧陶瓷的内电极铜浆在制备无源元件领域中的应用。

[0022] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0023] 1.本发明的铜浆具有与LTCC陶瓷厚膜的良好共烧匹配性、印刷性和优良的导电性等优点。

[0024] 2.本发明在配制浆料时同时加入陶瓷颗粒,可以减少浆料烧结厚膜与氧化铝基板的翘曲。

[0025] 3.本发明的玻璃相850℃软融,适用于作为LTCC内电极;

[0026] 4.本发明的铜浆为贱金属浆料,价格便宜,工艺简单。

附图说明

[0027] 图1为用实施例1的内电极导电铜浆烧结后制得的导电铜膜的表面和断面电镜照片。

[0028] 图2为用实施例2的内电极导电铜浆烧结后制得的导电铜膜的表面和断面电镜照片。

[0029] 图3为用实施例3的内电极导电铜浆烧结后制得的导电铜膜的表面和烧结后表面和断面电镜照片。

[0030] 图4为用实施例4的内电极导电铜浆烧结后制得的导电铜膜的表面和烧结后表面和断面电镜照片。

具体实施方式

[0031] 下面结合具体实施例进一步说明本发明的内容,但不应理解为对本发明的限制。若未特别指明,实施例中所用的技术手段为本领域技术人员所熟知的常规手段。除非特别说明,本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。

[0032] 实施例1

[0033] 1.配置去离子水:乙醇的质量比为10:3的混合溶液,将铜粉、柠檬酸、抗坏血酸、聚乙烯吡咯烷酮按质量比4:2:2:1混合,将上述混合溶液与粉体(铜粉、柠檬酸、抗坏血酸、聚乙烯吡咯烷酮)按体积比3:1混合,放于磁力搅拌器上在50~80℃水浴搅拌10h,再置于细胞粉碎机中粉碎6h,制得预处理的铜粉。

[0034] 2.将38wt%SiO₂,16wt%HfO₂,8wt%Al₂O₃,38wt%CuO放入刚玉坩埚中,用玻璃棒将其充分搅拌均匀,放入高温烧结炉中,在400℃保温10分钟预热;保温完后,以10℃/min升温至1400℃,保温30分钟;用1.4L不锈钢容器盛满去离子水,放在高温烧结炉附近;用取样夹将盛有熔融态的玻璃粉取出,然后迅速倒入盛满去离子水的不锈钢容器中进行水淬,然后将坩埚放入炉中,关闭炉门;将冷却的玻璃粉放入球磨罐中,按球料比为3:1加入4:2:1的8mm、5mm、3mm 锆球,然后按固液比为3:1加入无水乙醇作为球磨介质,球磨30~50h,然后烘干、研磨、过筛,制得玻璃粉。

[0035] 3.按50wt%松油醇、15wt%邻苯二甲酸丁苄酯、15wt%乙基纤维素、5wt%司班85和15wt%丙酮在玻璃烧杯中混合,放入40~60℃恒温油浴磁力搅拌器上搅拌均匀,直至乙基纤维素等难溶物完全溶解为止,并将其保存在室温环境下,制得有机粘合剂。

[0036] 4.按70wt%预处理的铜粉,3wt%玻璃粉,1wt%锆钛酸铅陶瓷颗粒(PZT,尺寸在5~20μm)和26wt%有机粘合剂的比例精确称量总量为20g,用磁力搅拌器预搅拌5~10h,然后进行球磨,球磨速度为300~500rpm,时间为15~30h,球磨后经三辊研磨机研磨流平后,制得内电极导电铜浆。

[0037] 实施例2

[0038] 1.配置质量比为去离子水:乙醇=5~10:1~4的混合溶液,将铜粉与柠檬酸、抗坏血酸、聚乙烯吡咯烷酮按质量比4:2:2:1混合,将溶液与粉体按体积比3:1混合,放于磁力搅拌器上在50~80℃水浴搅拌5~10h,再置于超声粉碎机中粉碎3~10h,制得预处理的铜粉。

[0039] 2.将38wt%SiO₂,16wt%HfO₂,8wt%Al₂O₃,38wt%CuO放入刚玉坩埚中,用玻璃棒将其充分搅拌均匀;将配制好的玻璃氧化物放入高温烧结炉中,400℃保温10分钟预热;保温完后,以10℃/min升温至1400℃,保温30分钟;用1.4L不锈钢容器盛满去离子水,放在高温烧结炉附近;用取样夹将盛有熔融态的玻璃粉取出,然后迅速倒入盛满去离子水的铝合金饭盒中进行水淬,然后将坩埚放入炉中,关闭炉门;将冷却的玻璃粉放入球磨罐中,按球料比为5:3加入5:3:2的8cm、5cm、3cm锆球,然后按固液比为3:2加入乙醇作为球磨介质,球磨30h,然后烘干、研磨、过筛,制得玻璃粉。

[0040] 3.将50wt%松油醇、15wt%邻苯二甲酸二异壬酯、15wt%乙基纤维素、5wt%司班85、15wt%丙酮在玻璃烧杯中混合,放入60℃恒温油浴磁力搅拌器搅拌均匀,直至乙基纤维素等难溶物完全溶解为止,并将其保存在室温环境温度下,制得有机粘合剂。

[0041] 4.按70wt%预处理的铜粉,3wt%玻璃粉,1wt%锆钛酸铅陶瓷颗粒(PZT,尺寸在5

~20 μ m)和26wt%有机粘合剂的比例精确称量总量为20g,用磁力搅拌器预搅拌5~10h,然后进行球磨,球磨速度为300~500rpm,时间为15~30h,球磨后经三辊研磨机研磨流平后,制得内电极导电铜浆。

[0042] 实施例3

[0043] 1.铜粉的预处理:配置质量比为去离子水:乙醇=10:3的混合溶液,将铜粉与柠檬酸、抗坏血酸、聚乙烯吡咯烷酮按质量比4:2:2:1混合,将溶液与粉体按体积比3:1混合,放于磁力搅拌器上在50~80℃水浴搅拌3~10h,再置于超声粉碎机中粉碎3~10h,制得预处理的铜粉。

[0044] 2.将38wt%SiO₂,16wt%HfO₂,8wt%Al₂O₃,38wt%CuO放入刚玉坩埚中,用玻璃棒将其充分搅拌均匀放入高温烧结炉中,400℃保温10分钟预热;保温后,以10℃/min升温至1400℃,保温30分钟;用1.4L不锈钢容器盛满去离子水,放在高温烧结炉附近;用取样夹将盛有熔融态的玻璃粉取出,然后迅速倒入盛满去离子水的不锈钢容器中进行水淬,然后将坩埚放入炉中,关闭炉门;将冷却的玻璃粉放入球磨罐中,按球料比为3:1加入4:2:1的8mm、5mm、3mm锆球,然后按固液比为3:2加入乙醇作为球磨介质,球磨30h,然后烘干、研磨、过筛,制得玻璃粉。

[0045] 3.将50wt%松油醇、15wt%邻苯二甲酸二异壬酯、15wt%十六醇、5wt%司班85、15wt%丙酮在玻璃烧杯中混合,放入60℃恒温油浴磁力搅拌器搅拌均匀,直至完全溶解为止,并将其保存在室温环境温度下,制得有机粘合剂。

[0046] 4.按70wt%预处理的铜粉,3wt%玻璃粉,1wt%锆钛酸铅陶瓷颗粒(PZT,尺寸在5~20 μ m)和26wt%有机粘合剂的比例精确称量总量为20g,用磁力搅拌器预搅拌5~10h,然后进行球磨,球磨速度为300~500rpm,时间为15~30h,球磨后经三辊研磨机研磨流平后,制得内电极导电铜浆。

[0047] 实施例4

[0048] 1.配置质量比为去离子水:乙醇=10:3的混合溶液,将铜粉与柠檬酸、抗坏血酸、聚乙烯吡咯烷酮按质量比4:2:2:1混合,将溶液与粉体按体积比3:1混合,放于磁力搅拌器上在50~80℃水浴搅拌3h,再置于超声粉碎机中粉碎3h,制得预处理的铜粉。

[0049] 2.将38wt%SiO₂,16wt%HfO₂,8wt%Al₂O₃,38wt%CuO放入刚玉坩埚中,用玻璃棒将其充分搅拌均匀放入高温烧结炉中,400℃保温10分钟预热;保温完后,以10℃/min升温至1400℃,保温30分钟;用1.4L不锈钢容器盛满去离子水,放在高温烧结炉附近;用取样夹将盛有熔融态的玻璃粉取出,然后迅速倒入盛满去离子水的不锈钢容器中进行水淬,然后将坩埚放入炉中,关闭炉门;将冷却的玻璃粉放入球磨罐中,按球料比为3:1加入4:2:1的8mm、5mm、3mm锆球,然后按固液比为3:1加入乙醇作为球磨介质,球磨30~50h,然后烘干、研磨、过筛,制得玻璃粉;

[0050] 3.将50wt%松油醇、15wt%邻苯二甲酸丁苄酯、15wt%十六醇、5wt%聚甲基丙烯酸胺、15wt%丙酮在玻璃烧杯中混合,放入60℃恒温油浴磁力搅拌器搅拌均匀,直至完全溶解为止,并将其保存在室温环境温度下,制得有机粘合剂;

[0051] 4.按70wt%预处理的铜粉,3wt%玻璃粉,1wt%锆钛酸铅陶瓷颗粒(PZT,尺寸在5~20 μ m)和26wt%有机粘合剂的比例精确称量总量为20g,用磁力搅拌器预搅拌5~10h,然后进行球磨,球磨速度为300~500rpm,时间为15~30h,球磨后经三辊研磨机研磨流平后,

制得内电极导电铜浆。

[0052] 将实施例1-4所得的铜浆通过丝网印刷的方式印刷在PZT厚膜上在60~80℃ 烘干10~50分钟,在790~960℃烧结10~30分钟,得到铜导电膜。采用四探针方阻测试仪、划格刀、拉力机、粘度测试仪分别测铜膜的方块电阻、附着力、拉力、粘度,结果如表1所示。表1用实施例1-4的铜浆制得的导电铜膜的性能。从表1中可知,用实施例1的铜浆制得的导电铜膜的方块电阻最小,附着力最好,铜膜致密,说明该组配方最适用于PZT系LTCC共烧内电极。

[0053] 表1用实施例1-4的铜浆制得的导电铜膜的性能

	应用实例	方块电阻	附着力	烧结情况	拉力	粘度
		($m\Omega/\square$)			(N)	(Pa·s)
[0054]	实施例1	2.4±0.5	铜膜完整	铜膜致密, 贴合紧密	大于35	120
	实施例2	3.8±0.1	铜膜轻微损坏	铜膜致密, 贴合紧密	大于35	100
	实施例3	4.3±0.5	铜膜轻微损坏	铜膜致密, 贴合较为紧密	30~35	95
	实施例4	6.7±1.0	铜膜损坏严重	铜膜较致密, 贴合不够紧密	30~35	90

[0055] 图1为用实施例1的内电极导电铜浆烧结后制得的导电铜膜的表面和断面电镜照片。从图1可知,所得铜膜致密,贴合紧密。图2为用实施例2的内电极导电铜浆烧结后制得的导电铜膜的表面和断面电镜照片。从图2可知,所得铜膜致密,贴合紧密。图3为用实施例3的内电极导电铜浆烧结后制得的导电铜膜的表面和烧结后表面和断面电镜照片。从图3可知,所得铜膜致密,贴合较为紧密。图4为用实施例4的内电极导电铜浆烧结后制得的导电铜膜的表面和烧结后表面和断面电镜照片。从图4可知,所得铜膜较致密,贴合不够紧密。说明黏结剂乙基纤维素的使用效果更好,增加了铜浆烧结后铜膜的致密性和附着力。

[0056] 上述实施例中可以根据需要按照所述电极铜浆包括60~75wt%预处理的铜粉,1~10wt%玻璃粉,1~5wt%陶瓷颗粒和10~30wt%有机粘合剂;所述的有机粘合剂包括40~70%溶剂、5~20%增塑剂、5~20%黏结剂、1~10%分散剂和5~20%添加剂改变其组合。本发明的铜浆具有与LTCC陶瓷厚膜的良好共烧匹配性、印刷性和优良的导电性。

[0057] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合和简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

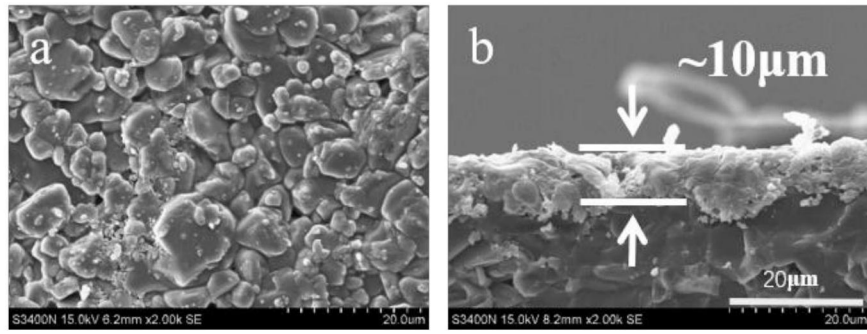


图1

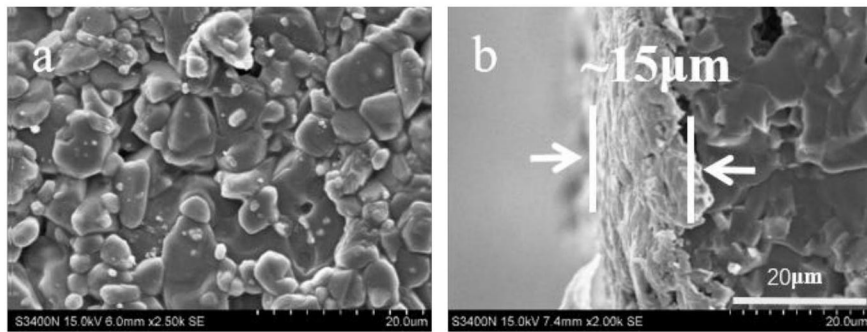


图2

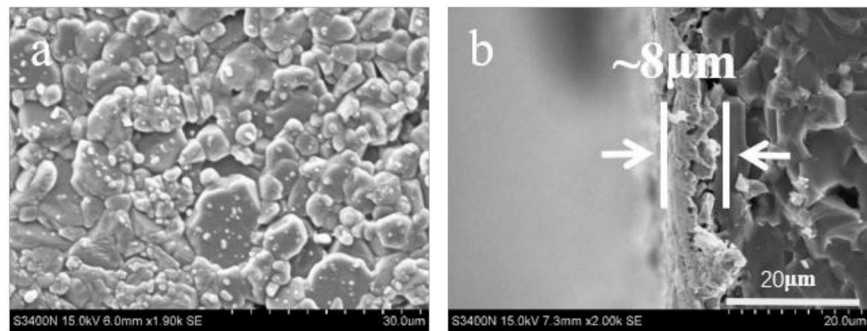


图3

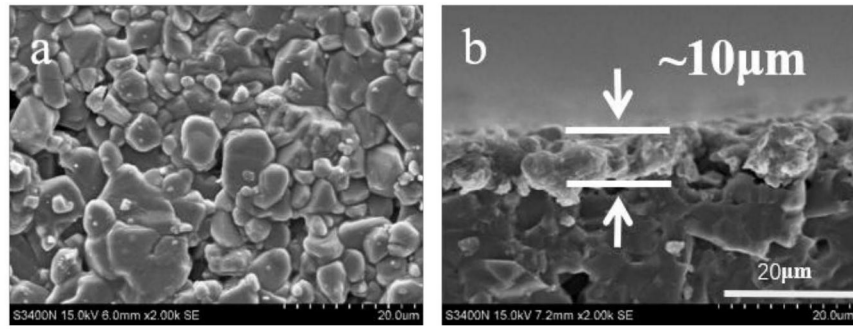


图4