不同组合银粉对低温固化导电银浆性能的影响

李燕华, 左 川, 梁 云, 万甦伟, 原 野, 李俊鹏^{*} (昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要:通过片状银粉与不同尺寸的超细银粉、纳米银粉或球形银粉混合,制备得到不同组合的低 温固化银浆。将银浆固化在玻璃上,用扫描电镜(SEM)观测其截面形貌,并测定其电学性能与粘附 性能。结果表明以片状银粉 1[#]和类球形银粉 4[#]搭接有助于提高粉体间的致密度,增加组合粉体的接 触性能,获得较好的导电通路。在一定银含量范围内银粉有效含量的提高有利于获得较佳的电学导 通性能。附着力测试表明经低温固化后聚酯材料对银粉和 ITO 基材均具有较强粘结力。 关键词:金属材料;导电银浆;片状银粉;类球形银粉;聚酯;低温固化 中图分类号:TN41;G146.3⁺2 文献标识码:A 文章编号:1004-0676(2019)03-0027-06

The Effect of Combination Silver Particles on the Properties of Low-temperature Curing Conductive Silver Pastes

LI Yanhua, ZUO Chuan, LIANG Yun, WAN Suwei, YUAN Ye, LI Junpeng^{*} (State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Low temperature solidified silver pastes of various combinations were prepared by mixing flake silver powder with different sizes of ultrafine silver powder, nano silver powder or spherical silver powder. The silver pastes were cured on glass, and their cross-sectional morphologies were observed by scanning electron microscopy (SEM), and their electrical properties and adhesion properties were measured. The results showed that the combination of flake silver powder 1[#] and spherical silver powder 4[#] improved the density between the powders, increased the contact performance of the combined powders, and obtained a better conductive path. The increase in the effective content of silver powder in a certain range of silver content was beneficial to obtain better electrical conductivity. The adhesion tests showed that the polyester material had strong adhesion to both the silver powder and ITO substrate after low temperature curing. **Key words:** metal materials; conductive silver paste; flake silver powder; spherical silver powder; polyester; low-temperature curing

近年来,随着信息电子产业的飞速发展,电子 浆料成为电子元器件必须的主要功能材料,其中以 柔性印刷线路板作为重要的电子元器件广泛应用于 航空航天等电子行业^[1-2]。基于电子浆料技术开发的 印刷电子器件具有成本低廉、工艺简单、可弯曲、 轻便宜携、应用范围广等优点,如使用丝网印刷机 通过网版印刷的方式在氧化铟锡(ITO, In₂O₃:SnO₂) 表面印刷电子线路。通过丝网印刷方式制备接触电 极,是目前广泛使用的技术,低温固化导电银浆是 实现高效低成本光电子器件产业化的关键材料。因 此开发新型低温固化导电银浆成为了科研和产业界 的研究焦点。

收稿日期: 2018-09-28

基金项目: 云南省科技计划项目(2018ZE001、2016DC032)

第一作者:李燕华,男,硕士,助理工程师,研究方向:信息电子材料。E-mail: lyh@ipm.com.cn *通讯作者:李俊鹏,男,博士,研究员,研究方向:信息电子材料。E-mail: lijunpeng@ipm.com.cn

低温固化导电银浆作为关键原材料广泛应用于 柔性线路板、触控屏、射频识别、薄膜开关等多种 消费类电子产品的制造,一般由金属银粉、高分子 树脂材料及其它助剂经机械力混合制成^[3]。由于 ITO 材料温度敏感特性和生产成本控制需要,适于 触摸屏使用低温固化导电银浆固化工艺窗口温度较 低(<200°C),无法通过烧结方式(500°C以上)实现颈 项链接获得电学导通,其电学性能主要依靠银基导 电填料通过物理搭接方式实现。低温银浆普遍采用 片状银粉作为主体功能填料,提供"定位"后的搭 接面积和搭接长度实现电学导通,通过调节超细或 纳米银粉以点搭接的方式作为补充优化导电通路, 防止片状银粉一维方向的"滑移"引起接触降低^[4-5], 为生产工艺技术升级提供充足的工艺窗口,实现大 面积、柔性化、批量化制造。

本文选取大径厚比片状银粉为主体导电填料, 搭配不同形貌粒径的球形银粉,以附着力优异、机 械强度好、低温韧性优异的聚酯类聚合物为有机载 体,系统研究不同银粉形貌的银粉组合、银粉添加 量对低温固化导电银浆导电性能及附着力的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用 1[#]~4[#]银粉均来自昆明贵金属研究所。 聚酯(DC191); 固化剂为拜耳 3475; 分散剂为 BYK110(52%); 溶剂为 DBE 和二乙二醇丁醚醋酸 酯(5:1)。

1.2 银浆制备

将聚酯(DC191)、固化剂拜耳 3475 和功能助剂 混溶制得固含量为63%的有机载体。按比例将银粉、 有机载体和分散剂用高速分散机预混合 5 min,混 合初料使用三辊研磨机轧制,直到银浆细度小于 8 μm 即可,再经双行星离心搅拌机脱泡 2~3 min 后, 得到导电浆料。通过丝网印刷机,将浆料印于清洗 过的 PET 基材上,固化温度为 150℃,干燥时间为 30 min,固化后测试各种银浆性能。

1.3 测试方法

银粉物理性能测试:用 NOVA 1000e 比表面仪 测试银粉比表面积; BT-1000 粉末综合特性测试仪 测试银粉松装密度、振实密度; Mastersizer3000 激 光粒度分析仪测试银粉粒度分布。

银粉形貌测试:使用场发射双束电子显微镜 (FEI-Versa3D)对银粉和电极层截面进行表征,分析 银粉的形貌、粒径、搭接等对导电浆料性能的影响。 导电性测试:通过 420 目网板,在 PET 膜上印 制 0.6 cm×100 cm 导电线条,150℃/30 min 固化后, 用 Fluke17B+万用表测试材料电阻率,用 Fischer-Scope 膜厚仪(MMS 3AM 公司)测试线条膜厚。

附着力效果测试:将浆料印于清洗过的 ITO 基 材上,用 3M-600 胶粘带粘附在已固化好的百格试 样线条上,按平行及垂直线条方向各粘一条,用高 级绘图橡皮用力擦平,放置1 min 后,用力垂直迅 速拉脱胶带,观察胶带和试样线条是否有粘银及膜 层拉脱。

2 结果与讨论

2.1 银粉特性表征

对实验所用 1[#]~4[#]银粉的指标进行测定,结果列 于表 1;用扫描电镜(SEM)观其样品形貌,如图 1 所示。

由表1和图1可知,1[#]银粉片状化程度较高, 并且片的大小分布比较均匀,球磨过程使银粉颗粒 充分转变成片状银粉,适于低温固化银浆主体填料 使用;2[#]银粉的片状化程度较1[#]银粉弱,含有部分 超细银粉,在球磨过程中不同形貌的银粉片状化程 度不同,达不到统一的分散效果,导致超细粉表面 残余的少量球磨助剂可能对2[#]银粉在有机载体中的 分散性有影响;3[#]银粉的比表面积相对较大,表面 能高,粉体团聚现象较为严重,银粉的分散性差; 4[#]银粉为微米级类球形粉,分散性较好,其结构形 貌的多维特性有助于提高组合粉体中的接触性能。

表1 四种银粉的物理参数

Tab.1 Physical parameters of four types of silver powders

	2	• •	-		
袍早	烧损/	振实密	比表面	平均粒	
细石	(g/cm^3)	度/(g/cm3)	积/(m²/g)	径/µm	
1#	<0.5%	4.0	1.6	1.6	
$2^{\#}$	<0.5%	6.0	1.2	2.0	
3#	<0.6%	1.8	3.5	4.0	
4#	<1.4%	3.5	0.6	1.0	

2.2 不同银粉组合对银浆导电性能的影响

在导电浆料的组份中,导电填料对导电浆料的 电学性能起决定性作用。因此,导电填料本身的导 电性能及其粒径、形貌、含量、混合方式等对浆料 的电学性能都有重要影响^[6-9]。研究表明,同等添加 量的球形和片状银粉制成的低温固化银浆,片状银 粉导电浆料的电阻率要远远低于球形银粉体系^[10]。



图 1 四种银粉的 SEM 图像 Fig.1 The SEM images of four types of silver powders

由于低温固化无法实现银粉间的精准搭接,球与球 之间的接触是点接触,隧穿电阻和集中电阻都很大, 电阻率很高。片粉的接触面积大,集中电阻小,电 阻率低。不同形状和粒径的导电粒子按不同比例组 合使用可以得到较好的导电性能。片状银粉以面接 触,球形银粉的加入可以增加导电路径,减小导电 粒子之间隧穿距离,形成良好的导电通路,可有效 降低导电浆料的体积电阻率^[11-13]。

以 15 g 片状 1[#]银粉为填料做空白样。再以 12 g 1[#]银粉为主体填料,分别与 3 g 2[#]、3[#]、4[#]银粉混合 作为复合粉体,加入 0.4 g 分散剂,0.6 g 固化剂,2 g 溶剂,6 g 聚酯,制备出 4 种银含量相同的浆料, 通过 420 目网板,在 PET 膜上印制 0.6 cm×100 cm 导电线条,150℃×30 min 固化后测定其方阻,结果 列于表 2。由表 2 可以看出混合 4[#]微米类球形银粉

表 2 不同组合的银浆成膜方阻

Tab.2 Various combinations of silver paste film formation resistance

编号	添加银粉	固化膜方阻/(mΩ/□)
А	无添加	10.2
В	Ag-2 [#]	11.4
С	Ag-3 [#]	10.9
D	Ag- $4^{\#}$	8.2

制备的导电浆料 D 的固化膜方阻最小,而混合了 2[#] 片状银粉的导电浆料 B 的固化膜方阻最大。为进一 步解析粉体对导电浆料性能的影响,将4种浆料印 制在玻璃上,150℃×30 min 固化后,用扫描电镜观 察银浆电极截面,观察不同形貌和尺寸的银粉组合 在聚酯树脂中的搭接效果,结果如图 2 所示。



图 2 四种银浆固化后电极截面的 SEM 图像 Fig.2 SEM images of four types of silver pastes after curing

根据隧道导电理论[14]等研究,只有当导电粒子 的间隔较小或者直接接触才能形成良好导电通路, 所以当银粉间隔较大或搭接不够紧密时银浆电极的 导电性能降低, 电阻值较高。从图 2 中可以看出, A 型导电浆料中片状银粉填料之间形成面接触和线 接触,具有特殊的二维结构,同时片状填料的浆料 具有优良的浆料稳定性、屏蔽效应和附着强度。片 状化程度较高的1[#]粉振实密度较低,在分散过程中 出现团聚现象,银粉调制成的银浆轧浆时粘辊,印 刷时不易脱网且收缩率大,形成疏松的导电网络, 未能获得较为理想的阻值。B 型导电浆料中片状银 粉间隙较大,接触不够紧密,没有形成密集的导电 链接: 2[#]银粉的片状形貌未能给主体银粉提供必要 的点搭接补充,同时2[#]银粉与聚酯载体适配性不好, 达不到较好的分散效果,在同等银粉添加量条件下, 表 2 中 B 型银浆方阻值最大。C 型导电浆料采用 3[#] 比表面积较大的银粉填充,组合粉体在有机载体中 的密实度好于 B 型银浆, 但超细纳米银粉表面能较 高,在有机载体中的分散不均匀;从图2可以发现 纳米银粉局部出现聚集, 球粉之间的隧穿电阻和集 中电阻都很大,以致 C 型银浆电极电阻值较高。从 图2明显可以看出D型导电浆料中片状银粉与类球 形银粉 4[#]在有机载体中被均匀地分散,并且类球形 银粉 4 # 起到点搭接和防止片状银粉一维方向的"滑 移",增加了银粉之间的接触几率,形成比较完整的 导电通路,对银浆导电性的提高效果显著。球状粉 末的加入,有效地提高了粉体堆积致密度,减少颗 粒间的空隙,降低接触电阻,从而获得良好的导电 性能,因此D型导电浆料的方阻值最低。

2.3 银粉含量对导电银浆性能的影响

为了探讨不同银粉含量对银浆导电性能的影响。以12g1[#]银粉和3g4[#]银粉为组合粉体(银粉合计15g),加入0.4g分散剂,0.6g固化剂,2g溶剂(以上合计17.4g)。通过改变聚酯加入量,制备不同银含量的7种浆料。固化成膜后测定其方阻,结果列于表3,为便于观察,将表3数据绘制成图3。

从表 3 和图 3 可以看出,随着银粉含量的增加, 浆料固化膜方阻降低,银粉含量的提高直接引起印 制电极中银粉填料间接触面积和接触概率的增加, 从而导致方阻下降;但固体含量过高不利于银粉在

树脂中的分散,达不到降低电阻的作用。因此,进 一步提高银浆电学性能需要采用导电性能更为优异 的新材料作为补充,如纳米银^[6,9]、碳纳米管、石墨 烯-金属复合材料等。

表 3 不同含银量的银浆固化膜方阻

Tab.3 Silver-containing cured film square resistance of different silver content

编号	树脂加入量/g	ω(Ag)/%	固化膜方阻/(mΩ/□)
Ι	7.0	61.5	11.6
II	6.5	62.8	10.4
III	6.0	64.1	8.7
IV	5.5	65.5	7.5
V	5.0	67.0	6.1
VI	4.5	68.5	5.7
VII	4.0	70.1	6.4





2.4 导电浆料附着力测试结果

功能树脂材料是维持银浆固化后的电导通性以 及长期稳定使用的基础,具有十分重要的作用。对 文中制备所得 11 个导电银浆进行了界面附着力测 试。按照测试方法固化后,11 个样品均未出现 3M-600 胶带粘银及膜层拉脱现象,说明所选用的聚 酯材料对银粉和 ITO 基材均具有较强的粘附力。

聚酯树脂具有较多增加静电引力和分子间力的 极性基团,与银粉表面形成稳定的静电引力、与透 明导电氧化物表面形成较强的分子间氢键和分子间 范德华力,树脂固化后形成立体交联网络,所得膜 层的交联密度高,使树脂对银粉和 ITO 基材具有较 强粘结力,并且可以防止固化后银电极在形变、温 变情况下引起银粉相对位置的"迁移"而造成电导 通性能下降,可进一步提高银电极工作稳定性。

3 结论

以片状银粉为主体填料,通过添加不同类型的 超细片状银粉、纳米银粉及球形银粉,研究不同组 合方式所得银浆固化膜的性能,结果表明:

1) 以片状化程度较高的 1[#]银粉作为"定位" 搭接面,微米级类球形粉 4[#]银粉以点连接方式作为 补充,可以防止片状银粉一维方向的"滑移"导致 接触性能降低,增加银粉之间的接触几率,具有较 好的分散性和接触性能,形成比较完整的导电通路。 片状银粉搭配特定尺寸的小粒径球形银粉有助于提 高粉体间的致密度,增加银粉之间的导电通路,从 而大大减小膜层的方阻,对银浆导电性的提高效果 显著。

2)随着银粉含量的有效增加,浆料中银粉填料间接触面积和接触概率随之增加,能较好地降低浆料电阻;但随着银粉含量的提高,到达一定含量时,需要考虑加入导电性能更为优异的新材料作为补充才能得到更好的导电通路,否则达不到较好的分散与搭接效果,不利于银浆流变性能的调控,无助于银浆综合性能的提升。

3) 聚酯树脂是较为理想的低温固化导电银浆 有机载体材料,通过静电引力和分子间力的极性基 团与银粉表面形成稳定的分子间氢键和范德华力, 固化后形成交联密度较高的立体交联网络,对银粉 和 ITO 基材具有较强粘结力,适于具有 ITO 膜的光 电器件接触电极制备。

参考文献:

 [1] 陈小蓉, 熊祥玉. 触摸屏-超高精细网版印刷的机会与 挑战[J]. 丝网印刷, 2011(6): 6-10.
 CHEN X R, XIONG X Y. Touch screeen-opportunity and

challenge for super finest screen printing technology[J]. Screen printing, 2011(6): 6-10.

[2] 毛磊,夏四海.可剥胶让触摸屏加工更高效[J]. 丝网印刷,2012(11): 7-10.
 MAO L, XIA S H. Peelable glue makes touch screen

processing more efficient [J]. Screen printing, 2012(11): 7-10.

[3] 蒋斌,李欣欣,韩哲文. 薄膜开关用低温固化导电银浆的研究及应用[J]. 涂料工业, 2012, 42(5): 68-71.
JIANG B, LI X X, HAN Z W. Study on low temperature curing conductive silver paste for membrane switch[J].
Paint & coatings industry, 2012, 42(5): 68-71.

- [4] 梁璀, 钟宏. E-44 型环氧树脂固化和应用的研究[J]. 中国胶黏剂, 2006, 15(3): 26-28.
 LIANG C, ZHONG H. Study on curing and application of E-44 epoxy resin[J]. China adhesives, 2006, 15(3): 26-28.
- [5] 幸七四,李文琳,黄富春,等.不同类别树脂对低温导电银浆性能的影响[J].贵金属,2013,34(2):26-29.
 XING Q S, LI W L, HUANG F C, et al. Effects of different types of resins on the properties of low temperature conductive silver paste [J]. Precious metals, 2013, 34(2): 26-29.
- [6] 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-silver powder on volume resistivity of conductive adhesives[J]. Precious metals, 2014, 35(2):10-13.
- [7] 熊庆峰,张牧,高宇,等.高振实密度微米级球形银粉的制备[J].材料与冶金学报,2013,12(1):54-57.
 XIONG Q F, ZHANG M, GAO Y, et al. Preparation of high-vibration density micron-sized spherical silver powder[J]. Journal of materials and metallurgy, 2013, 12(1):54-57.
- [8] 熊胜虎,杨荣春,吴丹警,等.银粉形貌与尺寸对导电 胶电性能的影响[J].电子元件与材料,2005,24(8): l4-16.
 XIONG S H, YANG R C, WU D J, et al. Effect of silver powder morphology and size on electrical properties of conductive adhesives[J]. Electronic components & materials, 2005, 24(8): l4-16.
- [9] 刘克明, 堵永国, 余翠娟, 等. 银纳米线的尺寸和添加 量对导电银浆性能的影响[J]. 贵金属, 2017, 38(4): 13-18.

LIU K M, DU Y G, YU C J, et al. The impact of the size and quantity of AgNWS on the properties of silver paste[J]. Precious metals, 2017, 38(4): 13-18.

- [10] ANUAR S K, MARIATTI M, AZIZAN A, et al. Effect of different types of silver and epoxy systems on the properties of silver/epoxy conductive adhesives[J]. Journal of materials science: materials in electronics, 2011, 22(7): 757-764.
- [11] MARCQ F, DEMONT P, MONFRAIX P, et al. Carbon nanotubes and silver flakes filled epoxy resin for new hybrid conductive adhesives[J]. Microelectronics reliability, 2011, 51(7): 1230-1234.

[12] CHEN D P, QIAO X L, QIU X L. Effect of silver

nanostructures on the resistivity of electrically conductive adhesives composed of silver flakes[J]. J mater sci: mater electron, 2010, 21: 486-490.

- [13] 周静, 孙海滨, 郑昕, 等. 粒子填充型导电复合材料的 导电机理[J]. 陶瓷学报, 2009, 30(3): 281-285. ZHOU J, SUN H B, ZHENG W, et al. Conductivity mechanism of particle-filled conductive composites[J]. Chinese journal of ceramics, 2009, 30(3): 281-285.
- 【上接第 22 页】
- [16] 陈忠伟, 介万奇, 坚增运. 单相合金快速凝固组织形成 原理及应用[J]. 材料导报, 2001, 15(8): 13-15. CHEN Z W, JIE W Q, JIAN Z Y. Formation principle and application of rapid solidification microstructure of single phase alloys[J]. Materials review, 2001, 15(8): 13-15.
- [17] 周健, 孙杨善, 薛峰. In 对 Sn-8Zn-3Bi 无铅钎料润湿性 的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(4): 613-616. ZHOU J, SUN Y S, XUE F. Effect of In on wettability of Sn-8Zn-3Bi lead-free solder[J]. Rare metal materials and engineering, 2006, 35(4): 613-616.
- [18] 赵明, 许昆, 张海龙, 等. D-KH 法制备 AgCuSn 合金钎 料的性能研究[J]. 贵金属, 2016, 37(3): 11-17. ZHAO M, XU K, ZHANG H L, et al. Study on properties of AgCuSn alloy solder prepared by D-KH method[J]. Precious metals, 2016, 37(3): 11-17.
- [19] 张利广, 许昆, 刘毅, 等. 快速凝固 Ag-Cu-Ge 钎料薄 带性能与钎焊界面特征[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(2): 421-425.

【上接第26页】

- [10] 赵君辙, 尹俊美, 申丽琴, 等. 铂银合金的组织与性能 [J]. 贵金属, 2013, 34(4): 6-11. ZHAO J Z, YIN J M, SHEN L Q, et al. Microstructure and properties of Pt-Ag alloys[J]. Precious metals, 2013, 34(4): 6-11.
- [11] 万吉高, 尹俊美, 杨丽娟, 等. 铂银系列弹性合金及其 制备方法: CN103589896A[P]. 2014-02-19. WAN J G, YIN J M, YANG L J, et al. Platinum-silver method: elastic alloy its series preparation CN103589896A[P]. 2014-02-19.
- [12] 张宁,杨平,毛卫民. 柱状晶对 Fe-3%Si 电工钢冷轧织 构演变规律的影响[J]. 金属学报, 2012, 48(7): 782-788.

[14] 梁基照,杨铨铨. 高分子基导电复合材料非线性导电 行为及其机理(II)量子力学隧道效应理论[J]. 上海塑料, 2010(1): 1-5.

LIANG J Z, YANG Q Q. Nonliear conductive behavior and mechanisms of conductive polymer composites(II): Quantum-mechanical tunnel effect theory[J]. Shanghai plastics, 2010(1): 1-5.

- ZHANG L G, XU K, LIU Y, et al. Properties of rapidly eolidified Ag-Cu-Ge brazing filament strip and characteristics of brazing interface[J]. Rare metal materials and engineering, 2016, 45(2): 421-425.
- [20] 韦小凤, 王檬, 王日初, 等. AuSn 钎料及 AuSn/Ni 焊点 的组织性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(3): 639-643. WEI X F, WANG M, WANG R C, et al. Study on microstructure and properties of AuSn solder and AuSn/Ni solder joint[J]. Rare metal materials and engineering, 2013, 42(3): 639-643.
- [21] 杜长华, 许惠斌, 杨滨, 等. 纳米 Ni 颗粒增强无铅 Sn-Cu-Ag 复合钎料搅拌辅助低温钎焊技术[J]. 中国有 色金属学报, 2013(10): 2875-2881. DU C H, XU H B, YANG B, et al. Mixing-assisted low temperature brazing technology with nano-Ni particles enhanced lead-free Sn-Cu-Ag composite solder[J]. Journal of China nonferrous metals, 2013(10): 2875-2881.
- ZHANG N, YANG P, MAO W M. Influence of columnar grains on the cold rolling texture evolution in Fe-3%Si electrical steel[J]. Acta metallurgica sinica, 2012, 48(7): 782-788.
 - [13] 《贵金属材料加工手册》编写组. 贵金属材料加工手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978. Writing group of Processing manual of precious metals. Processing manual of precious metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1978.
 - [14] 斯塔克, 华莱士. 化学数据手册[M]. 西安: 石油工业 出版社, 1980.

SI T K, HUA L S. Chemical data sheet[M]. Xi'an: Petroleum Industry Press, 1980.