

高分辨率丝印低温银浆的制备

幸七四, 李文琳, 李章炜, 王珂

(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: 研究了有机载体中溶剂、树脂、触变剂和银粉含量对低温银浆印刷分辨率的影响。结果表明, 不同载体的树脂、溶剂和触变剂对银浆的印刷性有很大影响, 银粉的含量对浆料的电性能直接相关。优选的二价酸酯(38.5%)为溶剂、饱和聚酯(10%)为载体、聚酰胺蜡(0.5%)为触变剂、片状银粉(51%)制备出的低温银浆印刷分辨率高。浆料性能如下: 粘度为 36.5 Pa·s、触变指数为 26.8, 在 PET、PC、ITO 等基材上, 用于印刷线宽为 100 μm 时, 在 x 轴和 y 轴方向扩边率均小于 10%, 方阻 12 $\text{m}\Omega/\square$, 满足高分辨率精密印刷的要求。

关键词: 金属材料; 丝印; 银浆; 触变性

中图分类号: TG146.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)04-0030-05

Preparation of High-Resolution Screen-printing Low-temperature Silver Paste

XING Qisi, LI Wenlin, LI Zhangwei, WANG Ke

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

Abstract: The effects of solvent, resin, thixotropic agent and silver content on printing resolution of a low temperature silver paste were investigated. Resin, solvent and thixotropic agent had great influence on printing performance of the paste while silver content was directly related to the conductivity. The optimized formula of silver paste consisted of DBE (38.5%) as solvent, saturated polyester resin(10%) as vehicle, polyamide wax (0.5%) as thixotropic agent, and silver flake powder (51%) displayed a high printing resolution. The thixotropic index and viscosity of the paste were 26.8 and 36.5 Pa·s, respectively. After the paste was printed on PET, PC and ITO substrates with a line width of 100 μm in less than 10% broadening deviation on both x and y direction, the sheet resistance was measured to be 12 $\text{m}\Omega/\square$, meeting the requirements for high resolution fine printing.

Key words: metal materials; screen-printing; silver paste; thixotropy

随着电子元件的微型化, 电子浆料印刷越来越精细。印刷的线条愈细, 则要求线条扩边率愈低、边缘清晰度愈高^[1]。对于丝网印刷低温浆料, 线宽已要求达到 100 μm 。低温银浆具有优异的导电性和导热性, 广泛应用于薄膜开关、触摸屏和电极引线等领域^[2]。低温银浆高分辨率印刷需要具有以下特性: 印刷过程中浆料受到刮刀的剪切与丝网的摩擦, 粘度急剧下降, 从而在网板上被涂布均匀、通过丝

网, 流平弹起后丝网空隙; 转移至基材后粘度急剧提高, 在基材上不流动, 浆料粘弹性以弹性为主, 保持线路边缘光滑和较小的扩边率^[3-8]。低温银浆干燥后树脂收缩, 片状银粉间搭接面积大, 电子流动通道增多, 电阻值低。选用粒径小、分布窄、振实密度大、比表面积小、表面疏水的片状银粉制备银浆, 有利于载体与颗粒的亲合、丝印时颗粒转移至基材^[9-10]。影响银浆精密印刷性的主要影响因素为

收稿日期: 2016-03-25

基金项目: 云南省科技计划项目(2014AA020)。

第一作者: 幸七四, 男, 工程师, 研究方向: 低温银浆。E-mail: xqs1200800755@163.com

有机载体。研究有机载体中溶剂粘度及表面张力、树脂分子量、触变剂种类和银粉含量对低温银浆触变性和粘度^[1]的影响。在此基础上制备高分辨率丝印低温银浆，实现电子元件线路精密布线。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

1.1.1 主要材料

树脂：饱和聚酯(工业级, SK)和聚氨酯(工业级, Lubrizol)。溶剂：二价酸酯(工业级, Invista), 异佛尔酮(化学纯, 国药), 乙二醇甲乙醚醋酸酯(化学纯, 国药)。触变剂：聚酰胺蜡(工业级, 海明斯), 气相 SiO₂(工业级, Wacker), 有机膨润土(工业级, BYK), 改性聚脲(工业级, BYK)、氢化蓖麻油(工业级, BASF)。银粉：烧损小于 0.5%、振实密度 3.5~4.5 g/mL、比表面积 1.0~1.5 m²/g、粒径分布 1~4 μm、D₅₀ 为 1.5 μm 表面疏水性的片状银粉，由贵研铂业股份有限公司提供。

1.1.2 主要仪器设备

流变仪(TA 公司 1500ex 型); 膜厚仪(Fischer 公司 mms 型); 陶瓷三辊研磨机(常州自力公司 SDS80 型); 表面轮廓仪(Bruker 公司 GT-KO 型); 精密印刷机(全通公司, 半自动。丝网参数: 钢丝网 325 目, 丝径 24 μm, 胶膜厚 10 μm, 45°角编制, 张力 30 N; 刮刀参数: 刮刀角度 45°, 硬度 70; 印刷参数: 间距 1.0 mm, 速度 100 mm/s, 刮刀压力 0.5~1 kg/m²)。

1.2 载体与浆料制备

在搅拌条件下将树脂加入溶剂中，水浴加热至

70℃，溶解完全后降温到 40℃，低转速下加入触变剂，高转速下分散 30 min 制成载体，常温放置备用。

分别称取载体和银粉，预分散后置于三辊研磨机研磨至细度小于 8 μm，放置备用。

1.3 银浆与银线测试

用 TA 流变仪测试浆料粘度曲线。印刷基材为 PET。浆料印刷后，测试其 100 μm 线路线宽、附着力，计算方阻。

浆料粘度为剪切速率 40 s⁻¹、读数时长为 3 s 的数值；触变指数为剪切速率为 0.5 s⁻¹ 和 40 s⁻¹ 时粘度比值；表面粗糙度为浆料干燥后 3D 轮廓仪测试数值。附着力测试为使用 3M600 胶带百格测试。

2 结果与讨论

2.1 溶剂对低温银浆刷性的影响

溶剂在低温银浆中主要作用：溶解树脂、降低载体的表面张力；成浆过程中润湿粉末颗粒，印刷过程中润湿网版和基材；保持浆料连续流动状态。

实验选用 3 种与树脂溶解度相近，且与树脂易形成氢键，高沸点的低挥发速率溶剂异佛尔酮、乙二醇甲乙醚醋酸酯和二价酸酯。3 种溶剂在印刷过程中挥发量少、对浆料粘度影响小，同时 130~150℃下，在粉末颗粒和触变剂骨架下易于挥发。为考察不同溶剂对浆料印刷性的影响，加入 45%(质量分数，下同)的银粉，以聚氨酯树脂(10%)为载体，加入的不同溶剂(45%)制备浆料，溶剂的特性及对银浆印刷性影响如表 1 所示。

表 1 不同溶剂对银浆印刷性的影响

Tab.1 Effects of different solvents on printing performance of silver paste

编号	名称	溶剂			浆料印刷性能			
		沸点/℃	粘度/(Pa·s)	表面张力/(mN/m)	粘度/(Pa·s)	触变指数	线宽/μm	表面粗糙度/μm
1 [#]	异佛尔酮	213~214	2.62	26.4	16.5	3.2	201	0.60
2 [#]	乙二醇甲乙醚醋酸酯	216~217	2.80	30.2	20.8	4.9	173	0.65
3 [#]	二价酸酯	196~225	2.90	35.6	21.3	5.1	170	0.63

由表 1 可见，3 种浆料印刷线宽扩边率均大于 70%，二价酸酯为溶剂，因其表面张力和粘度均较大，在基材与浆料表面张力相差不大的情况下，相对而言粘度高和表面张力大浆料难于流动，所以线宽最小。对表征分辨率的触变性，3 种浆料触变指数均较低，溶剂对浆料触变性影响较小，流动性强，印刷后表面粗糙度值相近。溶剂对银浆的触变性影

响不明显，主要起到溶解树脂和润湿作用。考虑浆料的环保性，选用二价酸酯作为溶剂。

2.2 树脂对低温银浆印刷性的影响

低温银浆中树脂为高分子量聚合物，含有大量极性基团，与粉末和基材亲和性强；溶解后粘度高，丝印成线路；树脂使用量少，制备银浆电阻值低。

前期试验表明：饱和聚酯树脂满足银浆干燥后

在 PET、PC、ITO 基材上附着力测试银层无脱落的要求。为考察树脂对银浆印刷性的影响,固定银粉含量为 45%,以二价酸酯为溶剂(45%),选用不同分子量饱和聚酯树脂(10%)作为载体,测定制备银浆印刷性能,结果列于表 2。

表 2 不同分子量树脂对银浆印刷性的影响

Tab.2 Effects of resins with different molecular weights on printing performance of silver paste

编号	聚酯 分子量	浆料印刷性能			
		粘度/ (Pa·s)	触变指数	线宽/ μm	表面粗 糙度/ μm
4 [#]	M10000	8.6	3.1	195	0.56
5 [#]	M16000	9.5	3.3	190	0.60
6 [#]	M26000	12.8	5.5	184	0.58
7 [#]	M32000	14.6	6.8	183	0.61

表 2 中测试线路及表面粗糙度使用基材为 ITO 薄膜。由表 2 可见,随着树脂分子量的增大,浆料粘度、触变指数均增大,线宽变窄,但表面粗糙度

表 3 不同类型触变剂对银浆性能影响

Tab.3 Effects of different thixotropic agents on printing performance of silver paste

编号	触变剂		粘度/ (Pa·s)	触变指数	线宽/ μm		表面粗 糙度/ μm	方阻/ ($\text{m}\Omega/\square$)	银层 是否脱落
	种类	含量/%			x 轴	y 轴			
8 [#]	聚酰胺蜡	0.5	28.5	26.3	105	109	0.60	16.5	否
9 [#]	气相 SiO_2	0.5	32.7	25.4	107	110	0.75	50.6	是
10 [#]	有机膨润土	0.5	15.1	15.0	150	163	0.61	12.5	否
11 [#]	氢化蓖麻油	0.5	14.5	7.0	158	170	0.58	14.2	是
12 [#]	改性聚脲	0.5	19.3	16.0	130	143	0.82	13.6	否

由表 3 可见,各种触变剂对低温银浆触变性影响从大到小依次为聚酰胺蜡>气相 SiO_2 >改性聚脲>有机膨润土>氢化蓖麻油,实验测定的粘度曲线如图 1 所示。氢化蓖麻油为块状,在搅拌器中强剪切分散,显微镜观察还有大颗粒存在,在二价酸酯体系中分散不均,导致触变性提高不明显。综合比较触变剂对银浆性能的影响,聚酰胺蜡制备银浆附着力测试银层无脱落,印刷 $100\ \mu\text{m}$ 线宽在 x 和 y 轴方向扩边率均小于 10%,但是电阻值在几种触变剂中影响居中。因此选用聚酰胺蜡作为制备银浆的触变剂。根据聚酰胺蜡提高触变性原理,在不影响附着力的前提下,触变性已达到印刷要求,因此含量不再做调整。

增大。选用大分子量树脂能提高浆料印刷精度,可以在 7[#]浆料载体基础上提高树脂含量,增加浆料触变性。但浆料方阻已达 $13\ \text{m}\Omega/\square$,继续提高树脂含量,浆料方阻将超过实际应用要求。因此选用平均分子量为 32000 的饱和聚酯树脂制备银浆。

2.3 触变剂对银浆印刷性的影响

触变剂通过自身膨胀形成凝胶或者形成氢键构成三维网络结构,提高浆料粘度及触变性。触变剂间或触变剂与树脂、溶剂形成的氢键比较微弱,受到剪切作用时,氢键被破坏,网络结构解体,体系粘度随剪切时间增加而降低,停止剪切氢键形成,三维网络形成^[3]。

对于氢化蓖麻油及聚酰胺蜡,通过大分子缠绕溶胀,受剪切时缠绕的分子被拉开,粘度下降,停止剪切分子无序缠绕形成网络结构。为考察不同触变剂对银浆印刷性的影响,加入银粉(10%),以饱和聚酯树脂(10%)为载体、二价酸酯(44.5%)为溶剂,选用不同类型触变剂,分析其对银浆印刷性、附着力和电性能影响,结果列于表 3。

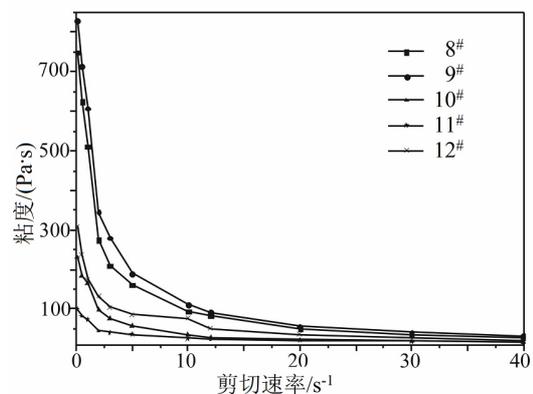


图 1 不同触变剂银浆粘度曲线

Fig.1 The viscosity curves of silver pastes containing different thixotropic agents

2.4 银含量对银浆性能的影响

随着银粉性能提高，为节约成本，银浆中银含量逐渐降低。根据前文结果，有机载体中成分分别

为二价酸酯、饱和聚酯树脂和聚酰胺蜡。将 8[#]银浆在此基础上增加银含量，降低方阻值，触变性和印刷性随之发生变化，如表 4 所列。

表 4 银含量对低温银浆印刷性能的影响

Tab.4 Effects of silver content on printing performance of silver paste

编号	银含量/%	粘度/(Pa·s)	触变指数	线宽/ μm		表面粗糙度/ μm	方阻/($\text{m}\Omega/\square$)	银层是否脱落
				x 轴	y 轴			
13 [#]	45	28.5	26.3	105	109	0.60	16.5	否
14 [#]	48	30.9	26.5	105	108	0.60	13.6	否
15 [#]	51	36.5	26.8	103	106	0.62	12.0	否
16 [#]	54	53.1	20.5	94	101	0.85	11.5	是

由表 4 可见，随着银含量提高，银浆各项性能指标先升后降；当银含量增加至 54% 时，各项指标均明显下降；粘度过高，浆料下料量减少，线路变窄，粗糙度提高，且附着力测试时有银层脱落。

市场上同类型产品方阻最低 18 $\text{m}\Omega/\square$ ，其他指

标要求为 100 μm 线路扩边率小于 10%，附着力测试银层无脱落。表 4 中 13[#]~15[#]浆料均能达到要求，其中 15[#]浆料性能最佳。用 15[#]浆料在 PET 和 ITO 基材上所得印刷线路如图 2 所示，图中 x 和 y 轴扩边率均小于 10%。

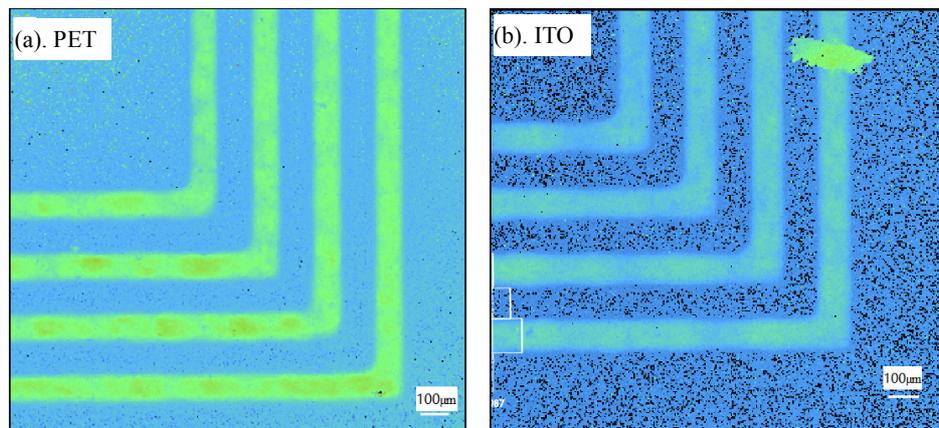


图 2 15[#]浆料在不同基材上印刷的 100 μm 线路图像

Fig.2 The 100 μm line image of paste 15[#] printed on different substrates

根据上述研究结果，制备高分辨率丝印低温银浆的最优组成为：二价酸酯(38.5%)、饱和聚酯(10%)、聚酰胺蜡(0.5%)、银粉(51%)。所得银浆印刷性能指标为粘度 36.5 Pa·s、触变指数 26.8、x 和 y 轴扩边率小于 10%、表面粗糙度 0.62 μm 。该银浆电性能和附着性符合市面同类型浆料指标，可满足精密印刷的要求。

3 结论

1) 溶剂对银浆的触变性影响不明显，主要起到

溶解树脂，润湿粉末、丝网及基材，保持浆料连续流动状。随着树脂分子量的增大，浆料粘度、触变指数均增大，线路扩边率减小，但表面粗糙度增大。低温银浆中使用聚酰胺蜡可以明显提高其触变性，加入前后触变指数提高到 26.8。聚酰胺蜡的触变原理决定加入量小，否则溶胀和析晶量多，导致浆料附着力变差。随着银含量提高，银浆印刷性先升后降，主要原因为粘度过高，浆料下料量减少，线路变窄，粗糙度提高。

2) 选用二价酸酯为溶剂、平均分子量 32000 的饱和聚酯树脂、聚酰胺蜡为触变剂，银粉为片状，

配比为 38.5:10:0.5:51。制备所得低温银浆方阻 12 mΩ/□，在 PET、PC、ITO 基材上附着力良好。以 100 μm 线路印刷，在 x 轴和 y 轴方向的扩边率小于 10%。

参考文献:

[1] ZOOMER W. 高分辨率的电子印刷[J]. 丝网印刷, 2013(3): 14-17.

[2] 蒋斌. 低温固化导电银浆的研究与应用[D]. 上海: 华东理工大学.

[3] SCHRAMM G. 实用流变测量学[M]. 朱怀江, 译. 北京: 石油工业出版社, 2009.

[4] POZRIKIDIS C. Effect of membrane thickness on the slip and drift velocity in parallel shear flow[J]. Fluids structure, 2005(20): 177-187.

[5] WHITE G S, BREWARD C J, HOWELL P D, et al. A model for the screen-printing of Newtonian fluids[J]. Journal of engineering mathematics, 2006, 54(1): 49-70.

[6] HUNG W L, CHANG P C, WEN H H. The rheological behaviors of screen-printing paste[J]. Journal of materials processing technology, 2008, 197(1/3): 284-291.

[7] 李自学, 李斌. 高分辨率的厚膜丝网印刷技术[J]. 微电子学与计算机, 1999(4): 12-14.

LI Z X, LI B. Thick film screen printing technology with high resolution[J]. Microelectronics & computer, 1999(4): 12-14.

[8] 曹坤, 庞学满, 唐利锋. 电子陶瓷精密丝网印刷工艺[J]. 科技创新导报, 2012(25): 95-96.

[9] GUO G Q, GAN W P, XING F, et al. Effect of dispersibility of silver powders in conductive paste on microstructure of screen-printed front contacts and electrical performance of crys-talline silicon solar cell[J]. Journal of materials science: materials in electronics, 2011, 22(5): 527-530.

[10] RANE S B, SETH T, PHATAK G J, et al. Influence of surfactants treatment on silver powder and its thick films[J]. Materials letters, 2003, 57(20): 3096-3100.

[11] 堵永国, 余翠娟, 王震. 导电银浆的丝网印刷适性与流变学[J]. 贵金属, 2016, 37(2): 82-90.

DU Y G, YU C J, WANG Z. Screen printing suitability and rheology of conductive silver paste[J]. Precious metals, 2016, 37(2): 82-90.

【上接第 29 页】

[4] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 色漆和清漆 铅笔法测定漆膜硬度: GB/T6739-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

[5] 贵研铂业股份有限公司. 固化型导体浆料: YS/T606-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.

[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 Q S, LI W L, HUANG F C, et al. Effect of different resins on the performances of low temperature conductive silver paste[J]. Precious metals, 2013, 34(2): 26-29.

[7] 樊明娜, 李世鸿, 刘继松, 等. 添加纳米银粉对导电胶体积电阻率的影响[J]. 贵金属, 2014, 35(2): 10-13.

FAN M N, LI S H, LIU J S, et al. Effect of nano-sized silver powders on the volume resistivity of conductive adhesives[J]. Precious metals, 2014, 35(2): 10-13.

[8] 车龙, 堵永国, 杨初. 热处理对片状银粉微观结构的影响[J]. 贵金属, 2015, 36(2): 33-37.

CHE L, DU Y G, YANG C. Effect of annealing on the microstructure of silver flakes[J]. Precious metals, 2015, 36(2): 33-37.