

汽车后挡风玻璃加热线银浆的烧结工艺研究

严继康¹, 滕 媛¹, 闫方存¹, 李文琳², 杜景红¹, 甘国友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:以球形银粉、无铅玻璃粉和有机载体为原料制备汽车后挡风玻璃加热线用银浆。通过不同的烧结工艺, 利用 SEM 观察烧结银膜的形貌, 测试烧结膜的方阻及附着力, 讨论烧结温度、保温时间对银膜性能的影响。结果表明, 烧结温度 640℃时, 能获得性能较好的银膜, 银膜附着力为 9N, 银膜方阻为 20 mΩ/□; 保温时间 7 min 时, 能获得性能较好的银膜, 银膜附着力为 9.6 N, 银膜方阻为 17.2 mΩ/□。

关键词:加热线; 银浆; 烧结工艺

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)S1-0118-06

Study on the Sintering process of Silver Paste on Auto Rear Glass Hot Wires

YAN Jikang¹, Teng Yuan¹, YAN Fangcun¹, LI Wenlin², DU Jinghong¹, GAN Guoyou¹, 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 650156, China)

Abstract: Silver paste for auto rear glass hot wires was prepared with the mixture of spherical silver powder, lead-free glass frit and organic vehicle. With different sintering process, the effects of sintering temperature and sintering time on properties of Ag film were discussed by observing the morphology of the sintered Ag film with SEM and measuring the resistivity and adhesion. The results show that silver film with good performance can be obtained with the sintering temperature at 640℃, silver film adhesion for 9 N, silver film resistivity for 20 mΩ/□; silver film with good performance can be obtained with the sintering time at 7 min, silver film adhesion for 9.6 N, silver film resistivity for 17.2mΩ/□.

Key words: hot wires; silver paste; sintering process

电子浆料是一种高技术的电子功能材料, 主要用于制造厚膜集成电路、太阳能电池电极、汽车后挡风玻璃^[1]等。电子浆料由导电相、玻璃粉和有机载体组成。导电相可以选用金、银、铂、钯等导电导热性能良好的金属粉。因为银粉具有良好的导热导电性能, 且对于其他贵金属粉末来说价格便宜, 所以被广泛的用作导电浆料的导电相^[2]。

汽车后挡风玻璃上的加热线用于除霜雾, 已成为

汽车必不可少的装置之一。为达到快速除霜的目的, 一般使用电导率高、附着力≥80N 的银膜作为加热线^[3]。其中, 烧结工艺是影响银浆导电性能的主要因素, 会直接影响烧结膜的微观结构, 从而影响烧结膜的导电性能。玻璃加热线银浆的烧结过程是在挡风玻璃的钢化阶段完成的。烧结温度一般高于玻璃料的玻璃化温度, 低于析晶温度。烧结温度较低且玻璃料的软化点过高, 在烧结峰值温度下还不能

收稿日期: 2015-08-29

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)、稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室开放基金(No.SKL-SPM-201502)。

第一作者: 严继康, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 功能材料。E-mail: scjk@sina.com

熔融，会出现欠烧；若玻璃的软化点过低，则在烧成温度下会造成玻璃过流而不能形成正常的膜结构，玻璃料充分熔融后，玻璃相分布不均匀，通常倾向于富集在基板表面，从而形成一个金属密集的上层和一个玻璃密集的下层。在合适的峰值温度下合适的保温时间可使烧结膜层更均匀，更致密^[4]。本文主要研究烧结温度、保温时间对银浆导电性能的影响。

1 实验

1.1 银浆的制备

银浆主要由银粉、玻璃粉和有机载体 3 部分组成。实验采用球形银粉(性能见表 1)。选用 Na-Ca 系无铅玻璃粉，将银粉、玻璃粉和有机载体按 4:11:35 的质量分数比进行混合，搅拌均匀，用三辊研磨机轧制 7~8 次，直至浆料细度均匀，无粗大颗粒，既得到银浆。

表 1 球形银粉性能

Tab.1 Properties of spherical silver powder

性能指标	数值
粒径 D_{50}	5.40 μm
粒径 D_{90}	10.62 μm
松装密度	1.68 g/cm^3
振实密度	3.02 g/cm^3

1.2 浆料的印刷与烧结

将玻璃基片在用去离子水和无水乙醇各清洗 3 遍后，通过丝网印刷工艺将浆料印刷到玻璃基片上，所用丝网为 300 目不锈钢丝网。将印刷好的基片暴露在空气中，放置于水平台面，待浆料流平后在 100 $^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥箱中干燥 5~15 min，然后在一定温度进行烧结。

1.3 测试与表征

用 XL30ESEM-TMP 型扫描电子显微镜观察银浆烧结后的厚膜形貌，用 GB/T17473.3-2008 的方法测定烧结厚膜方阻，银膜层厚度为 0.05mm，利用 YS/T612-2006 的方法测定烧结厚膜的附着力。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对银浆性能的影响

银浆烧结后要牢固的附着在玻璃基片上，首先烧渗前的银浆与玻璃基体之间要形成较好的润湿，其次烧结时熔化的玻璃粉也要对玻璃基材产生良好

的浸润，润湿性良好才能保证玻璃液体与玻璃基体表面分子之间的接触和键合作用，产生较强的附着力。要选择合适的烧结温度，保证玻璃粉生成液相，使玻璃液与基体良好浸润接触^[5]。

当烧结温度较低时，玻璃粉熔化不充分，玻璃粉与基体接触角 θ 太大，处于软化状态的玻璃粉没有有效地润湿基体，分子间的接触不够良好，从而导致银膜与玻璃基体附着力较低。随着烧结温度的升高，固、液物质间的表面张力逐渐降低，液体表面的张力降低的比固体快，升高烧结温度可提高液体对基体的润湿程度，界面间分子达到了有效的接触，因此，烧结温度从 560 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 680 $^{\circ}\text{C}$ ，附着力增加较快。烧结温度在 720 $^{\circ}\text{C}$ 时，附着力却减小，这是由于烧结温度过高，银粉大面积沉降，并且玻璃粘结剂粘度降低，出现平铺和面釉，并且造成银膜的可焊性大大降低，使烧成后的银膜与基体的附着力减小。

本实验所做样品的焊区面积为 2 mm $\times$ 2 mm。附着力与焊区面积相关，且呈几何增长，而单位面积附着强度对于附着力的考察有较现实意义。根据贵研铂业股份有限公司同类除霜除雾玻璃用银浆的相关参数，其焊区为 5 mm $\times$ 8 mm，附着力 $\geq$ 80 N，其单位面积附着强度 2 N/mm²。图 1 为银膜附着力与烧结温度的关系曲线。

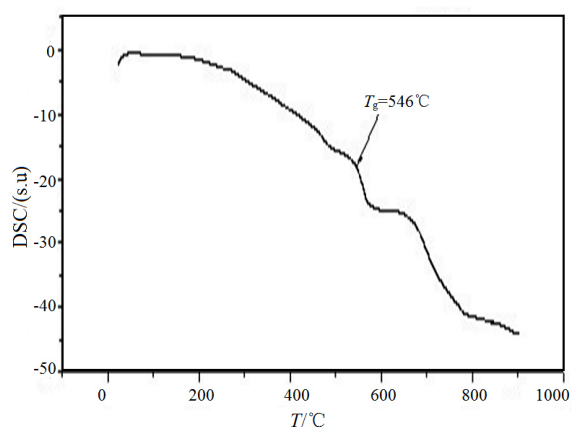


图 1 Na-Ca 系玻璃粉 DSC 曲线

Fig.1 The DSC curves of Na-Ca system glass frit

银膜方阻与烧结温度的关系曲线如图 2 所示。由图 2 可知，在 680 $^{\circ}\text{C}$ 烧结时，实验银膜单位面积的附着强度达到 2.8 N/mm²，在改进烧结时间等因素的情况下，附着强度会进一步增大。

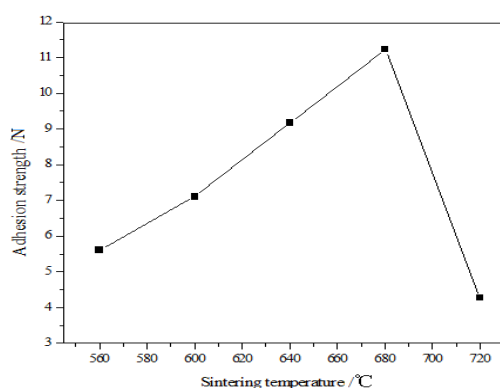


图 2 银膜附着力与烧结温度的关系曲线

Fig.2 Relation between adhesion of Ag Film and sintering temperature

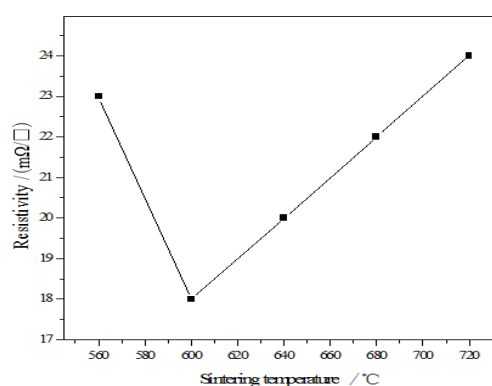


图3 银膜方阻与烧结温度的关系曲线

Fig.3 Relation between silver film square resistance and sintering temperature

银膜方阻与烧结温度的关系曲线如图 3 所示。烧结温度从 560℃ 升高到 600℃, 银膜方阻从 23 mΩ/□ 急剧减小, 在 600℃ 方阻达到最小值 18 mΩ/□, 从 600℃ 开始, 银膜方阻缓慢变大, 680℃ 达到 22 mΩ/□, 在烧结温度 720℃ 时, 方阻达到最大值 24 mΩ/□。

导电银膜是由导电银粉和玻璃相构成的, 银膜中导电银粉和不导电的玻璃相的相对含量直接影响到方阻的大小。烧结温度对玻璃粉的影响较大, 其对烧结银膜的附着力、致密性及银膜连续性具有较大影响, 而银膜的致密性和连续性对方阻的影响也很大, 因此对烧结温度的研究能够揭示银膜方阻随烧结温度变化规律, 找到合适的烧结温度^[6-7]。在 600℃ 烧结时, 玻璃粘结剂软化, 致使银粉在膜层上部形成致密银层, 其导电性能好, 但其附着力却较低。银浆在 560℃ 烧结时, 玻璃粉虽然已经软化, 但软化程度低, 玻璃液相很少, 银粉得不到良好的润湿, 从而对银颗粒包裹不充分, 导致银颗粒间未能良好接触, 未形成较大的驱动力将所有银粉末连接成网络, 烧结冷却后, 不能形成致密, 规则的导电网络, 图 4 是烧结温度为 560℃ 时的 SEM 图像。

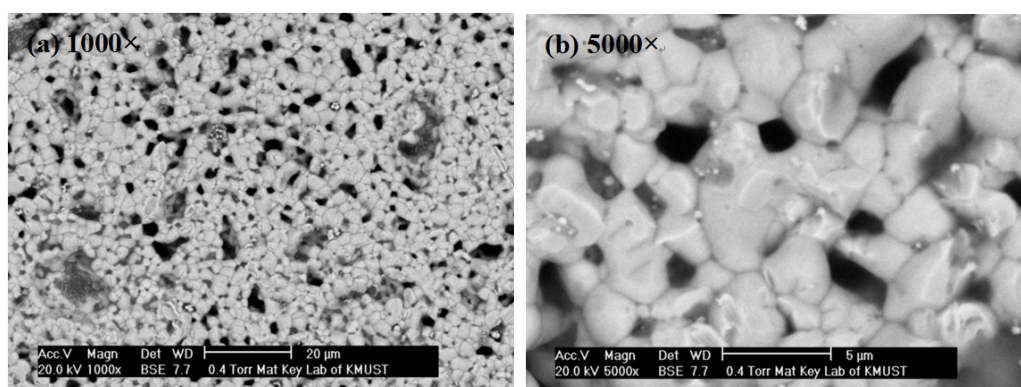


图 4 烧结温度为 560℃ 时的 SEM 图

Fig.4 SEM images of sintering temperature at 560℃

从图 4(a)中可看出, 银膜的孔洞较多, 致密性差, 图 4(b)中的微观形貌可看出, 导电网络附近还有很多散乱的单颗银颗粒, 这些银颗粒间彼此没有充分接触, 而被玻璃粉单独包裹, 玻璃粉所提供的驱动力不足以让所有银颗粒紧密聚集在一起, 其导电网络不规则, 导致导电性较差。

当银膜烧结温度逐渐升高时, 玻璃粉逐渐软化

变粘并转变成液相, 导电银粉逐渐被液态的玻璃润湿, 随着玻璃粉全部转变成液相, 玻璃液对银粉的润湿性达到最好, 由于玻璃液体表面张力的作用使导电银粉均匀分布于液体内, 烧结完成后, 玻璃粉冷却收缩, 使导电银粉紧密接触并连接。

在 680℃ 烧结时, 玻璃粉能够包裹银粒子均匀铺展, 形成良好的导电网络, 方阻降低, 如图 5 所

示,但此时导电性不是最好,因为玻璃粉烧结时间较长,玻璃粉完全转变成液相后,已完全润湿银粉,

但时间过长,由于银粉颗粒比重远大于玻璃粉,造成银粉一定程度的沉积。

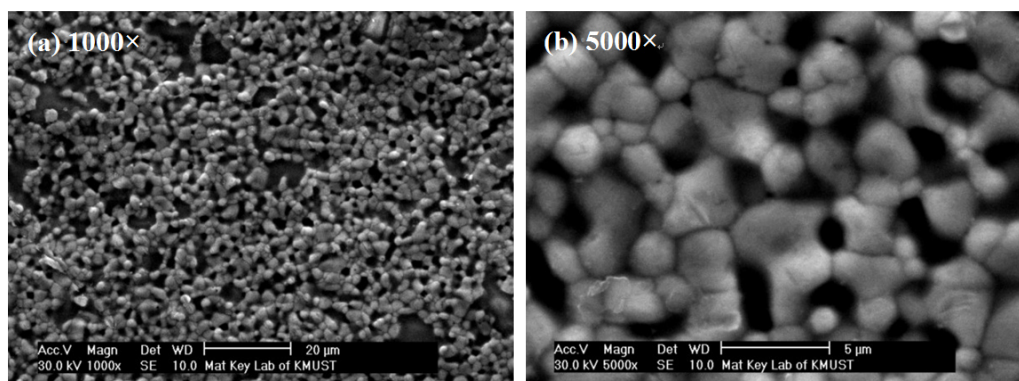


图5 烧结温度为680℃时的SEM图

Fig.5 SEM images of sintering temperature at 680℃

烧结温度在720℃时,如图6所示,银膜的导电性变差,此时玻璃粉已经完全融化,玻璃粘接剂的粘度的降低,造成银膜体系内导电相与玻璃粘接剂分布不均,银粉因为比重大,已经大面积向下沉积,玻璃粉开始大面积出现在银膜表面,并且铺开,造成方阻明显增大,并且在此温度下的附着力明显降低两个因素造成的:银粉向下沉积造成玻璃粉末

能与基底良好键合;玻璃粉溶液上浮后在后期焊接过程中会造成大量虚焊的产生。烧结温度过高并且时间过长,也会导致本来已经致密的导电网络变得稀疏,银粉颗粒不能形成良好连接,在银膜中造成银颗粒或者玻璃液的团聚,团聚体跟导电网络间距较大且无接触,银膜出现较多孔洞。

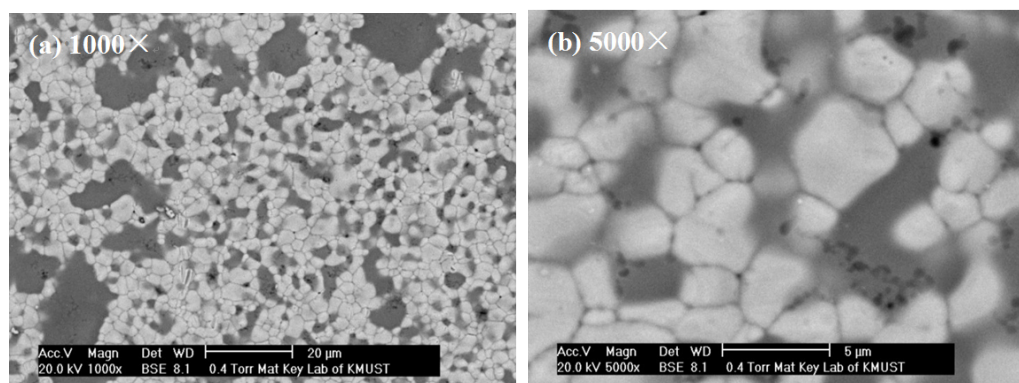


图6 烧结温度为720℃时的SEM图

Fig.6 SEM images of sintering temperature at 720℃

玻璃相在低温烧结时短时间内未能完全软化形成液相,玻璃粉本身和银粉一样靠相互接触的粉末颗粒之间通过传质过程形成烧结颈,而不能使颗粒重排。随着温度的升高,部分玻璃粉软化形成液相,部分改变了银粉颗粒的排布,并通过烧结颈的生长而导致银颗粒团进一步收缩融并,在较小的拉应力作用下,银膜内部产生微裂纹或空洞。当烧结温度较合适时,由于大量玻璃液相存在以及玻璃相粘度的降低,依次加强了扩散和沉积过程,明显影

响到银颗粒的排列,通过液相重排,将银粉熔成一体。而当烧结温度过高时,玻璃相的粘度的降低,造成银膜体系内银颗粒与玻璃相分布不均,银粉因为比重大已经大面积向下沉积和扩散,玻璃粉开始大面积出现在银膜表面,并且铺展开来,玻璃相的烧结拉应力使银颗粒间距增大,易在银层内产生微裂纹^[8]。

2.2 保温时间对银浆性能的影响

保温时间通过直接影响银浆烧结反应是否充

分,影响银膜结构的均匀性。图 7 是银膜附着力与保温时间的关系曲线。

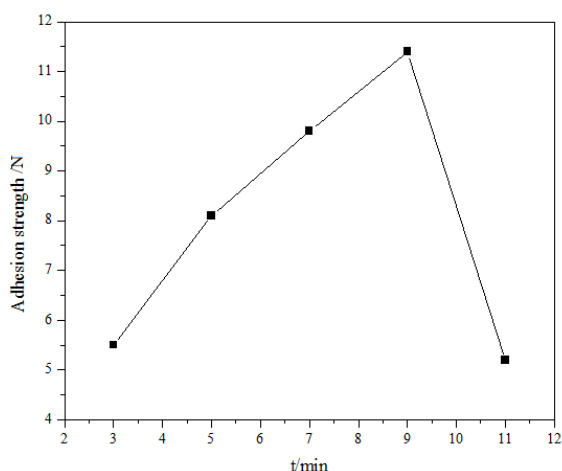


图 7 银膜附着力与保温时间的关系曲线

Fig.7 Relation between adhesion of Ag Film and sintering time

由图 7 可见,当保温时间为 3 min 时,银膜的附着力较低,因为较短的保温时间使烧结反应不充分,玻璃液相比较少,与玻璃基体的润湿程度低,界面接触和铺展不够紧密,所以附着力较低,当保温时间在 5~10 min 内,能够获得较好的附着力,此时玻璃相基本完全软化,液相充分,良好地润湿了玻璃基体,界面间分子接触紧密,产生了较大的附着强度。其中 7 和 9 min 保温时,能获得较大的附着力。随着保温时间的增大,银膜的附着力急剧减小,主要由于银浆中的玻璃粉在转变为液相后,在较长的保温时间下,使玻璃液内部吸收了大量的热量,分子运动剧烈,从而使玻璃液具有较强的流动性,导致液体粘度降低,扩散过度,形成面釉,造成银

膜的附着强度和可焊性降低,因此,烧结过程中,保温时间不宜过长^[9]。

银膜方阻与保温时间的关系曲线如图 8 所示。

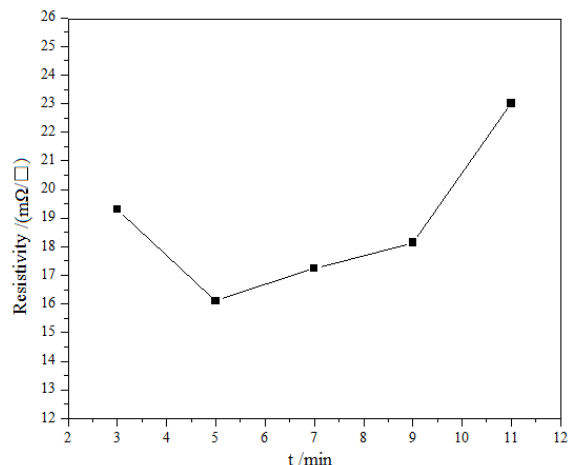


图 8 银膜方阻与保温时间的关系曲线

Fig.8 Relation between silver film square resistance and sintering time

由图 8 可知,方阻随保温时间先减小后增大,保温时间为 5 min 时,银膜的导电性最好,方阻为 16.11 mΩ/□,但保温时间为 5~9 min 时,烧结的方阻缓慢增大,但增大不明显。当保温时间超过 10 min,银膜方阻急剧增大,导电性能逐渐降低。

烧结保温时间对玻璃粘接剂的相变有较大影响,并且影响玻璃相的粘度,如图 9 所示。当烧结保温时间低于 5 min 时,玻璃粉不能够充分受热,在玻璃基体上软化铺展不完全,由于玻璃粉的液相不足,银粉与玻璃相不能有效浸润,玻璃相无法完全包裹银颗粒形成良好致密的银膜,进而不易形成良好的导电网络,因而方阻稍高,导电性能较差。

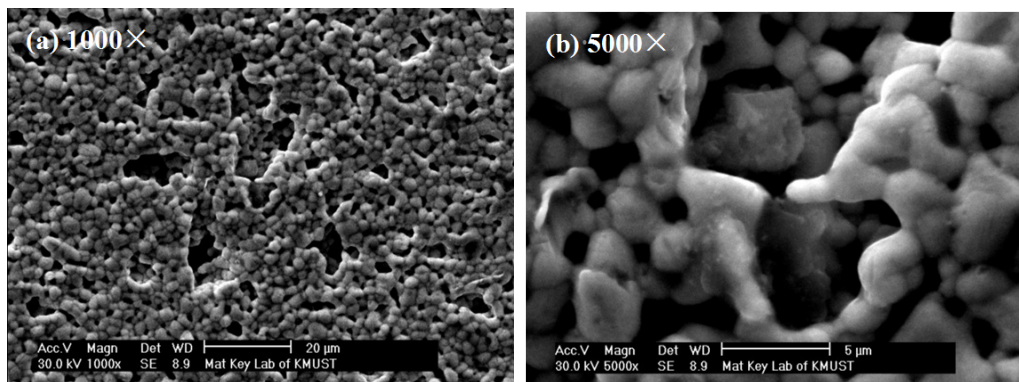


图 9 烧结保温时间为 3 min 时的 SEM 图

Fig.9 SEM images of sintering time at 3 min

当保温时间在 5 min 以上时, 随着保温时间的增加, 电阻率明显升高, 银膜导电性能降低。这一现象产生的原因在于当保温时间过长时, 玻璃粉进入软化状态过早, 并且长时间保持液相状态, 玻璃会沉积于玻璃基板与银膜之间, 而导致银膜中的上层银粒子没有与玻璃相产生良好接触而相脱离, 银膜出现大量空洞, 电阻率升高, 导电性能变差^[10]。

另一方面, 较长保温时间会导致银粉被氧化, 这也将导致电阻率升高, 导电性能降低^[11]。

银膜烧结保温时间为 7 min 时, 银膜可得到较好的导电性能和较大的附着强度, 如图 10 所示, 此时银膜结构致密, 空洞率小, 玻璃相完全包裹银颗粒形成了规则的导电网络。

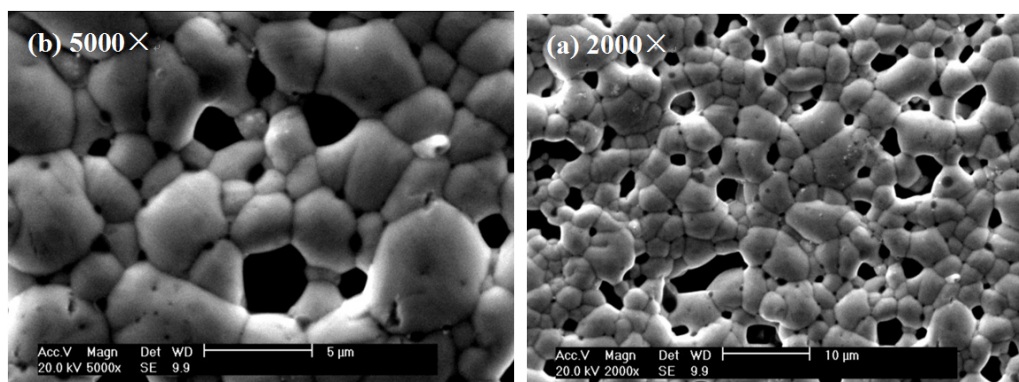


图 10 烧结保温时间为 7min 时的 SEM 图

Fig. 10 SEM micrographs of sintering time at 7min

3 结论

银浆的烧结工艺对其导电性能有着重要影响, 合适的烧结温度和保温时间有利于形成致密均匀和方阻较低的导电银膜^[12]。在本文中, 随着烧结温度的升高和保温时间的延长, 烧结膜的方阻呈先减小后增大的趋势, 烧结膜的附着力先增大后减小; 烧结温度为 640℃时, 银膜性能较优, 银膜附着力为 9 N, 银膜方阻为 20 mΩ/□; 保温时间为 7 min 时, 银膜性能较优, 银膜附着力为 9.6 N, 银膜方阻为 17.2 mΩ/□。

参考文献:

- [1] 付明, 陈栋. 汽车后挡风玻璃银加热线的耐酸性研究[J]. 材料导报, 2010, 24: 113-115.
- [2] 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.
- [3] 陈栋. 汽车后挡风玻璃加热线银浆研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2010.
- [4] 韦群燕, 俞守耕. 银膜在玻璃基体上烧结过程的微观结构分析[J]. 贵金属, 2001, 22(2): 5-8.

- [5] 白铁城, 王培英, 戴道文, 等. 钨系厚膜材料中玻璃相对高温稳定性的影响[J]. 华中理工大学学报, 1999, 27(5): 106-108.
- [6] Kim J M, Kim Y K. Thin crystalline silicon solar cell bonded to sintered substrate with aluminum paste[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005, 86(4): 577-584.
- [7] Bell Nelson B, Di Antonio, Dimos Duane B. Development of conductivity in low onversion temperature silver pastes via addition of nanoparticles[J]. Journal of Materials Research, 2002, 17(9): 2423-2432.
- [8] 韦群燕, 俞守耕. 银膜在玻璃基体上烧结过程的微观结构分析[J]. 贵金属, 2001, 22(2): 6-8.
- [9] 陈章其. 钨系厚膜电阻器阻值受烧结温度影响的机理探讨[J]. 电子器件, 1995, 18(4): 239-248.
- [10] Hilau M M, Srdhaean S. Effect of glass frit chemistry on the physical and electrical properties of thick-film Ag contacts for silicon solar cells [J]. Electron Mater, 2006, 35: 2041-2047.
- [11] 王旭东, 樊自拴, 孙冬柏, 等. 玻璃粘结剂对陶瓷电容器镍电极性能的影响[J]. 材料工程, 2005(11): 3-5.
- [12] 甘卫平, 潘巧赞, 周建. 有机载体及烧结工艺对银浆料导电性能的影响[J]. 矿冶工程, 2014(2): 118-121.