

液相化学还原法制备纳米银 焊膏及其连接性

Synthesis of Silver Nanoparticles Paste by
Aqueous Reduction and Its Connectivity

曹 洋^{1,2}, 刘 平¹, 魏红梅², 林铁松², 何 鹏², 顾小龙¹

(1 浙江省冶金研究院有限公司 浙江省钎焊材料与技术
重点实验室, 杭州 310030; 2 哈尔滨工业大学 先进焊接与
连接国家重点实验室, 哈尔滨 150001)

CAO Yang^{1,2}, LIU Ping¹, WEI Hong-mei², LIN Tie-song²,
HE Peng², GU Xiao-long¹

(1 Zhejiang Province Key Laboratory of Soldering & Brazing
Materials and Technology, Zhejiang Metallurgical Research
Institute Co., Ltd., Hangzhou 310030, China; 2 State Key
Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin
Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 采用液相化学还原法制备出平均粒径为 20~35nm 的纳米银, 并考察不同温度及 PVP 用量对纳米银性质的影响。结果表明: 当硝酸银与 PVP 的质量比为 1:4、反应温度为 30℃ 时, 纳米银的平均粒径最小, 为 22.4nm, 且其团聚程度最小, 粒径分布最佳。在压力 10MPa、温度 200℃、保温 30min 的烧结条件下, 利用制得的纳米银配制焊膏, 连接纯度为 99.9% 的无氧紫铜板, 通过扫描电镜 (SEM) 观察烧结接头截面形貌, 可见烧结界面连接紧密, 接头组织有孔隙存在。

关键词: 纳米银; 液相化学还原法; 低温连接

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.04.014

中图分类号: TG425⁺.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)04-0079-06

Abstract: Silver nanoparticles with average diameter of 20-35nm were prepared by aqueous reduction method, and the influence factors of nanoparticles characteristics, such as reaction temperature and PVP concentration, were investigated during reduction process. The results show that monodispersity of nanoparticles is remarkably improved while unfavorable agglomeration is avoided with the AgNO₃/PVP mass ratio of 1:4 at the reaction temperature 30℃, and the average diameter of silver nanoparticles reaches the minimum of 22.4nm. Copper pads with the purity of 99.9% are successfully bonded at 200℃ and under the pressure of 10MPa for 30min, using sintering paste employing fresh silver nanoparticles. Morphology of the bonding joint is analyzed with scanning electron microscope (SEM), the interface is compacted tightly and porous sintering characteristic is confirmed.

Key words: silver nanoparticle; aqueous chemical reduction; low-temperature sintering

随着环保意识的增强, 对环境和人体有毒有害的含铅材料已经陆续被各国禁止, 因此, 应用于电子封装产业的钎料急需向无铅化发展^[1,2]。已经研究得到的无铅合金钎料体系有 Sn-Cu, Sn-Ag-Cu 和 Sn-Bi 等。其中, Sn-Cu 钎料润湿性差, 无匹配的优异钎剂; Sn-Ag-Cu 钎料钎焊温度高, 易出现锡须和金属化合物粗化等现象; Sn-Bi 钎料脆性大, 加工性能差, 并且导电

导热性能欠佳^[3,4]。因此, 急需与高铅钎料烧结温度范围相近、能在高温条件下使用, 而且力学性能和电学性能优异的焊接材料, 使电子元器件在使用环境日益严峻的条件下仍具备高可靠性^[5]。纳米银因具有高的表面能可使连接温度降低至 200~300℃, 同时, 银的高熔点(960℃)保证了元器件的高温服役要求, 并且烧结后连接层为银层, 导电、导热性好, 且接头组织中存

在的孔隙降低了弹性模量,使形成的热应力小,可靠性好^[6]。目前,国际上已有将纳米银焊膏用于电子封装的研究,Hu 等^[7]利用化学还原法得到尺寸为 50 μm 的银浆,分散剂为柠檬酸钠,并成功利用该纳米银浆在辅助压力为 5MPa、烧结温度为 100 $^{\circ}\text{C}$ 的情况下,将 50 μm 的铜线与铜盘连接起来。但是,在没有辅助压力的情况下,即使烧结温度高达 200 $^{\circ}\text{C}$,接头中仍残留有柠檬酸根离子,烧结不能完全进行。Hirose 等^[8]用 Ag 颗粒直径约 100nm 的焊膏,对比研究在压力 1~10MPa 和连接温度 200~400 $^{\circ}\text{C}$ 情况下连接 Cu 与 Cu 块及镀 Au/Ni 的 Cu 与 Cu 块,发现要在 250 $^{\circ}\text{C}$ 连接温度下获得牢固接头(抗剪强度约 20MPa)需要施加 5MPa 以上的压力,其 Ag 烧结层与 Cu 镀层之间的界面结合是固态扩散连接。Zou 课题组^[9-12]对纳米 Ag 膏低温烧结连接进行研究,获得了类似的工艺因素影响规律和界面结合致密的接头。接头的抗剪强度随着温度和压力的增加而增加,且当烧结温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ 、压力为 20MPa 时,焊点的抗剪强度达 84.2MPa。为了得到满足强度要求的接头,必须施加至少 5MPa 的压力。本工作利用液相化学还原法制备纳米银颗粒。使用硝酸银、硼氢化钠、PVP 为原料,探究 PVP 用量和反应温度对纳米银颗粒粒径、形貌及团聚程度的影响。利用制得的纳米银配制焊膏,连接纯度为 99.9% 的无氧紫铜板,再对烧结接头的显微组织及形貌进行观察和分析,并测试其抗剪强度。

1 实验

利用液相化学还原法制备纳米银,室温下将不同质量的 PVP 缓慢加入到浓度为 $1\times 10^{-2}\text{mol/L}$ Ag- NO_3 溶液中,得到氧化液(25mL);同时,在 75mL 低浓度 NaOH 溶液($1.25\times 10^{-2}\text{mol/L}$)中加入 NaBH_4 粉末,缓慢搅拌得到无色还原液,保证 NaBH_4 溶液的浓度为 $1\times 10^{-2}\text{mol/L}$;设置不同的反应温度,将还原液放置在磁力搅拌仪上恒温匀速搅拌,以 30 滴/min 的速度滴加氧化液,再持续搅拌 30min,最终得到纳米银胶体;最后,将经过 24~48h 陈化后的纳米银胶在离心机中,用乙醇洗涤分离得到浓缩的纳米银胶体。通过扫描电镜(SEM)观察纳米银颗粒形貌,并利用软件 Nano Measurer 1.2 统计粒径大小。

烧结连接实验所选用的母材是纯度为 99.9% 的无氧紫铜板。铜板厚度为 2mm,在烧结连接前将其切割为 6mm \times 6mm 及 12mm \times 12mm 的正方形试样,并进行表面预处理。首先,将铜板浸置于无水乙醇中进行 10min 的超声清洗处理,干燥后再放置于质量分数

为 5% 的稀盐酸中浸置 5min,以除去表面氧化物。随后,用蒸馏水冲洗试样并干燥。烧结焊膏为水基焊膏,配制焊膏时,先将烧结颗粒均匀分散在溶解有聚乙烯吡咯烷酮的水溶液中,随后向其中逐步添加聚乙二醇增加体系黏度,烧结焊膏组成成分如表 1 所示。以上过程均在超声波清洗机上进行。本工作中配制的焊膏中存在溶剂,为防止其去除过程中,生成气体将铜板顶开或在接头组织内形成气道,致使连接强度下降甚至无法连接,采用低压辅助方式烧结。烧结条件:压力为 10MPa,温度为 200 $^{\circ}\text{C}$,保温 30min。

表 1 烧结焊膏组成成分(体积分数/%)
Table 1 The composition of soldering paste
(volume fraction/%)

Silver nanoparticle	Water	PVP	Polyethylene glycol
85.0	3.0	0.001	12.0

2 结果与讨论

2.1 PVP 用量对纳米银颗粒的影响

当反应温度均为 30 $^{\circ}\text{C}$,利用液相化学还原法制备纳米银,随着 PVP 用量的增加得到不同纳米银颗粒。不同 PVP 用量下纳米银颗粒的扫描电镜(SEM)微观形貌及粒径统计如图 1,2 所示。可以看出,不添加 PVP 时,所得纳米银整体形貌极差,且团聚现象严重(图 1(a)),各种形状及大小的颗粒均有(图 2(a)),平均粒径为 70.1nm;硝酸银与 PVP 质量比为 1:2 时,颗粒形貌的规则程度明显提高,团聚现象有所改善(图 1(b)),但颗粒的分散性一般(图 2(b)),平均粒径为 44.7nm;硝酸银与 PVP 质量比为 1:4 时,颗粒形貌非常规则,团聚程度最小(图 1(c)),相对而言颗粒的分散性最好(图 2(c)),平均粒径为 30.3nm;硝酸银与 PVP 质量比为 1:6 时,纳米银颗粒形貌的规则程度有所下降,且团聚现象较明显(图 1(d)),同时颗粒的分散性较差(图 2(d)),平均粒径为 35.7nm。从各组平均粒径曲线图(图 3)可以看出,随着 PVP 浓度的增加,纳米银粒径先减小后增大。当硝酸银与 PVP 的质量比为 1:4 时,平均粒径最小,为 30.3nm。

分析认为,PVP 中的含氮基团与银形成络合键,将高聚物固定在纳米银表面,将其包裹并提供了空间位阻,防止银粒子之间接触。并且包裹后降低了纳米银粒子的综合密度(趋近于溶剂密度),形成体系稳定的纳米银胶体。因此,适量的 PVP 可以防止纳米银粒子团聚,但是若 PVP 浓度过大,高聚物之间相互接触产生连接,反而会加剧纳米银的团聚程度^[13,14]。

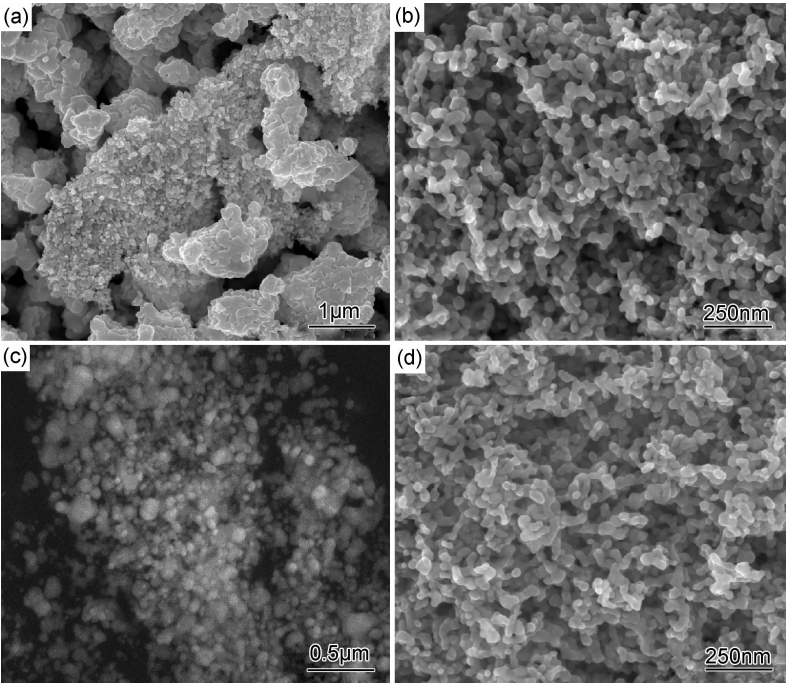


图 1 不同 PVP 用量下制备的纳米银 SEM 图
(a)未添加 PVP;(b)1 : 2;(c)1 : 4;(d)1 : 6
Fig. 1 SEM images of nano-silver with different dosages of PVP
(a)without PVP;(b)1 : 2;(c)1 : 4;(d)1 : 6

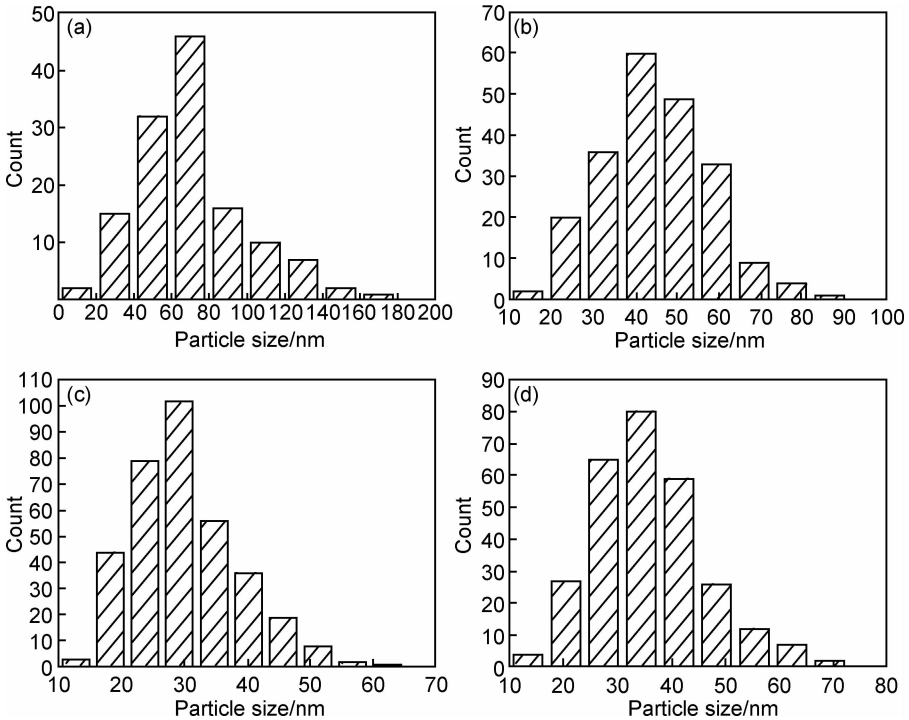


图 2 不同 PVP 用量下制备的纳米银粒径分布
(a)未添加 PVP;(b)1 : 2;(c)1 : 4;(d)1 : 6
Fig. 2 The particle size distribution of nano-silver with different dosages of PVP
(a)without PVP;(b)1 : 2;(c)1 : 4;(d)1 : 6

2.2 反应温度对纳米银颗粒的影响

硝酸银与 PVP 质量比均为 1 : 4 时,不同反应温

度下制备的纳米银颗粒 SEM 形貌和粒径统计如图 4, 5 所示。在冰浴中控制反应温度为 5℃时,纳米银粒子

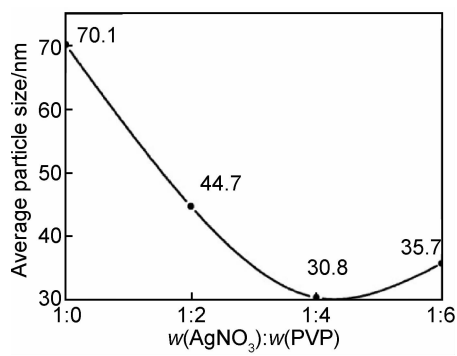


图 3 PVP 用量与纳米银平均粒径的关系

Fig. 3 The relation of average particle size of nano-silver with different dosages of PVP

团聚现象明显(图 4(a)),颗粒分散性(图 5(a))和规则程度一般,平均粒径为 38.1nm;反应温度为 20℃时,纳米银粒子团聚程度下降(图 4(b)),颗粒分散性(图 5(b))和规则程度改善,平均粒径为 30.3nm;反应温度为 30℃时,纳米银粒子团聚程度较小(图 4(c)),颗粒分散性和规则程度很好,由图 5(c)可知,粒径分布非常集中,平均粒径为 22.4nm;反应温度为 40℃时,纳米银粒子团聚程度一般(图 4(d)),颗粒分散性(图 5(d))和规则程度较好,平均粒径为 23.3nm;反应温度为 55℃时,纳米银粒子团聚现象较严重(图 4(e)),颗粒分散性(图 5(e))和规则程度较差,平均粒径为 25.4nm;反应温度为70℃时,团聚现象严重(图4(f)),

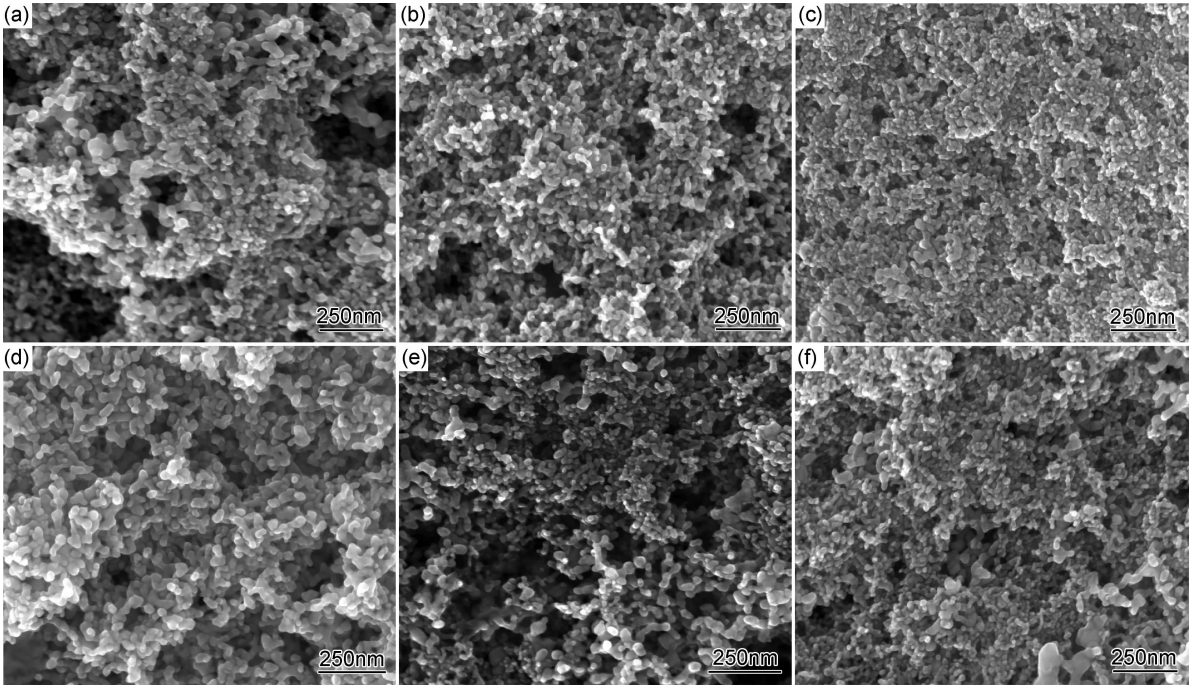


图 4 不同反应温度下制备的纳米银 SEM 图

(a)5℃;(b)20℃;(c)30℃;(d)40℃;(e)55℃;(f)70℃

Fig. 4 SEM images of nano-silver at different reaction temperatures

(a)5℃;(b)20℃;(c)30℃;(d)40℃;(e)55℃;(f)70℃

颗粒分散性(图 5(f))和规则程度很差,平均粒径为 28.5nm。

图 6 为反应温度与纳米银平均粒径关系图。可以看出,随着温度升高,纳米银平均粒径先减小后增大,且在高温段增加幅度较小。与图 5 对比发现,粒径分布集中程度也是先减小后增大。当温度为 30℃时,粒径分布最集中,平均粒径最小,为 22.4nm。分析认为,反应温度的高低影响反应速率的大小。温度过低(低于临界反应温度),反应无法正常进行;反应温度过高,纳米银粒子成核的速率低于长大的速率,会使粒径增大。

2.3 纳米银焊膏烧结连接铜板组织形貌分析

使用反应温度为 30℃、硝酸银与 PVP 质量比为 1 : 4 的工艺条件下制备的纳米银配制焊膏,烧结连接无氧紫铜板,其焊接接头显微形貌如图 7 所示。可知,焊接界面结合紧密,无空隙(图 7(a));接头内组织有一定的孔隙率(图 7(b));在焊接界面银、铜两元素有一定的互扩散,形成了薄层的固溶体(图 7(c))。

分析认为,孔隙的出现源于低温下纳米银的非致密化扩散现象^[15,16]。致密化行为取决于烧结温度:在较低的温度下,表面扩散会使粒子间形成链接,进而形成非致密化结构;较高的温度下,晶界和晶格扩散可以

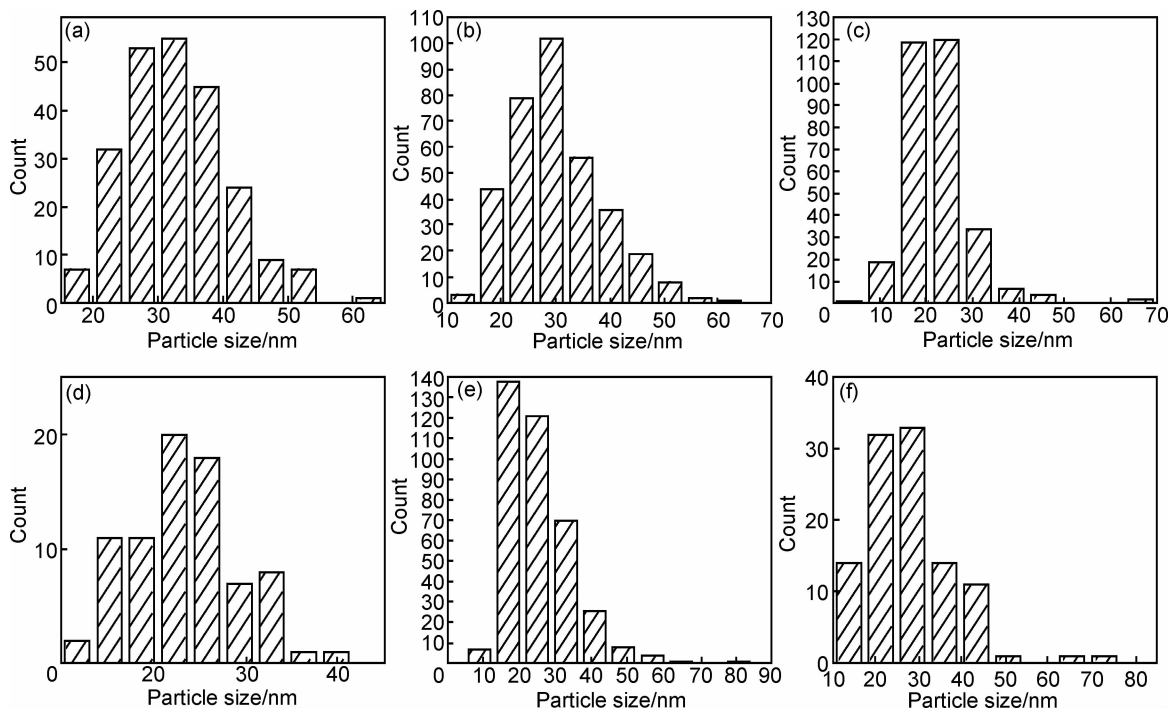


图 5 不同反应温度下制备的纳米银粒径分布
(a)5℃;(b)20℃;(c)30℃;(d)40℃;(e)55℃;(f)70℃

Fig. 5 The particle size distribution of nano-silver at different reaction temperatures
(a)5℃;(b)20℃;(c)30℃;(d)40℃;(e)55℃;(f)70℃

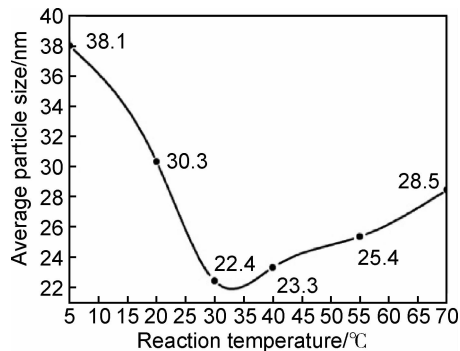


图 6 反应温度与纳米银粉平均粒径关系图

Fig. 6 The relation of average particle size of nano-silver with different reaction temperatures

促进链接消失而形成致密化结构。由于纳米颗粒的比表面积高,在低温区发生表面扩散,耗掉一部分能量,使得在后续高温中没有足够的能量驱动致密化扩散,形成非致密化的孔隙结构。另外,在抗剪强度实验中,平均剪切强度为 23MPa,且其高温稳定性良好。

3 结论

(1)随着 PVP 用量的增加,纳米银粒径先减小后增大。温度对纳米银粒径的影响也有相同的趋势,只是在高温段增加幅度较小。其中,当硝酸银与 PVP 的质量比为 1 : 4、温度为 30℃ 时,平均粒径最小,达到

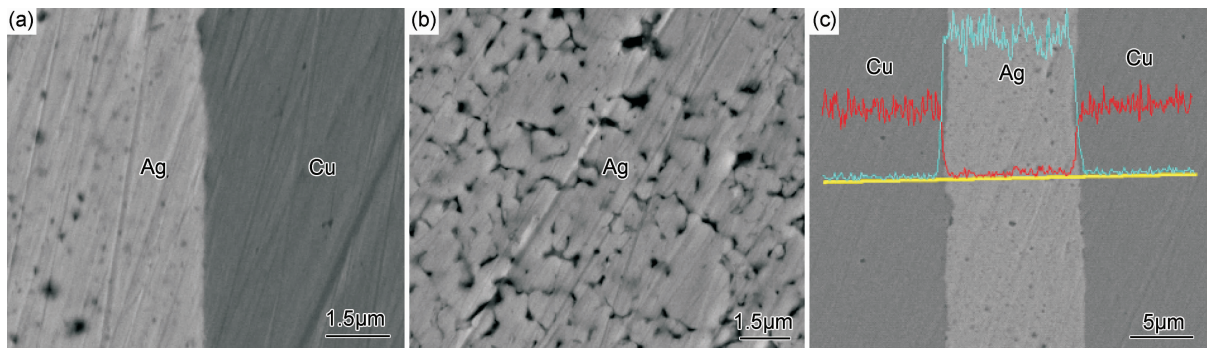


图 7 纳米银焊膏低温连接铜板
(a)与铜板的连接;(b)纳米银焊膏烧结后组织;(c)烧结接头组织成分线扫描分析

Fig. 7 The low temperature sintering of nano-silver
(a)interface of Ag and Cu;(b)microstructure of sintering joint;(c)energy spectra by line scanning of sintering joint

22.4nm,此时纳米银粒子团聚程度较小,颗粒分散性和规则程度最好。

(2)在温度 200℃、压力 10MPa、保温 30min 的烧结条件下,利用在 30℃、硝酸银与 PVP 质量比为 1:4 的条件下制备的纳米银配制焊膏,并烧结连接铜板,发现其焊接界面结合紧密,银、铜两种元素在焊接界面有一定的互扩散,形成薄层的固溶体。且接头内组织中有孔隙存在,此时焊接接头的平均剪切强度为 23MPa。

参考文献

- [1] 邹贵生, 闫剑峰, 母凤文, 等. 微连接和纳连接的研究新进展[J]. 焊接学报, 2011, 32(4): 107—112.
ZOU Gui-sheng, YAN Jian-feng, MU Feng-wen, et al. Recent progress in microjoining and nanojoining[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2011, 32(4): 107—112.
- [2] 甘贵生, 杜长华, 甘树德. 电子微连接高温无铅钎料的研究进展[J]. 功能材料, 2013, (增刊 1): 28—40.
GAN Gui-sheng, DU Chang-hua, GAN Shu-de. Development of high-temperature lead-free solder in electronic micro-connection[J]. Journal of Function Materials, 2013, (Suppl 1): 28—40.
- [3] 朱颖, 唐善平, 闫剑峰, 等. 纳米银膏与微米银膏烧结连接对比[J]. 北京航空航天大学学报, 2013, 39(4): 485—487.
ZHU Ying, TANG Shan-ping, YAN Jian-feng, et al. Comparison of the bonding through sintering between Ag nanoparticle paste and Ag microparticle paste[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2013, 39(4): 485—487.
- [4] SHI Y W, FANG W P, XIA Z D, et al. Investigation of rare earth-doped BiAg high temperature solders[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2010, 21(9): 875—881.
- [5] MORISADA Y, NAGAOKA T, FUKUSUMI M A. Low-temperature bonding process using mixed Cu-Ag nanoparticles[J]. Journal of Electronic Materials, 2010, 39(8): 1283—1287.
- [6] AKADA Y, TASUM H, YAMAGUCHI T, et al. Interfacial bonding mechanism using silver metallo-organic nanoparticles to bulk metals and observation of sintering behavior[J]. Materials Transactions, 2008, 49(7): 1537—1545.
- [7] HU A, GUO J Y, ALARIFI H. Low temperature sintering of Ag nanoparticles for flexible electronics packaging[J]. Applied Physics Letters, 2010, 97(15): 1—3.
- [8] IDE E, ANGATA S, HIROSE A, et al. Metal-metal bonding process using Ag metallo-organic nanoparticles[J]. Acta Materialia, 2005, 53(8): 2385—2393.
- [9] ZOU G S, YAN J F, MU F W. Low temperature bonding of Cu metal through sintering of Ag nanoparticles for high temperature electronic application[J]. The Open Surface Science Journal, 2011, (3): 70—75.
- [10] YAN J F, ZOU G S, HU A M, et al. Preparation of polymer coated CuNPs and its applications for low-temperature bonding[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21: 15981—15986.
- [11] 闫剑峰, 邹贵生, 李键, 等. 纳米银焊膏的烧结性能及其用于铜连接的研究[J]. 材料工程, 2010, (10): 5—8.
YAN Jian-feng, ZOU Gui-sheng, LI Jian, et al. Study on the sintering characteristics and application in Cu bulk bonding of Ag-nanoparticle paste[J]. Journal of Materials Engineering, 2010, (10): 5—8.
- [12] YAN Jian-feng, ZOU Gui-sheng, WANG Xiao-yu, et al. Large-scale synthesis of Ag nanoparticles by polyol process for low temperature bonding application[A]. 2011 International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging[C]. Shanghai: IEEE/IEE Electronic Library (IEL), 2011. 254—259.
- [13] YAN Jian-feng, ZOU Gui-sheng, WU Ai-ping, et al. Effect of PVP on the low temperature bonding process using polyol prepared Ag nanoparticle paste for electronic packing application[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2012, 379: 1—6.
- [14] 姚宝慧, 徐国财, 张宏艳, 等. PVP 催化还原及稳定化纳米银的微波合成[J]. 无机化学学报, 2010, 26(9): 1629—1632.
YAO Bao-hui, XU Guo-cai, ZHANG Hong-yan, et al. Synthesis of nanosilver with polyvinylpyrrolidone (PVP) by microwave method[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 26(9): 1629—1632.
- [15] 齐昆. 纳米银焊膏低温烧结粘接可靠性研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
QI Kun. A study of interconnection reliability for low-temperature sintered nano-silver paste[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [16] 母凤文, 邹贵生, 赵振宇, 等. 微米氧化银膏原位生成纳银的低温烧结连接[J]. 焊接学报, 2013, 34(4): 38—42.
MU Feng-wen, ZOU Gui-sheng, ZHAO Zhen-yu, et al. Low temperature sintering-bonding through in-situ formation of Ag nanoparticles using micro-scaled Ag₂O composite paste [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2013, 34(4): 38—42.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51275135, 51321061)

收稿日期: 2013-11-04; 修订日期: 2014-09-19

通讯作者: 何鹏(1972—), 男, 教授, 博士生导师, 从事专业: 钎焊、微连接及可靠性基础理论与实际应用技术, 联系地址: 黑龙江省哈尔滨市南岗区哈尔滨工业大学材料楼 824(150001), E-mail: hepeng@hit.edu.cn