

玻璃粉对低温共烧用通孔银浆性能的影响

陈国华, 晏廷懂, 孙俪维, 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: 通孔银浆实现了 LTCC 不同电路层间的电学导通和元件散热, 是低温共烧陶瓷元件经常使用的一种浆料。通过研究浆料组分中玻璃粉的软化点、添加量对通孔银浆印刷填孔工艺、电学性能、匹配性以及基板可靠性的影响, 制备出一款匹配 Ferro A6 瓷料使用的通孔银浆, 并进一步揭示玻璃粉对浆料印刷填孔和与瓷料共烧影响的一些内在机理, 对其他相关类型浆料和瓷料的研制和使用有一些指导意义。

关键词: 金属材料; 低温共烧陶瓷; 通孔银浆; 性能; 凹陷

中图分类号: TN405 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)04-0059-06

The Influence of Glass Powder on Silver via Fill Paste Properties for LTCC

CHEN Guohua, YAN Tingdong, 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 Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Silver via fill paste is one of the pastes which are often used in low-temperature co-fired ceramic components. It realizes electrical, realizes electrical interconnection and heat dissipation between different circuit layers of LTCC. By optimizing the softening point of inorganic frits, glass powder ratio in silver via fill pastes, electrical properties, matching properties and substrate reliability, obtained a silver via fill paste which is suitable for Ferro A6 green tape. The intrinsic mechanisms of glass powder on the effect of film printing hole filling and co-firing with ceramic were explored. This research provides reference for the development and applications of via fill paste for related multilayer co-fired ceramic.

Key words: metal material; LTCC; silver via fill paste; property; sunken

低温共烧(Low temperature co-fired ceramic, LTCC)汇集了高温共烧陶瓷技术和厚膜技术的优点, 是实现高集成度、高性能电子封装的主流技术之一, 广泛用于无线通信设备、汽车电子、全球定位系统接收器组件等^[1]。国外公司(如福禄、贺利氏、杜邦等)针对低温共烧陶瓷(Low temperature co-fired ceramic, LTCC)瓷带与配套浆料做了大量研究, 已进入产业化、系列化和可进行材料设计阶段, 在产品质量和专利技术等方面均占有领先优势^[2-4]。随着国内 LTCC 产业兴起, 迫切需要研制出系列化、

产品化、拥有自主知识产权的 LTCC 材料, 但国内各研究机构^[5-7]目前研究基础仍较为薄弱, 并且 LTCC 材料种类繁多, 材料之间差异大, 尚未形成统一标准, 致使产业规模难以扩大, 成本居高不下, 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。

通孔金属化是 LTCC 基板制作工艺过程中关键技术之一, 新型精细互连技术对通孔所需的材料、工艺和设备都提出了新的要求^[8]。通孔浆料实现了 LTCC 不同电路层间的电学导通和元件散热, 是低

收稿日期: 2018-03-13

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: 陈国华, 男, 助理工程师, 研究方向: 透射电子显微镜分析测试。E-mail: cgh@ipm.com.cn

*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.

温共烧陶瓷元件经常使用的一种浆料。通孔浆料主要包括通孔银浆、通孔金浆、过渡通孔浆料等,是 LTCC 导体浆料中制造难度最高、要求最多的一类浆料。金导体基板性能稳定,在严苛的环境中仍能正常工作;银导体及其他贱金属基板相对前者稳定性稍差,但所需成本较低;金银混合基板稳定性在上述二者之间,成本相对较低,为民用市场大量使用提供可能。

通孔浆料一般由金属粉、无机粉、有机载体组成,其中无机粉包括玻璃粉和无机氧化物,本文主要研究浆料组分中的玻璃粉对通孔银浆在 Ferro A6 LTCC 生料带上的工艺性能、电学性能、匹配性能以及基板性能和可靠性的影响。

1 实验

1.1 浆料用原料的准备

银粉通过硝酸银液相还原法获得。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。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

将银粉、玻璃粉和有机载体按一定质量比例配制混合,用三辊轧机轧制成均匀的浆料,固含量 $89\% \pm 1\%$,细度 $< 5 \mu\text{m}$ 。

使用印刷机将通孔银浆印刷填孔在已冲孔(孔径为 0.2 mm)的 Ferro A6 生料带上,观察测试通孔填充状态,连续印刷 8 层相同的已冲孔生料带,采用 Ferro 公司推荐的工艺进行叠层、压片、共烧,然后进行各性能的测试。

LTCC 基板(带埋置型元件)的工艺流程为:生料带→切片→预处理→冲孔→打孔→通孔填充、整平→印制导线→印制电极→印制无源元件→检验、静置干燥(常温或加热)、排序、对准、叠片→热压→按尺寸切割→排胶→烧结→测试→印烧顶层电阻/导体→测试/组装。

1.3 浆料的测试分析

印刷填孔高度和通孔烧结后高度,以瓷料面为参考平面,使用 3D 轮廓仪测试。通孔银浆烧结后微结构采用扫描电镜表征。浆料的方阻用厚膜微电子技术用贵金属浆料测试方法^[9]测试。

2 结果与讨论

2.1 玻璃粉参数

玻璃粉的种类和添加量对通孔银浆的印刷填孔、烧结及与瓷料的匹配性能有较大影响。通过控制组分比例制备出 1[#]、2[#]两种玻璃粉。

表 1 两种玻璃的性能参数

Tab.1 The properties of the two kinds of glass powder

编号	密度(g/cm ³)		软化点/℃	粒径分布/μm		
	松装	振实		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
1 [#]	0.45	1.04	740±5	0.11	1.54	2.93
2 [#]	0.51	0.98	783±5	0.10	1.69	2.84

2.2 玻璃粉对通孔银浆印刷填孔性能的影响

2.2.1 玻璃粉对通孔银浆填孔状态的影响

通孔银浆印刷填孔性能直接决定了基板内通孔-通孔和通孔-导体之间的搭接质量。由于浆料本身问题或印刷填孔操作不当会引起通孔未填、过填和少填。未填是通孔未填入浆料或只填部分浆料,可以通过逆光看到。过填指填孔浆料超出了通孔范围,浆料超出量取决于孔径和孔距。过填使孔距变短,如果在通孔之间出现过填,则应增加孔距,以避免因过填额外浆料引起短路,但这样使内部互连密度降低。少填指通孔中虽无空隙却未填满浆料,少填不能通过逆光发现,需借助显微镜观察^[10]。

通孔银浆印刷填孔性能由浆料的流变性决定,浆料组分中的玻璃粉对浆料流变特性有一定影响。浆料填孔质量与印刷填孔过程中的粘度有密切关系。实践表明,在一定固含量和特定银粉和载体种类情况下,浆料粘度与玻璃粉种类关系不大,与玻璃粉添加量关系较大,玻璃粉添加量越高,浆料粘度越大。不同粘度的浆料填孔后形状如图 1^[10]所示。图 1 中 A 区时粘度较高,填孔后产生较高凸起;B 区时浆料粘度比较合适,填孔平整或略凹陷;C 区时浆料粘度较低,填孔凹陷较严重。

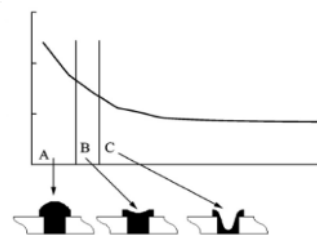


图 1 通孔银浆粘度与填孔形状关系图^[10]

Fig.1 Relation diagram of paste viscosity to via-fill shape of silver paste^[10]

2.2.2 玻璃粉对干燥通孔银浆形貌变化的影响

通孔银浆填孔后在特定温度下静置干燥过程中, 填孔浆料两端中心会出现不同程度的收缩(如图 2 所示)。收缩严重时产生凹陷, 影响孔-孔或导体-孔间的搭接质量, 甚至会出现孔中心漏穿造成开路(如图 2(d)所示)。

填孔浆料在干燥过程中, 溶剂挥发, 树脂从舒展态逐渐收缩, 带动浆料整体体积缩小, 由于生料带孔壁对浆料的吸附力, 最终导致填孔中心的浆料向孔壁的方向移动, 移动程度与浆料本身特性(即浆料各组份种类和比例)有关。若粉体在浆料中微观流动性较强, 干燥过程中在树脂牵引下向孔壁移动, 最终通孔中心浆料减少, 造成通孔中心凹陷; 若粉体在浆料中微观流动性较差, 阻碍浆料向孔壁移动, 即可保持填孔浆料原有结构。粉体在浆料中润湿性越好, 流动性越强, 填孔浆料干燥后凹陷程度越大。

实验中通过调整载体粘度制备 3 款浆料。使浆料粘度基本相同, 保证通孔银浆填孔后形貌结构一致, 对比相同固含量情况下, 玻璃粉添加量对填孔浆料干燥后形貌变化的影响。填孔高度为测试 30 个通孔中心/边缘的平均高度, 结果如表 2 所列。

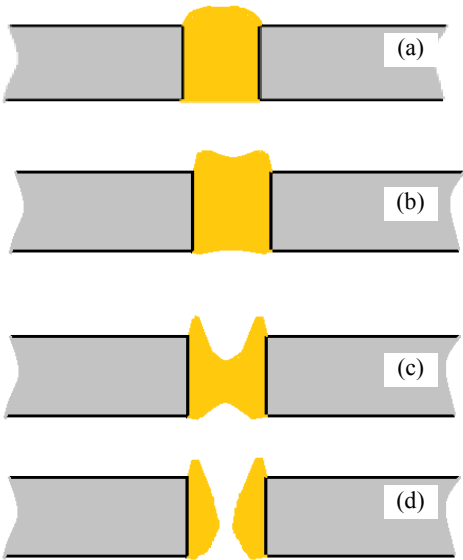
表 2 通孔银浆的性能参数及其填孔状态

Tab.2 The properties of silver via-fil paste and its via filling state

编号	配方(质量比)	粘度(10 s^{-1})/ (Pa·s)	方阻/ ($\text{m}\Omega/\square$)	通孔中心/边缘高度/ μm		
				干燥前	干燥后	烧结后
Ag-via-1 [#]	银粉(89%)+2 [#] 玻璃粉(0%)+载体 A(11%)	99	1.54	8.3/11.6	-12.8/8.7	-20.1/-2.9
Ag-via-2 [#]	银粉(86%)+2 [#] 玻璃粉(3%)+载体 B(11%)	102	0.98	8.1/11.1	4.6/9.1	-3.5/-2
Ag-via-3 [#]	银粉(83%)+2 [#] 玻璃粉(6%)+载体 C(11%)	102	1.28	8.9/12.3	8.2/11.4	-0.7/-0.9
Ag-via-4 [#]	银粉(86%)+1 [#] 玻璃粉(3%)+载体 B(11%)	102	1.21	—	—	—

对比表 2 中的数据发现, 3 款浆料填孔后干燥前填孔中心/边缘高度基本相等, 这是由于 3 款浆料粘度相同的原因, 而填孔浆料干燥后, 通孔中心/边缘高度均变小, 变化值随浆料中玻璃粉含量增大而减小, 说明玻璃粉抑制了浆料干燥过程中的收缩; 同时随着浆料中的玻璃含量增大, 通孔中心和边缘高度变化的差减小, 说明提高玻璃粉含量有助于维持填孔浆料干燥前后形貌保持不便。

图 3 为 3 款填孔浆料干燥后的形貌。由图 3 可以看出, Ag-via-1[#]、2[#]样品填孔表面光滑, 3[#]样品填孔表面粗糙。由于玻璃粉添加量过高, 浆料流动性变差, 3[#]浆料填孔后不能进行充分流平。从填孔干燥凹陷角度考虑, 通孔银浆中玻璃粉含量不宜过



(a). 平整(Well); (b). 轻微凹陷(Sunken slightly);
(c). 尖锐凹陷(Sunken sharply); (d). 填孔漏穿(Sunken throughly)

图 2 填孔干燥后不同形状示意图

Fig.2 Schematic of different shapes of drying filled via

低, 从填孔流平角度考虑玻璃粉含量不宜过高, 故玻璃粉含量需控制在一定范围内。

填孔浆料干燥过程实质上是浆料中溶剂挥发、树脂收缩导致浆料体积变化过程, 故对于特定规格生料带的通孔, 溶剂在浆料体积占比及挥发速度对填孔凹陷有重要影响。溶剂体积占比越小, 挥发速度越快, 浆料体积变化越小, 越容易保持原貌。本文中对于特定载体和银粉, 浆料固含量不变情况下, 由于选用的玻璃粉密度小于银粉密度, 故浆料中玻璃粉与银粉混合比例与溶剂体积比有关, 玻璃粉添加量越高, 溶剂体积比越小; 同时由于玻璃粉在浆料中的流动性比银粉差, 也导致玻璃粉添加量越高, 填孔浆料干燥过程中越容易保持原貌。

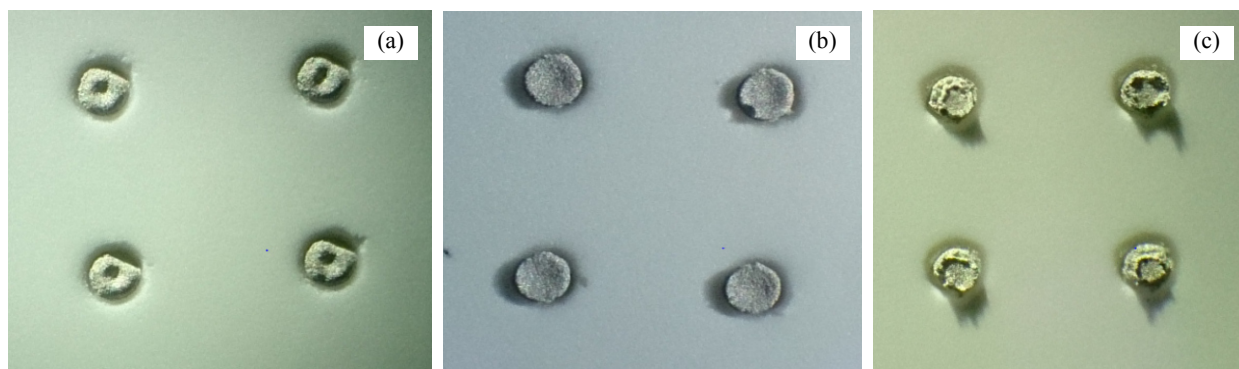
(a). Ag-via-1[#]; (b). Ag-via-2[#]; (c). Ag-via-3[#]

图 3 三款浆料填孔干燥后形貌

Fig.3 Images of three filled via after drying

2.3 玻璃粉对通孔银浆烧结性能的影响

2.3.1 玻璃粉对通孔银浆烧结表面的影响

在通孔银浆中玻璃粉作为烧结助剂，促进银粉烧结致密化，同时与生料带在共烧过程中发生反应，使通孔银导体与瓷体有较好的附着力。用表 2 中的 4 款浆料分别制备 8 层贯通孔基板，编号 A、B、C、D，图 4 为 4 款样品通孔烧结后的表面形貌。

图 4(a)烧结通孔表面仍然保持通孔印刷后中间凹陷的形貌。图 4(b)通孔平整，无缺陷。图 4(c)可见通孔表面玻璃上浮。上浮严重时可能在通孔银导

体表面形成一层玻璃绝缘层，造成基板内部开路，同时通孔银导体内部组分偏析，造成通孔内部缺陷，这是由于浆料 Ag-via-2[#]中玻璃添加量相对较高造成的。图 4(d)中通孔表面相对玻璃含量在(b)和(c)之间，这是由于浆料 Ag-via-4[#]中使用的 1[#]玻璃粉比 2[#]玻璃粉的软化点低，添加量较少，所以玻璃上浮量较少。同时还可发现，通孔周围有明显裂纹，这对基板的稳定性构成隐患，可能是由于在共烧过程中浆料中低软化点的玻璃对瓷料有较严重的侵蚀造成的。

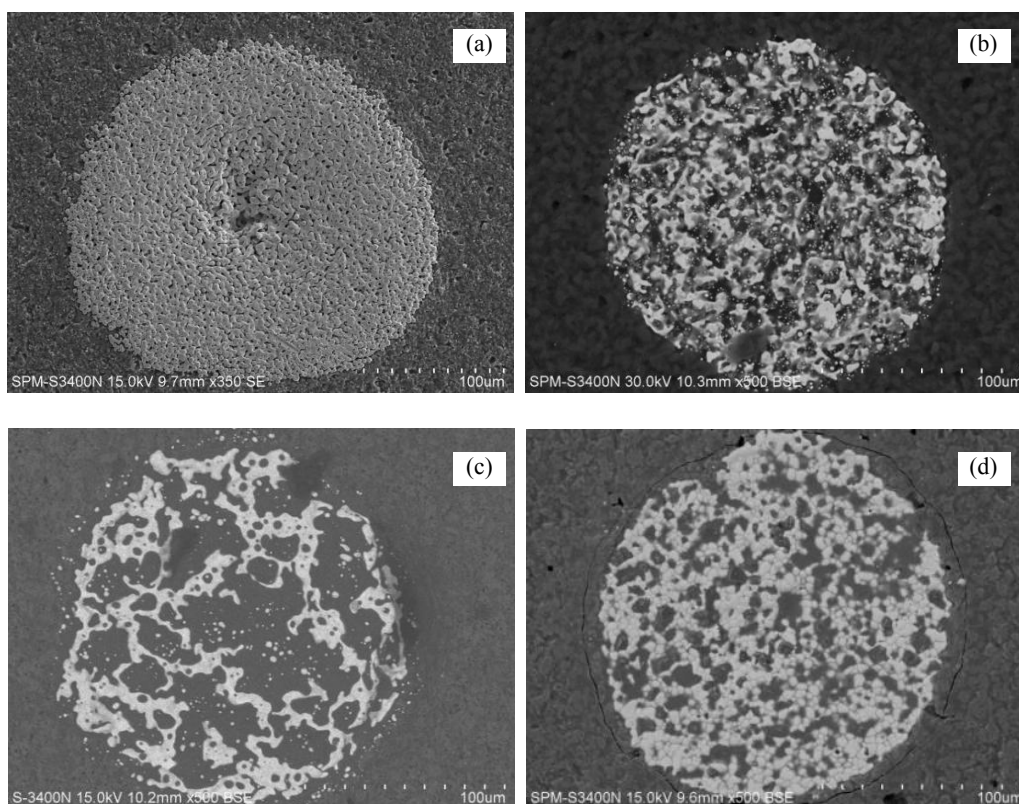
(a). 样品 A (Sample A)-Ag-via-1[#]; (b). 样品 B (Sample B)-Ag-via-2[#]; (c). 样品 C (Sample C)-Ag-via-3[#]; (d). 样品 D (Sample D)-Ag-via-4[#]

图 4 通孔银导体基板表面 SEM 图像

Fig.4 SEM images of via-fill silver conductors substrate

在基板 C 和 D 通孔表面周围瓷料发黄(如图 5 所示), 而基板 A 和 B 则为白色。这是由于浆料中玻璃含量过高或玻璃软化点过低, 在基板共烧排胶阶段, 浆料中有机物氧化分解, 已经软化的玻璃包覆分解气体, 排胶不畅, 导致有机物污染瓷料基板。

2.3.2 玻璃粉对通孔银浆烧结内部的影响

沿通孔银导体横截面, 观察通孔内部结构, 如图 6 所示。图 6(a)看出通孔各层间均有空腔, 与图 4(a)通孔表面凹陷相对应, 说明浆料 Ag-via-1[#] 填孔干燥后凹陷在叠层烧后依然保持较严重凹陷。图 6(b)可看出, 通孔内部致密无缺陷, 与瓷料结合紧密, 为较理想的通孔银导体。图 6(c)看出, 在通孔导体各层结合处有细小裂纹, 这是由于 Ag-via-3[#] 中玻璃含量较高, 纵向烧结收缩率与瓷料不匹配。

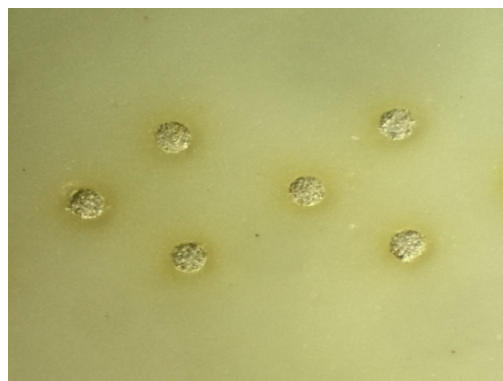
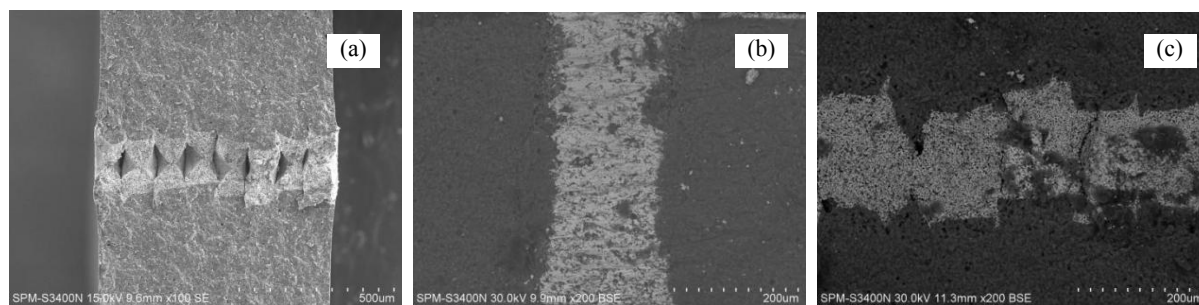


图 5 通孔银导体(基板 C)表面

Fig.5 The image of the surface of via-fill silver conductors (Sample C)



(a). 样品 A (Sample A); (b). 样品 B (Sample B); (c). 样品 C (Sample C)

图 6 通孔截面 SEM 图像 Fig.6 SEM images of the cross section of via-fill silver conductors

2.4 玻璃粉对通孔银浆后烧性能的影响

基板共烧完成后, 有时需在表面印刷烧结导体和电阻浆料, 需要进行后烧。后烧条件为 850℃ 峰值温度烧 10 min, 全程约 45 min。通常后烧 5 次后测试基板通断情况、电性能和微波性能等, 考察基板稳定性。本文考察了 4 种配方浆料后烧过程中的方阻变化, 以对比玻璃含量和种类对通孔银浆性能稳定性的影响, 结果如表 3 所列。

从表 3 发现, Ag-via-1[#] 样品方阻后烧 2 次后方阻减小, 后保持稳定; Ag-via-2[#] 样品后烧 1 次方阻减小, 后烧 2 次方阻增大, 后保持稳定; Ag-via-3[#] 样品和 Ag-via-4[#] 样品后烧过程中方阻增大, 后烧 2 次后保持稳定。由于 Ag-via-1[#] 样品中无玻璃, 共烧过程中银层烧结不充分, 后烧使银层致密化程度增加; 而 Ag-via-2[#] 样品中有适量的玻璃, 后烧 1 次致密化程度稍微增加, 后烧 2 次玻璃轻微上浮导致方阻微升高, 后续后烧银层结构无明显变化; Ag-via-3[#] 样品则由于含有较多玻璃和 Ag-via-4[#] 含有低软化点

表 3 通孔银浆后烧 5 次方阻

Tab.3 The sheet resistance of silver via-fill paste during 5 times post-firing

编号	方阻/(mΩ/□)					
	共烧	后烧1	后烧2	后烧3	后烧4	后烧5
Ag-via-1 [#]	1.54	1.46	1.37	1.36	1.36	1.35
Ag-via-2 [#]	0.98	0.95	1.03	1.06	1.05	1.06
Ag-via-3 [#]	1.28	1.41	1.49	1.51	1.50	1.50
Ag-via-4 [#]	1.21	1.37	1.42	1.43	1.44	1.43

玻璃, 后烧过程中玻璃上浮程度较大, 方阻增大明显, 后烧 2 次后银层结构基本稳定。

3 结论

1) 通孔银浆中玻璃含量需适当, 含量过高会使浆料印刷性变差, 填孔表面粗糙, 填孔烧后有玻璃上浮、通孔柱分层及后烧稳定性差等缺陷。含量

过低会使浆料烧结不充分、与瓷料附着力差、填孔易凹陷等缺陷。

2) 软化点需选择适当,软化点过低会使通孔玻璃上浮、后烧稳定性变差。

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 Y. The technique status and trend of LTCC[J]. Equipment for electronic products manufacturing, 2008, 37(11): 1-9.
- [2] 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 there from: EP 2329057 A2[P]. 2010-04-16.
- [3] 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.
- [4] IMANAKA Y. Multilayered low temperature cofired ceramics (LTCC) technology[M]. Springer, 2005.
- [5] 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.
- [6] 王川, 熊庆丰, 黄富春, 等. 通孔柱银浆用超细银粉的制备研究[J]. 贵金属, 2016, 37(S1): 80-85.
WANG C, XIONG Q F, HUANG F C, et al. Research on fabrication of ultrafine silver powders for via fill silver paste[J]. Precious metals, 2016, 37(S1): 80-85.
- [7] 金勿毁, 吕刚, 陈立桥. 无机添加剂对低温共烧用表面金导体的影响[J]. 贵金属, 2015, 36(4):15-20.
JIN W H, LÜ G, CHEN L Q. The effect of inorganic additives on the performance of co-fired surface gold conductors for LTCC applications[J]. Precious metals, 2015, 36(4):15-20.
- [8] 徐志春, 成立, 李俊, 等. 低温共烧陶瓷多层基板精细互连技术[J]. 半导体技术, 2007, 32(17): 629-633.
XU Z C, CHENG L, LI J, et al. Fin interaction technologies for multilayer LTCC substrates[J]. Semiconductor technology, 2007, 32(17): 629-633.
- [9] 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 方阻测定: GB/T17473.3-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
SAC/TC243. Test methods of precious metal pastes used for thick film microelectronics - Determination of sheet resistance: GB/T 17473.3-2008[S]. Beijing: Standard Press of China, 2008.
- [10] 戴雷, 王子良, 程凯. Ferro 混合导体 LTCC 技术研究[J]. 固体电子学研究进展, 2012, 32(5): 506-509.
DAI L, WANG Z L, CHENG K. The application of Ferro mixed material LTCC technologies[J]. Research and process of SSE, 2012, 32(5): 506-509.

收录信息

依据文献计量学的原理和方法,经研究人员对相关文献的检索、统计和分析,以及学科专家评审,《贵金属》于 2018 年 9 月继续入编《中文核心期刊要目总览》2017 年版(即第 8 版)之“冶金工业”类核心期刊(即中文核心期刊,入编通知见本期封 3)。

经过多项学术指标综合评定及同行专家评议推荐,2018 年 11 月,《贵金属》继续被“中国科技核心期刊”(中国科技论文统计源期刊)收录。