

电磁感应加热银膜的无压烧结及其性能研究

罗国强^{1,4}, 王春生¹, 胡家念¹, 陈常连³, 孙一¹, 李美娟², 王传彬¹, 沈强¹

(1. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

(2. 武汉理工大学 化学化工与生命科学学院, 湖北 武汉 430070)

(3. 武汉工程大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430073)

(4. 化学与精细化工广东省实验室潮州分中心, 广东 潮州 521011)

摘要: 通过丝网印刷在氧化铝陶瓷基体表面, 无压烧结制备电磁感应加热银膜, 并通过 SEM、四探针测试法和拉伸测试法表征银膜的微观形貌、力学性能和电学性能等。结果表明, 银膜的致密性与烧结温度和玻璃粉含量密切相关。随着烧结温度升高, 玻璃熔体粘度降低, 有效润湿银颗粒, 使其紧密重排, 并通过烧结颈的生长进一步融合形成致密银网络。随着玻璃粉含量增多, 玻璃熔体既有效提高银颗粒的烧结致密化, 又改善银膜与基体的结合强度, 但较多的玻璃熔体会阻隔银颗粒之间的接触, 降低银膜的导电性。当烧结温度为 640 °C、玻璃粉含量为 4%(质量分数)时, 银膜具有良好的综合性能, 其方阻达到极小值, 为 2.26 mΩ/□, 结合强度较高, 达到 14.64 MPa, 电磁感应加热实验结果表明, 方阻越小的银膜的感应升温速率越快。

关键词: 电磁感应加热银膜; 无压烧结; 致密化; 方阻; 结合强度

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)05-1694-05

在陶瓷基体上丝网印刷金属基高导电性浆料形成的导电膜^[1,2], 具有电磁感应加热特性, 在电磁感应加热食品、阳极键合等领域具有广泛的应用前景。传统的烧结型金属料浆是由功能性粉末、玻璃粉和有机载体制成的^[3-5], 其中功能性粉末主要为 Au、Ag、Al 或 Cu 粉^[3]。由于在空气中烧结, Al 和 Cu 自由能高, 易氧化, Au 的价格昂贵, 且与基体结合性较差, 银浆由于高导电、高导热、抗氧化性强, 因此应用极为广泛^[4,6]。虽然玻璃粉的含量仅占银浆的 1%至 10%(质量分数), 但它不仅充当助烧剂促进银膜的致密化, 影响银膜的电学性能; 还作为粘结剂, 提高银膜与陶瓷基体之间的结合^[7-9]。如 Debeda 等人制备无铅银浆, 探究其烧结性能和导电性能^[10-12], 发现低温烧结下的玻璃熔体难以移动, 出现了含大尺寸银颗粒的多孔网络, 烧结温度升高时, 玻璃熔体增多且粘度降低, 加速了金属颗粒的重排和互连, 厚膜网络更加致密, 电阻率降低^[13]。J. Qin 等人研究了浆料与基体的接触形成过程, 认为含 Ag 的玻璃相通过 Ag 颗粒间的连续孔道向下流向 Ag/Si 界面, 并在结合处形成玻璃层^[14]。烧结型银膜在电磁感应加热领域的应用及其对加热性能的影响较少见于诸文献; 玻璃粉含量与结合强度之间的定量关系, 以及银膜致密化和

对其电学性能的影响仍需进一步研究。

因此, 本实验通过丝网印刷和无压烧结在氧化铝陶瓷基体上制备银膜, 并对银膜的显微结构、电学和力学性能进行表征与测试。重点探究玻璃粉含量和烧结温度对银膜的显微结构、方阻和结合强度的影响规律; 并测量银膜的电磁感应加热性能。

1 实验

选用平均粒径(d_{50})为 1 μm 的商业球形银粉(中国上海阿拉丁, 纯度>99.9%)作为导电相。粘结剂选用平均粒径(d_{50})约为 2.6 μm 的无铅锌硼玻璃粉, 由 TG-DSC 综合热分析仪测定的玻璃化温度为 517 °C。有机载体的组成和含量如表 1 所示, 其中松油醇和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)作为二元有机溶剂, 乙基纤维素(EC)作为粘结剂, 硬脂酸(SA)作为表面活性剂^[15,16]。

表 1 有机载体的组成和含量

Table 1 Composition and content of organic vehicle ($\omega/\%$)

Component	Terpineol	Ethyl cellulose	Dibutyl phthalate	Stearic acid
Content	88	4	4	4

收稿日期: 2020-03-17

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (51932006); 湖北省技术创新专项重大项目 (2019AFA176)

作者简介: 罗国强, 男, 1980 年生, 博士, 教授, 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070, E-mail: luogq@whut.edu.cn

将装有定量配比的有机载体的烧杯置于磁力搅拌器,设定 90 °C 加热至乙基纤维素和硬脂酸全部溶解;然后按配比将银粉、玻璃粉和有机载体装入球磨罐中,放在行星式球磨机上混成均匀的银浆(表 2 为银浆的组成和含量);将混合好的银浆丝网印刷在氧化铝陶瓷基体上,随后放入干燥箱中,在 100 °C 保温 10 min。最后将银膜放入马弗炉中,分别按设定的速率加热至 560, 600, 640, 680 °C 并保温 10 min, 随炉冷却后获得银膜。银浆丝网印刷及银膜烧结流程示意图如图 1 所示。

利用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, US Quan-250)和能谱分析(EDS)观察烧结银膜的表面和截面的微观结构和元素分布。利用 RTS-9 型双电四探针测试仪测量烧结银膜(试样尺寸 10 mm×10 mm×1 mm)的方阻。利用 Instron 5967 型电子万能材料试验机测试银膜与基板之间的结合强度。对烧制有银膜的氧化铝坩埚(250 mL)在电磁场中进行感应加热性能实验。

2 结果与讨论

2.1 银膜的显微结构与元素分析

图 2 为玻璃粉含量为 4%, 在烧结温度 560~680 °C 下获得银膜的表面形貌。当烧结温度为 560, 600 °C 时, 虽然烧结温度超过玻璃粉的玻璃化转变温度(DSC 测定 T_g 为 517 °C), 但银膜表面孔洞仍较多且分布范围广, 致密性较差。当烧结温度升至 640 °C 时, 银膜表面致密, 几乎无孔洞存在, 银颗粒相比低温下长大且尺寸相对均匀。当烧结温度达到 680 °C 时, 银膜表面大部分致密, 伴随部分银颗粒长大, 有较少的孔洞使得银网络没有连接。

图 3 为在 640 °C 下烧结不同玻璃粉含量银膜的截面形貌。当玻璃粉超过 4%, 随着银膜中玻璃相含量的增大, 其在银颗粒之间的分布降低了银网络的致密性和连续性。如图 3a 所示, 玻璃粉含量为 2% 的银膜

中有较少玻璃相分布, 但少量的玻璃熔体润湿基体也不充足, 形成的玻璃层也相对较少; 达到 4%、6% 时, 如图 3b、3c 所示, 银膜中玻璃相分布增多, 结合处形成的玻璃层也增多, 厚度增加, 提高了银膜与基体之间的结合; 增加到 8%、10% 时, 如图 3d、3e 所示, 银膜中有大量玻璃相分布, 降低银网络的连续性, 结合处的玻璃层铺满整个基体, 使得银膜与基体之间紧密连接。

从图 4 所示的 640 °C 烧结的银膜表面 EDS 测试结果中可以看出: 玻璃粉含量为 10% 时, 银膜中分布较多玻璃相; 虽然玻璃熔体有利于致密度的提高, 但由于玻璃熔体含量的增加, 过多的玻璃熔体聚集在银颗粒之间, 导致银颗粒间距变大。

图 5 为银膜的致密化机制示意图。对银浆烧结过程中的致密化分析认为: 在低烧结温度下, 玻璃熔体的粘度仍较大, 无法带动银颗粒重排形成致密网络结构, 银膜致密化不充分, 烧结过程如图 5b 所示。烧结温度提高至合适温度时, 玻璃熔体粘度减小, 对银颗粒浸润效果充足, 因而银颗粒能够移动、重排而趋于最紧密排列, 并通过烧结颈的生长进一步融合, 形成致密网络结构^[14], 烧结过程如图 5c 所示。继续提高烧结温度, 易导致部分银颗粒由于玻璃熔体的流动分相不能良好接触, 如图 5d 所示。同样对于玻璃粉含量而言, 适量的玻璃粉提供的玻璃熔体可促进银颗粒重排获得致密网络结构, 过量反而导致玻璃熔体聚集在银颗粒之间, 降低其致密性和连续性。由此可见, 玻璃熔体的粘度和含量是影响银网络形成及致密的主要因素。

表 2 银浆的组成和含量

Table 2 Composition and content of Ag paste (mass fraction/%)

Component	Ag	Glass frit	Organic vehicle
Content	74-X	X (2 ~ 10)	26

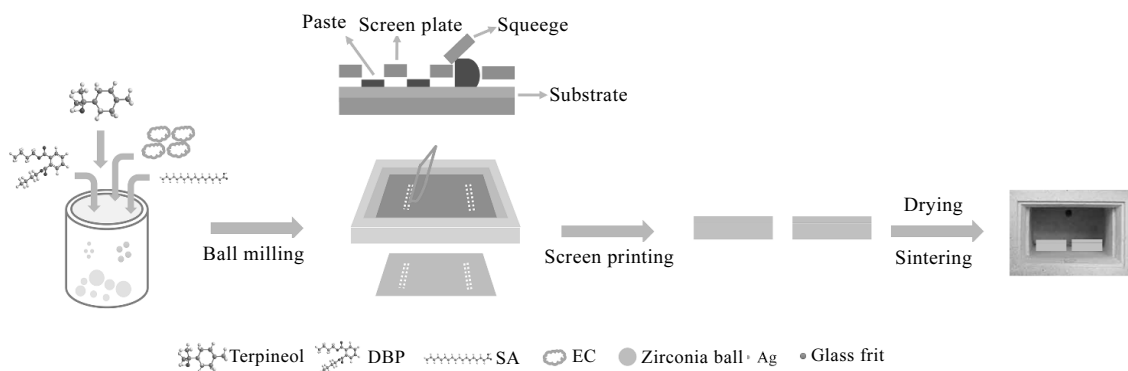


图 1 银浆丝网印刷及银膜烧结流程示意图

Fig.1 Preparation and screen printing process of silver paste

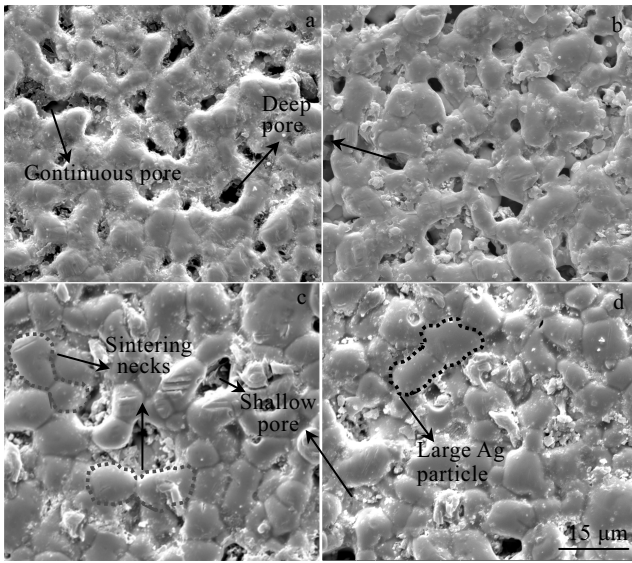


图 2 不同温度下烧结的 4%玻璃粉银膜表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of silver film with glass frit mass fraction of 4% sintered at different temperatures: (a) 560 °C, (b) 600 °C, (c) 640 °C, and (d) 680 °C

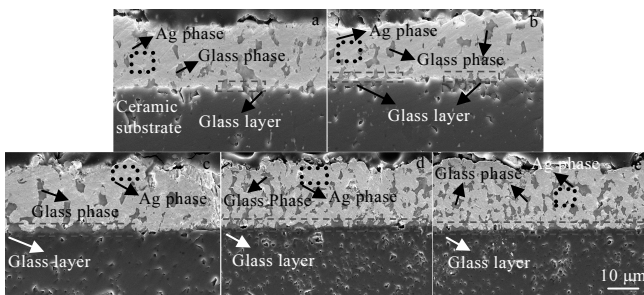


图 3 在 640 °C 下烧结的不同玻璃粉含量银膜截面形貌

Fig.3 Cross-section morphologies of silver films with different glass frit mass fractions sintered at 640 °C: (a) 2%, (b) 4%, (c) 6%, (d) 8%, and (e) 10%

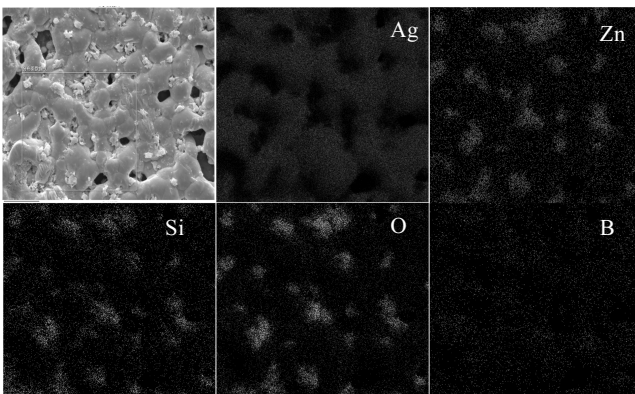


图 4 640 °C 烧结的 10%玻璃粉银膜表面的元素分布

Fig.4 Element distributions on the surface of silver film with glass frit mass fraction of 10% at sintering temperature of 640 °C

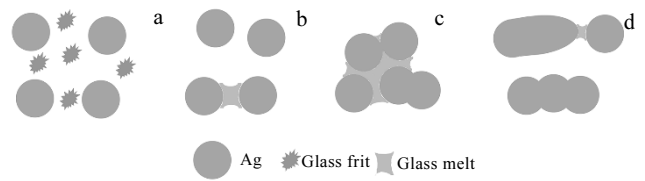


图 5 银膜的致密化机制示意图

Fig.5 Illustration of densification mechanism of silver film

2.2 银膜的结合强度

图 6 是在 640 °C 下烧结不同玻璃粉含量银膜的结合强度。从图中可以看出，随着玻璃粉含量的增多，结合强度随之增大。当玻璃粉含量达 4% 时，结合强度从含量为 2% 的 6.96 MPa 显著增大到 14.64 MPa；但随玻璃粉含量进一步增加，结合强度的上升趋势减缓，当含量增加到 10% 时，结合强度为 21.11 MPa。分析认为：在烧结过程中，玻璃熔体润湿基体，形成的玻璃层连接银层与基体，以此提高结合强度^[17]。除此之外，银层与玻璃层在底部会相互嵌入，彼此支撑，构成高强度的结合网络。高玻璃粉含量的银膜中，银膜底部玻璃层的厚度与含量增加，与银层互相支撑更加明显有效。

2.3 银膜的电学性能

图 7 为不同玻璃粉含量的银膜在不同温度下烧结的方阻值，从图中可以看出，银膜的方阻随着烧结温度和玻璃粉含量的升高，先减小再增大；在玻璃粉含量 4%、烧结温度为 640 °C 时，方阻值降为极小值 2.26 mΩ/□，其变化规律与上文中银膜的致密化规律相符合。此结果表明，银膜致密度是决定方阻大小的主要因素。图 8 为电阻接触模型，银膜中接触电阻主要由 1~2 之间的空隙接触电阻，2~3、4~5 之间的直接接触电阻和 3~4、5~6 之间的夹层接触电阻 3 种组成^[18]。

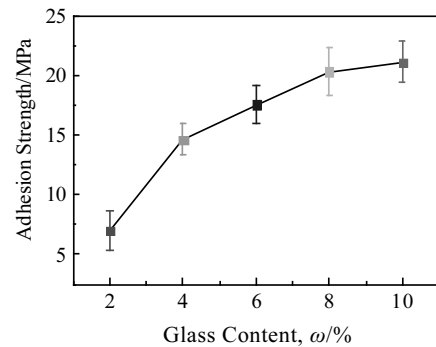


图 6 640 °C 烧结的不同玻璃粉含量银膜的结合强度

Fig.6 Adhesion strength of silver films with different glass frit contents at sintering temperature of 640 °C

其中直接接触电阻又分为点接触与面接触电阻，空隙接触电阻和夹层接触电阻又统称为隧穿电阻。在低烧结温度 ($\leq 600\text{ }^\circ\text{C}$)或低玻璃粉含量下，由于银颗粒浸润不充分，驱动力不足，无法形成致密导电网络，孔洞较多，电子通过空隙和玻璃穿过，形成较大的隧穿电阻，使方阻增高。随着温度升高至 $640\text{ }^\circ\text{C}$ ，玻璃粉含量增多至 4%，银颗粒之间紧密排列，导电网络更加致密，主要由更小的接触电阻构成，方阻更小。继续提高烧结温度至 $680\text{ }^\circ\text{C}$ ，银颗粒尺寸更大，面接触电阻更小，然而由于分布不均匀使得隧穿电阻增大，导致方阻增大。玻璃粉含量较高时，玻璃相含量增多，分布于银网络中，使银颗粒之间间距增大，导致银膜中电阻较大的隧穿电阻增多，使方阻升高。综上，玻璃粉含量 4%且在 $640\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结的银膜具有极小方阻值 $2.26\text{ m}\Omega/\square$ 。

2.4 银膜的电磁感应加热性能

导电银膜电磁感应加热的原理为：在磁场中工作时，银膜切割磁感线产生涡流效应，导致银膜的温度上升，并传热给陶瓷，从而实现陶瓷的加热。而银膜中涡流产生的热效应影响因素较多。如式(1)所示，涡流损耗 ω_e 由损耗系数 e 和磁场频率 f 决定。在同一磁

场中 f 是相同的， e 由磁导率 μ_0 ，膜厚度 d ，电阻率 ρ 决定。银作为抗磁性材料，在同一工作环境下，磁导率比较稳定。因而银膜的厚度与电阻率是决定其涡流损耗的决定性因素。银膜厚度增加，其孔洞空隙被填充，导致电阻率降低。本研究所有银膜设置相同厚度，因而电阻率越低，则导电性能越强，涡流热效应越强，即银膜的升温速率越高。

$$\omega_e = ef = \frac{4\pi^2\mu_0}{3\rho} \cdot \frac{d^2}{\rho} \cdot f \tag{1}$$

将烧制有银膜的陶瓷坩埚在电磁感应板上进行加热性能测试。图 9 为分别烧制有玻璃粉含量为 2%、4%、10%的银膜的氧化铝坩埚的温升曲线，并与无银膜坩埚进行比较。从图中可以看出，陶瓷坩埚本身无法在磁场中工作，无升温现象；4%玻璃粉的银膜升温速率比 2%、10%玻璃粉银膜升温速率更快，与方阻的测试值相互印证，即较小的方阻样品具有较好的电磁感应加热性能。

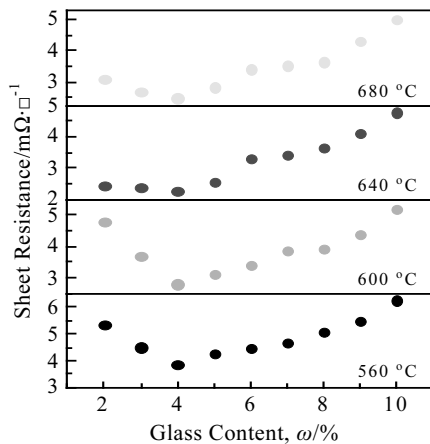


图 7 不同温度下烧结不同玻璃粉含量银膜的方阻
Fig.7 Sheet resistance of silver films with different glass frit contents sintered at different temperatures

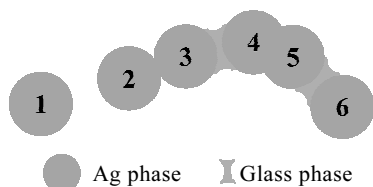


图 8 银膜的电阻接触模型
Fig.8 Resistance contact model in silver film

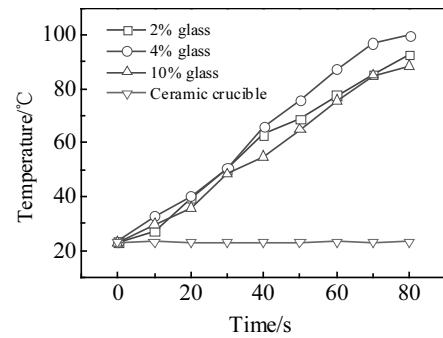


图 9 不同玻璃粉含量银膜的升温速率
Fig.9 Heating rate of silver films with different glass frit contents

3 结论

- 1) 随着烧结温度升高，银膜孔洞减少，致密度先显著提高再变化缓慢；随着玻璃粉含量增多，导致银膜先致密后增加银颗粒之间的间距。分析认为，适量的玻璃粉含量和烧结温度确保充足的玻璃熔体流动性良好，有效润湿银颗粒，使其紧密重排，形成的烧结颈进一步生长，银颗粒结合形成致密银网络。
- 2) 随着玻璃粉含量的增加，银膜与基体的结合强度随之增大。玻璃粉含量为 4%且在 $640\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结的银膜，结合强度大幅增长至 14.64 MPa 。分析认为，银膜与基体结合处的玻璃层厚度与含量增加，使二者结合更紧密。
- 3) 随着烧结温度和玻璃粉含量的增加，银膜方阻值随之先减小后增大，玻璃粉含量 4%且在 $640\text{ }^\circ\text{C}$ 下

烧结的银膜具有极小方阻值 2.26 mΩ/□。分析认为，银膜的致密度对其方阻的影响明显，随着致密度的增加，银膜的方阻值随之减小。

4) 银膜的电磁感应加热性能与其方阻相关。方阻值越小，其加热效率越高，玻璃粉含量为 4% 的银膜的加热效率最高。

参考文献 References

- [1] Zheng Z, Zhang Y, Yi F *et al. Ceramics International*[J], 2014, 40(8): 12 709
- [2] Faddoul R, Nadège R B, Blayo A. *Materials Science and Engineering B*[J], 2012, 177(13): 1053
- [3] Yang W, Sun Q, Lei Q *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2019, 267: 61
- [4] Cano R C, Denchev Z Z, Cruz S F *et al. Applied Materials Today*[J], 2019, 15: 416
- [5] Ko Y N, Koo H Y, Kim J H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 491(1-2): 584
- [6] Xiong Nana(熊娜娜), Wang Yuehui(王悦辉), Li Jingze(李晶泽). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(10): 2589
- [7] He F, Wang J, Deng D. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(21): 6332
- [8] Chen J, Yang D, Zhai T *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2016, 27(2): 1929
- [9] Wang M, Mei Y, Li X *et al. Materials Letters*[J], 2019, 253: 131
- [10] Debeda H H, Lucat C, Menil F. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2005, 25(12): 2115
- [11] Mou Y, Zhang Y, Cheng H *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 459: 249
- [12] Zhang W, Chen J, Deng Z *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 795: 163
- [13] Seo D S, Park S H, Lee J K. *Current Applied Physics*[J], 2009, 9(1): S72
- [14] Qin J, Zhang W, Bai S *et al. Applied Surface Science*[J], 2016, 376: 52
- [15] Jiang J S, Liang J E, Yi H L *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2016, 176: 96
- [16] Inukai K, Takahashi Y, Ri K *et al. Ceramics International*[J], 2015, 41(4): 5959
- [17] Guo W, Lin T, He P *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2017, 37(3): 1073
- [18] Reboun J, Hlina J, Totzauer P *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(3): 3497

Pressureless Sintering and Properties of Silver Film for Electromagnetic Induction Heating

Luo Guoqiang^{1,4}, Wang Chunsheng¹, Hu Jianian¹, Chen Changlian³, Sun Yi¹,
Li Meijuan², Wang Chuanbin¹, Shen Qiang¹

(1. State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(2. School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(3. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

(4. Chaozhou Branch of Chemistry and Chemical Engineering Guangdong Laboratory, Chaozhou 521011, China)

Abstract: Silver films for electromagnetic induction heating were prepared on alumina ceramic through screen printing and pressureless sintering. The microstructure, mechanical properties and electrical properties of the silver films were characterized by SEM, four probe test and tensile test. The results indicate that the density of silver film is closely related to sintering temperature and glass frit content. With the increase of sintering temperature, the viscosity of the glass melt decreases, the silver particles are wetted and rearranged effectively, and a dense silver network forms through the sintering neck growth and further fusion. Meanwhile, with the increase of glass frit content, glass melt can not only promote the densification of silver particles, but also improve the adhesion strength of silver film and substrate. However, much glass melt blocks the contact between silver particles, thereby reducing the conductivity of the silver film. When the sintering temperature is 640 °C and the content of glass frit is 4wt%, the silver film owns good comprehensive properties. The sheet resistance reaches a minimum value of 2.26 mΩ/□, and the adhesion strength is high, reaching 14.64 MPa. The experimental results of electromagnetic induction heating show that the silver film with smaller sheet resistance has a faster heating rate.

Key words: electromagnetic induction heating silver film; pressureless sintering; densification; sheet resistance; adhesion strength

Corresponding author: Li Meijuan, Ph. D., Associate Professor, School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China, E-mail: meijuanli@whut.edu.cn