环保型无卤素膜片开关银浆有机成份的选型研究

李文琳，李章炜，幸七四，张 扬
(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：膜片开关用银浆制备使用的有机体系中，树脂、溶剂和添加剂对产品的性能和有害元素控制有重要的意义。经对比实验，以热塑性聚酯为主体树脂，以 MEA 混合溶剂为溶剂，以 YU-201、硅烷偶联剂以及自制增强塑性材料 M-17 材料为混合添加剂，制成有机载体。使用该载体制备出的浆料符合膜片开关银浆性能要求，且满足欧盟 RoHS 指标卤素控制要求。

关键词：复合材料；环保型；无卤素；膜片开关；银浆
中图分类号：TM241，TN604 **文献标识码：**A **文章编号：**1004-0676(2016)04-0027-03

Development of Environmentally-Friendly and Halogen-Free Silver Paste for Diaphragm Switches: Searching for better Organic Ingredients

LI Wenlin, LI Zhangwei, XING Qisi, ZHANG Yang
(State Key Lab of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Organic Ingredients including resin, solvents and additives in silver slurry for membrane switches play very important role as they will not only directly affect the performance of the product but also have great impact on the environment. In the present work, different kinds of resin, solvents and additives were tested for their usability as organic ingredients in production of the silver slurry. By comparison, an organic system consisting of the thermoplastic polyester resin as the main body, a MEA mixed solvent, YU-201 silane coupling agent and a reinforced plastic material M-17 as the additive was selected as it had great usability. The silver slurry produced in this organic system displayed superior performance in membrane switches. Moreover, and it is free from halogen, conforming to the requirements of EU Standard RoHS

Key words: composite materials; environmental protection; halogen-free; diaphragm switch; silver paste

随着电子工业的发展，对计算机键盘、手机、照相机和电子游戏机等软性电路板的需求剧增，大大加快了高端导电银浆产品的发展速度。柔性线路板用导电银浆要求满足特殊印刷工艺、印刷线路细、可多层布线、具有较强的抗挠曲性、低电阻、高耐磨、高可靠、使用寿命长等性能[1]，因此对导电银浆的烘制温度、粘度、细度、均匀性等均提出了更高的技术要求，同时还要求必须符合欧盟环保要求(即不含 RoHS 指令限制的 6 种基本有害元素、多环芳烃、卤素等)。

近期，欧盟进一步明确提出了电子浆料必须无卤素的要求，即浆料中含氯和溴分别要小于 900×10^{-6}，氯和溴总和要小于 1500×10^{-6}，目前市场使用的浆料均不能满足欧盟的这一要求，产品的转型意味着技术的革新。此项要求已然成为该材料的一项重要指标。作者从有机体系中树脂的选型出发，确定相关溶剂的比例以及添加剂选择，最后确定整个体系的组成并进行优化，得到能满足 RoHS 指令并能满足膜片开关用银浆的有机载体。

收稿日期：2016-04-14
基金项目：云南省科技创新强省项目：柔性线路板用高性能高可靠环保导电银浆开发与产业化(2014AA020)。
第一作者：李文琳，男，高级工程师，研究方向：贵金属电子浆料。E-mail：lwl@ipm.com.cn

1 实验部分

1.1 银浆料样品的制备

首先把树脂加入在水浴加热的溶剂中，并不断进行搅拌，待树脂完全溶解之后停止加热，自然冷却到室温，再加入添加剂进行充分混合后，常温下加入银粉轧制成浆料进行测试。

1.2 浆料性能的测试方法

待测浆料搅拌均匀后，采用丝网印刷在 PET 或者 PC 材质的塑料薄膜基片上，按照工艺要求经过干燥及固化制得膜片开关用聚合物银系列导体浆料试样。试样示例图如图 1 所示。

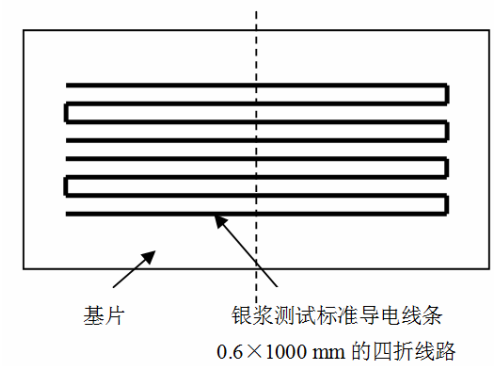

图 1 试样图示

Fig.1 Sketch map of the test specimen

1.2.1 方阻的测定

以图 1 中 0.6 mm 线为测试线，按国家标准方法[2]测出阻值 R，然后按以下公式计算出方电阻 ρ：

$$\rho=1000\times R\times(W\times h)/(L\times 25.4) \quad (1)$$

式中，ρ 为方电阻，mΩ/□；R 为测得的试样线条端电阻值，Ω；W 为试样宽度，mm；h 为试样膜厚，μm；L 为试样长度，mm。

1.2.2 附着力的测定

按照国家标准方法[3]，用 600#或 800# 3M 胶粘带粘着在已固化好的试样线条上，按平行及垂直线条方向各粘一条，长度 10 cm，用高级绘图橡皮用力擦平。放置 1 min 后，拿住 3M 胶带的一端，与膜片成 60°，在 0.5~1 s 内平稳地撕离胶带，观察胶带及试样线条是否有粘银及膜层拉脱。将测试完毕的 3M 胶带粘在测试板上，进行参照判定：若胶粘带上无粘银及试样线条膜层无拉脱断线即判定为合格；略微出现粘银但是试样线条膜层无拉脱断线即判定为基本合格；其他判为不合格。

1.2.3 硬度的测定

按照国家标准方法[4]，用硬度为 3H 的三菱测试铅笔，以倾角 45°角，1 kg 力垂直划过银导电膜层，观察膜层是否被划断或脱膜。

1.2.4 弯折性能测定

按照国家标准方法[5]，用数字欧姆表或万用电表测量标准线条两端电阻，得到初始电阻值 R_0，把测好初始电阻值的试样沿线条垂直轴线(示例图 1 中虚线)向外弯折 180°，并用 2 kg 重法码压于折线处，保持 1 min，打开膜片压平，静置 1 min，用数字欧姆表或万用电表测量标准线条两端电阻值，得到弯折后电阻值 R_C，按下式计算得出弯折前后的电阻变化值：

$$\Delta R=R_C-R_0 \quad (2)$$

式中：ΔR为弯折前后的电阻变化值，R_C为弯折后的电阻值，R_0为弯折前的电阻值，单位均为Ω。测量结果以测量3次以上的算术平均值表示。

2 实验结果与分析

2.1 树脂的选择

使用不同类型不含卤素的高分子热塑性树脂，并选择相应的共同的有机溶剂进行基本的有机载体的制备。后以 50%银含量为基准进行浆料基本性能测试，表 1 是用几种代表性的树脂为基础载体制备出银浆的性能测试结果。

表 1 不同树脂制备的膜片开关银浆性能

Tab.1 The performances of switch silver paste prepared with different resins

浆料性能	树脂		
	丙烯酸树脂	聚乙烯醇缩丁醛	聚酯树脂
方阻/(mΩ/□)	28	13	15
附着力	不合格	基本合格	基本合格
硬度	＜1H	≥2H	≥3H
弯折性(ΔR)	+∞	+∞	＜100%

由表 1 可见，在 3 种树脂中，使用聚酯树脂制备所得浆料方阻、附着力、硬度和弯折后线路电阻变化等性能总体优于其余 2 种树脂。采用具有热塑性的聚酯树脂作为主体树脂综合性能相对较佳。

2.2 溶剂的选择

根据上述实验结果，采用聚酯树脂作为有机体系的主体树脂，选择不同溶剂进行制备实验，对比所得银浆的性能，结果如表 2 所示。

由表 2 可见，在选用的 3 种有机溶剂中，使用 MEA 混合溶剂制备所得银浆方阻、附着力、硬度、弯折后线路电阻变化等性能总体优于其余 2 种溶剂。作为主体溶剂综合性能相对较佳。

表 2 不同有机溶剂制备的膜片开关银浆性能

Tab.2 The performances of switch silver paste prepared with different organic solvents

浆料性能	溶剂		
	二乙二醇丁醚乙酸酯	异佛尔酮	MEA 混合溶剂
方阻/(mΩ/□)	18	15	14
附着力	不合格	基本合格	基本合格
硬度	≥2H	≥3H	≥3H
弯折性(Δ*R*)	＜300%	＜100%	＜100%

2.3 添加剂的选择

根据上述的实验结果，进行不同添加剂的优化实验。以热塑性聚酯树脂为主体，溶剂采用 MEA 混合溶剂，选用欧盟 RoHS 测试可通过的添加剂包括：附着力促进剂 YU-201、导电促进剂 C、以及自制增强塑性材料 M-17 进行膜片开关银浆的制备。测定所得银浆的性能，结果如表 3 所示。

表 3 不同添加剂制备的膜片开关银浆性能

Tab.3 The performances of switch silver paste prepared with different additives

浆料性能	添加剂		
	YU-201	C	M-17
方阻/(mΩ/□)	15	13	15
附着力	合格	基本合格	基本合格
硬度	≥2H	≥3H	≥3H
弯折性(△R)	＜100%	＜300%	＜10%

由表 3 可见，在选用的 3 种添加剂中，采用附着力促进剂 YU-201 时，附着力明显得到提升，但会对其方阻有一定影响；采用导电促进剂 C 时，浆料方阻有所降低，但弯折性能变差；采用自制增强塑性材料 M-17 浆料的弯折性能大幅提高，但亦会影响浆料的方阻性能。

2.4 优化配方

根据上述树脂、溶剂和添加剂的选择试验结果制定膜片开关银浆制备方案。以热塑性聚酯为主体树脂，以 MEA 混合溶剂溶制，加入适量的 YU-201、C 以及自制增强塑性材料 M-17 材料作为添加剂(具体配方不公开)，作为膜片开关银浆用有机载体。其主要性能指标为：方阻 12 mΩ/□，附着力合格，硬度≥3H，弯折后线路电阻变化＜100%，满足膜片开关银浆性能指标要求。

用此有基载体制备所得银浆样品送 SGS 测试，结果表明浆料各项性能符合使用要求，样品不含卤素，符合欧盟 RoSH 环保要求。

3 结论

为满足欧盟 RoHS 指令对电子浆料中环境有害元素含量限制的要求，必须控制电子浆料中卤素氯和溴的含量。本文对制备用的不含卤素有机溶剂进行了研究，以热塑性聚酯为主体树脂，以 MEA 混合溶剂为溶剂，选用合适的混合添加剂，最终获得了不含卤素、性能满足要求的浆料产品。

混合浆料中含卤素来源的物质较多，浆料的最终性能取决于每种材料的特性，材料之间或者是性能本身会出现相互影响和相互制约的情况发生[1]。要对浆料的整体性能优化到一定程度，还需要对浆料中的各物质进行详细研究并进行大量的对比优化实验[6]，特别是导电相银粉的特性和加工方式会直接影响浆料的最终性能[7-8]，值得进一步深入研究。

参考文献：

[1] 于朝清, 尹霜, 任小梅, 等. 导电银浆料制造技术的研究进展[J]. 电工材料, 2015(5): 18-22.
YU C Q, YIN S, REN X M. Study advance of conductive silver paste technology[J]. Electrical engineering materials, 2015(5): 18-22.

[2] 全国有色金属标准化技术委员会. 微电子技术用贵金属浆料测试方法-方阻测定: GB/T 17473.3-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

[3] 全国有色金属标准化技术委员会. 微电子技术用贵金属浆料测试方法 附着力测定: GB/T 17473.4-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

【下转第 34 页】