



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114276152 A

(43) 申请公布日 2022.04.05

(21) 申请号 202210075118.5

(22) 申请日 2022.01.22

(71) 申请人 中国振华集团云科电子有限公司
地址 550018 贵州省贵阳市乌当区新添大道北段268号附1号

(72) 发明人 尚勇 陈传庆 韩玉成 杨俊
张秀 敖来远 班秀峰 何创创

(74) 专利代理机构 贵阳中工知识产权代理事务所 52106

代理人 杨成刚

(51) Int. Cl.

C04B 35/632 (2006.01)

C04B 35/638 (2006.01)

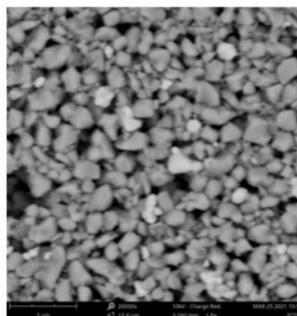
权利要求书3页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种低温共烧陶瓷材料流延用粘合剂及其制备方法

(57) 摘要

一种低温共烧陶瓷材料流延用粘合剂及其制备方法,属于电子元器件领域。所述粘合剂包括:甲基丙烯酸乙酯,丙烯酸甲酯,溶剂,增塑剂,改性剂;所述溶剂包括二甲苯、乙醇、异丙醇三者的混合溶剂;所述增塑剂包括邻苯二甲酸酯类和癸二酸二丁酯中的至少一种;所述改性剂包括分散剂、消泡剂中的至少一种。所述制备方法包括材料制备、逐步加料、分级高转速混合搅拌等步骤。解决了现有陶瓷流延成型技术中粘结剂的排胶温度过高,接近于很多玻璃的软化点,造成大量的碳残留在材料内部结构中,严重影响低温共烧陶瓷性能的问题。本发明技术方案广泛应用于电子陶瓷元件、高密度集成电路等产品的LTCC多层低温共烧陶瓷成型技术领域。



1. 一种低温共烧陶瓷材料流延用粘合剂,其特征在于,以质量份数计,所述粘合剂包括:甲基丙烯酸乙酯18份-40份,丙烯酸甲酯18份-40份,溶剂40份-70份,增塑剂6份-18份,改性剂1份-6份;

所述溶剂包括二甲苯、乙醇、异丙醇三者的混合溶剂;

所述增塑剂包括邻苯二甲酸酯类和癸二酸二丁酯中的至少一种;

所述改性剂包括分散剂、消泡剂中的至少一种。

2. 如权利要求1所述的一种低温共烧陶瓷材料流延用粘合剂的制备方法,其特征在于:

丙烯酸树脂20份,其中:甲基丙烯酸乙酯10份,丙烯酸甲酯10份;

所述溶剂70份,其中:无水乙醇50份,二甲苯15份,异丙醇5份;

所述增塑剂8份,其中:邻苯二甲酸丁基苄酯4份,癸二酸二丁酯4份;

所述改性剂2份,其中:分散剂1份,消泡剂1份。

3. 如权利要求1所述的一种低温共烧陶瓷材料流延用粘合剂的制备方法,其特征在于:

丙烯酸树脂25份,其中:甲基丙烯酸乙酯15份,丙烯酸甲酯10份;

所述溶剂60份,其中:无水乙醇40份,二甲苯10份,异丙醇10份;

所述增塑剂8份,其中:邻苯二甲酸丁基苄酯4份,癸二酸二丁酯4份;

所述改性剂2份,其中:分散剂1份,消泡剂1份。

4. 如权利要求1所述的一种低温共烧陶瓷材料流延用粘合剂的制备方法,其特征在于:

丙烯酸树脂30份,其中:甲基丙烯酸乙酯15份,丙烯酸甲酯15份;

所述溶剂70份,其中:无水乙醇50份,二甲苯5份,异丙醇15份;

所述增塑剂8份,其中:邻苯二甲酸丁基苄酯4份,癸二酸二丁酯4份;

所述改性剂2份,其中:分散剂1份,消泡剂1份。

5. 如权利要求1所述的一种低温共烧陶瓷材料流延用粘合剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 称取一定质量的溶剂加入搅拌容器中,混合搅拌10分钟~15分钟,转速为200rpm~800rpm;

(2) 按配比添加增塑剂以及改性剂,继续混合搅拌10分钟~15分钟,转速为200rpm~800rpm;

(3) 控制温度在50℃~85℃之间,搅拌转速控制在500rpm~1400rpm,按配比徐徐加入甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯;

(4) 待甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯添加完毕,调整转速至1000rpm~1400rpm,将搅拌容器密封混合搅拌;

(5) 密封继续搅拌3小时~5小时后停止搅拌,待搅拌容器冷却下来即可获得LTCC电子陶瓷粉体流延用粘合剂。

6. 如权利要求5所述的一种低温共烧陶瓷材料流延用粘合剂的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 材料准备:

丙烯酸树脂20份,其中:甲基丙烯酸乙酯10份,丙烯酸甲酯10份;

溶剂70份,其中:无水乙醇50份,二甲苯15份,异丙醇5份;

增塑剂8份,其中:邻苯二甲酸丁基苄酯4份,癸二酸二丁酯4份;

改性剂2份,其中:分散剂1份,消泡剂1份;

(2)称量50份无水乙醇、5份二甲苯和5份异丙醇的混合溶剂倒入搅拌罐中,混合搅拌15分钟,转速为600rpm;

(3)称量4份邻苯二甲酸丁基苄酯和4份癸二酸二丁酯的混合溶剂倒入步骤一的搅拌罐中,继续混合搅拌10分钟,转速为800rpm;

(4)控制温度在55℃,搅拌转速控制在800rpm,按配比徐徐加入甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯;

(5)待甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯添加完毕,调整转速至1100rpm,将搅拌容器密封混合搅拌;

(6)密封继续搅拌3小时后停止搅拌,待搅拌容器冷却下来即可获得电子陶瓷粉体流延用粘合剂。

7.如权利要求5所述的一种低温共烧陶瓷材料流延用粘合剂的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1)材料准备:

丙烯酸树脂25份,其中:甲基丙烯酸乙酯15份,丙烯酸甲酯10份;

溶剂60份,其中:无水乙醇40份,二甲苯10份,异丙醇10份;

增塑剂8份,其中:邻苯二甲酸丁基苄酯4份,癸二酸二丁酯4份;

改性剂2份,其中:分散剂1份,消泡剂1份;

(2)称量27.857份二甲苯、27.857份无水乙醇、4.634份二甲苯和4.634份异丙醇的混合溶剂倒入搅拌罐中,混合搅拌15分钟,转速为600rpm;

(3)称量4份邻苯二甲酸丁基苄酯和4份癸二酸二丁酯的混合溶剂倒入步骤一的搅拌罐中,继续混合搅拌10分钟,转速为800rpm;

(4)控制温度在65℃,搅拌转速控制在800rpm,按配比徐徐加入甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯;

(5)待甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯添加完毕,调整转速至1150rpm,将搅拌容器密封混合搅拌;

(6)密封继续搅拌4小时后停止搅拌,待搅拌容器冷却下来即可获得电子陶瓷粉体流延用粘合剂。

8.如权利要求5所述的一种低温共烧陶瓷材料流延用粘合剂的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1)材料准备:

丙烯酸树脂30份,其中:甲基丙烯酸乙酯15份,丙烯酸甲酯15份;

溶剂70份,其中:无水乙醇50份,二甲苯5份,异丙醇15份;

增塑剂8份,其中:邻苯二甲酸丁基苄酯4份,癸二酸二丁酯4份;

改性剂2份,其中:分散剂1份,消泡剂1份;

(2)称量25.714份二甲苯、25.714份无水乙醇、4.286份二甲苯和4.286份异丙醇的混合溶剂倒入搅拌罐中,混合搅拌15分钟,转速为600rpm;

(3)称量4份邻苯二甲酸丁基苄酯和4份癸二酸二丁酯的混合溶剂倒入步骤一的搅拌罐中,继续混合搅拌10分钟,转速为800rpm;

(4) 控制温度在75℃,搅拌转速控制在800rpm,按配比徐徐加入甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯;

(5) 待甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯添加完毕,调整转速至1200rpm,将搅拌容器密封混合搅拌;

(6) 密封继续搅拌5小时后停止搅拌,待搅拌容器冷却下来即可获得电子陶瓷粉体流延用粘合剂。

9. 如权利要求1所述的一种低温共烧陶瓷材料流延用粘合剂的溶解性及黏度测试方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 溶解性测试:将粘合剂倒入干净透明的500ML烧杯中进行目测观察,观察时间间隔为2天一次,总共观察15次,测试结果为澄清透明无沉淀;

(2) 黏度测试:使用brookfield粘度计对粘合剂进行黏度测试,转子转速为10rpm,测试黏度在4.5以上。

10. 如权利要求1所述的一种低温共烧陶瓷材料流延用粘合剂的成膜质量及其碳残留量测试方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 成膜质量测试:首先,透光观察膜片质量情况;其次,使用显微镜观察膜片质量情况;最后,使用扫描电镜分析,测试结果为陶瓷粉体分散性好,没有出现大气孔及粉体颗粒结团现象;

(2) 碳残留量测试:首先,在小坩埚中称取质量为m的粘结剂,再分别在350℃、400℃、430℃、450℃、480℃、500℃、550℃下进行烧结试验,烧结后去除坩埚后的质量为m',按排胶率 = $\frac{m-m'}{m}$ % 进行计算,测试结果为:450℃以上时,排胶率为99.99%。

一种低温共烧陶瓷材料流延用粘合剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电子元器件领域,进一步来说涉及LTCC陶瓷材料领域,具体来说,涉及低温共烧陶瓷材料流延用粘合剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着微电子技术、计算机、通讯技术等电子信息产业的高速发展,电子元器件的高集成、高速度、高密度、高可靠性和小型化要求越来越高。推动低温共烧陶瓷(Low Temperature Co-fired Ceramic,简称LTCC)材料及其技术的快速发展。多层低温共烧陶瓷成型技术中的流延成型工艺已成为电子陶瓷元件、高密度集成电路广泛应用的工艺技术路线。流延工艺中,通过在陶瓷粉体中加入粘合剂、溶剂等,经球磨、过滤后进行真空脱泡处理,获得具有一定黏度范围的流延浆料。浆料在一定压力下通过刮刀与涂有有机硅的PET膜带之间的缝隙而粘在膜带上,经过烘干后形成生坯带。众所周知,流延中成膜所用的粘合剂质量将直接影响成膜质量,从而直接影响电子元件的产品质量。在陶瓷的流延成型中广泛使用的粘结剂是聚乙烯醇缩丁醛,而该树脂的排胶温度大多在550℃左右,这个温度接近了很多玻璃的软化点,对于低温共烧陶瓷来说将会导致大量的碳残留在材料内部结构中,从而恶化性能。

[0003] 有鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是:解决现有陶瓷流延成型技术中粘结剂的排胶温度过高,接近于很多玻璃的软化点,造成大量的碳残留在材料内部结构中,严重影响低温共烧陶瓷性能的问题。

[0005] 本发明提供的发明构思是,以丙烯酸树脂为基体,通过选用两种不同的丙烯酸树脂,加入二甲苯、乙醇、异丙醇三者的混合溶剂,再添加增塑剂控制树脂的可塑性、韧性以及硬度,以及使用分散剂等改性助剂,在50~85℃水浴温度下对丙烯酸树脂搅拌溶解,从而制成具有一定固含量及黏度的粘合剂。丙烯酸树脂体系粘合剂具有较低的排胶温度,在450℃左右能充分排胶。

[0006] 为此,本发明提供一种低温共烧陶瓷材料流延用粘合剂。以质量份数计,所述粘合剂包括的组分如表1所示:

[0007] 表1粘合剂组分表

[0008]

组分名称	含量(质量份数)
------	----------

[0009]	甲基丙烯酸乙酯	18-40 份
	丙烯酸甲酯	18-40 份
	溶剂	40-70 份
	增塑剂	6-18 份
	改性剂	1-6 份

[0010] 所述溶剂包括二甲苯、乙醇、异丙醇三者的混合溶剂。

[0011] 所述增塑剂包括邻苯二甲酸酯类和癸二酸二丁酯中的至少一种。

[0012] 所述改性剂包括分散剂、消泡剂中的至少一种。

[0013] 所述一种低温共烧陶瓷材料流延用粘合剂的制备方法,包括如下步骤:

[0014] (1) 称取一定质量的溶剂加入搅拌容器中,混合搅拌10分钟~15分钟,转速为200rpm~800rpm;

[0015] (2) 按配比添加增塑剂以及改性剂,继续混合搅拌10分钟~15分钟,转速为200rpm~800rpm;

[0016] (3) 控制温度在50℃~85℃之间,搅拌转速控制在500rpm~1400rpm,按配比徐徐加入甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯;

[0017] (4) 待甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯添加完毕,调整转速至1000rpm~1400rpm,将搅拌容器密封混合搅拌;

[0018] (5) 密封继续搅拌3小时~5小时后停止搅拌,待搅拌容器冷却下来即可获得LTCC电子陶瓷粉体流延用粘合剂。

[0019] 所述的一种低温共烧陶瓷材料流延用粘合剂(LTCC电子陶瓷粉体流延用粘合剂),排胶温度低,适用性强,成膜质量好,能应用于不同LTCC陶瓷粉体及配方在不同膜片厚度下的流延生产,在450℃时粘合剂组分完全能够排尽,有助于提高低温共烧陶瓷的材料性能。

[0020] 本发明技术方案广泛应用于电子陶瓷元件、高密度集成电路等产品的LTCC多层低温共烧陶瓷成型技术领域。

附图说明

[0021] 图1为实施例1成膜质量的扫描电镜示意图。

[0022] 图2为实施例2成膜质量的扫描电镜示意图。

[0023] 图3为实施例3成膜质量的扫描电镜示意图。

具体实施方式

[0024] 本专利提供以下三个实施例,其配方见表2。

[0025] 表2粘合剂实施例配方表

组分		实施例 1	实施例 2	实施例 3
丙烯酸树脂	甲基丙烯酸乙酯	10 份	15 份	15 份
	丙烯酸甲酯	10 份	10 份	15 份
[0026] 溶剂	无水乙醇	50 份	40 份	50 份
	二甲苯	15 份	10 份	5 份
	异丙醇	5 份	10 份	15 份
增塑剂	邻苯二甲酸丁基苄酯	4 份	4 份	4 份
	癸二酸二丁酯	4 份	4 份	4 份
改性剂	分散剂	1 份	1 份	1 份
	消泡剂	1 份	1 份	1 份

[0027] 实施例1:

[0028] 一种粘合剂,其组分如表2所示包括甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯20份、溶剂70份、增塑剂8份、改性剂2份。该实施例的制备方法如下:

[0029] (1) 称量50份无水乙醇、5份二甲苯和5份异丙醇的混合溶剂倒入搅拌罐中,混合搅拌15分钟,转速为600rpm;

[0030] (2) 称量4份邻苯二甲酸丁基苄酯和4份癸二酸二丁酯的混合溶剂倒入步骤一的搅拌罐中,继续混合搅拌10分钟,转速为800rpm;

[0031] (3) 控制温度在55℃,搅拌转速控制在800rpm,按配比徐徐加入甲基丙烯酸和丙烯酸甲酯;

[0032] (4) 待甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯添加完毕,调整转速至1100rpm,将搅拌容器密封混合搅拌;

[0033] (5) 密封继续搅拌3小时后停止搅拌,待搅拌容器冷却下来即可获得电子陶瓷粉体流延用粘合剂。

[0034] 实施例2:

[0035] 一种粘合剂,其组分如表2所示包括甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯25份、溶剂60份、增塑剂8份、改性剂2份。该实施例的制备方法如下:

[0036] (1) 称量27.857份二甲苯、27.857份无水乙醇、4.634份二甲苯和4.634份异丙醇的混合溶剂倒入搅拌罐中,混合搅拌15分钟,转速为600rpm;

[0037] (2) 称量4份邻苯二甲酸丁基苄酯和4份癸二酸二丁酯的混合溶剂倒入步骤一的搅拌罐中,继续混合搅拌10分钟,转速为800rpm;

[0038] (3) 控制温度在65℃,搅拌转速控制在800rpm,按配比徐徐加入甲基丙烯酸和丙烯酸甲酯;

[0039] (4) 待甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯添加完毕,调整转速至1150rpm,将搅拌容器密封混合搅拌;

[0040] (5) 密封继续搅拌4小时后停止搅拌,待搅拌容器冷却下来即可获得电子陶瓷粉体流延用粘合剂。

[0041] 实施例3:

[0042] 一种粘合剂,其组分如表2所示包括甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯30份、溶剂70份、增塑剂8份、改性剂2份。该实施例的制备方法如下:

[0043] (1) 称量25.714份二甲苯、25.714份无水乙醇、4.286份二甲苯和4.286份异丙醇的

混合溶剂倒入搅拌罐中,混合搅拌15分钟,转速为600rpm;

[0044] (2)称量4份邻苯二甲酸丁基苄酯和4份癸二酸二丁酯的混合溶剂倒入步骤一的搅拌罐中,继续混合搅拌10分钟,转速为800rpm;

[0045] (3)控制温度在75℃,搅拌转速控制在800rpm,按配比徐徐加入甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯;

[0046] (4)待甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯添加完毕,调整转速至1200rpm,将搅拌容器密封混合搅拌;

[0047] (5)密封继续搅拌5小时后停止搅拌,待搅拌容器冷却下来即可获得电子陶瓷粉体流延用粘合剂。

[0048] 本发明对实施例的粘合剂的溶解性、黏度进行测试,其测试方法如下:

[0049] 首先,将粘合剂倒入干净透明的500ML烧杯中进行目测观察,观察时间间隔为2天一次,总共观察15次。

[0050] 其次,使用brookfield粘度计对粘合剂进行黏度测试,转子转速为10rpm。其测试及计算结果如表3所示:

[0051] 表3粘合剂特性测试

检测项目	实施例1	实施例2	实施例3
溶解性	澄清透明无沉淀	澄清透明无沉淀	澄清透明无沉淀
黏度(kcps)	4.5	4.7	5.1

[0053] 本发明将实施例中的粘合剂应用于低温共烧陶瓷流延成型工艺,对成膜质量及其碳残留量进行了检测,其测试方式如下:

[0054] 对于成膜质量的检测:首先,透光观察膜片质量情况;其次,使用显微镜观察膜片质量情况;最后,使用扫描电镜分析。

[0055] 实施例1的成膜质量扫描电镜图如图1所示,成膜质量好,没有出现大气孔及粘结剂结团现象。

[0056] 实施例2的成膜质量扫描电镜图如图2所示,成膜质量好,可以观察到致密的微观结构。

[0057] 实施例3的成膜质量扫描电镜图如图3所示,成膜质量好,陶瓷粉体分散性好,没有出现大气孔及粉体颗粒结团现象。

[0058] 对于碳残留量的检测:通过烧结试验进行。首先,分别在小坩埚中称取质量为m的粘结剂,分别在350℃、400℃、430℃、450℃、480℃、500℃、550℃进行烧结试验,烧结后去除坩埚后的质量为m'。计算公式为:

$$[0059] \quad \text{排胶率} = \frac{m - m'}{m} \%。$$

[0060] 以上实施例中的排胶率测试及计算结果如表4所示:

[0061] 表4粘合剂的排胶率测试

排胶温度	排胶率 (%)		
	实施例 1	实施例 2	实施例 3
350℃	85.71	87.52	86.24
400℃	93.12	95.44	94.24
[0062] 430℃	98.60	99.87	99.42
450℃	99.99	99.99	99.99
480℃	99.99	99.99	99.99
500℃	99.99	99.99	99.99
550℃	99.99	99.99	99.99

[0063] 综上所述,本发明解决了现有陶瓷流延成型技术中粘结剂的排胶温度过高,接近于很多玻璃的软化点,造成大量的碳残留在材料内部结构中,严重影响低温共烧陶瓷性能的问题。所述丙烯酸树脂体系粘合剂具有较低的排胶温度,在450℃左右能充分排胶,成膜质量好,陶瓷粉体分散性好,没有出现大气孔及粉体颗粒结团现象。。

[0064] 最后应说明的是:上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,本发明包括但不限于以上实施例,这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。凡符合本发明要求的实施方案均属于本发明的保护范围。

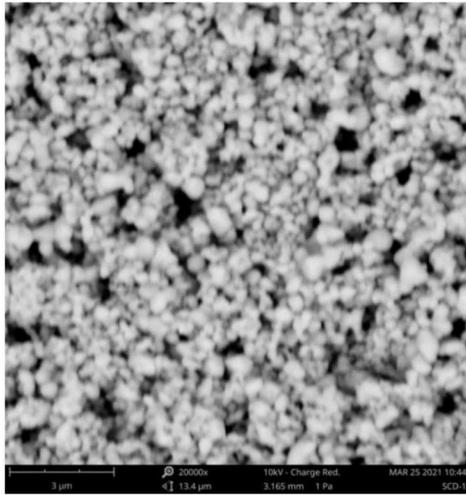


图1

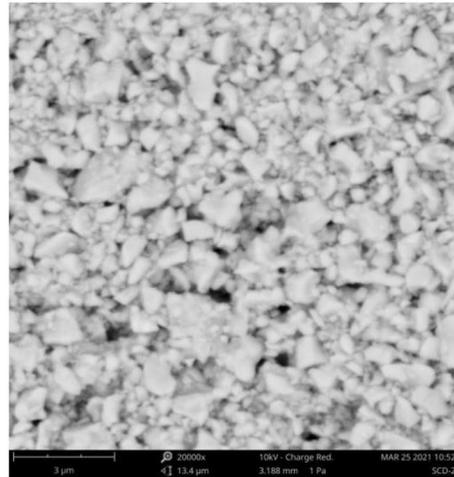


图2

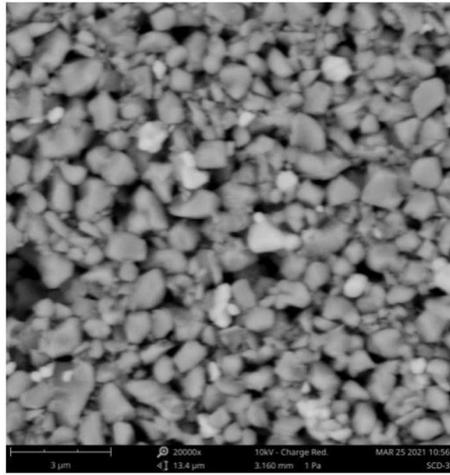


图3