

导电银浆在铝合金表面的烧结性能分析

孙国基¹, 孙钦¹, 杨婉春¹, 徐鸿博², 李明雨¹

(1. 哈尔滨工业大学(深圳) 索维奇智能新材料实验室, 深圳, 518055; 2. 哈尔滨工业大学(威海)
先进焊接与连接国家重点实验室, 威海, 264209)

摘要: 制备一种用于铝合金表面烧结银厚膜的低温烧结型导电银浆, 以解决铝合金的软钎焊问题. 采用熔融淬火方法制备玻璃化转变温度 (T_g) 为 360 °C 的 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 玻璃粉. 将玻璃粉、亚微米银粉和有机载体混合制成无铅低温烧结型银浆, 将该银浆涂覆在 6061 铝合金表面, 并在 440, 470, 500, 530 °C 的温度下进行烧结. 研究烧结温度对银厚膜的电阻率、可焊性及与基板结合强度的影响. 当玻璃粉与银粉重量比为 1:9, 烧结温度为 530 °C 时, 烧结银厚膜的电阻率为 $2.2 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, 抗剪强度为 56.0 MPa; 同时 Al, Mg 和 Bi_2O_3 发生氧化还原反应在银厚膜与铝基板界面产生纳米级 Bi 单质, 进而实现冶金结合. 结果表明, 提高烧结温度可以有效促进玻璃的润湿铺展、Ag 颗粒之间的颈缩和 Ag 颗粒的生长, 进而明显改善银厚膜软钎焊可焊性.

创新点: (1) 首次将导电银浆应用于铝合金表面, 研究了铝基板和银膜之间界面强度和连接机制.

(2) 用铺展面积法对银膜锡焊可焊性进行了分析.

(3) 银浆涂敷采用浸渍工艺, 生产效率高.

关键词: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 玻璃; 银浆; 电阻率; 可焊性; 抗剪强度

中图分类号: TG 425 **文献标识码:** A **doi:** 10.12073/j.hjxb.20201005002

0 序言

铝及铝合金因其密度小、高导热、高导电和成本低等优点, 成为代替铜用于电子封装的首选材料^[1]. 铝及铝合金常用的焊接方法包括氩弧焊、激光焊和搅拌摩擦焊等, 此类焊接过程都需要母材局部熔融. 而铝熔点低、热导率高、线膨胀系数大和与氧的亲合力大, 使得焊接过程不稳定, 容易形成气孔、裂纹、表面塌陷等缺陷, 使接头性能降低^[2]. 且熔焊所需的设备复杂, 难以实现自动化.

软钎焊因其工艺温度低、方法简单等优点被广泛应用于电子封装领域. 铝与传统 Sn 基钎料的焊接难度大、可靠性差和成本高等问题成为技术发展和产品更新换代的瓶颈之一^[3]. 目前多采用表面电镀 Cu, Ni 或 Ag 以改善铝合金基材与 Sn 基钎料的焊接性. 电镀本身工序复杂, 过程中产生废水、废气

等有害物质.

文中采用低温烧结型导电银浆改善铝合金的可焊性, 其中粘接相选用玻璃化转变温度 T_g 为 360 °C 的 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 玻璃粉. 并研究了烧结温度对烧结银厚膜电阻率、可焊性及与铝基板结合强度的影响, 对剪切断面和断裂模式进行分析, 以确定接头中的薄弱界面, 并阐明界面处的结合机制.

1 试验方法

1.1 银浆的制备

采用熔融淬火法制备 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 玻璃粉. 将按摩尔比为 $35\text{Bi}_2\text{O}_3:50\text{H}_3\text{BO}_3:15\text{ZnO}$ 混合物置于氧化铝坩埚中, 然后放进箱式电阻炉 (KSX-4-13) 中, 以 10 °C/min 的加热速率升至 1300 °C, 保温 30 min 使成分均质^[4]. 然后, 将熔融玻璃倒入去离子水中进行淬火以形成灰褐色玻璃颗粒. 通过转速为 300 r/min, 时长为 250 min 的球磨工艺获得粒径在 3 μm 左右的方块状 Bi-B-Zn 系玻璃粉.

将粒径为 500 nm 的球状银粉 (99.99%)、Bi-B-

Zn 系玻璃粉和有机载体 (松油醇, 乙基纤维素, 大豆卵磷脂, 乙酸乙酯, 消泡剂和 1, 2-丙二醇) 按重量比为 63:7:30 混合均匀^[5]。

1.2 银厚膜的制备

将尺寸为 5 mm × 5 mm × 2 mm 的 6061 铝合金用乙醇超声清洗, 干燥后, 通过浸渍提拉法在其表面涂覆银浆。将样品以 2.5 °C/min 的加热速率加热至 300 °C, 并在 100, 200 和 300 °C 下各保温 120 min, 使有机载体充分挥发分解。然后, 分别在 440, 470, 500 和 530 °C 温度下烧结 10 min, 使银厚膜中玻璃粉充分熔化润湿铺展, 与铝基板连接起来。

1.3 性能检测

通过体积电阻率来评估烧结银厚膜的导电性。在 Al₂O₃ 陶瓷表面掩模浸渍 ϕ 5 mm 圆形图案, 使用探针式膜厚测量仪 (Dektak 150, VEECO) 测量银厚膜厚度, 使用 RTS-11 型金属四探针测试仪测量银厚膜的方阻。为减小误差, 每个样品测量 4 次, 求平均值作为电阻率。

为研究银厚膜与铝基板界面结合强度, 通过稀盐酸和乙醇去除 2 mm × 2 mm × 1 mm 尺寸紫铜片表面氧化膜, 通过钢网印刷在银厚膜表面印刷尺寸为 2 mm × 2 mm × 0.1 mm 的 Sn_{96.5}Ag₃Cu_{0.5} (SAC305) 焊膏, 将铜片准确放置在锡膏上, 在外加 0.3 MPa 压力, 250 °C 的温度下保温 4 min 得到连接接头。通过推拉测试机 (MFM1200-10031311-L) 测得银厚膜与铝板界面抗剪强度^[6]。剪切试验示意图如图 1 所示。

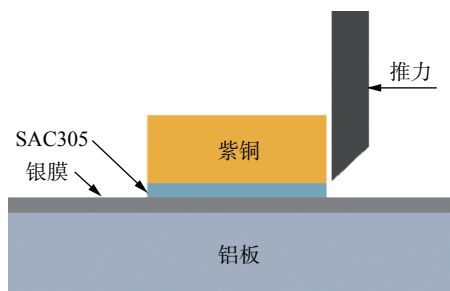


图 1 剪切试验示意图

Fig. 1 Schematic representation of the shearing test

银厚膜表面软钎焊可焊性参考 IPC-TM-650 2.4.45 标准, 用“铺展面积法”研究 SAC305 无铅焊料在银厚膜表面上的润湿行为^[7]。通过钢网印刷在银厚膜表面印刷尺寸为 ϕ 3 mm × 0.1 mm 的焊膏, 然后将样品放入 255 °C 加热台上保持 15 s 进行回流, 并用 ImageJ 软件对焊后铺展面积进行测量, 测

量结果与焊料的原始面积之比即焊料的铺展率。

通过 X 射线衍射仪 (XRD, D/Max 2500, Rigaku Corporation) 进行断裂面的物相分析, 扫描范围为 5° ~ 80°, 扫描速度为 4°/min。使用配备有 X 射线能谱仪 (EDS) 的扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi-S4700) 观察银厚膜的横截面和断面的微观组织。

2 试验结果与分析

2.1 烧结温度对银厚膜电阻率的影响

图 2 为电阻率随烧结温度的变化曲线。随着烧结温度的提高, 银厚膜电阻率逐渐下降, 在温度为 500 和 530 °C 时下降明显。当烧结温度 440 °C 时, 银厚膜电阻率为 4.0 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。当烧结温度 530 °C 时, 银厚膜电阻率下降至 2.2 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。图 3 为不同烧结温度下银厚膜截面微观组织。随着烧结温度的升高, 银厚膜内孔洞减少, 致密度提高。这是因为当温度升高后, 玻璃料的粘度降低, 流动性增强, 不仅能有效填充银颗粒之间的间隙, 且在毛细力作用下能带动银颗粒完成重排, 进而促进银粉的紧密堆积。

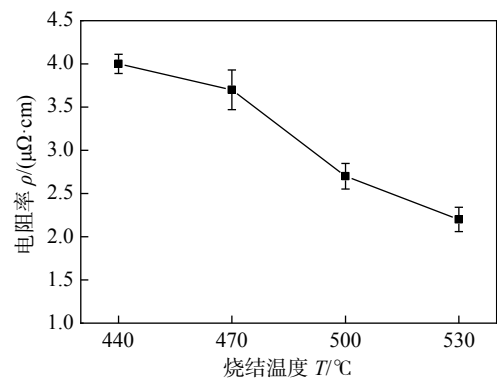


图 2 不同烧结温度下的银厚膜电阻率

Fig. 2 Resistivities of the Ag films sintered at different temperatures

根据导电机理, 导电网络中银颗粒分为直接接触、空隙接触和玻璃夹层接触。电子无法在空隙和玻璃夹层之间自由传输, 但是由于电子具有波粒二象性, 当银颗粒之间的阻碍层非常窄 ($< 10 \text{ nm}$) 时, 可以通过“隧道效应”穿过空隙或玻璃阻挡层, 形成导电通路。当烧结温度升高时, 银厚膜内部空隙接触减少, 玻璃熔体充分浸润银粉表面, 而玻璃总量不变, 因此, 单个银粉间隙内的玻璃夹层厚度减小, 电子贯穿夹层的几率增加; 同时由于银粉在流动玻璃熔体的带动下重新排列, 银颗粒之间接触面积增加, 有利于电子在银颗粒间直接传导^[8]; 另外玻

玻璃熔体在高温下能溶解部分银,大颗粒银的表面凸起和小颗粒银优先在液相中溶解,以网络外体的形式渗入玻璃网格,冷却过程中以类似过饱和的状态析出,最终在玻璃表面形成纳米银颗粒,增大银颗

粒之间的接触面积^[9].这3个因素共同作用使银厚膜的电阻率减小.

2.2 烧结温度对银厚膜可焊性的影响

在空气气氛下,SAC305焊料在银厚膜表面经过预热、熔化、润湿铺展和凝固后,最终形成焊点,对焊料铺展率(焊后铺展面积/锡膏印刷面积)进行测量.值得注意的是,在回流工艺下,存在熔融焊料部分区域发生“反润湿”现象,因此,测量铺展面积时该区域不被计算在内.如图4所示,随着烧结温度的升高,焊料的铺展率逐渐增大.440℃烧结的银厚膜焊料铺展率为43.1%,而530℃烧结的银厚膜焊料铺展率为70.7%.一般认为,“反润湿”是由于回流过程中焊盘或焊料被氧化导致,由于锡钎料不能在Bi-B-Zn玻璃上润湿铺展,因此,Ag被反应生成 Ag_3Sn 后,裸露的玻璃会阻碍锡的润湿铺展.

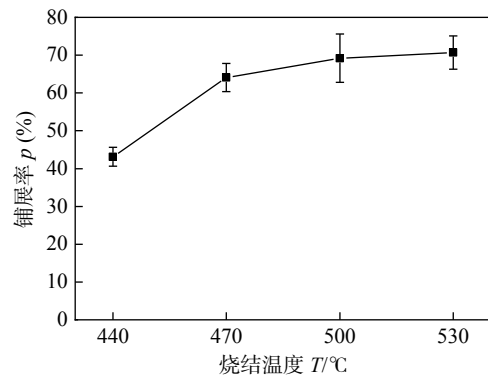


图4 不同烧结温度下银厚膜焊锡的铺展率

Fig. 4 Spreading ratios of solder on silver film sintered at different temperatures

图5为不同烧结温度下银厚膜表面形貌,温度升高焊料铺展率增大有两个方面的原因:一是银颗粒的长大和银与银之间烧结颈变大导致含银通道变宽,能与Sn反应的银含量增加;二是熔融的玻璃在温度升高的情况下流动性更好,在重力作用下流淌时上表面玻璃含量下降,进而对焊料润湿铺展的阻碍作用减小.

2.3 烧结温度对银厚膜与铝板界面结合强度的影响

图6为抗剪强度曲线,从图中可以看出,抗剪强度随着烧结温度的升高而大幅提高.在440, 470, 500和530℃温度下烧结的样品中,抗剪强度分别为14.2, 42.8, 52.7和56.0 MPa.对于在440℃温度下烧结的银厚膜而言,抗剪强度最低.如图3a中所示,银厚膜与铝基板的接触界面和银厚膜内部都存在许多孔洞,在抗剪力的作用下,孔洞处容易引起应力集中和裂纹扩展,加速断裂过程,削弱银

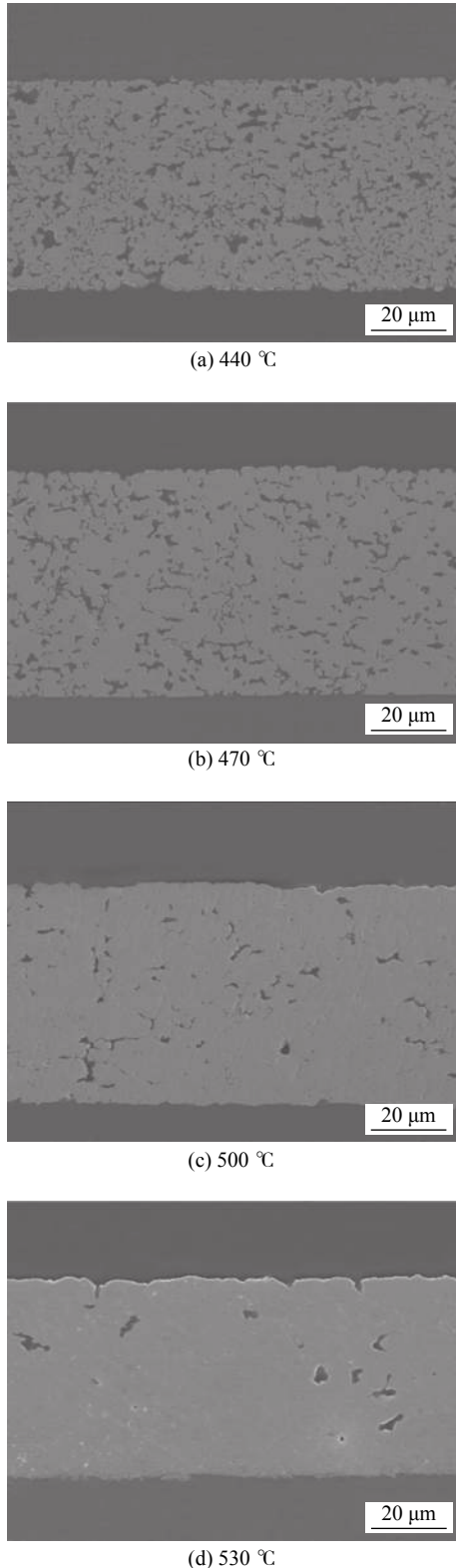
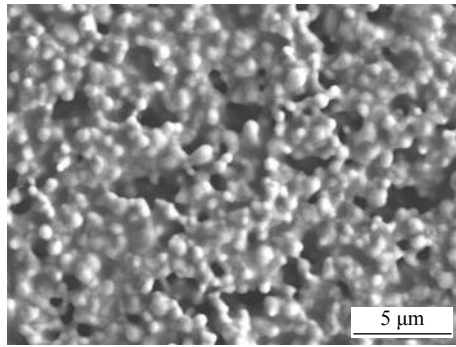
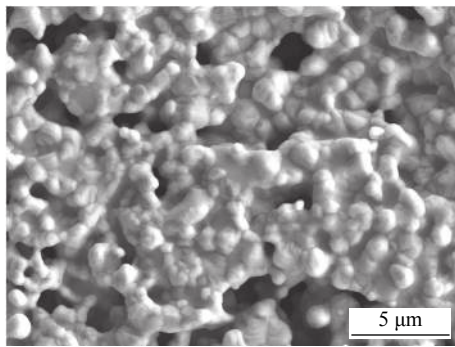


图3 不同烧结温度下的银厚膜截面微观组织

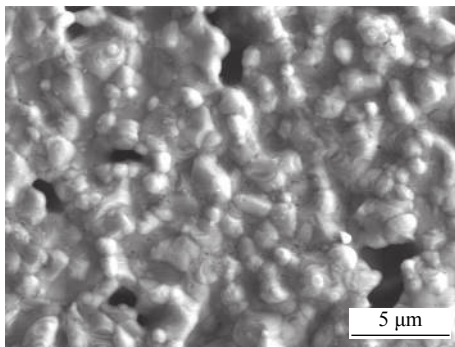
Fig. 3 Cross-section microstructure of Ag film sintered at different temperatures. (a) 440 °C; (b) 470 °C; (c) 500 °C; (d) 530 °C



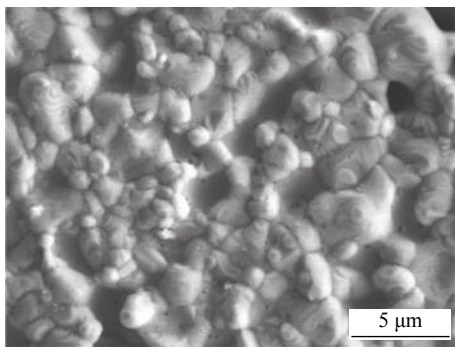
(a) 440 °C



(b) 470 °C



(c) 500 °C



(d) 530 °C

图 5 不同烧结温度下的银厚膜表面微观形貌

Fig. 5 Surface morphology of the Ag thick films sintered at different temperatures. (a) 440 °C; (b) 470 °C; (c) 500 °C; (d) 530 °C

厚膜的附着强度. 当烧结温度进一步提高时, 如图 3b~3d, 玻璃的流动性增强, 填补了大量空隙, 银厚膜的致密度提高, 从而降低了应力集中的可能性, 提高了抗剪强度.

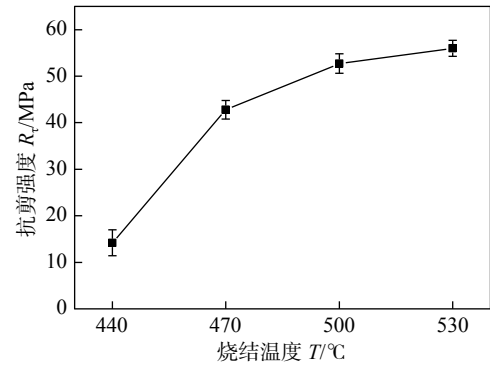


图 6 不同烧结温度下的界面抗剪强度

Fig. 6 Shear strengths of the interface sintered at different temperatures

图 7 为不同烧结温度下剪切断口形貌. 各温度下的铝板侧断裂面都有白色碗状结构残留. 通过 EDS 能谱分析, 能谱数据如表 1 所示, 1 位置是铝合金表面, 成分为 Al, Mg; 2 位置除了 Al, Mg, 还检测玻璃中的 Bi, O 和 Ag. 因此白色碗状结构是铝板上银球剥落后留下的玻璃和微量银. 在剪切力的作用下, 玻璃网络发生脆性断裂, 绝大部分银直接被拉出, 只残留少量的银镶嵌在玻璃网络里发生塑性变形, 和玻璃一起破裂. 当烧结温度为 440 °C 时, 断裂位置主要是在铝基板的表面和玻璃的内部, 如图 7a. 银颗粒被玻璃隔开, 玻璃脆性大, 更容易发生裂纹扩展, 进而导致抗剪强度低. 随着烧结温度的升高, 从图 7c, 7d 所示, 铝板侧残余的玻璃量增多, 玻璃网络更加连续. 这得益于熔融玻璃在重力作用下往下流淌, 在铝表面上的铺展面积随着玻璃粘度的降低而增大.

图 8 为断裂位置示意图. 可见银厚膜内部的抗剪强度始终大于与铝板接触界面的抗剪强度. 在 440 和 470 °C 下烧结时, 银厚膜与铜通过 SAC305 焊接在一起, 剪切薄弱位置出现在银厚膜与铝板界面. 而当温度升高至 500 °C 及以上时, 温度升高, 在银厚膜与铝板界面的断裂面积减少, 在锡膏内部的断裂面积增大. 根据 Liu 等人^[10]的研究, SAC305 锡膏焊接铜焊盘的抗剪强度为 54.1 MPa, 剪切断裂发生在 SAC305 焊料层中, 而不是在与铜焊盘的焊接界面处. 当烧结温度增加到 500 °C 及以上时, 由于玻璃充分熔融并润湿了铝表面, 与基板之间形成紧密接触, 使得银厚膜与铝基板间的粘合强度超过了银厚膜和锡焊膏自身的强度, 如图 8c, 8d 所示, 断裂路径由银厚膜与铝板界面延伸至 SAC305 焊料层. 因此, 在 500 和 530 °C 下烧结的银厚膜, 其与铝基板的界面结合强度大于试验测得的抗剪强度.

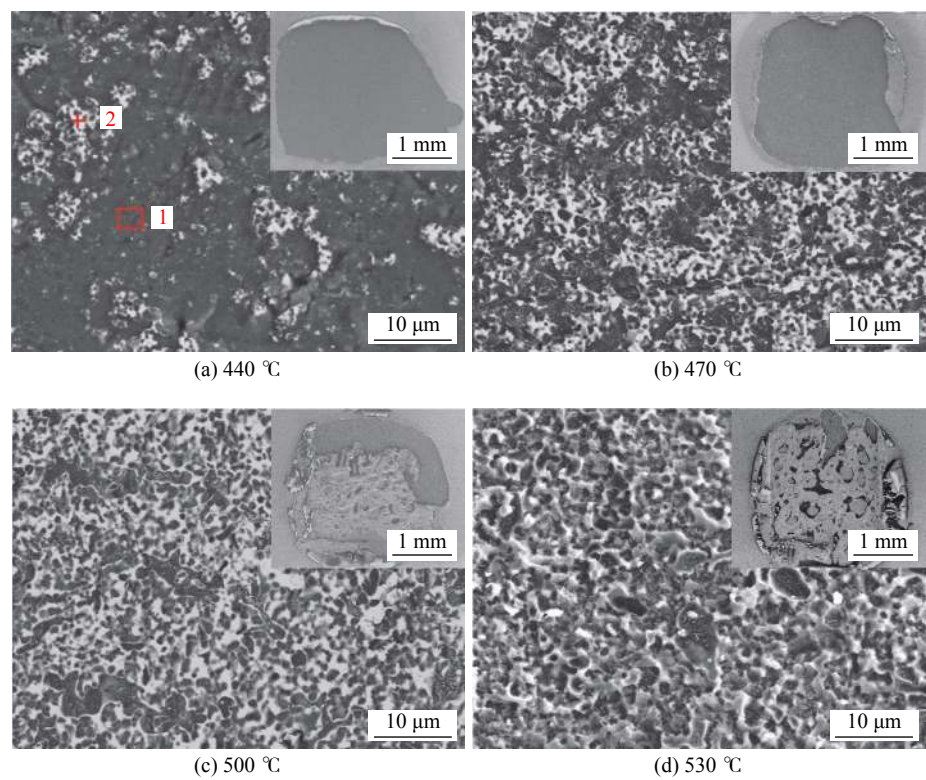


图 7 不同烧结温度的断面模式

Fig. 7 Fracture interfaces of different sintering temperatures. (a) 440 °C; (b) 470 °C; (c) 500 °C; (d) 530 °C

表 1 图 7a 中各位置元素含量 (原子分数, %)
Table 1 Element content of each position in Fig. 7a

能谱位置	Al	Mg	Ag	Bi	Zn	O
1	97.3	2.7	—	—	—	—
2	66.2	3.8	1.0	5.4	1.9	21.7

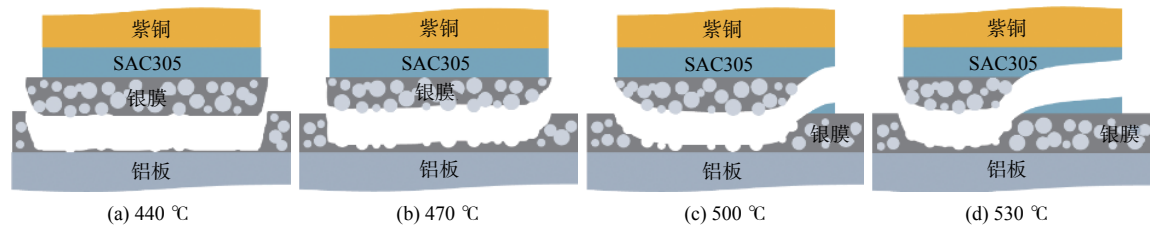


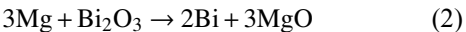
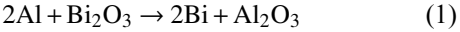
图 8 不同烧结温度的断裂模式

Fig. 8 Fracture modes of different sintering temperatures. (a) 440 °C; (b) 470 °C; (c) 500 °C; (d) 530 °C

2.4 银厚膜与铝板界面连接机制

由断裂后铝板侧的大量玻璃碗状结构, 表明断裂位置主要发生在银与玻璃之间, 即玻璃与铝基板之间的结合强度大于玻璃与银之间的结合强度. 而在玻璃与铝接触的地方, 通过 SEM 可以观察到有大量粒径约 40 nm 的球形颗粒出现, 如图 9 所示. 对其进行 EDS 能谱分析, 元素含量如表 2 所示. 该区域含有 Bi 元素, 但不含 Zn 元素, 判断此处的 Bi 不再是玻璃网络中的 Bi₂O₃, 而是析出的 Bi 单质.

对应反应式为



由于反应物和生成物都为固相, 熵变 ΔS 太小, 故吉布斯自由能变化 $\Delta G \approx$ 焓变 ΔH . 由文献 [11] 可知, 在室温 298.15 K 下的焓变 $\Delta H_{(1)} = -1105 \text{ kJ/mol}$ (试验值), $\Delta H_{(2)} = -1234 \text{ kJ/mol}$ (试验值), 都小于零. 由于焓变不随温度变化而变化, 因此在烧结温度下, 该反应依然是热力学自发反应.

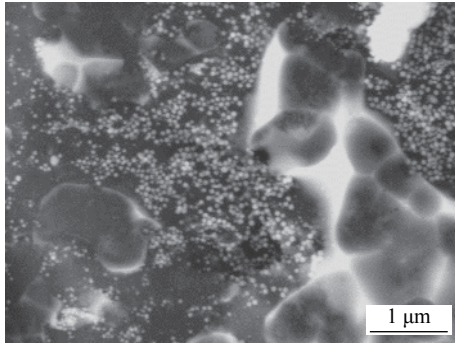


图 9 断裂面 SEM 图

Fig. 9 SEM image of fracture surface

表 2 图 8 中指定区域元素含量 (原子分数.%)

Table 2 Element content of the designated area in Fig. 8

Al	Mg	O	Bi	Ag
88.34	2.33	5.45	2.96	0.91

由于银浆中玻璃含量很少,为了验证界面反应产物,将纯玻璃粉在铝基板表面烧结,烧结条件为 500 °C, 10 min. 玻璃熔融后与铝板紧密结合在一起,为了分析界面,用压片模具使脆性的玻璃破碎分离,分别对剥落的玻璃粉和剥离玻璃后的铝侧进行 XRD 表征,结果如图 10 所示. 对照标准 PDF 卡片,发现在铝基板侧的 XRD 图显示主要有 Al 峰,同时含有少量 Bi 峰,由于玻璃未能完全从铝表面剥离,因此还存在一定非晶馒头峰. 而对玻璃压粉的 XRD 图谱显示只有非晶峰,这是由于界面反应产物相对含量太少,因此被非晶峰覆盖.

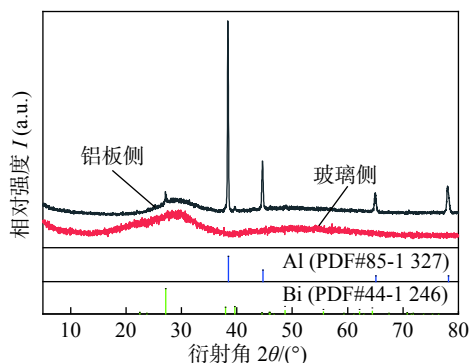


图 10 断面两侧的 XRD 图

Fig. 10 XRD pattern of the fracture surface two sides

3 结论

(1) 烧结温度从 440 °C 升高到 530 °C 时,银厚膜致密度提高,电阻率由 4.0 μΩ·cm 下降至 2.2 μΩ·cm,且 530 °C 下烧结的银厚膜在 255 °C,

15 s 的回流环境下焊锡铺展率为 70.7%.

(2) 当烧结温度在 500 和 530 °C 时,接头剪切断裂时裂纹由银厚膜与铝板界面延伸至锡焊料层,剪切强度最高可达 56.0 MPa.

(3) 在银厚膜与铝板的断裂界面存在 Bi 单质,表明银厚膜与铝基板之间形成了良好的冶金结合.

参考文献

- [1] 王超. 电子封装铝用软钎焊无铅焊锡丝配套助焊剂的研究与应用 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
Wang Chao. Research and development of a soldering flux for lead-free solder wires in Al soldering process of electronic packaging[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [2] 薛松柏, 董健, 吕晓春, 等. LY12 铝合金中温钎焊技术 [J]. 焊接学报, 2003, 24(3): 21 – 22, 51.
Xue Songbai, Dong Jian, Lü Xiaochun, *et al.* Brazing technology of LY12 Al-alloy at middle temperature[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2003, 24(3): 21 – 22, 51.
- [3] Hilz E, Dudziak S, Schmid-Fetzer R. Formation and properties of intermetallic compounds in an Al-Cu roll-bonded connection[C] // The 27th International Conference on Electrical Contacts. Dresden: VDE, 2014.
- [4] Sun Q, Yang W C, Liu Y H, *et al.* Microstructure and mechanical properties of tempered glass joint bonded with Bi-B-Zn low melting glass[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2019, 271: 404 – 412.
- [5] Che Q D, Yang H X, Lu L, *et al.* A new environmental friendly silver front contact paste for crystalline silicon solar cells[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2013, 549(5): 221 – 225.
- [6] Yang W C, Sun Q, Lei Q, *et al.* Formation of a highly conductive thick film by low-temperature sintering of silver paste containing a Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO glass frit[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2018, 267: 61 – 67.
- [7] 陶业卿. 保护气氛回流 SAC305 无铅焊点的可焊性与温度循环可靠性研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2017.
Tao Yeqing. Research on solderability and temperature cycling reliability of SAC305 lead-free solder joints fabricated in protective reflow atmospheres[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2017.
- [8] 余向磊. 太阳能电池正银浆料烧结过程与导电机理研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
Yu Xianglei. Research on sintering process and conductive mechanism of positive silver paste for solar cell[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.

[下转第 64 页]