

不同类别树脂对低温导电银浆性能的影响

幸七四, 李文琳, 黄富春, 李章炜

(贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 以 8 种类别的树脂为原料制备低温导电银浆, 研究不同类别树脂对银浆导电性、附着性、硬度、挠折性和银硫化的影响。相同配比下, 含氯醋树脂和丙烯酸树脂的银浆方阻最低; 含聚酯树脂和环氧树脂的银浆具有最好的附着性和最高的硬度; 含聚氨酯的银浆具有最佳的抗挠折性; 银浆中银粉都会不同程度的被硫化。

关键词: 金属材料; 树脂; 低温导电银浆; 性能

中图分类号: TG146.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)02-0026-04

Effect of Different Resins on the Performances of Low Temperature Conductive Silver Paste

XING Qisi, LI Wenlin, HUANG Fuchun, LI Zhangwei

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The low temperature conductive silver pastes were prepared by eight kinds of resins. The influence of different resins on conductivity, adhesion, hardness, bending and vulcanization of silver pastes were studied. Under the same ratio the silver pastes made up of vinyl and acrylic resin had the lowest sheet resistance and that made up of polyester resin and epoxy resin had the best adhesion and the highest hardness. The silver pastes made up of polyurethane had the best resistance to bending and silver were vulcanized to a certain degree.

Key words: metal materials; resin; low temperature conductive silver paste; performance

电子浆料作为一种功能性印料因其良好的物理性能在电子信息产品中得到广泛的应用, 随着电子产品向更轻、更薄、功能性更强大和更环保的方向发展, 对其性能也提出更高要求^[1]。从目前电子浆料的生产和研发来看, 用于 LTCC、太阳能电池^[2]、OLED 等的中高端浆料被美国、日本、德国和韩国企业所垄断; 国内企业只能生产中低端电子浆料, 以导体浆料为主。其中低温导电银浆因其优异的导电性、导热性和实用性, 广泛应用于薄膜开关、电容电极、触摸屏等^[3-5]方面。就低温导电银浆而言, 影响其性能的主要因素是银粉和树脂。关于银粉粒径及分布、形貌、松装密度、振实密度及表面状态

对低温导电银浆性能影响的研究报道比较多^[6-10]。目前国内低温导电银浆中主要使用氯醋树脂、丙烯酸树脂和聚氨酯制备有机载体^[11-12], 使用树脂种类较少, 性能单一。针对低温导电银浆广泛的用途, 对树脂的性能提出不同的要求。作者通过选用目前用于油墨和涂料中, 市场上具有代表性的 8 种树脂, 作为低温导电银浆的载体, 系统分析不同树脂体系对银浆的导电性、附着性、硬度、挠折性及银硫化的影响。为制备银浆选用树脂, 提供参考。这 8 种树脂分别为氯醋树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯、环氧树脂、聚乙烯醇缩丁醛、聚酯树脂、改性橡胶和纤维素^[13-15]。

1 实验

1.1 主要原料

氯醋树脂(德国 VINNOL)、丙烯酸树脂(日本 DIANAL)、聚氨酯(美国 NOVEON)、环氧树脂(中国台湾 南亚)、聚乙烯醇缩丁醛(美国 EASTMAN)、聚酯树脂(荷兰 DSM)、纤维素(美国 EASTMAN)、改性橡胶(美国 SANTOPRENE)。

1.2 银浆制备

制备银浆样品各 50 g，其中树脂含量为 5.75 g (11.5%，质量分数，下同)，溶剂含量为 20.75 g (41.5%)，银粉含量为 22.75 g (45.5%)，助剂含量为 0.75 g (1.5%)。其中溶剂为酯类和酮类的混合物，银粉为表面经过活化处理的片状银粉，助剂为偶联剂和促干剂。在容器内加入称量好溶剂和树脂，树脂溶解完全后加入银粉和助剂混合，使用三辊研磨机轧制，直到银浆细度小于 10 μm 即可。通过丝网印刷机，将浆料承印于 PET 膜片上。干燥后测试各种银浆性能，干燥温度为 150℃，干燥时间为 40 min。

1.3 银线测试

银浆性能测试具体操作方法如下：

方阻测试：测长 1000 mm、宽 0.6 mm 银线的电阻及厚度，计算各种银浆的方阻。方阻计算公式如下所示：

ρ = R × (0.6 × h / (1000 × 25.4)) × 1000

式中：ρ—方阻，mΩ/□/mil；R—银线的电阻值，Ω；h—银线厚度，μm。

附着性测试：在 0.6 mm 的整条银线上粘贴紧胶带，放置 1 min 后，用力垂直迅速拉脱胶带，测银线电阻，计算测试前后电阻变化率。

硬度测试：使用硬度为 3 H 的中华铅笔，以 45° 倾角，20 N 力推过，观察银线是否被划断。

抗挠折性测试：将长100 mm、宽0.2 mm银线先反后正对折180°，并用2 kg重砝码压于折线处，保持1 min，打开膜片，测量银线电阻。反复对折，多次测量，记下电阻变化率超过300%时的对折次数。

银线被硫化测试：将干燥后的 PET 膜片悬挂于实验室通风橱内，放置 20 天，观察银线表面颜色变化情况。

2 结果及讨论

表 1 列出了 1#~8#银浆所使用树脂和各种性能

测试结果，包括：方阻、电阻变化率、硬度、抗弯折次数及银线表面颜色变化情况。

表 1 不同银浆的性能

Table 1 Performances of silver pastes

编 号	使用的树脂	方阻/(mΩ/□/mil)	电阻变化率/%	硬度 /H	抗挠折 次数/次	银线表面 颜色变化
1 [#]	氯醋树脂	6	5	< 3	1	棕黄色
2 [#]	丙烯酸树脂	8	2	< 3	3	棕黄色
3 [#]	聚氨酯	20	1	< 3	6	淡黄色
4 [#]	环氧树脂	22	0	> 3	5	淡黄色
5 [#]	聚乙烯醇缩丁醛	18	2	< 3	3	淡黄色
6 [#]	聚酯树脂	30	0	> 3	4	淡黄色
7 [#]	改性橡胶	26	8	< 3	1	棕黄色
8 [#]	纤维素	90	∞	< 3	0	淡黄色

2.1 不同银浆的导电性能比较

从表 1 数据可以看出：1[#]和 2[#]银浆方阻为 6~8 mΩ/□/mil，导电性能最好；3[#]~7[#]银浆方阻为 18~30 mΩ/□/mil，导电性能良好；8[#]银浆方阻为 90 mΩ/□/mil，导电性能较差。银浆干燥后，银粉表面被树脂包裹，通过“电子隧道效应”电子跃迁而导电，树脂为跃迁壁垒。树脂中含有的极性基团和共轭结构，对电子产生极性诱导和提供电子传输轨道，降低树脂介电性；树脂分子主链为直链的碳碳单键，柔韧性好，制备的银浆固化后树脂收缩率较大，银粉间距变小，电子跃迁距离变短。从图 1 两张图片对比可以看出：1[#]银浆干燥后银粉排列紧密，银粉间距较小，电子跃迁容易，方阻较低；8[#]银浆干燥后银粉排列相对松散，银粉间距变大，电子跃迁困难，方阻较高。氯醋树脂和丙烯酸树脂虽然含有极性基团较少，但分子为直链状，固化时体积收缩率较大，银粉间距变小，所制备银浆方阻较低。纤维素为葡萄糖分子缩合而成的高分子化合物，虽然每个葡萄糖分子中含有 2 个羰基和 4 个羟基，极性基团较多，但是分子都是六元吡喃环结构，且分子量大，使其收缩率较小，导致银粉间相对距离较大，跃迁受阻，所制备银浆方阻最高。其它 5 种树脂，含有环氧基、羰基、氨基、羟基等极性基团和共轭结构，但固化时分子间化学键交联反应，分子支链增多，固化时体积收缩率相对较小，所制备银浆方阻相对较高。

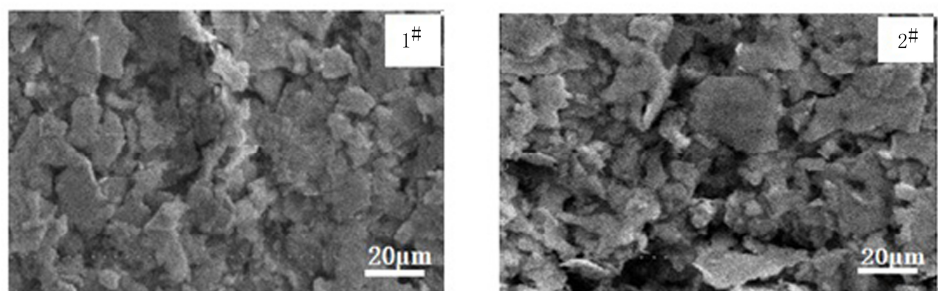


图 1 银浆干燥后的表面形貌

Fig.1 The surface morphologies of silver pastes after drying

2.2 不同银浆的附着性比较

胶带粘附银粉，导电相减少，电阻升高，粘附银粉越多，电阻变化率较大。从表 1 数据得出：4[#]和 6[#]银浆电阻变化率为 0，银浆附着性最好；2[#]、3[#]和 5[#]银浆电阻变化率为 1%~2%，银浆附着性较好；1[#]和 7[#]银浆，电阻变化率为 5%~8%，银浆附着性差；8[#]银浆银线脱离基材，电阻变化率无穷大。树脂对银粉和 PET 都具有较好的粘接性，附着性测试时才能使银粉不脱离银线，银线不脱离基材。树脂中含有环氧基、羟基、醚键、胺键、酯键和羰基等多种能增加静电引力和分子间力的极性基团，与银粉表面形成表面静电引力、与 PET 基材之间形成氢键和分子间范德华力，使树脂对银粉和基材具有较强粘附性。聚氨酯和环氧树脂中含有较多形成氢键的极性基团，表面静电引力和分子间作用力更大，树脂粘接性最好，所制备银浆附着性最好。丙烯酸树脂、聚氨酯和聚乙烯缩丁醛中含有较多能形成氢键的极性基团，表面静电引力和分子间作用力较高，表现出良好的粘接性。氯醋树脂和改性橡胶中含有能形成氢键的极性基团较少，表面静电引力和分子间作用力较弱，因而粘接性相对较差，所制备银浆附着性较差。纤维素分子中含有较多能形成氢键的羟基和羰基，但是该树脂收缩率较小，固化时结构不致密，总的分子间作用力减小，以致所制备银浆附着性最差。

2.3 不同银浆的硬度的比较

实验得出，4[#]和 6[#]银浆硬度大于 3 H，其它银浆硬度均小于 3 H。树脂、银粉和基材紧密的结合在一起，硬物划过时，三者才能互不分离。树脂的粘接性好，三者才能紧密结合起来。所以银浆的附着性直接反应出银浆的硬度。银浆附着性较好，则硬度更高。从表 1 数据看出 4[#]和 6[#]银浆附着性最好，因而银浆硬度最高。

2.4 不同银浆的抗挠折性比较

从表 1 数据可看出，4[#]银浆的抗挠折性次数为 6 次，抗挠折性最好；2[#]、3[#]、5[#]、6[#]和 7[#]银浆的抗挠折性次数为 3~5 次，抗挠折性较好；1[#]和 8[#]银浆的抗挠折性次数为 0~1 次，抗挠折性非常差。抗挠折性测试时基材正反对折，对折处银线随基材被拉长，只有树脂与基材有较好的粘接性和树脂具有较好弹性，基材变形时银线不脱离基材，在外力撤除后银线复原性较好，才能使银粉间距离变化微小，电阻变化率较小。银浆的抗挠折性，是树脂粘接性和柔韧性的综合体现。所选用聚氨酯为直链分子的弹体，含有较多能形成氢键的基团，柔韧性较好，且粘接性好，所制备银浆抗挠折性次数最多。丙烯酸树脂、环氧树脂、聚乙烯醇缩丁醛和聚酯树脂中形成氢键的基团较多，粘接性较好，但是固化时分子化学键交联反应，分子支链增多，柔韧性相对降低，2 种性能综合，所制备银浆的抗挠折性也相对较好。氯醋树脂和改性橡胶中含有碳碳单键直链分子，柔韧性较好，但形成氢键的基团较少，粘接性较差，制备银浆表现出较差的抗挠折性。纤维素中六元吡咯环结构使内旋困难，分子内和分子间形成的氢键使糖苷键不能旋转，使其刚性增加，从而使浆料的抗挠折性变差。

2.5 不同银浆的银硫化比较

银粉在空气中氧化反应，主要与空气中的含硫气体反应^[16]，具体反应如下所示：

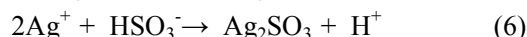
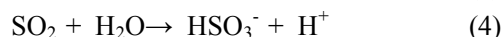
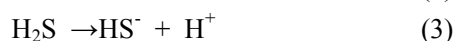


图2是银粉被硫化最为明显的1[#]银浆的能谱图,未能检测出硫元素。分析原因,可能是银线表面银被硫化量少,硫含量低于仪器检出限(0.5%)所导致。因此本文主要采用观察银线表面颜色变化情况的办法,在一定程度上反应银线硫化状况。

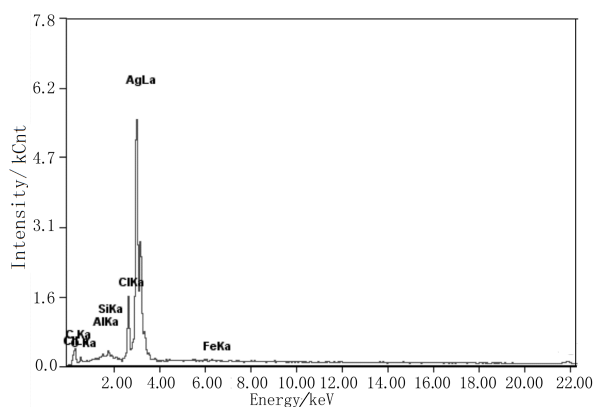


图2 银粉被硫化后的能谱

Fig.2 The energy spectrum of vulcanized silver powder

1[#]、2[#]和7[#]银浆测试线路表面变棕黄色,银浆的抗硫化性能非常差;3[#]、4[#]、5[#]、6[#]和8[#]银浆测试线路表面变淡黄色,银浆的抗硫化性能差。银线中的银粉硫化后,电阻会升高,附着力下降,有的甚至会从基材上脱落。银浆具有较低的方阻,有利于氧化还原反应中电子的传输,因而银线易被硫化。氯醋树脂和丙烯酸树脂所制备银浆,因方阻最低,因而银粉最易硫化;改性橡胶制备的银浆,因橡胶中含有微量的硫元素,因此易硫化。其它5种树脂因方阻相对偏高,因而银粉硫化速率变慢。

从上面的反应可以看出,延缓银粉硫化,除了选择适当的树脂提高电子跃迁壁垒,同时可以在银浆的使用过程中控制操作空间相对干燥,减少反应物含量或及时封装产品。

3 结论

(1) 树脂中含有较多的极性和共轭基团,介电性较低,对银粉和有机基材粘接性更好;树脂分子中主链为碳碳单键的直链性分子,柔韧性较好,固化收缩率较大。介电性低和柔韧性好的树脂所制备的银浆方阻较低,但银粉易被硫化;粘接性好的树脂制备的银浆附着性较强,硬度较高;柔韧性好和粘接性强的树脂制备的银浆抗挠折性较好。

(2) 氯醋树脂和丙烯酸树脂所制备的银浆方阻

为6~8 mΩ/□/mil,导电性最好;聚酯树脂和环氧树脂所制备的银浆电阻变化率为0,硬度大于3 H,具有最强的附着性和最高的硬度;聚氨酯所制备的银浆抗挠折性次数为6次,具有最好的抗挠折性。树脂的选用对低温导电银浆性能影响较大,因此实际应用中根据需求选择适当的树脂非常重要。

参考文献:

- [1] 陆广广,宣天鹏. 电子浆料的研究进展与发展趋势[J]. 金属功能材料, 2008, 15(1): 48-52.
- [2] 丁枢华,余贤旺,田军花,等. 太阳能电池用银浆的制备及性能研究[J]. 浙江冶金, 2010(3): 1-4.
- [3] 周华,陈苑明,何为,等. 键盘式薄膜开关的制造工艺研究[J]. 电子元件与材料, 2011, 32(2): 49-53.
- [4] 何江川,马榴强,高亮. 电磁屏蔽涂料研究进展[J]. 北京联合大学学报, 2004, 18(4): 65-70.
- [5] 赵伟栋,张宗强,耿东兵,等. 低温聚合物基复合材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2003(5): 21-25.
- [6] 蒋伟燕,张传福,张银亮,等. 片状银粉的性能及制备方法[J]. 材料研究与应用, 2008, 2(3): 183-186.
- [7] 黄富春,李小龙,李文琳,等. 低温固化银浆导电性能的研究[J]. 贵金属, 2011, 32(2): 52-57.
- [8] 刘永庆. 电子浆料用片状银粉的制备[J]. 材料与设备, 2006(2): 24-26.
- [9] Yang Cheng, Xie Yu-Tao, Ming-Fai Yuen Matthew, et al. Silver surface iodination for enhancing the conductivity of conductive composites[J]. Adv Funct, 2010, 20: 2580-2587.
- [10] 凌云星,金慧. 实用油墨技术指南[M]. 北京: 印刷工业出版社, 2007.
- [11] 杨颖,何为,王守絮,等. 环氧树脂-银粉复合导电银浆的制备[J]. 电子元件与材料, 2010, 29(5): 54-56.
- [12] 刘远瑞,许佩新. 填充型丙烯酸树脂导电银浆电性能研究[J]. 涂料工业, 2005, 35(1): 1-3.
- [13] 魏家瑞. 热塑性聚酯及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [14] 黄志雄. 热固性树脂复合材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [15] G-霍尔登. 热塑性弹性体[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [16] Yang Changjiang, Liang Chenghao, Wang Peng, et al. Investigation of the tarnish film on the surface of commemoration silver coin[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(4): 629-632.