

低温共烧用可焊浆料用银钯合金粉特性研究

晏廷懂, 陈国华, 孙俐维, 梁诗宇, 樊明娜, 刘念, 马晓娅, 吕刚*
(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: 银钯合金粉末制备的电子浆料以其优异的导电、抗银离子迁移、可焊耐焊性, 成为低温共烧陶瓷工艺(LTCC)配套用关键电子浆料之一。比较研究两种不同特性的银钯合金粉制备的浆料与 Ferro A6 生瓷带共烧后的匹配性、电学性能、附着力、可焊性与耐焊性等性能。高振实、大粒径的银钯合金粉制备的浆料与 Ferro A6 生瓷带共烧平整, 电极膜层平整光滑, 各项性能表现出优异。粒径较小的银钯合金粉, 与瓷料烧结收缩率不匹配, 基板翘曲严重, 膜层起皱, 导电性及可焊耐焊性相对较差。

关键词: 金属材料; 电子浆料; 低温共烧陶瓷; 性能; 银钯合金粉

中图分类号: TG146.3, TM241 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)04-0053-06

Research on Characteristics of Ag-Pd Alloy Powder for LTCC Solderable Paste

YAN Tingdong, CHEN Guohua, SUN Liwei, LIANG Shiyu, FAN Mingna, LIU Nian, MA Xiaoya, LÜ Gang*
(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 conductivity, resistance of silver migration, solderability, and soldering resistance, the paste composed of Ag-Pd alloy powder is one of the key electronic pastes for low temperature co-fired ceramic technology (LTCC). The sintering matching, electrical properties, adhesion strength, solderability and solder resistance of the pastes prepared by two Ag-Pd alloy powders co-fired with Ferro A6 green tape had been studied. For the paste prepared by the Ag-Pd powder with high tapping density and large particle size, the co-fired electrode film is smooth, and its performance is excellent. However, the Ag-Pd paste with smaller particle size does not match the sintering shrinkage of Ferro A6. The substrate warpage is severe, and the electrode film is wrinkled. Its electrical conductivity and solderability are relatively poor.

Key words: metal materials; electrical paste; LTCC; property; Ag-Pd alloy powder

低温共烧(Low temperature co-fired ceramic, LTCC)由于其高稳定性、高密度布线、可嵌入无源元件、优良高频特性和散热设计被广泛用于无线通信设备、汽车电子、数字信号处理器等^[1-3]。国外公司针对 LTCC 瓷带与配套浆料研制及产业化做了大量研究^[4-6]。近年来国内 LTCC 模块制造产业兴起, 国内各研究机构做了大量详细的研究, 但国内瓷料

和配套浆料制造水平仍处于刚刚起步阶段, 产业规模较小, 致使成本居高不下^[7-10], 所需高端原料仍被国外巨头垄断, 严重制约国产 LTCC 行业发展。

银钯浆料以其优良的导电性、抗银离子迁移性、可焊耐焊性与可靠性等优点, 作为导体电极浆料和可焊接浆料广泛用于 LTCC 工艺^[11-12]。银钯粉末可以采用混合粉、共沉淀粉与合金粉 3 种方式制备,

收稿日期: 2018-03-07

基金项目: 云南省青年基金(2017FD214); 云南省科技强省计划(2016020201)。

第一作者: 晏廷懂, 男, 助理工程师, 研究方向: 电子浆料银粉。E-mail: 26331994@qq.com

*通讯作者: 吕刚, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属粉体与电子浆料。E-mail: 13648890027@163.com

合金粉中各组分几乎是原子级均匀的分布, 实践表明通常具有更好的综合性能^[13-16]。

电子浆料中, 粉末的形貌、粒径、比表面积、密度等特性对浆料的性能有重要影响。本文采用液相还原法制备不同特性的单分散银钯合金粉, 以相同的浆料配方比较它们作为焊区浆料与生瓷带的烧结匹配性、可焊耐焊性、附着力以及电学性能, 研究粉末特性对其制备银钯合金浆料性能的影响。

1 实验

1.1 浆料用原料的准备

银钯粉末通过对 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 AgNO_3 混合液还原制备获得^[17]。玻璃粉采用 Ca-B-Si 体系的玻璃, 以相应氧化物混合物 1450℃ 熔融、水淬、球磨、过 500 目丝网获得, 其软化温度为 $680 \pm 5^\circ\text{C}$ 。有机载体采用丁基卡必醇为溶剂、乙基纤维素为粘结剂, 辅以其它表面活性剂, 调配各试剂比例溶解制取。

1.2 浆料和测试基板的制备

将银钯粉末、玻璃粉、有机载体按质量比 73:2:25 的比例配制混合, 用三辊轧机轧制成均匀浆料, 细度 $< 5 \mu\text{m}$ 。

将浆料印刷在 Ferro A6 生瓷膜片上, 采用推荐的工艺条件进行叠层、压片、共烧, 然后进行各性能的测试。烧结匹配性测试采用浆料图形 ($8 \times 8 \text{ cm}$)

居中印刷在瓷料 ($10 \times 10 \text{ cm}$) 表面, 6 层生瓷带叠层、压片、烧结, 使用塞规测试共烧后基板 4 个角的翘曲程度。金属膜与瓷料基底附着力测试使用铅锡焊料手工焊接铜丝于浆料焊盘 ($2 \times 2 \text{ mm}$) 上, 在拉力测试机上测试铜丝与基板的垂直拉力, 测试 20 个焊区, 计算平均拉力。耐焊性测试采用将浆料焊盘 ($1 \times 1 \text{ cm}$) 垂直浸入 Sn-40Pb 焊料 (温度 230°C) 中, 90 s 后取出, 计算膜层损失面积比。

1.3 浆料的测试分析

银钯粉末的物相结构采用粉末 X 射线衍射仪 (Bruker D8X 型 XRD) 测定。粉末的松装密度和振实密度按照国家标准^[18-19]进行测定。粒度分布通过激光粒度分析仪 (Malvern Mastersizer 3000E) 测定。银钯粉末与烧结后电极层的表面微结构采用扫描电镜 (Hightech S-3400N) 表征; 浆料的方阻、与基底瓷料的附着力及可焊性、耐焊性测试根据微电子技术用贵金属浆料测试方法^[20]测定。

2 结果与讨论

2.1 银钯粉末的表征

通过控制反应条件制备出 2 种银钯合金粉, 即样品 1[#] 和 2[#]。2 个样品的粉末性能测定参数列于表 1, 形貌和衍射图谱如图 1 和图 2 所示。

表 1 两种银钯粉末的性能参数

Tab.1 The features of the two Ag-Pd powders

No.	密度/(g/cm ³)		比表面积/ (m ² /g)	烧损*/ %	粒径/ μm		
	松装	振实			D_{10}	D_{50}	D_{90}
1 [#]	1.45	2.40	3.2	0.12	0.03	0.08	1.93
2 [#]	2.65	3.90	1.8	0.13	0.10	1.12	2.24

*注: 538°C 0.5 h in H_2 。

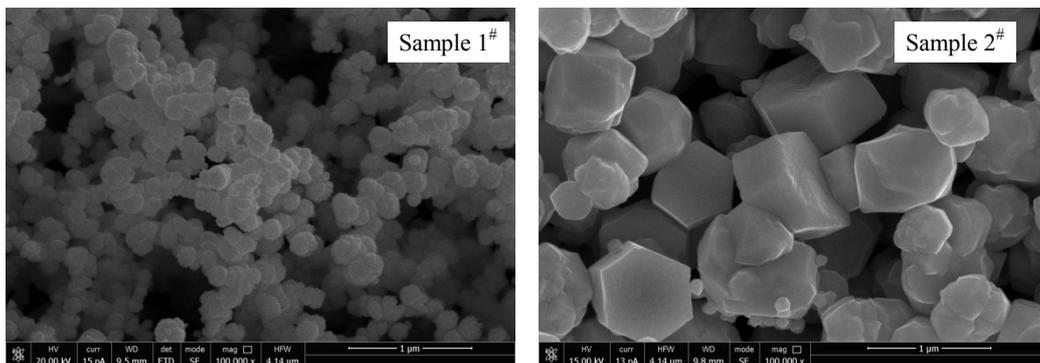


图 1 两种银钯粉末的 SEM 图像 Fig.1 The SEM images of the two Ag-Pd powders

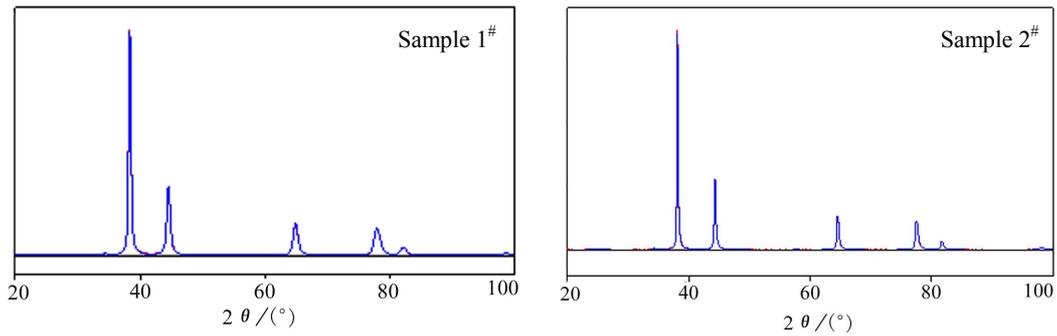


图 2 两种银钯粉末物相结构的 XRD 图谱 Fig.2 The XRD patterns of the two Ag-Pd powders

由粉体形貌的 SEM 表征图像(图 1)可以看出, 样品 1#的银钯粉为 200 nm 左右, 球形, 分散性好; 样品 2#的粒径大小在 800 nm 左右, 类球形, 分散性好。从 2 种粉末的 XRD 图谱(图 2)可以看出, 衍射图的峰形均与银单质的标准峰(JCPDS No. 01-071-3762)相似, 但峰位略向高角度偏移, 而没有单质银或钯的峰位与之完全对应, 说明此条件下的产物为银钯的合金结构。样品 1#的峰形较宽, 说明样品 1#的晶粒度较小。2 种粉末的具体性能参数如表 1 所示, 粒度结果与形貌观察相符, 样品 2#的松

装、振实密度大于 1#。

2.2 浆料在生瓷带上的印刷性对比

导体浆料印刷质量的好坏直接关系到基板的各项性能, 银钯粉体的特性如粉体的振实密度、粒径、比表面、表面基团及分散性等对浆料的印刷性有很大影响。测定结果表明, 银钯粉 1#、2#对应制备浆料 1#、2#的粘度(测定条件为 10 s⁻¹)分别为 280 和 230 Pa·s。表 2 列出了两种银钯浆料的印刷性能参数, 图 3 为两种银钯浆料印刷 100 μm 线条图。

表 2 两种银钯浆料的印刷性能参数

Tab.2 The printing property parameters of the two Ag-Pd pastes

No.	细线印刷分辨率				粗糙度		膜层厚度	
	100	125	150	200	印刷	烧结	印刷	烧结
1#	123/77	150/97	170/126	212/188	1.02	0.55	21	9
2#	116/87	137/103	163/138	207/192	0.76	0.27	20	12

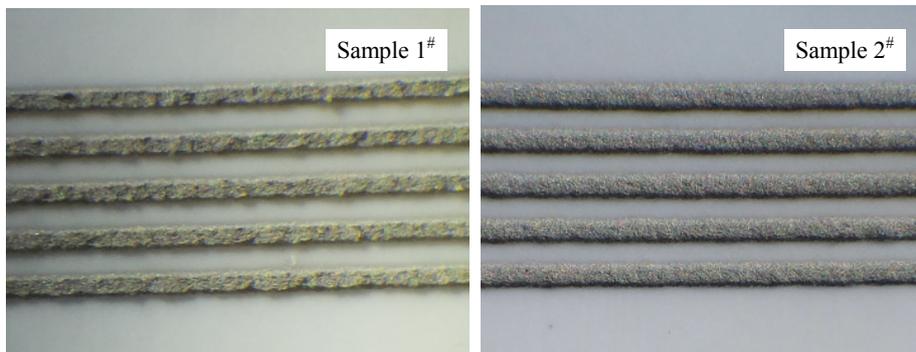


图 3 两种银钯浆料印刷 100 μm 线条图 Fig.3 The images of 100 μm line of two kinds of Ag-Pd paste

对比表 2 发现, 印刷不同细线分辨率样品 2#线条平整度优于 1#, 印刷和烧结粗糙度同样 2#优于 1#。对比图 3 发现, 细线 1#表面粗糙, 不易流平, 2#表面光滑。综合比较, 本实验体系中 2#粉体制备的浆

料在生瓷带上具有更优良的印刷性能。

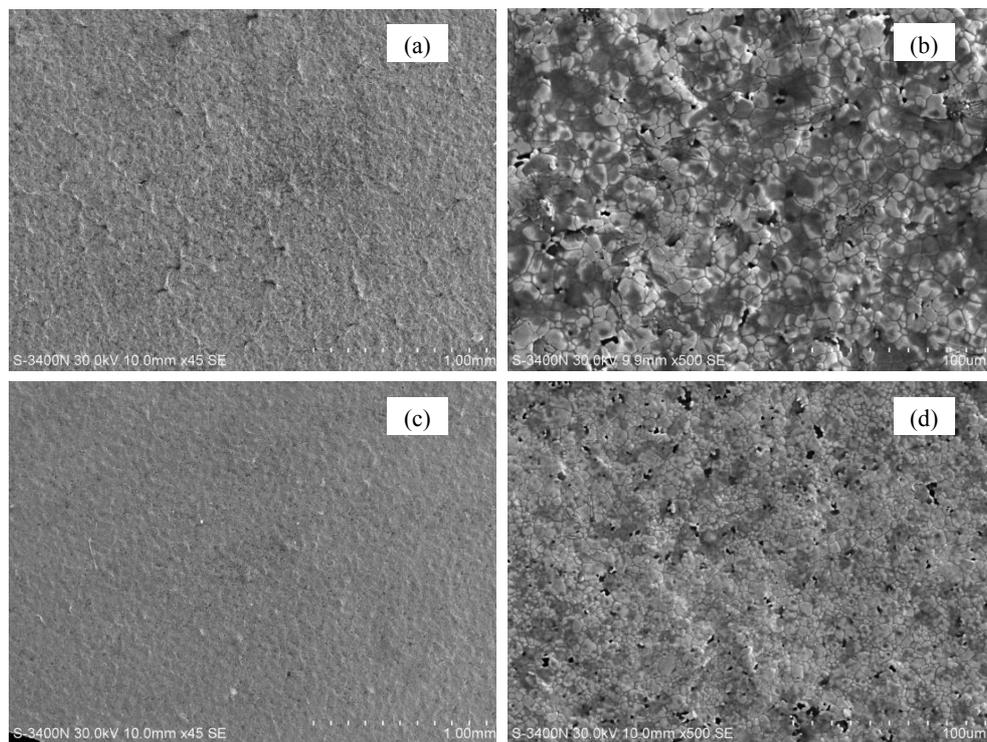
2.3 浆料与生瓷带的共烧匹配性

导体浆料与生瓷带的共烧匹配性是制备共烧基板工艺中最基本最关键的性能。图 4 为 2 个样品共

烧膜层表面的 SEM 图像。样品 1[#]浆料与生瓷带烧结后基板严重翘曲, 基板 4 个角平均翘曲度为 3.87 mm, 膜层烧结收缩率小于瓷料。样品 2[#]制备的基板平整, 基板 4 个角平均翘曲度为 0.37 mm, 膜层烧结收缩率与瓷料基本匹配。

图 4(a)显示 1[#]样品烧结膜层表面出现大量皱纹, 这是由于 1[#]银钯粉体粒度较小, 烧结活性较高, 烧结升温阶段, 在相对低温区, 粉体烧结使电极膜层致密化, 温度继续升高, 瓷料收缩对致密化的金属层产生了压应力, 最后在金属层表面形成大量皱

纹。同时金属层对瓷料产生张应力, 阻止瓷料烧结收缩, 使基板最终烧结后向瓷料侧弯曲。图 4(b)显示膜层表面有大量暗色部分(为玻璃相), 表明玻璃相在烧结过程中大量浮在银钯膜层表面, 主要原因为银钯粉体共烧过程中与玻璃相浸润较差, 玻璃相高温下粘度较小, 易于流动, 大量玻璃相便上浮在膜层表面。图 4(c)和 4(d)显示 2[#]银钯膜层表面致密、光滑、均匀, 无明显缺陷, 说明 2[#]粉制备的浆料与瓷料烧结匹配, 与玻璃相浸润性较好。



(a). 1[#]-1 mm; (b). 1[#]-100 μm; (c). 2[#]-1 mm; (d). 2[#]-100 μm

图 4 两个样品共烧膜层表面的 SEM 图像 Fig.4 The SEM images of two co-fired film samples

2.4 银钯浆料的导电性测试

银钯浆料在 LTCC 中用作导体浆料, 故浆料烧结后方阻越小越好。2 种浆料通过先印刷再叠层的方式在基板表面叠层共烧, 样品 1[#]的平均方阻为 2.87 mΩ/□, 样品 2[#]的平均方阻为 1.69 mΩ/□, 样品 2[#]的方阻明显小于 1[#], 电学性能较好。结合图 4 对 2 种电极膜层的 SEM 图像分析, 由于样品 1[#]基板翘曲, 烧结收缩不充分, 膜层表面存在大量起皱, 且大量玻璃上浮使得金属相和玻璃相分离, 导电金属相分布不均匀, 同时上浮玻璃相形成较薄的绝缘层阻碍了欧姆表测试笔与膜层的充分接触。样品 2[#]膜层表面均匀连续, 展现出优良的导电性。由此说

明, 金属粉末的特性对电极膜层的结构起着关键的作用, 与瓷料共烧匹配的粉体有利于形成缺陷较少的电极膜层, 从而具有优良的导电性。

2.5 银钯浆料的附着力测试

对比了 2 种不同粉体制备浆料的共烧表面膜层的附着力, 结果如表 3 所列。

表 3 两种银钯电极附着力参数

Tab.3 The adhesion strength of the two Ag-Pd electrodes

样品	平均附着力(N)	失效模式
1 [#]	1.89×9.8	膜层脱落
2 [#]	2.78×9.8	瓷板拉裂

样品 1[#]附着力明显小于 2[#], 这是由于浆料中的玻璃相机械连接银钯电极膜层与瓷体, 是膜层附着力的主要来源; 样品 1[#]中玻璃相大量上浮, 银钯膜层与瓷体界面的玻璃相减少, 附着力降低。样品 2[#]中玻璃相主要分布在银钯膜层与瓷体界面, 使银钯膜层具有较高的附着力。

2.6 银钯浆料可焊耐焊测试

银钯浆料在 LTCC 中也用作焊区浆料, 对银钯膜层的可焊性与耐焊性提出了一定要求。烧结膜层在锡铜焊料中浸焊, 测试其可焊耐焊性, 结果如表 4 所列。

表 4 两种银钯电极可焊耐焊测试

Tab.4 The adhesion test of two AgPd electrodes

样品	温度 / $^{\circ}\text{C}$	时间 /s	角度	上锡量
1 [#]	230	5	垂直	有大量“麻点”漏瓷缺陷
	230	90	垂直	边缘损失 > 15%
	230	90	倾斜	边缘损失 > 10%
	225	90	垂直	有损失, 基本满足 90%
2 [#]	230	5	垂直	焊料平整饱满
	230	90	垂直	有损失, 基本满足 90%
	230	90	倾斜	边缘损失 < 10%
	235	90	垂直	有损失, 基本满足 90%
	240	90	垂直	有损失, 基本满足 90%
	245	90	垂直	边缘损失 > 10%

对比表 4 发现, 样品 2[#]的可焊性优于 1[#]。由于样品 1[#]电极表面有大量玻璃上浮, 阻碍了焊料和电极接触, 焊区焊料表面出现一定量的未附着焊料的“麻点”——这种缺陷在实际生产中是不可接受的。样品 1[#]电极表面银钯均匀连续, 焊料附着均匀饱满。样品 1[#]在 225 $^{\circ}\text{C}/90\text{ s}$ 浸焊时焊区被侵蚀面积小于 10%, 焊区基本达到耐焊性要求; 焊接温度升高后, 受侵蚀程度增大, 垂直和倾斜方向浸焊均出现较大侵蚀, 不满足耐焊性要求。样品 2[#]在 240 $^{\circ}\text{C}/90\text{ s}$ 浸焊时焊区被侵蚀面积小于 10%, 银钯焊区基本达到耐焊性要求; 焊接温度升高后, 侵蚀程度增大, 不满足耐焊性要求。样品 2[#]的耐焊性优于 1[#], 是由于样品 1[#]电极表面有大量“皱纹”缺陷, 且膜层附着力较差, 受到焊料侵蚀极易脱落, 而样品 2[#]电极膜层均匀致密, 抵抗焊料侵蚀能力较强。

3 结论

1) 两种不同特性的银钯合金粉末制备的浆料用于 LTCC 的实验结果表明, 银钯粉体的特性对浆料的印刷和烧结性能有很大影响。高振实、大粒径的银钯粉体制备的浆料与 Ferro A6 生瓷带共烧平整, 与玻璃相润湿充分, 电极膜层平整光滑, 表现出优异的导电性、附着力及可焊性耐焊性。

2) 粒径较小的银钯合金粉由于较高的比表面积、较小的密度, 浆料印刷性较差, 与瓷料烧结收缩率不匹配, 基板翘曲严重, 膜层大量起皱, 导电性及可焊耐焊性相对较差。

参考文献:

- [1] 崔学民, 周济, 沈建红, 等. 低温共烧陶瓷(LTCC)材料的应用及研究现状[J]. 材料导报, 2005, 19(4): 1-4.
CUI X M, ZHOU J, SHEN J H, et al. Application and research progress of LTCC materials[J]. Material review, 2005, 19(4): 1-4.
- [2] 杨辉, 张启龙, 王家邦, 等. 微波介质陶瓷及器件研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(10): 965-973.
YANG H, ZHANG Q L, WANG J B, et al. Progress in microwave dielectric ceramics and microwave components[J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2003, 31(10): 965-973.
- [3] 钟慧, 张怀武. 低温共烧结陶瓷(LTCC): 特点、应用及问题[J]. 磁性材料及器件, 2003, 34(4): 33-35.
ZHONG H, ZHANG H W. LTCC Technology: Characteristics, applications and problems[J]. Journal of magnetic materials and devices, 2003, 34(4): 33-35.
- [4] NAIR K M, SKURSKI M A, VOULTOS J D. Nickel-gold plateable thick film silver paste, and plating process for low temperature co fired ceramic devices and ltcc devices made therefrom: EP2329057 A2[P]. 2011-05-11.
- [5] DERNOVSEK O, EBERSTEIN M, SCHILLER W A, et al. LTCC glass-ceramic composites for microwave application[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(10): 1693-1697.
- [6] IMANAKA Y. Multilayered low temperature cofired ceramics (LTCC) technology[M]. Springer US, 2005.

- [7] 严伟, 禹胜林, 房迅雷. 基于 LTCC 技术的三维集成微波组件[J]. 电子学报, 2005, 33(11): 2009-2012.
YAN W, YU S L, FANG X L. Three dimensional integrated microwave modules based on LTCC technology[J]. *Acta electronica sinica*, 2005, 33(11): 2009-2012.
- [8] 童建喜, 张启龙, 朱玉良, 等. 低温烧结 $\text{Ca}[(\text{Li}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}]\text{O}_{3-\delta}$ 陶瓷及其微波介电性能[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(6): 859-861.
TONG J X, ZHANG Q L, ZHU Y L, et al. Low temperature sintering and microwave dielectric properties of $\text{Ca}[(\text{Li}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}]\text{O}_{3-\delta}$ ceramic[J]. *Journal of materials science and engineering*, 2003, 21(6): 859-861.
- [9] 王悦辉, 周济, 崔学民. 低温共烧陶瓷无源集成技术及其应用[J]. 材料导报, 2005, 19(9): 83-86.
WANG Y H, ZHOU J, CUI X M. Passive integration technology and application of low temperature co-fired ceramic[J]. *Materials review*, 2005, 19(9): 83-86.
- [10] 贾程桐, 钟朝位, 周晓华. 低温共烧陶瓷用硼硅酸盐玻璃的研究进展[J]. 电子元件与材料, 2006, 25(9): 8-11.
JIA C W, ZHONG C W, ZHOU X H. Research and development of borosilicate glass in LTCC technology[J]. *Electronic components and materials*, 2006, 25(9): 8-11.
- [11] WITOLD STADLER A, KOLEK A, ZAWIŚLAK Z, et al. Noise properties of Pb/Cd-free thick film resistors[J]. *Journal of physics D: Applied physics*, 2010, 43(43): 265401.
- [12] BURKHARDT T, BECKERT E, EBERHARDT R. Parametric investigation of solder bumping for assembly of optical components[J]. *Proc SPIE*, 2009, 24: 720203.
- [13] HUANG C Y, CHIANG H J, HUANG J C, et al. Synthesis of nanocrystalline AgPd alloys by chemical reduction method[J]. *Nanostructured materials*, 1998, 10(8): 1393-1400.
- [14] MIKHEEV G M, SAUSHIN A S, GONCHAROV O Y, et al. Effect of the burning temperature on the phase composition, photovoltaic response, and electrical properties of Ag/Pd resistive films[J]. *Physics of the solid state*, 2014, 56(11): 2286-2293.
- [15] 冯毅, 周兴求, 梅海青. 电子浆料用钯银合金粉的生产方法[J]. 材料研究与应用, 2002, 12(2): 107-111.
FENG Y, ZHOU X Q, MEI H Q. Production of AgPd alloy powder for electrical paste[J]. *Materials research and application*, 2002, 12(2): 107-111.
- [16] 金勿毁, 陈立桥, 李世鸿, 等. 金铂钯合金粉末的特性对低温共烧电子浆料性能的影响[J]. 贵金属, 2015, 36(1): 1-5.
JIN W H, CHEN L Q, LI S H, et al. The influence of AuPtPd alloy powder properties on electronic paste for LTCC[J]. *Precious metals*, 2015, 36(1): 1-5.
- [17] 陈立桥, 李世鸿, 金勿毁, 等. 表面活性剂对 Ag-10Pd 复合粉形貌的影响[J]. 贵金属, 2013, 34(4): 17-21.
CHEN L Q, LI S H, JIN W H, et al. Effect of surfactants on the shape of Ag-10Pd composited powder[J]. *Precious metals*, 2013, 34(4): 17-21.
- [18] 全国化学标准化技术委员会无机化工分会. 粉末产品振实密度测定通用方法: GB/T 21354-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
SAC/TC63/SC1. Powders-Determination of tap density: GB/T 21354-2008[S]. Beijing: Standard Press of China, 2015.
- [19] 全国有色金属标准化技术委员会. 金属粉末 松装密度的测定 第 1 部分: 漏斗法: GB/T 1479.1-2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
SAC/TC243. Metallic powders-Determination of apparent density-Part 1: Funnel method: GB/T 1479.1-2011[S]. Beijing: Standard Press of China, 2011.
- [20] 全国有色金属标准化技术委员会. 微电子技术用贵金属浆料测试方法: GB/T17473-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
SAC/TC243. Test methods of precious metals pastes used for microelectronics GB/T17473-2008[S]. Beijing: Standard Press of China, 2008.