球形金粉的化学还原制备及表征

关俊卿，滕海涛，陈　峤，王　鹏，李治宇
(有研亿金新材料有限公司，北京 102200)

摘　要： 以抗坏血酸(VC)为还原剂，以聚乙烯醇为分散剂还原氯金酸制备金粉，制备得到粒径为 1~3 μm 的高致密球形金粉末。用 SEM 对所制金粉进行了表征，分析分散剂的不同用量对金粉形貌和粒径的影响，还原剂滴加速度对金粉形貌和粒径的影响。将所制金粉配制成金浆料，丝网印刷高温烧结后，表征金膜特性。结果表明该金粉可用于制备厚膜金导体浆料。

关键词： 金属材料；金粉；金浆料；厚膜导体；丝网印刷
中图分类号： TG146.3+1　　**文献标识码：** A　　**文章编号：** 1004-0676(2018)S1-0097-04

A Spherical Gold Powder Prepared by Chemical Reduction and Its Characterization

GUAN Junqing, TENG Haitao, CHEN Qiao, WANG Peng, LI Zhiyu
(GRIKIN Advanced Materials Co. Ltd., Beijing 102200, China)

Abstract: Gold powder was prepared by reduction of chloro auric acid with ascorbic acid (VC) as reducing agent and polyvinyl alcohol as dispersant, high density gold powder with a diameter of 1-3 microns. The prepared gold powders were characterized by SEM, the influence of different dosage of dispersant on the morphology and particle size of gold powder was analyzed, effect of reducing agent adding speed on the morphology and particle size of gold powders. The gold powder is made into gold slurry, characterization of gold film characteristics after screen printing high temperature sintering. The results showed that the gold powder can be used for preparing thick film gold conductor paste.

Key words: metal materials; gold powder; gold paste; thick film conductor; screen printing

金具有很高的化学稳定性，其热导率和电导率仅次于银和铜，金导体在恶劣环境下具有较好的稳定性，且金导体在正常的环境中几乎没有电迁移趋向，所以金在电子技术领域，特别是军用电子技术领域[1-2]，日益广泛地得到应用。

金粉的重要用途之一是用于制备金浆料，金粉作为金导体浆料中的功能相，在金导体浆料的含量为 60%~90%，其颗粒的均匀性、分散性、表面形态及尺寸对浆料的印刷性能和烧结性能影响大。金粉颗粒表面越光滑，对提高印刷性能越有利，光滑的表面吸附有机载体较少，可减少导体膜在烘干—烧结时的收缩率[3-5]。

化学还原法制备超细金粉末过程中，溶液的 pH 值、溶液中金离子浓度、还原剂种类、分散剂用量和反应温度等条件的改变，都会制备出不同粒径和形貌的金粉。本文采用化学还原法，固定还原剂种类和用量、反应体系 pH 值、反应温度等条件，研究分散剂用量、还原剂滴加速率对金粉形貌及粒径的影响规律；将制备得到的微米级球形金粉配制成金浆料，表征其微观形貌并测定其性能参数。

1　实验内容

1.1　试剂和仪器

金片(纯度 99.99%)、浓盐酸(分析纯)、浓硝酸(分析纯)、聚乙烯醇(分析纯)、抗坏血酸(分析纯)、氧

收稿日期：2018-08-31
第一作者：关俊卿，男，硕士，工程师，研究方向：电子浆料制备。E-mail:gjq@grikin.com

化铝基片、马弗炉(天津中环式样电炉有限公司，KSY-8-18A)、丝网印刷机、锥板粘度计(美国BROOKFIELD，HBDV-II)、激光粒度仪(Microtrac S3500)、扫描电镜(日本东芝，JSM-840)。

1.2 超细金粉末的制备

将金片加入王水(浓盐酸与浓硝酸体积比为 3:1)中，并加热使其溶解。溶解完成后加入浓盐酸，除去多余的氮氧化合物，之后加入去离子水，除去过多的盐酸，直至氯金酸溶液的 pH 值为 1~2。

取氯金酸溶液并加入不同量聚乙烯醇(提前使用热水溶解)，加去离子水配制成氯金酸浓度为 10 g/L，聚乙烯醇浓度分别为 25、5、1 和 0.5 g/L 的混合溶液；以抗坏血酸为还原剂，将其配制成浓度为 100 g/L 的溶液，使用搅拌器搅拌氯金酸的混合溶液，将足量的还原剂一次性倒入，还原氯金酸混合液，分别制得 1$^{\#}$、2$^{\#}$、3$^{\#}$、4$^{\#}$超细金粉末。

取含有聚乙烯醇浓度为 0.5 g/L、氯金酸浓度为 10 g/L 的混合溶液搅拌；滴加足量浓度为 100 g/L 抗坏血酸溶液，滴加速率为 10 mL/min，还原剂滴加完成后继续搅拌 10 min，制备得到 5$^{\#}$金粉末。

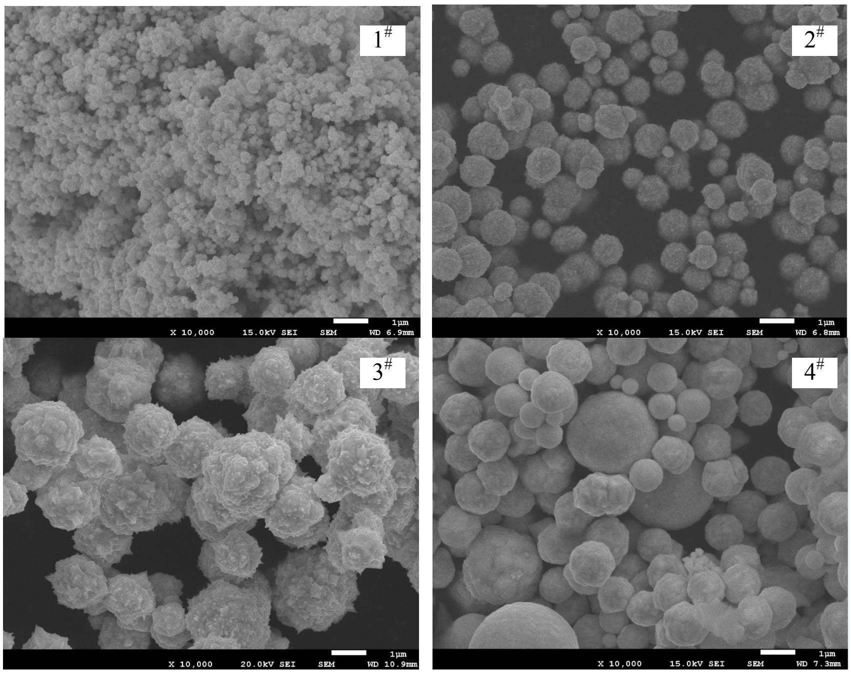
1.3 金浆料的制备

使用上述制备得到 1$^{\#}$、4$^{\#}$金粉为功能相，硼酸盐体系玻璃粉和金属氧化物为粘结相，以乙基纤维素体系的有机混合物为有机载体，其中功能相占金浆的质量分数为 85%~90%，粘结相占比为 1%~3%，有机相占比 8%~12%，使用行星式搅拌器搅拌混合均匀，制备得到 1$^{\#}$、2$^{\#}$金浆料。

2 实验结果与讨论

2.1 金粉性能检测

1$^{\#}$、2$^{\#}$、3$^{\#}$、4$^{\#}$超细金粉末的微观形貌图如图 1 所示。



1$^{\#}$: 25 g/L; 2$^{\#}$: 5 g/L; 3$^{\#}$: 1 g/L; 4$^{\#}$: 0.5 g/L

图 1 添加不同浓度聚乙烯醇制得的超细金粉末的微观形貌图

Fig.1 The micro morphology of ultra fine gold powder prepared with different concentration of polyvinyl alcohol

从图 1 中可以看出，随着聚乙烯醇分散剂的用量变小，制备得到的金粉的粒径变大；随着分散剂用量的逐步减少，金粉末的表面开始变得光滑，粉末的致密度也有明显提高。制备 1$^{\#}$金粉过程中加入较大量的聚乙烯醇分散剂，并没有得到分散性很好的金粉，反而造成的结果是金粉团聚严重，大量的纳米级金粉团聚成 0.3 μm 左右的金粉团，造成 1$^{\#}$金粉的比表面积非常高，而当分散剂的用量减少时，金粉团聚现象明显降低；同时当聚乙烯醇分散剂用量减少时，金粉的比表面积开始降低，粉末变得光滑致密。所得金粉的平均粒径、松装密度数据列于表 1。

金粉的主要用途之一为制备金浆料，金粉颗粒尺寸、球形度、比表面积、松装密度都影响金浆的烧结性能。由图 2 和表 1 可见，4#金粉为高松装密度、高分散性、表面光滑的球形粉末。使用该粉末制备的金浆料印刷性能好，表面光滑的球状颗粒间摩擦力小，粉末吸附有机载体较少，能降低金浆料烧结时收缩率，同时 1~3 μm 的金粉颗粒烧结速度较慢，有助于提高烧结后金属膜的致密性，降低金属膜层的电阻率[6]。因此 4#金粉适用于制备导电金浆，图 2 为 4#金粉的粒径分布图。

表 1 超细金粉测试数据表

Tab.1 Ultra fine gold powder test data sheet

超细金粉	平均粒径/μm	松装密度/(g/cm^3)
1#	0.3	0.7
2#	0.9	1.2
3#	1.5	1.4
4#	1.7	1.8

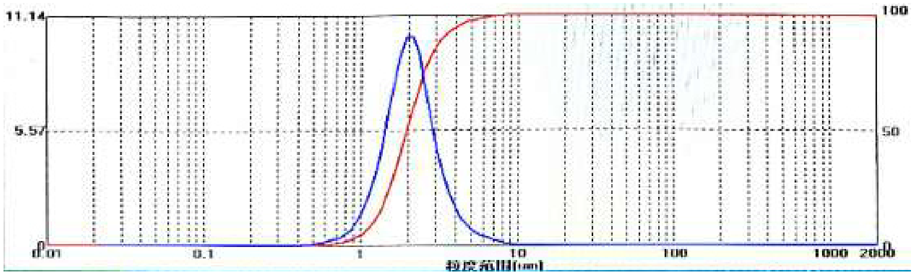


图 2　4#金粉的粒径分布图

Fig.2 Particle size distribution of 4# gold powder

将抗坏血酸还原剂逐滴滴入氯金酸的混合溶液中，制备得到的 5#金粉的形貌(如图 3 所示)。

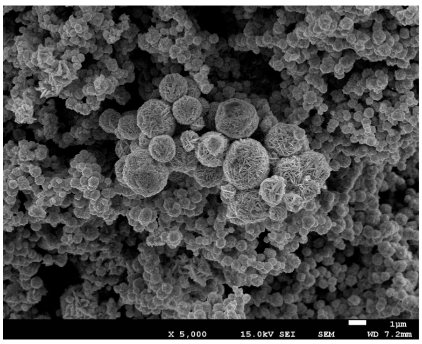


图 3　5#金粉的微观形貌图

Fig.3 The micro morphology of 5# ultra fine gold powder

从图 3 可以看出，5#金粉包含两种粒径的金粉末，一种是平均粒径为 1.6 μm 大颗粒粉末，另一种为 0.4 μm 小颗粒粉末。该金粉粒径分布比较宽，可能因为由于还原剂采用滴加的方式加入，氯金酸的浓度逐步降低，因此还原过程中产生粒径相差很大的两种金粉末，并且团聚比较严重。因而制备窄粒径分布金粉，应选择将还原剂一次性加入氯金酸混合液中还原，使得氯金酸还原过程在相同浓度的还原剂环境下进行，伴随快速搅拌，可制备出窄粒径分布的金粉末。

2.2　金浆料性能检测

使用上述制备得到 1#、4#金粉为功能相，添加相同的粘结剂和有机载体，制备出 I#、II#两种金浆料。测定所得浆料的工艺参数，如表 2 所列。

表 2 金浆料的工艺参数

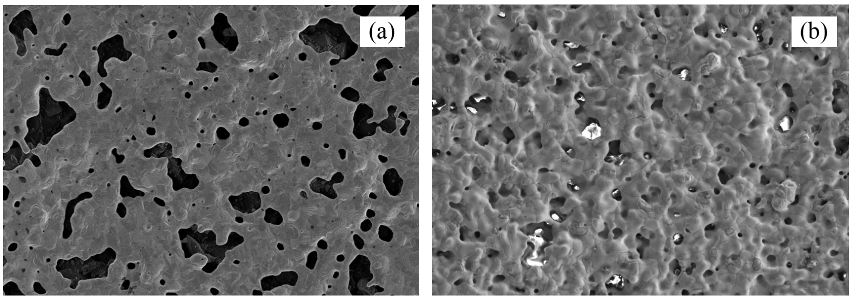
Tab.2 Gold paste test data sheet

金浆料	粘度/(Pa·s) (10 r/min, 25℃)	膜线分辨率 (线宽/间距)/(μm/μm)	烧结后膜厚 /(μm)	膜层电阻率 /(mΩ/□)	印刷性能
I#	260~400	140/140	10~15	＜7	粘滞，流动性差
II#	200~250	100/100	8~12	＜3	良好

由表 2 可知，1#金浆料粘度偏高，且浆料的印刷性能差。这是由于 1#金粉粒径过小，并且球形度不高，粉末的表面粗糙不光滑，比表面积大，粉末分散性差所造成的。2#金浆料粘度适中，刷性能好，并且该浆料印刷烘干后线分辨率优于 1#金浆料，这是由于制备 2#金浆所用 4#金粉的粒径为 1~3 μm 之间，粉末致密且表面光滑，金粉的分散性高。

2.3 浆料印刷形貌表征

使用 320 目的丝网将金浆印刷在氧化铝基片上，150℃烘干 15 min，850℃烧结 20 min，得到的电极形貌如图 4 所示。



(a). I[#]金浆料； (b). II[#]金浆料

图 4 金膜的扫描电镜图像 Fig.4 SEM photographs of gold film

从图 4 可知，II[#]金浆印刷烧结后金膜致密，膜层电阻率优于 I[#]金浆。I[#]金浆烧结后收缩严重，漏出底下氧化锆基片，造成烧结后的金膜电阻率偏高。

金含量及烧成金膜的致密性影响金导体的导电性，当金含量相同时，金膜的致密性将决定其导电性的优劣。金粉颗粒的均匀性、单分散性、表面形态及尺寸是决定浆料的印刷性能和烧结性能的关键因素。4[#]金粉分散性高，窄粒度分布，表面光滑致密，使用该粉末制备的 II[#]金浆，烧结后金膜致密，电阻率低[7-9]。同时 4[#]金粉末表面光滑，粉末间的摩擦力小，对提高浆料印刷性能有利。

3 结论

利用化学还原法，在氯金酸浓度为 10 g/L，聚乙烯醇浓度为 0.5 g/L 的混合溶液中，一次性加入足量 100 g/L 的抗坏血酸还原剂，还原制备得到 4[#]金粉。该粉末的平均粒径为 1.7 μm，窄粒径分布，粉末表面光滑致密，粉末球形度较高。

以 4[#]金粉为功能相，以硼酸盐体系玻璃粉和金属氧化物为粘结相，以乙基纤维素体系的有机混合物为有机载体，调配出的金浆，该浆料的粘度适中，印刷性能好，线分辨率高，印刷烧结后的膜层电阻率底，该浆料可用作厚膜金导体浆料。

参考文献：

[1] CHAI L, SHAIKH A, HENRY J, et al. New generation gilver based low temperature co-fired ceramic (LTCC) system for wireless applications[C]. International conference on electronics packaging (ICEP), Tokyo: IEEE, 2001: 1-4.

[2] THIBAULT D L. Characterization of precious metal powders for thick film[C]. Mehta Anil K, Nadkarni Ravi M. precious metals 1992: Proceeding of the six teeth international precious metals conference and exhibition. Scottsdale, Arizona, USA: International precious metals institute, 1992: 257-264.

[3] DEGRAEUWE J, BRAUNS E, OVERSTRAEN R V, et al. Sintering mechanisms in base metal conductors[J]. Electro component sci technol, 1980, 7(1/2/3): 113-118.

[4] 李世鸿. 厚膜金导体浆料[J]. 贵金属, 2001, 22(1): 57-60.

[5] 郑权, 刘卓峰, 张为军. 厚膜金导体浆料用类球形金粉制备研究[J]. 电子元件与材料, 2017, 8(36): 55-59.

[6] SHIRO KADOTA, KOSHIRO SHIBATA. Gold conductor pastes for high density circuits[J]. Electro component science and technology, 1981(9): 31-41.

[7] DEGRAEUWE J, BRAUNS E, OVERSTRAEN RV, et al. Sintering mechanisms in base metal conductors[J]. Electro component science and technology, 1980, 7(1/3): 113-118.

[8] YOSHIYUKI ZENIYA. Newetchable thickfilm gold conductors for thermal print head[C]. Rao UVed. Precious metals1986: Proceeding of the 10th international precious metals conference, Lake Tahoe, Nenada. USA: International precious metals institute, 1986: 409-417.

[9] 何中伟, 周冬莲. 厚膜直接描绘工艺[J]. 电子元件与材料, 1999, 18(5): 3-6.