

一种耐高温银导电胶的研究

梁 云, 李俊鹏*, 李世鸿, 金勿毁, 吕 刚, 罗 慧
(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 选用片状银粉作为导电填料, 合成了酚醛类树脂为基体树脂, 并以六亚甲基四胺为固化剂, 制备了一种耐高温导电胶。讨论了体积电阻率与固化时间、固化温度、固化剂用量以及银粉填充量的关系, 并确定了最佳工艺及配方。通过扫描电镜确定了最优分散剂, 通过热重差热(TG/DSC)分析得到了导电胶的最初分解温度为 366℃, 耐热性能优异。

关键词: 金属材料; 导电胶; 银; 耐高温; 酚醛树脂

中图分类号: TG146.3, TM241 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)04-0021-06

Research on Silver A Conductive Adhesive with High-Temperature-Resistant

LIANG Yun, LI Junpeng*, LI Shihong, JIN Wuhui, LÜ Gang, LUO Hui
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: To prepare a high-temperature-resistant conductive adhesive, flake silver powder was selected as the conductive filler, phenolic resin as the matrix resin, and hexamethylenetetramine as the curing agent. The relationships among the volume resistivity and the curing time, the curing temperature, the amount of curing agent, and the amount of silver powder were discussed, and the optimum formula was defined. The best dispersant was chosen by the method of SEM, and the initial decomposition temperature of 366℃ was obtained from TG/DSC. The heat resistant of the conductive adhesive thus prepared was excellent.

Key words: metal materials; conductive adhesive; silver; high temperature resistant; phenolic resin

近年来, 胶粘剂的应用越来越广泛, 胶接技术已经成为包含胶接、焊接和机械连接在内的当代三大连接技术之一。其中, 耐高温胶粘剂在航空航天、汽车、电子、军工和机械制造业等技术领域应用较为广泛^[1]。在这些特殊领域对连接材料的要求比较苛刻, 不仅要求有低的电阻率, 还要求连接材料能耐较高的温度。例如, 火箭发动机某些部件的胶接在低电阻率的条件下需要能耐 200℃, 瞬间可达到 400~500℃的高温; 点焊胶要求能耐 240℃左右的高温^[2]。

耐高温胶粘剂一般分为无机和有机两大类。有

机胶粘剂由于其优异的粘结强度、高内聚能以及良好的环境适应性而成为研究的热点。有机胶粘剂一般包括环氧类、酚醛类、聚酰亚胺类、聚氨酯类等。环氧类胶粘剂一般耐高温性能比较差, 通常经过改性或者添加耐热杂质来提高材料的耐热性。Premkumar 等^[3]试验发现用二苯甲烷双马来酰亚胺/己内酰胺封闭的二苯基甲烷二异氰酸酯(BMI/CMDI)改性的环氧体系具有更好的热稳定性; Liu 等人^[4]通过溶液-凝胶处理方法, 在环氧树脂中引入聚硅氧烷从而大大提高环氧树脂耐热性, 不过用作导电胶粘剂其导电性及力学性能会受到影响。

收稿日期: 2015-04-02

基金项目: 国家科研院所技术开发研究专项(2014EG115007), 云南省工信委、财政厅 2014 年可再生能源发展专项(2014020208)。

第一作者: 梁 云, 男, 硕士研究生, 研究方向: 贵金属电子浆料。E-mail: 527986693@qq.com

*通讯作者: 李俊鹏, 男, 博士研究生, 助理研究员, 研究方向: 功能有机分子与材料。E-mail: lijunpeng@ipm.com.cn

聚氨酯类胶粘剂连接性较强,但其耐高温性能较差,且高温易分解有毒物质,因此其在高温时的应用受到很大限制。聚酰亚胺类胶粘剂耐高温、耐腐蚀性能优异,不过由于其难以溶解,实施工艺复杂而很少用于导电胶粘剂。酚醛类树脂由于具有优异的力学性能、耐热性以及成型加工性能而被广泛应用于胶粘剂领域,而且酚醛树脂固化收缩率比较大,有利于降低导电胶的体积电阻率^[5-6],因此比较适合用于导电胶的制备。

本文基于自主合成的一种改性酚醛树脂,并且选择导电性能优异的片状银粉^[7],制备出了一种耐高温的银导电胶,并且对其性能进行了测试。

1 实验

1.1 实验原料

片状银粉,松装密度: 2.49 g/cm³,振实密度: 3.57 g/cm³,昆明贵金属研究所生产,其形貌如图 1 所示;改性酚醛树脂,数均分子量 1500,昆明贵金属研究所自制;六亚甲基四胺,≥99%,分析纯,天津市化学试剂一厂;丙酮,分析纯,重庆川东化工;乙醇,分析纯,西陇化工股份有限公司;松油醇,化学纯,国药集团化学试剂有限公司。

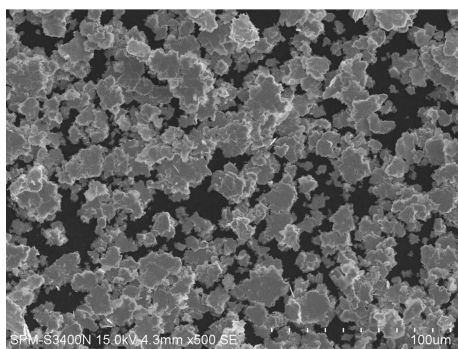


图 1 试验用片状银粉 SEM 图

Fig.1 SEM image of the flake silver powder

1.2 试验仪器

EMT2012-A 自动拉力机,万用电表,德国 Netzsch STA 409 热重分析仪,日本日立扫描电子显微镜 S-3400N,螺旋测微仪,上海赛欧高低温试验箱,管式炉。

1.3 试样制备

导电胶样品的制备:将自制树脂以及固化剂用溶剂于烧杯中溶解 30 min 左右(待溶液中没有固体颗粒即可),由于溶剂具有挥发性,在溶解之后,按配方比例补足。之后将其转入玛瑙研钵中,按比例加入银粉,并加入其它助剂,一起研磨分散 30 min 即可制得导电胶。

导电胶条的制备:在清洗干净的玻璃基片上用 3 M 胶带粘贴出一个凹槽,之后将导电胶刮入其中形成导电胶条,在特定的时间温度下固化完全后对其进行导电性能的测试。

1.4 测试及表征

电学性能表征:对固化后的导电胶条进行长、宽、厚以及电阻的测量,每个样品做 3 次取平均值,按照以下公式进行体积电阻率的计算:

$$\rho = wdR/L \quad (1)$$

式中, ρ 为体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$; w 为胶条宽度, cm ; d 为胶条厚度, cm ; R 为测量电阻, Ω ; L 为胶条长度, cm 。

力学性能测试样品表征:按照国标 GB/T 7124-2008 胶粘剂拉伸剪切强度的测定方法(刚性材料对刚性材料)制备样品,每个样品做 5 次取平均值,固化后进行剪切强度的测试。

2 结果与讨论

2.1 银导电胶固化工艺对导电胶性能的影响

为了确定导电胶最佳固化温度以及固化时间,将导电胶的银填充量固定为 90%,以保证银含量能超过“渗流阈值”并且按表 1 的成分配制了导电胶。为了简化实验步骤,对仅加入固化剂的树脂进行了 TG/DSC 分析,如图 2 所示。

表 1 导电胶成分表

Tab.1 Component of conductive adhesive

成分	质量分数/%
改性酚醛树脂	4.4
固化剂(六亚甲基四胺)	0.44
溶剂(酒精:丙酮=1:1)	3.56
松油醇	1.6
银粉含量	90

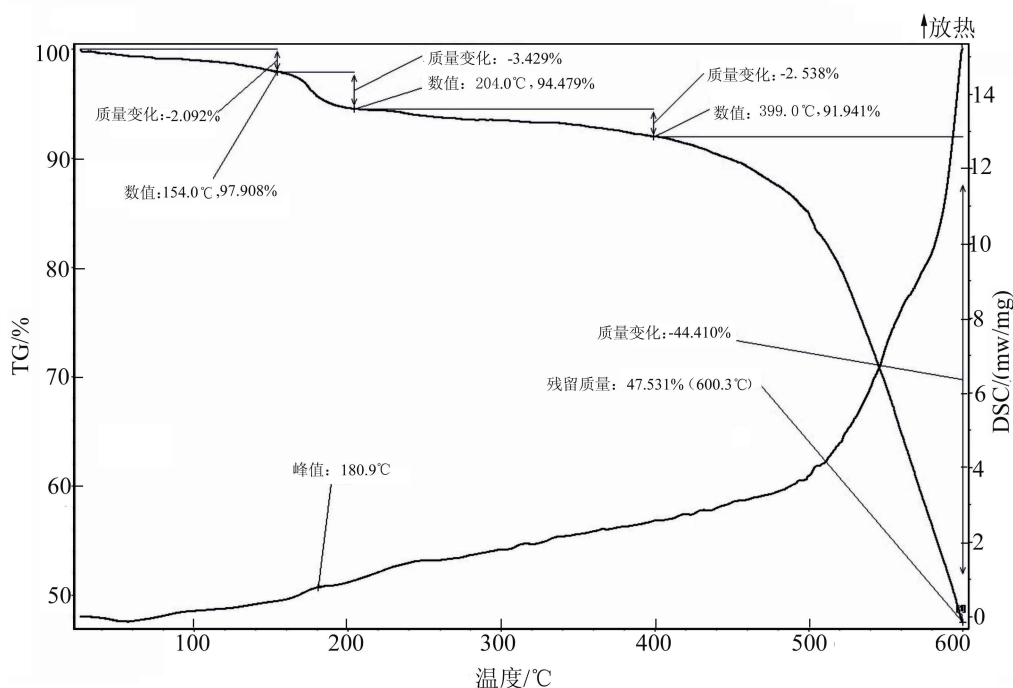


图 2 基体树脂的 TG/DSC 曲线

Fig.2 The TG/DSC curves of matrix resin

从图 2 可以看出树脂在 180℃左右有一个明显放热峰，因此在测试导电胶最佳固化温度时在 150~200℃之间取了 5 个点进行测试，并对其最佳固化时间、最佳固化温度进行了测定，结果见图 3 和图 4。

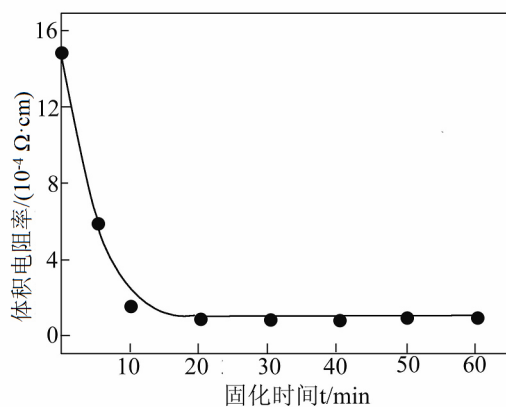


图 3 导电胶体积电阻率与固化时间的关系曲线

Fig.3 Curve of the relationship between curing time and volume resistivity

由图 3 可以看出导电胶体积电阻率在 30 min 之前处于下降趋势，并且在 30 min 时体积电阻率达到最小值，最小值为 $0.95 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ，在 30 min 后体积电阻率变化不大。

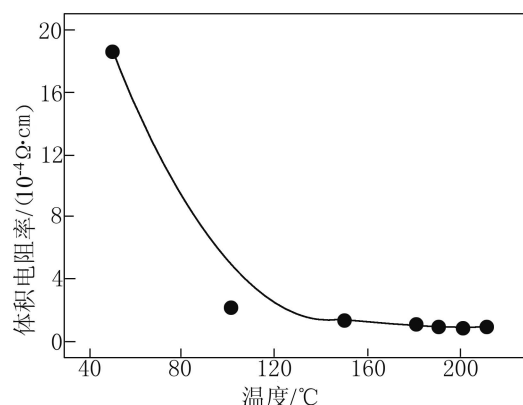


图 4 导电胶体积电阻率与温度的关系曲线

Fig.4 Curve of the relationship between temperature and volume resistivity

由图 4 可以看到，导电胶的体积电阻率随温度升高也逐渐下降，并且在 200℃时达到最小值。考虑到测试过程中银含量为固定值(90%)，导致过程中形成体积电阻率差异的应是基体树脂的固化收缩；固化过程是一个溶剂逐渐挥发、树脂基体形成三维网络结构并且逐步收缩的过程，而导电网络也在这个时候逐渐形成，因此体积电阻率会快速降低，当固化过程结束，树脂收缩完全，继续升温或者继续延长对导电胶的导电性不会再有帮助，因此从导电胶性能以及降低能耗的角度考虑，30 min 为最

佳固化时间, 200℃为最佳固化温度。

2.2 固化剂含量对银导电胶体积电阻率的影响

为了研究固化剂含量对银导电胶导电性能的影响, 取了 5 个不同固化剂含量的导电胶在 200℃、30 min 条件下固化后对其体积电阻率进行了测量, 结果如图 5 所示。

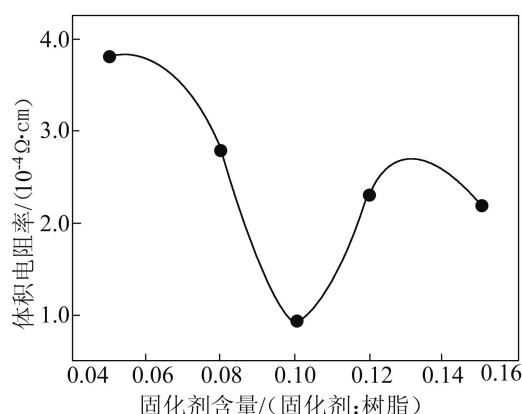


图 5 固化剂含量与体积电阻率的关系曲线

Fig.5 Curve of the relationship between content of curing agent and volume resistivity

从图 5 可以看出, 随着固化剂含量的增加, 导电胶的体积电阻率有一个先降低后升高的趋势, 并且在固化剂与树脂比列达到 1:10 的时候体积电阻率达到最小值, 为 $0.95 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。固化剂在导电胶中的作用是使线性的基体树脂产生交联, 并形成三维网络结构, 在固化剂填充量比较少的时候, 不足以使树脂产生充分交联, 导致树脂收缩较少, 从而降低了银粉颗粒在树脂中接触的面积, 因此体积电阻率会比较大, 随着固化剂含量的增加, 树脂形成的三维网络越来越完善, 银粉颗粒间接触面积增加, 体积电阻率也随之降低。当固化剂含量已经足以使线性的树脂基体充分形成三维网状交联时, 导电胶的导电网络也变的完善, 从而达到体积电阻率的最低点, 继续增加固化剂的含量, 对导电体系没有增益效果, 相反的, 由于固化剂本身不导电, 反而增加了体系的接触电阻, 从而增加了导电胶的体积电阻率。

2.3 最佳银粉填充量的确定

图 6 和图 7 分别是银粉含量与导电胶剪切强度和体积电阻率的关系曲线。

从图 6 可知, 随着导电胶银粉含量的增加, 其剪切强度急剧下降, 在银粉填充量为 60%时导电胶的剪切强度最大为 7.52 MPa, 当银粉含量达到 90%

时, 剪切强度降低到 1.98 MPa。导电胶的力学和机械性能由基体树脂提供, 当树脂基体的含量较高时, 树脂粘结力较大, 导电胶可以比较好的附着在器件的基板上, 从而具有较高的剪切强度, 而当树脂基体含量降低时, 基体树脂不足以将导电颗粒与器件基板很好的粘结, 从而降低了剪切强度。

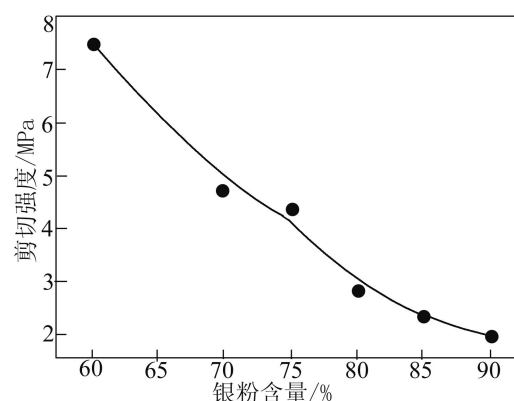


图 6 导电胶剪切强度与银粉含量的关系曲线

Fig.6 Curve of the relationship between shear strength and silver powder content

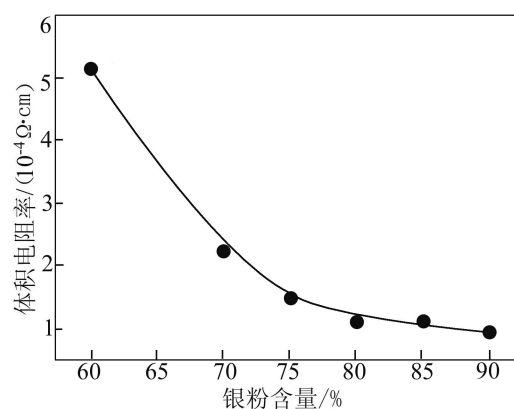


图 7 导电胶体积电阻率与银粉含量的关系曲线

Fig.7 Curve of the relationship between content of silver powder and volume resistivity

从图 7 可以看出, 随着银粉含量的增加, 导电胶的体积电阻率有明显下降的趋势; 当银粉含量超过 75%后, 体积电阻率下降趋势减缓, 从 75%银含量到 90%银含量体积电阻率仅从 $1.49 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 降低到 $0.95 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。根据渗流理论^[8]、隧道导电理论^[9]等研究, 产生这种现象的原因是银粉含量过低时, 银粉颗粒之间间隙较大且难以接触, 通常粒子间距离小于 10 nm 才足以形成导电连接^[10]。体系的接触电阻较高, 因而具有较大的体积电阻率, 当银

粉含量增加时，银粉颗粒之间的间隙变小且开始形成导电网络，当银粉添加量足以形成完善的导电网络时，系统的体积电阻率会有一个大幅度的降低，这时继续增加银粉含量，只能略微降低体系的体积电阻率。综合力学性能以及电学性能的特征，考虑节约成本及能源，选择 75%银含量作为该耐高温导电胶的最佳银粉填充量，其剪切强度为 4.35 MPa，体积电阻率为 $1.49\times10^{-4}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。

2.4 最佳分散剂的选择

分散剂在导电胶中可以改善粉体在树脂中的分散情况，提高浆料的成浆性和印刷性能，根据相关资料以及实际情况，选用了 3 种适用于银导电胶的分散剂作为备用分散剂，并且从中找出最适合于本实验的分散剂，它们分别是改性聚醚、迪高以及

BYK-163。按表 2 配方制备了 3 种导电胶，并对导电胶进行了 SEM 表征，如图 8 所示。

表 2 3 种不同分散剂导电胶配方

Tab.2 Formula of the conductive adhesive			
导电胶成分	1#配方	2#配方	3#配方
改性酚醛树脂	11%	11%	11%
固化剂(六亚甲基四胺)	1.1%	1.1%	1.1%
溶剂(酒精:丙酮=1:1)	8.65%	8.65	8.65
松油醇	4%	4%	4%
银粉含量	75%	75%	75%
改性聚醚	0.25%	—	—
迪高	—	0.25%	—
BYK-163	—	—	0.25%

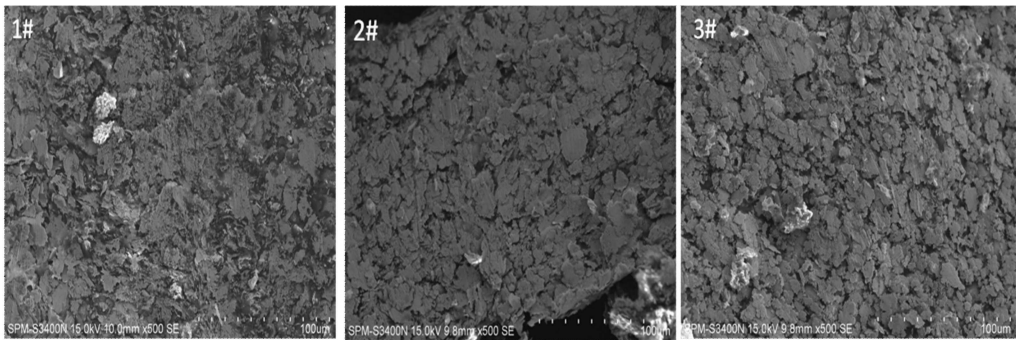


图 8 3 种导电胶固化后 SEM 图

Fig.8 SEM images of 3 kinds of conductive adhesive after curing

从图 8 可以看出 3#导电胶的分散性优于其它 2 种导电胶，银粉均匀地分散于树脂基体中；1#导电胶以及 2#导电胶中均有小规模的银粉颗粒团聚。根据实际印刷效果以及成浆性，3#导电胶均优于其它 2 种导电胶，因此选择 BYK-163 作为导电胶的最佳分散剂，并且 3#配方为最佳银导电胶的配方。

2.5 耐高温银导电胶的性能表征及测试

图 9 是 3#导电胶的 TG/DSC 曲线，从图 9 可知，在 100℃左右出现一个吸热峰，根据热重损失量分析是溶剂挥发导致，220℃处的放热峰是树脂固化峰，而在 366℃处的放热峰是固化后的树脂刚开始分解的峰，因为树脂、固化剂和银粉在导电胶中的

含量为 87.1%，而在 366℃时，残余质量还有 86.5%，因此在 366℃之前，固化后的导电胶基本没出现热分解的现象，耐热性能优异。

为了测试导电胶的耐高温性能，将导电胶置于管式炉中通氢气于 420℃使用，发现导电胶无热分解行为且具有较高的粘结强度，可以满足元器件的使用要求；将制备的导电胶放到高低温试验箱中进行导电胶的热稳定性试验，在 230℃的条件下放置 1700 h 后对导电胶的电学性能及力学强度进行测试，发现体积电阻率及剪切强度变化率均小于 10%，仍可满足使用要求，导电胶的高温稳定性良好。

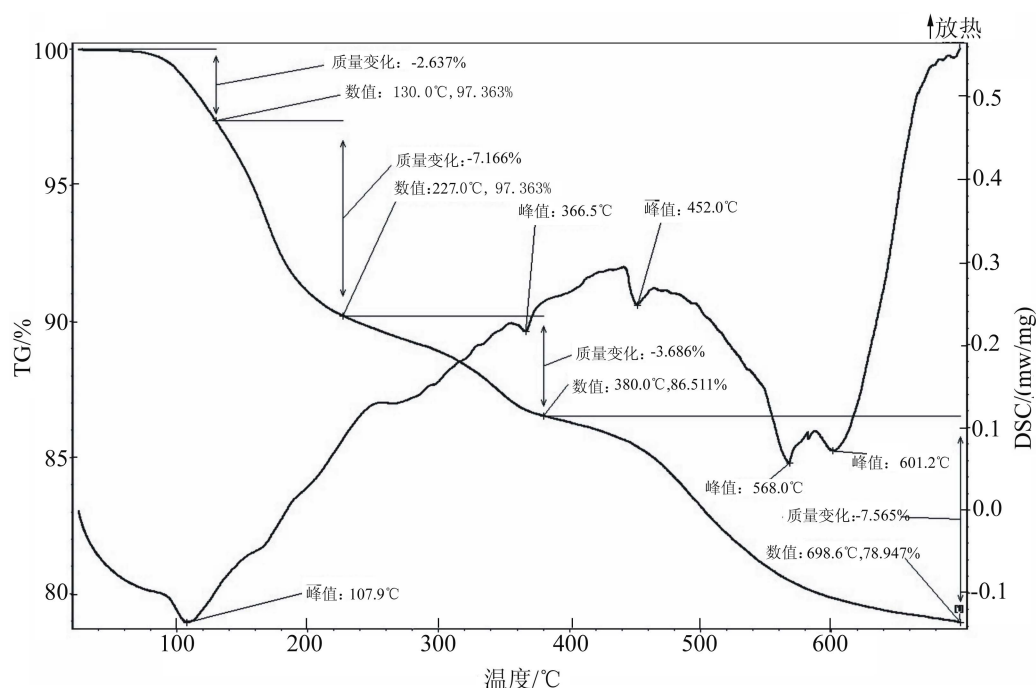


图 9 3#导电胶的 TG/DSC 曲线

Fig.9 TG/DSC curve of 3# conductive adhesive

3 结论

(1) 根据条件实验确定了一种耐高温导电胶的制备工艺及配方, 其中导电胶的最佳固化温度为 200℃, 最佳固化时间为 30 min, 最佳固化剂添加量为树脂含量的 10%, 最佳银粉填充量为 75%, 在此条件下制备出的导电胶体积电阻率为 $1.49 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 剪切强度为 4.35 MPa。

(2) 通过对导电胶的 SEM 表征以及导电性能表征, 在 3 种分散剂中确定了 BYK-163 作为导电胶的最佳分散剂。

(3) 对最佳配方导电胶进行的 TG/DSC 表征显示用改性酚醛树脂作为基体的导电胶初始分解温度为 366℃, 在小于 366℃ 的温度下没有明显放热峰, 导电胶可以稳定存在, 在通氢气的条件下导电胶可以在 420℃ 的高温下使用, 并且在 230℃ 下放置 1700 h 后体积电阻率及剪切强度变化率均小于 10%, 导电胶的耐热性能以及热稳定性优异, 可以满足高温粘结的使用要求。

参考文献:

- [1] 韩凤志, 李东临. 耐高温环氧树脂胶粘剂的研究进展[J]. 广东化工, 2014, 41(274): 94-95.
Han Fengzhi, Li Donglin. Study on epoxy adhesive with

heat resistance[J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(274): 94-95.

- [2] 胡孝勇, 袁晓玲. 耐高温环氧树脂胶粘剂研究进展[J]. 化学与黏合, 2009, 31(5): 49-52.

Hu Xiaoyong, Yuan Xiaoling. Study on epoxy adhesives with high-temperature resistance[J]. Chemistry & Adhesion, 2009, 31(5): 49-52.

- [3] Premkumar S, Karikal Chozhan C, Alagar M. Studies on thermal, mechanical and morphological behaviour of caprolactam blocked methylenediphenyl diisocyanate toughened bismaleimide modified epoxy matrices[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(8): 2599-2607.

- [4] Liu P, Song J, He L, et al. Alkoxysilane functionalized polycaprolactone/polysiloxane modified epoxy resin through sol-gel process[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(3): 940-951.

- [5] 银锐明, 王刘功, 杨华荣, 等. 树脂基体对导电胶体积电阻率的影响[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2013, 44(2): 526-531.

Yin R, Wang L, Yang H, et al. Effect of resin matrix on volume resistivity of conductive adhesive[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2013, 44(2): 526-531.

【下转第 31 页】