

溶剂种类对银浆挥发性能和流变特性的影响

樊明娜, 田相亮, 熊智, 张杨, 幸七四, 李俊鹏, 赵玲*
(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: 研究了溶剂种类对银浆挥发性能和流变特性的影响。通过模拟银浆烘干曲线进行对比实验测试, 比较了单一溶剂和混合溶剂体系的挥发特性, 得到了具有层次挥发性的有机载体; 用层次挥发性优良的有机载体制备银浆, 用流变仪对其流变性能进行检测, 得到适合丝网印刷、满足生产需求的银浆。

关键词: 复合材料; 溶剂; 挥发性; 流变性

中图分类号: TM914.4⁺1, TM241 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)S1-0104-04

Effect of Solvent Type on the Volatility Characteristics and Rheological Properties of Silver Paste

FAN Mingna, TIAN Xiangliang, XIONG Zhi, ZHANG Yang, XING Qisi, LI Junpeng, ZHAO Ling*
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Effect of solvent type on the volatility characteristics and rheological properties of silver paste was studied. The drying curve of silver paste was simulated. The organic vehicle with stepped volatility was obtained by comparing the volatility characteristics of pure solvents and mixed solvents; then silver paste for screen printing and production needs was gained by preparing silver paste with the above-mentioned organic vehicle and testing the rheological properties with rheometer.

Key words: composite materials; solvent; the volatility characteristics; rheological properties

银浆由功能相、(无机)粘结相和有机载体^[1]3个部分组成, 其中有机载体由树脂、有机溶剂及触变剂等组成, 主要作用是分散功能相和粘结相, 是电子浆料中的重要组分, 决定了电子浆料的挥发性能和涂覆性能(如丝网印刷等), 这就要求有机载体应具有以下特点: ① 挥发性^[2], 具有层次性而不是集中在某一温度范围以避免出现孔隙或裂痕; ② 粘度适中, 保证浆料有一定的流动性适合丝网印刷; ③ 触变性^[3], 受到剪切时粘度变小, 停止剪切时粘度又增加, 保证印刷后能使浆料保持好的形态; ④ 润湿性, 均匀地分散粘结相和功能相而不产生团聚和

沉淀^[4-5]。

溶剂是有机载体的主要组成部分, 溶剂的挥发性能决定了有机载体的挥发特性, 而有机载体的挥发特性直接影响电子银浆的稳定性、银浆烧成电极时工艺的升温曲线、膜层厚度以及触变性能。溶剂挥发太快, 印刷时浆料粘度增大容易堵塞丝网, 同时溶剂挥发太集中, 烘干烧结后容易在膜层表面形成孔洞和微裂纹等缺陷; 溶剂挥发太慢, 丝网印刷后不易烘干导致烧结后有缺陷^[5]。同时, 载体挥发特性也是影响浆料稳定性和存放时间的重要因素。

收稿日期: 2014-12-03

基金项目: 国家科研院所技术开发研究专项(2014EG115007)、云南省可再生能源发展专项(2013020202)。

第一作者: 樊明娜, 女, 硕士, 助工, 研究方向: 贵金属电子浆料研发。E-mail: fmn@ipm.com.cn

*通讯作者: 赵玲, 女, 高级工程师, 研究方向: 贵金属电子浆料研发。E-mail: zhaoling802@ipm.com.cn

1 实验

1.1 有机载体的制备

按配比称取有机溶剂、增塑剂乙基纤维素于烧杯中, 在高温水浴(80~90℃)中加热、搅拌直到增塑剂溶解, 再加入添加剂并搅拌直至溶解, 然后保温 1~3 h, 冷却至室温备用。

本文涉及银浆的固含量一般在 90%左右, 经过多次实验, 当乙基纤维素的质量分数为 4%时, 所配制的浆料粘度比较合适。

1.2 恒温挥发实验

在智能温度控制的烘箱中(温度控制精度为±5℃)升到指定的温度范围 70~190℃, 每隔 20℃测温 1 次。称取 20 g 被测液体置于恒重的 50 mL 的玻璃烧杯中。然后放入烘箱恒温 20 min, 取出, 自然冷却至室温, 称重, 计算挥发量。每个实验进行 1 次, 求其平均值。分别测定纯溶剂、混合溶剂以及有机载体在不同温度下的挥发量。

1.3 银浆的制备及粘度和流变学测试

将有机载体、玻璃、银粉按质量分数 9:4:87 的比例进行配料, 再用三辊轧机进行混合轧制制备银浆^[6]。分别用粘度计(美国 BrookField 公司, DV-II+Pro 型)、流变仪(美国 TA 公司, AR1500ex 型)对制备的银浆的粘度、流变性进行测定。

2 结果与讨论

2.1 纯溶剂和混合溶剂的挥发特性

实验选用二乙二醇丁醚(记为 A)、二乙二醇丁醚醋酸酯(记为 B)和醇酯-12(记为 C) 3 种纯溶剂作为研究对象, 其沸点分别为 231℃、246.4℃、255℃。为了便于调节所配制的有机载体的挥发快慢, 设计了 3 种含不同挥发速率和不同沸点溶剂的混合体系, 混合比例见表 1。按 1.2 所述做纯溶剂和混合溶剂的恒温挥发实验, 测定结果如图 1 和图 2 所示。

表 1 混合溶剂的组成

Tab.1 Compositions of mixed solvents /%			
样品编号	w(A)	w(B)	w(C)
1#	50	25	25
2#	25	50	25
3#	25	25	50

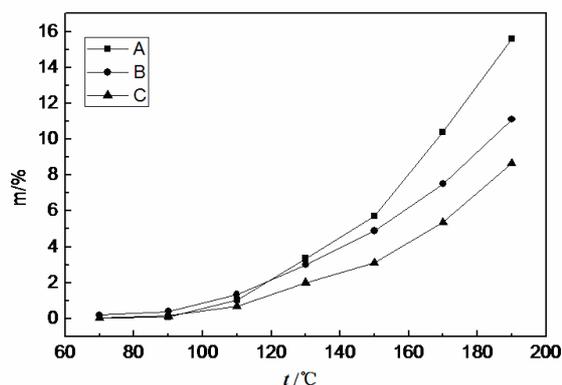


图 1 纯溶剂在一定温度下保温 20 min 后的挥发量

Fig.1 The volatilization loss of pure solvents kept at a fixed temperature for 20 min

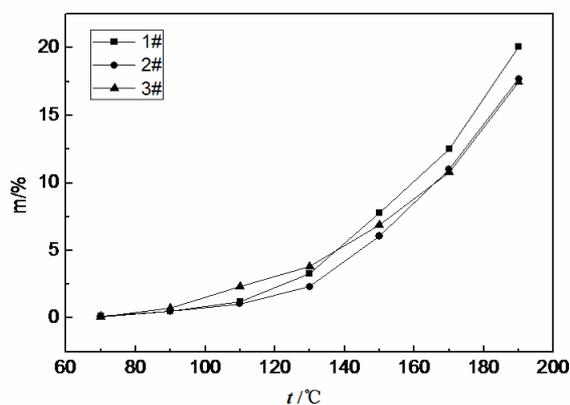


图 2 混合溶剂在一定温度下保温 20 min 后的挥发量

Fig.2 The volatilization loss of mixed solvents kept at a fixed temperature for 20 min

由图 1 可见, 3 种纯溶剂的挥发量从低到高依次是: 醇酯-12、二乙二醇丁醚醋酸酯、二乙二醇丁醚, 沸点高的难挥发, 沸点低的易于挥发。若采用单一溶剂, 制成的浆料在储存和干燥过程中挥发性不能调节, 或挥发量过大, 浆料在储存过程中的粘度容易增大, 导致浆料的稳定性和适印性下降; 或在干燥过程中集中挥发, 导致膜层质量下降; 或挥发量过小, 导致浆料的干燥时间过长。因此一般采用混合溶剂的方法来调整有机载体的挥发特性。通过改变溶剂的比例来调节有机载体的挥发特性, 使之在低温下不易挥发, 而在干燥温度下(150~250℃)能迅速进行层次性挥发。

由图 2 可见, 3 种混合溶剂的挥发量从低到高是: 3#混合溶剂、2#混合溶剂、1#混合溶剂。根据

亨利定律,混合溶剂的相对含量决定了其蒸汽压的相对比值,通过控制混合溶剂中各溶剂的相对含量来调节有机载体的挥发特性,将会得到较为平缓的有机载体的挥发曲线,使之在低温下不易挥发,而在烘干温区内能够迅速挥发。

将图1和图2中的6条挥发曲线进行比较分析,可以看出纯溶剂和混合溶剂体系在低温下都不容易挥发,但在干燥温度下(150~250℃)混合溶剂体系就开始迅速挥发。其中1[#]混合溶剂的挥发曲线符合在低温下不易挥发,有利于浆料的储存稳定,在150~200℃易于挥发,有利于浆料在干燥过程中快速层次性挥发,缩短工艺时间,同时又不会挥发太快,改变剩余浆料的粘度和流动性,浆料粘度增大容易堵塞网孔。因此,表1中1[#]为有机载体溶剂组分的优选配方。同时,混合溶剂载体比单一溶剂体系能更有效地降低烧结后膜层的孔洞率,提高浆料的粘结力。

2.2 有机载体的挥发特性和配方

按1.1中有机载体的制备方法将表1中的1[#]、2[#]和3[#]混合溶剂按特定配方配制成3种有机载体,分别为1[#]有机载体、2[#]有机载体和3[#]有机载体,三种有机载体的挥发特性曲线见图3。

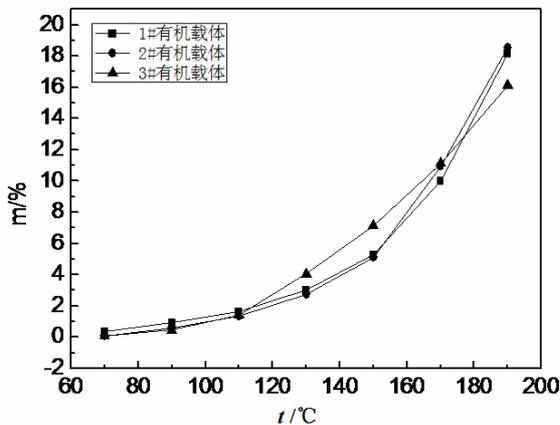


图3 有机载体在一定温度下保温 20 min 后的挥发量

Fig.3 The volatilization loss of the organic vehicle kept at a fixed temperature for 20 min

图3可以看出1[#]有机载体、2[#]有机载体符合“在低温下难挥发,而在干燥温度下(150~250℃)能迅速进行层次性挥发”的特点,故综合混合溶剂和有机载体的挥发特性,选择1[#]有机载体中的溶剂组分为优选配方。

2.3 银浆的流变学特性

粘度曲线能反映浆料在不同剪切速率下的流变特性,决定了浆料在轧制、印刷、储存过程中的好坏。对于丝网印刷工艺,要求浆料具备优良的剪切变稀特性,表现出假塑性,这样的浆料才能满足印刷前高粘度不漏网,经刮刀剪切后迅速变稀并透过丝网的特性。低剪切速率下的粘度或者零剪切粘度反映浆料的抗沉降特性,而高剪切下的粘度反映的则是浆料通过丝网的能力。

将2.2中的1[#]有机载体、2[#]有机载体和3[#]有机载体按1.3银浆的制备方法进行轧制,分别得到1[#]浆料、2[#]浆料和3[#]浆料,对其进行流变学测试,流变学特性曲线见图4。

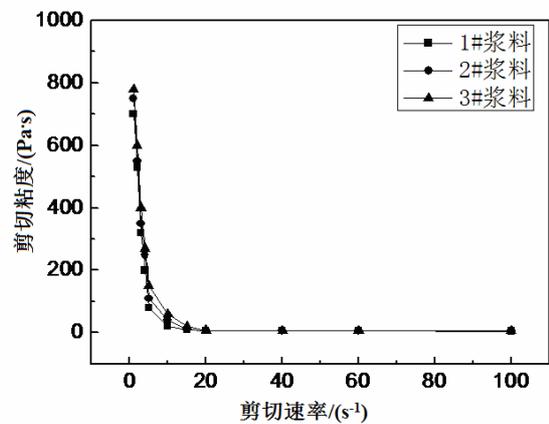


图4 银浆的流变曲线

Fig.4 The rheological property of silver paste

由图4可以看出,3种浆料的粘度曲线比较相似,表现出典型的假塑性流体的流变行为,即剪切变稀行为^[7]。随剪切速率的增大,1[#]浆料粘度下降的速率最大,其次是2[#]浆料和3[#]浆料。当剪切速率较小时,浆料具有较大的抵抗变形的能力,表现出较高的粘度值,印刷成细线后,细线分辨率高,浆料不向四周流溢。随着剪切速率的提高,浆料在剪切力的作用下,浆料中的超细粉体很容易沿剪切力的方向移动,有机载体中的乙基纤维素链状分子则从彼此缠绕中分开,拉伸,取向,使剪切粘度减小^[8]。这种流变特性适合银浆的丝网印刷工艺,因其固含量较高,丝网印刷的细线要求不断线且有一定的高宽比,这就要求银浆对浆料流变特性要求比较高,在印刷时,浆料粘度迅速降低,有利于印刷和浆料流平,保证了印刷图案的饱和度。

不同的溶剂组成比例配制出不同流变特性的浆料, 原因是不同的溶剂改变了粒子之间, 粒子与溶剂之间以及溶剂与聚合物之间的相互作用, 从而造成流变性有很大的差别^[9]。一般很难对溶剂的影响作出定量计算, 只能通过实验来获得, 本文主要是通过调节溶剂种类与树脂间的作用来改变浆料的流变性能。

3 结论

(1) 三种纯溶剂的挥发量从低到高依次是: 醇酯-12、二乙二醇丁醚醋酸酯、二乙二醇丁醚。因此可以根据浆料的烘干条件来调整溶剂的混合比例。

(2) 适当调整二乙二醇丁醚、二乙二醇丁醚醋酸酯和醇酯-12 三种纯溶剂的相对比例, 可以获得具有不同层次挥发特性的有机载体, 适宜正面银浆的有机载体中的混合溶剂的相对配比(质量分数)为: $w(\text{二乙二醇丁醚})=50\%$, $w(\text{二乙二醇丁醚醋酸酯})=25\%$, $w(\text{二乙二醇丁醚})=25\%$ 。

(3) 在银浆各组成比例已经确定的前提下, 可以通过调节溶剂种类及比例来调整浆料的流变特性, 以更好的适应丝网印刷。

参考文献:

- [1] 张飞进, 朱晓云. 电子浆料用有机载体的研究现状及发展趋势[J]. 材料导报, 2013, 27(3): 81-85.
Zhang Feijin, Zhu Xiaoyun. Research progress and development tendency of organic carrier for electronic paste[J]. Materials Review, 2013, 27(3): 81-85.
- [2] 张君启, 堵永国, 张为军, 等. 厚膜电阻浆料用有机载体挥发特性研究[J]. 电子元件与材料, 2003, 22(11): 40-42.
Zhang Junqi, Du Yongguo, Zhang Weijun, et al. Study on volatility of organic carrier in thick film resistance paste[J]. Electronic Components and Materials, 2003, 22(11): 40-42.
- [3] 胡圣飞, 李慧, 胡伟, 等. 触变性研究进展及应用综述[J]. 湖北工业大学学报, 2012, 27(2): 57-60.
Hu Shenfei, Li Hui, Hu Wei, et al. Research progress and application review of thixotropic property[J]. Journal of Hubei University of Technology. 2012, 27(2): 57-60.
- [4] 李同泉. 厚膜电阻浆料有机载体的改进[J]. 电子元件与材料, 1997, 16(2): 47-49.
Li Tongquan. Improvement of organic carrier for thick-film resistor paste[J]. Electronic Components and Materials, 1997, 16(2): 47-49.
- [5] 苏功宗, 陶文成, 李同泉. 厚膜电阻浆料用的粘合剂[J]. 贵金属, 1992, 13(3): 58-61.
Su Gongzong, Tao Wencheng, Li Tongquan. Adhesives for thick-film resistor paste[J]. Precious Metals, 1992, 13(3): 58-61.
- [6] 幸七四, 李文琳, 黄富春, 等. 不同类别树脂对低温导电银浆性能的影响[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 26-29.
Xing Qisi, Li Wenlin, Huang Fuchun, et al. Effect of different resin on the performance of low temperature conductive silver paste[J]. Precious Metals, 2013, 34(2): 26-29.
- [7] 杨金龙, 谢志鹏, 汤强, 等. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 悬浮体的流变学及凝胶注模成型工艺的研究[J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(1): 41-46.
Yang Jinlong, Xie Zhipeng, Tang Qiang, et al. The research on the rheology of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ suspension and gelcasting process[J]. Ceramic Society, 1998, 26(1): 41-46.
- [8] 罗世永, 庞远燕, 郝燕萍, 等. 电子浆料用有机载体的挥发性能[J]. 电子元件与材料, 2006, 25(8): 49-52.
Luo Shiyong, Pang Yuanyan, Hao Yanping, et al. Volatility of organic vehicle for electronic paste[J]. Electronic Components & Materials, 2006, 25(8): 49-52.
- [9] 董兆文. 厚膜电子浆料有机载体及流变性[J]. 电子元件与材料, 1990, 9(6): 38-39.
Dong Zhaowen. The organic carrier and rheological properties for thick-film electronic paste[J]. Electronic Components and Materials, 1990, 9(6): 38-39.