银纳米线的尺寸和添加量对导电银浆性能的影响

刘克明, 堵永国^{*}, 余翠娟, 陈世民 (国防科学技术大学 空天科学学院, 长沙 410073)

摘 要:采用化学还原法制备了3种银纳米线,研究了银纳米线的添加量、直径和长度对银浆固化 膜层导电性能及银浆流变性能的影响,并探索其作用机理。结果表明,由于银纳米线的电子导通桥 梁作用和纳米尺寸效应的影响,添加少量(0.05%~0.2%)的银纳米线即可显著提高银浆固化膜层的导 电性能,直径越细的银纳米线对银浆固化膜层导电性能的提升作用更明显。银纳米线的加入会影响 银浆的流变性能。

关键词:金属材料;导电银浆;银纳米线;方阻;流变性能 中图分类号:TM241 文献标识码:A 文章编号:1004-0676(2017)04-0013-06

The Impact of the Size and Quantity of AgNWs on the Properties of Silver Paste

LIU Keming, DU Yongguo^{*}, YU Cuijuan, CHEN Shimin

(College of Aerospace Science, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Three Ag nanowires (AgNWs) of different lengths and diameters were prepared by the chemical reduction method, and then added into silver paste. The influence of the amount, diameter and length of AgNWs added to the silver paste were studied, and the reaction mechanism was discussed. The addition of AgNWs at a certain percentage (0.05%~0.2%) will lower the sheet resistance of silver paste curing film, owing to the electron-connecting and nanoscale effect produced by AgNWs. And AgNWs with a small diameter will obviously improve the conductivity. However, the addition of AgNWs will reduce the recovery capability of silver paste.

Key words: metal materials; silver paste; AgNWs; sheet resistance; rheological property

固化型导电银浆(简称导电银浆)广泛用于制作 柔性电路导电布线^[1]及电子封装^[2-3]等。导电银浆的 主要组成包括导电填充相银粉、粘结相树脂、溶剂 以及其他助剂,制成湿膜图形后常在低于 200℃的 温度下固化,形成几微米到几十微米厚的导电膜层。 随着电子技术的不断发展,对导电布线用固化型银 浆固化膜层的分辨率和导电性提出了更高的要求。

近年来纳米材料技术发展迅速,其中银纳米线 材料的制备^[4-7]和银纳米线材料的应用^[8-10]取得了一 定的突破。目前在银纳米线研究领域,已可以制备 不同直径的银纳米线,平均直径最小可以达到 26 nm^[11],满足不同产品对银纳米线的特殊需求。Kung 等人^[12]研究了银纳米线在非晶硅薄膜太阳能电池 背电极银浆中的应用,把直径为 100 nm、长度为 20 μm 的银线与粒径为 2~10 μm 的片银混合,通过 丝网印刷工艺制作背电极,与不添加银纳米线相比, 其固化膜层的方阻降低了 9.3%(从 5.4 mΩ/□降低到 4.9 mΩ/□)。银纳米线在银浆固化膜层中作为片状 银粉间的连接"桥梁",降低银粉间的接触电阻, 起到提高导电性能的目的。然而,Kung等人的工作 并未详细研究不同添加量、不同长度和直径对导电 银浆的影响。

本文通过在银浆基础配方中添加不同直径和不同长度的银纳米线,研究不同银纳米线尺寸和添加

收稿日期: 2016-08-15

第一作者:刘克明,男,硕士研究生,研究方向:电子材料,E-mail: LKM_shyj@sina.com

^{*}通讯作者: 堵永国, 男, 教授, 研究方向: 电子材料。E-mail: nudtdyg@126.cn

量对银浆固化膜层导电性能和流变^[13-14]特性的影响,讨论其作用机理及对银浆印刷性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

实验材料: AgNO₃、乙二醇(EG)、聚乙烯吡咯 烷酮 K60(PVP)、片状银粉 6500 和 6848(昆明贵金 属研究所)、氯化铜、氯化钠、氯化铁、溴化钾、环 氧树脂 E51、聚氨酯 2180(安庆市索隆新材料有限公 司)、二价酸酯(DBE,深圳市华昌化工)、二氨基二 苯甲烷(DDM,国药集团化学试剂有限公司)、无水 乙醇(天津市富宇精细化工有限公司)等均为市售产 品,实验用水为去离子水。

实验设备: DF-101S 型集热式磁力加热搅拌器 (常州普天仪器)、聚偏氟乙烯膜(孔径 3 μm)、行星 式搅拌机(绵阳世诺科技有限公司)、丝网印刷机(东 莞市大震网印器材有限公司)、电热鼓风干燥箱(北 京市永光明医疗仪器厂)、三辊机(隆吉仪器有限公 司)、流变仪(Anton Paar MCR302)。

1.2 银纳米线制备

参考文献[15-16]的制备方法,采用化学还原法 制备不同尺寸的银纳米线。

在25 mL乙二醇中加入10 mL 0.3 mol/L AgNO₃ 溶液作为银源,加10 mL 0.5 mol/L 的 PVP 为保护 剂,分别以 CuCl₂、FeCl₃、NaCl 和 KBr 为控制剂, 制备出3种不同尺寸的银纳米线。控制剂的加入量 如表1所列。

表1 制备3种银纳米线的控制剂加入量

Tab.1 The nucleation addition of 3 different AgNWs				
No.	控制剂	c/(mmol/L)	加入量 V/mL	
AgNW-A	CuCl ₂	5	1.6	
AgNW-B	FeCl ₃	8	1.0	
AgNW-C	NaCl KDr	2	4.0	

按表1所列控制剂加入量配制3份反应物,置 于三颈烧瓶中,混合均匀后放入恒温油浴 120℃条 件下反应。反应4h后,反应母液变为灰白色,反 应结束。反应母液空冷至室温后,用乙醇稀释约5 倍,在孔径为3μm的聚偏氟乙烯滤膜上过滤,剩 余的滤渣为银纳米线。

将过滤后的银纳米线,用乙醇稀释至反应母液 5倍体积后,超声 30 s 确认没有团聚物后再次过滤, 可以得到比较纯净的银纳米线(经 TG 测试, PVP 等 有机物杂质含量在 0.5%以下)。将过滤提纯 2 次的 银纳米线分散在乙醇中,配制成浓度约为 0.01g/mL 的银纳米线乙醇分散液。

1.3 银浆的制备

银浆的制备流程如图1所示。



Fig.1 The preparative process of silver paste

制备流程中的树脂(粘结相)为聚氨酯和环氧树脂的混合树脂,按质量比4:6混合。加入固化剂DDM 后得到混合相1。按表2加入不同质量比的银纳米 线分散液,在行星式重力搅拌机上低速搅拌后高速 搅拌散。此时银纳米线与混合相1均匀混合,大部 分乙醇分层遗留在上部。倒去上层的乙醇后,得到 混合相2。

表 2 银浆样品制备中银纳米线的添加量

Tab.2 The addition amount of AgNWs

No.	种类	质量比 ω/%
Y1	—	0
Y2	AgNW-A	0.05
Y3	AgNW-A	0.10
Y4	AgNW-A	0.20
Y5	AgNW-A	0.40
Y6	AgNW-A	0.90
Y7	AgNW-B	0.10
Y8	AgNW-C	0.10

混合银粉(导电相)为径厚比较大的片状银粉和 径厚比较小的饼状银粉(如图 2 所示)按质量比 1:1 混合而得^[14]。

将混合银粉与混合相2用行星式重力搅拌机搅



图 2 片状银粉(a)和饼状银粉(b)的扫描电镜图像 Fig.2 SEM images of the flaked (a) and cake-shaped (b) silver powder

拌、分散,再加入少量溶剂 DBE,调节至一定粘度 后,通过三棍研磨机分散均匀得到固化型导电银浆。

1.4 表征和性能测试

1.4.1 SEM 表征

用 HITACH-S4800 型扫描电子显微镜对银纳米

线和烧结后的固化膜样品形貌进行观测。

1.4.2 导电性能测试

将制得的银浆在 PET 膜上丝网印刷成设计的 图形置于鼓风干燥箱中,150℃/1h固化,测试固化 膜层的电阻及厚度,计算方阻。

1.4.3 流变性能测试

用 Anton Paar MCR302 旋转流变仪,采用"旋转/旋转/旋转"模式,测试银浆的流变学特性。设计的测试方案^[15]列于表 3。

表 3 3ITT 阶梯测试程序

Tab.3 The testing program of 3ITT

阶段	剪切速率/s ⁻¹	取点间隔/s	取点个数
阶段一	0.25	5	10
阶段二	1000	0.2	10
阶段三	0.25	0.5	800

2 结果与讨论

2.1 银纳米线的形貌

制得的 3 种银纳米线 SEM 图像如图 3 所示。 利用 SEM 图像统计制备所得 3 种银纳米线 A、B 和 C 的长度和直径,列于表 4。



图 3 三种银纳米线的 SEM 图像

Fig.3 The SEM images of three types of AgNWs

表 4 三种银纳米线的平均尺寸

Tab.4 The average size of three types of AgNWs

No.	Diameter/nm	Length/µm	L/D
AgNW-A	60	10	167
AgNW-B	63	16	254
AgNW-C	30	18	600

根据图 3 和表 4 的结果, 3 种银纳米线具有不同的尺寸,可用于考察不同直径、长度的银纳米线

对浆料性能的影响。由于银纳米线含量较低,混合 在银粉间,且网孔直径是银线长的2~5倍,所以银 浆中的银纳米线在外力作用下易透过网版孔隙。印 刷过程中可能有银纳米线钩在丝网上,但其易在外 力作用下折断(银纳米线是刚性的),不会影响膜层 的印刷和导电性。

2.2 银纳米线对浆料固化膜层导电性能的影响

2.2.1 含量的影响

添加不同量银纳米线 A (直径 60 nm, 平均长度

约 10 µm)的 Y1~Y6 号(表 2)银浆制得的膜层的方阻 (*R*_s)变化如图 4 所示。





由图 4 可以看出,随着银纳米线含量的增加, 方阻先急剧下降,然后再缓慢增大。说明添加少量 的银纳米线(0.1%左右)即可显著提高导电性能(方 阻降低约 20%)。而当银纳米线含量继续增加时,方 阻没有降低反而有增大,分析认为可能的原因有: 1) 过多的银纳米线存在于银粉间,刚性的银纳米线 相互缠结增大银粉的间距,使银粉间的接触电阻增 加; 2) 银纳米线易团聚,在银浆中的分散性不佳, 没有发挥出导通桥梁的作用。

2.2.2 长度的影响

银浆 Y3 和 Y7 分别添加了质量分数为 0.1%的 银纳米线 A 和银纳米线 B, 2 种银纳米线的直径相 近(约 60 nm),但长度不同(分别为 10 和 16 μm)。测 得的膜层方阻分别是 30.83 和 33.77 mΩ/□,表明较 短的银纳米线(A)对导电性能的提升比较长的银纳 米线(B)更具优势。可能的解释是:含量相同时,长 度更短的银纳米线 A 其根数(数量)比银纳米线 B 多,可以在银粉间起到更好的搭接桥梁作用。

2.2.3 直径的影响

银浆 Y8 中添加了质量分数为 0.1%的银纳米线 C,其平均长度为 16 μm,平均直径为 30 nm。由银 浆 Y8 制得的膜层方阻为 17.43 mΩ/□,明显低于添 加相同质量分数银纳米线的银浆 Y3 和 Y7,表明直 径更小的银纳米线在 150℃固化条件下能够在银粉 间发挥着着更好的电流导通作用。这是因为:1)银 纳米线 C 直径较小,与银纳米线 A 和 B 相比,在 银粉间更容易弯曲,对银粉直接接触的阻碍作用较 小;2)尺寸效应,银纳米线 C 比相对较粗的银纳米 线 A 或 B 更易发生低温烧结效应;3)单根银纳米 线 C 的质量较银纳米线 A 和 B 较小,可以更多地 分散在银粉间,提供更多的导电通道。

2.2.4 银纳米线改善导电性能的作用机理

银浆固化膜层的电阻主要由银粉的本征电阻 *R*₁及银粉间的接触电阻 *R*₂等组成。*R*₂包括银粉间 直接接触的接触电阻 *R*₃,以及银粉间粘结着一层薄 薄的树脂层时银粉间接接触的接触电阻 *R*₄(电子跃 迁导电产生的电阻)。可认为 *R*₂ 由 *R*₃ 和 *R*₄串并联组 成。银纳米线在改善固化膜层导电性能的作用主要 有两方面。

 电子导通桥梁作用。如图 5 所示,银纳米线 搭接在两个或多个片状银粉之间(如箭头所指),显 然银纳米线的存在有利于改善电子导通,提高固化 膜层导电性能。



图 5 银纳米线在固化膜层中的 SEM 图像 Fig.5 The SEM images of AgNWs in curing film of silver paste

 2) 纳米材料的尺寸效应。图 6 为直径约 50 nm 的银纳米线在不同温度下保温时表现出的烧结现 象。银纳米线具有低温烧结效应,在较低的温度下 (<300℃)银纳米线接触点或尖端的原子活性较大, 容易扩散形成连接,提高了固化膜层导电性能。



(a). 120°C; (b). 150°C; (c). 200°C

图 6 直径约 50 nm 的银纳米线在不同温度保温 30 min 的低温烧结现象

Fig.6 The low-temperature sintering of 50 nm AgNWs after heated for 30 min at different temperatures

2.3 银纳米线对银浆流变性能的影响

图 7 为采用旋转流变仪测试浆料样品 Y1 和 Y8 所得的 3ITT 曲线。





3ITT 曲线^[17]反映了银浆的破坏和恢复性能。图 7 中,在第一阶段,低剪切速率模拟出银浆铺平网 版的状态。第二阶段,高剪切速率模拟银浆剪切变 稀通过网版孔隙至基板的过程,银浆内部结构被破 坏、粘度急剧降低,反映银浆的触变性能。第三阶 段,低剪切速率模拟银浆结构破坏后的缓慢恢复的 过程。

银浆的触变性和恢复性是银浆流动性能和结构 恢复能力的重要性能指标。触变指数(I_1)是低剪切粘 度 $\eta_{0.25 s^1}$ 与高剪切粘度 $\eta_{1000 s^1}$ 的比值,反映银浆的 触变性能。恢复百分比(恢复率, R_r)是结构破坏后结 构恢复到某个时间点(120 s),其粘度 $\eta_{120 s}$ 与初始粘 度 η_0 的比值。实验中得到了全部银浆样品(Y1~Y8) 的 3ITT 曲线,根据曲线计算得到银浆的触变指数 和结构恢复率,结果列于表 5。

由表 5 可见, 银纳米线的添加对银浆的流变性

表5 银浆样品的触变指数(It)和结构恢复率(Rr)

Tab.5 The thixotropic index(I_t) and recovery rate (R_r) of the silver paste sample

r i r	F ·	
No.	I_{t}	<i>R</i> _{r, 120 s} /%
Y1	49.27	94.90
Y2	27.32	94.16
Y3	29.80	89.60
Y4	36.20	92.10
Y5	31.63	91.62
Y6	26.94	81.56
Y7	32.99	83.45
Y8	77.29	72.52

能产生了影响。其规律及可能的机制如下:

 添加银纳米线 A 的银浆(Y2~Y6)和添加银 纳米线 B 的银浆(Y7)的触变指数均低于未添加银纳 米线的银浆(Y1)。添加一定量的银纳米线可降低银 浆的触变指数。

2) 添加质量分数相同的银纳米线时,银浆Y8 的触变指数达77.29,远大于银浆Y3及Y7。表明 添加银纳米线的直径越小,长径比(*L/D*)越大,其触 变指数越大。

分析认为,银纳米线的柔曲性与其直径及长径 比有很大关系。粗且短的银纳米线的柔曲性相对较 差。在低剪切作用下(0.25 s⁻¹)银纳米线的存在阻碍 着银浆的流动,使添加银纳米线的银浆有较大的粘 度;在高剪切作用下(1000 s⁻¹),直径较粗、长径比 较大的银纳米线A和B的柔曲性较差阻碍银浆的流 动,故粘度减小不明显。相反,细且长的银纳米线 C柔曲性较好,对银浆流动的阻碍作用大大减弱, 故添加长径比大的银纳米线C的银浆具有更大的触 变性。

3) 添加银纳米线的银浆(Y2~Y8)的结构恢复

率都低于未添加银纳米线的银浆(Y1)。尺寸相同的 银纳米线添加量越大,银浆结构恢复率越低;银纳 米线的长径比越大,结构恢复性能率越小。这是由 于高剪切作用破坏了银浆结构,恢复至低剪切速率 后,银纳米线直径越小,长径比越大,其对银浆结 构恢复的阻碍越大。

3 结论

 由于银纳米线的电子导通桥梁作用和纳米 尺寸效应的影响,添加少量(0.05%~0.2%)的银纳米 线即可显著提高银浆固化膜层的导电性能。添加
 0.1%直径约为 30 nm,长径比约为 600 的银纳米线, 固化膜层的方阻降低 60%。

 添加相同量的银纳米线,直径相同时,其长 度越短浆料成膜方阻越小;直径越小时方阻越小。

3) 银纳米线的加入会影响银浆的流变性能。在 一定范围内添加直径较大、长径比较小的银纳米线 会降低银浆的触变指数;添加质量分数相同的银纳 米线时,银纳米线的长径比越大,其触变指数越大。 添加银纳米线使银浆的结构恢复率降低。

参考文献:

- FADDOUL R, REVERDY-BRUAS N, BLAYO A. Formulation and screen printing of water based conductive flake silver pastesonto green ceramic tapes for electronic applications[J]. Materials science and engineering B, 2012, 177(13): 1053-1066.
- [2] SUGANUMA K, SAKAMOTO S, KAGAMI N, et al. Low-temperature low-pressure die attach with hybrid silver particle paste[J]. Microelectronics reliability, 2012, 52(2): 375-380.
- [3] GUAN Y, CHEN X, LI F, et al. Study on the curing process and shearing tests of die attachment by Ag-epoxy electrically conductive adhesive[J]. International journal of adhesion & adhesives, 2010, 30(2): 80-88.
- [4] CHEN C, WANG L, JIANG G, et al. Study on the synthesis of silver nanowires with adjustable diameters through the polyol process[J]. Nanotechnology, 2006, 17(15): 3933-3938.
- [5] COSKUN S, AKSOY B, UNALAN H E. Polyol synthesis of silver nanowires: an extensive parametric study[J]. Crystal growth & design, 2011, 11(11): 4963-4969.
- [6] LIANG X, ZHAO T, HU Y, et al. CuCl₂ and stainless steel synergistically assisted synthesis of high-purity silver nanowires on a large scale[J]. Rsc advances, 2014, 4(88): 47536-47539.
- [7] KAILI Z, YONGGUO D, SHIMIN C. Facile one-pot

polyol method for the synthesis of uniform size silver nanowires[J]. Journal of nanoscience & nanotechnology, 2016, 16(1): 480-488.

- [8] 吴海平, 吴希俊, 刘金芳, 等. 填充银纳米线各向同性 导电胶的性能[J]. 复合材料学报, 2006, 23(5): 24-28.
 WU H P, WU X J, LIU J F, et al. Isotropical conductive adhesives filled with silver nanowires[J]. Acta materiae compositae sinica, 2006, 23(5): 24-28.
- [9] JIU J, ARAKI T, WANG J, et al. Facile synthesis of very-long silver nanowires for transparent electrodes[J]. Journal of materials chemistry A, 2014, 2(18): 6326-6330.
- [10] 王洁, 堵永国, 张楷力. 银纳米线透明电极的成膜及后处理综述[J]. 贵金属, 2016, 37(3): 79-86.
 WANG J, DU Y G, ZHANG K L. Review on the film fabricating and post-treatments of silver nanowire transparent conductor[J]. Precious metals, 2016, 37(3): 79-86.
- [11] ZHANG K, DU Y, CHEN S. Sub 30 nm silver nanowire synthesized using KBr as co-nucleant through one-pot polyol method for optoelectronic applications[J]. Organic electronics, 2015, 26: 380-385.
- [12] KUNG C Y, LIU J C, CHEN Y H, et al. Improved photovoltaic characteristics of amorphous Si thin-film solar cells containing nanostructure silver conductors fabricated using a non-vacuum process[J]. Micro & nano netters, 2014, 9(11): 757-760.
- [13] KINLOCH I A, ROBERTS S A, WINDLE A H. A rheological study of concentrated aqueous nanotube dispersions[J]. Polymer, 2002, 43(26): 7483-7491.
- [14] ZHOU Z, SCALES P J, BOGER D V. Chemical and physical control of the rheology of concentrated metal oxide suspensions[J]. Chemical engineering science, 2001, 56(9): 2901-2920.
- [15] 赵彬, 殷有亮. 银粉的形状对低温固化导电银浆导电性能的影响[J]. 印制电路信息, 2013(9): 27-29.
 ZHAO B YIN Y L. Effect of silver powder on low temperature curing conductive silver paste[J]. Printed circuit information, 2013(9): 27-29.
- [16] 许巍, 崔佳垠, 李森, 等. 低温固化导电银浆的流变性研究[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2015, 41(5): 623-628.
 XU W, CUI J Y, LI S, et al. Rheology of silver paste cured at low temperature[J]. Journal of East China University of Science & Technology, 2015, 41(5): 623-628.
- [17] 堵永国, 余翠娟, 王震. 导电银浆的丝网印刷适性与流 变学[J]. 贵金属, 2016, 37(2): 82-90.
 DU Y G, YU C J, WANG Z. Screen printing suitability and rheology of conductive silver paste[J]. Precious metals, 2016, 37(2): 82-90.