

导电银胶用片状银粉的制备

琚伟¹, 马望京², 彭丹¹, 牟秋红¹, 张方志¹, 陈义祥²

(1. 山东省科学院 新材料研究所, 山东省粘结材料重点实验室, 济南 250014;

2. 中国科学院 理化技术研究所, 北京 100190)

摘要: 采用机械球磨法制备片状银粉, 通过扫描电镜(SEM)、激光粒度分析仪和热重分析仪表征了银粉的形貌、粒度及纯度, 研究球磨介质、球磨时间以及球磨前驱体球形银粉的形貌对片状银粉形貌及粒度的影响。结果表明, 以乙醇为球磨介质, 球磨时间为 15 h, 并采用粒径均一的球形银粉为球磨前驱体, 能够机械球磨制备片状率高, 粒径大小在 4~6 μm 且均匀的片状银粉。将片状银粉配制成银胶, 印刷并固化成线路后, 测试了其电导率, 达到了应用指标。

关键词: 金属材料; 导电银胶; 片状银粉; 片状率; 粒径均匀

中图分类号: O648.2⁺5, TM241 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)02-0029-04

Preparation of Flake Silver Powders Used for Conductive Adhesive

JU Wei¹, MA Wangjing², PENG Dan¹, MU Qiuhong¹, ZHANG Fangzhi¹, CHEN Yixiang²

(1. Key Lab for Adhesion & Sealing Materials of Shandong Province, New Material Institute, Shandong Academy of Sciences, Ji'nan 250014, China; 2. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract: The flake silver powders were prepared by mechanical ball milling, and then characterized by the scanning electron microscopy (SEM), thermo-gravimetric analyzer and laser particle size analyzer. Effects of preparative conditions on the physical performance of resulting flake silver powders were also investigated. The flake silver powders with a high flaky rate and an even particle size of 4~6 μm could be prepared, when ethanol was used as the milling medium, milling time was 15 h and the spherical silver powders with an even particle size were chosen as a precursor. Finally, the flake silver powders were fabricated into conductive adhesive according to the formulation and solidified to an electronic circuit. Its electrical conductivity conformed to the application standard.

Key words: metal materials; conductive adhesive; flake silver powder; flaky rate; even particle size

片状银粉制备的导电胶在较低银含量和较薄印刷涂层时仍具有较高的电导率, 这是因为其在形成导电层时, 不仅会形成面与面的接触, 还会出现上片层与下片层的重复叠加, 从而银片与银片紧密接触, 形成一个良好的导电整体。因此, 片状银粉广泛应用于碳膜电位器端头、薄膜开关、滤波器等电子元器件中^[1-6]。

片状银粉的物理性能是影响银胶电性能的重要

因素。银粉的片状率高、颗粒宽厚比大、粒径为微米级且均一, 能够在银粉含量较低的情况下, 形成高分辨率、高电导率的电子线路。

近年来, 科研人员在片状银粉的制备方面做了大量工作。梁焕珍等^[7]在乙二醇介质中以聚乙烯吡咯烷酮为保护剂, 氯铂酸为催化剂, AgNO_3 为前驱物, 用 H_2O_2 为还原剂, 得到厚度 $<0.1 \mu\text{m}$, 最大投影面长度为 0.2~0.5 μm 的六方片状单晶体银粉。

Chen S 等^[8-9]首先在有银晶种与 CTAB 的溶液中生长三角形银纳米棱柱, 再在 40℃ 下陈化一定时间, 制取厚度为 20~30 nm, 直径为 40~300 nm 的纳米盘。谭富彬等^[10]先用化学还原方法制备粒径为 0.5~1 μm 的超细银粉, 再通过机械球磨法得到片状银粉, 并系统研究了片状银粉特性与由它制成的银浆电性能的关系。

本文以高分散性球形银粉为前驱体, 采用机械球磨法制备片状银粉, 研究球磨介质、球磨时间以及球磨前驱体球形银粉的形貌对制备的片状银粉物理性能的影响, 并对银粉进行了激光粒度分布、SEM 及热重分析表征, 并将片状银粉配制成银胶, 丝网印刷、固化后, 测试了印刷线路的电导率、附着力及硬度, 结果表明此片状银粉制成的银胶符合应用技术指标。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

实验材料主要包括球形银粉(质量分数 > 99.99%)、无水乙醇(分析纯)、乙二醇(分析纯)、油酸(分析纯), 水为去离子水。

制备设备有行星式球磨机, 真空干燥箱等。

扫描电镜(SEM)表征使用蔡司公司 EVO15 型扫描电子显微镜, 热重分析使用耐驰公司 TG209F3 型热分析仪。

1.2 片状银粉的制备

选用乙醇或乙二醇作为球磨介质, 油酸为球磨助剂, 选取 1 mm 玛瑙球作为球磨球。球磨球与银粉质量比为 12:1, 而球磨介质与银粉的质量比为 1:1, 填充系数为 0.5, 球磨转速为 500 r/min。

装料完毕后, 将球磨罐在球磨机上对称紧固好, 设定好球磨转速和球磨时间, 启动球磨机。球磨结束后, 用液体介质洗净磨球上粘附的银粉, 并把银粉和液体介质分离。分离出的银粉经真空干燥、筛选后进行表征和研究。

2 结果与讨论

2.1 球磨介质对片状银粉形貌的影响

干法球磨无论如何调节球料比、球磨转速等参数, 大部分磨球总是很容易和银粉结块沉积在球磨

罐底部, 剩余磨球在粉料的上部空磨, 银粉得不到磨球提供的动能而使其破碎和变形, 从而造成银粉的球磨不充分。本实验采用湿式球磨, 常采用的球磨介质有水、乙醇、丙酮及乙二醇等。考虑到球形银粉表面的表面活性剂种类, 球磨实验中选用乙醇、乙二醇分别作为球磨介质, 通过结果对比以确定最佳的球磨介质。图 1 为以乙二醇作为介质, 球磨 30 h 所得样品的 SEM 图像。

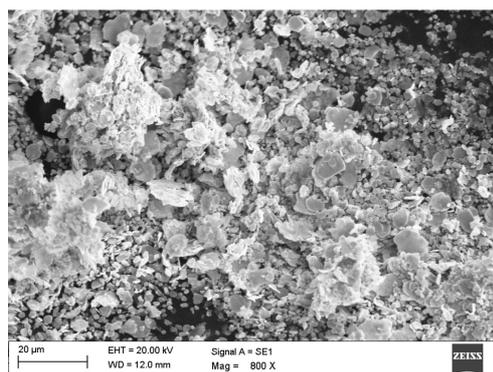


图 1 银粉在乙二醇介质中球磨 30 h 的 SEM 图像

Fig.1 SEM image of the silver powders milled for 30 h in ethylene glycol as a milling medium

图 1 显示, 经过长时间研磨仍存在大量球形颗粒。这主要是因为乙二醇粘度很大, 磨球传递给银粉粒子的能量大大减少, 导致了球磨效率降低, 延缓了银粉粒子在乙二醇中的片状化进程。而在无水乙醇中, 由于介质粘度低, 银粉粒子能够快速地接受磨球的能量, 使得球磨效率获得提高, 银粉的片状化更快。因此, 此后的研究均以无水乙醇为球磨介质。

2.2 球磨时间对片状银粉形貌的影响

图 2 为以无水乙醇作介质, 球磨时间分别为 3、8、12 和 15 h 得到的银粉的 SEM 图像。由图 2 可见, 随着球磨时间的延长, 银粉的片状率越来越高。据此分析, 片状银粉的形成过程为: ① 球形粒子在外力作用下形成大的块状颗粒; ② 随着球磨时间的延长, 球形银粉的数量越来越少, 最终全部形成块状颗粒; ③ 在球磨挤压作用下开始变薄, 块状银粉慢慢形成片状银粉, 最终全部形成片状银粉。由图 2(d)可以看出, 以乙醇为球磨介质, 球磨 15 h 后可以得到粒径大小在 4~6 μm 的片状银粉。

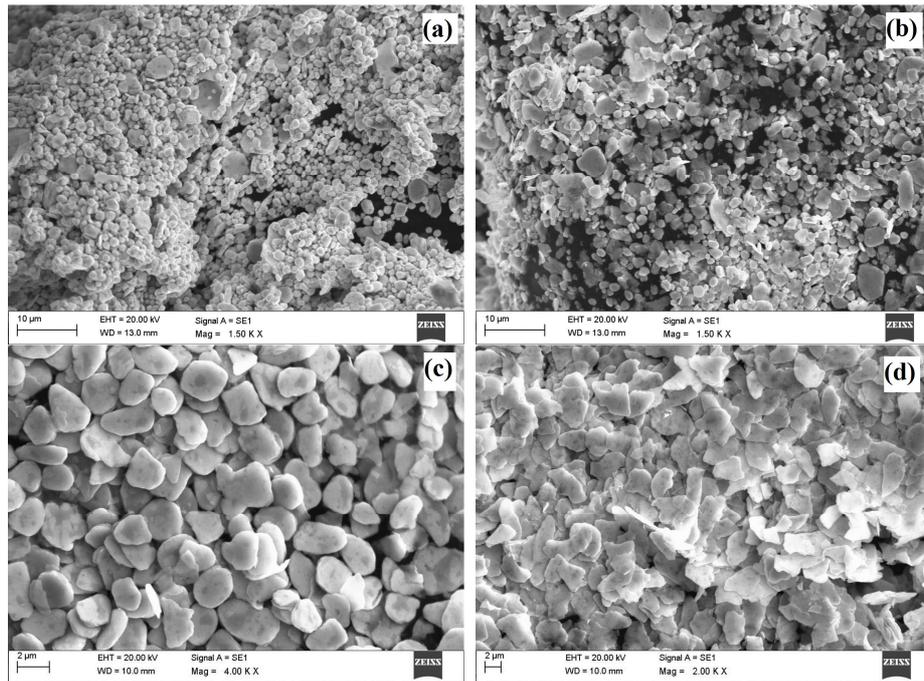


图 2 银粉在无水乙醇介质中不同时间球磨后的 SEM 图像

Fig.2 SEM images of the silver powders milled in pure alcohol for different time

[(a). 3 h; (b). 8 h; (c). 12 h; (d). 15 h]

2.3 球形银粉形貌对片状银粉形貌的影响

分别采用 2 种球形银粉作为前驱体，以乙醇为

球磨介质球磨 15 h，制备片状银粉。球形银粉及其制备的片状银粉的 SEM 图像如图 3 所示。

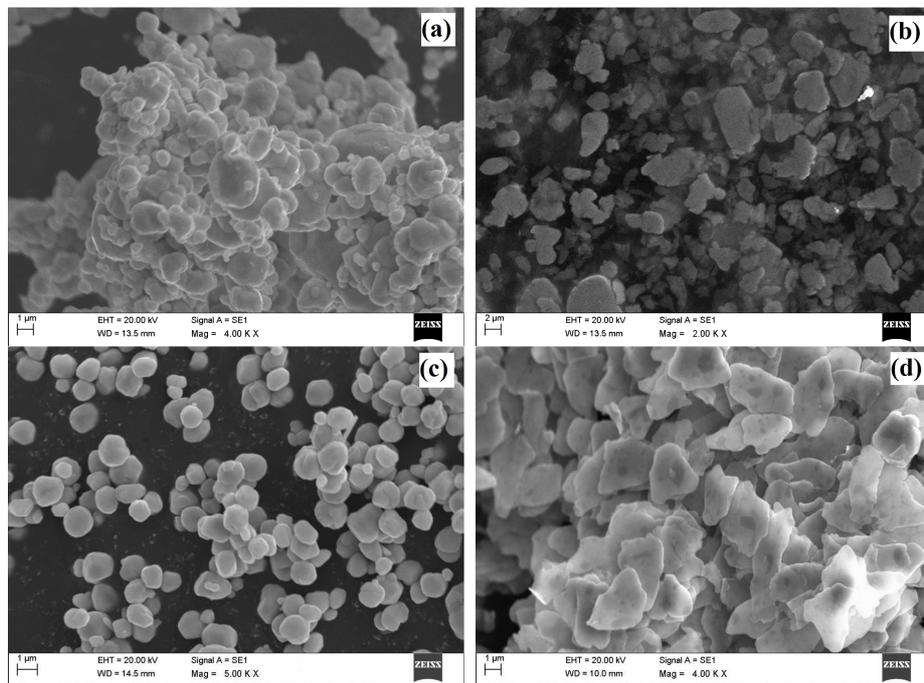


图 3 不同球形银粉经球磨制备的片状银粉的 SEM 图像

Fig.3 SEM images of the flake powders milled from different kinds of spherical powders

用粒径大小不均的类球形银粉[图 3(a)]制备的片状银粉如图 3(b)所示，其制备所得银粉粒径也大小不均匀。用粒径均一的球形银粉[图 3(c)]制备的

片状银粉如图 3(d)所示，其制备所得银粉粒径大小均匀，形貌基本一致。可见，前驱体银粉的均匀性直接影响着片状银粉的均匀性。

2.4 热重分析

以粒径均一的球形银粉为前驱体,乙醇为球磨介质球磨 15 h 制得粒径均匀的片状银粉,对其进行热重分析测试,如图 4 所示。由图 4 可以看到银粉在升温过程中质量损失很少,升温曲线一次微分斜率为接近零,这说明银粉表面包裹的有机组分很少,这对银胶的制备以及印刷线路的电性能是有利的。

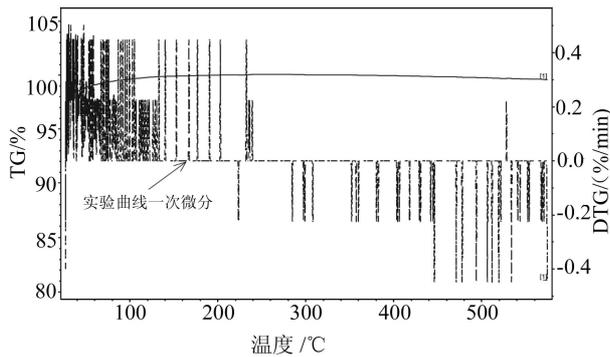


图 4 片状银粉的热重(TG)测试曲线

Fig.4 The thermogravimetric curve of the flake silver powders

2.5 银胶的性能测试

以制得的粒径均匀的片状银粉为导电功能相,掺入到饱和聚酯中配成银胶,测试其应用性能。

在银粉质量百分数为 67% 时,银胶初始粘度为 26 Pa·s/(5 r/min),然后测试了粘度随时间变化的关系:变化率为 5% (1 天内)和 8% (2 天内),这一结果表明粘度稳定性能良好。银胶初始触变指数为 6,变化率为 -10% (1 天内)和 -12% (2 天内),性能稳定。银胶的粘度及触变性能良好,从而能够保证银胶在应用过程中不会产生拉丝和脱尾的情况。

将银胶经过丝网印刷形成导电路路,线路宽度为 50 μm ,厚度 9.5 μm ;烘干后,线路饱满均匀,无塌陷,线路体积电阻率为 $3 \times 10^{-4} \Omega/\text{cm}$,硬度 4 H,附着力合格,符合应用指标(电阻率 $\leq 1 \times 10^{-3} \Omega/\text{cm}$,硬度 ≥ 3 H)的要求。

3 结论

(1) 以乙醇为球磨介质,球磨时间为 15 h,并采用粒径均一的球形银粉为球磨前驱体,制备出的片状银粉片状率高,粒径大小在 4~6 μm 且均匀。

(2) 将片状银粉制备成银胶,银胶粘度及触变性能良好,经过丝网印刷及烘干固化后,导电路路的体积电阻率达到了应用指标的要求。

参考文献:

- [1] Ogunjimi A O, Boyle O, Whalley D C, et al. A review of the impact of conductive adhesive technology on interconnection[J]. Journal of Electronics Manufacturing, 1992, 2(03): 109-118.
- [2] Wong C P, Lu D, Meyers L, et al. Fundamental study of electrically conductive adhesives (ECAs)[C]//Polymeric Electronics Packaging, 1997 Proceedings, The 1st IEEE International Symposium on IEEE, 1997: 80-85.
- [3] Lee Y C, Williams P M. Solderless connection technologies[J]. Manufact Aspects Electron Packag, 1993, 65: 71-71.
- [4] Jagt J C, Beris P J M, Lijten G. Electrically conductive adhesives: A prospective alternative for SMD soldering? [J]. Components, Packaging, and Manufacturing Technology, Part B: Advanced Packaging, IEEE Transactions on, 1995, 18(2): 292-298.
- [5] Harris P G. Conductive adhesives: a critical review of progress to date[J]. Soldering & Surface Mount Technology, 1995, 7(2): 19-26.
- [6] Zwolinski M, Hickman J, Rubin H, et al. Electrically conductive adhesives for surface mount solder replacement[J]. Components, Packaging, and Manufacturing Technology, Part C: IEEE Transactions on, 1996, 19(4): 241-250.
- [7] 梁焕珍, 金东镇, 喻克宁, 等. 六方片状银粉的合成[J]. 粉末冶金技术, 2003, 21(4): 218-223.
Liang Huanzhen, Jin Dongzhen, Yu Kening, et al. Synthesis of hexagonal flake silver powder[J]. Powder Metallurgy Technology, 2003, 21(4): 218-223.
- [8] Chen S, Fan Z, Carroll D L. Silver nanodisks: synthesis, characterization, and self-assembly[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(42): 10777-10781.
- [9] Chen S, Carroll D L. Silver nanoplates: size control in two dimensions and formation mechanisms[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(18): 5500-5506.
- [10] 谭富彬, 赵玲, 刘林, 等. 片状银粉的特性及其电性能 [J]. 贵金属, 1999, 20(2): 10-15.
Tan Fubin, Zhao Ling, Liu Lin, et al. Characteristics and electrical properties of flake-like silver powder and paste[J]. Precious Metals, 1999, 20(2): 10-15.