

# 银浆技术的发展趋势

## Development trend of silver pulp technology

刘佳音<sup>1</sup>, 孙丹峰<sup>2</sup>, 季幼章<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> 中国船舶集团有限公司第七一二研究所 430000

<sup>2</sup> 苏州市电通电力电子有限公司 苏州 215011

<sup>3</sup> 中国科学院等离子体物理研究所 合肥 230031

**摘要:** 文章介绍了银粉的制备技术、银浆的低温化技术、树脂酸盐浆料技术、银浆无铅化技术;以及银浆在我国用量,和国内、外银粉、银浆市场情况。

**关键词:** 银浆, 技术, 发展

### 1 引言

贵金属电子浆料技术是现代电子技术的一个重要组成部分。银浆是电子浆料最重要和需求量最大的一种。银浆通常使用银粉、无机添加物及有机载体等组成。文章介绍了银粉的制备技术、银浆的低温化技术、树脂酸盐浆料技术、银浆无铅化技术;以及银浆在我国用量,和国内、外银粉、银浆市场情况。

### 2 银浆的种类和发展概况

自1948年世界上第一个晶体管发明以来,电子技术进入了一个崭新的阶段即微电子技术阶段。整个微电子技术中最基本的重要材料之一就是贵金属电子浆料,又称为厚膜浆料。贵金属电子浆料在电子器件的制造过程中有举足轻重的地位,通常用丝网印刷将贵金属电子浆料均匀

地涂布到器件所需要涂布的表面上,经过烘干→烧结(固化)→形成一种致密的膜层,而且印刷的厚薄易于控制,可以印刷复合贵金属,也可以印刷多层贵金属。因此贵金属电子浆料技术是现代电子技术的一个重要组成部分。银浆是电子浆料最重要和需求量最大的一种。银浆通常使用银粉、无机添加物及有机载体等组成。银浆按使用条件又可分为固化型银浆( $\leq 300^{\circ}\text{C}$ )和烧结型银浆( $\geq 500^{\circ}\text{C}$ )。

(1) 固化型银浆通常是导电相、有机树脂、有机溶剂和添加剂组成,它通过丝网印刷(涂覆)在基板上,经过一定温度固化,溶剂挥发,树脂与基板附着,并且形成一个导电网络,使线路导电。固化型银浆制备的主要工艺流程如图1所示。

(2) 烧结型银浆一般是超细银粉、玻璃粉、添加剂、有机粘合剂调合而成,烧结型银浆制备的主要工艺流程如图2所示。

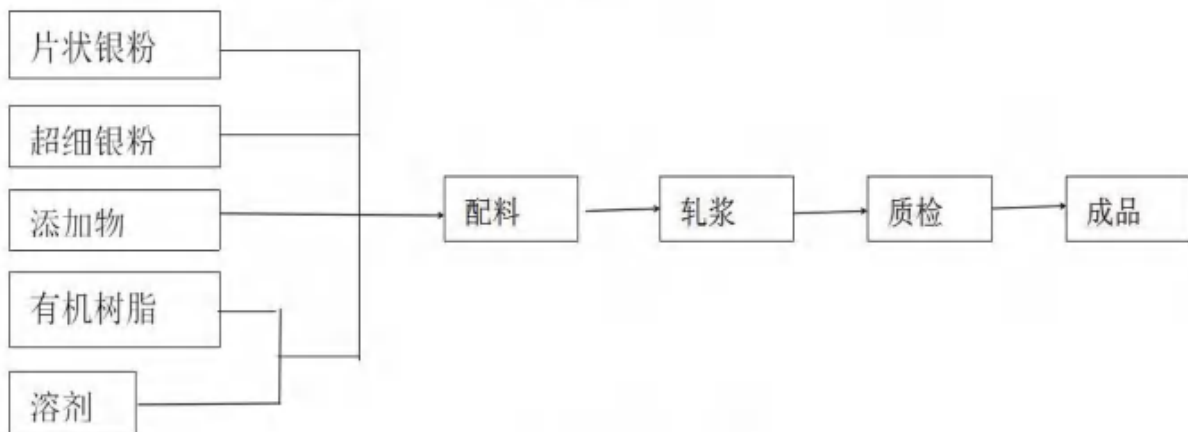


图1 固化型银浆的制备工艺流程

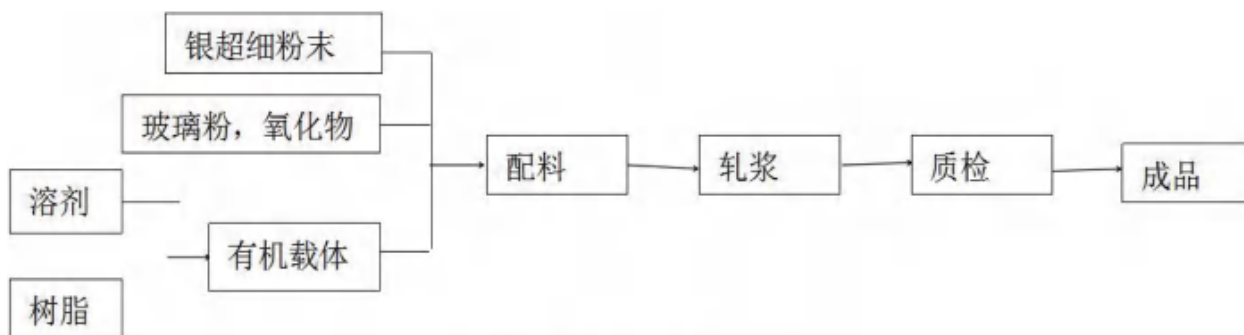


图2 烧结型银浆的制备工艺流程

### 3 银浆新技术的发展趋势

由于银价的不断攀升，特定材质的限制、纳米技术的应用以及电子产品无铅化的要求，银浆新技术日新月异，朝着低温化、薄层化和无铅化的方向发展。银粉是制备银浆的最重要的基础材料，制备出银粉的各项性能直接影响到所得银浆的各项性能指标，通常制备银浆的银粉主要有片状银粉及超细银粉。制备超细银粉常用的方法有化学还原法、热物理法和热物理化学法等。片状银粉通常是在超细银粉基础上，通过机械加工制备出来的，也有用化学还原法和电解法来制备的。在银浆的配制中要严格控制银粉的纯度、杂质含量和粉体特性（比如：比表面积、密度、粒度、粒度分布和形貌）。

#### 3.1 银粉的制备技术：

##### (1) 化学还原法

在水溶液或有机溶剂中，聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 或聚乙烯醇 (PVA) 等高分子聚合物的保护下，将银盐进行化学还原，可得到大小和形状可控制的银粉。通过调节高分子

聚合物、还原剂、银盐的浓度、反应物的种类以及反应过程，可以控制银粉的大小和形状。

如将  $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{Ag}(\text{CN})_2$  等银盐，用水合肼、甲酸、三乙醇胺、甲醛、甲酸钠、丙三醇、草酸、维生素 C 等还原，控制反应条件可得到大小和形状可控制的银粉。

##### (2) 热物理法

将银在高温下蒸发，蒸气在惰性气体中冷却，成核和生长，得到银粉。

##### (3) 热物理化学法

将  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  在一定温度下分解为  $\text{Ag}_2\text{O}$ ，再通入  $\text{H}_2$ ，把  $\text{Ag}_2\text{O}$  还原成银粉。利用类似方法也可得到其它粉末。

银粉的制备技术朝着控制粉末粒度分布、形貌、粒径大小及纳米化技术的方向发展，现国内外在此方面的发展还是有较大的差距，国内外银粉的性能指标如下：表 1 给出国内企业生产的超细银粉的性能指标，表 2 给出国外企业生产的超细银粉的性能指标。

图 3 示出超细银粉的 SEM 图。

表 1 国内企业生产的超细银粉的性能指标

编号	比表面 $\text{m}^2/\text{g}$	振实密度 $\text{g}/\text{cm}^3$	松装密度 $\text{g}/\text{cm}^3$	平均粒径 $\mu\text{m}$	粒度分布 / $\mu\text{m}$		
					$D_{10}$	$D_{50}$	$D_{90}$
FAgH-1	1.5~2.8	2.0~2.5	1.0~1.4	0.18~0.7	—	—	—
SAG-75	3.5~7.0	3.0~3.5	0.8~1.2	0.1~0.2	—	—	—
FAgH-x	1.2~2.5	1.2~4.8	0.7~3.8	0.5~1.0	—	—	—
00CP-03	1.1~1.7	2.5~4.0	—	—	< 0.8	< 1.2	< 2.5
00CP-10	0.6~1.1	2.8~4.2	—	—	< 1.0	< 2.0	< 4.0
Ag-05	3~4	1.5~3.0	1.0~1.8	0.048	—	—	—
Ag-07	1.5~2.0	2.0~3.0	1.5~2.5	0.5~1.5	—	—	—
Ag-08	0.2~1.0	2.5~4.0	1.5~2.5	1.0~2.0	—	—	—
F-Ag-01	$\geq 1.3$	1.5~2.0	1.12~1.5	$\leq 0.5$	—	—	—
F-Ag-02	$\geq 1.9$	1.2~1.8	0.9~1.5	$\leq 0.1$	—	—	—
F-Ag-03	$\geq 1.1$	1.0~1.5	$\leq 1.0$	$\geq 1.0$	—	—	—

表2 国外企业生产的超细银粉的性能指标

编号	比表面 m <sup>2</sup> /g	振实密度 g/cm <sup>3</sup>	SEM 粒径 /μm	粒度分布 /μm		
				D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>
Ag7000	1.4~2.0	2.5~4.5	0.1~0.5	0.2~0.8	0.7~1.1	0.9~1.8
AgSP107	0.6~2.0	3.5~5.5	0.5	< 0.6	< 1.5	< 3.5
AgSP131	0.4~1.6	2.5~5.5	—	< 1.5	< 3.0	< 6.0
SFC20ED	0.3~1.0	2.0~5.0	—	1.0	0.5	5.0
SPC	0.5~1.35	0.6~1.5	—	4.5	10.0	20.0
S7000-24	1.0~3.6	2.6~4.2	—	0.3	0.5	1.0
S7000-14	0.8~2.0	3.2~4.6	—	0.7	1.0	1.5
SP30001	0.4~1.4	3.3~3.7	—	1.6	2.5	5.0
SPK-150	2.53	0.98	0.57	2.7	5.1	9.6
SPQ-100	0.77	1.47	1.10	4.1	8.3	12.7
SPS-100	1.62	1.85	0.60	1.4	4.4	8.1
SPK-150ED	0.04	1.96	0.50	0.3	0.6	1.2
SPQ-100ED	0.73	2.63	1.2	0.9	3.0	7.4

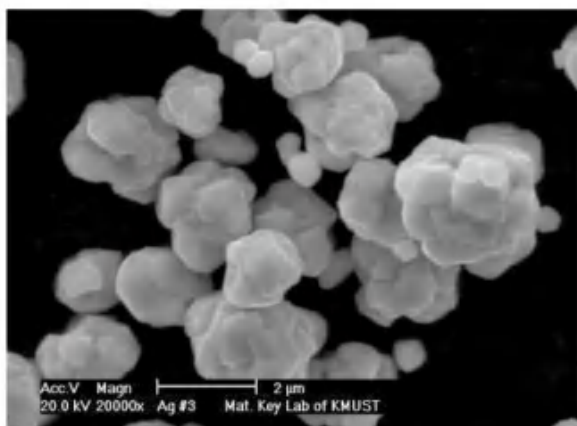


图3 超细银粉的SEM图

由于纳米粉末制备技术的不断完善,用纳米银粉末代替微米银粉制作电子浆料,也是银浆发展的一个新方向。

用纳米银粉代替现在市场上使用的微米银粉有许多好处:

(1) 用纳米银粉所生产的电子浆料的颗粒更小(调浆时其它材料也必须是纳米级的),丝网印刷可适用于更大目数的丝网,从而得到致密程度更好的表面涂层。电子浆料颗粒越小,丝网操作的工效就越高;

(2) 在银浆料中用纳米银粉代替微米银粉,可减少银用量,降低生产成本;

(3) 由于纳米颗粒的熔点通常低于粗晶粒物体,因此用纳米粉末制成电子浆料,烧结温度一般低于传统电子浆料,这就降低了对基片材料的耐高温性能的要求。据德国不来梅应用物理所的一项专利称,用纳米银粉代替微米银粉制

成的导电胶,可以节省银量 50%,用这种导电胶焊接金属与陶瓷,涂层不需太厚,而且涂层表面平整。

### 3.2 银浆的低温化技术

由于基板使用条件的限制和节能的要求,银浆朝着低温化发展。低温固化的温度越来越低,甚至达到常温下固化和紫外光固化。而这些固化条件除了银粉以外主要是由树脂和溶剂来决定。现今化工树脂材料及溶剂材料不断推出新的技术,从而推动了银浆低温化技术的发展。

在全印制电子技术中,由于基板多为有机-无机复合材料,甚至为纸质,这些材质不具备承受高温固化的能力,因此开发能够在室温下固化、具有良好力学性能、环境友好的导电银浆具有实用价值。根据环氧树脂可以在室温下固化的特点,通过调节配方,获得可以应用于全印制电子技术的环氧树脂-银粉复合导电银浆。

粘合剂采用 E-44 环氧树脂,当其与固化剂反应便可形成三维网状的热固性塑料,该环氧树脂具有在固化反应过程中收缩率小,固化物的粘结性、耐热性、耐化学药品性以及力学性能和电气性能优良的特点。

以环氧树脂为粘合剂,银粉为导电填料,聚乙二醇为添加剂,以一定比例在室温条件下制备得性能良好的复合导电浆料。该银浆具有能够室温固化,固化后线路的导电性能高,挥发性有机物少等特点,可应用于全印制电子技术之中。

### 3.3 树脂酸盐浆料技术

树脂酸盐浆料是指贵金属有机络合物和贱金属有机络合物溶解在有机溶剂中,利用金属有机物的热分解沉积出一层导体和电阻体。其特点是印刷膜层薄,组成均匀,烧



结温度低，能加入光敏剂以使用光刻技术形成图形，图形分辨率高。这种浆料已应用在热印字头导体和电阻上，以及电容器中的端电极和多层混合集成电路中的导体等。

树脂酸盐浆料是由基料金属 (Au、Ag、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir 等) 和添加剂金属的金属有机化合物、树脂、助溶剂和载体组成，其制备工艺类似其它浆料。添加剂金属有机化合物常用于各种厚膜浆料的改性剂，改性作用主要有抗氧化、粘结或其他性能的改变等。树脂酸盐 (MOC) 浆料的制备流程见图 4。

树脂酸盐 (MOC) 浆料具有以下优点：

- (1) 分散性好，膜层厚膜可小于微米；
- (2) 纯度高，几乎与所有陶瓷相兼容；
- (3) 厚膜致密度高，表面平滑平整；
- (4) 附着强度高；
- (5) 烧结温度低；
- (6) 可镀和可焊性好；
- (7) 电性能好，稳定性高；

(8) 可加入感光剂进行光刻；

(9) 细线分辨率高，易于制作小于 50 $\mu\text{m}$  的线条；

(10) 成本低，价格便宜。

美国 CTS 公司在 20 世纪 60 年代就开始用 Ru、Rh、Ir 等树脂酸盐制备电阻，20 世纪 80 年代开始了 Au 的 MOC 研究，使树脂酸盐浆料进入了实用化阶段。在 Au 的 MOC 浆料中，硫代树脂酸盐、硫醇盐及胺盐已广泛用于热印头，用于传感器、片式电阻、各种高密度电路的制造。三种体系各具特点，如表 3 给出树脂酸盐的特点。表 4 给出厚膜银浆与 MOC 银浆的对比。

表 3 树脂酸盐的特点

名称	硫化树脂酸盐	硫醇盐	胺盐
有机原料	松香	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SH}$	$(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_3(\text{NH}_3)_2$
优点	烧结膜稳定	化合物稳定，成本低	无臭
缺点	容易引入杂质，强烈臭味	烧结膜不稳定，有臭味	烧结膜不稳定，化合物耐热性

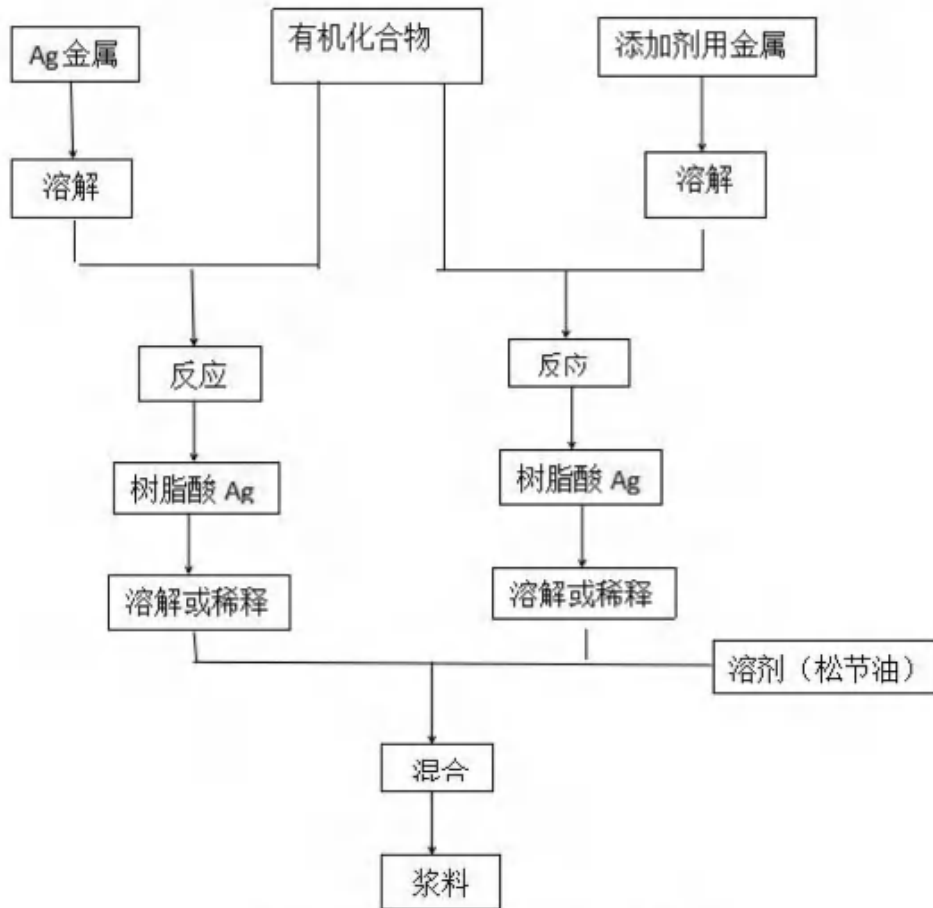


图 4 树脂酸盐 (MOC) 浆料的制备流程示意图

表 4 厚膜银浆与 MOC 银浆对比

浆料	厚膜 Ag 浆	MOC Ag 浆
组成	Ag	树脂酸 Ag
银含量 /%	60~80	15~30
烧结后纯度 /%	90~95	95~100
比表面积 (cm <sup>2</sup> /g)	150~220	400~500
烧结后膜 (μm)	4~7.5	0.2~0.5
方阻 (Ωm/□)	5	100~160
丝焊性	一般	优
附着力	一般	优
成本	高	优

### 3.4 银浆无铅化技术

烧结型银浆的制备中需要玻璃粉末做为粘结相,而以往的玻璃粉末均含有大量的铅,随着电子产品无铅化的要求,做为制作电子产品的基础材料(银浆)也必须做到无铅化。因此银浆无铅化技术也是目前发展的必然趋势。

以前低熔点玻璃以含铅玻璃[质量分数  $w(\text{PbO}) < 50\%$ ]为主,毒性较强,现逐渐被无铅系玻璃所取代。在元素周期表中,因为铅和铋为相邻元素,同属第 6 周期的 p 区,有相似的性质,且两种玻璃在黏度、玻璃转变温度  $T_g$ 、热膨胀系数等方面比较相似,所以目前铋系玻璃是含铅玻璃的最佳替代品。

采用熔融冷却法制备了  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  系无铅低熔玻璃粉,固定浆料配比及制备工艺,将无铅玻璃粉,自制银粉和有机载体混合,经三辊碾磨机轧制成无铅导电银浆料。

## 4 银浆在我国的用量情况

银浆的应用在电子工业上非常广泛,凡是制作电子元器件及其线路都与银浆的应用密切相关。银浆的应用具体如下:

(1) 作为厚膜集成电路中的布线及其连接的导电带,外粘元器件的焊接引线连接,厚膜电阻端头的引线连接,多层布线的跨接导体的连接。

(2) 各种元器件的外电极,比如制作 PTC、NTC、压敏电阻器、圆片电阻器、蜂鸣片、太阳能电池等元器件的外电极。

(3) 片式化元器件的内外电极,比如制作片式电阻、多层片式电感、片式微介质陶瓷器件,多层 LC 滤波器等片式化元器件的内外电极。这些技术的应用使我们的电子产品向薄层化、微小化方向发展。手机、液晶显示器、PDP 电视等就是应用这些技术的典范。

(4) 固化型银浆作为碳膜电位器的端头、膜片开关的导电路、计算机键盘的导电路及其用于各种元器件的导电粘剂。

(5) 作为各种电磁场屏蔽的涂层材料。

(6) 作为轿车除霜导热带。

(7) 装饰工业。

## 5 国内银粉,银浆市场

概况从“六五”攻关到“八五”攻关,国家均将银粉银浆列为重点新材料领域,投入较多的科研经费和力量,加上上世纪八十年代始于电子元器件引进线相关的市场推动力。国内电子工业用银粉的开发和生产取得一定的进步。一段时间以来,电子制造业向中国转移,而形成银粉、银浆巨大的市场。目前国内微电子工业用银粉的总产量约为 200~400 吨,总需求量 2000~3000 吨。

### 5.1 国内银浆生产状况

国内生产企业目前中低端浆料(分立元件电极浆料、线路板导线、片式元件用部分浆料),而且以导体浆料为主,外资或国外公司生产中高端浆料(如 LTCC,多层元件内电极,太阳能电池,PDP 用浆料,导电胶等),除了导体之外,还有电阻和介质浆料。

### 5.2 国内银浆使用状况

目前使用最大的几种银浆包括:

(1) PET 为基材的薄膜开关和柔性电路板用低温银浆,总用量达到 120 吨~150 吨/年。

(2) 单板陶瓷电容器用浆料,总量年 80~100 吨。

(3) 压敏电阻和热敏电阻用银浆,年用量 80~120 吨。

(4) 压电陶瓷用银浆,总需要量 30~40 吨/年。

(5) 碳膜电位器用银电极浆料,年用量在 10~20 吨。

以上均是以国内生产的浆料为主,实为技术水平在中低端的浆料,基本上实现 80% 以上国产化。

另一类银浆是片式元件(片式电感、片式电容、片式电阻)用的内外电极银浆,银浆年用量 80~100 吨,80% 以上需进口。

还有用于其它方面的银浆如:厚膜集成电路导体银浆,太行能电池电极银浆,汽车后挡玻璃化霜用银浆,导电粘接用的银导电胶、电磁屏蔽用银导电涂料,主要用户包括单晶硅、多晶硅太阳能电池厂家,以上特殊方面银浆用量 100~120 吨,90% 以上依赖进口。

## 6 国外银粉,银浆市场概况

### 6.1 厚膜浆料

厚膜浆料是集粉末冶金、化工、电子、材料几位一体的高新技术领域,世界上仅有少数发达国家从该领域的研

究、开发和生产,主要集中在日本和美国,就日本而言,从事银粉和银浆开发和生产的公司,从上世纪六十年代几家扩展到现在的几十家,研究内容不断细化,都有自己的特点和专攻内容,美国也有从事银浆和银粉方面研究开发生产的公司十几家。

市场竞争相当激烈,银浆也由传统的电子元器件电极和线路板导电路径形成用扩展到医疗、装饰、能源等新领域。据调查报告数据,全球银粉和银浆市场总量为:银粉 5000 吨~ 6000 吨,银浆 7000 ~ 9000 吨。

## 6.2 银粉、银浆料

国外银粉、银浆料生产厂家主要集中在日本和美国。就银粉而言,美国 Ferro 公司和 Goldsmith 公司均有 60 种以上的不同种类(物理化学特性不同)的银粉,美国杜邦导体浆料品种至少有 50 种以上,不同的基材、成膜条件、膜层性能、可靠性的要求需要不同的银导体浆料,而不同的银导体浆料需要不同的银粉,目前基本上没有国际标准、国家标准和行业标准,只有企业标准(针对单项产品)。

## 参考文献

1 昆明贵金属研究所,贵研铂业股份有限公司. 银浆

新技术、应用及用量. <https://wenku.baidu.com/view/d2d3ad6bb14e852458fb57c5.html>

- 李宏杰,张志旭,曲海霞,龚亮君,席建全. 压敏电阻银浆的研制. 贵金属, 2017年10月, 第38卷第81期, 103~107
- 于朝清,尹霜,任小梅,吴达,余晓玲,段左春,罗华,王昌全. 导电银浆制造技术的研究进展. 电工材料, 2015,No.5,18~20
- 杨颖,何为,王守绪,陈苑明,胡可. 环氧树脂-银粉复合导电银浆的制备. 电子元件与材料, 第29卷第5期, 2010年5月, 54~5
- 甘卫平,岳映霞,罗林,潘巧贇,熊志军. 无铅导电银浆的制备及其烧结工艺研究. 涂料工业, 2014年5月, 第44卷第5期, 31~36, 42页
- 甘卫平,周华,张金玲. 无铅银浆烧结工艺与导电性能研究. 电子元件与材料, 2010年4月, 第29卷第4期, 65~69
- 夏林甫. 国外电子浆料最新发展概况. 电子元件与材料, 1991年8月, Vol. 10 No. 4, 7~12
- 江敦润,王伟,唐伯成. 贵金属树脂酸盐在薄膜材料中的应用简述. 贵金属, 1995年第01期, Vol. 16 No. 1

上接26页

表7 样品A的100颗压敏电阻125℃高温直流负载的寿命

3360	3024	3024	2688	3360	3024	2784	3360	3360	3024
3024	3024	3024	2688	3024	3024	2760	3024	3024	2520
3360	3024	3024	2688	3024	3024	2640	3024	3024	2904
3024	3360	3024	3096	3024	3024	2880	3024	3024	2688
3360	3864	3024	3024	2688	2856	3024	3024	3248	2688
3360	3024	3024	2688	3360	3024	2904	3120	3024	3024
3024	3864	3024	2832	2688	3024	3024	3024	3024	3296
3360	3360	1680	3024	2688	3024	3024	3024	3192	3024
3024	3272	3024	3024	3024	3144	3360	3360	2688	3360
3024	3360	2688	3360	3024	2688	2688	3024	2688	3216

## 4 结论

本文通过加速老化寿命试验,获得压敏电阻在125℃和150℃高温直流负载的最小工作寿命,利用 Minitab 软

件,提出一种处理寿命试验数据的统计分析方法,能得到较为可靠的加速因子,应用到实际生产中,能极大地节省试验时间,提高生产效率。