

204333

公告本

申請日期	80. 3. 19
案 號	80102172
類 別	02C3/1

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明
~~新~~專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明 創作 名稱	中 文	銀-玻璃糊的改良
	英 文	IMPROVEMENTS IN SILVER-GLASS PASTES
二、發明 創作 人	姓 名	(1) 麥 N · 蓋耶 (2) 馬克 A · 布拉克
	籍 貫 (國籍)	美 國
	住、居所	(1) 美國加州聖迪格 · 蒙特洛廣場 12517 號 (2) 美國加州聖迪格 · 聖迪格米遜路 10313 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商 · 強生馬泰有限公司
	籍 貫 (國籍)	美 國
	住、居所 (事務所)	美國賓州瑋恩 · 東史威德斯佛路 460 號
	代表人 姓 名	D · 麥爾 · 密爾

發明說明 ()

本發明係有關用於使半導體元件，例如矽小片，附著於適當底材的改良之銀－玻璃糊組合物，及用此種糊形成電子構件的方法。

有關相似糊狀物之習知專利包括美國專利第3,497,774；4,401,767；4,436,785；4,459,166；4,636,254及4,761,224號。基本上，該等糊被用來使矽小片附著於陶瓷底材。

其它改良的銀－玻璃糊組合物被描述於1991年1月22日公佈之美國專利第4,986,849號和1991年2月26日公佈之美國專利第4,996,171號。

此項技藝中之糊基本上包括如下所示之適當範圍之基本成份：

成 份	重 量 百 分 比
銀 薄 片	55-80
玻 璃 料	10-25
(例如， 硼 酸 鉛 玻 璃)	
樹 脂 或 形 成 樹 脂 之 成 份	0.0-2
(例如， 甲 基 丙 烯 酸 酯)	
有 機 媒 液	5-20

亦可包括其它添加劑，例如，氧化銀、觸變劑，或其它相似物。

在一代表性之小片附著方法中，包含銀薄片、玻璃料、樹脂和媒液之糊狀物被置於陶瓷底材之空槽中，該小片被置於該糊上且形成之小片／底材之組件被送至一帶上且

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五 發明說明 ()

通過一爐，其間該組件被加熱以便除去有機媒液並燒結殘餘的銀和玻璃使模堅固地黏合至底材上。最後黏合層必需完全沒有空隙且，因此，此方法通常需要一初步之乾燥步驟，其間使媒液蒸發，接著在爐中燃燒以便除去殘餘之媒液並熔化該玻璃。

所需之初步乾燥步驟相當長，於60-80°C時約需2-10小時，其依，例如，小片的大小和銀薄片粒子的表面積而定。此外，等變速率(ramp rate)，即使該組件由乾燥步驟送至爐中之速率，被小心控制以確使在銀-玻璃糊混合物燒結發生前有機燃料至少基本上被燒燼完全。比較低溫(例如，最高至50°C/分)之等變速率通常被使用以確保媒液之移除和最佳結果。帶狀爐通常被用於加熱階段且，依其包含溫度帶之數目而定，於爐中之停留時間可為30-90分鐘或更久。

當一大的小片被黏合，例如一400-500平方密耳(mil)或更大之小片，則需大量的黏合劑，因此，大量的媒液需被蒸發。為確保媒液被充分蒸發，乾燥過程需特別長且所需之等變速率比較低。乾燥時間可藉使用小的銀薄片來減小，此銀薄片之封裝較大的薄片密，因此准許一較快的蒸發速率。但是，當使用小的薄片時，黏合中可能形成裂縫，乃因燒結使過程太快之故。因此，使用傳統方法使一大的小片有效黏合至底材上通常需要使用大的銀粒子，因此，需長的乾燥過程和使用比較低溫之等變速率。

本發明之糊准許免除初步乾燥步驟和較快的整體過程

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

而對小片附著提供一沒有空隙和裂縫之黏合層，甚至大的小片亦如此。該等糊可被有效用於在高溫之等變速率之單向通過此爐，而無犧牲性能要件。本發明之其它好處將於其後顯現。

廣泛地說，本發明之糊之特徵包括與基本的糊成份（銀薄片、玻璃料、樹脂和媒液），一小量之一或以上之金屬有機化合物（通常被用來當作金屬樹脂酸鹽。本發明之糊較佳，但非必需，可包括一或以上之有機或無機之界面活性劑，其含有疏液基團和親液基團。金屬樹脂酸鹽被發現可降低糊之破裂，及／或增加該糊之附著強度。界面活性劑，其使用於以銀為主之糊被揭露於美國專利第4,986,849號，被發現可增加該糊之穩定性，因此可避免或減小銀和玻璃粒子的凝集或沈降，因此可總體改良糊的性能。而該樹脂酸鹽可無需界面活性劑而被有效地使用，其被發現混合金屬樹脂酸鹽和界面活性劑可特別有效地用於黏合大的小片之糊的使用，例如，超過約400平方密耳之小片，無需一初步乾燥驟和使用一比較快的等變速率（例如，90°／分）以供給一基本上沒有空隙及／或裂縫之黏合層。

傳統糊中之銀和玻璃成份由於凡得瓦吸引力的關係，而含有聚凝作用之趨勢，當銀和玻璃粒子被彼此分開時，造成傳統之自由能的增加。使用含有疏液基團（其對溶劑或有機媒液含有很少，如果有，之吸引力）和親液基團（其對媒液含有很強的吸引力）之界面活性劑添加物，其發生聚凝之趨勢減低，且糊之穩定性增加。無需限制任何操作

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

錄

九、發明說明()

之特殊理論，界面活性劑之疏液基團被被吸附至銀或玻璃粒子之表面而對媒液形成一立體障壁，而界面活性劑之親液性部份或“尾部”擴張至媒液或立體層。粒子之聚凝以加厚立體障壁和使分散粒子分開和降低粒子內碰撞的有效性來抑制。此造成增強之糊穩定性且其後造成上述之好處，例如，除去乾燥步驟的可能性，較快之加熱速率，降低時間而得一矽小片和底材間沒有空隙和裂縫之黏合。

一僅包括與傳統成份混合之界面活性劑的糊，可使用一高溫度等變速率，且無需乾燥步驟使高達約400-500平方mil之黏合小片操作良好。但是，較大的小片之黏合層，可能易於含有空隙或裂縫，除非使用一乾燥步驟來處理，例如，通常為2小時或更久，其後使用一低溫等變速率，甚至當底材已被添加。

本發明乃基於添加金屬樹脂酸鹽至所示形式之銀基糊將可給予某些獨特的好處。例如，此樹脂酸鹽可被用於含有小銀薄片、玻璃料、有機樹脂或其成份、媒液和界面活性劑之糊以便在無需乾燥步驟而提供一有效的黏合。在加熱過程中，有機物被燒掉，於銀和玻璃上留下一薄的金屬塗被，且因此降低該糊的燒結速率。可使用一相當快之等變速率，例如，約90°C/分鐘。降低燒結速率可大致避免破裂的產生。使用本發明之樹脂酸鹽之另一好處為提供一增強之黏合強度。本發明之其它好處亦將被顯示。

用於本發明之金屬樹脂酸鹽構成一已知種類之化合物。廣泛地說，其包含一由有機分子組成之有機金屬溶液，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五 發明說明 ()

此有機分子於一或以上位置含有金屬。一種製備此樹脂酸鹽之方法為使任何多種有機化合物與一金屬鹽反應。許多不同種類之金屬樹脂酸鹽化合物在本發明之範圍內，該樹脂酸鹽之重要特徵為提供一高純度金屬於有機溶液之使用中。

依據本發明，較好為使用含有約0.8-1.5公尺²/克之表面積的銀薄片，提供比較大薄片為佳之封裝，如此，可加快媒液之蒸發而無空隙之產生。傳統方法中使用較小規格之薄片若加熱時燒結發生太快易造成黏合層之破裂，當使用較小規格之銀薄片，添加金屬樹脂酸鹽被發現可消除裂縫且／或增強附著力。

本發明之含樹脂酸鹽糊可被用於黏合各種規格之小片。但是，此糊特別用於黏合大的小片，其若不使用此樹脂酸鹽時於方法中通常需要一乾燥步驟。

所用之較佳的金屬樹脂酸鹽為於燒結溫度時不溶於銀中者。此似乎可確保最佳的附著結果。此種樹脂酸鹽包括鈷、銻和銓之樹脂酸鹽。但是，其它樹脂酸鹽，諸如，鋇、鎂、鈣和鉛之樹脂酸鹽，亦可使用。明顯地此樹脂酸鹽乃作為銀薄片之塗被。因此，當所使用之樹脂酸鹽量可被廣泛地改變時，為得最佳結果，需使用一足夠量來塗被所有的銀薄片。一般而言，其相當於佔糊總重量之約0.01至5%，較佳可達0.1%重量之金屬樹脂酸鹽。有用的樹脂酸鹽為商業上可用者。例如，參看“純金屬樹脂酸鹽”小冊子，Engelhard工業部門，Engelhard礦物和化學品公司，及”

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

如何將貴金屬用於陶瓷”之論文，Hopper所作，陶瓷工業，1963年6月。通常，適合的金屬樹脂酸鹽為適合高於約300°C之溫度者。

此金屬樹脂酸鹽可於形成此糊之任何適當之步驟加入。在一較佳實施例中，銀薄片、金屬樹脂酸鹽和媒液與界面活性劑，若使用的話，一起混合；其後加入此玻璃。但是，另外可所有糊狀物成份可一次混合在一起，直至形成均質生成物為止。為提供一均質組合物通常可使用2-6小時之應力混合。

若使用，此界面活性劑最好包含疏液基團和親液基團且於高於300°C之溫度時需為穩定，即，接近或高於此溫度時，銀和玻璃開始燒結。較佳地，疏液基團為長鏈之烴基而親液基團為一離子或高極性基團。疏液基團可為：

C_8-C_{20} 之直鏈或枝鏈烷基；以 C_8-C_{20} 烷基取代之苯基

；

以含有3或以上碳之烷基取代之基團；

松香衍生物；

高分子量之環氧丙烷聚合物(聚氧化丙烯二醇衍生物)；或其相似物。

當作親液成份，可為非離子物料，例如化學式為 $RCOOCH_2CHOCCH_2OH$ 之長鏈脂肪酸單甘油酯，其中R為一長鏈烷基(例如， C_{12} 或更大)及／或化學式為 $R-C_6H_4(OC_2H_4)_xOH$ 之聚氧化乙烯化烷基酚類，其中R為8至20個碳原子之烷基且x為整數，例如，1至70，其硫化衍生物和此衍生物之鹼

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

金屬鹽。

當作含有適合此處所用之疏液基和親液基之界面活性劑之特殊例子者，其可包含：Triton X(乙氧基化和硫酸化之辛基酚之鈉鹽)、Pluronic(乙烯氧化物和丙烯氧化物之嵌段共聚物)、Tetronic(脂肪胺乙氧化物)、Post-4(氫化麻油)、Tinegel(脂肪胺乙氧化物)和Lecithin(β -N-烷胺基丙酸)。

界面活性劑之使用量可有很大的不同且依所用之界面活性劑而定，至少為某一程度。但是，通常此界面活性劑將包括此糊重量(即，銀、玻璃、樹脂、媒液、界面活性劑和金屬樹脂鹽酸之總重量)之0.05-2%。此界面活性劑可於此糊之形成之任何適當階段添加。

除了添加金屬樹脂酸鹽，及可選擇性但最好使用之界面活性劑，此糊包括傳統成份。本發明糊中所用之銀薄片可為此項技藝中常用之型式。此種典型之薄片具有0.4-1.5公尺²/克之表面積和2.4-4.0克/毫升之振實密度。為了本目的，所期望者為此銀薄片大小基本上為一致，雖然加工時各種變量可形成此薄片。所用之薄片的量可有所變化，但通常範圍為此糊之55-75%。

此玻璃成份可為硼酸鉛玻璃料，其為不含矽或鈉。通常此種玻璃將含有一硼酸鉛，其具有325°C至425°C範圍之軟化點，不高於約15ppm/°C之熱膨脹係數，至少約0.3公尺²/克之表面積，和高達約4克/毫升之振實密度。通常此玻璃將含有約此糊重量之10-25%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

A 發明說明 ()

另外，亦可使用如美國專利第4,996,171號所述之磷酸鈳酸鉛玻璃。

不同之有機樹脂成份亦可被用於本目的。包括較低之烷基之甲基丙烯酸酯，諸如，甲基、乙基或異丁基之甲基丙烯酸酯，以後者較佳。此成份通含佔此糊狀物重量之0.5-2.0%。

有機媒液之組合物可被廣泛地改變。但是，此媒液之沸點需為120-200°C。此適合無需乾燥之單程糊。特別有用之溶劑包括醇，特別是2-辛醇，較好是與諸如苯甲基醇和4-羥基-3-甲氧基苯醛之添加劑少量混合(例如，溶劑總重量之1-20%)。通常此糊包括10-20重量%之媒液。

本發明之糊中不遍離本發明下亦可包含其它添加物，例如，氧化銀、觸變劑或其相似物。

用以下各範例來例示，但非限於此，本發明代表性組合物之製備和使用：

範例A

下列組合物乃以摻合所示之成份(其量以重量%表示之)而製備：

銀薄片	約 69%
硼酸鉛玻璃	約 17%
聚甲基丙烯酸異丁酯	約 1%
乙二醇二醋酸酯	約 5.5%
2,2,4三甲基戊二醇-1,3單異丁酯	約 7%
Triton X 100	約 0.5%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

發明說明

此組合物，命名為A，不含任何金屬樹脂酸鹽，且被用來與下列所述者作比較之用。

範例 B

重覆範例A，除了組合物中包含0.5%之商業用之Rh樹脂酸鹽而成組合物B。

範例 C

重覆範例B，除了以0.5重量%之Co樹脂酸鹽代替Rh樹脂酸鹽。

範例 D

重覆範例B，除了以0.5重量%之Pd樹脂酸鹽代替Rh樹脂酸鹽而當作添加物。

範例 E

重覆範例B，除了以0.5重量%之Ba樹脂酸鹽當金屬樹脂酸鹽。

範例 F

重覆範例B，除了以0.5重量%之Pb樹脂酸鹽代替Rh樹脂酸鹽。

範例A-F之組合物被用來使一傳統之矽小片黏合至裸陶瓷底材。所使用之方法包括於陶瓷底材之空槽上塗上糊，將此小片置於此糊上，且使此形成之組件通過一傳統的帶狀爐以使此小片黏合至此底材。等變速率為約90°C/分鐘。無需初步的乾燥步驟。此爐於430°C之尖峰溫度下操作。加熱過程於20分鐘完成。冷卻後，測試小片和底材間之黏合的空隙百分率、裂縫百分率和附著力(lbs/inch)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

（發明說明）

其結果如下表所示：

表 1

組合物	%添加物	%空隙	%裂縫	附著力(lb/inch)
A	0	2	100	17
B	0.5(Rh)	0	0	49
C	0.5(Co)	0	5	31
D	0.5(Pd)	2	75	3.3
E	0.5(Ba)	0	100	74
F	0.5(Pb)	0	100	34

前述結果顯示每一範例中使用金屬樹脂酸鹽（範例 B-F）產生一明顯減小之空隙或裂縫和／或較大附著力之黏合。

值得注意的是，Rh和Co樹脂酸鹽之功能為改良抗破裂和附著力。該等樹脂酸鹽不溶於銀中。Pd樹脂酸鹽可溶於銀中，因此，於200°C或更高的燒結溫度時可形成溶液。此明顯說明降低的附著力乃由於用在所示之測試條件下使用Pd樹脂酸鹽之故。

雖然前述範例例示了本發明使用以硼酸鉛玻璃為基礎之糊，但是，本發明亦可使用稍前所示之其它型式之玻璃。就此而論，已發現使用一金屬樹脂酸鹽和選擇性地一如美國專利第4,986,849號所定義之界面活性劑與一美國專利第4,996,171號所揭示之磷酸釩酸鉛玻璃則特別有利。在某些情況，以硼酸鉛玻璃為基礎之糊，其通常需要約420-430°C之加熱溫度，對某些組件會造成加工問題，例如，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

發明說明 ()

於焊錫密封組件中之非所期望的鎳擴散。某些其它型式之組件可能需要 $350-380^{\circ}\text{C}$ 之較低加熱溫度。此種情形，其被發現較有利為使用一磷酸釩酸鉛玻璃，其可於，例如， 350°C 之低溫加熱。依本發明之典型的此種糊可包括以下所示（以此糊之總重量為準）：

- (1) 約55-80重量%之銀薄片，如前所述，其含有 $0.4-1.5\text{m}^2/\text{g}$ 之表面積和 $2.5-4\text{g}/\text{cc}$ 之振實密度；
- (2) 約8-20重量%之磷酸釩酸鉛玻璃，其含有 $250-350^{\circ}\text{C}$ 之軟化點，至少 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 之表面積，約 $2.5\text{g}/\text{cc}$ 之振實密度；
- (3) 約0.05-2重量%之如序號07/248,120所述之界面活性劑，其為含有疏液基團和親液基團之離子或非離子之界面活性劑，例如，Triton X、Pluronic、Tetronic等；
- (4) 約0.05-2重量%之金屬樹脂酸鹽，例如，鋇、鎂、鈣或其它玻璃濕化劑；
- (5) 10-20重量%之溶劑或媒液，其沸點範圍為 $120-220^{\circ}\text{C}$ ，較好為限制於不需乾燥之單程方法。

當作此種組合物之範例，其可包含以下所示，其中百分比為重量百分比：

銀薄片	約76%
磷酸釩酸鉛玻璃	10%
甲基丙烯酸異丁酯	0.5%
苯甲基醇	7.5%

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 ()

乙二醇二醋酸酯	5.0%
Triton X 100	0.5%
銀樹脂酸鹽	<u>0.5%</u>
	100%

使用此糊黏合300密耳之小片，利用40°C/min之等變速率和360°C之尖峰溫度5-8分鐘，可得一平均附著力值為42之無空隙、無裂縫之黏合；對相似之糊，(a)為不含Triton和樹脂酸鹽，及(b)含Triton但不含樹脂酸鹽，其各別之平均附著力值為22和34。每一情形中可得不含空隙和不含裂縫之黏合。

在此所期待之進一步的糊改質為提供一特別期望之有機媒液形式。通常，以銀填充之玻璃糊的有機媒液包含一聚合物樹脂和溶劑所成之溶液，且其與銀和玻璃之混合形成所欲之糊形式。小片附著之一般方法包括使適當量之糊分散於底材上，然後將此小片置於此糊上。此組合物接著通過一爐以便燒燼有機物且使此小片緊黏合於底材上。銀玻璃之分散過程相當慢。在此所期待之進一步改質為提供一媒液，其於室溫(20-25°C)為固態且含有一，例如，70°C或更高之熔點。銀和玻璃於高於其熔點之溫度時在此媒液中混合。可得一混合物，其於室溫時亦為固體但高於70°C時則為液體。

此種物質可於70°C以上之溫度時以液體塗於矽乾膠片之背面或底材之空槽。然後將此糊固化且置於適當位置至其黏合。如此，此糊可事先當作乾膠片之部份而被塗敷，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

或小片成型加工，或當作製備此底材之一部份。如此可使此小片本身之附著更快更準確。在黏合過程中，固體有機媒液於 250°C 時被完全燒燼，其相似於使用傳統媒液之情形，留下無機銀玻璃以便黏合此小片和底材。

依據此進一步改質之代表性固體媒液為如下所示，其中百分比為重量百分比：

十八醇	約 65%
石蠟	20%
Elvacite 2042	10%
Triton X 100	5%

此媒液於室溫時為固體，但於約 70°C 時融熔以提供有效之黏合。含有此種媒液之典型糊包含，例如，64%之銀薄片，16%之玻璃，20%之媒液，其中百分比為重量百分比。應認識的是本發明不限於此特定之媒液和上述之糊組合物。尤其，其它於室溫時為固體於，例如， $65-80^{\circ}\text{C}$ 時為融熔之媒液亦可用於本目的。

本發明定義如以下之申請專利範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

銀-玻璃糊的改良

一種用於使半導體元件黏合至一底材之改良的銀-玻璃糊，其包括一金屬樹脂酸鹽。一種含有疏液基和親液基之界面活性劑亦可包含於其中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱：

附註：本案已向 美 國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

1990,2,21

482,489

00138132.28

公 告 本

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

第80102172號申請專利範圍修正本

修正日期：82年3月

1. 一種銀－玻璃糊，其包括銀薄片、玻璃料、有機媒液，金屬樹脂酸鹽，和界面活性劑，該糊的優點包括：
一金屬樹脂酸鹽，其於該糊的燒結溫度下不會在銀中溶解，當該糊用以將一鑄模與一陶器基質結合時，該樹脂酸鹽的量至少足以改善黏合性或降低真空或裂縫；其中

銀薄片之量包括約佔該糊重量之55～80%；

玻璃料之量包括約佔該糊重量之10～25%；

金屬樹脂酸鹽之量包括約佔該糊重量之0.01～5%；

有機媒液之量包括約佔該糊重量之10～20%；

界面活性劑之量包括約佔該糊重量之0.05～2%。

2. 如申請專利範圍第1項所述之糊，其中該銀薄片之表面積為0.4-1.5公尺²/克，且振實密度為2.5-4克/毫升。

3. 如申請專利範圍第2項所述之糊，包含10-25%之硼酸鉛或磷酸鈳酸鉛玻璃，和0.0-2%之樹脂。

4. 如申請專利範圍第1項所述之糊，其中該金屬樹脂酸鹽包含的樹脂酸鹽係選自由Pb、Mg、Ca、Ba、Rh及Co組成之組群。

5. 如申請專利範圍第1項所述之糊，其中該玻璃為磷酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

六、申請專利範圍

鈳酸鉛玻璃。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之糊，其中該媒劑於室溫時為固體，且於約 70℃ 以上時為融熔。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線