

## 有机膨润土对电子银浆性能的影响

王 成, 李楷中, 李文琳, 赵汝云, 李继刚, 李俊鹏\*  
(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:** 研究了有机膨润土对电子银浆的粘度及导电性能的影响。通过三维轮廓仪观察印刷烘干后的膜层形貌图案分析浆料的流平性能, 利用扫描电镜研究分析膜层的表面形貌及截面形貌对银浆导电性能的影响。研究表明, 随着有机膨润土含量的增加, 浆料的粘度、触变性得到提升。当膨润土含量为2%时, 粉末颗粒分散均匀且有着良好的印刷性能, 电阻低至147  $\Omega$ , 电阻率为 $6.83 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。当有机膨润土含量较大时, 因卡房结构的出现造成粉末颗粒的包覆, 阻碍定向电子的导通。

**关键词:** 有机膨润土; 电子银浆; 截面形貌; 导电性能

中图分类号: TM241 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2017)S1-0086-04

### Effect of Organic Bentonite on Properties of Electronic Silver Paste

WANG Cheng, LI Kaizhong, LI Wenlin, ZHAO Ruyun, LI Jigang, LI Junpeng\*  
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,  
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

**Abstract:** The effects of organic bentonite on the viscosity and conductivity of the silver paste were studied. The shape and pattern of the printed were observed by a three-dimensional profilometer. The influence of the surface morphology and the cross section of the film on the conductivity of the silver paste was investigated by SEM. The results show that, with the increase of the content of organic bentonite, the viscosity and thixotropy of the slurry increase. When the content of bentonite is 2%, The powder particles are dispersed evenly and have good printing properties, the lowest resistance is 147  $\Omega$ , and the resistivity is  $6.83 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ . When the content of organic bentonite is larger, the coating of powder particles will hinder the conduction of directional electrons because of the presence of the housing structure.

**Key words:** organic bentonite; electronic silver paste; cross section morphology; electrical properties

导电银浆的制备中, 为获得良好的导电性能, 应避免助剂的添加。然而导电银浆较差的流变性能, 往往又需要添加增稠剂来实现良好的印刷性, 这就要求所添加的助剂对银浆的电性能影响尽可能小。膨润土作为一种常见的无机增稠剂, 其不仅资源丰富, 价格低廉, 而且享有“有千种用途”的“万能材料”的美称<sup>[1]</sup>。

针对油性体系浆料, 本实验所采用的是有机膨

润土。相比于传统的钠基、钙基膨润土, 有机膨润土克服了亲水而不亲油性的缺陷, 能够均匀分散于有机相中。它是以蒙脱石为主要成分的铝硅酸盐, 为层状结构, 其可交换性阳离子被季铵盐等有机长链取代。这种特殊的层状结构赋予了膨润土特殊的性能, 如触变性, 流变性等<sup>[2]</sup>, 这些性能都使得有机膨润土在浆料中有着良好的应用, 而且有机膨润土的添加还利于粉末的分散以及体系结构的稳定。

收稿日期: 2017-08-30

基金项目: 云南省科技计划项目(2016DC032)。

第一作者: 王 成, 男, 硕士研究生, 研究方向: 电子浆料的研究。E-mail: 865742770@qq.com

\*通讯作者: 李俊鹏, 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 电子浆料的研究开发。E-mail: lijunpeng@ipm.com.cn

## 1 实验

### 1.1 原料和试剂

超细银粉( $\omega_{Ag}>99.5\%$ )为昆明贵金属研究所生产。主要参数:  $D_{50}=0.8$ , 烧损 $<0.7\%$ , 振实密度  $3.2\sim 4.2\text{ g/cm}^3$ , 比表面积  $2.0\sim 2.5\text{ m}^2/\text{g}$ 。聚酯树脂为美国 HEXION 生产, 戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯混合溶剂为杜邦公司生产, 有机膨润土为杭州临安涂料助剂化工有限公司生产, 均为化学纯。

### 1.2 浆料的制备

银浆的实验用量为 30 g, 银浆的固含量设定为 60%。通过改变有机膨润土的添加量(1%~3%), 配制 5 个样品。浆料制备步骤为: 添加有机载体及膨润土, 混合均匀后, 加入银粉, 并在三辊轧机上分散轧制, 直至银浆的细度在  $5\text{ }\mu\text{m}$  以下。对其进行粘度测试, 通过丝网印刷, 将浆料转移至 PET 膜片上, 放入  $135^\circ\text{C}$  的烘箱烘烤 40 min, 取出后冷却至室温, 进行导电性能的测试及形貌图案的表征。

### 1.3 浆料的性能测试

#### 1.3.1 粘度测试

试验采用 Brookfield 旋转式黏度计, 在  $25^\circ\text{C}$  进行测定。为增加实验数据的准确性, 取针筒将 1 mL 轧制好的浆料置于黏度计中, 此时浆料覆盖椎板, 且溢出边缘约 1 mm。分别在 0.5 和 20 r/min 转速下, 运行设备, 待数值稳定后, 读取数据, 分别记为  $\eta_{0.5}$ 、 $\eta_{20}$ 。 $\eta_{0.5}/\eta_{20}$  即为触变指数。

#### 1.3.2 电阻率的测定

分别使用 Fluke17B<sup>+</sup> 万用表、膜厚仪对线宽 0.6 mm 的银线进行电阻、膜厚的测试, 通过电阻率计算公式得出浆料的电阻率。电阻率公式如下:

$$\rho = R \times \frac{0.6 \times h}{1000} \quad (1)$$

式中,  $\rho$  为电阻率,  $\Omega \cdot \text{cm}$ ;  $R$  为银线的电阻,  $\Omega$ ;  $h$  为银线的厚度,  $\mu\text{m}$ 。

#### 1.3.3 导电截面的制备

将浆料印刷在导电玻璃上, 放入烘箱烘烤后取出切割。为保证所观察截面形貌的平直性, 将导电玻璃放入液氮中, 浸置 1 min, 取出, 夹断, 得到平直的截面。

## 2 结果与讨论

### 2.1 有机膨润土对浆料粘度的影响

有机膨润土作为一种无机增稠剂, 其独特的层

片状结构, 可以形成庞大的三维网状结构, 从而增加浆料的粘度。此外, 片层间有机化合物长链与浆料中的溶剂树脂具有良好的亲合性, 能够在浆料中形成氢键。当存在剪切力时, 氢键被破坏, 浆料的粘度降低; 剪切力撤去后, 氢键结构得到恢复, 浆料恢复原先的粘度<sup>[3]</sup>。有机膨润土用量对浆料粘度的影响如图 1 所示。由此计算出不同含量下浆料的触变指数列于表 1, 以此判断浆料的印刷性能。

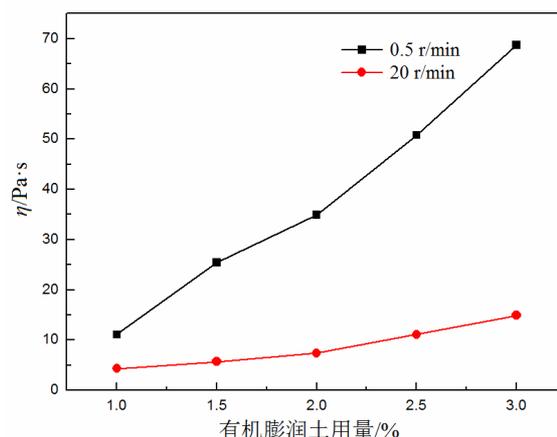


图 1 有机膨润土对浆料粘度的影响

Fig. 1 Effect of organic bentonite on viscosity of slurry

表 1 有机膨润土对浆料粘度及触变性的影响

Tab.1 Effects of organic bentonite on viscosity and thixotropy of slurry

膨润土含量( $\omega$ )/%	1	1.5	2	2.5	3
$\eta_{0.5}/\text{Pa}\cdot\text{s}$	11.113	25.400	34.925	50.801	68.742
$\eta_{20}/\text{Pa}\cdot\text{s}$	4.286	5.675	7.422	11.105	14.880
$\eta_{0.5}/\eta_{20}$	2.59	4.48	4.70	4.52	4.62

由图 1 可见, 随着有机膨润土含量的增加, 浆料的粘度值不断上升。由表 2 可知, 低含量有机膨润土的浆料粘度低且触变指数低, 而当有机膨润土用量进一步提高时, 浆料粘度和触变性显著提高, 且触变指数增大亦趋缓。由图 1 可以看出, 有机膨润土的加入, 使得浆料在低剪切速率下粘度明显增大, 而在高剪切速率下粘度增加缓慢, 由此赋予了浆料高的触变性能, 这利于浆料的转移、印刷。

### 2.2 有机膨润土对浆料印刷形貌的影响

图 2 为导电膜层的三维形貌。有机膨润土的含

量对浆料的流平性能有着重要的影响<sup>[4]</sup>。

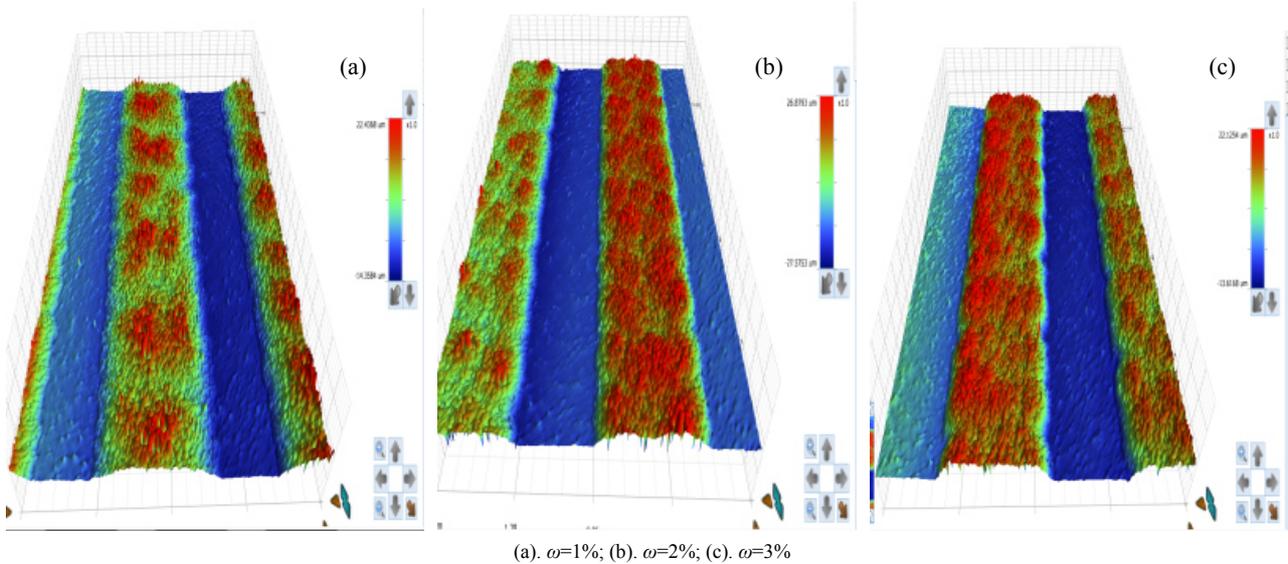


图 2 不同有机膨润土含量所得导电膜层的三维形貌图案

Fig.2 Three dimensional morphology of conductive films obtained by different organic bentonite content

从图 2 可以看出, 当有机膨润土的含量为 1% 时, 图案中出现局部高, 四周低, 这主要因为膨润土含量较小时, 粘度低浆料流动性极好, 从而出现过度流平, 导致膜层高地起伏且出现严重的扩边现象。当含量为 2% 时, 图案表面平整, 扩边得到抑制, 且线边缘平直无锯齿状。其主要原因为有机膨润土所具有的黏结性, 它不仅可以与溶剂树脂结合形成氢键, 而且对有机物具有吸附作用和多种聚附形式, 从而形成凝胶状态, 抑制浆料的扩散运动。当含量达到 3% 时, 虽然可以获得表面平整的图案, 但边缘出现较严重的锯齿状, 过大的粘度阻碍了浆料的流平。

### 2.3 有机膨润土对浆料导电性的影响

有机膨润土的加入对浆料电阻、膜厚的影响如表 2 所示。

表 2 有机膨润土含量对浆料电阻、膜厚的影响

Tab.2 Effect of organic bentonite content on resistance and film thickness of slurry

膨润土含量( $\omega$ )/%	1	1.5	2	2.5	3
电阻/ $\Omega$	1513	229	147	156	168
膜厚/ $\mu\text{m}$	4.84	5.96	7.74	7.8	7.83

从表 2 可以看出, 当有机膨润土的含量上升时, 浆料的电阻先大幅降低后小幅度升高, 说明有机膨润土的加入, 对浆料电性能的降低有着明显的作用, 在 2% 左右时, 阻值达到最小值。同时, 随着有机膨润土含量的增加, 浆料的膜厚会不断增加, 当达

到 2% 时, 基本达到一个稳定值。

有机膨润土对膜层电阻率的影响如图 3 所示。

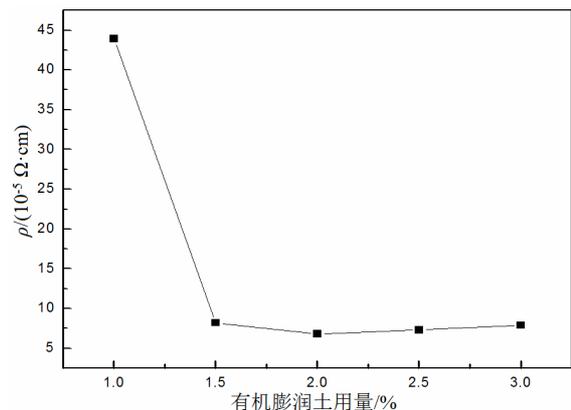


图 3 有机膨润土对导电膜层电阻率的影响

Fig.3 Effect of organic bentonite on resistivity of conductive film

由图 3 可看出, 当有机膨润土的量为 1.5% 时, 膜层的电阻率基本保持不变。这可能是有机膨润土的加入, 银粉能够均匀分散, 使得银粉间的搭接更为高效。且当有机膨润土的含量在 2% 时, 电阻率最小。

### 2.4 导电膜层的 SEM 表征

图 4 为用场发射扫描电镜(SEM)观察有机膨润土含量分别为 1%、2%和 3%的浆料所制得导电膜层的截面图像。从图 4 可以看出, 当有机膨润土含量为 1% 时, 银粉颗粒堆积下沉明显, 树脂及有机膨润土则浮在上表面。当其含量为 2% 时, 有机膨润土的加入对银浆体系的分散起到促进作用。这是因

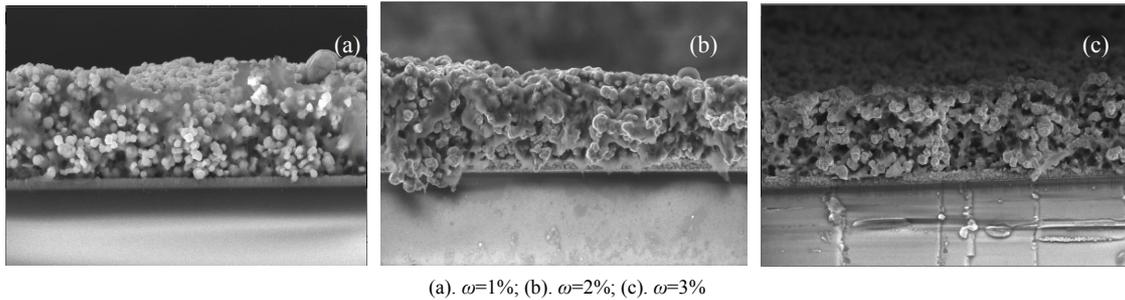


图 4 不同含量有机膨润土所得导电膜层截面的 SEM 图

Fig.4 SEM images of cross section of conductive film with different content of organic bentonite

为有溶剂树脂进入 2 个晶层之间发生膨胀吸油后, 层间的可交换阳离子从表面脱离, 浆料中的膨润土带电颗粒周围形成双电层结构, 当双电层之间发生交联重叠时, 两带电颗粒间会产生静电排斥。使得膨润土颗粒在浆料中具有良好的悬浮、分散性。结合表 2 数据可知, 出银粉颗粒均匀分散在树脂载体中, 对电性能降低有着重要的作用。不仅因为均匀的银粉搭接更为高效而且膨润土本身具有带电荷, 这对电荷的定向移动也起着促进作用。

有机膨润土含量为 3% 制备所得时导电膜层表面形貌如图 5 所示。

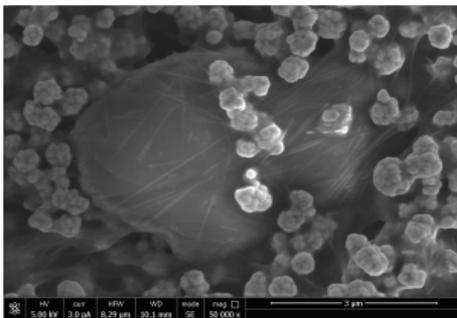


图 5 3%膨润土导电膜层表面的 SEM 图

Fig.5 SEM image of the surface of conductive film of 3% organic bentonite

在对表面进行扫描电镜时, 发现局部区域有放电现象, 此现象源于银粉颗粒表面的电子无法导通转移, 堆积在颗粒表面, 形成亮点。这可能是当有机膨润土的含量达到一定值后, 有机膨润土颗粒将在布朗运动作用下沿着最低自由能的位置进行定位并絮聚形成连续的凝胶结构<sup>[5]</sup>。当片状的膨润土颗粒絮聚时, 可能形成三种不同的缔合方式: 面-面(Face-to-Face, FF)、边-面(Edge-to-Face, EF)和边-边(Edge-to-Edge, EE)。EE 缔合会导致颗粒间叠加形成大的碎片, 而 EF 和 FF 缔合将形成卡房式的结构<sup>[6-7]</sup>。这种结构的出现, 使银粉颗粒包裹在其中, 阻碍了电荷间定向移动, 使膜层电阻升高。从微观

组织结构角度上解释了有机膨润土的增加对电性能下降的原因。

### 3 结论

本文研究了有机膨润土对电子银浆性能的影响。有机膨润土的加入能够改善银浆的粘度、膜层的表面形貌及导电性能。2% 的有机膨润土为最佳用量。此时浆料有着良好的触变性, 印刷烘干后表面平整, 边线平直, 电阻率最低为  $6.83 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。经扫描电镜观察微观组织结构认为, 有机膨润土用量过大时会形成卡房结构, 阻碍电子的定向移动, 使电阻率增大。

### 参考文献:

- [1] 张建乐. 国内膨润土新用途的开发与研究现状[J]. 黑龙江地质情报, 1996(1): 31-35.
- [2] 梁虎南, 张卫华, 张鹏宇. 有机膨润土的制备及其对彩色喷墨打印纸性能的影响[J]. 东北电力大学学报, 2014, 34(2): 43-47.
- [3] 梁虎南. 膨润土改性及其对彩喷纸涂料性能影响及机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009.
- [4] 李静静, 邱俊, 吕宪俊. 膨润土在涂料中的应用性能研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2006(4): 15-18.
- [5] PAUL F L, SYLVIA R. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions[J]. Advances in colloid and interface science, 1999, 82(1/3): 43-92.
- [6] BENNA M, KBIR-ARIGUIB N, MAGNIN A, et al. Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions[J]. Journal of colloid and interface science, 1999, 218(2): 442-455.
- [7] LAGALY G, ZIESMER S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions [J]. Advances in colloid and interface science, 2003, 100(2): 105-128.