

## 430 不锈钢发热器银浆的研制

李宏杰<sup>1</sup>, 王靖<sup>1</sup>, 张志旭<sup>2</sup>, 冀亮君<sup>1</sup>

(1. 西安创联宏晟电子有限公司, 西安 710065; 2. 西京电气总公司, 西安 710065)

**摘要:** 附着力低和烧结时向介质玻璃层扩散是 430 不锈钢发热器银浆经常出现的问题。研究了玻璃软化点、添加剂及银粉对 430 不锈钢发热器银浆性能的影响。结果表明, 玻璃的软化点及银浆的添加物对银层的附着力和向介质玻璃层的扩散有重要影响。优化配方使用混合银粉, 加入添加剂, 选用合适软化点的玻璃粉, 所得银浆料的印刷性能、方阻、附着力、与焊料的润湿性及耐焊性等各项指标符合要求。

**关键词:** 金属材料; 银浆; 性能; 430 不锈钢发热器; 玻璃; 银粉; 添加剂

**中图分类号:** TM241, TG164.3<sup>+2</sup> **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)S1-0089-04

### The Preparation of Silver Electronic Paste for 430 Stainless Heater

LI Hongjie<sup>1</sup>, WANG Jing<sup>1</sup>, ZHANG Zhixu<sup>2</sup>, JI Liangjun<sup>1</sup>

(1. Xi'an Chuanglian hongsheng Electronic Co. Ltd., Xi'an 710065, China; 2. Xijing Electrical General Co., Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Low adhesion and diffusion to the dielectric glass layer during sintering were frequent problems in the silver slurry of 430 stainless steel heater. The effects of glass softening point, additive and silver powder on the properties of silver layer in 430 stainless steel heater were studied. It turned out the softening point of the glass and the additive of the silver slurry had important influence on the adhesion of the silver layer and the diffusion to the dielectric glass layer. Optimized formula with mixed silver powder, additives, choosing a glass powder that was suitable for softening points. The silver paste printability, sheet resistivity, adhesion, wettability and soldering resistance were all meet the requirements.

**Key words:** metal materials; silver paste; performance; 430 stainless steel heat generator; glass; silver powder; additive agent

人类首先采用的发热器件是电阻丝加热, 这是第一代发热器件, 曾广泛应用在工农业生产和日常生活中, 如各种干燥设备、中温马弗炉、日常加热取暖等<sup>[1-3]</sup>。由于电阻丝电热转化效率只有 30%~40%, 大部分电能变成光损耗掉了; 同时在许多工业生产中不允许用明火, 以免引起爆炸和燃烧。在此情况下催生了第二代发热器: 陶瓷发热器。陶瓷发热器主要包括陶瓷 PTC 发热器和陶瓷 HTCC 发热器两种。陶瓷 PTC 发热器主要用于取暖和工农业加热用, 如格力、美的的空调暖风, 家庭用的取暖用的风扇, 洗澡用的热水器, 电热驱蚊器等<sup>[4-6]</sup>。

陶瓷 HTCC 发热器主要用于女性美容用的直发器和陶瓷烫发板, 市场主要在欧美国家<sup>[7-8]</sup>。该技术采用氧化铝生瓷带和钨浆高温共烧工艺, 之后通过化学镀、高温钎焊等工序, 制成发热器。陶瓷发热器特点是功率密度高, 但由于陶瓷成型和烧结窑炉尺寸的限制, 这类器件尺寸较小, 功率不大, 为了提高功率, 需要多个器件并联使用, 同时陶瓷 PTC 存在发热老化问题。

不锈钢发热器是第三代电加热元件, 具有升温快、无明火、绝缘强度高、安全、制作工艺简单、不易碎裂等优点。自美国杜邦公司、ESL 公司和德

国 Heraeus 公司在 90 年代推出 430 不锈钢用浆料以来, 在国外电加热领域获得了广泛的应用, 如咖啡壶、汽车暖风、烧水壶、即热水龙头等<sup>[9]</sup>。

国外浆料公司在二十世纪 90 年代向国内厚膜推广 430 浆料, 由于材料价格太高, 导致推广不理想。2000 年左右, 长沙国防科技大学材料学院开始对 430 浆料进行研究, 在 2004 年到 2010 年, 陆续推出这方面的研究成果和小批量产品<sup>[10-11]</sup>。国内技术在小批量生产实践中, 与国外对比, 持续改进, 在 430 介质浆料领域首先国产化, 取代了国外产品的部分市场。在 2016 年以后, 国内 430 发热器开始大批量生产和应用。

在 430 介质浆料批量化生产以后, 开始对国外电极浆料进行研究。电极浆料的重点考核指标是附着力、耐焊性及方阻。本文在研制烧结峰值为 850℃, 保温时间为 10 min 的高温银浆的过程中, 分析了影响附着力、耐焊性和方阻的因素, 通过调整银粉的配比、玻璃粉的软化温度、添加剂等, 制备出性能符合要求的 430 发热器用银浆。

## 1 实验

### 1.1 实验材料及仪器

所用实验仪器的材料与前文[12]相同。

### 1.2 银浆制备

#### 1.2.1 条件试验

1) 银粉: 与前文[12]相同。

2) 玻璃粉: 选择不同软化点、不同化学成分的玻璃粉, 制备银浆, 烧结, 测试 96 瓷片上方阻和 430 不锈钢绝缘介质层上方阻。

3) 选择合适软换点的玻璃粉, 不同的添加剂, 制备银浆, 烧结, 测试附着力、与焊料润湿性及耐焊性。

#### 1.2.2 浆料制备和烧结

1) 制备: 与前文[12]相同。

2) 烧结: 将上述制备的银浆样品, 用 200 目不锈钢丝网印刷在 430 不锈钢绝缘介质层上, 在 150℃ 干燥 10~15 min 后, 进炉子烧结。烧结峰值温度是 850℃, 高温保温时间是 10 min。烧结周期 60 min。

### 1.3 测试

#### 1.3.1 银浆性能测试

粘度、印刷性能和细度的测试方法与前文[12]相同。

#### 1.3.2 银层性能测定

1) 方阻: 96 瓷片上的方阻、430 不锈钢绝缘介质层上方阻测定方法与前文[12]相同。

2) 附着力: 在 430 不锈钢绝缘介质层上印刷银浆图案, 烧结后用锡铅焊料焊接  $\phi 1$  mm 的镀锡铜引线, 用拉力机测定焊点拉力。

3) 银层与焊料润湿性能: 与前文[12]相同。

4) 银层致密性: 与前文[12]相同。

5) 耐焊性: 将印刷烧结银浆后的 430 不锈钢发热器浸在 230~240℃ 锡锅里 4~5 s, 取出, 肉眼观察银层的完整性。之后, 用烙铁去除焊点, 重新焊接, 如此 3 次, 观察焊点银层是否完整, 附着力是否满足要求。

## 2 结果与讨论

### 2.1 银粉的型号规格对银层致密度的影响

430 不锈钢发热器是个功率器件, 工作时温度较高。它需要银层颗粒堆积致密, 不能有空洞、气泡等缺陷, 否则, 在发热器工作时, 银层电流密度不均匀, 导致在缺陷处温升过高, 引起电极烧毁。这就要求, 银粉颗粒要有良好的颗粒级配。文献<sup>[13]</sup>的研究指出: 颗粒细小, 比表面积大的银粉制备的银浆致密平整, 耐大电流冲击能力良好。

参照此前研究<sup>[12]</sup>, 选用 2 种银粉, 一种为球形 (Ag(S)), 另一种为不定形 (Ag(A))。其形貌分别如图 1 和图 2 所示。保持乙基纤维素含量为 4%, 将 2 种银粉按不同比例混合, 制备的银浆性能如表 1 所示。

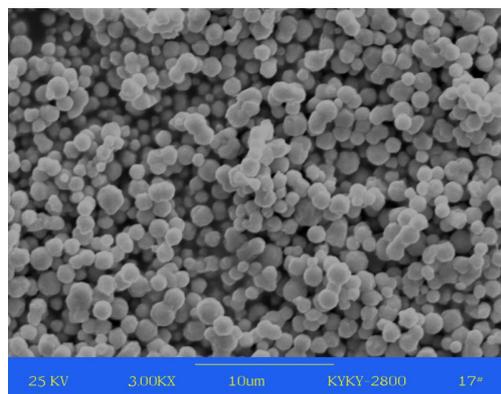


图 1 球状银粉(Ag(S))

Fig.1 Spherical silver powder (Ag(S))

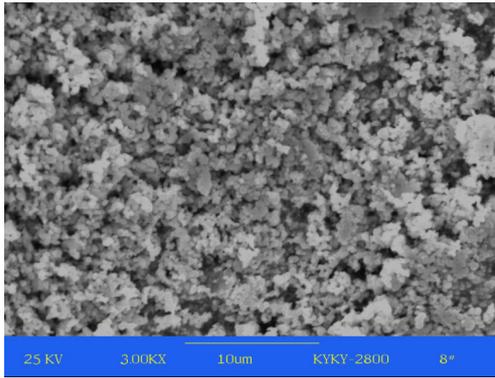


图 2 无定形银粉(Ag(A))

Fig.2 Amorphous silver powder (Ag(A))

表 1 不同质量配比的银粉制备的银浆性能

Tab.1 The properties of silver paste prepared by different ratios of silver powder

银浆性能	银粉配比(Ag(S):Ag(A))			
	100:0	70:30	30:70	0:100
印刷性能	不适	适合	适合	不适
银层致密度	空洞较多	空洞较少	最佳	佳

由表 1 可看出, 无定形银粉比例越大, 银层致密度越高。这是因为无定形银粉颗粒细小, 堆积后的空隙更小。当球状银粉与无定形的重量比在 3:7 时, 银层的致密度最佳, 这可能是银粉颗粒搭配, 相互填充空隙导致的结果。银粉的粒度、形貌、比表面积及堆实密度对银浆的流变性能、烧结后银层的性能有重要影响<sup>[4]</sup>。综合考虑, 确定使用 30%球形银粉+70%无定形银粉, 这还可以降低乙基纤维素用量, 达到快速烧结的目的。

2.2 玻璃软化温度对方阻的影响

不同软化温度的玻璃粉, 制备成银浆后, 分别印刷在 96 瓷片和 430 绝缘介质层上, 在 850℃, 保温 10 min, 随炉降温, 测试方阻。具体情况如表 2 所列。

表 2 可以看出, 1~5 号配方的玻璃粉制备的银浆, 随着玻璃软化点的升高, 银浆在 430 介质层上的方阻逐渐与 96 瓷片的接近, 在玻璃的软化点在 700℃时, 430 介质上的银浆方阻与 96 瓷片最为接近。这是因为, 在玻璃粉的软化点过于低时(400℃), 在烧结温度下, 银浆的玻璃粉粘度急剧降低, 导致银浆和熔化的玻璃粉一起渗入到介质玻璃层里。烧结后, 介质层上的银浆不见了, 只留下黄色的痕迹。此时, 银浆方阻为无限大。而在 96 瓷片上, 方阻正

表 2 不同软化点的玻璃粉对介质方阻的影响

Tab.2 Influence of glass powder on dielectric resistance at different softening points

配方	软化点/℃	方阻/(mΩ/□)	
		96 瓷片	430 介质
1	400	5.4	∞
2	520	4.5	1228
3	610	5.2	218
4	700	5.0	5.6
5	800	5.8	5.9

常, 这是因为 96 瓷片是在 1600℃高温下烧结致密化, 软化点在 400℃的玻璃粉, 在 850℃烧结条件下, 向致密瓷片扩散的极为有限, 所以方阻基本不变。随着玻璃软化点的升到, 银浆的玻璃粉向 430 介质层里扩散逐步降低, 方阻与瓷片方阻逐步接近。软化点在 800℃的玻璃粉在银浆烧结温度下, 基本不玻化, 主要靠介质层的玻璃向银浆层扩散, 促进银浆致密化。所以软化点在 800℃的玻璃粉, 制备的银浆在 96 瓷片和 430 介质层上的方阻都比 700℃的玻璃粉制备的银浆要大。但软化点在 800℃的玻璃粉, 制备的银浆, 96 瓷片和 430 介质方阻最为接近, 这是玻璃粉的软化点较高, 在 850℃烧结温度下, 基本不向 430 介质层扩散。我们最终选择软化点为 700℃的玻璃粉作为银浆的玻璃粉。

2.3 氧化物添加剂对银层附着力的影响

电子元件的电极银浆要求其附着力高, 在电子元件的使用过程中, 如加速、磕碰、冲击等过程中, 银层附着力牢固, 不能出现脱落、开裂等质量问题。

银层与基体的附着力主要取决于 2 个因素: 玻璃和氧化物。玻璃与基体的附着是机械结合, 附着力的与基体表面的粗糙度直接相关。如基体表面光滑, 则附着力较小<sup>[15]</sup>。要求玻璃与银粉及基体的润湿性好, 在烧结过程中, 能够填充银粉之间的空隙, 获得致密的、导电性良好的银层。在浆料中添加氧化物, 可以与基体反应结合, 进一步提高附着力, 使银层致密、方阻减小<sup>[16]</sup>。银浆中常见的氧化物添加剂是 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO 和 Cu<sub>2</sub>O、TiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等, 这是针对氧化铝陶瓷基板有效的添加剂。结果如表 3 所列。

表 3 结果证实了前述结论: 单独的玻璃或氧化物均不能获得理想的附着力, 二者共同作用, 是获得良好附着力的必要手段。当玻璃与氧化物混合使用后, 在烧结温度下, 玻璃可使氧化物部分熔融,

表 3 氧化物和玻璃配比对银层附着力及焊接性能的影响

Tab.3 The oxide and glass matching effects on the silver layer adhesion and the welding resistance

氧化物/%	玻璃/%	附着力/N	润湿性	耐焊次数/次
0	4	20~30	佳	3
0.5	3.5	40~80	佳	6
1	3.5	30~50	次之	5
1.5	3.5	23~44	再次之	3

熔融的氧化物与基体发生化学反应, 导致附着力明显提高。同时, 氧化物的加入, 导致与焊料的润湿性降低, 耐焊性提高, 但随着氧化物量的增大, 耐焊性又降低了。这可能是氧化物添加剂的加入, 降低了银的有效面积, 导致与焊料的润湿性降低。

#### 2.4 优化配方制备的银浆性能

根据前述试验, 最终确定的优化配方为: 用 6% 的 EN250 溶液作粘合剂, 折合加入 EN250 溶液占总组成的 26%; 30%球状银粉+70%无定形银粉占总量的 70%; 玻璃粉( $T_g=700^\circ\text{C}$ )作为粘接剂, 占总量的 3.5%; 0.5%的复合添加剂。制备所得银含量为 70%的银浆及烧结所得银层的性能列于表 4。

表 4 优化配方所制备银浆的性能

Tab.4 The properties of the silver paste prepared by optimized ingredient

指标名称	合格值	测定值
粘度(25℃, 0.3 r/min)/cps	1000000±200000	1180000
印刷性能	良好	良好
附着力( $\phi 14$ , 浸焊)/N	≥40	40~80
方阻/(mΩ/□)	≤5	4.98
银层厚度/ $\mu\text{m}$	10~20	10~20
银层颜色	致密光亮	致密光亮
耐焊性	≥3	6

由表 4 可见, 优化工艺制备所得银浆性能符合要求。产品经峰值温度为  $850^\circ\text{C}$  的链式炉烧结后所得银层致密, 颜色为白色光亮。产品性能符合客户要求并已批量供货。

### 3 结论

1) 将不同形貌和颗粒分布的银粉混合使用, 可制得银层致密的银浆, 同时也可以降低乙基纤维素用量情况下, 达到合适粘度, 浆料具有良好的印刷性。

2) 玻璃的软化点对 430 介质上的银层方阻有重要影响。玻璃的软化点在  $700^\circ\text{C}$  时, 效果最好。

3) 少量添加剂与玻璃粉共同作用, 可以提高银层的附着力与耐焊次数, 添加剂的用量对银层的润湿性及耐焊性有重要影响。

基于上述研究获得了优化的制备配方, 所得产品性能符合指标要求, 按批量生产工艺烧结得到致密的白色银层, 满足供货要求。

#### 参考文献:

- [1] 张国清. 老式控温烘箱和培养箱的技术改造[J]. 无线电, 2006(6): 59.
- [2] 黄瑞霞. 电加热器电炉丝频繁断路原因分析及改造[J]. 甘肃冶金, 2007, 29(1): 65-66.
- [3] 王志根. 电加热器中电炉丝的结构分析与改进[J]. 化工设计通讯, 1992, 18(1): 41-44.
- [4] 温奇林. 浅议空调用陶瓷 PTC 发热器组件工艺过程控制[J]. 民营科技, 2010(8): 54.
- [5] 梁宗裕. 新泉牌过水式电热水器工作原理及故障检修[J]. 家电维修技术, 2011(9): 48-49.
- [6] 梁素歧. 正确使用电热驱蚊器[J]. 农村经济与科技, 1994(4): 29-27.
- [7] 仇高贺. 直发电器的常见质量问题分析[J]. 家电科技, 2009(24): 1.
- [8] 蔡传赞. 美容美发陶瓷烫发板[J]. 现代营销, 2005(3): 16.
- [9] 蒋文军, 李宏杰, 卫海民, 等. 430 不锈钢用绝缘玻璃浆料[J]. 玻璃与搪瓷, 2010, 38(2): 11-16.
- [10] 张为军, 堵永国, 胡君遂. 不锈钢基厚膜介质浆料烧结致密化研究[J]. 电子元件与材料, 2006, 25(4): 33-35.
- [11] 芦玉峰, 邓利蓉, 刘振兴, 等. 0Cr18Ni9 不锈钢基板的 BAS 系微晶玻璃介质层的研制[J]. 功能材料, 2010, 41(12): 2216-2219.
- [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.
- [13] 李代颖, 张宏亮, 程耿, 等. 银粉的表面形态对 ZnO 压敏电阻片通流能力的影响[J]. 船电技术, 2015, 35(4): 35-41.
- [14] 田相亮, 樊明娜, 李冬丽, 等. 混合银粉对导电银浆烧结膜层附着力的影响[J]. 贵金属, 2019, 40(1): 70-74.
- [15] 虎轩东. 厚膜微电子技术[M]. 成都: 电子元件与材料编辑部, 1989.
- [16] 李耀霖. 厚膜电子元件[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1991.