

通孔柱银浆用超细银粉的制备研究

王 川, 熊庆丰, 黄富春, 吕 刚, 刘继松*, 李文琳, 田相亮, 李世鸿
(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: 通孔银浆料是低温共烧陶瓷(LTCC)基板配套的系列电子浆料中必不可少的一种材料, 对银粉有很高的要求。用抗坏血酸还原体系制备银粉, 研究硝酸银溶液浓度、pH 值、还原剂浓度对银粉形貌及粒度分布的影响, 采用扫描电子显微镜对制备的银粉进行表征分析, 选取 3 种不同类型的银粉调制成通孔银浆进行匹配性试验。结果表明, 均一性、分散性良好且平均粒径为 2.0 μm 的球形银粉具有较好的应用潜力。

关键词: 低温共烧陶瓷; 通孔柱银浆; 超细银粉; 化学还原法

中图分类号: TB146.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)S1-0080-06

Research on Fabrication of Ultrafine Silver Powders for Via Fill Silver Paste

WANG Chuan, XIONG Qingfeng, HUANG Fuchun, LÜ Gang, LIU Jisong*,
LI Wenlin, TIAN Xiangliang, LI Shihong

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Yunnan 650106, China)

Abstract: Via fill silver paste is one of the essential electronic pastes using on low temperature co-fired ceramic (LTCC) substrate, and LTCC require high quality silver powders. Ascorbic acid was used as the reducing agent. The influence of concentration of AgNO_3 , pH of solution, and the concentration of ascorbic acid on the morphology and size distribution of silver powders were investigated. The obtained silver powders were characterized by scanning electron microscope (SEM). Three types of silver powders were chosen for preparing via fill silver pastes, and their matching experiment were carried out. The results revealed that highly uniform and dispersive spherical silver powders with the average size of 2.0 μm have the potential for application in via fill silver pastes.

Key words: LTCC; silver via fill paste; ultrafine Ag powders; chemical reduction

随着微电子技术的快速发展, 与之密切相关的电子封装技术也处于飞速发展的阶段。在过去的几十年里, 微电路封装技术及有源无源器件所用的材料, 正以惊人的速度向着高集成度、高速度、高密度、高可靠性、小型化和低成本的方向发展^[1-2]。其中, 低温共烧陶瓷(Low Temperature Co-Fired Ceramic, LTCC)技术是最近十几年兴起的一类令人关注的整合组件技术, 并以其优良的机械、热力等

特点而成为未来电子元件、集成器件等领域的重点发展方向^[3-4]。LTCC 技术在日本、美国等发达国家现已进入产业化、系列化和可进行材料设计的阶段, 其应用领域涉及移动通信、汽车电子、医疗电子、航空航天和军事电子等^[5-8]。相比之下, 我国的共烧陶瓷技术起步较晚。近年来, 国内一些研究小组开始逐步开展 LTCC 相关材料与工艺技术的研发^[9-11]。

在配套 LTCC 基板使用的系列电子浆料中, 通

收稿日期: 2016-09-12

基金项目: 云南省科技厅国际科技合作项目(2015IA035)、云南省发改委战略新兴产业发展专项([2015]1261)。

第一作者: 王 川, 女, 助理工程师, 研究方向: 银微纳米材料的可控制备。E-mail: wangxiaochuan@ipm.com.cn

*通讯作者: 刘继松, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属电子信息材料, E-mail: ljs@ipm.com.cn

孔浆料主要用于不同电极层间的连接, 以实现电路的立体导通, 同时也用于传输热量, 起到对组件的散热效果。因此, 通孔浆料是制作 LTCC 组件必不可少的一种浆料^[12]。通孔浆料的工艺技术非常复杂, 对其使用的金属粉末的粒径与形态、玻璃粉的配方与用量以及载体的流变性能等都有很高的要求。但截止目前, 国内对该类型浆料的研究甚少, 尤其其中的通孔柱银浆料的研究更是鲜有报道。作为 LTCC 银浆中的核心基础材料, 且在浆料中的固含量高达 80%以上, 银粉不仅能够给浆料提供优质的物理和机械性能, 而且银粉的粒径、分散性、振实密度等因素均直接关系到银粉成膜后的综合性能^[13-14]。根据先前的研究, 分散性和球形度好、结晶性高的银粉乃是获得高性能 LTCC 通孔银浆的关键。

本文以抗坏血酸为还原剂制备银粉, 通过有效控制反应条件, 筛选优化出 3 种不同类型的银粉, 并将其应用于通孔银浆中, 进而探讨银粉与陶瓷基板的共烧匹配性能, 从而为 LTCC 浆料的研制乃至其他厚膜浆料的配方设计提供有益的指导。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器设备

硝酸银($\omega(\text{AgNO}_3) > 99.5\%$, 贵研铂业股份有限公司提供); 其余试剂均为国产分析纯试剂; 去离子水, 自制。

DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器; Blue M 型干燥箱; PL3002 型电子天平; pH S-3C 型 pH 计; 三辊轧机; WY-178 型自动印刷机; CF-7210b-0-00 快速烧结炉; 打孔机。

1.2 超细银粉的制备

称取 10 g 硝酸银, 加入适量的去离子水配制成硝酸银溶液; 随后用氨水或稀硝酸将其调至一定的 pH 值作为母液; 根据理论计算, 取质量为对应硝酸银质量 0.6 倍的还原剂抗坏血酸, 并加适量去离子水配制成相应的水溶液; 然后, 以固定的速度将上述溶液均匀地加入到母液中并持续地匀速搅拌, 直到反应结束。还原后的银粉用去离子水充分洗涤干净, 干燥箱中 60℃烘干 12 h, 之后研磨、过筛、称

重, 装瓶备用。

1.3 通孔柱银浆的制备

将上述获得的银粉、玻璃粉(或氧化物)、有机载体按总固含量 90%计算后分别称重、混合、轧制成均匀的浆料。然后, 采用 CCD 自动对位丝网印刷机将相应浆料印刷在 Ferro A6 生料带膜片的通孔($\Phi 0.2 \text{ mm}$)中, 随后采用 Ferro 公司推荐的工艺条件进行叠层、等静压、共烧以作后续测试。

1.4 分析和性能测试

采用 BT-1000 型粉末综合测试仪(丹东市百特仪器有限公司)测量银粉的松装密度和振实密度; 采用 Malvern 3000 激光粒度仪(英国马尔文仪器有限公司)测量银粉的粒径及分布; 采用 JSM-6360LV 型扫描电镜测试仪(日本电子公司)观察银粉的表面形貌及尺寸; 采用 XSB221 光学显微镜(云南光学仪器厂)观察银通孔浆料烧结后性能。

2 结果与讨论

2.1 反应溶液 pH 值的影响

将硝酸银溶液分别调至 pH=4.0、6.0、8.0 和 10.0。硝酸银溶液 pH 值对银粉形貌的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出, 硝酸银溶液的 pH 值对银粉的形貌和粒径影响很大。当溶液的初始 pH=4.0~6.0 时, 银粉呈不规则多面体, 有团聚现象; 当 pH=8.0 时, 得到的银粉表面光滑, 为规则的球形形貌, 分散性良好, 由一次颗粒聚集而成, 但颗粒尺寸较小; 当 pH=10.0 时, 银粉形貌为规则球形, 表面光滑, 颗粒尺寸进一步增大, 但是分散性不好。

溶液 pH 值直接影响其中的抗坏血酸的电离度, 从而导致银粉还原的驱动力不同。抗坏血酸电离出的抗坏血酸根离子对银离子的还原起主要作用^[15]。在硝酸银溶液 pH=4.0~6.0 的酸性条件下, 抗坏血酸的电离受到抑制, 使得还原反应的驱动力减小, 反应速率降低, 溶液中银粒子的过饱和度下降, 因此晶核的成核速率和生长速率均下降, 最终形成相对规则的多面体形貌的银粉颗粒; 在 pH=8.0~10.0 的条件下, 抗坏血酸的电离度适中, 可以保证形核生长所需的驱动力, 使得银粉的生长规律按照“爆发

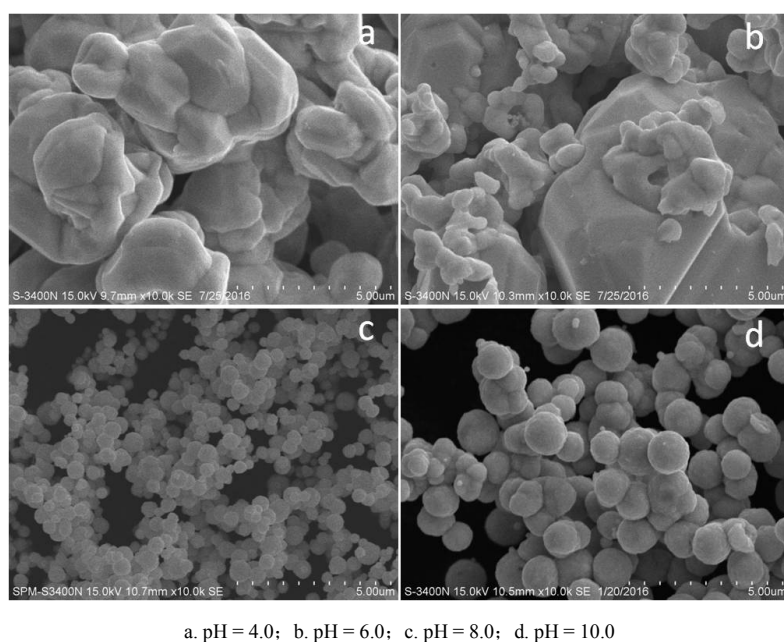


图 1 不同硝酸银溶液 pH 值下制备的超细银粉 SEM 图

Fig.1 SEM images of ultrafine silver powders prepared at different pH values of AgNO_3 solution

成核-聚集生长”的模式进行，而且 pH 值越高，形核的驱动力越大，形成的银核数量越多，并进一步聚集形成更大粒径的球形银粉。

2.2 硝酸银浓度的影响

图 2 所示为不同浓度硝酸银溶液制备的银粉的 SEM 形貌。

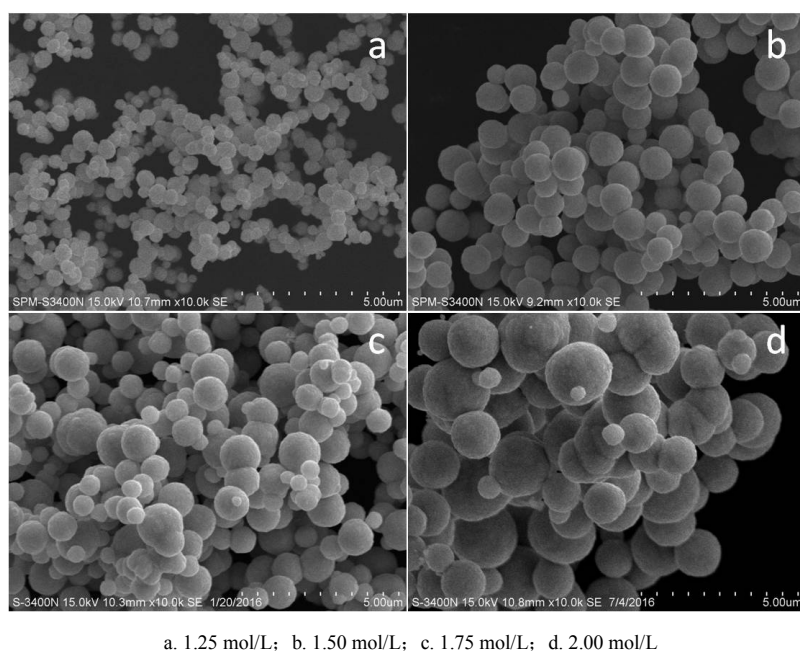


图 2 不同硝酸银溶液浓度下制备的超细银粉 SEM 图像

Fig.2 SEM images of ultrafine silver powders prepared with different concentrations of AgNO_3 solution

从图 2 可以看出，银粉的平均粒径随硝酸银浓度增加而增大。当硝酸银溶液浓度低，并且过饱和

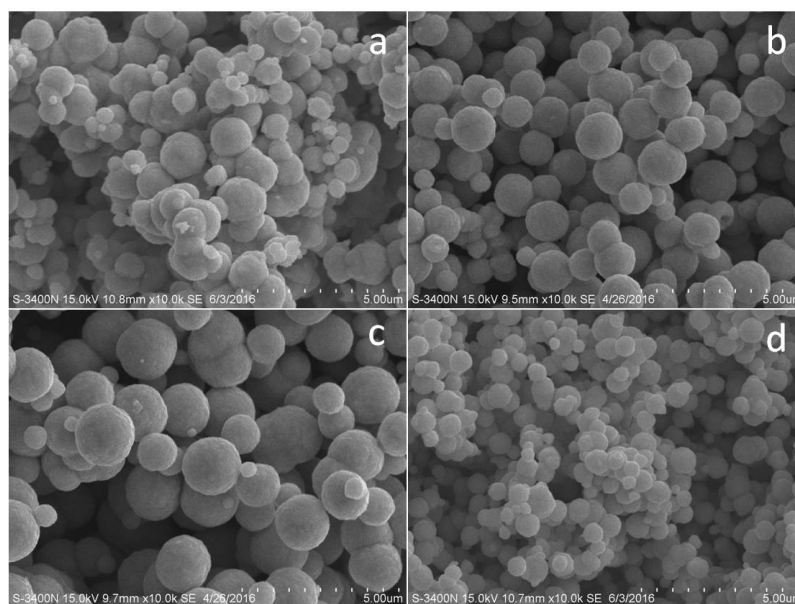
度大于其成核临界值时，成核速率大于晶核的生长速率，在单位时间内晶体成核消耗的物质质量多于晶

核生长所消耗的物质质量，这时晶核生长受到抑制；而且稀溶液的离子分散程度较高，因而被还原出来的银粒子向晶核表面扩散迁移的距离大大增加，以致在一定程度上抑制晶核生长，导致银粉平均粒径较小。随着硝酸银溶液浓度增加，晶核的生长速率大于成核速率，因此在反应开始生成大量晶核后，被还原出来的银粒子大部分都消耗在银晶核的生长

上；加之晶核的填充密度很大，导致晶核之间凝并生长的趋势增大^[16]。所以随硝酸银溶液浓度升高，银粉的平均粒径增大。

2.3 抗坏血酸浓度的影响

在前述实验基础上，调变抗坏血酸溶液浓度，图 3 所示为不同抗坏血酸溶液浓度下制备的银粉的 SEM 形貌。



a. 0.25mol/L; b. 0.50 mol/L; c. 0.75 mol/L; d. 1.00 mol/L

图 3 不同抗坏血酸溶液浓度下制备的超细银粉 SEM 图像

Fig.3 SEM images of ultrafine silver powders prepared with different concentrations of ascorbic acid solution

从图 3 中可以看出，当抗坏血酸浓度为 0.25 mol/L 时，银粉表面光滑、形貌规则，分散性较好。随着抗坏血酸浓度增大至 0.50~0.75 mol/L 时，还原剂溶液还原能力增强，还原反应速率增大，溶液中形成更多的银晶核，银晶核进一步凝并而得粒径更大的球形银粉；当抗坏血酸进一步增大到 1.00 mol/L，此时一开始就能反应形成大量银晶核，大量反应生成的银粒子被用于形成晶核，形核动力强于长大，成核过程消耗大量硝酸银，限制银粒子的长

大，结果反而导致了银粉粒径的减小，得到非常细小的银粒子^[17]。

2.4 通孔柱浆料性能分析与讨论

为研究不同类型银粉在通孔银浆中的应用性能，选取 3 种不同的银粉(分别对应图 1(a)，2(b)和 3(c)中的银粉，标识为 1[#]、2[#]、3[#]银粉)，进一步调配制得相应的银浆，并进行后续的印刷填孔、烧结等工艺，其填孔和烧结后的效果如图 4 所示。

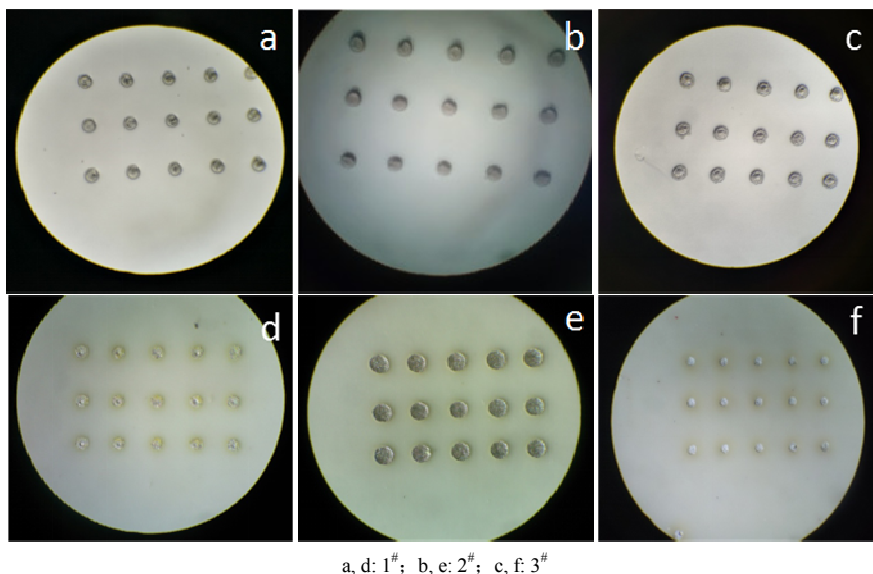


图 4 用不同银粉银粉制得的通孔柱银浆印刷和烧结后的显微电镜图

Fig.4 Microscope images of via fill silver pastes prepared by different silver powders before and after sintering

从图 4 可以看出,由 2[#]银粉调制的银浆与 Ferro A6 生料带匹配性较好,在烧结前后孔周围均未出现裂纹和凹凸现象。相比之下,其他 2 种银粉调制的银浆与 Ferro A6 生料带的匹配性较差,其中 1[#]银粉调制的银浆在烧结前后均出现凹陷现象,3[#]银粉调制的银浆在烧结前有明显的扩边和金属不连续现象,烧结后鼓凸现象严重。

对 3 种银粉进行了松装密度及振实密度的测定分析,数据如表 1 所列。

表 1 银粉样品的性能

Tab.1 The properties of silver powders

银粉编号	松装密度/(g/cm ³)	振实密度/(g/cm ³)
1 [#]	1.53	3.41
2 [#]	1.97	4.08
3 [#]	1.19	2.56

由表 1 可以看出: 1[#]和 3[#]银粉的松装密度和振实密度较小,2[#]银粉的松装密度、振实密度较大,尤其是其振实密度达到 4.08 g/cm³。这一结果与刘欢等人^[4]的研究结论相似,即银粉振实密度越高,银粉排列越致密紧实,制得的银浆的印刷性能和烧结性能也会越好。综上所述,本研究制备的均一性、分散性良好且平均粒径为 2.0 μm 的球形银粉在 LTCC 通孔银浆中具有较好的应用前景。

3 结论

在本文所采用的制备超细银粉的氧化还原反应中,pH 值是影响银粉粒径大小的重要因素,银粉粒径随体系 pH 值的增大先减小后增大;银粉粒径随着硝酸银浓度的增大而增大,但硝酸银浓度太高,银粉的分散性会变差;银粉粒径随着抗坏血酸浓度增大而减小。

通过调节各种实验因素可以制备出 0.5~2.0 μm 的不同粒径的球形或类球形超细银粉。当反应溶液 pH=8,硝酸银浓度为 1.75 mol/L,抗坏血酸浓度为 0.75 mol/L 时,制备的银粉球形度、均一性、分散性良好,平均粒径为 2.0 μm,振实密度为 4.08 g/cm³,在通孔柱银浆中具有较好的应用潜力。

参考文献:

- [1] TUMMALA R. Multichip packaging[J]. IEEE signal processing letters, 1992, 80(12): 1924.
 - [2] VEST R W. Materials science of thick film technology[J]. American ceramic society bulletin, 1986, 65(4): 631.
 - [3] 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(166): 1-9.
- TONG Z Y. The technique status and trend of LTCC[J]. Equipment for electronic products manufacturing, 2008(166): 1-9.

- [4] 刘欢. 低温共烧陶瓷(LTCC)内电极银浆的制备及其性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
LIU H. Low temperature co-firing ceramic (LTCC) and its performance study of preparation of silver electrode paste: [D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [5] 今中佳彦. 多层低温共烧陶瓷技术[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
YOSHIHIKO I. Multilayered low temperature cofired ceramics (LTCC) technology. [M]. Beijing: Science press, 2011.
- [6] 王瑞庭. 低温共烧陶瓷技术的现状和走向[J]. 真空电子技术, 2015(5): 6-10.
WANG R T. Present situation and developing trends of low temperature co-fired ceramic technology[J]. Vacuum electronics, 2015(5): 6-10.
- [7] RISTIC L J, TKACHENKO G, AYVAZIAN M, et al. Switch-Filter modules: A new class of RF products for handset markets [C]. European chemical news, 2002.
- [8] FAIECHILD M R, SNDR R B, BERLIN C W, et al. Emerging substrate technologies for harsh-environment automotive electronics applications[C]. Detroit, Michigan: SAE 2002 world congress, 2002.
- [9] WEI P F, ZHOU H Q, ZHU H K, et al. Microstructure and microwave dielectric properties of $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass ceramics with various B_2O_3 content [J]. Journal of Central South University of Technology, 2011, 18(5): 1359-1365.
- [10] 朱建华, 丁晓鸿, 滕林, 等. 低温烧结介质基板材料研究进展[J]. 电子元件与材料, 2010, 29(1): 70-74.
ZHU J H, DING X H, TENG L, et al. Research progress of LTCC materials for the dielectric substrate[J]. Electronic components and materials, 2010, 29(1): 70-74.
- [11] 宁革, 刘敏, 周洪庆, 等. 钙硼硅系 LTCC 材料性能研究 [J]. 电子元件与材料, 2010, 29(6): 34-37.
NING G, LIU M, ZHOU H Q, al. Properties study of calcium borosilicate system LTCC material[J]. Electronic components and materials, 2010, 29(6): 34-37.
- [12] 金勿毁, 陈立桥, 吕刚, 等. 无机添加剂对银通孔浆料烧结渗透行为的影响[J]. 电子元件与材料, 2015, 34(3): 16-19.
JIN W H, CHEN L Q, LU G, et al. Effect of inorganic additives on the sintering permeation behavior of silver via fill paste[J]. Electronic components and materials, 2015, 34(3): 16-19.
- [13] Lin J C, Wang C Y. Effect of surface properties of silver powder on the sintering of its thick film conductor[J]. Materials chemistry and physics, 1996, 45: 253-261.
- [14] UMARJI G G, KETKAR S A, PHATAK G J, et al. Photoimageable silver paste for high density interconnection technology[J]. Materials letters, 2005, 59: 503-509.
- [15] 郭学益, 焦翠燕, 邓多, 等. 硝酸银溶液性质对超细银粉形貌与粒径的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2013, 18(6): 912-919.
GUO X Y, JIAO C Y, DENG D, et al. Effect of AgNO_3 solution property on morphology and grain size of ultrafine silver powder [J]. Materials science and engineering of powder metallurgy, 2013, 18 (6) 912-919.
- [16] 秦智, 张为军, 匡加才, 等. 高分散性球形银粉的制备研究[J]. 电工材料, 2010(3): 12-15.
QIN Z, ZHANG W J, KUANG J C, et al. Research on finely dispersed spherical silver powder[J]. Electronic material, 2010(3): 12-15.
- [17] 陈志波. 超细银粉的制备及低温固化银浆固化工艺的研究: [D]. 长沙: 中南大学, 2012.
CHEN Z B. The preparation of ultrafine silver powder and studies of low temperature curing silver slurry curing process[D]. Changsha: Central South University, 2011.