

# 球磨玻璃粉对低温烧结型浆料烧结膜孔洞的影响\*

甘卫平, 张海旺, 刘妍

(中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要** 采用机械球磨后的玻璃粉制成浆料烧结膜。讨论了不同的球磨时间对玻璃粉粒径的影响。通过 SEM、X 射线照相技术观察分析了浆料烧结膜的表面形貌及孔洞率, 研究了不同球磨时间的玻璃粉对浆料烧结膜的表面形貌及孔洞率的影响。结果表明, 球磨 24h 的玻璃粉平均粒径为  $3.5\mu\text{m}$ 。这种玻璃粉制成的浆料烧结膜表面平滑致密, 孔洞率最小, 满足浆料的使用要求。

**关键词** 球磨 玻璃粉 浆料烧结膜 孔洞

中图分类号: TB34

## Effect of Milling Glass Frits on Void of Sintered Film of Low Temperature Sintered Paste

GAN Weiping, ZHANG Haiwang, LIU Yan

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

**Abstract** The sintered film of paste is prepared with milling glass frits. The influences of different milling time on the particle size of glass frits are studied. The surface morphology and void rate are analyzed by means of SEM and X-radiogram technology. The effects of glass frits with different milling time on the surface morphology and void rate of sintered paste film are researched. The results show that the glass powder with average size of  $3.5\mu\text{m}$  can be obtained on the condition of grinding time being 24h. When the paste is prepared with this kind of glass frits, the surface of sintered paste film is smooth and dense and the rate of void is smallest, which can satisfy the demand for use of paste.

**Key words** milling, glass frits, sintered paste film, void

随着航空航天和商业用途的微波电路、微电子器件、半导体集成电路向大功率、小型化、轻量化、高密度组装化和高可靠性的方向发展, 对集成电路的组装工艺提出了更高更严的要求<sup>[1-5]</sup>, 特别要求组装工艺中所应用的浆料具有高导热、高导电、低膨胀系数、高散热性、较大的剪切力等性能且能够均匀、无空隙地覆盖。浆料烧结膜的致密性与上述种种性能都有着密切的关系<sup>[6]</sup>。

浆料烧结膜的孔洞率是指浆料连接了电子芯片与陶瓷基座, 在一定的烧结曲线下进行烧结, 烧结后通过 X 射线设备观测烧结膜的孔洞占芯片粘贴面积的百分比。电子浆料是由导电相、粘接相(玻璃粉末或有机树脂)与有机载体(有机物溶液)按一定比例混合组成的一种粘稠均匀的悬浮液体。浆料的粘接相主要有高温玻璃、低温玻璃以及有机树脂。本课题研究的是低温烧结型的银基浆料, 所以取熔点为  $300^\circ\text{C}$  的低熔点玻璃作为粘接相。玻璃在导体浆料中所起的作用主要有 2 种<sup>[7]</sup>: 一是作为金属和陶瓷结合的中间过渡层, 以提高金属层的附着力; 二是在烧结过程中形成液相, 促进金属颗粒的烧结致密化。因此玻璃成分的形貌对烧结膜的致密性起了很大的作用。本文采用机械球磨工艺对玻璃

粉进行研磨, 研究了不同粒径的玻璃粉对浆料烧结膜孔洞率的影响。

## 1 试验

### 1.1 玻璃粉的制备

本实验所用玻璃粉主要成分为  $\text{PbO}$ , 同时含有少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  等。对玻璃粉进行机械球磨, 采用氧化锆磨球, 球料水比(质量比)为  $1.6:1:1$ , 分散剂为水, 转速为  $420\text{r}/\text{min}$ 。每 4h 取 1 次样, 取 6 次, 另外分别在 5h 和 10h 时再取 2 次样, 如表 1 所示。

表 1 球磨玻璃粉样品标号

Table 1 Sample number of glass frits

样品标号	0#	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
球磨时间/h	0	4	5	8	10	12	16	20	24

### 1.2 浆料的制备

将球磨好的玻璃粉 2#、4#、8# 分别与已有的有机载体按一定比例配制成浆料, 如表 2 所示; 将调制好的电子浆料涂附在陶瓷基片上, 在空气中静置 15min 后按一定的烧结曲线

进行烧结,待冷却后观察其表面形貌;将表 2 中的 4 种浆料用于芯片与基座之间的组装,组装好后按上述相同的烧结曲线进行烧结,冷却后在不破坏其结构的情况下通过 X 射线设备进行观测,然后通过网格法计算浆料烧结膜的孔洞率。

表 2 浆料型号

Table 2 Sample number of paste

浆料样品标号	9 <sup>#</sup>	10 <sup>#</sup>	11 <sup>#</sup>	12 <sup>#</sup>
玻璃粉型号	0 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	8 <sup>#</sup>
玻璃粉球磨时间/h	0	5	10	24

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 球磨时间对玻璃粉粒度的影响

球磨时间是影响球磨产品性能的重要参数。一般来说,将粗大颗粒物料磨至  $10\mu\text{m}$  是比较容易的,所需时间也比较短,但将  $10\mu\text{m}$  的物料球磨至亚微米甚至纳米级超细粉体,球磨时间则要延长几倍甚至更长。但随着球磨时间的延长,球磨效率逐渐下降,因此要确定合适的球磨时间<sup>[8]</sup>。本实验取 4h、5h、8h、10h、12h、16h、20h、24h 等 8 个球磨时间进行试验。玻璃粉平均粒度与球磨时间的关系如图 1 所示。

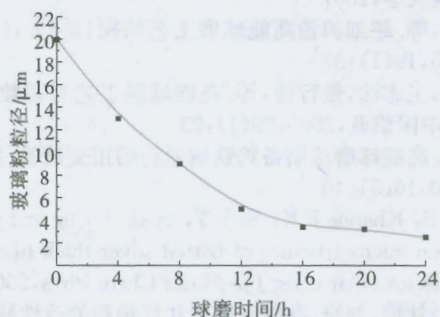


图 1 玻璃粉平均粒度与球磨时间的关系曲线

Fig. 1 Relation between average particle size of glass and time of milling

从图 1 中可以看出,从原始玻璃粉球磨开始至 16h,曲线斜率很大,平均粒度也发生了急剧的变化,玻璃粉的粒度由  $20\mu\text{m}$  降至  $4\mu\text{m}$ ,说明这段时间内最容易细化粉末。这是由于球磨粉末粒度较大,单位体积的表面自由能较小,球磨能量迅速被粉末吸收,转变为球磨所需的粉末断裂能<sup>[9]</sup>。在球磨时间 16~24h 之间,粉末粒径变化不大,平均粒度为  $3.5\mu\text{m}$ ,粒度减小速度减慢,细化作用不断减弱。

### 2.2 球磨时间对玻璃粉粉末形貌的影响

图 2 为不同球磨时间下玻璃粉颗粒的微观形貌。图 2 (a)为没有经过球磨的玻璃粉,从图中可以看出玻璃粉的颗粒粒径不均匀,一部分颗粒较粗大且呈现不规则的块状。然而随着球磨时间的延长,在高速球磨过程中,玻璃粉同磨球之间相互碰撞、挤压使粉末的形貌发生了变化<sup>[10-12]</sup>。随着时间的延长,颗粒的粒径明显减小,如图 2(b)、(c)、(d)所示。图 2 (d)为球磨 24h 的玻璃粉形貌。与图 2(a)相比可以看出,玻璃粉的粒径明显变小,且形状也从不规则的较大的块状变为较小的椭圆形。

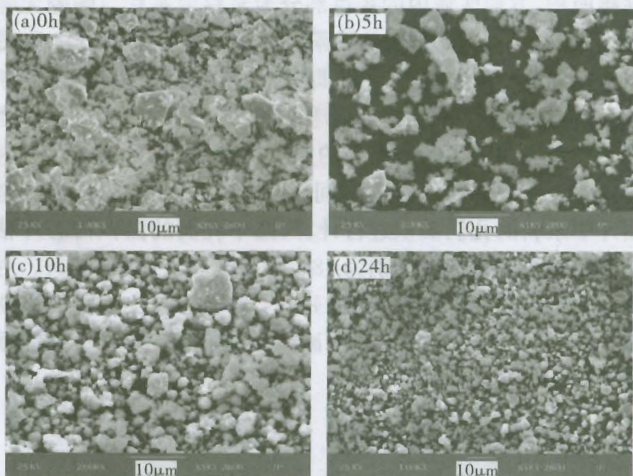


图 2 不同球磨时间的玻璃粉形貌

Fig. 2 Microscopic structure of glass frits at different milling time

### 2.3 玻璃粉粒径对电子浆料表面形貌的影响

为了研究玻璃粉的粒径大小对浆料烧结膜致密性的影响,取具有代表性的球磨 5h、24h 的玻璃粉制成电子浆料。

图 3 为样品 10<sup>#</sup> 和 12<sup>#</sup> 在不同倍率下的扫描照片。从图中可以看出,图 3(a)的黑色部分孔洞面积在数量和尺寸上远远大于图 3(b),而图 3(b)对应的玻璃粉的球磨时间为 24h,其粒径远远小于图 3(a)浆料所用玻璃粉,因此,随着玻璃粉球磨时间的延长,粒径的减小,黑色部分的孔洞面积和数量逐渐减少。另外,从图 3(c)中可以观察到烧结膜发生了垂直晶粒长大,而图 3(d)中烧结膜发生了侧向晶粒长大且晶粒大小较均匀,由此可知,图 3(d)中的烧结膜相对于图 3(c)更光滑。总体来说,随着球磨时间的延长,玻璃粉尺寸减小,浆料的表面形貌更加致密、光滑。

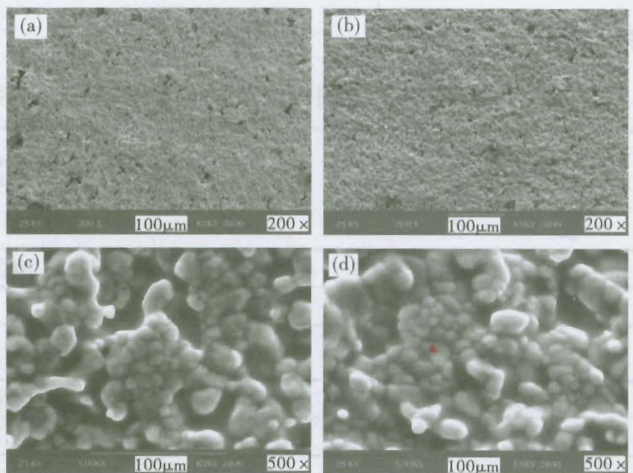


图 3 样品 10<sup>#</sup> 和 12<sup>#</sup> 的表面形貌

Fig. 3 Microscopic structure of Sample No. 10 and 12

### 2.4 玻璃粉粒径对浆料烧结膜空洞率的影响

图 4 为不同球磨时间下玻璃粉所配制浆料的烧结膜的 X 射线照片。采用 X 射线照相技术以垂直于芯片表面的方向对芯片的粘接面积进行检测<sup>[13]</sup>。图中方形面积为芯片的

粘接面积,方形区域内的灰色部分为浆料使芯片与陶瓷无缝隙的连接,而较亮的部分为孔洞。从图4中可以看出,4张图中较亮的部分依次逐渐减少,即浆料烧结膜中孔洞面积逐渐减少,特别是图4(d)的空洞面积接近0。图4(a)为未经球磨玻璃粉制成浆料后的烧结膜的照片,而图4(b)、(c)、(d)分别对应浆料中玻璃粉的球磨时间为5h、10h、24h。用网格法对图片中浆料的孔洞面积进行计算,图中孔洞的面积占芯片粘附面积的百分率依次为18.5%、9%、7.2%和0.3%。由此可以看出,随着球磨时间的延长,玻璃粉颗粒的粒径逐渐减小,浆料烧结膜的孔洞逐渐减少,浆料烧结膜的致密性逐渐增加。

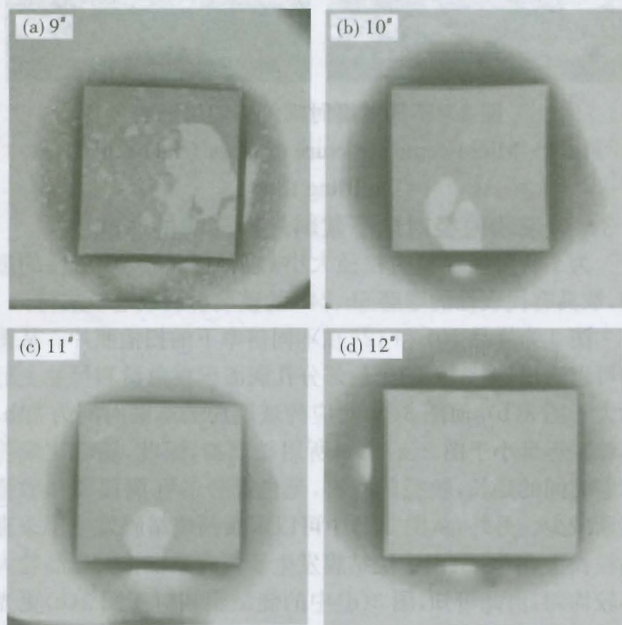


图4 浆料烧结膜的X射线照片

Fig. 4 The X-ray images of sintered film of paste

### 3 结论

高能球磨法可以有效地细化玻璃粉,使粉末的平均粒径

从20 $\mu\text{m}$ 细化到3.5 $\mu\text{m}$ ,但有一定的细化极限,16h以后细化效果不明显,最佳球磨时间为24h。高能球磨对玻璃粉颗粒的形貌有一些影响,使其从不规则的较大的块状颗粒变为较小的椭圆形颗粒。随着玻璃粉球磨时间的延长,相应的所制浆料的致密性逐渐增加,浆料烧结膜的孔洞逐渐减少。当玻璃粉的球磨时间为24h时所制成的浆料的致密性最好,孔洞率几乎为0。

### 参考文献

- 1 任博成. 电子组装中的复杂技术[J]. 电子工艺技术, 2006, 27(2): 83
- 2 Tapan K Gupta. 厚薄膜混合微电子学手册[M]. 王瑞庭, 朱征, 等译. 北京: 电子工业出版社, 2005: 1
- 3 李言荣, 恽正中. 电子材料导论[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001: 66
- 4 谭富彬, 谭浩巍. 电子元器件的发展及其对电子浆料的需求[J]. 贵金属, 2006, 27: 64
- 5 陈党辉, 顾瑛, 陈曦. 国外微电子组装用导电胶的研究进展[J]. 电子元件与材料, 2002, 2: 34
- 6 张勇. 厚膜导电浆料技术[J]. 贵金属, 2001, 22(4): 65
- 7 甘梅. 低温烧结型银基浆料的研制及其性能的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2007
- 8 张彩霞, 等. 超细钨粉高能球磨工艺的探讨[J]. 江西有色金属, 2005, 19(1): 37
- 9 张瑾瑾, 王志法, 张行健, 等. 高能球磨工艺对颗粒尺寸的影响[J]. 中国铝业, 2005, 29(1): 23
- 10 刘维平. 高能球磨法制备钨铁纳米粉的正交试验[J]. 有色矿冶, 2000, 16(5): 40
- 11 Rane S B, Khanna P K, Seth T, et al. Firing and processing effects on microstructure of fired silver thick film electrode materials for solar cells[J]. Mater Chem Phys, 2003, 82: 237
- 12 甘卫平, 甘梅, 刘妍. 高能球磨对片状银粉的改性研究[J]. 材料导报, 2007, 21(5): 325
- 13 Moghadam Farhad K. Development of adhesive die attach technology in cerdip packages[J]. Solid State Techn, 1984, 27: 149

(责任编辑 张 竞)