(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117529786 A
(43)申请公布日 2024.02.06

(21)申请号 202280043917.2
(22)申请日 2022.06.16
(30)优先权数据
63/214,627 2021.06.24 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.12.20
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2022/072979 2022.06.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/272224 EN 2022.12.29
(71)申请人 杜邦中国有限公司
地址 美国特拉华州
(72)发明人 橘祐介 松浦由美 佐藤由江
(74)专利代理机构 华进联合专利商标代理有限公司 44224
专利代理师 郑元博
(51)Int.Cl.
H01B 1/22(2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

包含铜颗粒的导电浆料及其生产电子元件的用途

(57)摘要

本文提供了一种包含铜颗粒、玻璃料和有机载体的导电浆料。导电浆料用作电子元件如介质滤波器的前体。本文还提供了一种制造电子元件如介质滤波器的方法。

CN 117529786 A

1.一种导电浆料,其中所述导电浆料包含:(i)D_{50}为0.8μm至2.6μm的Cu粉,(ii)玻璃料,和(iii)有机载体。

2.根据权利要求1所述的浆料,其中所述铜粉中小于50%的颗粒的尺寸小于1μm。

3.根据权利要求1或2所述的浆料,其中所述铜粉中大于32%的颗粒的尺寸小于2μm。

4.根据前述权利要求中任一项所述的浆料,其中所述铜粉的D_{90}为1.2μm至4.5μm。

5.根据前述权利要求中任一项所述的浆料,其中所述铜粉的D_{95}为1.5μm至5.5μm。

6.根据前述权利要求中任一项所述的浆料,其中所述铜粉的平均颗粒尺寸为0.8μm至2.8μm。

7.根据前述权利要求中任一项所述的浆料,其中所述铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的0.8μm至2.6μm的D_{50},并且小于50%的颗粒的尺寸小于1μm。

8.根据前述权利要求中任一项所述的浆料,其中所述铜粉具有球形颗粒。

9.根据权利要求8所述的浆料,其中所述颗粒的长径比为1至1.2,优选为1至1.1。

10.根据前述权利要求中任一项所述的浆料,其中所述铜粉的比表面积为0.1m^2/g至8.0m^2/g,更优选为0.3m^2/g至4.0m^2/g,特别优选为0.5m^2/g至2.0m^2/g。

11.根据前述权利要求中任一项所述的浆料,其中基于所述导电浆料的重量,使用40至95重量百分比(wt%)、更优选52wt%至93wt%、特别优选65wt%至92wt%的所述铜粉。

12.根据前述权利要求中任一项所述的浆料,其中所述玻璃料由金属氧化物制成,所述金属氧化物选自氧化铋(Bi_2O_3)、氧化硼(B_2O_3)、氧化锌(ZnO)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化硅(SiO_2)以及其两种或更多种的混合物。

13.根据前述权利要求中任一项所述的浆料,其中所述玻璃料是Si-B-Zn玻璃、Bi-B-Zn玻璃或其混合物。

14.根据前述权利要求中任一项所述的浆料,其中所述玻璃料是无铅的。

15.根据前述权利要求中任一项所述的浆料,其中所述玻璃料的软化点至少为约350℃、400℃、450℃、500℃或550℃;并且其中所述玻璃料的所述软化点不大于约900℃、875℃、850℃、750℃或700℃。

16.根据前述权利要求中任一项所述的浆料,其中所述玻璃料由包含SiO_2、B_2O_3、Al_2O_3、Bi_2O_3、CaO和ZnO的混合物制成。

17.根据前述权利要求中任一项所述的浆料,其中所述玻璃料由包含5wt%至9wt%SiO_2、5wt%至12wt%B_2O_3、1wt%至3wt%Al_2O_3、65wt%至75wt%Bi_2O_3、0.1wt%至1wt%CaO和8wt%至16wt%ZnO的混合物制成。

18.根据前述权利要求中任一项所述的浆料,其中所述玻璃料包含7.1wt%SiO_2、8.4wt%B_2O_3、2.1wt%Al_2O_3、69.8wt%Bi_2O_3、0.5wt%CaO和12wt%ZnO。

19.根据前述权利要求中任一项所述的浆料,其中所述玻璃料的颗粒直径(D_{50})为0.1μm至15μm,更优选为0.5μm至11μm,更特别优选为1.0μm至6.8μm,以及1.5μm至4.5μm。

20.根据前述权利要求中任一项所述的浆料,其中基于所述导电浆料的总重量,所述导电浆料中使用的所述玻璃料为0.5wt%至2wt%,更优选为0.7wt%至1.8wt%,特别优选为0.8wt%至1.5wt%。

22.根据前述权利要求中任一项所述的浆料,其中所述有机载体包含有机聚合物,所述有机聚合物选自乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素、木松香、酚醛树脂、低级(C_{1-6})醇的聚甲基

丙烯酸酯及其混合物。

23.根据权利要求22所述的浆料,其中基于所述有机载体的重量,优选使用0.1wt%至50wt%、0.5wt%至42wt%、1wt%至35wt%、2wt%至27wt%、并且特别优选3wt%至15wt%的所述有机聚合物。

24.根据前述权利要求中任一项所述的浆料,其中所述有机载体包含溶剂,所述溶剂选自texanol(2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯)、酯醇、松油醇、煤油、邻苯二甲酸二丁酯、二乙二醇丁醚、二乙二醇丁醚乙酸酯、二乙二醇二丁醚、己二醇、二元酯以及其两种或更多种的混合物。

25.根据权利要求24所述的浆料,其中基于所述有机载体的重量,使用75wt%至95wt%、更优选80wt%至93wt%、更特别优选85wt%至93wt%的所述溶剂。

26.根据前述权利要求中任一项所述的浆料,其中所述有机载体包含乙基纤维素和texanol的混合物。

27.根据前述权利要求中任一项所述的浆料,其中基于所述有机载体的重量,所述有机载体包含3wt%至15wt%的乙基纤维素和85wt%至93wt%的texanol。

28.根据前述权利要求中任一项所述的浆料,其中基于所述导电浆料的重量,使用5wt%至30wt%、更优选6wt%至15wt%、特别优选7wt%至10wt%的所述有机载体。

29.一种制造电子元件的方法,包括步骤:(a)制备陶瓷基板;(b)将根据权利要求1至30中任一项所述的导电浆料施加到所述陶瓷基板上;以及(c)烧制具有施加的所述导电浆料的所述陶瓷基板。

30.根据权利要求29所述的方法,其中所述陶瓷基板的介电常数ε_γ为9至50,更优选为15至45,特别优选为20至40。

31.根据权利要求29或30所述的方法,其中所述陶瓷基板选自Al_2O_3、$BaTi_4O_9$、$Ba_2Ti_9O_{20}$、$BaSnO_3$、$BaMgO_3$、$BaTaO_3$、$BaZrO_3$、$Ba(ZrTi)O_3$、$Ba(NiTa)O_3$、$Ba(ZrZnTa)O_3$、$Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$、$Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$、$Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$、$CaTiO_3$、$(CaSrBa)ZrO_3$、$MgTiO_3$、$(Mg_{0.95}Ca_{0.05})TiO_3$、$SrZrO_3$、$Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$Sr(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$、$ZrTiO_2$、$(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$以及其两种或更多种的混合物。

32.根据权利要求29至31中任一项所述的方法,其中所述陶瓷基板选自Al_2O_3、$MgTiO_3$、$(Mg_{0.95}Ca_{0.05})TiO_3$、$Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$、$BaTi_4O_9$、$Ba_2Ti_9O_{20}$、$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$和$Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$以及其两种或更多种的混合物。

33.根据权利要求29至32中任一项所述的方法,其中所述导电浆料通过丝网印刷、喷涂或浸渍施加。

34.根据权利要求29至33中任一项所述的方法,其中在烧制步骤前干燥所述导电浆料。

35.根据权利要求29至34中任一项所述的方法,其中在600℃至1100℃、650℃至1050℃、或800℃至1000℃下进行烧制步骤。

36.根据权利要求29至35中任一项所述的方法,其中在缺氧气氛下,例如在氮气、氩气或真空下进行烧制步骤。

37.根据权利要求29至36中任一项所述的方法,其中烧制进行3分钟至30分钟、5分钟至20分钟或7分钟至15分钟。

38.根据权利要求29至37中任一项所述的方法,其中所述电子元件是介质滤波器。

包含铜颗粒的导电浆料及其生产电子元件的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及电子元件领域,特别涉及沉积在基板上的电极和用这种电极制造的元件,如介质滤波器。

背景技术

[0002] 为了更全面地描述本发明所属领域的现状,在本说明书中引用了一些专利和公开。这些专利和公开中的每一个的全部内容均通过引用并入本文。

[0003] 通信系统中使用各种频率的无线电波。根据应用分配特定的频率范围。

[0004] 带式滤波器选择为其设计的频率范围,并拒绝非选择的频率。一些类型的滤波器是已知的,包括金属腔滤波器和介质滤波器。介质滤波器具有允许缩小尺寸和减轻重量、可靠性高和制造成本相对低的优点。

[0005] 存在用各种材料制造介质滤波器从而具有制造灵活性并可能降低成本的需求。

发明内容

[0006] 在第一方面,本发明提供一种导电浆料,其中该导电浆料包含:(i)D_{50}为0.8μm至2.6μm的Cu粉,(ii)玻璃料,和(iii)有机载体。

[0007] 在第二方面,本发明提供一种制造电子元件的方法,包括步骤:(a)制备陶瓷基板;(b)将导电浆料施加到陶瓷基板上,其中该导电浆料包含(i)D_{50}为0.8μm至2.6μm的Cu粉、(ii)玻璃料和(iii)有机载体;以及(c)烧制陶瓷基板和施加的导电浆料。

具体实施方式

[0008] 本发明人惊喜地发现,用D_{50}为0.8μm至2.6μm的铜颗粒制成的导电浆料在陶瓷基板上烧结时效果很好,特别是用品质因子来测量。

[0009] 在一个实施方式中,本发明提供一种导电浆料,其中该导电浆料包含:(i)D_{50}为0.8μm至2.6μm的Cu粉,(ii)玻璃料,和(iii)有机载体。基于导电浆料的总重量,铜粉、玻璃料和有机载体的质量百分比之和为100wt%。

[0010] 铜粉

[0011] 铜粉优选是纯铜粉。同样适合的是全部或部分被有机材料包覆的铜粉,和全部或部分被氧化的铜包覆的铜粉。纯铜粉,不论是包覆的、未包覆的或部分包覆的,都优选包含至少99.0wt%、至少99.5wt%、至少99.9wt%、或至少99.99wt%的单质铜。

[0012] 使用水作为悬浮介质、根据方法ASTM B822-20通过激光衍射测量并基于MIE理论计算的D_{50}为0.8μm至2.6μm的任何铜粉都适用于本发明。

[0013] 在优选的实施方式中,铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的0.8μm至2.5μm、更优选0.9μm至2.5μm、更特别优选1.0μm至2.4μm的D_{50}。

[0014] 在优选的实施方式中,铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的1μm至2.6μm的平均颗粒尺寸。测量颗粒尺寸的方法与上述测定铜粉的D_{50}的方法相同。

[0015] 在另一优选的实施方式中,铜粉中2.9%至39.8%的颗粒具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的小于1μm的尺寸。

[0016] 在另一优选的实施方式中,铜粉中36%至98%的颗粒具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的小于2μm的尺寸。

[0017] 在优选的实施方式中,铜粉中小于50%的颗粒的尺寸小于1μm。

[0018] 在另一优选的实施方式中,铜粉中大于32%的颗粒的尺寸小于2μm。

[0019] 在另一优选的实施方式中,铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的0.5μm至1.0μm的D_5。

[0020] 在另一优选的实施方式中,铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的0.6μm至1.2μm的D_{10}。

[0021] 在另一优选的实施方式中,铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的1.2μm至4.5μm、优选1.5μm至4.3μm的D_{90}。

[0022] 在另一优选的实施方式中,铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的1.5μm至5.5μm、优选1.7μm至5.1μm的D_{95}。

[0023] 在另一优选的实施方式中,铜粉的平均颗粒尺寸为1.0μm至2.6μm。

[0024] 在特别优选的实施方式中,铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的0.8μm至2.6μm的D_{50},并且小于50%的颗粒的尺寸小于1μm。

[0025] 在另一特别优选的实施方式中,铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的0.8μm至2.6μm的D_{50},并且大于32%的颗粒的尺寸小于2μm。

[0026] 在另一特别优选的实施方式中,铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的0.8μm至2.6μm的D_{50},小于50%的颗粒的尺寸小于1μm,以及大于32%的颗粒的尺寸小于2μm。

[0027] 在特别优选的实施方式中,铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的0.8μm至2.6μm的D_{50}和1.2μm至4.5μm的D_{90}。

[0028] 在另一优选的实施方式中,铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的0.5μm至1.0μm的D_5和1.0μm至2.4μm的D_{50}。

[0029] 在另一优选的实施方式中,铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的0.6μm至1.2μm的D_{10}和1.0μm至2.4μm的D_{50}。

[0030] 在另一优选的实施方式中,铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的1.5μm至4.3μm的D_{90}和1.0μm至2.4μm的D_{50}。

[0031] 在另一优选的实施方式中,铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的1.7μm至5.1μm的D_{95}和1.0μm至2.4μm的D_{50}。

[0032] 在另一优选的实施方式中,铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的0.5μm至1.0μm的D_5,0.6μm至1.2μm的D_{10},和1.0μm至2.4μm的D_{50},1.5μm至4.3μm的D_{90},1.7μm至5.1μm的D_{95},以及1.0μm至2.4μm的D_{50}。

[0033] 尽管球形颗粒是优选的,但是铜粉颗粒在形状上没有特别限制。球形是指在扫描电子显微镜下,以400至5500X的放大倍率,优选以5000X的放大倍率,颗粒通常表现为等距的(即在任何轴上具有大致相同的尺寸)。优选地,颗粒的长径比为1至1.2,更优选地为1至1.1。

[0034] 铜粉的比表面积(SA)优选为0.1m^2/g至8.0m^2/g,更优选0.3m^2/g至4.0m^2/g,特别优选0.5m^2/g至2.0m^2/g。比表面积可以通过BET法,例如ASTM B922-22,用例如来自康塔仪器公

司(Quantachrome Instruments Corporation)的Monosorb™的设备测量。

[0035] 如果铜颗粒尺寸过小,由于烧制过程中烧结进行过快,就容易出现破裂。如果破裂足够严重,烧结的铜膜可能会脱落,或其导电性可能大幅下降。如果铜颗粒尺寸过大,烧结可能无法进行到使烧结的铜膜达到足够导电性的足够的程度,或者烧结的铜膜可能产生在一定程度上影响其导电性的内部空隙。

[0036] 基于导电浆料的重量,优选使用40至95重量百分比(wt%)、更优选地52wt%至93wt%、特别优选65wt%至92wt%的铜粉。

[0037] 合适的铜粉是从许多已知的供应商可商购的。

[0038] 玻璃料

[0039] 玻璃料的功能是提高烧结的导电浆料对陶瓷基板的附着力。任何满足此功能的玻璃都适用于本文中所描述的导电浆料。其化学成分没有其他限制。

[0040] 在一个实施方式中,玻璃料由选自氧化铋(Bi_2O_3)、氧化硼(B_2O_3)、氧化锌(ZnO)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化硅(SiO_2)以及其两种或更多种的混合物的金属氧化物制成。

[0041] 在另一个实施方式中,玻璃料是Si-B-Zn玻璃、Bi-B-Zn玻璃或其混合物。

[0042] 在一个实施方式中,不会向玻璃料中特意添加铅(Pb)或氧化铅。在另一个实施方式中,玻璃料包括小于100ppm、小于50ppm、小于5ppm或小于1ppm的铅。

[0043] 玻璃料的软化点优选至少为约350℃、400℃、450℃、500℃或550℃。此外,玻璃料的软化点优选不大于约900℃、875℃、850℃、750℃或700℃。在一些优选的实施方式中,玻璃料的软化点为约524℃。

[0044] 在优选的实施方式中,玻璃料由包含SiO2、B_2O_3、Al_2O_3、Bi_2O_3、CaO和ZnO的混合物制备。

[0045] 在特别优选的实施方式中,基于玻璃料的总重量,玻璃料由包含5wt%至9wt%SiO_2、5wt%至12wt%B_2O_3、1wt%至3wt%Al_2O_3、65wt%至75wt%Bi_2O_3、0.1wt%至1wt%CaO和8wt%至16wt%ZnO的混合物制备。在更加优选的实施方式中,基于玻璃料的总重量,玻璃料由包含7.1wt%SiO_2、8.4wt%B_2O_3、2.1wt%Al_2O_3、69.8wt%Bi_2O_3、0.5wt%CaO和12wt%ZnO的混合物制备。制备玻璃料的组分的重量百分比之和为100wt%。

[0046] 玻璃料的颗粒直径(D_{50})优选为0.1μm至15μm,更优选0.5μm至11μm,更特别优选1.0μm至6.8μm,并且在另一个实施方式中为1.5μm至4.5μm。可以通过激光衍射法,例如用Microtrac model S-3500、以水为悬浮介质来测量颗粒直径(D_{50})。测量颗粒尺寸的方法与上述测定铜粉的D_{50}的方法相同。

[0047] 基于导电浆料的总重量,优选使用0.5wt%至2wt%、更优选地0.7wt%至1.8wt%、特别优选地0.8wt%至1.5wt%的玻璃料。

[0048] 可以通过本领域已知的方法,例如Jacob Hormadaly获得的美国专利第5,439,852号中描述的方法来制备合适的玻璃料。本文中所描述的一些(但不是全部)玻璃料可以是从已知的供应商可商购的。

[0049] 有机载体

[0050] 使导电粉末和玻璃料分散在有机载体中以形成导电浆料。优选地,导电浆料具有合适的粘度,用于通过诸如丝网印刷、喷涂或浸渍的常规手段施加到基板上。

[0051] 有机载体优选包含有机聚合物和溶剂,或至少一种有机聚合物和至少一种有机溶剂。在具体实施方式中,有机聚合物可以选自乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素、木松香、酚醛

树脂、低级(C_{1-6})醇的聚甲基丙烯酸酯、以及其两种或更多种的混合物。

[0052] 基于有机载体的重量,优选使用0.1wt%至50wt%、0.5wt%至42wt%、1wt%至35wt%、2wt%至27wt%、以及特别优选3wt%至15wt%的水平的有机聚合物。

[0053] 溶剂优选地选自texanol(2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯)、酯醇、松油醇、煤油、邻苯二甲酸二丁酯、二乙二醇丁醚、二乙二醇丁醚乙酸酯、二乙二醇二丁醚、己二醇、二元酯以及其两种或更多种的混合物。选择溶剂使得有机聚合物易于溶解于其中。

[0054] 基于有机载体的重量,使用50wt%至99.9wt%、48wt%至99.5wt%、65wt%至99wt%、73wt%至98wt%、优选75wt%至95wt%、更加优选80wt%至93wt%、更特别优选85wt%至93wt%或97wt%的水平的溶剂。

[0055] 在优选的实施方式中,基于有机载体的重量,有机载体包含乙基纤维素和texanol的混合物。特别优选地,有机载体包含3wt%至15wt%的乙基纤维素和85wt%至93wt%或97wt%的texanol。

[0056] 有机载体可以可选地包含有机添加剂。在实施方式中,有机添加剂可以是增稠剂、稳定剂、粘度调节剂、表面活性剂和触变剂中的一种或多种。有机添加剂的量取决于所得导电浆料的期望特性。

[0057] 基于有机载体的总重量,优选使用至多25wt%、至多10wt%、至多5wt%、至多2wt%、或至多1wt%的水平的可选有机添加剂(当存在时)。基于有机载体的总重量,有机聚合物、溶剂和可选的有机添加剂(如果存在)的质量百分比之和为100wt%。

[0058] 基于导电浆料的重量,优选使用5wt%至30wt%、更优选6wt%至15wt%、特别优选7wt%至10wt%的有机载体。

[0059] 其他组分

[0060] 导电浆料还可以包含一种或多种其他组分。适合用作其他组分的材料和合适的其他组分的量如Yusuke Tachibana获得的美国专利第11,228,080号中所描述的。简言之,其他组分包括有机材料和无机添加剂。优选的有机材料包括但不限于增稠剂、稳定剂、粘度调节剂、表面活性剂和触变剂。优选的无机添加剂包括但不限于选自氧化铜(CuO、Cu2O)、氧化铁(FeO、Fe2O3)、氧化锌(ZnO)、氧化钛(TiO2)、钌酸锂氧化物(Li2RuO3)以及这些氧化物中的两种或更多种的组合的金属氧化物。同样优选地,金属氧化物的D_{50}为0.1μm至10μm。

[0061] 导电浆料的制造方法

[0062] 通过使铜粉、玻璃料和其他组分(如果存在)在混合器(例如分散器)中分散于有机载体中,并使混合物均质化(例如使用三辊磨)来制造本发明的导电浆料。

[0063] 电子元件以及制造方法

[0064] 本发明还提供一种制造电子元件的方法,包括步骤:(a)制备陶瓷基板;(b)在陶瓷基板上施加导电浆料,其中该导电浆料包含(i)D_{50}为0.8μm至2.6μm的铜粉,(ii)玻璃料,和(iii)有机载体;以及(c)烧制具有施加的导电浆料的陶瓷。

[0065] 陶瓷基板优选具有9至50、更优选15至45、特别优选20至40的介电常数ε_{γ}。可以通过已知的方法,例如通过ASTM Standard D2520(2013)的方法在5GHz下测量陶瓷基板的介电常数。这种陶瓷基板适用于例如射频范围内使用的陶瓷滤波器。更具体地,这种陶瓷基板适用于1GHz至10GHz的范围。

[0066] 优选的陶瓷基板包括那些用某些金属氧化物组分制成的陶瓷基板。

[0067] 陶瓷基板的金属组分例如选自由Al、Ba、Ca、La、Mg、Mn、Nb、Nd、Ni、Pb、Sm、Sn、Sr、Ta、Ti、Zn、Zr以及其两种或更多种的混合物组成的组。在一些实施方式中,陶瓷基板包含至少60mol%、至少70mol%、至少80mol%、至少90mol%、至少95mol%或100mol%的选自该组的一种或多种金属组分。在实施方式中,其他金属包含于陶瓷基板的金属组分中。

[0068] 陶瓷基板并没有特别限制,并且可以选自:例如,Al_2O_3、$BaTi_4O_9$、$Ba_2Ti_9O_{20}$、$BaSnO_3$、$BaMgO_3$、$BaTaO_3$、$BaZrO_3$、$Ba(ZrTi)O_3$、$Ba(NiTa)O_3$、$Ba(ZrZnTa)O_3$、$Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$、$Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$、$Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$、$CaTiO_3$、$(CaSrBa)ZrO_3$、$MgTiO_3$、$(Mg_{0.95}Ca_{0.05})TiO_3$、$SrZrO_3$、$Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$Sr(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$、$ZrTiO_2$、$(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$以及其两种或更多种的混合物。在优选的实施方式中,陶瓷基板选自Al_2O_3、$MgTiO_3$、$(Mg_{0.95}Ca_{0.05})TiO_3$、$Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$、$BaTi_4O_9$、$Ba_2Ti_9O_{20}$、$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$以及$Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$。

[0069] 可以对陶瓷基板进行表面处理。例如,可以使其平滑或粗糙。也可以使用底漆层。例如,可以通过化学气相沉积或电镀形成底漆层。

[0070] 将本发明的导电浆料施加到陶瓷基板上。

[0071] 例如,可以通过丝网印刷、喷涂或浸渍来施加导电浆料。在另一实施方式中通过丝网印刷施加导电浆料。

[0072] 导电浆料可以施加在陶瓷基板的整个表面上,或表面的一部分上。

[0073] 可以调整导电浆料的粘度以适用于选择的施加方法。合适的调整粘度的方法包括:调整导电浆料中有机载体的量、调整有机载体中溶剂和有机聚合物的比例、调整有机聚合物的分子量、选择不同的有机聚合物或选择不同的溶剂。这些方法的两种或更多种可以组合使用。

[0074] 对于通过印刷施加,优选的粘度范围是200Pa·s至450Pa·s。对于通过浸渍施加,粘度优选在4Pa·s至10Pa·s的范围内。对于通过喷涂施加,优选的粘度范围是0.5Pa·s至4Pa·s。

[0075] 如通过Brookfield HBT(转子SC4-14,10rpm)、RVT(转子SC4-14,10rpm)或LVT(转子SC4-14,10rpm)所测量的,优选地,导电浆料的粘度为0.5Pa·s至450Pa·s,在另一个实施方式中为1Pa·s至400Pa·s,在另一个实施方式中为5Pa·s至350Pa·s,在另一个实施方式中为10Pa·s至300Pa·s。

[0076] 在一个实施方式中施加的导电浆料的厚度通常为5μm至40μm,在另一个实施方式中为7μm至30μm,在另一个实施方式中为10μm至20μm,或者在另一个实施方式中为7μm至16μm。如果厚度明显小于5μm,则质量因子下降。如果厚度明显大于40μm,脱落则可能成为问题。

[0077] 在施加到陶瓷基板上之后并且在烧制步骤之前,可以可选地干燥导电浆料。典型的干燥条件是50℃至250℃,或100℃至150℃,进行3分钟至30分钟。干燥起到除去挥发性组分并改善导电层的作用。在未干燥的情况下烧制可能导致起泡或形成空隙。

[0078] 烧制具有施加的导电浆料的陶瓷基板以烧结基板上的浆料。这个过程产生电子元件。在烧制过程中,随着温度升高,玻璃料逐渐软化并最终流动。与此同时,玻璃料有助于在该过程中烧结铜粉,从而形成导电层。此外,熔融的玻璃与陶瓷基板反应。因此,在陶瓷基板和烧结的导电浆料的富铜金属上层之间形成了玻璃层。

[0079] 烧制峰值温度优选为600℃至1100℃,在另一个实施方式中为650℃至1050℃,在

另一个实施方式中为800℃至1000℃。在峰值温度下的烧制时间优选为3分钟至30分钟、5分钟至20分钟或7分钟至15分钟。优选在缺氧条件下进行烧制,例如在氮气或氩气下,或在真空下。

[0080] 例如,在射频范围内使用电子元件。更具体地,电子元件适用于在1GHz至10GHz中使用的滤波器。在优选的实施方式中,电子元件是介质滤波器。

[0081] 当陶瓷基板是Al_2O_3并且根据实施例中使用的方法在2.7GHz下测量质量因子时,质量因子优选大于2550,更优选大于2600,更特别优选大于2750,或者大于2800。

[0082] 当陶瓷基板是$Mg_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$并且根据实施例中使用的方法在2.6GHz下测量质量因子时,质量因子优选大于2200,更优选大于2300。

[0083] 特别优选的实施方式

[0084] 1、一种导电浆料,其中该导电浆料包含:(i)D_{50}为0.8μm至2.6μm的Cu粉,(ii)玻璃料,和(iii)有机载体。

[0085] 2、一种制造电子元件的方法,包括步骤:(a)制备陶瓷基板;(b)将导电浆料施加到陶瓷基板上,其中该导电浆料包含(i)D_{50}为0.8μm至2.6μm的Cu粉、(ii)玻璃料和(iii)有机载体;以及(c)烧制施加的导电浆料。

[0086] 3、实施方式1或2,其中铜粉中小于50%的颗粒的尺寸小于1μm。

[0087] 4、实施方式1、2或3,其中铜粉中大于32%的颗粒的尺寸小于2μm。

[0088] 5、任一前述实施方式,其中铜粉的D_{90}为1.2μm至4.5μm。

[0089] 6、任一前述实施方式,其中铜粉的D_{95}为1.5μm至5.5μm。

[0090] 7、任一前述实施方式,其中铜粉的平均颗粒尺寸为0.8μm至2.8μm。

[0091] 8、任一前述实施方式,其中铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的0.8μm至2.6μm的D_{50},并且小于50%的颗粒的尺寸小于1μm。

[0092] 9、任一前述实施方式,其中铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的0.5μm至1.0μm的D_5。

[0093] 10、任一前述实施方式,其中铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的0.6μm至1.2μm的D_{10}。

[0094] 11、任一前述实施方式,其中铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的1.2μm至4.5μm、优选1.5μm至4.3μm的D_{90}。

[0095] 12、任一前述实施方式,其中铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的1.5μm至5.5μm、优选1.7μm至5.1μm的D_{95}。

[0096] 9、任一前述实施方式,其中铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的0.5μm至1.0μm的D_5,和1.0μm至2.4μm的D_{50}。

[0097] 10、任一前述实施方式,其中铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的0.6μm至1.2μm的D_{10},和1.0μm至2.4μm的D_{50}。

[0098] 11、任一前述实施方式,其中铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的1.5μm至4.3μm的D_{90},和1.0μm至2.4μm的D_{50}。

[0099] 12、任一前述实施方式,其中铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量的1.7μm至5.1μm的D_{95},和1.0μm至2.4μm的D_{50}。

[0100] 13、任一前述实施方式,其中铜粉具有使用水作为悬浮介质通过激光衍射所测量

的0.5μm至1.0μm的D_5,0.6μm至1.2μm的D_{10},和1.0μm至2.4μm的D_{50},1.5μm至4.3μm的D_{90},1.7μm至5.1μm的D_{95},以及1.0μm至2.4μm的D_{50}。

[0101] 14、任一前述实施方式,其中铜粉具有球形颗粒。

[0102] 15、任一前述实施方式,其中铜颗粒的长径比为1至1.2,优选1至1.1。

[0103] 16、任一前述实施方式,其中铜粉的比表面积为0.1m^2/g至8.0m^2/g,更优选0.3m^2/g至4.0m^2/g,特别优选0.5m^2/g至2.0m^2/g。

[0104] 17、任一前述实施方式,其中基于导电浆料的重量,使用40至95重量百分比(wt%)、更优选地52wt%至93wt%、特别优选地65wt%至92wt%的铜粉。

[0105] 18、任一前述实施方式,其中玻璃料由选自氧化铋(Bi_2O_3)、氧化硼(B_2O_3)、氧化锌(ZnO)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化硅(SiO_2)及其混合物的金属氧化物制成。

[0106] 19、任一前述实施方式,其中玻璃料是Si-B-Zn玻璃、Bi-B-Zn玻璃或其混合物。

[0107] 20、任一前述实施方式,其中玻璃料是无铅的。

[0108] 21、任一前述实施方式,其中玻璃料的软化点至少为约350℃、400℃、450℃、500℃或550℃。此外,玻璃料的软化点优选不大于约900℃、875℃、850℃、750℃或700℃。在一些优选的实施方式中,玻璃料的软化点为约524℃。

[0109] 22、任一前述实施方式,其中玻璃料包含SiO_2、B_2O_3、Al_2O_3、Bi_2O_3、CaO和ZnO。

[0110] 23、任一前述实施方式,其中玻璃料包含5wt%至9wt%SiO_2、5wt%至12wt%B_2O_3、1wt%至3wt%Al_2O_3、65wt%至75wt%Bi_2O_3、0.1wt%至1wt%CaO和8wt%至16wt%ZnO。

[0111] 24、任一前述实施方式,其中玻璃料包含7.1wt%SiO_2、8.4wt%B_2O_3、2.1wt%Al_2O_3、69.8wt%Bi_2O_3、0.5wt%CaO和12wt%ZnO。玻璃料的软化点为524℃。

[0112] 28、任一前述实施方式,其中玻璃料的颗粒直径(D_{50})为0.1μm至15μm,更优选0.5μm至11μm,更特别优选1.0μm至6.8μm,以及1.5μm至4.5μm。

[0113] 29、任一前述实施方式,其中基于导电浆料的总重量,导电浆料中使用的玻璃料为0.5wt%至2wt%,更优选0.7wt%至1.8wt%,特别优选0.8wt%至1.5wt%。

[0114] 30、任一前述实施方式,其中有机载体包含选自乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素、木松香、酚醛树脂、低级(C_{1-6})醇的聚甲基丙烯酸酯及其混合物的有机聚合物。

[0115] 31、实施方式30,其中基于有机载体的重量,优选使用0.1wt%至50wt%、0.5wt%至42wt%、1wt%至35wt%、2wt%至27wt%、并且特别优选3wt%至15wt%的有机聚合物。

[0116] 32、任一前述实施方式,其中有机载体包含选自texanol(2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯)、酯醇、松油醇、煤油、邻苯二甲酸二丁酯、二乙二醇丁醚、二乙二醇丁醚乙酸酯、二乙二醇二丁醚、己二醇、二元酯及其混合物的溶剂。

[0117] 33、实施方式32,其中基于有机载体的重量,使用75wt%至95wt%、更优选80wt%至93wt%、更特别优选85wt%至93wt%的溶剂。

[0118] 34、任一前述实施方式,其中有机载体包含乙基纤维素和texanol的混合物。

[0119] 35、任一前述实施方式,其中基于有机载体的重量,有机载体包含3wt%至15wt%的乙基纤维素和85wt%至93wt%的texanol。

[0120] 36、任一前述实施方式,其中基于导电浆料的重量,使用5wt%至30wt%、更优选6wt%至15wt%、特别优选地7wt%至10wt%的有机载体。

[0121] 37、实施方式2以及任一与实施方式2有关的前述实施方式,其中陶瓷基板具有9至

50、更优选15至45、特别优选20至40的介电常数ε_γ。

[0122] 38、实施方式2以及任一与实施方式2有关的前述实施方式,其中陶瓷基板选自Al_2O_3、$BaTi_4O_9$、$Ba_2Ti_9O_{20}$、$BaSnO_3$、$BaMgO_3$、$BaTaO_3$、$BaZrO_3$、$Ba(ZrTi)O_3$、$Ba(NiTa)O_3$、$Ba(ZrZnTa)O_3$、$Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$、$Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$、$Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$、$CaTiO_3$、$(CaSrBa)ZrO_3$、$MgTiO_3$、$(Mg_{0.95}Ca_{0.05})TiO_3$、$SrZrO_3$、$Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$Sr(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$、$ZrTiO_2$、$(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$及其混合物。

[0123] 39、实施方式2以及任一与实施方式2有关的前述实施方式,其中陶瓷基板选自Al_2O_3、$MgTiO_3$、$(Mg_{0.95}Ca_{0.05})TiO_3$、$Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$、$BaTi_4O_9$、$Ba_2Ti_9O_{20}$、$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$以及$Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$。

[0124] 40、实施方式2以及任一与实施方式2有关的前述实施方式,其中导电浆料通过丝网印刷、喷涂或浸渍施加。

[0125] 41、实施方式2以及任一与实施方式2有关的前述实施方式,其中在烧制步骤前干燥导电浆料。

[0126] 42、实施方式2以及任一与实施方式2有关的前述实施方式,其中在600℃至1100℃下、在另一实施方式中在650℃至1050℃下、800℃至1000℃下进行烧制步骤。

[0127] 43、实施方式2以及任一与实施方式2有关的前述实施方式,其中在缺氧气氛下,例如在氮气、氩气或真空下进行烧制步骤。

[0128] 44、实施方式2以及任一与实施方式2有关的前述实施方式,其中烧制进行3分钟至30分钟、5分钟至20分钟或7分钟至15分钟。

[0129] 45、实施方式2以及任一与实施方式2有关的前述实施方式,其中电子元件是介质滤波器。

[0130] 实施例

[0131] 提供以下实施例以更详细地描述本发明。这些阐述了目前预期用于实施本发明的优选方式的实施例意在说明本发明,并不意在限制本发明。

[0132] 将100重量份Cu粉和1.6重量份玻璃料在混合器中分散在10重量份有机载体中,并通过三辊磨使之均质化。

[0133] 各种Cu粉的颗粒尺寸分布如表1所示。

[0134] 通过上述美国专利第5,439,852号中描述的方法制备玻璃料。制备玻璃料的混合物的组成为7.1wt%SiO_2、8.4wt%B_2O_3、2.1wt%Al_2O_3、69.8wt%Bi_2O_3、0.5wt%CaO和12wt%ZnO。玻璃料的软化点为524℃。

[0135] 基于有机载体的重量,有机载体是6wt%有机聚合物、91wt%溶剂和34wt%有机添加剂的混合物。

[0136] 浆料的粘度为通过具有转子SC4-14的Brookfield HBT在10rpm下测量的约250Pa·s至400Pa·s。

[0137] 导电浆料以环形图案(宽2.5mm、厚10μm、圆长80mm)丝网印刷在Al_2O_3和$Mg_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$基板上(长25mm、宽25mm、厚0.6mm)。

[0138] 基板的介电常数为,Al_2O_3为9.6和$Mg_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$为21。在150℃干燥10分钟之后,通过在峰值温度900℃、在N_2下烧制环形图案10分钟来形成电极。

[0139] 结果如表2所示。包含D_{50}为0.8μm至2.6μm的Cu粉的导电浆料展现出高质量因子Q。

通过上述美国专利第11,228,080号中所阐述的方法测定质量因子Q。简言之,将形成在烧制的基板上的环形图案连接到网络分析仪(Keysight,E5063A)。测量并记录Q值和相关频率。

[0140] 虽然本发明的某些优选实施方式已在上面描述并具体举例,但本发明并不意在限于这些实施方式。如以下权利要求书中所阐述的,可以在不脱离本发明的范围和精神的前提下进行各种修改。

[0141]

表1.使用的铜粉的颗粒尺寸分布(在水中,通过激光衍射测量)

标号	D_5 (μm)	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	D_{95} (μm)	Ave, (μm)	小于1 μm的百分比 (%)	小于2 μm的百分比 (%)
A	2.1	2.5	4.6	7.7	8.8	4.9	0.0	4
B	1.9	2.3	4.4	7.3	8.2	4.6	0.1	6
C	1.4	1.6	3.0	5.1	6.0	3.2	0.7	18
D	1.2	1.5	2.9	5.1	5.9	3.1	1.3	22
E	1.1	1.3	2.7	6.1	7.6	3.3	2.4	30
F	1.0	1.2	2.4	4.3	5.1	2.6	2.9	36
G	0.8	0.9	1.6	3.6	4.7	2.0	9.1	64
H	0.9	1.0	1.6	2.6	2.9	1.7	4.5	72
I	0.7	0.8	1.3	2.2	2.6	1.4	15.1	84
J	0.7	0.8	1.2	1.8	2.1	1.3	18.0	94
K	0.5	0.6	1.0	1.5	1.7	1.0	39.8	98
L	0.3	0.4	0.6	1.0	1.2	0.7	81.9	100

[0142]

表2. 具有不同Cu粉的浆料的质量因子

		CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	E1	E2	E3	E4	E5	E6	CE7
玻璃料		1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
有机载体		10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Cu粉	A	100											
	B		100										
	C			100									
	D				100								
	E					100							
	F						100						
	G							100					
	H								100				
	I									100			
	J										100		
	K											100	
	L												100
在2.7 GHz下在Al_2O_3上的质量因子		2409	2470	2550	2248	2408	2855	2903	2967	3277	2920	2945	2520
在2.6 GHz下在$Mg_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$上的质量因子		1857	1889	2026	1638	1927	2356	2367	2719	2709	2543	2827	2132