

中温快烧银浆表面亮度的影响因素

张志旭¹, 李宏杰^{2*}, 曲海霞², 冀亮君², 席建全²

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

摘 要: 银层不亮是中低温烧结银浆经常出现的问题。研究了乙基纤维素、玻璃、添加剂及银粉对烧结银层发红的影响。结果表明, 乙基纤维素的灰分和玻璃中的重金属氧化物是导致烧结银层发红的重要原因。优化配方使用混合银粉, 加入复合添加剂和氧化剂, 选用合适的玻璃粉, 所得银浆料快速烧结, 银层表面白色光亮、致密, 其粘度、印刷性能、方阻、附着力等各项指标符合要求。

关键词: 金属材料; 银浆; 性能; 中温快烧; 乙基纤维素; 玻璃; 银粉; 添加剂

中图分类号: TM241, TG146.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)01-0022-05

Influencing Factors on Surface Brightness of Medium Temperature Rapid Sintering Silver Paste

ZHANG Zhixu¹, LI Hongjie^{2*}, QU Haixia², JI Liangjun², XI Jianquan²

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

Abstract: Getting dim of the silver layer is a common problem for the medium and lower temperature rapid sintering silver paste. The effect of the ethocel, glass, additives and silver powder on the brightness of the silver layer was investigated. The ethocel ash and the heavy metal oxides are proved to be an important reason for the red silver. The brightness, colour and density of the silver paste can be improved by using mixed silver powders, adding a compound additive and an oxide, selecting a suitable glass powder along with sintering rapidly. The silver layer so obtained is white and bright in colour and compact. More importantly, the viscosity, printability, sheet resistivity, adhesion all meet the requirements.

Key words: metal materials; silver paste; performance; medium temperature rapid sintering; ethocel; glass; silver powder; additive agent

中温银浆主要用于云母电容器^[1]、压敏电阻^[2]、热敏电阻^[3]及烧结温度不能高于 600℃ 的场合, 如果银浆的烧结温度高于 600℃, 器件自身的性能就要下降或材料就要分解。中温银浆的发展趋势^[4]是玻璃不含 ROHS 限制的铅、镉及六价铬元素, 烧结范围宽(500~600℃), 所得银层致密无空洞、方阻小, 颜色光亮。

李代颖等^[2]研究了 4 种形貌和粒度不同的银粉对压敏电阻通流能力的影响, 玻璃采用铍硼硅铝玻璃, 在 540℃ 烧结, 发现银粉的比表面积大小对银电极的烧结致密程度有较大影响。采用高比表面积

(8.61 m²/g)的超细银粉制成的银浆在 540℃ 条件下烧结后银膜致密平整, 银电极机械性能良好, 在进行通流测试时电流达 6300 A 以上时电极仍未受损。赵玲等^[3]研究了银粉粒度对银层表面质量的影响, 利用在银粉中加入还原性金属, 玻璃采用硼硅酸铅玻璃, 制备了烧结温度在 525℃, 烧结周期 30 min, 峰值保温温度 5~8 min 的欧姆接触银浆, 各方面性能达到了 PTCR 的要求。

在中温快烧银浆使用过程中, 经常发现烧结后的银层发红而非白色光亮。本文在研制烧结峰值为 550℃, 烧结周期为 10 min 的中温快烧银浆的过程

收稿日期: 2016-05-23

第一作者: 张志旭, 男, 工程师, 研究方向: 电子元件生产技术管理。E-mail: zzhixu@126.com

*通讯作者: 李宏杰, 男, 正高级工程师, 研究方向: 电子材料的研制与生产工艺。E-mail: hongjie.li2007@163.com

中,分析了银层发红的原因,通过调整粘合剂、玻璃、添加剂、溶剂、银粉等的配方,制备出性能符合要求的银层不发红的银浆。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

实验所用乙基纤维素、银粉、添加剂均为购自不同厂家的市售原料,玻璃粉为自制。

三辊研磨机(上海第一化工机械厂 S150 型)用于银浆制备;烧结炉(洛阳新奇电炉厂 KSJ-1400 型)用于银浆烧结;数显粘度计(上海天平仪器厂 NDJ-8SN 型)用于测定粘度;刮板细度计(天津金孚伦厂 QXD-50 型)测定浆料细度(0~50 μm);低阻计(常州同惠仪器厂 TH2512 型)测定银层电阻;拉力机(苏州凯特仪器设备有限公司 K-LS200 型)测定焊点拉力;显微镜(上海光学仪器六厂 XSP-36XL 型)用于银层表面观察。

1.2 银浆制备

1.2.1 条件试验

1) 粘合剂:各取对不同厂家、不同规格的乙基纤维素约 0.1 g,放在 96%氧化铝陶瓷基片上,在 550℃烧结炉中,烧结 10 min,观察瓷片表面灰粉残留情况。将灰分少的乙基纤维素,配制成需要浓度的松油醇混合液,在水浴中加热,溶解,呈透明溶液,作为有机载体,供制备银浆使用。

2) 银粉:对不同厂家生产的银粉,进行配比,制备银浆,烧结,用肉眼观察银层颜色。

3) 玻璃粉:选择不同玻化温度的玻璃,制备银浆,烧结,目视观察银层外观和颜色。

4) 选择不同的添加剂,制备银浆,烧结,目视观察银层外观和颜色。

1.2.2 浆料制备和烧结

1) 制备:在上述试验基础上,选择最佳粘合剂、银粉配比、玻璃及添加剂,用三辊研磨机研磨 1 h,制备银浆,测试浆料性能。

2) 烧结:将上述制备的银浆样品,用 200 目尼龙丝网印刷在云母片上,印刷图案是 10×20 mm,在 170℃干燥 1~3 min 后,进炉子烧结。烧结峰值温度是 550℃,周期 10 min。

1.3 测试

1.3.1 银浆性能测试

1) 粘度:用数显粘度计测定粘度,使用 4 号转子,转速 12 r/min。

2) 印刷性能:用 200 目尼龙丝网。

3) 细度:用 0~50 μm 刮板细度计测浆料细度。

1.3.2 银层性能测定

1) 方阻:制备条形图案的尼龙丝网,在 70×15 mm 的 96 瓷片上印制银浆,在 550℃烧结温度,烧结周期为 10 min,冷却到室温,用低阻计测定阻值,测量出线条的长度,阻值除以长度,即得方阻。

2) 附着力:在 96 瓷片上印刷 2×2 mm 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:焊接时,肉眼观察银层是否易焊接。

4) 银层致密性:用 80 倍显微镜观察银层表面,观察是否有空隙。

2 结果与讨论

2.1 乙基纤维素对颜色及灰分的影响

不同厂家、不同规格的乙基纤维素中温快烧后颜色与灰分如表 1 所列。

表 1 不同乙基纤维素中温快烧后的颜色与灰分

Tab.1 Colour and ash of different fast sintered ethyl celluloses

指标	乙基纤维素型号			
	A 厂 EN70 型	A 厂 EK250 型	B 厂 M70 型	C 厂 EC200 型
瓷片 颜色	发红	发红	红色(比 EN70 浅)	白色
灰分	无	黑色灰分	无	无

由表 1 可以看出,不同厂家生产的乙基纤维素快烧后,颜色及灰分是不一样的。笔者认为,这是每个厂家的原材料及合成工艺的不同,导致产品的含量,杂质量的多少不同造成的。在厂家 A 生产的 2 种不同粘度的乙基纤维素中,分子量小的 EN70 没有灰分,分子量大的 EK250 有残留灰分,这说明分子链的长短,影响高温下的分解是否完全。在快速烧结工艺中,乙基纤维素的选择是至关重要的。

根据表 1 试验结果,选择烧结后瓷片为白色且无灰分的 EC200 作银浆的粘合剂。乙基纤维素粘度及用量对银浆的流变性能有重要影响^[5-6]。为此试验了不同浓度 EC200 的松油醇溶液对银层颜色的影响(玻璃粉的玻化温度为 450℃),结果如表 2 所列。

由表 2 可看出,乙基纤维素的含量越高,银层越红。这说明,乙基纤维素的用量越大,越不容易

表 2 EC200 的含量对银层颜色的影响

Tab.2 The effect of EC200 content on the silver film colour

ω	3%	4%	5%	6%
颜色	白色	微红	较红	红

分解完全，残留量越大；用量越小，颜色效果越好。但在实际应用中，为了获得合适的粘度及流变性能，乙基纤维素的用量不能太低，最终确定使用 4%含量的 EC200 载体溶液。

2.2 银粉的型号规格对颜色的影响

银粉对颜色影响不大，只要选择的银粉能烧结形成致密的银层，即可获得白色光亮的银层。但银粉的粒度、形貌不同，达到相同粘度，需要的载体量就不同，烧结后的颜色也就不一样。

本文选用的 2 种银粉，一种为球形(S-Ag)，另一种为不定形(A-Ag)。其形貌分别如图 1、2 所示。

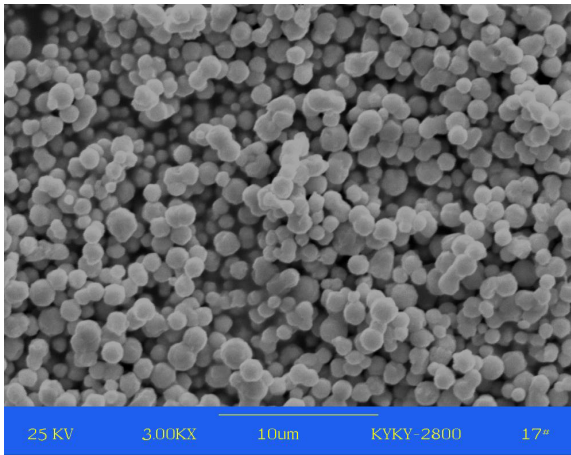


图 1 球状银粉(S-Ag)
Fig.1 Spherical silver powder (S-Ag)

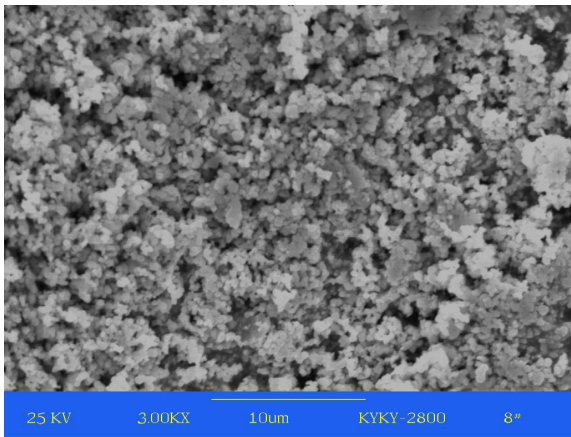


图 2 无定形银粉(A-Ag)
Fig.2 Amorphous silver powder (A-Ag)

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 3 所示。

表 3 不同质量配比的银粉制备的银浆性能

Tab.3 The properties of silver paste prepared by different ratios of silver powder

银浆性能	银粉配比(S-Ag : A-Ag)			
	100:0	70:30	30:70	0:100
粘度性状	低	适中	偏大，静置 1 d 为果冻状	大，研磨出即为果冻状
印刷性能	不适	适合	不适	不适
银层颜色	微红	微红	微红	微红

由表 3 可看出，无定形银粉比例越大，粘度越大，甚至呈果冻状。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^[7-8]，但对颜色影响不大。这是因为，颜色主要是用乙基纤维素的用量决定的。综合考虑，确定使用 70%球形银粉+30%无定形银粉，可以降低乙基纤维素用量，达到减轻银层红色的目的。

2.3 玻璃的玻化温度对银层颜色的影响

本文选择了 3 种不同玻化温度(T_g)的玻璃粉，采用相同条件制备银浆，印刷烧结后用 80 倍显微镜观察银层致密性，结果如表 4 所列。

表 4 不同玻化温度玻璃粉制备的银层特征

Tab.4 The characters of silver film prepared by glass powders with different transition temperature

T_g	400℃	450℃	500℃
银层颜色	红	较红	微红
银层致密性	最致密	致密	有空洞

由表 4 可产出，玻璃粉的玻化温度越低，银层越致密，颜色也越红。在同样的烧结工艺下，玻璃玻化温度越低，越容易流平，填充银粉之间的空隙，银层越致密。同时，玻化温度低的玻璃粉，在乙基纤维素还没排净的时候就已玻化，抑制了乙基纤维素的分解和排除，故玻璃粉的玻化温度越低，乙基纤维素的残留量越大，银层最红。玻璃的玻化温度在 500℃，银层颜色最浅，乙基纤维素的残留最少，但由于烧结周期较短，玻璃来不及流平，填充空隙，所以银层的致密性较差，在显微镜可以看到黑色的空洞。综合考虑，选用玻化温度为 450℃的玻璃粉。

2.4 添加剂对银层颜色的影响

按上述试验结果，采用 4%的 EC200 作为粘合剂，银粉为 70%球状银粉+30%无定形银粉，玻化温度为 450℃的玻璃粉作为粘接剂，考察 SnO₂-TiO₂-Sb₂O₃ 复合添加剂用量对银层颜色的影响。结果表明，当添加剂用量在 0.1%时，银层带有很浅的红色，当用量在 0.2%时，银层即为白色光亮。

笔者认为，银层的颜色是乙基纤维素的残留和玻璃中的重金属还原双重作用的结果。在 350℃开始直到烧结温度的峰值之间，乙基纤维素分解成水和碳，水分挥发，碳燃烧成 CO₂ 排出。在碳变成气体时，需要吸收氧，造成氧气不足，玻璃中的重金属铅、铋的氧化物被还原成金属铅、铋^[9]。温度在 500℃以上时，金属原子再度被氧化。由于烧结周期短，金属来不及氧化，玻璃中残留铅、铋金属原子，导致银层发红。引入的添加剂在烧结条件下具有氧化性，促进乙基纤维素的分解，抑制铅、铋氧化物的还原^[10]，使银层为白色。

2.5 氧化物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^[11]。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^[12]。银浆中常见的氧化物添加剂是 Bi₂O₃、CuO 和 Cu₂O 等。本文采用 Bi₂O₃、CuO 混合添加的方式，考察了不同氧化物和玻璃含量对附着力的影响，结果如表 5 所示。

表 5 不同氧化物和玻璃比对银层附着力的影响

Tab.5 The oxide and glass matching effects on the silver layer adhesion

氧化物/%	玻璃/%	附着力/N
1	0	≤5
1	2	≥40
0	2	≤15

表 5 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。本工艺中氧化物的熔点均高于 550℃，无法与基体元素发生化学反应。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，熔融的氧化物与基体发生化学反应，导致附着力明显提高。

2.6 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 4%的 EC200 溶液作粘合剂，折合加入 EC200 溶液占总组成的 41%；70%球状银粉+30%无定形银粉占总量的 55%；粘结剂玻璃粉(T_g=450℃)作为粘接剂，占总量的 2.8%；0.2%的复合添加剂，1%的氧化物。制备所得银含量为 55%的银浆及烧结所得银层的性能列于表 6。

表 6 优化配方所制备银浆的性能

Tab.6 The properties of the silver paste prepared by optimized

指标名称	合格值	测定值
粘度(25℃, 12 r/min)/cps	20000±2000	21500
印刷性能	良好	良好
附着力(2×2 mm 焊点)/N	≥40	40~80
方阻/(mΩ/□)	≤10	9.8
银层厚度/μm	3~6	3~5
银层颜色	白色光亮	白色光亮

由表 6 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 550℃的链式炉快速烧结后所得银层致密，颜色为白色光亮。产品符合客户要求并已批量供货。

3 结论

1) 乙基纤维素的灰分是导致银层发红的主要原因。不同厂家、不同规格的乙基纤维素灰分不同，会导致的发红程度有差异；同一系列乙基纤维素，分子量越大，灰分越多；同一乙基纤维素，用量越大，灰分越多，银层越红。

2) 将不同形貌和颗粒分布的银粉混合使用，可降低乙基纤维素的用量，易制得银层光亮的银浆。

3) 玻璃的玻化温度对银层的颜色有明显的影 响。玻璃的玻化温度越低，银层越容易发红，反之，就光亮。

4) 微量 SnO₂-TiO₂-Sb₂O₃ 复合添加剂可以降低玻璃中重金属导致的变色；少量氧化物添加剂与玻

璃粉共同作用, 可以提高银层的附着力。

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, 经中温快速烧结得到致密的白色银层, 满足供货要求。

参考文献:

- [1] 李世普. 特种陶瓷工艺学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1990.
- LI S P. Special ceramics technology[M]. Wuhan: Wuhan industrial college press, 1990.
- [2] 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.
- LI D Y, ZHANG H L, CHENG G, et al. Effect of the surface properties of silver powder on the surge energy absorption capability of ZnO vibrator[J]. Marine electric & electronic technology, 2015, 35(4): 35-41.
- [3] 赵玲, 谭富彬, 刘林, 等. PTC 热敏电阻用的欧姆接触银浆[J]. 贵金属, 1998, 19(1): 9-13.
- ZHAO L, TAN F B, LIU L, et al. Ohmic contact silver paste applied to PTC thermistors[J]. Precious metals, 1998, 19(1): 9-13.
- [4] 陈群星. 复合玻璃粉在 ZnO 压敏电阻用银浆料中的作用[J]. 电子元件与材料, 2006, 26(3): 46-47.
- CHEN Q X. Action of composite glass powder in silver pastes for ZnO varistor[J]. Electronic components and materials, 2006, 26(3): 46-47.
- [5] 彭娟, 邓建国, 黄奕刚. 乙基纤维素对硅基太阳能电池正面电极银浆性能的影响[J]. 太阳能学报, 2014(11): 2083-2086.
- PENG J, DENG J G, HUANG Y G. Influence of ethyl cellulose on properties of front contact paste of silicon solar cells[J]. Acta energiae solaris sinica, 2014(11): 2083-2086.
- [6] 郑建华, 张亚萍, 花巍, 等. 银浆流变性能对硅太阳能电池电性能的影响[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2009, 35(3): 396-399.
- ZHENG J H, ZHANG Y P, HUA W, et al. Effect of rheological property of silver conductive paste on electrical property of Si solar cells[J]. Journal of East China university of science and technology (Natural science edition), 2009, 35(3): 396-399.
- [7] 刘发, 刘卓峰, 张为军, 等. 银粉含量及几何特征对银浆流变性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2015, 32(8): 65-68.
- LIU F, LIU Z F, ZHANG W J, et al. Influence of Ag content and geometrical characteristic on rheological properties of silver paste[J]. Electronic components and materials, 2015, 32(8): 65-68.
- [8] 堵永国, 余翠娟, 王震. 导电银浆的丝网印刷适性与流变学[J]. 贵金属, 2016, 37(2): 82-90.
- DU Y G, YU C J, WANG Z. Screen printing suitability and rheology of conductive silver paste[J]. Precious metals, 2016, 37(2): 82-90.
- [9] 虎轩东. 厚膜微电子技术[M]. 成都: 电子元件与材料编辑部, 1989.
- HU X D. Thick film microelectronics technology[M]. Chengdu: Electronic components and materials edition, 1989.
- [10] 李耀霖. 厚膜电子元件[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1991.
- LI Y L. Thick film electronic components[M]. Guangzhou: Huanan science and engineering college press, 1991.
- [11] 吕乃康, 樊百昌. 厚膜混合集成电路[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1990.
- LV N K, FAN B C. Thick film hybrid integrated circuit[M]. Xi'an: Xi'an jiaotong college press, 1990.
- [12] 张玉红, 严彪. 银粉浆料的研究进展及发展趋势[J]. 金属功能材料, 2012, 19(5): 36-40.
- ZHANG Y H, YAN B. Recent progress and development trends of silver slurry[J]. Metallic functional materials, 2012, 19(5): 36-40.