

LTCC 内电极铜浆组分设计与共烧行为研究进展

覃周¹, 贾强¹, 王乙舒¹, 胡虎安¹, 邹贵生², 郭福^{1,3}

(1 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

(2 清华大学 机械工程系, 北京 100084)

(3 北京信息科技大学 机电工程学院, 北京 100096)

摘要: 随着 5G/6G 通信和高密度电子封装的发展, 低温共烧陶瓷 (low-temperature co-fired ceramics, LTCC) 器件对高频传输、高密度集成和高可靠服役提出了更高要求。内电极浆料是 LTCC 多层互连结构的关键材料, 其组成与共烧行为直接影响电极的导电性能和服役可靠性。与贵金属电极相比, Cu 因成本较低、抗电化学迁移能力较强, 逐渐成为 LTCC 内电极体系的重要发展方向, 但其易氧化的特性也增加了材料组分设计和共烧调控的难度。本文围绕 LTCC 内电极材料由 Au、Ag 向 Cu 演进的技术背景, 综述了内电极铜浆中有机载体、无机粘结相和导电相的组分设计进展, 重点归纳了其在共烧过程中的抗氧化、烧结致密化、共烧匹配和界面结合行为及影响因素, 并概述了当前研究中存在的问题及后续的发展方向。

关键词: 低温共烧陶瓷; 铜导体浆料; 内电极; 组分设计; 共烧行为

中图法分类号: TM28

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X.20260205

5G 通信技术的规模化应用和 6G 研究的持续推进, 对电子器件与系统的高频高速信号传输能力提出了更高要求^[1-3]。毫米波前端系统和先进封装技术的发展也进一步提高了元器件高密度集成和长期可靠服役的需求^[4-6]。传统有机基板在高频条件下介电损耗较大, 难以满足信号高频高速的传输需求^[7-10]。低温共烧陶瓷 (LTCC) 技术是一种无源集成与高密度封装技术, 可实现基板材料、电极材料 and 无源器件的一体烧结与三维集成, 具有优良的高频特性、高封装密度和高可靠性, 已广泛应用于无线通信、航空航天和军用电子等领域^[8-15]。

内电极导体浆料是 LTCC 技术的关键材料之一, 通过与 LTCC 生瓷带共同烧结实现多层结构的连接与电信号传输, 并最终影响器件的导电性能和服役可靠性^[13,16-18]。现有 LTCC 内电极导体材料主要包括 Au、Ag 和 Cu, 其中金系浆料因成本较高而应用受限, 银系浆料则凭借优异的导电性和成熟的制备工艺成为目前主流的内电极体系^[19-22]。但银离子在共烧过程中易向陶瓷介质层扩散, 且在服役条件下还可能发生电化学迁移, 不利于器件长期可靠服役^[23-26]。相比之下, 铜的导电性能与银相近、热膨胀系数相差不大, 且成本更低、抗电化学迁移能力更好, 是 LTCC 内电极材料贱金属化的重要发展方向^[27-30]。

然而, 铜系浆料在 LTCC 内电极体系中的应用并不

是简单的导电材料替代。由于传统 LTCC 生瓷带中有机组分的充分分解依赖氧气参与, 而铜浆烧结往往在惰性或还原性气氛下进行, 不利于生瓷带充分排胶并可能导致烧结体碳残留^[27,30,31]。此外, LTCC 生瓷带主要由陶瓷颗粒组成, 内电极浆料则以金属颗粒为主, 二者在烧结行为和界面结合方面存在显著差异, 通常需要引入适当的无机粘结相来改善异质材料间的结合, 这也增大了 LTCC 内电极铜浆的开发难度^[32-35]。

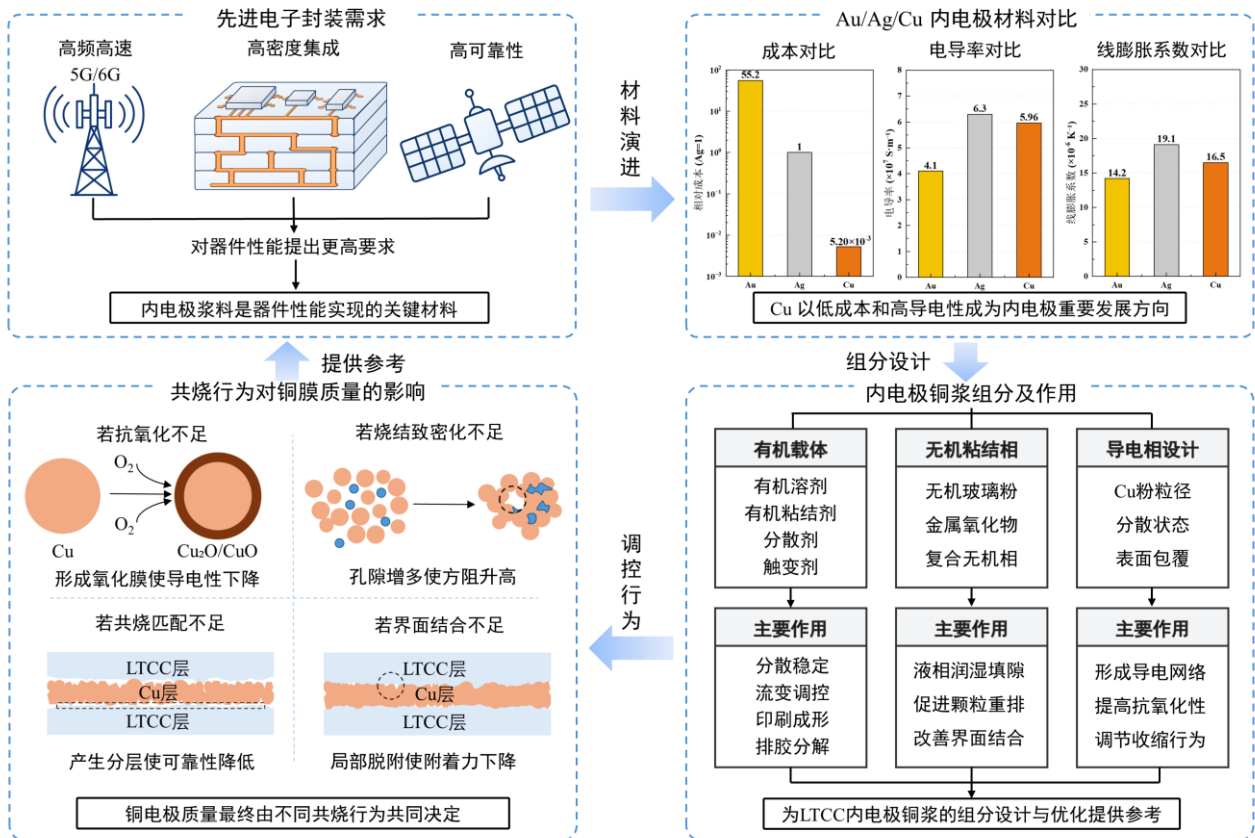
由于 LTCC 技术需要铜浆与生瓷带在同一烧结条件下共同完成烧结收缩与界面形成, 若二者共烧匹配性不足, 即使铜电极自身具有较好的导电性能, 仍可能产生层间缺陷并降低器件的服役可靠性^[27,32-35]。而通过铜浆组分设计调控其共烧行为是改善层间结构与性能的重要方式之一^[36-38]。因此, 从浆料组成与共烧调控两个方面梳理 LTCC 内电极铜浆的研究进展, 对理解铜电极性能形成及后续成分改进具有一定参考意义。

本文从 LTCC 内电极材料体系的发展出发, 概述了 Au、Ag 和 Cu 内电极材料的应用特点与发展趋势, 总结了 LTCC 内电极铜浆在有机载体、无机粘结相和导电相方面的组分设计进展, 并归纳了铜浆在共烧过程中的抗氧化、烧结致密化、共烧匹配和界面结合行为及主要影响因素, 以期 LTCC 内电极铜浆的组分改进与性能优化提供参考思路。

收到初稿日期:

基金项目: 国家重点研发计划 (项目号 2024YFE0204900)

作者简介: 覃周, 男, 2002 年生, 硕士, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, E-mail: qin Zhou@emails.bjut.edu.cn

图 1 LTCC 内电极铜浆组分设计与共烧行为的逻辑框架^[13,27,31,36]Fig.1 Logical framework of composition design and co-firing behavior of copper pastes for LTCC internal electrodes^[13,27,31,36]

1 LTCC 内电极浆料体系

LTCC 内电极浆料由导电相、无机粘结相以及有机载体组成,是三者均匀混合和三辊轧制后得到的具有一定黏度与流动性的印刷导电浆料^[16,17]。内电极浆料以丝网印刷技术在 LTCC 生瓷带表面印刷导电图案,将印刷瓷片干燥处理后按照不同电路结构对位叠层,并在等静压层压下形成多层生坯,最后经排胶共烧形成单体化的 LTCC 器件^[13,18,39]。根据导电相的不同,LTCC 内电极浆料可分为金浆、银浆、铜浆等体系,并构成了内电极导体材料的演进主线^[19,21,27]。

1.1 LTCC 金内电极浆料

金粉因导电性能好、制备工艺成熟和化学性能稳定,作为导电相在 LTCC 内电极浆料中得到了广泛应用^[21,22,40]。采用球形、分散性良好的精细金粉与合适的玻璃粉和有机载体复配,可获得导电性、金丝键合强度和精细印刷性能较好的金厚膜浆料^[21]。那华等^[40]采用种子介导的生长方法制备出三种不同形貌和粒径的球形金粉,并作为功能相来制备高性能的金导体浆料。三种不同金粉浆料烧结后均具有致密的膜层形貌和良好的可焊性,其最佳方阻和金丝键合强度可达到 $1.11 \text{ m}\Omega/\square$ 和

8.66 g 。LTCC 内电极金浆具有良好的综合性能与较高的稳定性,但其在材料成本与规模化应用上的劣势难以通过配方与工艺上的优化根本消解,因此主要应用于少数复杂环境下的高可靠性封装场景,如军事电子领域,相比之下,银内电极浆料是更具性价比的替代选择。

1.2 LTCC 银内电极浆料

内电极银浆具有优良的导电性能,能在空气中稳定烧结,且相关制备工艺成熟,能有效改善金浆因成本受限而难以规模化应用的问题,是目前 LTCC 技术中的主要内电极体系^[19,20,41]。Okada 等^[20]分别通过化学还原法与喷雾热解法来制备银粉,研究了不同方法制备的银粉对银浆性能的影响。结果显示,不同制备方法所得的银浆在烧结后的电阻率并无明显差异,在 900°C 烧结后均具有良好的导电性能,但喷雾热解法所得银浆的烧结收缩行为与 LTCC 基板更为匹配,为后续内电极银浆导电相粉体的制备提供了参考。邓瑞等^[42]以不同粒径和形貌的银粉为导电相制备了内电极银浆,考察了不同银粉形貌参数对内电极银浆综合性能的影响。相较于球状银粉,比表面积较大的片状银粉更有利于获得综合性能较优的内电极银浆,所得银浆分辨率可达 $100 \mu\text{m}$,烧结后粗糙度 $<1.2 \mu\text{m}$,方阻 $<1.5 \text{ m}\Omega/\square$,从而为银浆的导电相设

计提供了参考思路。

然而,在高温高湿及直流偏压的条件下,银电极在服役过程中存在较大的电化学迁移风险,迁移的银离子可能外溢形成枝晶造成器件短路^[19,43,44]。此外,银离子在多层共烧的过程中还可能向 LTCC 基板扩散,导致基板绝缘电阻下降及介电性能劣化^[23-26,45]。Hsi 等^[23]向 LTCC 基板中引入 SiO₂ 来抑制银离子在基板中的扩散,通过测定不同条件下的银离子扩散活化能,发现基板在添加 5 wt%SiO₂ 粉末后,银离子的扩散活化能从 101 kJ/mol 增加到 145 kJ/mol,其扩散得到了较好的抑制作用。Xiao 等^[25]将 CuO 引入内电极银浆的无机粘结相中,通过 800 °C 下烧结 30 min 制备出了综合性能较好的膜层。相较于未添加 CuO 的银浆,CuO 添加后可与界面处的 Al₂O₃ 反应生成 CuAl₂O₄ 相,从而有效阻挡银离子在基板中的扩散通道。

但在通信器件小型化以及集成化的发展趋势下,层间内电极需要面临的服役环境更趋复杂苛刻,银体系的迁移风险也进一步凸显,为抑制迁移而进行的改性处理又会增加工艺复杂度和材料成本^[1,19,43]。银体系浆料逐渐难以同时兼顾 LTCC 技术对电极高可靠性能与工艺成本控制的需求。

1.3 LTCC 铜内电极浆料

金浆成本高昂,银浆在可靠性方面又有较大的局限性,相较于贵金属内电极材料的特点(如表 1 所示),成本更低、抗电化学迁移能力更强的铜导体逐渐成为 LTCC 内电极体系的重要发展方向^[27,28,46]。但不同于银浆在空气中烧结,铜浆在空气中易发生氧化造成电极失效,通常需要在惰性或还原性气氛下完成共烧,这也使其在有机载体、无机粘结相和导电相的设计上面临更高的要求与挑战^[27,28,30]。

表 1 不同导体体系用于 LTCC 内电极浆料的特性比较^[19,21,27,28]

Table 1 Comparison of typical metal conductors for LTCC internal electrode pastes^[19,21,27,28]

Conductor system	Electrical resistivity/($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	Coefficient of thermal expansion/(10^{-6} K^{-1})	Co-firing atmosphere	Advantages	Limitations
Au	2.44	14.2	Air	High chemical stability, excellent oxidation resistance, and high conductor reliability.	High material cost, limiting large-scale application.
Ag	1.63	19.1	Air	High electrical conductivity, air co-firing capability, and mature processing technology.	Susceptible to silver migration and interfacial diffusion, leading to potential degradation in long-term reliability.
Ag-Pd	5.9-14.7	15-17	Air	Air co-firing capability and better migration resistance than pure Ag conductors.	Higher electrical resistivity, strong dependence on the Ag-Pd ratio, and increased material cost due to Pd addition.
Cu	1.69	16.5	Inert or reducing atmosphere	Electrical conductivity close to that of Ag, low cost, and better resistance to electrochemical migration.	Prone to oxidation, requiring stricter debinding and co-firing control.

1.3.1 有机载体设计

有机载体是调控铜浆流变行为的关键组成部分,用于实现导电相与无机粘结相等固体组分的均匀分散与稳定悬浮,并通过流变特性与挥发特性影响浆料的丝网印刷质量与图形保持能力^[47-51]。有机载体通常由有机溶剂和有机粘结剂组成,并辅以少量分散剂和触变剂等助剂^[51-54]。为满足器件内部电路的精细化要求,LTCC 内电极浆料通常需要适宜的黏度、触变性和流平性,以保证丝网印刷时的图案具有清晰的分辨率^[48,49,55,56]。但有机载体设计不能仅以印刷性能为目标,因为惰性或还原性的烧结气氛不利于生瓷带中的有机组分排胶并影响铜浆中有机载体的分解与排出,若分解不充分形成较高残碳,还会阻碍金属粉末有效接触进而影响膜层性能^[27,30,57]。有机载体的组分需同时兼顾良好的印刷性能与烧结后的

膜层性能。招明睿等^[52]通过正交试验考察了触变剂蓖麻油、氢化蓖麻油与粘结剂乙基纤维素复配比例对铜浆流变行为及烧结后铜膜性能的影响。结果表明,乙基纤维素对铜浆烧结后性能的影响最为显著。在蓖麻油、氢化蓖麻油与乙基纤维素质量分数分别为 9%、2%和 3%时,铜浆表现出最优综合性能,其烧结后铜膜方阻小于 2.97 $\text{m}\Omega/\square$,附着力高于 4.13 MPa。

在有机载体体系中,有机溶剂主要用于溶解有机粘结剂及其他有机助剂。基于浆料贮存和印刷稳定性的要求,溶剂体系应在常温下具有较低挥发性以便于保存,而在印刷后的干燥阶段能较快挥发以便于浆料形成导电图案^[48]。通过复合不同沸点的有机溶剂,可以调控浆料的挥发温区,减缓某一温区下的集中失重现象,从而提高干燥和排胶过程的稳定性。有机粘结剂则主要用于构

建浆料的黏弹性结构,维持固相颗粒的悬浮稳定,赋予浆料适宜的黏度和流动性^[24,53,58]。此外,有机粘结剂还应在排胶阶段尽可能完全分解以减少有机残留。Kc 等^[31]以聚碳酸亚丙酯 (poly(propylene carbonate), PPC) 为有机粘结剂,并复合不同沸点的有机溶剂,开发出了一种低温稳定、高温挥发的新型有机载体体系。结果表明,PPC 有机载体可赋予铜浆理想的假塑性和触变性,使其在丝网印刷过程中具有良好的过网流动和图形保持能力。当有机载体含量为 12 wt% 时,该铜浆可实现 40 μm 以下的精细印刷,且烧结后铜膜方阻低至 0.4 $\text{m}\Omega/\square$ 。此外,PPC 在氮气气氛下可完全分解,从而减少残碳对导电网络和高频电性能产生的不利影响。

1.3.2 无机粘结相设计

与主要调控浆料成分均匀、印刷流变和排胶分解的有机载体不同,无机粘结相在 LTCC 内电极铜浆中更多的参与颗粒烧结与界面结合。铜浆料与陶瓷生带在烧结行为和界面结合上存在材料差异,而无机粘结相可以很好的改善二者的异质界面结合^[32,34,59]。无机粘结相通常包括玻璃粉、金属氧化物及其复合体系,其中玻璃粉一般为主要成分^[60,61]。玻璃粉在适当温度范围内会软化形成液相,通过润湿和填充作用促进颗粒间重排,并在冷却后连接铜膜与陶瓷基体形成界面结合^[36,62]。金属氧化物则多作为辅助改性组分引入,主要用于调节浆料的烧结行为和膜层附着性能。余守玉等^[61]指出, Bi_2O_3 、 CuO 、 Cu_2O 、 ZnO 等氧化物添加剂可在改善厚膜铜导体附着力、致密化程度和界面结合方面发挥积极作用。

玻璃粉通常需要设计有合适的软化温度和流动温区。若玻璃粉软化过早,可能导致玻璃液相提前流动影响有机载体的排放挥发;若软化温度过高,则难以及时充分润湿铜颗粒和基板,进而削弱致密化和界面结合作用^[63,64]。马小强等^[36]选取了四种不同组成的无铅玻璃粉并添加氧化铋作为铜导体浆料的无机粘结相,在 850 $^{\circ}\text{C}$ 氮气下烧结后考察铜膜的综合性能。结果表明,不同软化温度的玻璃粉对铜膜的致密度、导电性和附着力有显著影响。其中, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 体系的无铅玻璃粉的软化温度相对适宜且玻璃性能较好,当 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 体系 G3 组玻璃粉含量为 4.8% 时性能最佳,如图 2 所示。此时铜膜具有较为致密的表面形貌,其方阻为 9.5 $\text{m}\Omega/\square$,与 Al_2O_3 基体间附着力为 24 N/mm^2 ,并具有较好的抗氧化和抗老化性能。除了软化温度外,玻璃粉组分也会通过影响其软化后的润湿性来调控铜膜性能。Wang 等^[65]通过在硼硅酸盐玻璃中掺杂不同含量的 CuO 来制备玻璃粉,从而研究玻璃组成对玻璃粉软化行为、润湿性和铜膜最终性能的影响。适量的 CuO 掺杂可降低玻璃粉软化温度,改善玻璃液相对铜粉和陶瓷基板的润湿,

进而促进铜膜致密化并提升导电性能。其中,当 CuO 掺杂量为 12 mol% 时,铜膜致密化程度较高,方阻最低可达 6.96 $\text{m}\Omega/\square$ 。

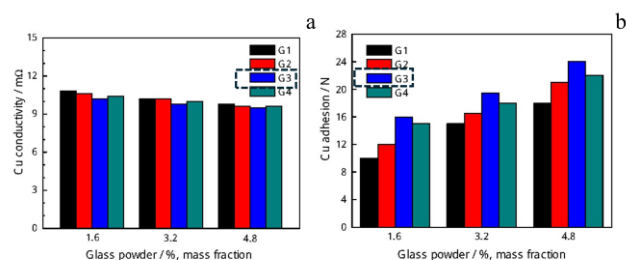


图 2 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 玻璃粉铜膜性能: (a) 导电性能; (b) 附着力^[36]

Fig.2 Properties of copper films with $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ glass powder: (a) electrical conductivity; (b) adhesion^[36]

1.3.3 导电相设计

导电相是 LTCC 内电极浆料的主体功能相,多采用微米级或亚微米级铜粉,其主要作用是形成烧结后膜层的导电通路^[28,66]。导电相粉体的粒径分布、颗粒形貌和分散状态不仅影响浆料的流动性和印刷连续性,也会影响后续烧结过程中的导电网络形成和膜层致密化行为^[67]。导电相的设计主要是围绕颗粒形貌参数和表面包覆展开^[66,68-70]。Wu 等^[66]采用化学还原法制备了非团聚、单分散的超细球形铜粉,其平均粒径约为 $0.4\pm 0.2\ \mu\text{m}$,并混合无铅玻璃粉配制导电厚膜浆料。结果表明,单分散、非团聚的导电相粉体有利于形成分散度较高且较稳定的浆料体系。

铜粉易氧化的特性使导电相通常需要采用表面包覆处理,包覆方式主要包括有机包覆、金属镀层以及无机包覆^[68-70]。在有机包覆方面,Kobayashi 等^[71]采用聚吡咯包覆铜纳米颗粒表面,所得颗粒在空气中仍保持较好的化学稳定性。但 LTCC 技术较高的共烧温度使这类包覆层在高温条件下的保护作用有限,且包覆的有机残留也可能影响后续的膜层电性能^[31,71]。在金属镀层方面,通过在铜颗粒表面镀覆金属银壳层可改善铜粉的抗氧化性和导电稳定性^[69,72,73]。但该类体系往往需要较高的壳层金属含量,且成本和体系适配性也限制了其在 LTCC 技术中进一步的应用^[73]。相较于前两者,无机包覆层更接近 LTCC 技术的成分组成和烧结工艺^[30,62]。在前期排胶阶段,连续的无机包覆壳层可对铜颗粒起到保护抑制氧化的作用。随着温度升高,包覆层在保持阻氧作用的同时逐渐软化并开始转化为液相促进铜颗粒重排,既发挥无机粘结相的作用又可尽量减少绝缘残留^[37,38,74,75]。Dong 等^[38]给铜粉包覆了不同含量的无机 SiO_2 层,并以其为导电相配制了 LTCC 内电极铜浆。经氮气气氛烧结后发现,适量无机包覆层的铜膜具有良好的导电性能,当包覆量为 2 wt% 时,铜膜的膜层形貌较为致密,其方

阻约为 $6 \text{ m}\Omega/\square$ 并与 LTCC 基板形成紧密连接, 如图 3 所示。

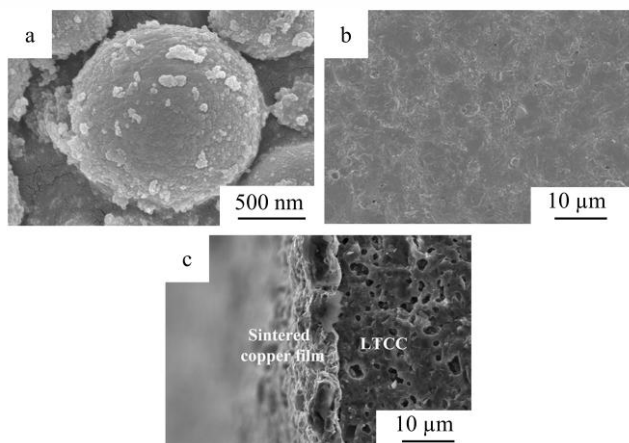


图 3 2 wt% SiO_2 包覆铜粉及其烧结形貌: (a) 包覆铜粉形貌; (b) 铜膜表面形貌; (c) 铜膜截面形貌^[38]

Fig.3 2 wt% SiO_2 -coated Cu powder and sintered morphology: (a) morphology of coated Cu powder; (b) surface morphology of the copper film; (c) cross-sectional morphology of the copper film^[38]

2 LTCC 内电极铜浆共烧行为及影响因素

有机载体、无机粘结相和导电相分别从浆料印刷、液相烧结和导电通路形成等方面影响 LTCC 内电极铜浆的性能, 但最终的铜膜质量往往并不单独取决于某一组分, 而是由铜浆在共烧过程中的抗氧化、烧结致密化、共烧匹配和界面结合等过程共同决定, 并体现在铜电极的组织形貌和综合性能上, 其影响因素与作用机理如表 2 所示。

2.1 抗氧化行为及影响因素

在 LTCC 技术中, 生瓷带需要经历长时间的低温排胶和后续升温过程的高温烧结, 这种长期的加热环境会进一步增加铜粉表面的氧化风险^[30,76]。铜粉氧化膜不仅会阻碍导电颗粒间的有效接触与后续烧结颈的生长, 还可能使铜电极烧结后出现各种孔洞和缺陷, 并最终影响器件的电性能与服役可靠性^[68,77]。郭艳辉等^[77]研究了微细铜粉在 $250\text{--}400^\circ\text{C}$ 的空气下的氧化行为, 通过 SEM 观测表面氧化物随温度升高发生的形貌变化, 揭示了铜粉的氧化过程: 铜颗粒在与空气接触后表面迅速吸附氧气形成初始氧化膜, 随着温度升高, 铜离子经过氧化物膜小孔向外迁移继续与氧气反应, 使氧化物膜增厚并趋于致密。而通过在铜颗粒表面引入无机包覆层, 可在一定程度上阻隔氧气与金属颗粒的直接接触来抑制该氧化过程。在后续烧结过程中, 玻璃或氧化物类无机包覆层还可通过软化、润湿或界面填充等方式参与颗粒接触和膜层致密化过程, 从而促进连续导电网络形成, 其机理如图 4 所示。

溶胶-凝胶法因反应条件温和、包覆均匀性好, 常用于在铜粉表面包覆玻璃或氧化物的无机包覆层。其基本原理是先將可水解的无机前驱体配制成为溶胶, 使其在铜粉表面发生水解与缩合反应, 逐渐固化生成一层连续的无机包覆层^[76,78,79]。Jeong 等^[79]通过溶胶-凝胶法给铜颗粒表面涂覆了一层硼硅玻璃, 将包覆铜粉制备成铜浆后在空气中加热至 1000°C , 并采用 TGA 和 DTA 表征铜粉的氧化增重行为。结果显示未包覆的铜样品在约 200°C 出现增重, 而 10 wt% 玻璃包覆样品在升温至约 600°C 前基本无明显增重, 说明氧化行为被显著推迟。Zhang 等^[76]进一步研究了包覆量与铜粉抗氧化行为之间的关系, 通过 XRD 表征不同包覆量的铜浆在 400°C 空气排胶后的氧化情况(如图 5 所示)。未包覆铜浆在 400°C 空气排胶后已被完全氧化呈 CuO 峰, 而 1-11 wt% 玻璃包覆量的铜浆在排胶后仍保留 Cu 峰, 且 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ 峰随玻璃量的增加而减弱。当玻璃含量达到 9 wt% 以上时 CuO 峰消失, 说明在 400°C 空气排胶阶段铜的氧化行为受到了明显抑制。此外, 包覆层的抗氧化作用还与包覆层的完整性和包覆方法密切相关。已有研究表明, 包覆完成后的导电相颗粒在氮气下适当的热处理后可以减少包覆层中的裂缝与孔洞, 提高包覆完整性的同时也会增强其抗氧化性^[75]。Jiang 等^[80]通过非水溶胶-凝胶法在铜颗粒表面合成了硼硅酸锌玻璃纳米包覆层, 所制备的浆料在 LTCC 基板烧结后表现出较低方阻 ($11 \text{ m}\Omega/\square$) 和较高附着强度。XRD 与 XPS 分析结果显示, 水溶液制备的 Cu@ZBS 粉末中存在铜氧化物相, 而非水法合成粉末则未检测到明显的铜氧化物相, 说明非水溶胶-凝胶法可有效降低包覆制备阶段的氧化风险。

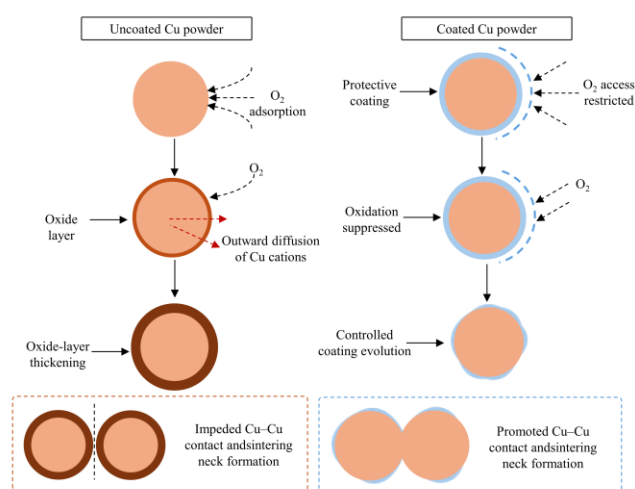


图 4 未包覆铜粉氧化与包覆铜粉抗氧化机理示意图^[30,77,79]

Fig.4 Schematic diagram of oxidation of uncoated copper powder and oxidation-resistance mechanism of coated copper powder^[30,77,79]

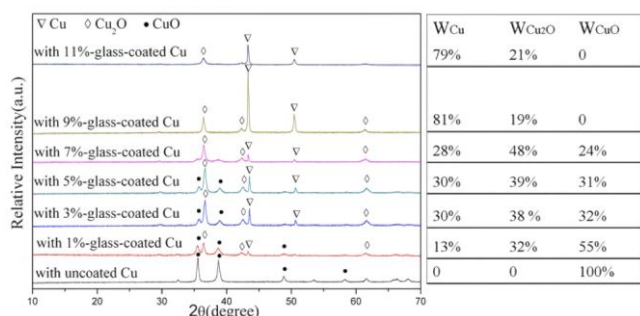


图 5 0-11 wt%玻璃包覆铜粉制备铜膜在空气中 400 °C 排胶后的 XRD 图谱^[76]

Fig.5 XRD patterns of copper films prepared from copper powders coated with 0-11 wt% glass after debinding at 400 °C in air^[76]

2.2 致密化行为及影响因素

铜浆在烧结后的致密化行为直接影响着内电极的导电性能^[36],铜膜的致密化程度越高,形成的导电网络通常越连续,导电性能也越好,其主要影响因素包括颗粒分散状态、玻璃相状态及烧结工艺等。陈先义^[81]采用三乙醇胺作为分散剂处理铜粉,并以颗粒沉降行为来表征分散效果。研究发现,当三乙醇胺添加量较低时,铜粉分散不充分且团聚现象明显,所制备的浆料中也会存在一定的大颗粒团聚体,最终使烧结后的铜膜不致密并出现明显孔洞。马国超等^[82]采用熔融-水淬法制备了三种不同体系的无铅玻璃粉,并通过 XRD 和 DTA 分析了不同体系玻璃相的析晶倾向及玻璃转变温度。结果显示,玻璃转变温度过低的玻璃体系会在高温下大量流动至膜层底部,导致缺少足够的玻璃液相与铜粉形成良好接触,最终使铜粉出现大量团聚并形成较多孔洞从而降低膜层的致密性。同时,当玻璃出现析晶现象时也会导致玻璃液相的流动性能变差,难以充分润湿铜粉和陶瓷基板,使烧结后的铜膜不够致密^[65,82]。陈先义^[81]同样以 1-5 wt% 不同梯度的玻璃粉为对象,研究了玻璃粉含量对铜膜致密化行为的影响。当玻璃粉含量少于 2 wt% 时铜膜方阻与致密度较差;而当玻璃粉含量为 3 wt% 时,铜膜的致密化效果较好,其方阻最低达到 3 mΩ/□,其原因可能与玻璃粉含量不足难以有效粘结填隙有关。

除了改善玻璃相状态外,烧结工艺也是调控铜膜致密化行为的有效方式之一。张宝强^[75]通过选用方阻较低玻璃包覆铜浆,并在 900-940 °C 范围内改变烧结温度研究烧结温度对铜膜性能的影响。结合铜膜形貌(如图 6 所示)观察发现,在相同烧结时间下,随着烧结温度由 900 °C 升高至 940 °C,铜膜表面孔隙逐渐减少,组织趋于致密。温度升高有利于降低玻璃黏度提高玻璃液相流动性并增强对铜粉的润湿作用,促进铜颗粒迁移和重排形成更为致密的铜膜。陈骏^[83]还将玻璃包覆铜浆在 910 °C 下分别保温 30、60 和 90 min,并观察铜膜形貌

(如图 7 所示),以研究保温时间对铜膜致密化行为的影响。保温 30 min 时铜膜仍可见明显空隙,保温 60 min 后铜膜更加致密且方阻最低(1.9 mΩ/□),但保温延长至 90 min 时反而出现较大气孔并伴随方阻回升。其原因可能是保温时间过长导致部分晶粒长大过快,晶界在移动过程中形成含有封闭气孔的大晶粒导致铜膜的致密性下降。此外,铜膜的致密化程度也与升温速率密切相关。已有研究表明,相同温度和保温时间下烧结时,当升温速率为 5 °C/min 和 4 °C/min 时,铜膜表现出不致密且孔洞较多,而随着升温速率降低,铜膜明显更为致密。这是由于过快的升温速率会使浆料中的有机物在短时间内迅速挥发或分解,释放大量气体,从而不利于铜膜的致密化^[75,84]。

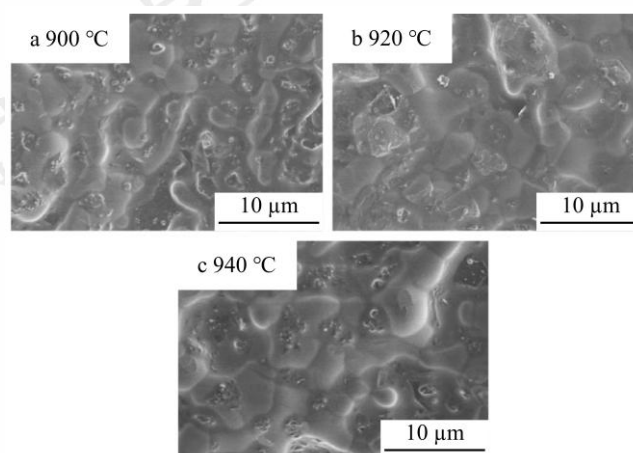


图 6 不同温度下烧结铜膜的表面 SEM 图: (a) 900 °C; (b) 920 °C; (c) 940 °C^[75]

Fig.6 SEM surface morphologies of copper films sintered at different temperatures: (a) 900 °C, (b) 920 °C, and (c) 940 °C^[75]

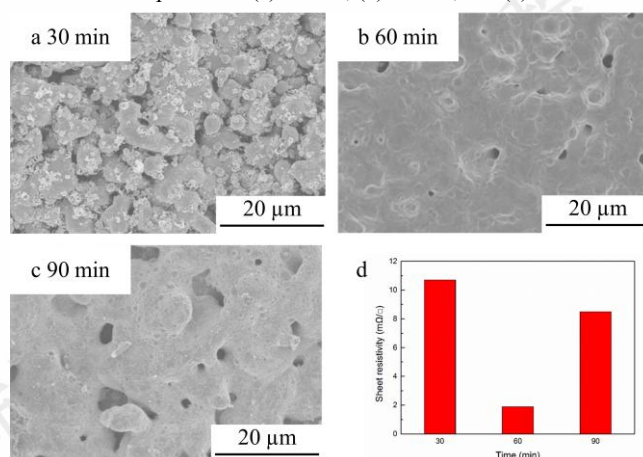


图 7 不同保温时间下烧结铜膜的表面 SEM 图及方阻值: (a) 30 min; (b) 60 min; (c) 90 min; (d) 不同保温时间对应的方阻值^[83]

Fig.7 SEM surface morphologies and sheet resistance values of copper films sintered for different holding times: (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min, and (d) sheet resistance^[83]

2.3 共烧匹配行为及影响因素

由于内电极铜浆与 LTCC 生瓷带在烧结过程中具有不同的材料收缩特性, 当二者的烧结收缩行为差异过大时就会导致共烧失配^[32,35]。Imanaka 等^[32]研究了陶瓷基体与纯铜浆料分别加热至 1000 °C 时的烧结收缩行为。实验显示, 铜浆在约 800 °C 时已基本完成烧结, 而陶瓷基板在约 1000 °C 时才基本完成烧结, 两者的烧结完成温度存在明显差值, 且该温差大小也会对陶瓷/铜界面的组织形貌产生显著影响。Wang 等^[27]通过观察铜浆与陶瓷基体在烧结时的失配行为, 指出层间缺陷主要源于电极层与陶瓷层在致密化起始时序和收缩量上的不匹配, 这种不匹配会引发层间应力并导致共烧系统出现缺陷。其综合机理如图 8 所示, 当温度上升至 600 °C 以上时, 铜浆颗粒逐渐互相接触产生烧结颈, 铜层先开始致密化, 此时陶瓷基体内的玻璃相才开始软化, 陶瓷层尚未发生明显致密化。当温度进一步升至 900 °C 以上时, 铜层已基本完成致密化而陶瓷基体中的玻璃相还在进一步软化流动, 陶瓷层仍处于持续致密化过程。由于致密化时序存在明显差异, 二者在层间约束下易产生收缩失配, 并诱发层间裂纹等缺陷^[27,32,35]。

而无机玻璃相的引入则可以调控电极层收缩行为从而改善其与生瓷带的共烧匹配性。Jeong 等^[37]采用溶胶-凝胶法在铜粉表面包覆硼硅酸盐玻璃以调控金属颗粒的烧结收缩行为, 并对比研究了未包覆铜粉、纯玻璃粉与玻璃包覆铜粉在升温过程的线收缩曲线 (如图 9 所示)。结果表明, 玻璃包覆后铜粉试样的收缩起始温度前移至约 400 °C, 其在低温阶段时的收缩行为接近玻璃粉, 而在高温阶段收缩行为又趋近于未包覆铜粉, 从而实现了铜浆烧结收缩行为的调控。

除玻璃相外, 铜颗粒自身的烧结特性同样会对电极层的收缩行为产生重要影响。Ueyama 等^[85]分别选取平均粒径约 0.5、1.0 和 5.0 μm 的铜粉制备约 200 μm 厚的电极膜, 并在 650-850 °C 范围内烧结以研究铜粉粒径对膜层烧结收缩行为的影响。结果表明, 铜粉粒径越小, 电极膜收缩量越大, 且其微观组织演变也与收缩规律保持一致。较细铜粉更容易导致电极层在较低温区发生较大收缩, 选用大粒径铜粉或优化粗细颗粒配比, 也可在一定程度上缓和电极层与生瓷带之间的收缩失配。

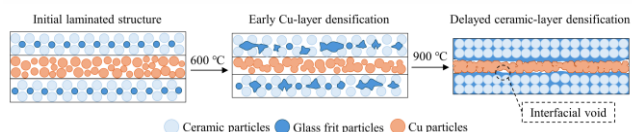


图 8 铜浆与 LTCC 生瓷带共烧失配机理示意图^[27,32,35]

Fig.8 Schematic diagram of the mismatch mechanism between copper paste and ceramic green tape during co-firing^[27,32,35]

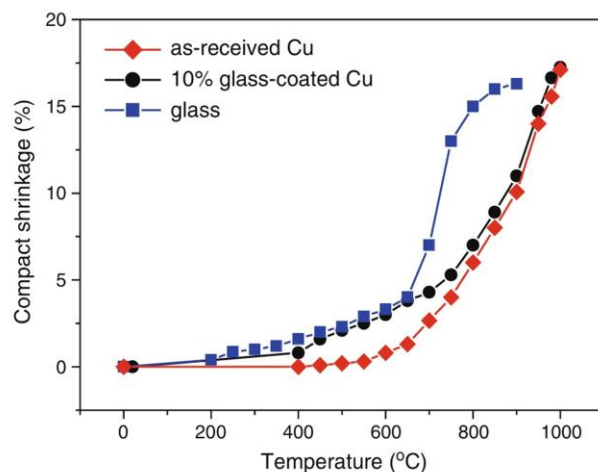


图 9 未包覆铜电极及玻璃涂层铜样品的收缩及动力学行为^[37]

Fig.9 Shrinkage and kinetic behavior of as-received and glass-coated copper specimens^[37]

2.4 界面结合行为及其影响因素

LTCC 内电极铜浆主要承担器件内部的层间互连和电信号传输, 因此其与陶瓷基体的界面结合直接关系到器件的结构完整性, 结合不足易导致层间脱落及导电通路失稳等问题^[34,36,38,60]。

Lee 等^[34]在厚膜体系中研究了添加的玻璃相对铜膜界面结合的影响。当加入适量玻璃相后, 铜膜的断裂位置由金属层侧向陶瓷基体侧发生了迁移且附着强度明显提高。其归因于玻璃相向界面区域迁移强化了界面结构。研究还表明, 玻璃相的软化点对迁移行为也存在重要影响。当铜浆的玻璃相软化点位于生瓷带的有机粘结剂的烧除温度与生瓷带内的玻璃软化点之间且相对较低时, 更有利于铜浆中的玻璃相向界面迁移从而增强界面结合。哈尔滨工业大学的杨婉春^[86]研究了厚膜体系下玻璃相含量与烧结工艺对导电铜膜界面结合的影响。如图 10 a 所示, 铜膜的附着强度随着玻璃含量增加而明显提高, 对不同玻璃含量铜膜剪切断面的观察进一步表明其断裂位置均位于玻璃相与烧结铜的界面处。这说明相较于玻璃相与陶瓷基板之间的结合, 该界面更容易成为断裂发生的薄弱区域。而对于包覆体系的 LTCC 内电极铜浆, Yao 等^[87]采用溶胶涂层和热液处理制备了具有均匀纳米壳层的铜粉并配制内电极铜浆。其通过分析烧结后的截面形貌发现铜膜与 LTCC 基板之间的附着强度会随着涂层量的增加而提高。Zhai 等^[88]则采用物理吸附法在铜粉表面包覆了一层 SiO_2 , 并通过调控铜粉表面的 Zeta 电位以改善包覆层形貌。截面形貌分析发现, 较均匀的包覆层有利于减少铜膜内部及界面处孔隙, 增强导电网络连通性, 并使铜膜与 LTCC 基板的结合更为紧密。

此外, 烧结工艺也是影响铜膜附着力的关键因素之一。如图 10 b 所示, 随着烧结温度的升高, 铜膜的剪切强度呈

先增大后减小的趋势，后续下降的原因与温度过高时玻璃发生析晶生成的脆性相有关。烧结氛围也同样会影响界面结合效果，如图 10 b 所示，相较于惰性气体烧结，在相同条件下，真空烧结铜膜的剪切强度更低，且这一差距随温度升高而更加明显。其作用机理如图 10 c 所示，由于真空

下液相沸点会随压强下降而降低，随着温度增加，玻璃相逐渐软化形成液相，在高温下可能出现明显沸腾现象，使玻璃液相与铜粉及基板的接触面积减小和润湿性下降进而削弱了界面间的结合强度。

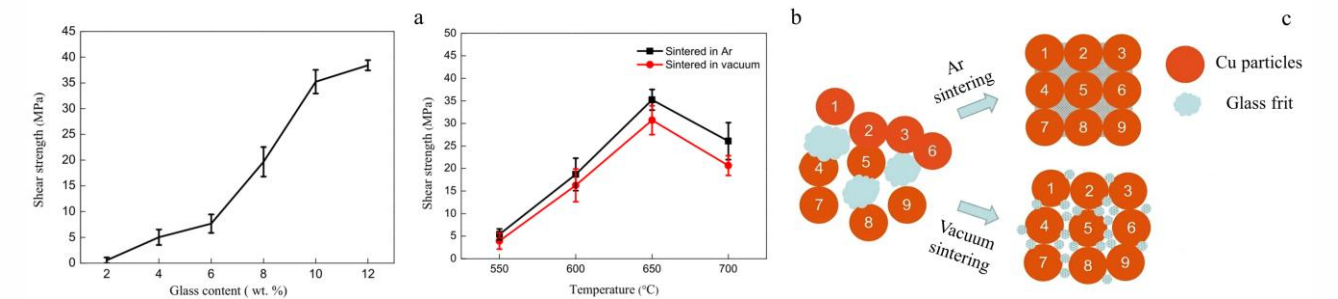


图 10 玻璃含量、烧结温度及烧结气氛对铜厚膜剪切强度与烧结行为的影响：(a) 玻璃含量对剪切强度的影响；(b) 烧结温度对剪切强度的影响；(c) 不同气氛下铜粉烧结机制示意^[86]

Fig.10 Effects of glass content, sintering temperature, and sintering atmosphere on the shear strength and sintering behavior of copper thick films: (a) effect of glass content on shear strength; (b) effect of sintering temperature on shear strength; and (c) schematic illustration of the sintering mechanism of copper powders under different atmospheres^[86]

表 2 LTCC 内电极铜浆共烧行为的主要影响因素及其作用机理

Table 2 Main factors affecting the co-firing behavior of copper paste in LTCC internal electrodes and their effects			
Co-firing behavior	Main influencing factor	Mechanism	Ref.
Oxidation resistance	Sintering atmosphere	Oxygen exposure is suppressed, or the oxide layer is reduced through reduction reactions.	[27]
	Coating integrity	A continuous coating layer reduces local exposure caused by cracks and pores.	[75]
	Coating content	An appropriate coating content improves oxidation resistance, whereas excessive coating may weaken particle contact and hinder subsequent sintering connectivity.	[76]
	Coating method	A non-aqueous sol-gel route reduces direct contact between Cu powder and water/oxygen during coating, thereby lowering the oxidation risk during powder preparation.	[80]
Sintering densification	Dispersion state of Cu powder	Poor dispersion reduces the packing uniformity of particles and tends to produce pores after sintering.	[81]
	Glass-phase composition	The glass composition determines softening, flow, wetting, spreading, and pore-filling behavior, thereby affecting Cu particle rearrangement and film densification.	[65,82]
	Glass-phase content	Insufficient glass phase cannot effectively fill interparticle pores.	[81]
	Crystallization of the glass phase	Glass crystallization increases viscosity and weakens liquid-phase flow and wetting ability.	[65,82]
	Sintering temperature	Increasing sintering temperature reduces glass viscosity and promotes particle migration, rearrangement, and sintering-neck growth.	[75]
	Holding time	Appropriate holding promotes further film densification, whereas excessive holding may induce abnormal grain growth and closed-pore formation.	[83]
	Heating rate	An excessive heating rate may cause concentrated decomposition of organic components and disrupt film continuity.	[75,84]
Co-firing compatibility	Sintering shrinkage behavior	Co-firing compatibility depends on the matching degree between the full-process sintering shrinkage curves of the electrode layer and the ceramic substrate.	[27,32,35]
	Incorporation of glass phase	Appropriate incorporation of the glass phase can shift the shrinkage behavior of the electrode layer toward that of the ceramic substrate, thereby alleviating shrinkage mismatch.	[37]
	Cu particle size	Finer particles are more prone to substantial shrinkage in the low-temperature range.	[85]

续表 2 LTCC 内电极铜浆共烧行为的主要影响因素及其作用机理

Continued table 2 Main factors affecting the co-firing behavior of copper paste in LTCC internal electrodes and their effects

Co-firing behavior	Main influencing factor	Mechanism	Ref.
Interfacial bonding	Glass-phase content	An appropriate glass-phase content promotes migration toward the interface and enhances wetting and spreading, thereby improving adhesion between the Cu film and the substrate.	[34,80,86]
	Glass softening point	The glass softening point affects liquid-phase migration at the interface, thereby determining interfacial wetting and bonding enhancement.	[34]
	Coating uniformity	A uniform coating layer helps reduce interfacial pores in the Cu film and promotes tighter bonding between the Cu film and the ceramic substrate.	[87,88]
	Sintering temperature	Increasing sintering temperature can initially enhance interfacial bonding, whereas excessive temperature may induce glass crystallization and interfacial embrittlement.	[86]
	Sintering atmosphere	Under vacuum, the boiling point of the liquid glass phase decreases and boiling can occur, reducing the wetted area and weakening interfacial physical bonding.	[86]

3 总结与展望

随着 LTCC 器件向高频化、高密度化和高可靠化方向发展,开发兼具良好导电性、较低成本和共烧适配性的内电极铜浆已成为当下的重要研究方向。现有研究表明,LTCC 内电极铜浆的组分设计与其共烧行为密切相关。有机载体影响浆料的印刷和排胶过程,无机粘结相调控铜膜的烧结行为与界面形成,导电相则会影响铜颗粒的氧化与致密化行为。通过优化浆料组成、改进烧结工艺,并针对性调控不同共烧行为,有望进一步提高 LTCC 内电极铜浆的综合性能,从而满足电子封装技术发展的需要。LTCC 内电极铜浆的研究与应用虽已取得一定进展,但仍有以下几个方面有待深入研究。

(1) 内电极浆料的抗氧化性虽可通过无机包覆的方式得到有效提高,但通常需要复杂的表面改性工艺,增加了制备流程与成本,也限制了其规模化应用。后续仍需在提高铜粉抗氧化性的同时兼顾制备工艺的稳定性与实际应用的可行性。

(2) 内电极铜浆通常在惰性或还原性气氛中共烧,虽有利于抑制铜的氧化,但不利于 LTCC 生瓷带和铜浆中有机组分的充分分解,易造成残碳累积并引发膜层缺陷。为解决这一矛盾,还需要进一步探究可在惰性气体下分解的有机体系,并深入开展铜浆与 LTCC 生瓷带有机体系的协同排胶与挥发匹配性研究。

(3) 单一玻璃粉体系的无机粘结相难以同时满足内电极铜浆良好力学性能与高电学性能的要求。后续应开展复合无机粘结相体系研究,并结合陶瓷基板的组成与烧结特性优化玻璃相组成,在保证导电性能的前提下改善铜膜与陶瓷基板的共烧匹配性和界面结合性。

(4) 内电极铜浆不仅应在烧结后具有良好的导电性和界面结合性能,还应满足器件长期服役的可靠性要求。

但当前研究多集中于浆料的制备及烧结后的组织性能表征,对热循环、老化及复杂服役环境下的可靠性评价仍相对不足。后续需明确内电极不同失效形式与浆料组成、界面组织及共烧参数之间的关系,进一步完善 LTCC 内电极铜浆的评价体系,推动其工程化与规模化应用。

参考文献 References

- [1] Watanabe Atom O, Ali Muhammad, Sayeed Sk Yeahia Been *et al.* *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*[J], 2021, 11(1):118
- [2] Rodrigues Dias Filgueiras Hugo, Saia Lima Eduardo, Sêda Borsato Cunha Matheus *et al.* *IEEE Access*[J], 2023, 11:9232
- [3] Gustavsson Ulf, Frenger Per, Fager Christian *et al.* *IEEE Journal of Microwaves*[J], 2021, 1(1):86
- [4] Gu Xiaoxiong, Liu Duixian, Sadhu Bodhisatwa. *IEEE Journal of Microwaves*[J], 2021, 1(1):123
- [5] Lau John H. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*[J], 2022, 12(2):228
- [6] Chen Zhiwen, Zhang Jiaju, Wang Shizhao *et al.* *Fundamental Research*[J], 2024, 4(6):1455
- [7] Shearer Adam, Eltantawy Mohamed E, Montazerian Maziar *et al.* *Advanced Electronic Materials*[J], 2025, 11(20):e00331
- [8] Sebastian Mailadil Thomas, Jantunen Heli. *International Materials Reviews*[J], 2008, 53(2):57
- [9] Wang Wei(王威), Zhang Ling(张玲), Wu Yaguang(吴亚光) *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*[J], 2023, 51(4):934
- [10] Wang Wei, Wang Xin, Bao Jian *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2024, 494:153172
- [11] Lahti Markku, Kautio Kari, Karppinen Mikko *et al.* *International Journal of Electronics and Telecommunications*[J],

- 2020,66(2):361
- [12] Yang Bin(杨斌),Wang Rong(王荣),Zhang Han(张晗) *et al. Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J],2021,40(3):205
- [13] Imanaka Yoshihiko. *Multilayered Low Temperature Cofired Ceramics (LTCC) Technology*[M].Boston:Kluwer Academic Publishers,2005
- [14] Liu Cong,Xu Mingzhao,Kang Xinping *et al. Advanced Materials*[J],2026,38(29)
- [15] Yu Yiming,Chen Zhilin,Zhao Chenxi *et al. Engineering*[J],2023,22:125
- [16] Prudenziati Marco,Hormadaly Jacob. *Printed Films: Materials Science and Applications in Sensors, Electronics and Photonics*[M].Cambridge:Woodhead Publishing,2012
- [17] Larry John R,Rosenberg Richard M,Uhler Roger O. *IEEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology*[J],1980,3(2):211
- [18] Gongora-Rubio Mario Ricardo, Espinoza-Vallejos Patricio,Sola-Laguna L *et al. Sensors and Actuators A: Physical*[J],2001,89(3):222
- [19] Gao Yujun(高子珺),Feng Jingjing(冯静静),Liu Feng(刘峰) *et al. Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J],2022,41(11):1133
- [20] Okada Atsuyuki,Ogihara Takashi. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*[J],2009,34(1):121
- [21] Wang Yan,Liu Yang,Ma Jusheng *et al. Materials Science Forum*[J],2005,475-479:1763
- [22] Yan Tingnan,Wang Yuanyuan,Jia Jinhao *et al. Ceramics International*[J],2021,47(24):34845
- [23] Hsi Chi Shiung,Chen Yung Ren,Hsiang Hsing-I. *Journal of Materials Science*[J],2011,46(13):4695
- [24] Feng Kuei-Chih,Chu Ming-Wei,Lu Chun-An *et al. Ceramics International*[J],2020,46(5):5634
- [25] Xiao Meihui,Zhang Lan,Li Jiali *et al. Advanced Engineering Materials*[J],2024,26(7):2301901
- [26] Fang Jun,Chen Tianhong,Fu Renli *et al. Ceramics International*[J],2024,50(19, Part B):36402
- [27] Wang Yonggang,Zhang Guangneng,Ma Jusheng. *Materials Science and Engineering B*[J],2002,94(1):48
- [28] Liu Xiaoqin(刘晓琴),Su Xiaolei(苏晓磊). *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报)[J],2013,32(12):2502
- [29] Ma Limin(马立民),Lu Ziyi(鲁子怡),Jia Qiang(贾强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2024,53(1):296
- [30] Jeong Soon-Jong,Kim Min-Soo,Kim In-Sung *et al. Journal of Electroceramics*[J],2011,26(1-4):162
- [31] Ke Gengrun,Feng Jingjing,Ma Mingsheng *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J],2026,37(9):599
- [32] Imanaka Yoshihiko,Kamehara Norio. *Journal of the Ceramic Society of Japan*[J],1992,100(1160):560
- [33] Birol Hansu,Maeder Thomas,Jacq Caroline *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J],2005,25(12):2065
- [34] Lee Sang Jin,Kriven Waltraud M,Park Jeong-Hyun *et al. Journal of Materials Research*[J],1997,12(9):2411
- [35] Lu Guo-Quan,Sutterlin Robert C,Gupta Tapan K. *Journal of the American Ceramic Society*[J],1993,76(8):1907
- [36] Ma Xiaoqiang(马小强),Zhu Xiaoyun(朱晓云),Long Jinming(龙晋明) *et al. Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J],2017,31(6):472
- [37] Jeong Soon-Jong,Kim Min-Soo,Kim In-Sung *et al. International Journal of Applied Ceramic Technology*[J],2011,8(5):1173
- [38] Dong Qing,Huang Chao,Duan Guojie *et al. Materials Letters*[J],2017,186:263
- [39] Jäger Jonas,Ihle Martin,Gläser Kerstin *et al. Flexible and Printed Electronics*[J],2024,9(2):025022
- [40] Na Hua(那华),Hai Yun(海韵),Han Bin(韩滨) *et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报)[J],2023,42(11):4113
- [41] Liu Huan(刘欢),Gan Weiping(甘卫平),Zhang Jinling(张金玲) *et al. Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J],2010,29(11):19
- [42] Deng Rui(邓瑞),Zhang Jinghui(张京辉),Zhang Haoyu(张浩宇) *et al. Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J],2025,44(11):1364
- [43] Nakayama Kazuyoshi,Nagai Akira,Iida Nobuyuki. *Materials Transactions*[J],2007,48(3):594
- [44] Coleman M V,Winster A E. *Microelectronics Journal*[J],1981,12(4): 23
- [45] Liang Chaoyu,Huang Jin,Wang Jianjun *et al. Additive Manufacturing*[J],2023,78:103856
- [46] Fang Yachao(方亚超),Pan Mingxi(潘明熙),Huang Hui(黄惠) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2023,52(1):300
- [47] Zhang Feijin(张 飞 进),Zhu Xiaoyun(朱 晓 云). *Materials Reports*(材料导报)[J],2013,27(3):81
- [48] Gao Yujun,Feng Jingjing,Liu Feng *et al. Materials*[J],2022,15(5):1953
- [49] Feng Jingjing,Gao Yujun,Zhang Faqiang *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J],2022,33(14): 10774
- [50] Chen Chunyu,Zhu Jiayi,Chen Zhihao *et al. Journal of the Taiwan*

- Institute of Chemical Engineers*[J],2025,174:106222
- [51] Tian Yuxin,Mao Chaobin,Li Qian *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J],2025,36(4):244
- [52] Zhao Mingrui(招明睿),Liu Huanwei(刘焕威),Zhao Xiaobo(赵小波) *et al. Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J],2023,42(5):568
- [53] Wang Wenwei,Hu Yongcai,Li Liangjie *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J],2022,33(15):12002
- [54] Fang Haocheng,Zhu Jiayi,Zhang Shenrui *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J],2026,37(14):1092
- [55] Xu Chenhui,Willenbacher Norbert. *Journal of Coatings Technology and Research*[J],2018,15(6):1401
- [56] Supreeti Shraddha,Fischer Michael,Fritz Mathias *et al. International Journal of Applied Ceramic Technology*[J],2024,21(2):1180
- [57] Lin Han,Qian Liying,Li Junrong *et al. Ceramics International*[J],2025,51(26):47936
- [58] Sun Wenbin,Li Qian,Sun Zexi *et al. Materials Today Communications*[J],2025,49:114080
- [59] Li Ao,Chen Chunyu,Jia Qingchao *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J],2026,109(1):e70455
- [60] Ogawa Toshio,Ootani Michio,Asai Tadamichi *et al. IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology: Part A*[J],1994,17(4):625
- [61] Yu Shouyu(余守玉),Fu Renli(傅仁利),Zhang Jie(张捷). *Electronics and Packaging*(电子与封装)[J],2015,15(1):41
- [62] Chen Chunyu,Yang Yali,Li Ao *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J],2024,107(11):7310
- [63] Shi Jingjing(时晶晶),Qu Yinhu(屈银虎),Zhou Zongtuan(周宗团) *et al. Journal of Xi'an Polytechnic University*(西安工程大学学报)[J],2017,31(3):418
- [64] Li Ao,Chen Chunyu,Yang Rui *et al. Ceramics International*[J],2024,50(18):32156
- [65] Wang Jihong,Chen Chunyu,Zhang Shenrui *et al. Ceramics International*[J],2026,52(8):9710
- [66] Wu Songping. *Materials Letters*[J],2007,61(16):3526
- [67] Ke Xin(柯鑫),Xie Bingqing(谢炳卿),Wang Zhong(王忠) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J],2024,53(9):2695
- [68] Liu Xinfeng(刘新峰),Qu Yinhu(屈银虎),Zheng Hongmei(郑红梅) *et al. Applied Chemical Industry*(应用化工)[J],2014,43(8):1493
- [69] Park Yu-Seon,An Chang Yong,Kannan Padmanathan Karthick *et al. Applied Surface Science*[J],2016,389:865
- [70] Luo Yan(罗艳),Zhou Kanggen(周康根),Xiao Yanyan(肖妍艳). *Journal of Materials and Metallurgy*(材料与冶金学报)[J],2006,5(2):119
- [71] Kobayashi Yoshio,Ishida Satoshi,Ihara Kazuaki *et al. Colloid and Polymer Science*[J],2009,287(7):877
- [72] Cao Xiaoguo,Zhang Haiyan. *Powder Technology*[J],2012,226:53
- [73] Li Minggang(李明钢),Wang Genshen(汪根深),Sun Dewang(孙德旺) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J],2025,54(5):1367
- [74] Zhang Fang(张芳). *Preparation and Properties of Copper Electronic Paste for LTCC*(LTCC用铜电子浆料的制备与性能)[D].Tianjin:Tianjin University,2017
- [75] Zhang Baoqiang(张宝强). *Preparation and Properties of Glass-Coated Copper Conductive Paste for Low-Temperature Co-fired Ceramics*(低温共烧陶瓷用玻璃包覆铜导电浆料的制备及性能)[D].Tianjin:Tianjin University,2019
- [76] Zhang Fei,Duan Guojie,Cao Lisheng *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J],2018,29(1):130
- [77] Guo Yanhui(郭艳辉),Zhang Nan(张楠),Chen Jizhong(陈纪忠). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J],2008,44(7):821
- [78] Kobayashi Yoshio,Sakuraba T. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J],2008,317(1-3):756
- [79] Jeong Soon-Jong,Kim Min-Soo,Kim In-Sung *et al. Ferroelectrics*[J],2010,409(1):108
- [80] Jiang Qi,Yu Jia,Li Ao *et al. Chemistry of Materials*[J],2023,35(16):6283
- [81] Chen Xianyi(陈先义). *Preparation and Characterization of Internal Electrode Conductive Copper Paste for LTCC*(应用于LTCC的内电极导电铜浆的制备与表征研究)[D].Guangzhou:Guangdong University of Technology,2021
- [82] Ma Guochao(马国超),Zhu Xiaoyun(朱晓云),Pei Zhanling(裴占玲) *et al. Chinese Journal of Sensors and Actuators*(传感技术学报)[J],2014,27(8):1013
- [83] Chen Jun(陈骏). *Effect of Sol-Gel Glass on the Properties of Copper Paste for LTCC*(溶胶凝胶玻璃对LTCC用铜浆性能的影响)[D].Tianjin:Tianjin University,2015
- [84] Chen Jun,Yang De'an,Zhai Tong *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J],2016,27(2):1929
- [85] Ueyama Ryosuke,Seki Nobuyuki,Ueyama Tamotsu. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*[J],2002,49(1):9
- [86] Yang Wanchun(杨婉春). *Preparation of Conductive Copper Paste and Its Pattern Printing and Sintering Performance*(导电铜浆的制备及其图案印刷烧结性研究)[D].Harbin:Harbin Institute of Technology,2018
- [87] Yao Yangsu,Chen Chunyu,Fu Siyuan *et al. Surfaces and*

Interfaces[J],2025,65:106496*Papers*[J],2020,74(7):2123[88] Zhai Xueying, Guo Jingdong, Zhang Wenshu *et al.* *Chemical*

Research Progress on Composition Design and Co-firing Behavior of Copper Pastes for LTCC Internal Electrodes

Qin Zhou¹, Jia Qiang¹, Wang Yishu¹, Hu Hu'an¹, Zou Guisheng², Guo Fu^{1,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(2. Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(3. Beijing Information Science and Technology University, Beijing 100096, China)

Abstract: With the development of 5G/6G communications and high-density electronic packaging, low-temperature co-fired ceramic (LTCC) devices require higher performance in high-frequency signal transmission, high-density integration, and reliable service. Internal electrode paste is a key material in LTCC multilayer interconnect structures, and its composition and co-firing behavior directly affect the electrical conductivity and service reliability of the electrodes. Compared with noble-metal electrodes, Cu is emerging as an important direction for LTCC internal electrodes because of its lower cost and stronger resistance to electrochemical migration. However, its susceptibility to oxidation also increases the difficulty of material composition design and co-firing control. Based on the technical background of the transition of LTCC internal electrode materials from Au and Ag to Cu, this paper reviews the progress in the component design of organic vehicles, inorganic binders, and conductive phases in copper pastes for internal electrodes. It focuses on the oxidation resistance, sintering densification, co-firing compatibility, interfacial bonding behavior, and related influencing factors during co-firing, and further summarizes the current research challenges and future development directions.

Key words: low-temperature co-fired ceramics; copper conductor paste; internal electrode; composition design; co-firing behavior

Corresponding author: Jia Qiang, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67396614, E-mail: jiaqiang@bjut.edu.cn