

## 触变剂加入方式对银合金焊膏流变学性能的影响

余翠娟, 堵永国\*, 王震  
(国防科技大学 空天科学学院, 长沙 410073)

**摘要:** 采用不同的加入方式, 使触变剂以分散态、溶胀凝胶态或溶解态存在于有机载体中, 研究了由其制备所得不同银合金焊膏的流变学性能。结果表明, 触变剂以分散态和溶胀凝胶态存在的焊膏, 其触变性和结构恢复特性较好, 且该状态下的触变剂与焊膏中的其他组分形成较强的内部网络结构, 对提高焊膏的点胶性能和存储性能有利。

**关键词:** 金属材料; 触变剂; 加入方式; 银合金焊膏; 流变学

**中图分类号:** TM241 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)02-0050-05

### Effect of the Adding Method of Thixotropic Agent on the Rheological Properties of Silver Alloy Solder Paste

YU Cuijuan, DU Yongguo\*, WANG Zhen  
(College of Aerospace Science, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** Thixotropic agent was added to the organic carrier in different methods, so that it could be founded in the silver alloy solder paste in the state of dispersion, swelling gel or dissolution. The rheological properties of the silver alloy solder paste produced by adding thixotropic agent in different methods were measured. The results showed that the solder paste with thixotropic agent in dispersion state and swelling gel state exhibited good thixotropic and structural recovery properties. And thixotropic agent in dispersion state and swelling gel state had a strong internal network structure with other components in solder paste, which endowed it with improved dispensing property and storage performance.

**Key words:** metal materials; thixotropic agent; addition way; silver alloy solder paste; rheological properties

银合金焊膏用于将电子元器件焊接在基体上, 以获得良好的电连接, 焊膏的组分、分散工艺、点胶工艺是影响焊件电连接性能的主要因素。银合金焊膏由银合金钎料、助焊剂、有机载体 3 部分组成, 有机载体作为焊膏中钎料的分散介质, 因其在钎焊过程中分解挥发, 故其对焊件性能的影响主要体现在对点胶性能和存储性能的影响上。

目前国产焊膏普遍存在使用寿命短(存储性能)、连续点胶性能不好的问题。在生产中凭经验判断, 没有合适的表征手段是导致这些问题的重要原因。而流变学参数可以很好地表征焊膏的存储性能

和点胶性能。影响焊膏点胶性能的主要因素是焊膏的触变性, 触变性即是焊膏在剪切力的作用下粘度降低, 停止剪切时粘度又增加的特性<sup>[1-2]</sup>。静态下能否保持高粘度, 受力后能否瞬间变稀是评价焊膏好坏的重要依据。影响焊膏存储性能的主要流变学参数是焊膏的粘度及其粘弹特性。触变剂是影响焊膏触变性及粘度的关键因素<sup>[1,3]</sup>, 其添加工艺对其性能具有重要的影响。目前关于触变剂的添加工艺方面的文献很少, 大部分研究人员只要求采用高速搅拌机将触变剂分散于树脂溶液中<sup>[4]</sup>, 未对其具体工艺参数进行阐述, 并且未对触变剂加入后焊膏的流变

收稿日期: 2018-08-19

第一作者: 余翠娟, 女, 工程师, 研究方向: 有色金属材料。E-mail: 1050540680@qq.com

\*通讯作者: 堵永国, 男, 教授, 研究方向: 电工电子材料。E-mail: nudtdyg@126.com

学性能进行表征。

本文采用实验室常用的搅拌设备包括行星式重力搅拌机、均相反应器和机械搅拌砂磨机，研究不同的触变剂加入方式对焊膏流变学性能的影响，为解决国产焊膏点胶性能及存储性能不稳定的问题提供参考。

## 1 实验

### 1.1 实验材料及仪器

实验材料：Ag-Cu-Zn 钎料，主要试剂包括乙基纤维素、二乙二醇丁醚醋酸酯、氢化蓖麻油、硼砂、氟硼酸钾和硼酸等均为化学纯。

实验仪器：行星式重力搅拌机(绵阳世诺科技有限公司，型号：MXD-E750)、均相反应器(巩义市城区众合仪器供应站)、电热鼓风干燥箱(北京永光明医疗仪器，型号：101-ZEBS)、机械搅拌砂磨机(上海沐轩实业有限公司)、三辊机(隆吉仪器有限公司)、流变仪(Anton Paar MCR302)。

### 1.2 有机载体的制备

乙基纤维素树脂的溶解：称取 75 g 二乙二醇丁醚醋酸酯溶剂与 15 g 乙基纤维素树脂，在均相反应器中以 90℃ 恒温、转速 1400 r/min 的条件旋转 180 min，使其充分溶解，溶解后测定树脂溶液的固含量，补加溶解过程中损耗的溶剂。

将 0.45 g 氢化蓖麻油(触变剂)以下列 4 种方式加入 90 g 乙基纤维素树脂溶液中：

1) 触变剂在机械搅拌砂磨机中以 55℃ 恒温、1400 r/min 转速，搅拌 20 min 使其均匀混入树脂溶液中。

2) 触变剂在行星式重力搅拌机中以 1400 r/min 转速搅拌 1 min，使其均匀混入树脂溶液中。

3) 触变剂在乙基纤维素树脂的溶解过程中一起加入溶解。

4) 不添加触变剂。

触变剂加入后测定其固含量，补加损耗的溶剂，即制得银合金焊膏所需的有机载体。

### 1.3 银合金焊膏的制备

将助焊剂(硼砂、氟硼酸钾、硼酸)和 Ag-Cu-Zn 钎料依次加入有机载体中。助焊剂在添加前在 80℃ 烘干后过 300 目筛；每次添加助焊剂和银合金钎料后都需在行星搅拌机中预混 2 次。最后在三辊轧机中进行多次重复轧制即可获得银合金焊膏。焊膏制

备完成后测定固含量，补加损耗溶剂，使其固含量一致。表 1 列出了为 4 种银合金焊膏的组分及触变剂的加入方式。

表 1 银合金焊膏的组分(质量分数)及触变剂的加入方式

Tab.1 The composition (mass fraction) of silver alloy solder paste and the adding methods of thixotropic agent

编号	溶剂/ %	树脂/ %	触变 剂/%	Ag-Cu-Zn 钎料/%	助焊 剂/%	触变剂 加入方式
Paste1	20.8	4.07	0.13	61	14	1)
Paste2	20.8	4.07	0.13	61	14	2)
Paste3	20.8	4.07	0.13	61	14	3)
Paste4	20.8	4.07	0	61	14	4)

### 1.4 观察和测定

将有机载体滴在透明载玻片上，并将其置于电热鼓风干燥箱中，升温至 150℃，保温 30 min 将有机载体中的溶剂去除，然后冷却至室温，取出采用目视观测其透明度，用光学显微镜观察触变剂颗粒在有机载体中的存在状态。

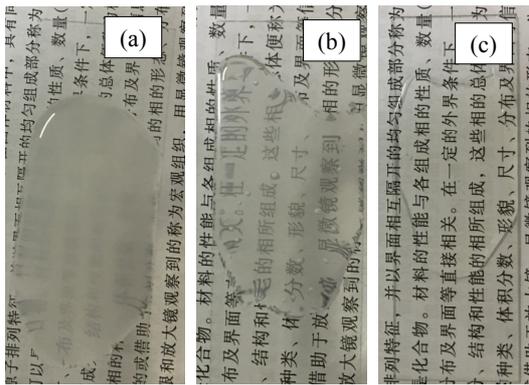
采用 GB/T17473.1-1998 的方法在 150℃ 保温 30 min 测定焊膏固含量。

采用 Anton Paar MCR302 流变仪测定焊膏粘度曲线、3ITT 曲线、振幅扫描曲线和法向力曲线，测定温度为 25℃，每条曲线的测定均需重新取样，不可重复测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 触变剂加入方式对有机载体表面状态的影响

图 1 为 3 种焊膏所用有机载体的表面状态照片。由图 1 可见，Paste1 所用有机载体呈现均匀乳白色，不透明，挑起后不流动，静止状态下有弹性，且光学显微镜下未发现颗粒状触变剂，说明触变剂未溶解而是以溶胀凝胶状态分散于有机载体中。Paste2 所用有机载体同样呈现乳白色，但是该载体的透明程度较 Paste1 所用有机载体好，光学显微镜下观察载体内部弥散分布一些细小颗粒，说明触变剂以颗粒状均匀分散于有机载体中，未发生溶胀过程。而 Paste3 所用有机载体呈无色透明状态，说明触变剂已溶解。Paste4 焊膏所用的无触变剂有机载体，其表面状态与 Paste3 所用载体呈相同的无色透明状态(图片省略)。



(a). 溶胀凝胶状态(Swelling gel state)-Paste1;  
 (b). 分散状态(Dispersion state)-Paste2;  
 (c). 溶解状态(Dissolving state)-Paste3

图1 三种有机载体的表面状态

Fig.1 The surface state of three kinds of organic carriers

2.2 对粘度曲线的影响

焊膏的粘度描述的是焊膏抵抗剪切力引发的流动的能力，反映了焊膏发生流动时内部摩擦力的大小。粘度曲线是指粘度( $\eta$ )与剪切速率(Shear rate,  $\dot{\gamma}$ )之间关系的曲线，是剪切力作用于焊膏后其内部微观结构组织的破坏程度及破坏速率的一种度量<sup>[5-6]</sup>。该曲线低剪切速率下的粘度可以反映焊膏的抗沉降能力，低剪切速率下焊膏的粘度越高，焊膏的抗沉降能力越好，存储性能越好。图2所示为4种焊膏的粘度曲线。

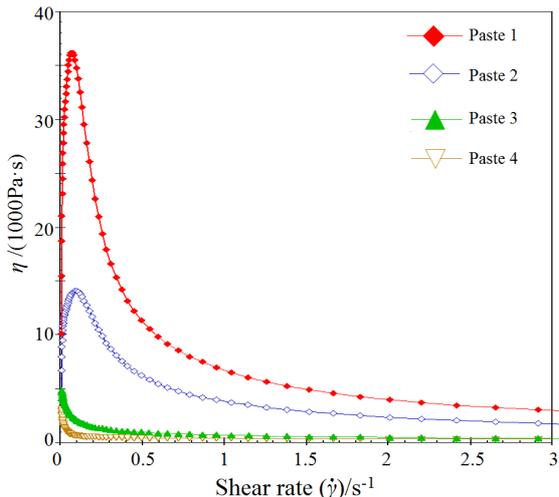


图2 四种银合金焊膏的粘度曲线

Fig.2 The viscosity curve of four kinds of silver alloy solder paste

从图2可以看出，Paste1焊膏在低剪切下的粘度最高，存储性能最好。触变剂颗粒溶胀后变大，与焊膏的其他组分形成更强的内部网络结构，焊膏

不易在外部剪切作用下发生流动，粘度增大，对提高焊膏的存储性能有利。分散状态下的触变剂没有经过溶胀过程，触变剂颗粒较小，内部网络结构较易在外部剪切力作用下被破坏，故 Paste2 焊膏比 Paste1 焊膏的粘度低。而触变剂处于溶解状态的 Paste3 以及无触变剂的 Paste4 焊膏在同一剪切速率下粘度更低，溶解状态的触变剂和溶解状态下的树脂一样，与焊膏其他组分形成的内部网络结构很弱，极易在外部剪切作用下发生破坏，焊膏的粘度较 Paste1 和 Paste2 低。

2.3 对3ITT曲线的影响

3ITT(3 Intervy Thixotropic Test)曲线主要用于测试焊膏的触变性，表征焊膏的结构破坏与恢复特性，还能模拟焊膏的流平性、恢复特性和抗沉降性能等<sup>[5-6]</sup>。图3为4种焊膏的3ITT曲线，其剪切速率分别为0.01、100和0.01 s<sup>-1</sup>，即分为3阶段进行测试。第1段为低剪切阶段，焊膏的内部结构未发生变化；第2阶段为高剪切阶段，描述焊膏在外部剪切力的作用下结构发生破坏的过程，用于模拟焊膏的点胶过程；第3阶段为低剪切阶段，此时高剪切下被破坏的结构重建，重新恢复高粘度。从3ITT曲线的测试结果得到4种焊膏的触变性数据，如表2所列。

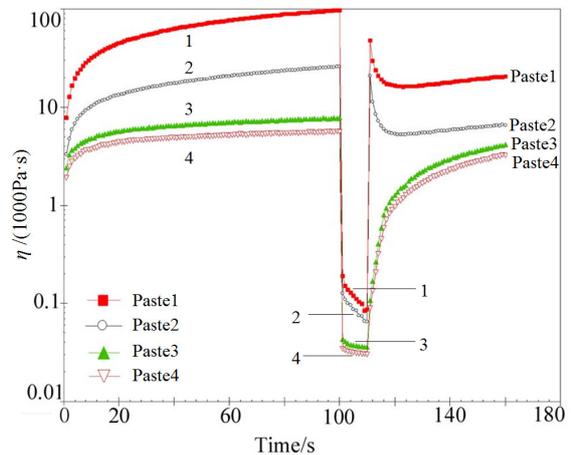


图3 四种银合金焊膏的3ITT曲线

Fig.3 The 3ITT curve of four kinds of silver alloy solder paste

表2 银合金焊膏的触变性数据

Tab.2 The thixotropic data of silver alloy solder paste

序号	触变指数/%	触变时间/s
Paste1	99.8	1.5
Paste2	99.9	1.5
Paste3	96.6	44
Paste4	96.4	40

触变指数是指第 2 段高剪切速率下粘度(图 3 中 100 s 对应低粘度数值)与第 1 段低剪切速率下粘度(图中 100 s 对应高粘度数值)的粘度变化与低剪切下粘度的比值,反映焊膏的触变性能。触变时间是指高剪切结束到焊膏粘度恢复 50%所需时间,触变时间用于表征焊膏在结构破坏后恢复的特性,与点胶时拉丝、拖尾现象密切相关。从表 2 可以看出, Paste1 焊膏的触变指数大、触变时间最短。说明在相同挤压力下, Paste1 焊膏剪切变稀能力强,可以快速从点胶机针头中挤出;且挤出后结构恢复较快,焊膏能迅速恢复高粘度,不会出现拖尾、拉丝等不良现象。Paste2 焊膏的触变指数和触变时间与 Paste1 焊膏相当,说明分散状态下的触变剂对焊膏触变性的影响和溶胀凝胶态的焊膏没有区别。而 Paste3 焊膏中的触变剂处于溶解状态,其触变性和结构恢复性能较差。不添加触变剂的 Paste4 焊膏的触变指数

最小,触变性能最差,焊膏不易从点胶机针头中挤出,且挤出后焊膏的结构恢复性能也较慢,点胶后容易出现拖尾、拉丝等不良现象。

2.4 对振幅扫描曲线的影响

振幅扫描曲线是在固定频率的情况下,测试焊膏模量与施加的应变之间关系的曲线。主要用于研究焊膏的稳定性、静止流动性、强度及柔韧性<sup>[7-8]</sup>。图 4 为 4 种焊膏的振幅扫描曲线,图 4 中储能模量  $G'$  开始下降的位置对应的应力为屈服应力  $\tau_1$ , 储能模量  $G'$  和损耗模量  $G''$  相等的位置对应的应力为焊膏开始从粘弹性固体变为粘弹性流体所需的应力  $\tau_2$ , 即焊膏开始流动所需的应力。 $\tau_1$  和  $\tau_2$  的大小可以反映焊膏的稳定性和抗沉降能力,数值越大越稳定,抗沉降能力越好。表 3 为 4 种银合金焊膏的应力数据。

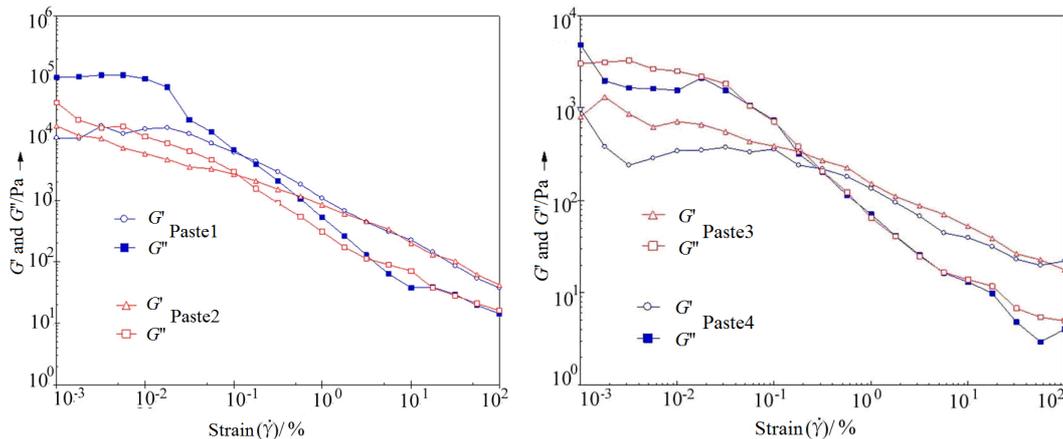


图 4 四种银合金焊膏的振幅扫描曲线 Fig.4 The amplitude scanning curve of four kinds of silver alloy solder paste

表 3 银合金焊膏的应力数据

Tab.3 The stress data of silver alloy solder paste /Pa

序号	$\tau_1$	$\tau_2$
Paste1	0.99	9.01
Paste2	0.56	3.92
Paste3	0.29	0.66
Paste4	0.21	0.81

从图 4 和表 3 可以看出, 4 种焊膏的储能模量  $G'$  均大于损耗模量  $G''$ , 即焊膏的弹性部分大于粘性部分。静止状态下呈现粘弹性固体特性,对提高焊膏的存储性能有利。溶胀状态下的  $G'$ 、 $\tau_1$  和  $\tau_2$  明显大于分散状态下的,说明触变剂处于溶胀状态下的焊膏内部网络结构更强,其强度最大,存储性能最好。而处于溶解状态下的焊膏的  $G'$ 、 $\tau_1$  和  $\tau_2$  和不含

触变剂的焊膏基本相同,说明溶解状态下的触变剂对焊膏的存储性能无明显作用。

2.5 对法向力曲线的影响

法向力曲线是焊膏在测试夹具间受到一恒定挤压力后夹具以一恒定速度抬起,其法向拉伸力( $F_N$ )与夹具-平板间距离(Gapd)的曲线,可以测得焊膏在法向力作用下的断裂长度和最大拉伸力。最大拉伸力为曲线最低点对应的法向力,可以用来表征焊膏内部网络结构的强度。断裂长度是指法向力回到零对应的距离,用于表征焊膏在点胶过程中的拉丝特性<sup>[4, 9]</sup>。图 5 所示为 4 种银合金焊膏的法向力曲线。

从图 5 可以看出, Paste4 焊膏的断裂长度最小,但是其最大拉伸力最小,内部网络结构强度最小,存储性能不好。而 Paste1 和 Paste2 焊膏的断裂长度适当,最大拉伸力较大,其点胶性和存储性能较好,

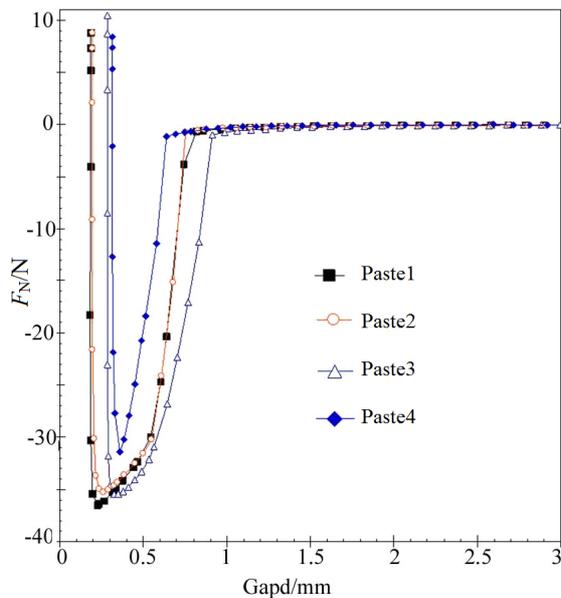


图5 四种银合金焊膏的法向力曲线

Fig.5 The normal force curve of four kinds of silver alloy solder paste

并且触变剂处于溶胀状态的 Paste1 焊膏的内部网络结构更强。触变剂处于溶解状态的 Paste3 焊膏内部网络结构强度和分散状态的差别不大，但是其断裂长度较大，点胶后的拉丝现象严重。

### 3 结论

1) 采用不同方式加入，触变剂可以不同状态分散在有机载体中。触变剂以溶胀凝胶存在时，有机载体呈乳白色，不透明，触变剂以溶胀凝胶状态存在；触变剂以分散状态存在时，有机载体呈半透明乳白色，触变剂以颗粒状均匀分散存在；触变剂以溶解状态存在时，有机载体无色透明。

2) 触变剂以溶胀凝胶和分散状态存在的焊膏，其触变性和结构恢复特性较好，对提高焊膏的点胶性能有利；触变剂以溶解状态存在，对焊膏的触变性和结构恢复特性没有影响。

3) 溶胀凝胶状态下的触变剂可大大提高焊膏的内部网络结构强度，对提高焊膏的存储性能有利。处于溶解状态的触变剂对焊膏低剪切下的粘度和储能模量影响不大，对存储性能的提高无明显作用。

### 参考文献:

[1] QIN J, ZHANG W, LIU Z, et al. Effects of polymer binder on rheological properties of silver pastes for screen printing front electrode films of solar cells[J].

International journal of modern physics B, 2015, 29(10/11): 1540027.

[2] 车龙, 堵永国. 印刷电子领域的高分辨导电布线技术[J]. 电工材料, 2014(3): 24-29.

CHE L, DU Y G. High resolution conductive wiring technology in the field of printed electronics[J]. Electrical materials, 2014(3): 24-29.

[3] 侯乐峰, 冯如信. 触变性对太阳能电池用正面银浆印刷性能的影响[J]. 电工材料, 2015(2): 17-19.

HOU L F, FENG R X. Influence of thixotropy on printing property of front silver paste of solar cell[J]. Electrical materials, 2015(2): 17-19.

[4] 秦峻. RFID 导电油墨的制备与性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2011.

QIN J. Study on Preparation and properties of RFID conductive ink[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2011.

[5] 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.

[6] 刘克明, 堵永国, 余翠娟, 等. 银纳米线的尺寸和添加量对导电银浆性能的影响[J]. 贵金属, 2017, 38(4): 13-18.

LIU K M, DU Y G, YU C J, et al. The impact of the size and quantity of AgNWs on the properties of silver paste[J]. Precious metals, 2017, 38(4): 13-18.

[7] 施拉姆. 实用流变测量学[M]. 朱怀江, 译. 北京: 石油工业出版社, 2009.

SCHRAMM G. Practical rheological measurement [M]. ZHU H J, trans. Beijing: Petroleum Industry Press, 2009.

[8] 许巍, 崔佳垠, 李森, 等. 低温固化导电银浆的流变学研究[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2015, 41(5): 623-628.

XU W, CUI J Y, LI S, et al. Rheology of silver paste cured at low temperature[J]. Journal of East China University of Science & Technology (Natural science edition), 2015, 41(5): 623-628.

[9] 吴其晔, 巫静安. 高分子材料流变学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1991.

WU Q Y, WU J A. Rheology of polymer materials[M]. Beijing: Higher Education Press, 1991.