

银粉对压敏电阻浆料性能的影响

董宁利, 哈敏, 王丹

(宁夏中色新材料有限公司 宁夏特种材料重点实验室, 宁夏 石嘴山 753000)

摘要: 采用不同还原条件制备了两种微晶银粉, 测试了银粉的烧损、颗粒尺寸、比表面积、松装密度和振实密度, 结果表明两种银粉的物理性能相近, 用其分别制备了压敏电阻浆料, 并测试分析了浆料触变指数、浆料层印刷质量及烧结后形貌、电阻、附着力以及银粉的晶粒尺寸。结果表明: 银粉的振实密度对浆料粘度影响较大, 振实密度高则浆料粘度低, 反之则高; 银粉的粒度分布影响浆料触变指数, 粉末颗粒小且不均匀时, 则浆料触变指数高, 反之则低; 银粉的结晶度和晶粒尺寸对浆料的烧结性能有较大的影响, 在相近的粒度分布范围内, 高结晶度、大晶粒尺寸的银粉制备的浆料烧结后形成的晶界比较好, 浆料层更致密, 电阻更低, 附着力好。

关键词: 压敏电阻浆料; 银粉; 触变性能; 结晶度; 晶粒尺寸

中图分类号: TG146.3⁺2; TB383.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)06-0496-05

Effect of Silver Powder on Properties of Varistor Paste

DONG Ningli, HA Min, WANG Dan

(Ningxia Special Material Key Laboratory, CNMC Ningxia New Material Co., Ltd., Shizuishan 753000, China)

Abstract: Two kinds of microcrystalline silver powders were prepared under different reduction conditions, and the burning loss, particle size, specific surface area, bulk density and tap density of silver powders were tested. The results showed that the physical properties of the two kinds of silver powders are similar. The two kinds of silver powder were applied to concoct varistor paste. The thixotropy index, printing quality, morphology, resistance, adhesion of paste layers, and grain size of silver powders were tested and analyzed. The experimental results showed that the tap density of silver powders has a great influence on the slurry viscosity, high tap density results in low slurry viscosity and vice versa. The particle size distribution of silver powder has a great influence on the slurry thixotropy, if the particle size is small and nonuniform, the thixotropy index is high and vice versa. The crystallinity and grain size of silver powder have great influence on the sintering performance of the slurry. In the similar size distribution range, the grain boundary formed by powders with high crystallinity and larger grain size is better, the sintering is more compact, the paste layer's resistance is lower, the adhesion is better. Powder with high crystallinity and larger grain size is more suitable for preparing varistor paste.

Key words: varistor paste; silver powder; thixotropy; crystallinity; grain size

1 前言

银粉材料作为银材料的一个分支, 被广泛应用于电子工业中, 主要用于制备电极浆料, 比如硅太阳能电池正面电极浆料^[1-5]、硅太阳能电池背面电极浆料^[6]、压敏银浆^[7,8]、低温厚膜、薄膜电路银浆^[9]。银粉作为电子浆料的重要组成部分, 主要作用是导电, 为了更好地使用银粉制备出性能优良的浆料, 近些年来众多科研人员都在研究银粉对浆料性能的影响, 比如刘发等研究了银粉含量及形

貌特征对银浆流变性能的影响^[10], 滕媛等研究了银粉形貌及粒径对银浆性能的影响^[11], 李代颖等研究了银粉的表面形态对 ZnO 压敏电阻片通流能力的影响^[12]。

本文将采用不同工艺制备的两种物理性能相近的微晶银粉用于制备压敏电阻浆料, 通过流变仪测试浆料触变指数、光学显微镜表征印刷后浆料层印刷质量, 用 SEM 表征银粉及浆料层烧结后微观形貌, 采用四探针测试仪测试浆料层方阻、拉力计测试浆料层与基材的附着力, 用 XRD 谱计算银粉的晶粒尺寸, 对比分析了两种银粉对压敏电阻浆料性能的影响。

2 实验

2.1 实验材料

银粉: 使用液相还原的方法, 通过控制工艺参数得

收稿日期: 2019-08-09 修回日期: 2019-11-09

第一作者: 董宁利, 男, 1977 年生, 工程师,

Email: 947521343@qq.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201908020

到两种物理性能相近的银粉样品 1#和 2#; 树脂: 乙基纤维素(EC)、羟乙基纤维素(HEC); 溶剂: 松油醇(简写为 Ra)、二乙二醇丁醚(简写为 Rb); 无机粘结剂: 以 B 和 Bi 为主体的软化点为 430 ℃ 的结晶型无铅玻璃粉(简写为 BL); 助剂(简写为 AD): 高分子质量润湿分散剂 BYK-163; 氧化锌片: 采用隆科电子公司生产的氧化锌基片, 直径为 10 mm; CP 线: 直径为 0.5 mm 的镀锡铜包铜线。

2.2 浆料及电极制备

按照表 1 的银浆配方, 先称取 EC 和 HEC 树脂加入到烧杯中, 然后称取溶剂松油醇和二乙二醇丁醚加入到烧杯中, 并将其在烘箱中加热到 50~60 ℃, 搅拌使树脂溶解, 再在烧杯中加入无机粘结剂、助剂、银粉, 搅拌均匀后使用三辊研磨机对混合物进行分散, 当浆料细度小于 10 μm 后, 收集得到浆料样品。按照此方法用 1#银粉和 2#银粉分别制备得到浆料样品 A₁、A₂、A₃ 和 B₁、B₂、B₃。

使用自动丝网印刷机, 将浆料样品分别印刷在氧化锌基片上, 将基片在 250 ℃ 下烘烤 3 min 使银浆干燥, 随后在 550 ℃ 烘烤 10 min 使银浆与基片烧结在一起, 得到电极。

表 1 银浆配方

Table 1 The constitutions of silver pastes

Paste	Mass of components/g						
	Silver powder*	EC	HEC	Ra	Rb	BL	AD
A ₁	80	2	0.5	6	9	2	0.5
A ₂	80	1.25	1.25	6	6	2	0.5
A ₃	80	0.5	2	6	9	2	0.5
B ₁	80	2	0.5	6	9	2	0.5
B ₂	80	1.25	1.25	6	9	2	0.5
B ₃	80	0.5	2	6	9	2	0.5

Note: * means that A₁~A₃ pastes used 1# silver powder, B₁~B₃ pastes used 2# silver powder

2.3 表征测试

2.3.1 银粉表征测试

采用 AL204-IC 电子天平和 SX2-24-12 型马弗炉进行烧损测试; 采用 3H-2000A 型全自动氮吸附比表面仪测试比表面积; 采用 2000E 型激光粒度分布仪表征颗粒尺寸; 采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪分析粉末晶粒尺寸; 采用 BT-303 振实密度仪测试振实密度; 采用 HYL-101 型斯科特松装密度计测试松装密度; 采用 EVO-MA10/LS10 型扫描电镜表征微观形貌。

2.3.2 银浆表征测试

采用 HB 型旋转粘度计测试银浆粘度(使用 7# 转子,

转速 50 r/min), 采用 P-TS 型流变测试仪表征浆料触变指数; 采用 HF-500 型拉力测试仪表征浆料层烧结后与基材的附着力; 采用 RTS-9 型双电测四探针测试仪表征浆料层方阻; 采用 EVO-MA10/LS10 型扫描电镜表征烧结后浆料层微观形貌; 采用光学显微成像系统表征烘烤后浆料层表面形貌。

3 结果与讨论

3.1 银粉对浆料性能的影响

3.1.1 银粉对浆料粘度的影响

所制浆料的粘度、触变指数、浆料层烧结后方阻和浆料层烧结后与基材的附着力测试结果列于表 2, 相同配方条件下, 用 1#银粉调制的浆料粘度相对较高, 分别为 179, 135, 85 Pa·s, 而用 2#银粉调制的浆料粘度较低, 分别为 93.4, 75, 55 Pa·s。所制 6 种浆料粘度变化有两方面原因: 首先, 粘度与树脂的固有粘度关系很大, 乙基纤维素(相对分子质量为 22 000)固有粘度比较大, 而羟乙基纤维素(相对分子质量为 4000)固有粘度比较小, 随着乙基纤维素含量的降低, 所制浆料粘度变低。其次, 浆料粘度与银粉也有很大关系。在表 3 银粉的物理性能数据中, 1#银粉的振实密度比较低, 为 2.93 g/cm³, 而 2#银粉振实密度比较高, 为 4 g/cm³, 同时从图 1 可以看出, 两种银粉一次颗粒直径相近, 而 1#银粉结构比较松散, 2#银粉颗粒相对较紧密。当银粉松散时, 银粉颗粒之间空隙较大, 能够吸附更多的溶剂, 反之则吸附的溶剂少, 所以造成了在相同配比下浆料粘度发生变化, 即用振实密度高的银粉调制的浆料粘度小(B₁~B₃), 用振实密度低的银粉调制的浆料粘度大(A₁~A₃)。

表 2 银浆样品的物理性能

Table 2 Physical properties of silver paste

Sample	Viscosity/(Pa·s)	Thixotropic index	Sheet resistivity/(mΩ/□)	Adhesion /kg
A ₁	179	5.28	6.3	1.6
A ₂	135	5.32	6.25	1.7
A ₃	85	5.35	6.23	1.6
B ₁	93.4	6.23	12.8	0.5
B ₂	75	6.26	12.6	0.6
B ₃	55	6.30	12.5	0.6

表 3 银粉样品的物理性能

Table 3 Physical properties of silver powder

Sample	Burning loss rate/%	Average particle size/μm	Specific surface area/(m ² /g)	Bulk density/(g/cm ³)	Tap density/(g/cm ³)
1#	2.05	0.805	8	2	2.93
2#	2.26	0.736	7.8	2.09	4

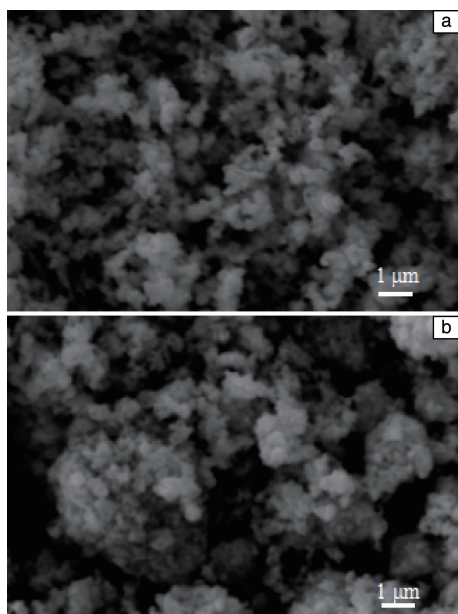


图 1 1#(a) 和 2#(b) 银粉的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of 1# (a) and 2# (b) silver powder

3.1.2 银粉对浆料触变性的影响

对于非牛顿流体^[13, 14], 当剪切力变大时流体粘度变低, 通常称为“剪切变稀”, 这种现象被称为流体的触变性。可以用触变指数表征触变性, 触变指数大, 则流体粘度变化随剪切力变化大, 反之则小。从表 2 可看出, 用 1# 银粉调制的浆料触变指数相对用 2# 银粉调制的浆料的触变指数低, 这是由银粉的粒径及颗粒均匀性不同引起的, 1# 银粉颗粒尺寸偏大, 其平均颗粒尺寸为 $0.805\ \mu\text{m}$, 且颗粒较均匀; 2# 银粉的颗粒尺寸偏小, 其平均颗粒尺寸为 $0.736\ \mu\text{m}$, 且银粉颗粒不太均匀。颗粒较大且粒度比较均匀, 浆料触变指数较小; 反之则浆料触变指数较大。

3.1.3 银粉对浆料印刷质量的影响

浆料的印刷质量对形成电极的性能影响较大, 印刷的浆料层平整密实则制备的电极性能就好。为了得到较好的电性能, 需要印制的浆料层有很好的质量。在实际的印刷过程中, 用 1# 银粉制备的浆料印刷出的浆料层非常平整(图 2a), 而用 2# 银粉调制的浆料印刷出的浆料层不太平整, 有明显的网痕印(图 2b), 这主要是受浆料的触变指数影响, 触变指数反映流体在剪切力的作用下结构被破坏后恢复原有结构的能力的好坏。浆料印刷过程包括 3 个步骤, 即转移、印刷、成膜, 在转移和印刷的过程中, 浆料受到外力的作用, 浆料被拉伸, 内部结构遭到破坏, 当浆料离开网版转印到氧化锌基片上后, 所受外力消失, 浆料开始恢复初始状态。当触变指数小时, 浆料粘度随剪切力变化小, 当剪切力消失时, 浆料的粘度增加不多, 浆料层很快流平, 外在表现为形成的浆料

层很平整; 而浆料触变指数大时, 浆料粘度随剪切力变化大, 当剪切力消失时, 浆料粘度一下变得很大, 造成浆料层流平慢, 外在表现为浆料层有很明显的网痕印。用 1# 银粉调制的浆料的触变指数在 5.3 左右, 而用 2# 银粉调制的浆料的触变指数在 6.3 左右, 用 2# 银粉调制的浆料在剪切力的作用下结构被破坏后, 恢复原有结构的能力相对弱一些, 浆料在离开网版转印到基材上时不能及时地恢复, 所以印刷后的浆料层存在较明显的网痕印, 形成的浆料层的质量要差一些。

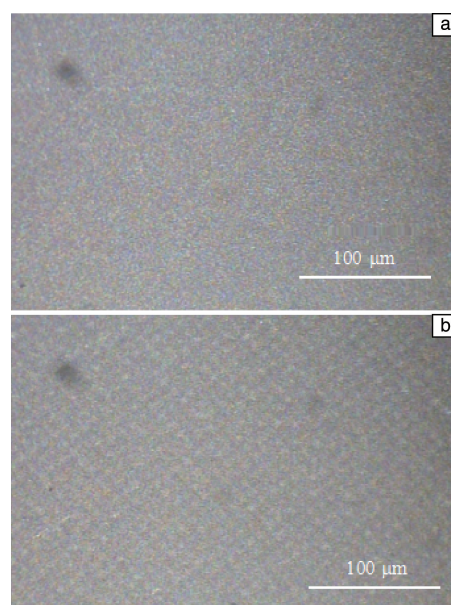


图 2 氧化锌基片上的浆料层烘干后的光学照片: (a) 1# 银粉制备的浆料的印刷效果, (b) 2# 银粉制备的浆料的印刷效果

Fig. 2 Metallographs of silver paste on zinc oxide substrate after drying: (a) slurry with 1# powder, (b) slurry with 2# powder

3.2 银粉对浆料层导电性能的影响

基材表面的浆料层是电极引出层, 在压敏电阻工作时会有很大的电流通过。浆料层电阻越低, 形成的电极导电性越好, 所以要求形成的浆料层有较低的电阻。从表 2 得知, 用 1# 银粉调制的浆料电阻较低, 在 $6.3\ \text{m}\Omega/\square$ 附近, 用 2# 银粉调制的浆料电阻较大, 在 $12.6\ \text{m}\Omega/\square$ 附近。为了探究差异产生的原因, 对采用 A₁ 和 B₁ 浆料制备的浆料层进行 SEM 分析, 显微组织如图 3 所示。

在烧结过程中, 当达到一定温度后只在银粉颗粒表面产生“润湿”, 通过“润湿”银粉颗粒烧结在一起, 而整个颗粒不塌陷, 这是比较理想的烧结过程。从图 3 的浆料层表面和断面的 SEM 照片可以看出, 浆料 A₁ 在烧结后, 银粉颗粒之间形成良好的银晶界, 而且晶界比较密实连续、缺陷少; 而浆料 B₁ 的浆料层虽然银粉颗粒之间能形成比较好的晶界, 但是形成的电极层缺陷比较多。

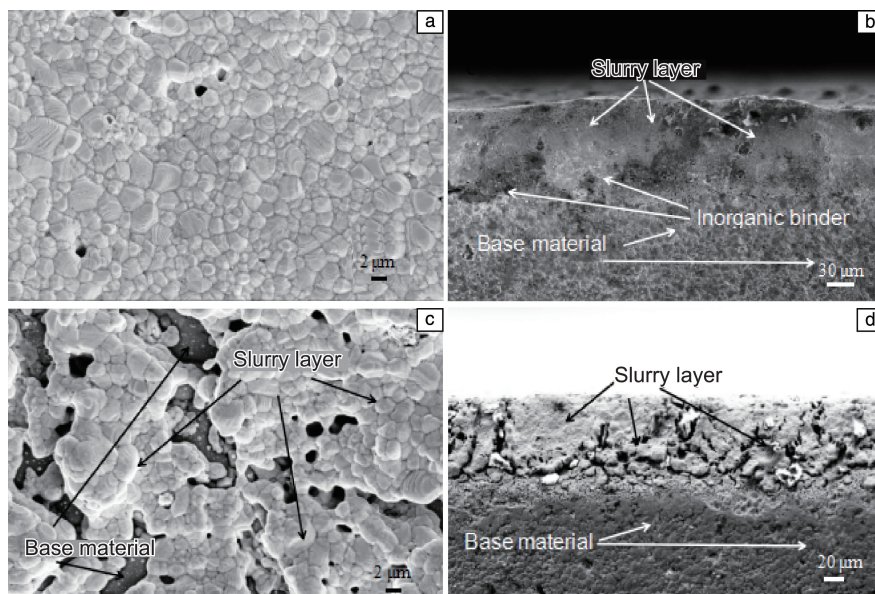


图3 烧结后氧化锌基材上浆料层的 SEM 照片：(a, b) A₁ 浆料制备的浆料层表面和截面 SEM 照片，(c, d) B₁ 浆料制备的浆料层表面和截面 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of silver paste layer on zinc oxide substrates after sintering: (a, b) surface and cross section of A₁ silver paste layer, (c, d) surface and cross section of B₁ silver paste layer

所以，浆料 A₁ 制备的浆料层烧结后电阻就低，浆料 B₁ 制备的浆料层烧结后电阻比较高。导致这种结果的原因，笔者认为与银粉本身的微观结构有关。

对 1#、2#银粉进行 XRD 分析(结果如图 4)，利用 JADE5.0 软件并根据 Scherrer 公式^[15,16] 计算晶粒尺寸，结果列于表 4 中。在 XRD 图谱中，1#银粉的衍射峰的半高宽(FWHM)比较小，而 2#银粉的衍射峰的半高宽比较大，说明 1#银粉比 2#银粉结晶度高；1#银粉的晶粒尺寸为 21.21~28.00 nm，2#银粉的晶粒尺寸在 17.21~22.96 nm，1#银粉的晶粒尺寸要大一些。综合来看，高结晶度和大的晶粒尺寸更容易实现烧结过程中只在粉的表面产生“润湿”而颗粒不融化，从而实现了最佳烧结，

最终表现为浆料层平整致密和电阻低^[17]。

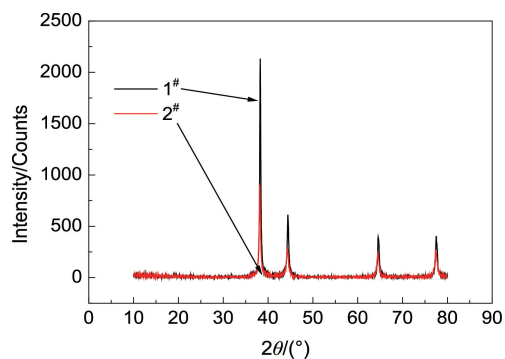


图4 银粉样品的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of silver powder

表 4 对银粉样品的 XRD 图谱的相关计算结果
Table 4 Analysis result of XRD patterns of silver powder

Sample	(hkl)	$2\theta/(\circ)$	d_{hkl}/nm	FWHM/ (\circ)	Grain size/nm	Lattice distortion/ $(\Delta d/d)$
1#	(111)	38.258	0.235 06	0.297	28.00	0.02
	(200)	44.411	0.203 81	0.400	21.21	0.02
	(220)	64.568	0.144 22	0.401	23.17	0.12
	(311)	77.502	0.123 06	0.445	22.64	0.19
2#	(111)	38.168	0.235 59	0.362	22.96	0.02
	(200)	44.32	0.204 21	0.493	17.21	0.02
	(220)	64.508	0.144 33	0.460	20.19	0.13
	(311)	77.381	0.123 22	0.546	18.43	0.21

3.3 银粉对浆料层与基材附着力的影响

浆料层烧结后与基材的附着力是反映浆料层与基材结合强度的参数,无机粘结剂高温熔融后一方面将基材适当腐蚀,另一方面在冷却过程中渗透到浆料层的固体颗粒空隙中,从而实现了浆料层与基材的结合。对于压敏电阻用浆料,其附着力要求不小于 1.0 kg,从表 2 可以看出,用 1#银粉调制的浆料制备的浆料层,烧结后与基材的附着力在 1.6 kg 左右,满足使用要求;而用 2#银粉调制的浆料制备的浆料层,烧结后与基材的附着力在 0.5 kg 左右,不满足使用要求。这是因为在相同的烧结条件下,用 1#银粉调制的浆料 A₁ 形成了连续的浆料层,同时无机粘结剂渗透到了浆料层内部(图 3b),玻璃料与银粉接触面积比较大,其将银粉与基材紧密地连接在一起,因此浆料层与基材就有了较强的结合力;而用 2#银粉调制的浆料 B₁ 制备的浆料层有很多的孔洞,且看不到明显的无机粘结剂渗透现象(图 3d),玻璃料与银粉的接触面积小,不能很好地连接银粉与基材,所以银浆与基材的结合力就小,附着力低。

4 结 论

(1)银粉的振实密度影响浆料的粘度,振实密度低,浆料粘度大,反之则小;银粉颗粒大小影响浆料的触变指数,颗粒小,浆料触变指数大,反之则小;浆料触变指数低,印刷后浆料层致密、平整,质量好。

(2)结晶度高、晶粒尺寸大的银粉易实现较理想的烧结,形成连续致密、具有低电阻的浆料层,同时有利于通过无机粘结剂实现浆料层与基材良好的结合,取得较高的附着力。

因此,在进行浆料制备时,不但要关心银粉的宏观物理性能,还需要关注银粉微观结构,才能制备出性能良好的浆料。

参考文献 References

- [1] 据伟,马望京,彭丹,等. 贵金属[J], 2015, 36(1): 6-9.
JU W, MA W J, PENG D, *et al.* Precious Metals[J], 2015, 36(1): 6-9.
- [2] 李纪,黄惠,郭忠诚. 功能材料[J], 2013, 44(2): 206-211.
LI J, HUANG H, GUO Z H. Journal of Functional Materials[J], 2013, 44(2): 206-211.
- [3] 钟景明,王立惠,钟翔,等. 粉末冶金工业[J], 2015, 125(2): 6-12.
ZHONG J M, WANG L H, ZHONG X, *et al.* Powder Metallurgy Industry[J], 2015, 125(2): 6-12.
- [4] 黄富春,赵玲,张红斌,等. 贵金属[J], 2011, 32(4): 40-45.
HUANG F C, ZHAO L, ZHANG H B, *et al.* Precious Metals[J], 2011, 32(4): 40-45.
- [5] 施文峰,哈敏,钟翔,等. 高结晶度银粉的制备方法: CN 102441675A[P]. 2014-06-18.
- [6] SHI W F, HA M, ZHONG X, *et al.* Preparation of High Crystallinity Silver Powder: CN 102441675A[P]. 2014-06-18.
- [6] 张明,吴元庆,刘春梅,等. 人工晶体学报[J], 2017, 46(5): 850-854.
ZHANG M, WU Y Q, LIU C M, *et al.* Journal of Synthetic Crystals[J], 2017, 46(5): 850-854.
- [7] 朱庆明,王德龙,何利娜,等. 一种耐高温高湿 ZnO 压敏电阻用电极银浆及其制备方法: CN 20141080305. 8[P]. 2016-07-20.
ZHU Q M, WANG D L, HE L N, *et al.* A High Temperature and Humidity Resistant Silver Paste for ZnO Varistor and Its Preparation: CN 20141080305. 8[P]. 2016-07-20.
- [8] 李宝军. 一种环形压敏电阻用单层银浆及其制备方法: CN 2011102303414. 0[P]. 2012-01-18.
LI B J. A Single Layer Silver Paste for Ring Varistor and Its Preparation Method: CN 2011102303414. 0[P]. 2012-01-18.
- [9] 周文斌,柳嘉凯,孙健. 一种触摸屏用导电银浆料及其制备方法: CN 200410018584. 1[P]. 2005-11-30.
ZHOU W B, LIU J K, SUN J. A Conductive Silver Paste for Touch Screen and Its Manufacturing Method: CN 200410018584. 1[P]. 2005-11-30.
- [10] 刘发,刘卓峰,张为军,等. 电子元件与材料[J], 2015, 34(8): 65-68.
LIU F, LIU Z F, ZHANG W J, *et al.* Electronic Components and Materials[J], 2015, 34(8): 65-68.
- [11] 滕媛,甘国友,李文琳,等. 贵金属[J], 2016, 37(S1): 58-63.
TENG Y, GAN G Y, LI W L, *et al.* Precious Metals[J], 2016, 37(S1): 58-63.
- [12] 李代颖,张宏亮,程耿,等. 舰电技术[J], 2015, 35(4): 35-37.
LI D Y, ZHANG H L, CHENG G, *et al.* Marine Electric & Electronic Engineering[J], 2015, 35(4): 35-37.
- [13] 肖爽,堵永国,刘其城,等. 涂料工业[J], 2013, 43(5): 1-5.
XIAO S, DU Y G, LIU Q C, *et al.* Paint & Coating Industry[J], 2013, 43(5): 1-5.
- [14] 刘彩凤. 包装工程[J], 2009, 30(5): 54-59.
LIU C F. Packaging Engineering[J], 2009, 30(5): 54-59.
- [15] 汪宝珍,魏志强,杨晓红,等. 贵金属[J], 2011, 32(1): 25-28.
WANG B Z, WEI Z Q, YANG X H, *et al.* Precious Metals[J], 2011, 32(1): 25-28.
- [16] 黄继武,李周. 多晶材料 X 射线衍射——实验原理、方法与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
HUANG J W, LI Z. X-ray Diffraction of Polycrystalline Materials: Principle, Method and Application of Experiment[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.
- [17] 滕媛,闫方存,李文琳,等. 稀有金属[J], 2017, 41(11): 1273-1278.
TENG Y, YAN F C, LI W L, *et al.* Chinese Journal of Rare Metals[J], 2017, 41(11): 1273-1278.

(编辑 惠 琼)