

无铅玻璃粉含量及粒径对银浆性能的影响

滕 媛¹, 闫方存¹, 李文琳², 杜景红¹, 甘国友¹, 严继康^{1*}, 易建宏¹

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 稀贵及有色金属先进材料教育部重点实验室, 云南省新材料制备与加工重点实验室, 昆明市稀贵及有色金属先进材料重点实验室, 昆明 650093; 2. 贵研铂业股份有限公司, 昆明 650106)

摘 要: 采用熔融冷却法制备了 Na-Ca 系无铅低熔玻璃粉, 利用 DSC 对所得玻璃粉进行表征。通过改变玻璃粉含量、粒径, 研究其对银浆性能的影响。结果表明, 玻璃粉软化温度为 546℃; 随着玻璃粉含量增加, 银膜方阻先减小后增大, 当玻璃粉含量为 4% 时银膜方阻最小为 17 mΩ/□; 随着玻璃粉粒径增加, 银膜方阻先减小后增大, 当玻璃粉粒径为 2.47 μm 时, 银膜方阻最小为 14 mΩ/□。

关键词: 银浆; 无铅玻璃粉; 银膜方阻

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)S1-0113-05

Effects of Content and Particle Size of Lead-free Glass Frit on Properties of Silver Paste

TENG Yuan¹, YAN Fangcun¹, LI Wenlin², DU Jinghong¹, GAN Guoyou¹, YAN Jikang^{1*}, YI Jianhong¹

(1. Faculty of Materials Science and Engineering Kunming University of Science and Technology, Key Laboratory of Advanced Materials of Precious-Nonferrous Metals Ministry of Education, Key Laboratory of Advanced Materials of Yunnan Province, Kunming Key Laboratory of Advanced Materials of Precious-Nonferrous Metals, Kunming 650093, China; 2. Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: A lead-free low-melting glass frit based on Na-Ca system was prepared by melt-quenching method. Na-Ca glass frit was characterized by differential scanning calorimetry (DSC). The effects of changing content and particle size of the glass frit on properties of silver paste were investigated. The results showed that the glass softening temperature is around 546℃. The silver film square resistance decrease first and then increase as the content of glass frit increases. The silver film square resistance reaches the minimum 17 mΩ/□ at the glass frit content of 4%. The silver film square resistance decrease first and then increase as the particle size of glass frit increases. The silver film square resistance reaches the minimum 14 mΩ/□ at the glass frit particle size of 2.47 μm.

Key words: silver paste; lead-free glass frit; silver film square resistance

银作为导电性能最好的材料, 电子浆料中常用银粉作为导电相, 制作成银电子浆料。银电子浆料是电子浆料中一个非常重要的分支, 因其具备许多优异性能而备受关注。银浆由金属银粉、玻璃粉、有机载体等原料组成并按一定的比例配制而成, 其中玻璃粉的质量分数一般可以达到 1%~5%^[1], 玻璃

粉在银浆料中起着重要作用, 玻璃粉在烧结时熔化, 产生液态, 冷却后使银颗粒形成厚膜导电层, 并使银导电层牢固地附着在玻璃上。由于玻璃粉即玻璃粘结剂的性能直接影响到银膜的质量, 如玻璃的组分、烧结温度、保温时间、含量和粒径等都对银膜的老化、变形、导电性能以及银膜与玻璃基体的附

收稿日期: 2015-08-20

基金项目: 国家自然科学基金(51262017; 51362017)、稀贵金属先进材料协同创新中心协同创新基金(14051708)。

第一作者: 滕 媛, 女, 研究生, 研究方向: 贵金属粉体制备。E-mail: tengyuan_2014@163.com

*通讯作者: 严继康, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 功能材料。E-mail: scjk@sina.com

着强度产生影响。并且玻璃的膨胀系数影响着银膜与陶瓷或玻璃基板的密封性、结合性和抗拉强度；玻璃的耐酸和耐碱性则直接影响到银膜寿命与质量，因此对玻璃粘结剂的研究不仅可以促进玻璃的发展，而且可以促进电子浆料的发展^[2]。

传统的导电银浆多数使用含 PbO 的低熔玻璃粉，主要因为 PbO 能降低玻璃粉的软化温度和导电银浆的烧结温度，同时使 Ag 电极电性能更稳定^[3]。但是，铅不仅污染环境，而且对人体也有极大的危害。随着环保意识的增强以及环保力度的加大，我国信息产业部制定了《电子信息产业部污染防治管理办法》^[4]，全面限制或禁止在电子产品中使用铅、汞、镉等有金属。所以要制备出环保无毒的无铅玻璃粉，并且要保证银浆的性能。目前，国内外研制的无铅电子低熔玻璃粉主要包括铋酸盐系^[5]、钒酸盐系^[6]、磷酸盐系^[7]以及硼酸盐系^[8]。由于钒酸盐系存在原材料成本较高，只用在对材料成本不过多考虑的场合；磷酸盐系由于存在化学性质不稳定，易水解，在工业生产中并未广泛使用；硼酸盐系材料虽然成本低廉，但熔点达 600℃左右，并且很难降低膨胀系数^[9]。

本文采用 Na-Ca 系无铅玻璃粉，其为低熔点非析晶型玻璃粉，其软化温度在 546℃，主要研究了玻璃粉的含量及粒径对银浆性能影响。

1 实验部分

1.1 无铅玻璃粉的制备

按质量比称取原料，混合均匀后装入坩埚中，在 1200℃的箱式电炉中保温 1 h，然后将熔融玻璃迅速倒入冷水中冷淬。冷却后，用行星式球磨机球磨至实验所需粒径，制得无铅玻璃粉。考察不同粒径玻璃粉对于银浆的影响，因此将玻璃粉分别球磨 4、8、12 h，将初始玻璃粉和球磨后的玻璃粉进行粒径测试，得到不同粒径的玻璃粉，如表 1 所示。

表 1 不同球磨时间对应的玻璃粉粒径

Tab.1 Glass frits at various ball-milling time

玻璃粉粒径 D ₅₀ /μm	球磨时间/h
6.79	0
2.47	4
2.02	8
1.46	12

1.2 导电银浆的制备

导电银浆的制备工艺如图 1 所示^[10]，配比如表 2 所列。

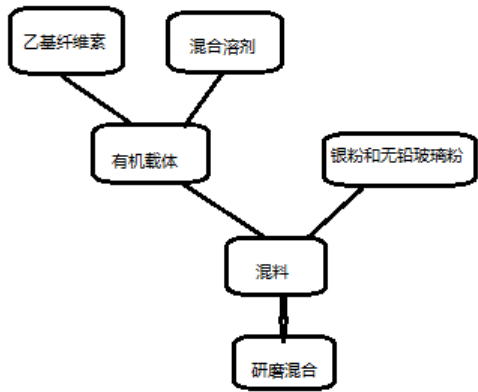


图 1 银浆制备工艺

Fig.1 The preparation process of silver paste

表 2 银浆在不同含量的玻璃粉情况下的配比

Tab.2 Ratio of silver paste with various glass frit

浆料成分	质量分数/%				
乙基纤维素	1%	1%	0.5%	0.5%	0.5%
松油醇	24.5%	22.5%	21%	19%	17%
邻苯二甲酸二丁酯	1%	1%	1%	1%	1%
硅烷偶联剂	1%	1%	1%	1%	1%
卵磷脂	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
有机载体	28%	26%	24%	22%	20%
银粉	70%	70%	70%	70%	70%
玻璃粉	2%	4%	6%	8%	10%

1.3 性能测试

通过 VP-DSC 型差示扫描量热仪测定玻璃粉的 DSC 曲线，通过 XL30ESEM-TMP 型 SEM 观察样品形貌，方阻按 GB/T17473.3-2008 测定，附着力按 YS/T612-2006 测定。

2 结果与讨论

2.1 玻璃粉的检测与表征

图 2 是对所制得的玻璃粉进行 DSC 差热分析得到的结果。结果表明，此玻璃的初始软化温度较低，软化温度为 546℃。

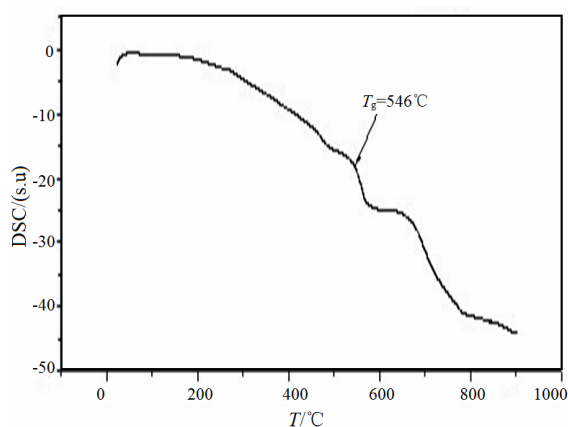


图 2 Na-Ca 系玻璃粉 DSC 曲线

Fig.2 The DSC curves of Na-Ca system glass frit

2.2 玻璃粉含量对银浆性能的影响

玻璃相在电极形成过程中起到了重要的作用: 在烧结过程中湿润基片和引导银粉收缩, 使电极和硅基片之间形成良好的机械接触^[11]; 以及在烧结完成后, 让银粉能够粘结在基片上, 从而使导电相、玻璃相和基片成为一个牢固的整体, 并且烧结膜表面能够形成良好的导电网络^[12]。图 3 为银膜附着力与玻璃粉含量的关系曲线。

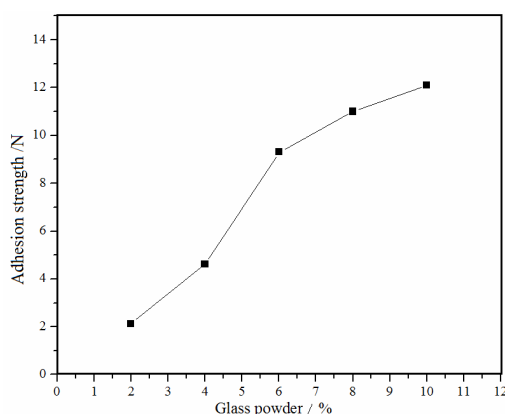


图 3 银膜附着力与玻璃粉含量的关系曲线

Fig.3 Relation between adhesion of Ag film and content of glass frit

由图 3 可知, 玻璃粉含量在 2%~4% 时, 银膜与普通浮法玻璃基体附着力逐渐增大, 从 4%~6% 时银膜与玻璃基体的附着力呈急剧增大的趋势, 从 6%~10% 附着力缓慢增大, 但增大趋势减小。当玻璃粉的含量增加且在合适的量时, 银颗粒被液相的

玻璃粉润湿并使其重排, 空隙被有效的密集填充, 银颗粒彼此紧密靠近, 使烧结后的银膜内空隙减少, 密度增加, 另外, 充足的液相能良好的浸润玻璃基体表面, 键合作用加强, 使得玻璃粉既能将银粉颗粒紧密的结合在一起, 又能够加强与玻璃基体的结合强度, 玻璃相处在二者中间而有效的将二者连接起来, 同时银膜与基体的附着力也得到了进一步的加强, 附着强度变好。但当玻璃粉含量继续增加, 银膜的附着力增加趋势明显减弱, 这主要可能因为玻璃粉的增加, 液相量的增加, 过多的玻璃液相使银粉浸没于玻璃液中, 银膜表面银颗粒下沉, 导致玻璃料不能与基体良好键合, 使烧成银膜附着力减小。图 4 为银膜方阻与玻璃粉含量的关系曲线。

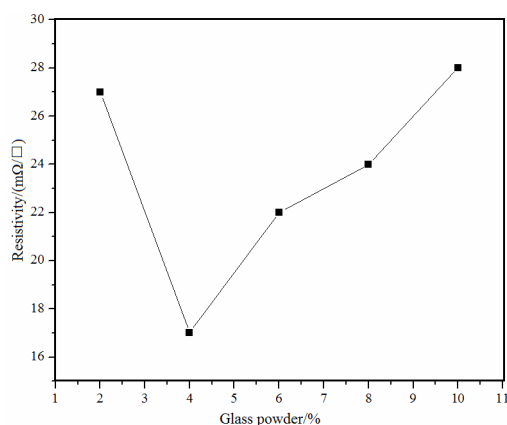


图 4 银膜方阻与玻璃粉含量的关系曲线

Fig.4 Relation between silver film square resistance and content of glass frit

由图 4 可知, 银膜方阻在玻璃粉含量为 2%~4% 范围内急剧减小, 4%~10% 范围内逐渐增大, 玻璃粉含量为 4% 时, 加热银膜方阻最小为 17 mΩ/□, 导电性最好。

银浆在烧结过程中, 玻璃粉随着温度的升高逐渐软化, 银粉分散在玻璃相中。当玻璃粉含量在 2% 左右时, 由于含量低, 液相量的不足, 银粉浸润率低, 而不能铺展在基板上, 导致烧结致密化的驱动力不足, 银粒子倾向于沿垂直方向生长, 且较弱的驱动力不足以使所有银颗粒组成导电网络, 银粒子之间的接触紧密程度变差 (如图 5 所示), 导致银膜的方阻较大。

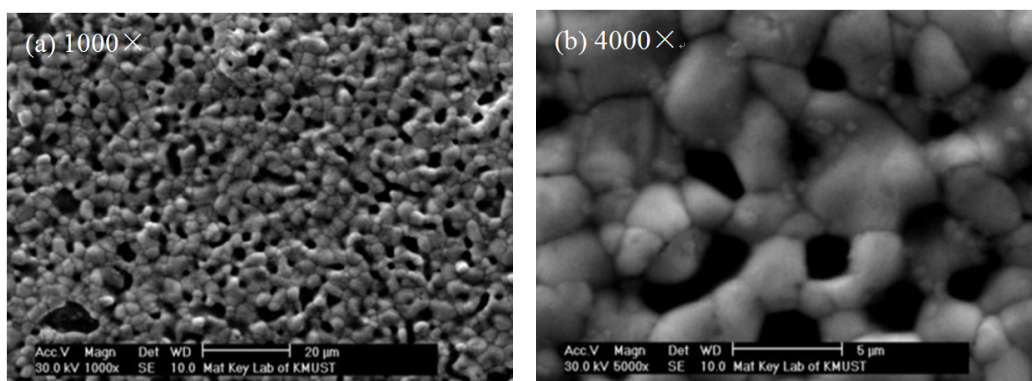


图 5 玻璃粉含量为 2% 时的 SEM 图像

Fig.5 SEM micrographs of content of glass frit at 2%

玻璃粉含量在 4% 时, 此时液相量充足, 银粉被有效地浸润铺展在基体上, 银颗粒接触紧密, 银膜烧结致密 (如图 6 所示), 导电性能良好。此时

导电性能最好, 主要是其比玻璃粉含量在 6%~10% 时的浆料印刷性能好, 从而导致其导电性能较好。

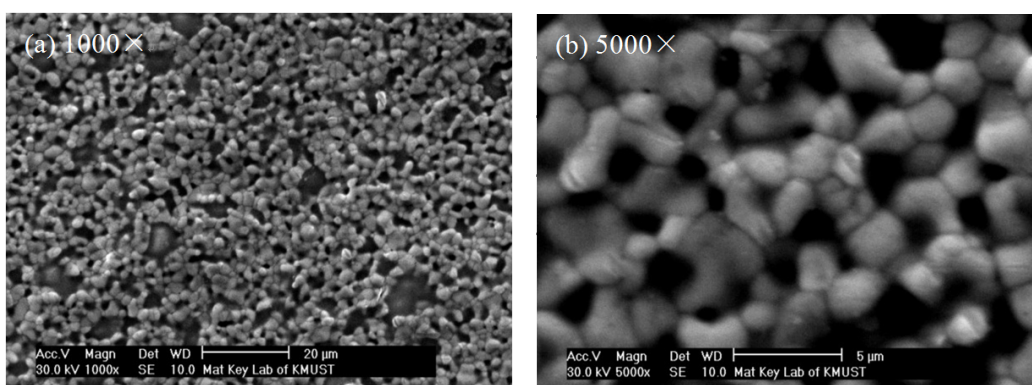


图 6 玻璃粉含量为 10% 的 SEM 图

Fig.6 SEM micrographs of content of glass frit at 10%

当玻璃粉含量超过 8% 到 10% 时, 液相量过剩, 多余的玻璃粉就会聚集在表面上, 如图 6 所示, 导致银颗粒接触间距相对增大, 玻璃粉含量越多, 产生的相对间距就越大, 从而使银膜的电阻率增大, 方阻变大, 导电性变差^[13]。综合来说, 在玻璃粉含量在 4% 时, 所得到银膜附着力和方阻相对较好。

2.3 玻璃粉粒径对银浆性能的影响

图 7 为银膜附着力与玻璃粉粒径的关系曲线。从图 7 可知, 玻璃粉粒径在一定范围内所得到的附着力较大。在银膜烧结过程中, 玻璃熔融为液态后, 润湿银粒子, 与银颗粒间通过类似毛细管作用, 促使银颗粒互相靠近, 从而形成致密的导电网络^[14]。浆料在印刷过程中一般要求较细的细度, 较细的颗粒不仅可以使粉体较好的分散在有机载体中, 增加浆料的流变特性等, 还可以使玻璃粉达到一定细度

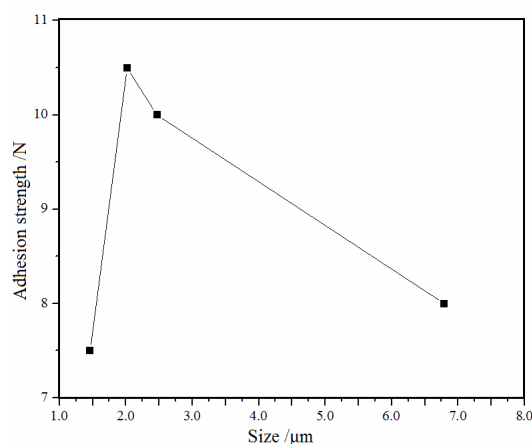


图 7 银膜附着力与玻璃粉粒径的关系曲线

Fig.7 Relation between adhesion of Ag film and particle size of glass frit

来提高烧结后银膜的附着力。因为当玻璃粉粒径变得较细时, 玻璃相浸润银颗粒均匀, 银颗粒连接紧密, 毛细作用强, 银膜烧结致密, 孔洞率减小, 附着力提高, 但如果玻璃粉过细, 玻璃粉软化较快, 容易平铺开, 形成面釉, 导致附着力和可焊性变弱^[15]。如果玻璃粉的粒径较大, 形成的液态玻璃液滴也较大, 不能有效的润湿银颗粒, 从而是位垒电阻变大, 直接接触电阻也变大, 并且银粒子间形成的毛细作用不均匀, 导致烧结团聚, 从而在银膜中出现较多孔洞, 致密性较差, 银粒子间的机械连接作用较小, 使得银膜与玻璃基体之间玻璃层过薄, 附着力较小。另外, 较多的孔洞率使焊接时焊料与银形成合金的有效面积减少, 从而影响附着力, 只有相对银粉在一定粒径范围内的玻璃粉在烧结完后能提供较好的导电性和附着力。

图 8 为银膜方阻与玻璃粉粒径的关系曲线。

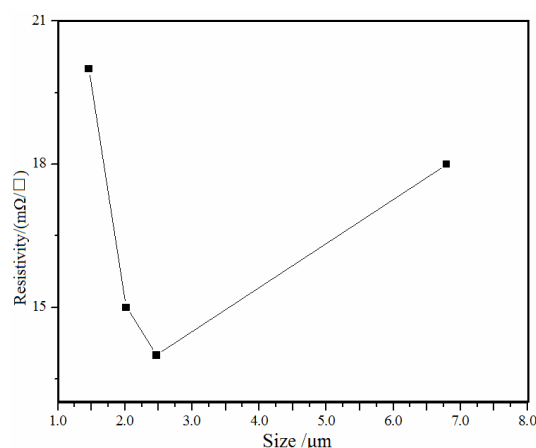


图 8 银膜方阻与玻璃粉粒径的关系曲线

Fig.8 Relation between silver film square resistance and particle size of glass frit

从图 8 可知, 银膜的方阻总体随着玻璃粉的粒径的增大先减小后增加, 在粒径为 $1.46 \sim 2.47 \mu\text{m}$ 范围内, 方阻减小缓慢, 当粒径在 $2.47 \sim 6.79 \mu\text{m}$ 内, 方阻逐渐增大, 玻璃粉粒径为 $2.47 \mu\text{m}$ 时, 方阻最小为 $14 \text{ m}\Omega/\square$ 。

3 结论

(1) 该系玻璃粉软化温度为 500°C , 结构以非晶态为主, 适合作为导电银浆的无机粘结剂。

(2) 银浆中玻璃粉含量为 4% 时, 银膜方阻最小为 $17 \text{ m}\Omega/\square$ 。

(3) 玻璃粉粒径为 $2.47 \mu\text{m}$ 时, 银膜方阻最小为 $14 \text{ m}\Omega/\square$ 。

参考文献:

- [1] 甘卫平, 岳映霞, 罗林, 等. 无铅导电银浆的制备及其烧结工艺的研究[J]. 涂料工业, 2014, 44(5): 31-36.
- [2] 范茂艳. 太阳能电池正面无铅银浆的制备及性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- [3] 罗晖, 邱深玉, 周立新, 等. 太阳能电池无铅导电电极的制备及电性能研究[J]. 中国陶瓷, 2012(5): 7-9.
- [4] 赵玲, 田相亮, 熊庆丰, 等. PbO 系玻璃的改进及 Bi_2O_3 系封接玻璃的研制[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2006, 45(6): 812-815.
- [5] 李赞, 朱训, 冯生. 钛及钛合金封接用无铅玻璃的制备及封接性能初探[J]. 钛工业进展, 2013, 30(1): 35-37.
- [6] 李长久, 黄幼榕, 崔竹, 等. 环境友好型无铅低温封接玻璃最新进展[J]. 玻璃, 2007, 34(4): 17-23.
- [7] 罗世永, 李继忠, 许文才, 等. 无铅水性高温电子浆料的研究进展[J]. 电子元件与材料, 2007, 26(10): 1-3.
- [8] 高淑雅, 郭晓琛, 郭宏伟, 等. 硼酸盐在低温封接玻璃中的应用[J]. 无机盐工业, 2009, 41(12): 8-10.
- [9] 张志旭, 李宏杰, 卫海民, 等. 晶硅电池浆料用无铅电子玻璃粉[J]. 玻璃与搪瓷, 2014, 42(5): 14-18.
- [10] 胡小冬, 陈范才, 黎展荣, 等. 无铅玻璃粉及硅基银导电浆料的制备[J]. 电子元件与材料, 2011, 30(5): 53-56.
- [11] 柳青, 任明淑, 刘子英, 等. 晶体硅太阳能电池正面银导电浆料的研究进展[J]. 信息记录材料, 2012, 13(2): 39-46.
- [12] 刘欢, 甘卫平, 张金玲, 等. 低温共烧陶瓷内电极用导电银浆烧结匹配性能[J]. 电子元件与材料, 2010, 29(11): 19-23.
- [13] Ketkar S A, Umarji G G, Phatak G J, et al. Effect of glass content variation on properties of photoimageable silver conductor paste[J]. Mater Clam Phys, 2006, 96(1): 145-153.
- [14] 张磊. 玻璃基板中温厚膜银浆的制备与表征[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012.
- [15] 朱华. 无铅玻璃粉的制备及性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.