

金铂钯合金粉末的特性对低温共烧电子浆料性能的影响

金勿毁, 陈立桥*, 李世鸿, 吕 刚, 李俊鹏, 罗 慧
(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 以金铂钯粉末作为导电相的电子浆料由于其优异的可焊性、耐焊性与可靠性, 成为低温共烧工艺配套用关键电子浆料之一。采用 2 种不同特性的金铂钯合金粉末调制出相应的浆料, 比较研究了 2 种浆料与 Ferro A6 生瓷料带实施共烧后的匹配性、电学性能、可焊性与耐焊性、附着力等性能。结果表明, 高密度、亚微米级球形粉制备的浆料具有更好的综合性能。

关键词: 金属材料; 金铂钯; 合金粉; 电子浆料; 低温共烧陶瓷

中图分类号: TG146.3, TM241 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)01-0001-05

The Influence of AuPtPd Alloy Powder Properties on Electronic Paste for LTCC

JIN Wuhui, CHEN Liqiao*, LI Shihong, LV Gang, LI Junpeng, LUO Hui
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metal, Kunming 650106, China)

Abstract: Due to its excellent solderability, soldering resistance and high-reliability, the paste composed of trimetallic AuPtPd alloy powders is one of the key electronic pastes to apply for low temperature co-fired ceramic technology. Two different characteristics of AuPtPd alloy powders were used to prepare two electronic pastes, and matching ability of the pastes with Ferro A6 tape, and electrical properties and properties of solder resistance and adhesion strength of the pastes were studied. The experimental results show that the pastes made of submicron spherical powders with high density have better properties.

Key words: metal materials; Au-Pt-Pd; alloy powder; electric paste; low temperature co-fired ceramic

近年来, 随着航空航天、通讯技术以及人工智能技术的飞速发展, 对电子元器件的多功能、高可靠、高集成方面的要求日益加强。采用低温共烧陶瓷工艺(Low Temperature Co-fired Ceramic, LTCC)制作的基板具有可实现 IC 芯片封装、内埋置无源元件及高密度电路组装的功能, 成为目前很多电子产品的重要制造技术, 如各种制式的手机、蓝牙模块、汽车电子、无线局域网络、地面数字广播、全球定位系统接收器组件、数字信号处理器和记忆体等及其他电源供应组件甚至是数位电路组件基板等^[1]。

国外一些大公司很早就开始 LTCC 基板材料与配套浆料的研究, 并实现了产业化^[2-5]。国内一些研究小组近年来也开始关注 LTCC 相关材料与工艺技

术^[6-9]。昆明贵研铂业股份有限公司在“十·五”和“十一·五”期间, 进行了相关配套浆料的预研。“十二·五”以来, 随着 LTCC 技术的进步与市场需求的扩大, 贵研铂业加强了此系列浆料的开发力度, 开展了全系列 LTCC 配套用贵金属电子浆料研究, 取得了一定的进展^[10]。

金铂钯浆料以其优良的可焊性、焊接性与可靠性等优点, 在 LTCC 中作为可焊接浆料。金铂钯浆料制备过程中, 金铂钯粉末可以采用混合粉、共沉淀粉与合金粉 3 种形式的粉末, 由于合金粉中金、铂、钯几乎是原子级均匀地分布, 实践证明通常具有更好的性能。

本文采用液相还原法制备了 2 种不同特性的单

收稿日期: 2014-07-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(51261008)、国家科研院所技术开发研究专项(2014EG115007)、昆明市科技局高新技术研究与开发项目(2013-02-02-A-G-02-3040)。

第一作者: 金勿毁, 女, 工程师, 研究方向: 贵金属电子浆料研究。E-mail: 740503608@qq.com

*通讯作者: 陈立桥, 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 超细粉体与印刷电子材料研究。E-mail: chenlq118@126.com

分散金铂钯合金粉, 并通过采用相同的浆料配方, 比较了它们作为焊接浆料与生瓷料的烧结匹配性、可焊性、耐焊性、附着力以及电学性能, 发现采用高致密的球形合金粉具有更好的综合性能。

1 实验

1.1 浆料用原料的准备

导电功能相金铂钯粉末通过对 HAuCl_4 、 H_2PtCl_6 、 H_2PdCl_4 三种混合液的共还原法获得; 玻璃粘结相采用 Ca-B-Si 体系的玻璃, 以 CaCO_3 、 H_3BO_3 、 SiO_2 为原料在 1450°C 熔融、水淬、球磨到 400 目以下备用; 有机载体采用松油醇为溶剂、乙基纤维素为粘结剂, 辅以其表面活性剂, 调配各试剂比例, 溶解, 获得要求的粘度。

1.2 浆料的制备

将上述制备的金铂钯粉末、玻璃粉、有机载体按质量比 76:4:20 的比例配制混合, 用三辊轧机轧制成均匀的浆料, 然后在自动印刷机上将浆料印刷在 Ferro A6 生瓷膜片上, 采用 Ferro 公司推荐的工艺条件进行等静压叠层压片、共烧, 用作后续各种结构与性能的测试。

1.3 浆料的测试分析

金铂钯粉末的物相结构采用粉末 X 射线衍射仪测定; 粉末的松装密度、振实密度分别按照 GB/T21354-2008、GB/T1479.1-2011 进行测定; 粒度分布通过激光粒度分析仪测定; 金铂钯粉末与烧结后电极层的表面微结构用扫描电镜表征; 浆料的方阻、可焊性、耐焊性及其与基底瓷料的附着力根据 GB/T17473-2008 厚膜微电子技术用贵金属浆料测试方法进行测量。

2 结果与讨论

2.1 金铂钯粉末的结构与形貌

通过实验过程中反应条件的控制, 制备出 2 种不同形态的金铂钯复合粉, 即样品 1[#]、样品 2[#], 2 种粉末的结构与形貌如图 1 所示。

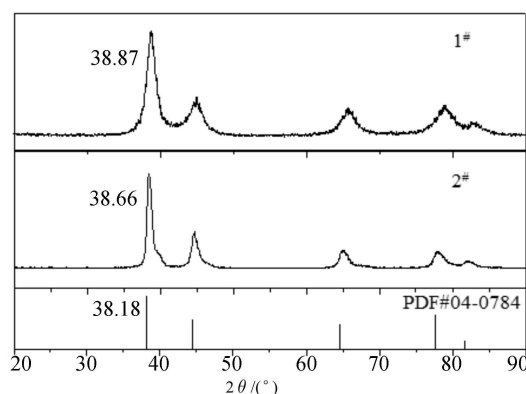


图 1 两种金铂钯粉末的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the two AuPtPd powders

从图 1 粉末的 XRD 图可以看出, 2 种粉末的衍射峰峰形均与立方相金单质的标准峰 (JCPDS No. 04-0784) 相似, 但峰位略向高角度偏移, 而没有单质金、铂或钯的峰位与之完全对应, 说明此条件下的产物为金铂钯的合金。然而样品 1[#] 的峰形较宽, 说明样品 1[#] 的晶粒度较小。从样品的扫描电镜图像 (图 2) 可以看出, 样品 1[#] 金铂钯粉的粒径为 40 nm 左右, 样品 2[#] 的粒径在 700 nm 左右, 球形, 分散性好。2 种粉末的具体性能参数如表 1 所示, 粒度分析结果与形貌观察相符, 样品 2[#] 的松装与振实密度明显大于样品 1[#] 粉末。

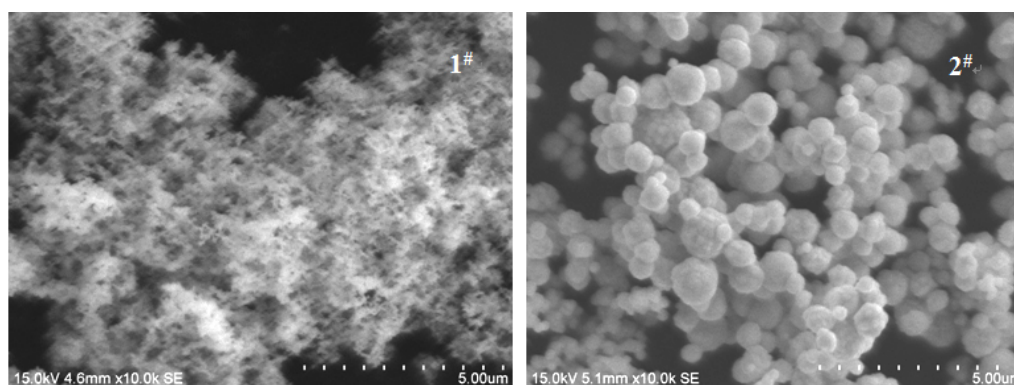


图 2 两种金铂钯粉末(1[#]、2[#])的 SEM 图像

Fig.2 SEM images of the two AuPtPd powders (1[#] and 2[#])

表 1 两种金铂钯粉末的性能参数

Tab.1 The property parameters of the two AuPtPd powders							
样 品	松装密度 /(g/mL)	振实密度 /(g/mL)	比表面积 /(m ² /g)	烧损 /%	粒径分布/μm		
					D10	D50	D90
1 [#]	0.75	1.73	2.6	0.6	0.3	0.8	1.3
2 [#]	2.21	3.83	1.2	0.8	1.0	1.5	4.0

2.2 共烧匹配性及膜层的表面形貌

作为共烧工艺使用的电子浆料，与生料带的烧

结收缩匹配性是其最基本的性能^[11]。通过考察 2 种浆料与 Ferro A6 生料带的共烧匹配性，发现 1[#]样品浆料与生料带收缩明显不一致，烧结后基板翘曲严重。从烧结后样品表面的 SEM 观测发现，1[#]样品的表面出现大量裂痕，粗糙度约为 1.2 μm，而 2[#]样品不仅与生料带共烧匹配性好，表面也致密光滑，粗糙度仅为 0.54 μm，说明致密的球形粉具有更好的流平性并能形成高致密度的导电膜层。

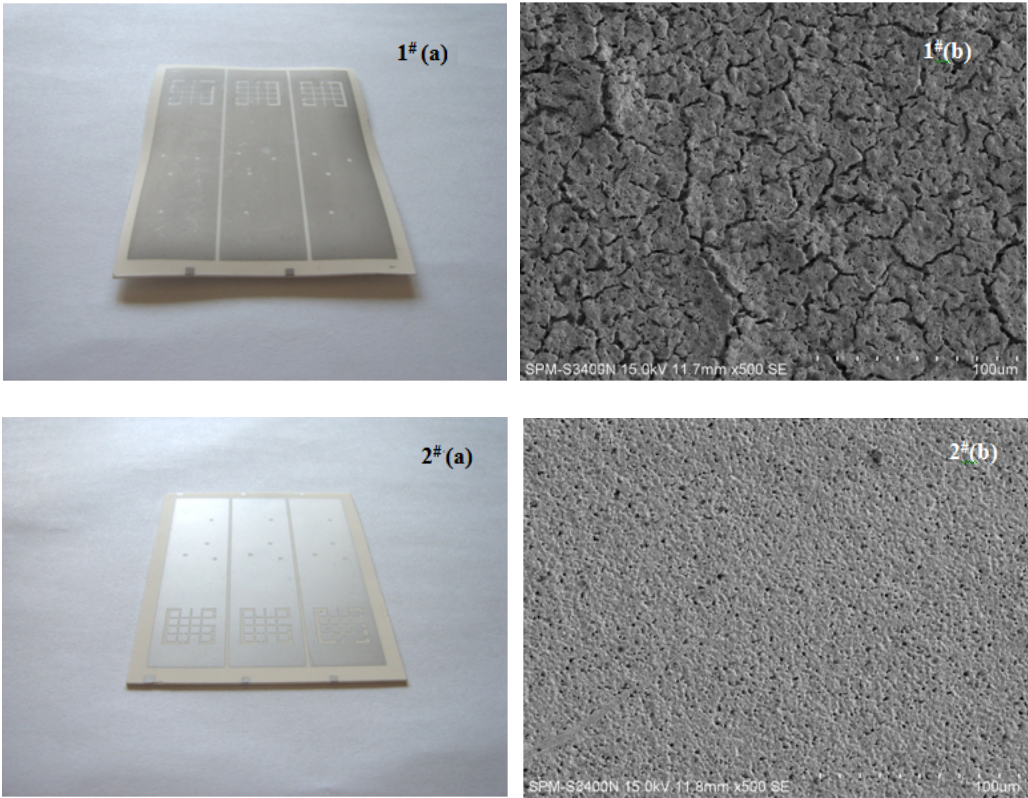


图 3 1[#]、2[#]样品浆料与生瓷膜的共烧匹配性照片(a)及其表面状态的 SEM 图(b)
Fig.3 Matching pictures of sample 1[#], 2[#] tapes after co-firing (a) and SEM image of the surface (b)

2.3 金铂钯浆料的电学性能

2 种浆料烧结后的电学性能对比如表 2 所示。1[#]样品的平均方阻为 46.98 mΩ/□，2[#]样品的平均方阻为 16.74 mΩ/□，2[#]样品浆料的方阻大约只有 1[#]样品浆料的三分之一，电学性能明显优于 1[#]样品浆料。通过图 3 对 2 种浆料表面电镜观察结果可知，由于 1[#]样品浆料流平性差，烧结后膜层开裂严重，电极不连续，从而使得膜层电阻较大。因此，金属粉末的特性对导电膜层的结构起着关键的作用，较高振实密度的金属粉末有利于形成较高致密的电极膜层，从而电极膜层电阻小。

表 2 两种浆料的表面方阻测试结果

Tab.2 The sheet resistance of the two AuPtPd pastes		
型号	方阻/(mΩ/□)	
	测试值	平均值
样品 1 [#]	47.9, 48.6, 46.5 46.8, 45.1	46.98
样品 2 [#]	17.4, 17.2, 15.9, 16.3, 16.9	16.74

2.4 金铂钯浆料的可焊性、耐焊性

金铂钯浆料在 LTCC 中主要用作焊区浆料，因此浆料的可焊性与耐焊性是其中最关键的性能要求之一。对比了 2 种浆料在锡银铜焊料中的可焊性与

耐焊性, 结果如图 4 所示。

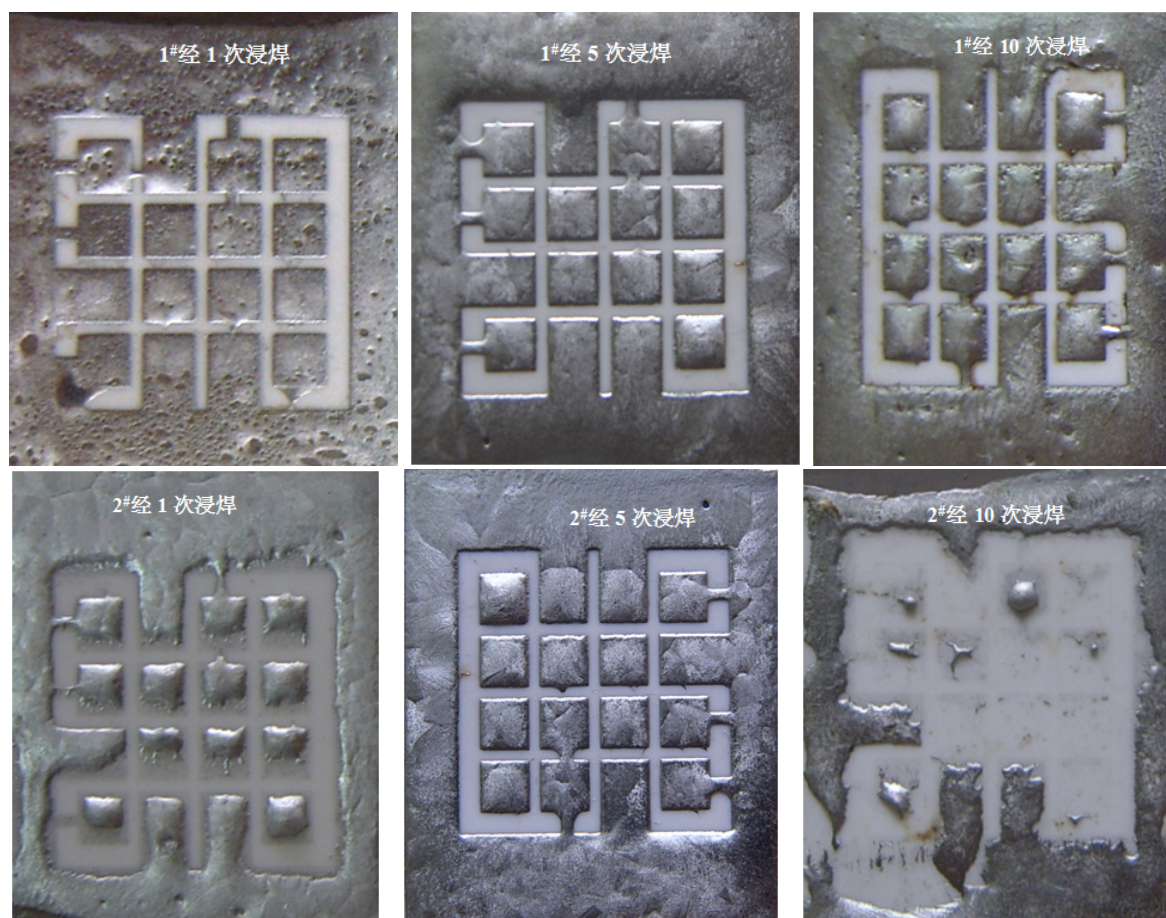


图 4 两种金铂钯浆料的可焊性与耐焊性图片

Fig.4 The solderability and soldering resistance of the two AuPtPd pastes

由图 4 可以看出, 采用纳米合金粉的 1[#]样品浆料在第一次浸焊后表面有较多的凹孔, 凸凹不平, 焊料在电极层表面较薄, 可焊性不好, 而 2[#]样品浆料在第一次浸焊后表面较平整, 焊锡层饱满厚实, 说明 2[#]样品浆料的可焊性比 1[#]浆料好。在浸焊 5 次后, 1[#]样品浆料表面凹孔减少, 焊锡层更厚, 而 2[#]样品浆料此时的焊锡面积开始减少, 部分已被焊料侵蚀。在浸焊 10 次后, 1[#]样品浆料焊锡层开始减小变薄, 而 2[#]样品浆料此时的焊锡层大部分已被侵蚀。因此 1[#]样品浆料的耐焊性比 2[#]样品浆料好。一般来说, 膜层的致密性越好, 耐焊性也相应越好, 这里 2[#]样品浆料的耐焊性反而较差, 可能是由于电极膜层对焊料液的浸润好, 因而更容易被焊料快速侵蚀。1[#]样品浆料由于表面粗糙, 活性高, 浸润性差, 从而可焊性差、耐焊性好。

2.5 浆料的附着力

研究了 2 种浆料与生料带共烧后的附着力, 测

试结果如表 3 所示。

表 3 两种浆料与瓷料的附着力测试结果

Tab.3 The adhesion strength of the two AuPtPd pastes

样品	附着力/N	
	测定值	平均值
1 [#]	32, 26, 29, 27, 30	28.8
2 [#]	30, 23, 32, 19, 24	25.6

1[#]样品浆料的 5 次平均附着力为 28.8 N, 而 2[#]样品浆料的平均附着力为 25.6 N, 略小于 1[#]样品浆料, 可能由于样品 1[#]浆料的金铂钯粉末粒度小, 烧结活性高, 增强了与基底的结合强度, 附着力大。但 2 种浆料附着强度相差不大且均满足应用要求, 说明 2 种粉末对附着力的影响差别不大, 浆料烧结后对基底的附着强度主要取决于浆料中玻璃的配方与含量。

3 结论

通过本文对 2 种不同特性的金铂钯合金粉末调制成浆料用于 LTCC 的实验结果可以看出, 贵金属粉体的特性对浆料的性能影响非常大。采用高密度的球形粉制备的浆料能与生料带匹配共烧, 形成致密、光滑的电极膜层, 膜层电阻小、可焊性好, 但耐焊性稍差。疏松的纳米级合金粉由于较高的比表面积与较小的密度, 容易产生膜层开裂, 导致膜层电阻较大, 但由于粒度小, 烧结活性高, 增强了与基底结合, 附着强度较好。

参考文献:

- [1] 童志义. 低温共烧陶瓷技术现状与趋势[J]. 电子工业专用设备, 2008, 37(11): 1-9.
Tong Z. The technique status and trend of LTCC[J]. Equipment for Electronic Products Manufacturing, 2008, 37(11): 1-9.
- [2] Sim S H, Kang C Y, Choi J W, et al. A compact lumped-element lowpass filter using low temperature cofired ceramic technology[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(14): 2717-2720.
- [3] Rautioaho R, Nousiainen O, Saven T, et al. Thermal fatigue and metallurgical reactions in solder joints of LTCC modules[J]. Microelectronics Reliability, 2000, 40(8): 1527-1532.
- [4] Chang C R, Jean J H. Crystallization kinetics and mechanism of low dielectric low temperature cofirable $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(7): 1725-1732.
- [5] Jantunen H, Kangasvieri T, Vahakangas J, et al. Design aspects of microwave components with LTCC technique[J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23(14): 2541-2548.
- [6] 李冉, 傅仁利, 何洪, 等. 低温共烧陶瓷技术(LTCC)与低介电常数微波介质陶瓷[J]. 材料导报, 2010, 24(5): 40-44.
- [7] 王志勤, 张孔. LTCC 互连基板金属化孔工艺研究[J]. 电子与封装, 2014(2): 35-38.
Wang Z, Zhang K. The research of THT metallization technical on LTCC substrate[J]. Electronics & Packaging, 2014(2): 35-38.
- [8] 杨明亮, 谭秋林, 熊继军, 等. 基于低温共烧陶瓷的无线无源传感器设计[J]. 传感器与微系统, 2014, 33(5): 69-72.
Yang M, Tan Q, Xiong J, et al. Design of wireless passive sensor based on LTCC[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2014, 33(5): 69-72.
- [9] 黄昆, 万明, 耿胜董, 等. 一种无通孔 LTCC 带通滤波器的设计与实现[J]. 电子元件与材料, 2014, 33(8): 86-88.
Huang K, Wan M, Geng S, et al. Design and manufacture of a LTCC band-pass filter without through-hole[J]. Electronic Components and Materials, 2014, 33(8): 86-88.
- [10] 罗慧, 李世鸿, 刘继松, 等. 化学法制备超细玻璃粉及其在 LTCC 用厚膜电阻浆料中的应用[J]. 贵金属, 2014, 35(3): 24-28.
Luo H, Li S, Liu J, et al. Preparation of fine glass powders by chemical reaction and their application in thick film resistor paste suitable for LTCC technology[J]. Precious Metals, 2014, 35(3): 24-28.
- [11] 刘欢, 甘卫平, 张金玲, 等. 低温共烧陶瓷内电极用导电银浆烧结匹配性能[J]. 电子元件与材料, 2010, 29(11): 19-23.
Liu H, Gan W, Zhang J, et al. Matching properties of conductive silver paste for LTCC inner electrode[J]. Electronic Components and Materials, 2010, 29(11): 19-23.