

## Ag-30Pd 超细合金粉的化学法制备

余青智<sup>1</sup>, 余睿<sup>2</sup>

(1. 贵研资源(易门)有限公司, 云南 易门 651100; 2. 昆船物流信息产业有限公司, 昆明 650051)

**摘要:** 银钯合金粉是厚膜导电浆料中使用的重要原料。这种合金粉可采用化学法制备。按 Ag: Pd=70:30 准确称取银粉和钯粉, 以硝酸溶解后, 用氨水络合形成稳定的络合物, 调整溶液的 pH=2~4, 混合搅拌均匀; 在 30~50℃ 的温度下, 边搅拌边将络合物混合液反滴入盛有还原剂和分散剂的容器中, 经洗涤、烘干后, 得到 Ag-30Pd 絮状合金超细粉末。该合金粉末可用于制备厚膜浆料, 可靠性能高。

**关键词:** 超细合金粉末; 化学法; 制备; 应用

中图分类号: TG146.3, TM241 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2018)S1-0101-04

### Preparation of Ag-30Pd Superfine Alloy Powders by Chemical Method

YU Qingzhi<sup>1</sup>, YU Rui<sup>2</sup>

(1. Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., Yimen 651100, Yunnan, China;

2. Kunming Shipbuilding Equipment Co. Ltd., Kunming 650051, China)

**Abstract:** Silver palladium alloy powder is an important raw material that utilized in thick film conductive pastes. This kind of alloy powder could be produced chemically. Silver and palladium powders accurately weighing as Ag: Pd=70:30, after dissolving in nitric acid, complexation with ammonia to form the stable complexes. Next step is adjusting the solution's pH to 2~4, and mixing and stirring the solution evenly. When the temperature between 30~50℃, the mixed complexes solution back-dried into the container that containing the reducing agent and the dispersant while stirring. After washing and drying, a Ag-30Pd flocculent ultrafine alloy powder taken shape. The alloy powder could be utilized to produce the thick film slurry, which has good reliability.

**Key words:** superfine alloy powders; chemical method; preparation; application

微电子工业的迅猛发展, 对电子元器件的微型化、集成化、智能化及高可靠性能方面提出了严格的条件。体型较小的片式元件, 导电膜厚度须小于 10 微米, 印刷电路的线宽和线间距狭窄, 要经受电、热、脉冲、大功率等工作条件的考验<sup>[1]</sup>。用银钯浆料制作的导电膜, 在这方面有很好的应用, 能满足片式元器件的要求。

制备银钯浆料时, 用银钯合金粉制成的导电膜, 以其优良的抗银离子迁移、抗焊料侵蚀能力, 被广泛应用在混合集成微电子电路中, 常用来制作厚膜

电阻器、互连导电带、电阻器的引出端、内电极、外贴元器件的焊区等<sup>[2]</sup>。这种银钯浆料的好坏主要取决于银钯合金粉末的合金化程度及其颗粒的形貌、大小等特征。由此, 银钯合金粉末的制备显得尤为重要。

银钯合金粉末的制备方法有许多种, 如机械粉碎法、雾化法、电解沉积法、化学还原法、等离子旋转电极法等, 方法各有利弊。目前, 国内用化学法研制的较多, 但不同程度地存在合金化程度不高、批量生产困难的问题。

本文采用化学法制备银钯合金粉末,并测试其应用性能指标。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料和试剂

银粉和钯粉为自制,质量分数均大于99.95%;硝酸、氨水、还原剂和分散剂均为分析纯;实验使用的水为去离子水。

### 1.2 主要设备

10 L敞口单层圆底玻璃反应釜;玻璃搅拌桨(带变频器);盛有二甲硅油的电子控温油槽;温度计;烘箱。日本理学Dmax/RC型X射线衍射仪(XRD)。

### 1.3 实验步骤

1) 按 Ag: Pd=70:30 准确称取银粉和钯粉,分别用分析纯的硝酸溶解后,用浓度为 13 mol/L 的氨水络合形成稳定的络合物,调整溶液的 pH=3,混合搅拌均匀。

2) 在 30~50℃ 的温度下,边搅拌边将络合物混合液反滴入事先装有配制好还原液和添加有分散剂的敞口反应釜中,反应毕,溶液的 pH=7,澄清后,恒温静置 30 min。

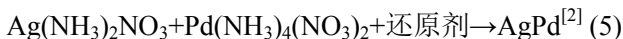
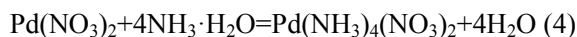
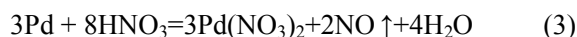
3) 倾去上清液,从敞口反应釜中转出,经 4# 玻璃砂芯漏斗过滤沉淀,用去离子水洗涤沉淀 3~5 遍后,放入烘箱中烘干,即制得絮凝状银钯合金粉。

## 2 结果与讨论

### 2.1 制备方案

#### 2.1.1 工艺技术路线

制备中发生的主要化学反应如式(1~5)所示:



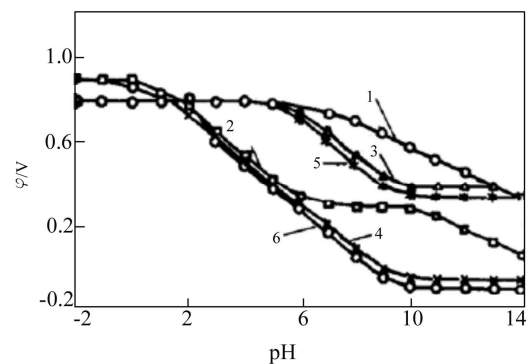
#### 2.1.2 银钯合金化机理

根据金属合金化原理,两种金属离子的标准电极电位差值小于 0.2 V 时,可形成合金化。金属离子的电位差越接近越易形成合金<sup>[3]</sup>。

由标准电极电位表查得  $\text{Ag}^+/\text{Ag}=0.80 \text{ V}$ ,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}=0.37 \text{ V}$ ;  $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}=0.987 \text{ V}$ ,  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Pd}=0.00 \text{ V}$ 。银离子和钯离子的标准电极电位差为 0.187 V, 小于 0.2 V, 按理可以形成合金。但银、钯离子与氨水络合后,受游离氨浓度、离子水解以

及化学键的影响,标准电极电位发生了很大的变化。有关文献<sup>[3]</sup>报道,银、钯氨络离子的还原电位在氨水浓度一定的情况下,与溶液的 pH 有很大的关系,如图 1、图 2 所示。

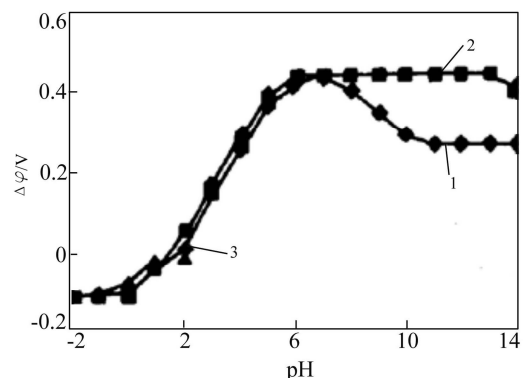
从图 1 看出,银氨络离子、钯氨络离子还原电位在 pH=2 附近有交点。而从图 2 看,氨水的浓度大于或等于 3 mol/L 时, pH 在 2~5 时,银氨络离子、钯氨络离子还原电位基本相同。氨的浓度小于 3 mol/L 时,银氨络离子和钯氨络离子的还原电位差值均大于 0.2 V。因此以氨水浓度为 3 mol/L、溶液 pH 为 3 的反应条件为宜<sup>[3]</sup>。



1- $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ ,  $[\text{NH}_3]_{\text{T}}=2 \text{ mol/L}$ ; 2- $\varphi_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}}$ ,  $[\text{NH}_3]_{\text{T}}=2 \text{ mol/L}$ ;  
3- $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ ,  $[\text{NH}_3]_{\text{T}}=3 \text{ mol/L}$ ; 4- $\varphi_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}}$ ,  $[\text{NH}_3]_{\text{T}}=3 \text{ mol/L}$ ;  
5- $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ ,  $[\text{NH}_3]_{\text{T}}=4 \text{ mol/L}$ ; 6- $\varphi_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}}$ ,  $[\text{NH}_3]_{\text{T}}=4 \text{ mol/L}$ ;  
( $T=25^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Ag}^+]_{\text{T}}=0.778 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Pd}^{2+}]_{\text{T}}=0.340 \text{ mol/L}$ )

图 1 Ag-Pd-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 系金属还原电位与 pH 的关系<sup>[4]</sup>

Fig.1 The relationship between the reduction potential of Ag-Pd-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O and pH



1- $[\text{NH}_3]_{\text{T}}=2 \text{ mol/L}$ ; 2- $[\text{NH}_3]_{\text{T}}=3 \text{ mol/L}$ ; 3- $[\text{NH}_3]_{\text{T}}=4 \text{ mol/L}$   
( $T=25^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Ag}^+]_{\text{T}}=0.778 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Pd}^{2+}]_{\text{T}}=0.340 \text{ mol/L}$ )

图 2 银钯还原电位差与 pH 关系<sup>[4]</sup>

Fig.2 The relationship between the reduction potential difference of Ag-Pd and pH

## 2.2 制备条件的选择

Ag-30Pd 合金粉粒径随着浓度的增大、反应温度的升高、分散剂量的减少而增大;随着银/钯质量比的下降而减小<sup>[5]</sup>。基于此,本文考察了多项因素对制备粉末的影响。

### 2.2.1 络合溶液 pH 的调整

络合混合液中 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的中心离子  $\text{Pd}^{2+}$  采用  $\text{dsp}^2$  杂化与配位体形成平面正方形结构<sup>[6]</sup>。pH>5 时,溶液中会形成 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$  沉淀,甚至有氧化银和氧化钯析出,导致还原后的银钯合金粉末纯度不高;若 pH<2,生成的钯、银氨络合物有不同的配位体,因其电极电位不同,不能同时被还原,会影响到产物的粒度,易形成“钯银镜”。因此,用氨水络合得到的银钯氨络合物,需用稀硝酸来调整络合液的 pH,使 pH=3,确保还原后的反应体系为中性。

### 2.2.2 反应浓度和温度的控制

混合液浓度大于 3 mol/L 时,反应后得到的银钯合金颗粒较大;温度大于 50℃ 时,反应激烈,易形成“银镜”、“钯镜”物,影响银钯合金产物的生成与颗粒的形成。制备中用盛有二甲硅油的控温油槽,可较好控制温度,利于粉末颗粒的均匀生成。制备反应物浓度为 1.5~3 mol/L,反应温度控制在 30~50℃ 范围内。

### 2.2.3 还原剂的选择

通常使用的还原剂有甲醛、水合肼、抗坏血酸、甲酸、甲酸钠、亚硫酸钠、联氨化合物、葡萄糖等。本法选用水合肼,用量为反应物料当量的 2~10 倍。

### 2.2.4 分散剂的作用

可选用的分散剂有明胶、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚丙烯酰胺等。反应时,高分子物质与溶液中的银离子、钯离子以配位键的形式结合,破坏了银、钯离子在水相中的自缔合状态,使得反应体系趋于一致,同时借助高分子物质的分子力的约束作用,使得生成的银钯合金晶核有规则地生长,并防止颗粒团聚<sup>[7]</sup>。一般来说,分散剂用量多,制得的粉末颗粒较细,反之颗粒则较粗。经实验对比,本文使用聚乙二醇作为分散剂,在分散剂与银钯混合物料重量比为 0.1~0.5 的情况下,制得的银钯合金粉末颗粒较细。

## 2.3 产物的 XRD 表征

将制得的产物进行 XRD 分析,结果如图 3 所示。对照钯粉和银粉的标准图谱,为合金粉的衍射峰,说明产物是唯一的,用半高宽度法计算出银钯

合金粉末的粒径为 20~30 nm。

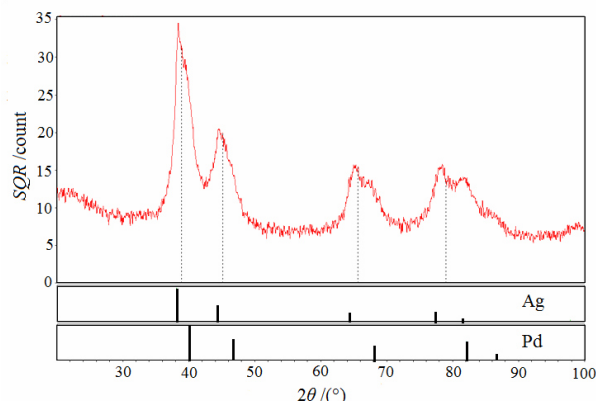


图 3 银钯合金粉的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of Ag-Pd alloy powder

## 2.4 合金粉末性能测试

测定所得合金粉末的物理性能如表 1 所列。

表 1 Ag-30Pd 合金粉末物理性能

Tab.1 Physical property of Ag-30Pd alloy powder

比表面积(S)/(m <sup>2</sup> /g)	平均粒度(D)/μm	松装密度(ρ)/(g/cm <sup>3</sup> )
2.38	0.03	0.46

用所制备的 Ag-30Pd 合金粉末 100 g,添加少许无铅、无铬的硼硅锌系玻璃粉和无机物,充分研磨后,按固体质量分数 80%加入有机载体调浆。作为对比,用银粉、钯粉的混合粉同步制作浆料。制成的导体浆料用丝网漏印在氧化铝基片上,经流平、烘干、在 850℃ 隧道炉中烧结,峰值温度时保温 10 分钟,取出,冷却至室温,测量其性能。两种粉末所得结果对比如表 2 所列。由表 2 可见,与银钯混合粉相比,银钯合金粉制成的厚膜浆料性能指标更好,与氧化铝基板的结合更强,可满足使用要求。

表 2 AgPd 粉末浆料性能指标对比

Tab.2 Performance comparison of Ag-Pd alloy powder pastes

浆料名称	膜厚 /mm	方阻 (mΩ/□)	剥离附着 力/(kg/mm <sup>2</sup> )	抗焊料 侵蚀(次)
银钯混合粉	10	30	4	6
银钯合金粉	12	36	6	9

## 3 结论

用化学法制备的银钯合金粉末,工艺流程简单,

可操作性强,得到的粉末颗粒形貌多类似球形,合金化程度高,能批量生产;用它制成的银钯厚膜电子浆料,耐焊性与可焊性都满足使用要求,抗迁移性能好,可靠性高,具有较好的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] 马喜宏. 超细银钯合金粉的制备方法[J]. 测试技术学报, 2004, 18(z6): 243-246.
- [2] 冯毅, 周兴求, 柳海青. 电子浆料用钯银合金粉的生产方法[J]. 广东有色金属学报, 2002, 12(2): 107-111.
- [3] 韩维儒, 朱晋. 银钯合金化机理研究[J]. 中国有色金属学报, 1998, 9(2): 406-408.
- [4] 姬爱青. 银钯合金及银的制备和表征[D]. 沈阳: 东北大学, 2010: 43-44.
- [5] 陈立桥, 李世鸿, 金勿毁, 等. 表面活性剂对 Ag-10Pd 复合粉形貌的影响[J]. 贵金属, 2013, 34(4): 17-21.
- [6] 邢丕峰. 钯(II)氨络合物与有支撑钯银合金选择渗氢膜[D]. 北京: 中国工程物理研究院, 1997, 54-55.
- [7] 张宗涛, 胡黎明. 一种超细球型合金银 - 钯合金粉末的制造方法: CN1104137A[P]. 1995-06-28.