



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92114433.4

[51] Int.Cl⁵

H01B 1/02

[43] 公开日 1993 年 8 月 18 日

[22] 申请日 92.12.12

[30] 优先权

[32] 91.12.13 [33] JP [31] 352347 / 91

[71] 申请人 E·I·内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 巴里·爱德华·泰勒 土屋元彦
冈部千惠

[74] 专利代理机构 上海专利事务所
代理人 林蕴和

H01B 1/22 C09D 5/24
H01L 27/01

说明书页数: 11 附图页数:

[54] 发明名称 厚膜铜浆组合物

[57] 摘要

一种铜厚膜浆组合物, 包括分散于有机介质中的片状细分铜金属颗粒, 该有机介质由聚合物和有机溶剂的溶液组成。

权 利 要 求 书

1. 一种铜厚膜导电浆合物，其特征在于包括分散在有机介质中的片状细分铜金属颗粒，该有机介质由聚合物粘结剂和有机溶剂的溶液组成。

2. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于片状铜颗粒与非片状铜颗粒掺合在一起使用，非片状铜颗粒与片状铜颗粒的重量比为 0.05~0.9。

3. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，它含有占全部无机固体重量 1~20% 的无机粘结剂。

厚膜铜浆组合物

本发明涉及厚膜铜浆组合物，尤其是涉及其中的铜是片状结构的浆料。

长期以来，焙烧过的导电厚膜浆料都被用作各种电路元件电气连接的导电图案，这种浆料由例如 Ag、Ag/Pd、Au、Ag、Cu 等导电金属的细分颗粒和通常是少量的无机粘结剂组成，它们都分散在一般由固态有机聚合物溶于挥发性溶剂形成的介质中。当这些浆料被焙烧成导电金属的烧结导电图案时，还需具备几个特性才能付诸实际应用。例如，所得到的烧结图案必须是(1)高度导电性的，(2)可被熔融焊剂润湿的，(3)与其它电路元件相容的，和(4)在大范围的条件下可处理的。人们对铜厚膜浆料特别感兴趣是由于铜金属的良好导电性和低成本。

最近，微型化和更高密度的排线、安装给混合微电路提出了更高要求，这导致了通孔印刷工艺的广泛应用，这工艺包括形成多层导电图案，并在通孔的内壁上形成一导电层来连接各层。所以当此通孔内壁被印制时，需要铜导体组合物来形成有良好粘结性的稳定性的导电层。

但是，颗粒的粒径和形状很大程度地影响厚膜材料中铜粉的应用。就是说，颗粒的粒径和形状对于在不破坏烧结铜膜的密度和导电性条件下实现与所用基体有足够粘结性以及焊剂可湿性是很重要的。

常用含铜粉的铜导电组合物中所用铜粉基本是球形的，要求铜金属颗粒尽可能地小，以便在低焙烧温度下完全焙烧，得到完全的

粘结并使烧结导体层具有高度焊剂可湿性。另外，当在印刷于基板上的铜导体组合物中用更小的铜粉颗粒时，由各颗粒集团形成的导电结构在较低温度(120℃)干燥并在 500—1000℃焙烧时，会产生收缩；这导致烧结的导体层有产生裂纹的趋向。显然，使用大粒径铜粉，则烧结的铜膜的密度较稀，焊剂可焊性和印刷性能也较差。

因此，非常需要能提供一种厚膜铜浆，使之在满足导体高电导性和粘结力要求的同时，具有改进的烧结密度和焊剂可湿性，并能抑制通孔裂纹的产生。

本发明主要涉及一种含片状细分铜金属颗粒的铜厚膜导电资料组合物，该颗粒分散于由聚合物粘结剂和有机溶剂的溶液组成的有机介质中。本发明的一种较佳组合物中，铜片颗粒与非片状铜颗粒掺合在一起，非片状颗粒与片状颗粒的重量比为 0.05—0.9。

现有技术：

Siuta 等人的 U. S. 4,521,329

厚膜导体组合物含有氧化铜覆盖的铜细分颗粒和低软化点无机粘结剂，分散于低树脂有机介质中。引入组合物中的附加的氧化铜或是直接加入，或掺在无机粘结剂中。

Siuta 的 U. S. 4,540,604

一种含有下列物质细分颗粒的含铜厚膜导体组合物：(a)含铜金属的导电物质(b)无机粘结剂和(c)0.2—5%(重量)选自钨、钼、铌的非亚铜金属和它们的合金和混合物，它们全都分散于有机介质中。该金属的颗粒粒径必须在某较窄的范围内。

Siuta 的 U. S. 4,687,597

一种适于在铜上印刷的不含玻璃料的铜导体组合物，基本上由(a)10—50%重量的细分铜颗粒，(b)90—50%重量的粗铜颗粒，(c)0.2—2%重量的可还原重金属氧化物，(d)0~1.0%的高熔点金属和(e)0~5.0%的高表面积贵金属组成，所有颗粒都分散于有机

介质中。

Siuta 的美国专利申请 S. N. 07/749,161

一种制造厚膜/焊剂接缝的方法，包括下列连续的步骤：(1)把第一厚膜导体浆料层涂到非导电基体上形成具有预先选定的焊剂衬底区域的图案，并焙烧该层；(2)在第一厚膜层上，仅在焊剂衬底区域内涂一层含玻璃料少的第二厚膜导电浆料，并焙烧此层；(3)把一层软化的焊剂涂施于焙烧过的第二厚膜层形成焊剂接缝。

本发明所用的金属颗粒是铜颗粒，由于杂质可能会降低铜膜的导电性，干扰铜的焙烧和焊剂可湿性，所以铜具有高纯度并几乎没有氧化物膜是重要的。这点对于那些要使铜颗粒具有最大的导电性，可在大大低于铜熔点(1083℃)的较低焙烧温度(500—1000℃)下焙烧以及有出色的焊剂可湿性的组合物尤其重要。

铜金属颗粒有非片状和片状形式的，片状的粉末可以是不规则形状的，也可以是球形的。在此所用的术语“片状铜金属颗粒”指的是由公式 $(L+W/2)(I/T)$ 表示的纵横比为 2.5—100 的铜粉，其中 L、W 和 T 是片状铜金属颗粒三维坐标方向的尺寸。

本发明所用的非片状铜粉最好基本上全部由不大于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒组成，这是因为大于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒会卡在浆料印刷图案所用的筛网上。但通常有 5% 重量的大颗粒是允许的，所以上述的“基本上”指至少约 95% 重量。

选择片状铜金属粉末是因为形成导电结构的颗粒间的间隙会大大影响组合物的烧结密度。在组合物烧结膜中的颗粒间的间隙取决于片状铜的用量、主要颗粒粒径（非集结单个颗粒的粒径）、集结物的形状和结构、密度以及金属表面的化学现象；另一个影响间隙的重要因素是纵横比。

鉴于颗粒间的间隙，本发明中所用片状铜的纵横比是 2.5—100。

本发明所用的片状铜最好具有 $1 \sim 10\mu\text{m}$ 的平均颗粒直径（根据 Fisher Sub—Sieve Siver ASTM B330—82, 下称 Fisher 法）或由 SEM 显微照相观察得到。如果片状铜的平均粒径大于上述数值，将导致或者不能组成浆料，或者组成的浆料在用 150—400 目筛网筛印时，含有印筛堵住的麻烦。

由于考虑对颗粒间隙影响而得到的最佳纵横比为 2.5—100，所以片状铜的较好厚度为约 $0.1\text{—}0.4\mu\text{m}$ 范围，对片状铜的外部形状，截面形状和粒径分布则没有特别限制。

所用片状铜的量至少占到全部铜金属重量的 5%，这是为了同时符合三个性能要求、抑制通孔裂纹的生成、良好焊剂可湿性和焙烧铜膜密度，以及具有铜导体所固有的高导电性和牢固粘接性所必须的。显然，如果有必要，所有的铜金属颗粒都可以是片状的。

本发明所用铜金属颗粒的表面区域可以有氧化铜。

本发明的组合物除含有上述的铜金属颗粒外，还可含有过渡金属如铜、铁、镍、钴、锌、镁等的氧化物颗粒，这些氧化物可达金属颗粒重量的 15%。

本发明所用的无机粘结剂，包括玻璃和上述的其它金属氧化物，具有几个作用，最主要的作用是提供与基材的化学或机械结合。

无机粘结剂的用量通常占到组合物中无机固体总重量约 20%，最好为 1—10%。

上述无机颗粒与有机液体介质（载体）机械混和，形成具有适用于筛印、绘制和浸渍等工艺的粘度和流变学特征的浆状组合物。该浆状组合物用通常的方法作为厚膜涂覆到常用的基材上，最好的方法是筛印。

只要在于干燥和焙烧时能完全挥发的任何有机液体都可以用作液体介质。各种液体可与或不与浓缩剂和/或稳定剂和/或其它添加

剂一起用于有机介质，可用的有机介质包括脂肪醇和这些醇的酯，比如乙酸酯和丙酸酯；萜烯，如木材粉节油、萜品醇等；树脂如聚甲基异丁烯酸的低级醇溶液，和一种溶剂[Sic]，如乙基纤维素溶于木材松节油的溶液和乙二醇一乙酸酯的一丁醚。较好的有机介质是以乙基纤维素和 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇-异丁酸酯为基的。载体中也可以含有挥发液体以使它施涂于基材后加速干燥。

最好是有机介质中不含任何树脂，但为使分散体具有适应于用上述方法涂覆的流变性，以得到令人满意的涂层，有机介质中必须含有适当少量的树脂。

有机介质在本发明组合物固体中所占的比例是可以变化很大，这取决于分散体的涂施方法和所用的有机介质类型。为得到良好的涂覆层，本发明浆状组合物通常要求互补含 20—95% 重量的固体和 80—5% 的载体。

本发明的组合物的较佳配方是含有最少量的有机介质且在上述的有机介质中含最少量的聚合物，这是因为需要使所用的有机质完全蒸发。可用于蒸发有机介质的氧气量是很有限的，因为显然焙烧铜需要非氧化气氛，所以本发明组合物的配方中应尽可能少地含有树脂以控制流变学性能。显然，可通过加入对组合物性能不产生不利影响的其它物质来改进本发明组合物，这样的配方在现有技术中有过实施。

本发明的铜导体组合物通常是通过筛印涂施到基材（基体）如氧化铝陶瓷材料上，湿涂层的厚度应为 10—80 μm ，最好为 25—60 μm 。本发明的组合物可用自动印涂机或手动印涂机以常用方法印涂到基体上，最好使用带 150—400 目筛网的自动镂花模板技术。然后该印刷图案在不高于 200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下干燥，比如在 120—150 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥约 5—15 分钟，然后焙烧。同时焙烧无机粘结剂和细分铜颗粒，最好在带式炉中还原或惰性气氛下，按照在约 300 $^{\circ}\text{C}$ 使有机

物质燃烧、加热至 600℃使厚膜密实的湿度曲线进行焙烧。然后，为防止由于过烧而可能产生的基材开裂，或中等温度下不必要的化学反应，或太快的冷却，实施一个控制冷却周期。整个焙烧过程最好持续约 1 小时，20—25 分钟直到温度达最高焙烧温度，在焙烧温度约 10 分钟并冷却约 20—25 分钟。在某些情况下，可以运用全长为 30 分钟的短周期。

实施例

实施例 1

按以下方法来制备导体组合物样品 1：将占 81.5% 重量的直径为 1 μm 的铜球体、3.05% 重量的氧化铜颗粒以及 3.92% 重量的硼硅酸铅类非晶态玻璃无机粘结剂分散在由乙基纤维素和茛品醇的混合物组成的占 11.45% 重量的载体中。

实施例 2

除了用直径分别为 1 μm 和 5 μm 的铜球体 1:1 混合物代替直径为 1 μm 的铜球体外，用与制备样品 1 相似的方法制备样品 2。

除了用直径为 5 μm 的铜球体代替直径为 1 μm 的铜球体外，用与制备样品 1 相似的方法制备样品 3。

用 10% 重量的 1.7 μm 片状铜和 90% 重量 1 μm 直径的铜球体混合物作为铜金属颗粒成份来制备样品 4。

除了用直径分别为 1 μm 和 5 μm 的铜球体 1:1 混合物代替 1 μm 直径的铜球体外，用与制备样品 4 相似的方法制备样品 5。

除了用 5 μm 直径的铜球体代替 1 μm 直径的铜球体外，用与制备样品 4 类似的方法来制备样品 6。

用 20% 重量的 1.7 μm 片状铜和 80% 重量的直径为 1 μm 和 5 μm 的铜球体 1:1 混合物作为铜金属颗粒成份来制备样品 7。

用 30% 重量的 1.7 μm 片状铜和 70% 重量的 1 μm 直径铜球体作为铜金属颗粒成份来制备样品 8。

用 50% 重量 $1.7\mu\text{m}$ 的片状铜与 50% 重量直径为 $1\mu\text{m}$ 的铜球体的混合物作为铜颗粒成份来制备样品 9。

除了用 $3.9\mu\text{m}$ 片状铜代替 $1.7\mu\text{m}$ 的片状铜外，用与制备样品 9 类似的方法来制备样品 10。

除了用 $2.3\mu\text{m}$ 的片状铜代替 $1.7\mu\text{m}$ 片状铜外，用与样品 9 类似的方法制备样品 11。

用 70% 重量的 $1.7\mu\text{m}$ 片状铜和 30% 重量的直径为 $1\mu\text{m}$ 的铜球体的混合物作为铜金属颗粒成份来制备样品 12。

单独用 $1.7\mu\text{m}$ 片状铜作为铜颗粒成分来制备样品 13。

除了用 $3.9\mu\text{m}$ 片状铜代替 $1.7\mu\text{m}$ 片状铜外，用与制备样品 8 类似的方法来制备样品 14。

除了用 $2.3\mu\text{m}$ 片状铜代替 $1.7\mu\text{m}$ 片状铜外，用与制备样品 13 相类似的方法来制备样品 15。

表 1 概括了样品 1—15 铜金属颗粒的组成的性能。

顺便说明， $1.7\mu\text{m}$ 的片状铜是指平均颗粒直径由 Fisher 法得到为 $1.7\mu\text{m}$ ，由 SEM 显微照相观察则为 $5\mu\text{m}$ ，纵横比为 5~30。 $3.9\mu\text{m}$ 片状铜的平均颗粒直径由 Fisher 法得到的，为 3.9，由 SEM 显微照相观察测则为 $8\mu\text{m}$ ，纵横比为 2.5~7。 $2.3\mu\text{m}$ 的片状铜的平均颗粒直径由 Fisher 法为 $2.3\mu\text{m}$ ，由 SEM 显微照相观察则为 $10\mu\text{m}$ ，纵横比为 2.5~10。

在实施例中用作无机粘结剂的玻璃成份为（重量）：69%pbo，9%cdo，9% SiO_2 和 13% B_2O_3 。

上述导电组合物根据通孔裂纹生成的抑制程度，焊剂可湿性和从 SEM 截面看到的生成的烧结浆料层的密度来评价和观察。

通孔裂纹生成的抑制程度可以由模拟用厚膜浆印涂通孔的简单通孔实验方法来评价，它可预测通孔裂纹产生的真正频率。在实际操作中，带有通孔的基片的两面都印刷厚膜浆料，然后焙烧，在这

种情况下，裂纹容易形成在印刷膜与通孔内壁重叠的区域。因此，此简单的实验包括下列步骤：在基板上互相重叠地印涂浆料膜，然后观察在重叠的区域裂纹生成的情况，以预测通孔裂纹的产生。用下面的具体的方法。

1. 把透明胶带相隔约 1mm 互相平行地粘于氧化铝基体上；
2. 用刮刀把浆料印涂到间隙中；
3. 撕下胶带并在 120 ℃ 下干燥；
4. 约移动 0.5mm，在干燥的印制浆料上再次贴上胶带，然后类似地印涂；
5. 撕下胶带并在 120 ℃ 下干燥；
6. 在氮气中 600 ℃ 下焙烧，并
7. 检查焙烧部分出现的裂纹。

变化胶带数目可以控制浆料印制膜的厚度。

下面的评价基准用来检验通孔裂纹形成的抑制情况。

胶带数	胶带数	等级基准
1 无裂纹生成	2~ 无裂纹生成	1(好)
无裂纹生成	小裂纹	2
无裂纹生成	裂纹	3
无裂纹生成		4
无裂纹生成		5(差)

用下面的过程来测定焊剂可湿性：

1. 在氧化铝基板上筛印铜浆料。
2. 在 120 ℃ 干燥 10 分钟。
3. 在氮气中 600 ℃ 下焙烧。

4. 放一滴中等活泼的助熔剂 (α 金属公司, $\alpha 611$), 并在其上放一个 2mm 在 63Sn/27Pb 焊剂球。

5. 在 100~150 °C 的热板上预热所述的样品 1 分钟, 然后立即使它在 240 °C 的热板上软熔 15 秒钟。

6. 让样品冷却下来, 根据下面公式来计算焊剂球的铺展百分率:

铺展百分率 = (软熔后焊剂球的直径 - 软熔前焊剂球的直径 (这种情况下为 2mm)) / (软熔前焊剂球的直径) $\times 100\%$ 。

铺展百分率越大, 焊接可湿性越好。

SEM 观察是用下列方式来进行:

(1) 在氧化铝基板上筛涂铜浆料。

(2) 在 120 °C 干燥 10 分钟。

(3) 在氮气中 600 °C 下焙烧。

(4) 切开焙烧过的部分用 SEM 观察横截面。

表 1 概括了评价通孔裂纹生成抑制的试验结果, 表 2 示出了焊剂可湿性的结果, 表 3 示出了焙烧过铜膜的 SEM 观察结果。

表 1

混合颗粒结构对裂纹生成的影响

样品号	球形铜 颗粒粒径 (μm)	片状铜含量 (重量百分比)							片状铜颗粒 粒径 μm
		0	10	20	30	50	70	100	
1—3	0.2	3	1	1	—	—	—	—	1.7
4—9	1	5	5	—	3	1	1	1	1.7
10.11	1	—	—	—	—	1	—	1	3.9
12.13	1	—	—	—	—	1	—	1	2.3

14.16	5	1	1	1	—	—	—	—	1.7
-------	---	---	---	---	---	---	---	---	-----

表 1 中的数据表明当片状铜含量上升,产生的裂纹减少。

表 2

混合颗粒结构对焊剂可湿性的影响

样品号	球形铜 颗粒粒径 (μm)	片状铜含量 (重量百分比)							片状铜颗粒 粒径 μm
		0	10	20	30	50	70	100	
1—3	0.2	103	107	113	—	—	—	—	1.7
4—9	1	114	124	—	118	136	133	135	1.7
10.11	1	—	—	—	—	124	—	124	3.9
12.13	1	—	—	—	—	155	—	123	2.3
14.16	5	49	92	—	—	—	—	—	1.7

表 2 中的数据表明当片状铜的量增加时,焊剂可湿性也得到改进。

表 3

混合颗粒结构对 SEM 测得的膜密度的影响

样品号	球形铜 颗粒粒径 (μm)	片状铜含量 (重量百分比)							片状铜颗粒 粒径 μm
		0	10	20	30	50	70	100	
1—3	0.2	好	好	好	—	—	—	—	1.7
4—9	1	好	好	—	好	好	好	好	1.7

10.11	1	—	—	—	—	好	—	好	3.9
12.13	1	—	—	—	—	好	—	好	2.3
14.16	5	差	好	—	—	—	—	—	1.7

表3中数据表明，当片状铜量增加时，膜密度得到改进。另外表明，使用小的非片状颗粒或片状颗粒都可得到良好的膜密度。

这些结果表明，本发明实施例比现有技术单用非片状铜金属粉的参照例具有更好的烧结密度、焊剂可湿性和通孔裂纹抑制性。这种结果是由于片状铜即使在干燥时也有高密度，在焙烧和收缩时几乎没有密度变化。

在非片状铜颗粒和片状铜颗粒混合物中的非片状铜颗粒大小不同，产生的效果也明显不同。比较样品1、4和14或5、2和15可以看出，含小颗粒非片状铜粉的样品与含大颗粒的样品相比，其对裂纹生成的抑制作用要小，但对焊剂可湿性和密度有较好的影响。

片状铜颗粒重量百分率的增加也是对上述三个性能有明显的影响。一般含片状铜颗粒较多的样品对裂纹生成抑制较有利；但是，即使在含10%重量片状铜颗粒的组合物中，较好地选择样品中非片状铜颗粒的尺寸也会产生较好的结果。至于对焊剂可湿性，一般含较多量的片状铜颗粒较有利。只要片状铜颗粒的量至少为10%重量，所有样品都有良好的密度。

本发明的铜导电组合物具有基本与现有技术的铜导电组合物同样好的导电性。如上所述，本发明铜导体组合物在抑制孔裂纹生成、改进烧结密度和焊剂可湿性的同时，保持了铜导电组合物的高导电性等固有性能。