# 混合银粉对导电银浆烧结膜层附着力的影响

田相亮<sup>1</sup>, 樊明娜<sup>1</sup>, 李冬丽<sup>2</sup>, 李文琳<sup>1</sup>, 刘继松<sup>1</sup>, 黄富春<sup>1</sup>, 梁诗字<sup>1\*</sup> (1. 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106; 2. 昆明冶金高等专科学校 化工学院, 昆明 650031)

摘 要:采用4种不同规格的银粉,并优选其中2种银粉按不同比例混合,制备得到不同氧化锌压 敏电阻器用导电银浆;对烧结后的银浆样品进行表面形貌分析和附着力测试,并比较烧结温度对附 着力的影响。结果表明,将2种单一银粉混合制备所得浆料烧结所得电极膜层表面更致密平整,附 着力增加;调整合适的混合质量比,可以得到具有最大附着力的导电银浆;其机制可能是浆料在烧 结过程中不同粒径的银粉相互填充间隙,产生协同作用,提高了膜层致密度。所得银浆最佳烧结温 度为550~650℃。

关键词:复合材料;银粉;导电银浆;电极膜层;附着力;烧结温度;压敏电阻器 中图分类号:TM241,TG146.3<sup>+</sup>2 文献标识码:A 文章编号:1004-0676(2019)01-0070-05

# Effect of Mixing Silver Powders on Adhesion of Conductive Silver Paste Sintered Coating

 TIAN Xiangliang<sup>1</sup>, FAN Mingna<sup>1</sup>, LI Dongli<sup>2</sup>, LI Wenlin<sup>1</sup>, LIU Jisong<sup>1</sup>, HUANG Fuchun<sup>1</sup>, LIANG Shiyu<sup>1\*</sup>
 (1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China; 2. Chemical Engineering Institute, Kunming Metallurgy College, Kunming 650031, China)

Abstract: Various conductive silver pastes for zinc oxide varistors were prepared by mixing two optimum silver powders in different proportions from four kinds of silver powders with different specifications. The surface morphology of sintered silver paste samples was analyzed and their adhesive force were tested, and the effects of sintering temperature on adhesive force were compared. The results show that the surface of the electrode coating sintered by mixing two kinds of silver powders is more compact and smooth, and that the adhesion increases. The conductive silver paste with the greatest adhesion can be obtained by adjusting the appropriate mixing mass ratio. The mechanism may be that silver powders with different sizes fill the gaps in the paste sintering process, which produces synergistic effect and improves the film density. The optimum sintering temperature of silver paste is between  $550^{\circ}$ C and  $650^{\circ}$ C.

**Key words:** composite material; silver powders; conductive silver paste; electrode coating; adhesive force; sintering temperature; varistor

氧化锌半导体陶瓷制成的压敏电阻器具有制造 方便、非线性系数大、响应时间快、电压温度系数 小、大电流和高能量承受能力等独特性能和能起到 过压保护、抗雷击、抑制瞬间脉冲等作用,广泛应 用于电力、交通、通讯、计算机、工业保护、消费 类电子产品和军用电子器件中<sup>[1-3]</sup>。 氧化锌压敏电阻器用导电银浆是制备高性能压 敏电阻器电极的关键基础材料,而银粉作为导电银 浆的关键功能相,主要承载了银浆烧结后的导电和 可焊接性能<sup>[4-5]</sup>。有研究表明,不同银粉间的配比决 定着导电银浆的优劣,进而直接影响到压敏电阻器 的性能及可靠性<sup>[6-7]</sup>。氧化锌压敏电阻器用银浆中,

收稿日期: 2018-09-25

第一作者:田相亮,男,硕士,工程师,研究方向:贵金属电子浆料。E-mail: txl1980111@163.com

通讯作者:梁诗宇,男,硕士,工程师,研究方向:贵金属电子浆料。E-mail: liangshiyu@ipm.com.cn

关于银粉匹配选型方面的研究相对较少。

本文通过银粉匹配选型实验,对4种不同牌号 的低温烧结银粉进行优化选型,研究混合银粉对制 备出的导电银浆电极膜层附着力的影响。

# 1 实验部分

### 1.1 实验材料

氧化锌压敏电阻器基片(素片); 自制玻璃粉(粒 径为 1~3 μm, 流动温度 T<sub>f</sub>为 395℃、玻璃化转变温 度 T<sub>g</sub>为 520℃); 无机氧化物(分析纯); 自制有机载 体为乙基纤维素-丁基卡必醇体系; 银粉(贵研铂业 股份有限公司生产, 牌号分别为 F1、F2、F3 和 F4)。

### 1.2 实验仪器

DMP-1 真空搅拌机,美国 Ross 公司; S65 三 辊研磨机,常州自立公司; SPMC-1 隧道烧结炉, 美国 BTU 公司; SPM-3400N 扫描电子显微镜 (SEM); EMT2102-A 智能电子拉力试验机,美特斯 工业系统(中国)有限公司。

### 1.3 导电银浆制备

将不同牌号或不同配比的银粉与玻璃粉、无机 氧化物、有机载体在搅拌机中混合均匀后,将混合 物料用三辊研磨机研磨至细度小于 10 μm,制备得 到导电银浆。

实验制备的所有导电银浆中银粉、玻璃粉及无 机氧化物的比例均保持一致,仅通过调整有机载体 的加入量使导电银浆的粘度一致,从而保证印刷得 到的电极厚度相同。

### 1.4 银电极制备

采用丝网印刷的方式将导电银浆印刷在 ZnO 压敏电阻器基片上。将 ZnO 压敏电阻器基片水平放 置一段时间使导电银浆充分流平。之后烘干并置于 隧道炉中用同一烧结曲线进行烧结,烧结峰值温度 550℃,峰值温度保温时间为 10 min,得到银电极。

### 1.5 银电极附着力测试

用涂过助焊剂的镀锡引线将烧结成型的银电极 夹好,浸入熔融状态的无铅焊锡(Sn96.5Ag3Cu0.5) 中,静置3s后取出并自然冷却,得到测试样品。 将样品在拉力试验机上测定电极膜层的附着力。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 银粉原料的表征

实验所用 4 种银粉的特性参数列于表 1,扫描 电镜图像如图 1 所示。

### 表1 不同牌号的银粉的特性参数

Tab.1 The characteristic parameters of different silver powders

银粉 牌号	松装密度/ (g/cm <sup>3</sup> )	振实密度/ (g/cm <sup>3</sup> )	粒径/µm	烧损/%
F1	3.1	5.2	0.1~1.0	0.8
F2	2.5	4.9	1.0~3.0	0.9
F3	2.2	4.1	0.2~0.8	1.2
F4	1.8	3.5	0.6~1.6	1.0



图1 不同牌号银粉的扫描电镜图像 Fig.1 SEM images of different silver powders

从图 1 可看出, F1 为 100 nm~1 μm 的纳米级球 形银粉,团聚程度较低。F2 为类球形银粉,粒径分 布较宽,颗粒尺寸集中在 1~3 μm,分散性较好。F3 为 200~800 nm 的纳米级不规则絮状银粉,粒径分 布较窄,颗粒尺寸较为均匀,团聚程度较高。F4 同 样为不规则絮状银粉,但涵盖了纳米级和微米级颗 粒,粒径分布集中在 0.6~1.6 μm,分散性优于 F3。

2.2 不同电极膜层的附着力和 SEM 表征

2.2.1 单一银粉制备的银浆

将4种不同牌号单一银粉制备出的导电银浆经

烧结后,分别测定电极膜层附着力,如表2所列, 膜层的表面扫描电镜图像如图2所示。

# 表 2 单一银粉制备的银浆电极膜层附着力

Tab.2 The adhesion of silver paste electrode coating prepared

by single silver powder						
膜层编号	J1	J2	J3	J4		
使用的银粉	F1	F2	F3	F4		
附着力/N	16.4	17.2	20.9	19.4		



图 2 单一银粉制备的银浆电极膜层扫描电镜图像

Fig.2 SEM images of silver paste electrode coating prepared by single silver powder

由表 2 可见,4 种电极膜层附着力大小顺序为 J3>J4>J2>J1,使用银粉 F1 制备的导电银浆附着 力最低,而银粉 F3 制备的导电银浆附着力最高。 由图2可以看出,附着力最高的导电银浆J3烧结后, 形成的银电极膜层最为致密,表面光滑平整且开裂 程度最小。而附着力最低的导电银浆J1烧结后,形 成的银电极膜层表面凸凹不平,开裂程度最大。

经多年研究,认为造成电极表面收缩的主要原因是由于粉末在烧结后的收缩引起的<sup>[8-9]</sup>。由此推测,由于银粉 F3 的松装密度和振实密度均较低,且粒径分布范围最窄,颗粒尺寸较为均匀,因此烧结后颗粒的收缩幅度小且较为一致,形成的银电极最为致密,表面开裂的程度最小。

2.2.2 混合银粉制备的银浆

选择电极膜层附着力相对最大的 2 种原料银粉 F3 和 F4,按不同的质量比作为混合银粉,制得导 电银浆。对烧结后的银电极膜层进行附着力测试和 扫描电镜表征,其结果如表 3 和图 3 所示。

### 表3 混合银粉制备的银浆电极膜层附着力

Tab.3 The adhesion of silver paste electrode coating prepared by mixed silver powders (F3:F4)

•) ····································						
膜层编号	C1	C2	C3	C4		
银粉质量比(F3:F4)	8:2	6:4	5:5	4:6		
附着力/N	22.6	25.7	38.6	19.8		

由表 3 可以看出,由混合银粉制备浆料所得银 电极膜层的附着力均大于单一银粉制备所得的膜 层;所得电极膜层附着力随着银粉 F4 比例的增加 表现出先增后减的变化规律,在银粉质量比 F3:F4= 5:5 时附着力达到最大。



图 3 混合银粉制备的银浆电极膜层扫描电镜图像 Fig.3 SEM images of silver paste electrode coating prepared by mixed silver powders

从图 3 可以看出,附着力最高的导电银浆 C3 烧结后形成的银电极表面最为致密平整,几乎观察 不到明显的开裂情况,比单一银粉 F3 制备所得的 银电极 J3 表面更为致密平滑。

推测其原因,由于单一银粉烧结时易于结团, 造成银电极表面凹凸不平。而通过调节合适的银粉 比例,在浆料烧结过程中不同银粉颗粒相互填充间 隙,发挥协同效应,使银电极表面更加致密平整、 抑制银浆表面开裂,增强浆料的可焊性,提高附着 力。因此,混合银粉制备的导电银浆比单一银粉制 备的具有更好的烧结电极膜层附着力。

### 2.3 烧结温度对电极膜层附着力的影响

采用前述最佳配比的混合银粉(F3:F4=5:5)制备 的浆料,在不同温度烧结10min,考察烧结温区对 银电极膜层附着力的影响,结果如图4所示。



浆料中的玻璃粉存在一个最佳烧结温度<sup>[10-12]</sup>。 从图 4 可以看出,当烧结温度为 500~650℃时,附 着力随着温度的升高而不断提高,并在 650℃时达 到最大值。烧结温度高于 650℃后,附着力随着温 度的升高急剧下降,此时玻璃在烧结过程中,容易 析晶,改变玻璃状态,并弥散分布于银层中,降低 了浆料的可焊性,导致附着力降低。因此,选取玻 璃的最佳烧结温度范围为 550~650℃。

## 3 结论

 使用单一银粉制备导电银浆时,银粉的松装 密度和振实密度较低且粒径分布范围较小,电极浆 料烧结后表面较为平整,所得电极膜层附着力大。

2) 将不同粒径的银粉混合,所得浆料在烧结过 程中可以相互填充间隙,产生协同效应,烧结后表 面更加平整,减少表面开裂,增强浆料的可焊性, 提高电极附着力。采用合适的混合比例制备银浆, 可以得到具有最高附着力的电极膜层。

3) 在 500~650℃范围内,随着烧结温度的升高,电极膜层附着力增大;高于 650℃,膜层附着力随着烧结温度的升高快速降低。导电银浆最佳烧结温度范围为 550~650℃。

### 参考文献:

[1] 傅静, 徐政. ZnO 压敏电阻器的性能及发展[J]. 现代技术陶瓷, 2004, 25(1): 31-36.

FU J, XU Z. Study on properties of low-voltage ZnO varistor and its development[J]. Advanced ceramics, 2004,

25(1): 31-36.

- [2] 宋建军,曹全喜,李智敏. ZnO 压敏电阻器性能的改进
  [J]. 电子元件与材料, 2005, 24(10): 42-44.
  SONG J J, CAO Q X, LI Z M. Improvement of ZnO varistor performance[J]. Electronic components & materials, 2005, 24(10): 42-44.
- [3] 何金良,刘俊,胡军,等. 电力系统避雷器用 ZnO 压敏 电阻研究进展[J]. 高电压技术, 2011, 37(3): 634-643.
  HE J L, LIU J, HU J, et al. Development of ZnO varistors in metal oxide arrestors utilized in ultra high voltage systems[J]. High voltage engineering, 2011, 37(3): 634-643.
- [4] 樊明娜,李世鸿,刘继松,等.添加纳米银粉对导电胶体积电阻率的影响[J].贵金属,2014,35(2):10-13.
  FAN M N, LI S H, LIU J S, et al. Effect of nano-sized silver powders on the volume resistivity of conductive adhesives[J]. Precious metals, 2014, 35(2): 10-13.
- [5] 张玉红, 严彪. 银粉浆料的研究进展及发展趋势[J]. 金属功能材料, 2012, 19(5): 36-40.
  ZHANG Y H, YAN B. Recent progress and development trends of silver slurry[J]. Metallic functional materials, 2012, 19(5): 36-40.
- [6] 陈群星. 复合玻璃粉在 ZnO 压敏电阻用银浆料中的作用[J]. 电子元件与材料, 2006, 25(3): 46-47.
  CHEN Q X. Action of composite glass powder in silver pastes for ZnO varistor[J]. Electronic components & materials, 2006, 25(3): 46-47.
- [7] 唐斌,陈加旺,岑权进,等. 纯 Ag 内电极高性能多层 片式压敏电阻器的研制[J].现代技术陶瓷, 2012(2): 15-17.

TANG B, CHEN J W, CEN Q J, et al. Study on the multilayer chip varistor of pure silver as inner electrode[J]. Advanced ceramics, 2012(2): 15-17.

- [8] 韦群燕,李向群,俞守耕. 银粉特性对银膜致密性的影响[J]. 贵金属, 2001, 22(03): 35-38.
  WEI Q Y, LI X Q, YU S G. Effect of silver powder characteristics on the film densification[J]. Precious metals, 2001, 22(03): 35-38.
- [9] 魏艳彪,曹秀华. 片状银粉对烧结型银浆性能的影响
  [J]. 电子工艺技术, 2013 (3): 142-144.
  WEI Y B, CAO X H. Effects of flake silver powder on properties of sintered silver paste[J]. Electronics process technology, 2013 (3): 142-144.
- [10] 赵玲,田相亮,熊庆丰,等.银电子浆料用无铅玻璃的研制[J].贵金属,2012,33(1):1-4.
  ZHAO L, TIAN X L, XIONG Q F, et al. The preparation of lead-free glass for silver electronic paste[J]. Precious metals, 2012, 33(1): 1-4.
- [11] 甘卫平,周华,张金玲.无铅银浆烧结工艺与导电性能研究[J]. 电子元件与材料, 2010(4): 65-69.
  GAN W P, ZHOU H, ZHANG J L. Investigation of sintering process and electrical conductivity of the lead-free Ag paste[J]. Electronic components and materials, 2010(4): 65-69.
- [12] 李宏杰,张志旭,曲海霞,等. 压敏电阻银浆的研制[J]. 贵金属, 2017, 38(S1): 103-107.
  LI H J, ZHANG Z X, QU H X, et al. The preparation of the silver electronic paste for the varistors[J]. Precious metals, 2017, 38(S1): 103-107.