

文章编号:1673-9981(2008)03-0183-04

# 片状银粉的性能及其制备方法

蒋伟燕,张传福,张银亮

(中南大学冶金科学与工程学院,湖南长沙 410083)

**摘要:**介绍了片状银粉的性能优势和制备方法,并对各种方法的优缺点作了比较,对片状银粉制备技术的发展方向进行了展望。

**关键词:**片状银粉;制备方法;发展方向

**中图分类号:** TB383

**文献标识码:** A

不同形状的粉体在相同的使用环境下,其性能会有很大的差异。由贵金属粉体制成的浆料在微电子工业中应用广泛。对应用于电子工业的银粉除要求其纯度高、分散性好外,对其形状也有特殊的要求。片状银粉被广泛应用于碳膜电位器、钽电容器、薄膜开关以及半导体芯片粘结等电子元器件中。片状银粉是表面贴装元件的电极浆料的重要组成部分。

为适应电子产品的微型化、集成化、智能化的发展趋势,很多国家都致力于片状银粉的研制和开发。

## 1 片状银粉的优越性<sup>[1,2,4]</sup>

片状银粉是指一维厚度小于100 nm的片状粉末。片状银粉相对于球形银粉具有以下优势:(1)导电性能好。银微粒的形状与导电性能的关系十分密切,片状银粉呈片式结构排列,粉粒间流动性较好。由于片状银粉颗粒间的接触是面接触或线接触,比球状银粉的点接触的接触面大,所以它的电阻相对较低,导电性能也就更好。例如,在导电印料中的银微粒以片状银微粒的导电性最佳。这是因为片状银微粒在形成导电图形时,在墨层中除形成面与面的接触之外,还会产生上片层与下片层的交叠,在烧结成型时因膜层收缩,使银片与银片接触,即可形成良好的导电整体。(2)可信度高。由于球形粉末具有最

小的比表面积和较高的表面能活性,所以它的氧化度和氧化趋势较高,而片状银粉的比表面积相对较大,比表面能较低,它的氧化度和氧化趋势较低,另外,片状银粉较宽的挠度范围和抗折裂伸张特性,提高了电子元器件的可靠性。(3)节约银粉。用相同质量的片状银粉和其他形状的银粉涂布,片状银粉的涂布面积较大。因此,采用片状银粉,一方面可以节省银粉的用量,另一方面可以减少涂层的厚度,有利于电子元器件的小型化。

## 2 片状银粉的制备方法

片状银粉的制备方法主要包括机械球磨法、光诱导法、热处理法、异质晶核法和模板法等。采用机械球磨法制备的片状银粉的粒径一般为微米级或亚微米级,采用光诱导、热处理、模板法等方法制备的是纳米级片状银粉<sup>[1]</sup>。用作电子材料的片状银粉的松装密度是十分重要的技术指标,松装密度大的银粉适合制作高温烧结银浆,松装密度小的银粉适合制作低温固化银浆。如果单从获得优良的导电性方面考虑,松装密度小、比表面积适中、片状大小不均匀且片薄的银粉较好。

### 2.1 机械球磨法

机械球磨法制备片状银粉的一般步骤是将球

收稿日期:2008-01-07

作者简介:蒋伟燕(1984—),女,湖南衡阳人,硕士研究生。

形、类球形或枝状的银粉颗粒,经过机械球磨使之形成片状银粉。例如,将采用化学还原法制备的纳米级颗粒状银粉,经球磨后压成片状,从而得到片状银粉。球磨方法制备的银粉色泽光亮、松装密度大、机械性能好、比表面积大,可改善粉末的烧结性能和增大冷却速度。

有关还原球磨法制备片状银粉的报道很多,通过改变还原剂的种类、还原条件、球磨条件可制备出不同性能的片状银粉。常占河等人<sup>[2]</sup>采用先沉淀出 $\text{Ag}_2\text{O}$ ,然后用甲醛还原再球磨的方法来制备片状银粉。他们提出在球磨过程中必须添加适量的表面活性剂,以保持银粉的纯度。吴建设<sup>[3]</sup>提出从硝酸银溶液中沉淀出 $\text{Ag}_2\text{O}$ ,然后用 $\text{H}_2$ 还原 $\text{Ag}_2\text{O}$ 得到超细银粉,再经过磷片化处理就可以得到满足GB-1773-88标准的磷片状银粉。该片状银粉的纯度超过99.5%,比表面积 $0.8\text{ m}^2/\text{g}$ ,松装密度 $1.3\text{ g}/\text{cm}^3$ ,振实密度 $3.313\text{ g}/\text{cm}^3$ ,达到了工业用光亮银粉的要求。于朝清等人<sup>[4]</sup>以甲醛做还原剂、 $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 为还原介质,用三乙醇胺作乳化剂,得到纯度超过99.95%、粒径 $30\sim 50\text{ nm}$ 、宽厚比为 $10:1$ 、粒径分布均匀的银灰色光亮银粉。此产品已批量生产并可替代进口产品。周全法等人<sup>[5]</sup>直接采用粗银制备高纯度片状银粉,用未经电解的粗银作原料, $\text{Ag}_2\text{O}$ 和银氨溶液作中间产物,甲醛为还原剂,经过球磨得到纯度不低于99.96%、粒径分布均匀的片状银粉<sup>[6]</sup>。

采用机械球磨法制备片状银粉的优势是:产率高,成本相对较低;劣势是:由于在球磨过程中的可变因素较多,使不同工艺、不同生产者或同一工艺同一生产者生产的不同批次的片状银粉,在技术指标上难以一致<sup>[7]</sup>。另外,在球磨的过程中容易带入杂质,影响银粉的纯度,同时还会产生硬化,不易达到要求的细度,并且能耗高。目前,该方法仍是生产片状银粉的主要方法

## 2.2 光诱导法和热处理法

用光诱导法与热处理法<sup>[5,8]</sup>制备纳米片状银粉的过程比较相似,都是先制备球形纳米银颗粒,然后在保护剂的保护下,通过光、热等条件诱导银纳米颗粒进行形貌转变。对于光诱导法而言,整个光诱导过程可以分为诱导、生长和成熟3个阶段。

周全法等人<sup>[5]</sup>将银溶胶用适当的保护剂保护后,置于一定波长的可见光下进行辐照可以得到纳米级片状银粉。由于辐照的时间、强度和辐照光的波

长等参数对片状银粉的几何特征影响较大,而操作条件难以控制,所以制备的片状银粉的粒径不均匀,色泽不白亮,这对电子浆料以及电子元器件的性能有何影响尚不清楚。由于该方法以球形纳米颗粒为基础,因而无法获得大直径的片状银粉,并且反应缓慢,所需时间长达70 h。

采用光诱导法制备包括片状银粉在内的非球形贵金属超细粉体,具有工艺和设备简单、产品不被污染的优点,是替代现行球磨法的可选方法之一。

## 2.3 异质晶核法

异质晶核法<sup>[9]</sup>是通过在反应溶液中引入含其它贵金属的试剂,如氯铂酸,在银被还原前铂先被还原出来,形成外来晶核,由它原位提供一个平面,促进银(111)面的形成与生长,所形成的(111)面堆积密度最大,能量最小,在被有机保护剂(如PVP)分子吸附覆盖后,阻碍 $\text{Ag}^+$ 在该面上的扩散、还原与沉积,使银不能长成立方晶体,只能在侧面继续生长,形成保留着(111)面的片状银粉。梁焕玲等人<sup>[9]</sup>通过该方法制备出了直径较大的片状粉体,但所得片状粉体的晶粒度分布范围较宽,有较多的细小颗粒,由于引入了Pt,使生产成本大大提高。

## 2.4 模板法

模板包括硬模板、软模板以及生物模板<sup>[10]</sup>。

硬模板(如多孔氧化铝模板)法<sup>[11-12]</sup>就是在限制性介质中,如纳米级的孔穴或网络结构中沉积所需材料。这些孔穴则相当于结构模板,通过电化学或化学方法将金属离子还原并沉积在模板孔中。硬模板不仅可以控制粒子的几何形状和大小,还可以引导晶格结构和取向,控制晶体生长,裁剪结构性性质等。

软模板法是在合适的稳定剂存在的条件下,通过化学还原、微乳液溶剂蒸发、超声电化学、电解、 $\gamma$ 射线辐射和紫外光还原等手段,利用稳定剂控制粒子选择性生长的方法。例如由表面活性剂自组装形成的软模板<sup>[13]</sup>,是以有机分子或其自组装的体系为模板剂,通过离子键、氢键和范德华力等作用力,在溶剂存在的条件下使模板剂对游离状态下的无机或有机前躯体进行引导,从而生成具有纳米有序结构的粒子或薄膜。有机模板剂用得最多的就是具有双亲结构的表面活性剂,这种表面活性剂的选择范围宽,操作方便,成本也较低。采用模板法制备非球形纳米粉体,就是利用模板剂在溶液中自组装形成的特殊结构,使有机物在晶核的某个晶面上进行选择

性分子吸附,降低晶面的表面能,使其择向生长,生成非球形结构.可以通过改变模板剂的种类和用量及环境因素来改变粉体的形貌. Sun Y. G. 等人<sup>[14]</sup>利用软模板法制备出了正方形的 Ag 纳米粒子.

Jinhu Yang 等人<sup>[15]</sup>以特殊的表面活性剂为模板获得了微米级的片状银粉,但所获得的银粉颗粒形状不均匀.

生物模板是以特定的细菌或生物材料作模板,其操作复杂,控制难度高,反应过程比较缓慢.

### 2.5 化学还原/沉积法

该法是通过化学还原/沉积的方式,一步获得片状银粉.采用该方法制备的片状银粉具有纯度高、片状均匀、亮度好的优点,但粉末的机械性能差.用该银粉与树脂制成的浆料,在加热固化时,随着固化温度的升高,银片收缩,形成颗粒并变粗,失去银粉的光泽而呈银灰色,零位电阻增加.目前,该方法还在进一步的研究之中.

日本和美国有用直接化学法一步获得片状银粉的专利<sup>[16-17]</sup>.

梁焕珍等人<sup>[7,9]</sup>在乙二醇介质中以聚乙烯吡咯烷酮为保护剂,以氯铂酸为催化剂,以硝酸银为前驱物,用  $H_2O_2$  作还原剂,室温下搅拌反应 2 h,可以合成分散的、粒径几微米至几十微米、厚度约 0.1~0.2  $\mu m$  的片状银粉.通过该方法虽然获得了直径较大的片状银粉,但粒度分布范围较宽.由于氯铂酸的引入,使制备成本大大提高.

柴立元等人<sup>[18]</sup>将氰化银溶液加热到一定温度,然后加入配好的还原剂(添加了表面活性剂 TN 的甲醛和苯甲醛混合悬浮液),控制  $V_{\text{甲醛}} : V_{\text{苯甲醛}} = 1 : 3$  或  $1 : 9$ , pH 约 6.5, 100  $^{\circ}C$  下恒温 30 min,反应完后,将产物烘干,即可得到光亮的平均粒径为 9.6  $\mu m$  的片状银粉.

刘江等人<sup>[10]</sup>将硝酸银溶液稀释到所需要的浓度后,加入一定量的 PVP 搅拌,制成 PVP 和硝酸银的混合液.用一定量的  $HCOONH_4$  配制成 pH < 5 的  $HCOONH_4 + NH_4OH$  缓冲溶液,将此溶液滴加到硝酸银与 PVP 的混合液中,边滴加边搅拌直至反应终止.固液分离后,滤饼分别用水、无水乙醇及丙酮各洗涤 2 遍,得到粒度小于 0.4  $\mu m$  的片状银粉,该工艺简单,银粉产率可达 99%.

张文阁等人<sup>[20]</sup>在还原体系  $HCOONH_4 + NH_4OH$  中,使用 AS-360 作为分散剂,通过化学法

一步制取了平均粒径约 0.33  $\mu m$  的片状超细银粉.其所确定的还原工艺可控制银粉尺寸、粒径分布及粉体形貌,银粉产率为 99.0%~99.5%.

## 3 展望

目前,片状银粉的制备方向是产品不被污染、粉体均匀、能耗低,化学还原法是最具发展潜力的制备方法之一.今后片状银粉制备的研究方向是:(1)研究新的制备片状银粉的方法,着重从降低成本和缩小粒度分布范围入手.(2)对球磨过程的理论模型进一步优化,把几个模型结合起来,对球磨过程进行更精确的模拟.进一步研究球磨过程中机械能与化学能的转换机制及其相互关系,最大限度地提高球磨效率.(3)深入研究化学还原/沉积法直接制备片状银粉的方法,对片状银粉单向生长的机理要进一步研究.(4)进一步研究电磁波(尤其是光波)诱导银颗粒单向生长的机理.

### 参考文献:

- [1] 谈发堂,乔学亮,陈建国.模板法制备纳米片状银粉的粒径与形貌控制[J].材料导报,2006,20(4):102-105.
- [2] 常占河,李德俊,庞丹.光亮银粉的研制[J].沈阳黄金学院学报,1996,15(2):164-168.
- [3] 吴建设.氢气还原制备超细银粉[J].湖南有色金属,1998,14(2):22-24.
- [4] 于朝清,钱茂江,江新丰,等.纳米光亮片状银粉的研制[J].电工材料,2004,(2):15-17.
- [5] 周全法,李锋,朱雯.光诱导法制备纳米级片状银粉的研究[J].贵金属,2003,24(1):35-38.
- [6] 楚广,杨天足,刘伟锋,等.纳米银粉的制备及其应用研究进展[J].贵金属,2003,27(1):57-62.
- [7] 梁焕珍,金东镇,喻克宁,等.六方片状银粉的合成[J].粉末冶金技术,2003,21(4):218-223.
- [8] LUO Yonglan, SUN Xuping. Rapid, single-step preparation of dendrimer-protected silver nanoparticles through a microwave-based thermal process[J]. Material Letters, 2007, 61(8-9):1622-1624.
- [9] 梁焕珍, KIM D J, CHUNG H S. 乙二醇中化学还原合成片状银粉[J].物理化学学报,2003,19(2):150-153.
- [10] YOREO D J J, DOVE P M. Shaping crystals with biomolecules[J]. Science, 2004, 306(5700): 1301-1302.
- [11] MARTIN C R. Membrane-based synthesis of nanomaterials[J]. Chem Mater, 1996, 8(8): 1739-1741.
- [12] HULTEEN J C, MARTIN C R. A general template-

- based method for the preparation of nanomaterials[J]. Mater Chem. 1997,9(7):1075-1079.
- [13] MOCK J J, BARBIC M, SMITH D R, et al. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles [J]. J Chem Phys, 2002, 116 (15):6755.
- [14] SUN Y G, XIA Y N. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles [J]. Science, 2002, 298: 2176-2179.
- [15] YANG Jinhua, QI Limin, ZHANG Dongbai, et al. Dextra-controlled crystallization of silver microcrystals with novel morphologies [J]. Crystal Growth & Design, 2004,4(6): 120-129.
- [16] OSAKI, MASATAKA, KOSE, et al. Pigments consisting of silver crystals:Japan,71029[P]. 1971.
- [17] EHRREICH J E. Novel electro conductive compositions and powder for use: US, 4319920 [P]. 1982-03-16.
- [18] 柴立元, 钟海云, 吴辉云, 等. 导电浆料用银粉的研究[J]. 贵金属, 1993, 14(3): 36-41.
- [19] 刘江, 宋永辉, 兰新哲, 等. 片状银粉的制备研究[J]. 有色金属, 2002, 54(7): 65-68.
- [20] 张文阁, 郭靖洪. 超细金属银粉的研制[J]. 有色金属, 1999, 10: 11-14.

## Superior performance and preparation method of silver flake powders

JIANG Wei-yan, ZHANG Chuan-fu, ZHANG Yin-liang

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** In the present paper, the superior performance and the preparation methods of silver flake powder are reviewed; the advantages and disadvantages of the methods are compared; the development trend of the preparation technology is prospected.

**Key words:** silver flake powders; preparation methods; development trend