

银粉和触变剂对低温银浆挥发速率影响的研究

幸七四, 李文琳, 张晓杰

(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: 采用不同密度的银粉, 改变触变剂类型及含量, 以线路复烤前后的电阻值变化率表征银浆的溶剂挥发速率, 研究不同条件对银浆溶剂挥发速率的影响。结果表明, 低振实密度粉体、有机膨润土、改性聚脲化合物和气相二氧化硅均能快速提高银浆溶剂挥发速率。由振实密度 $1.6\sim 1.8\text{ g/cm}^3$ 的片状银粉、0.25%有机膨润土、0.5%改性聚脲化合物搭配热塑性聚氨酯制备银浆, 在 $150^\circ\text{C}\times 1\text{ min}$ 条件下, 银浆快速干燥固化, 附着力为 5B, 复烤后电阻变化率 $< 3\%$ 。

关键词: 银浆; 快速固化; 挥发速率; 触变剂; 银粉密度

中图分类号: TM242 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2021)01-0047-04

Study on silver powder and thixotropic agent affecting the volatilization rate of low-temperature silver paste

XING Qi-si, LI Wen-lin, ZHANG Xiao-jie

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

Abstract: The effects of silver powder densities, the type and content of thixotropic agents on volatilization rate of silver paste had been studied. The volatilization rate of solvents in silver paste was characterized by the change ratio of resistivity before and after recurring. Experiment results showed that the silver paste prepared with low tap density silver powder, organobentonite, modified polyurea and fumed silica significantly improved the evaporation rate of silver paste. Silver paste prepared by using flake silver powder with a tap density of $1.6\sim 1.8\text{ g/cm}^3$, 0.25% organobentonite, 0.5% modified polyurea and thermoplastic polyurethane cured at 150°C in 1 min, showed adherence of 5B and resistivity change was less than 3% after re-curing.

Key words: silver paste; fast curing; volatilization rate; thixotropic agent; density of silver powder

导电银浆是集高分子材料、粉体、玻璃为一体, 具有流变特性的电子功能材料, 是混合集成电路、敏感元件、显示器、天线、电磁屏蔽及各种电子分立器件的重要材料^[1]。电子设备的高速发展, 作为其功能材料, 导电银浆需求巨大。其中, 低温导电银浆具有低电阻率、对基材无损伤、固化工艺多样等优异特性, 被广泛应用于各种柔性基材(PET、PC、TPU)、TCO、玻璃、陶瓷等, 制备各种功能电极线路^[2-3]。开发快速固化型银浆, 可缩短器件制备工艺流程, 实现流水化生产, 降低能耗。目前, 国外的

昌星、藤仓和汉高等公司制备的低温银浆, 干燥条件范围为 $(80^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C})\times (20\sim 60)\text{ min}$, 但无快速固化型银浆量产。国内相关文献报道, 均使用热固性树脂和热塑性树脂, 搭配固化剂和固化促进剂, 无明显快速固化的改进方法, 最快固化条件为 $(80^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C})\times (7\sim 15)\text{ min}$ ^[4-7]。

为提高低温银浆的快速固化性能, 本文利用触变剂分散于银浆中形成微小颗粒及膨胀性的特点, 通过增加溶剂挥发通道, 促进溶剂挥发; 选用粘接性好、无需固化剂的热塑性聚氨酯为粘接相, 减少

银浆中助剂使用, 通过提高溶剂挥发速率, 制备可快速挥发干燥固化的银浆^[8-10]。

1 实验部分

1.1 实验原料

片状银粉(贵研铂业); 有机膨润土 7305 (BYK); 改性聚脲化合物(星色达); 气相二氧化硅 A200 (Evonik); 热塑性聚氨酯(Lubrizol); DBE、异佛尔酮(英威达)。

1.2 实验仪器

行星式重力搅拌机 VM1000SDO(绵阳世诺科技有限公司); 搅拌器 Euro Star40 (IKA); 三辊研磨机 DS50 (常州市龙鑫智能装备有限公司); 粘度计 VT-06(Rion); 丝网印刷机 TY-CP4060B(深圳全通网印机电设备有限公司); 膜厚仪 Scope MMS (Fischer); 体式显微镜 SMZ-171-S6 (麦克奥迪); 600 胶带(3M); 电热鼓风干燥箱 3EB(重庆四达试验设备有限公司)。

1.3 银浆制备

有机载体制备: 溶剂为 DBE 和异佛尔酮, 树脂为热塑性聚氨酯。

触变剂预处理: 触变剂加入 DBE 中, 行星式重力搅拌机高速分散。

按配方比例称取银粉、有机载体和预处理触变剂, 行星式重力搅拌机高速分散, 三辊研磨机研磨分散至细度小于 5 μm , 得到导电银浆。

1.4 性能测试

1.4.1 溶剂挥发速率测定

用银浆线路干燥前后电阻变化率表征溶剂挥发速率。银浆中含有溶剂时, 浆料未完全收缩干燥, 粉体间距大, 线路电阻高; 银浆完全干燥后, 线路电阻稳定。测定采用的干燥条件为 150°C×1 min, 复烤条件为 150°C×30 min。

1.4.2 电阻率及附着力测试

采用丝网印刷银浆、加热干燥线路, 测试膜厚和线宽, 计算电阻率。附着力测试方法为百格测试。电阻率测试线路宽 0.3 mm, 线长 1000 mm, 厚度 4~6 μm 。

2 结果与讨论

2.1 银粉振实密度对银浆干燥速率的影响

银粉是银浆的主体功能结构, 影响银浆电阻、密度和固化后膜层厚度。片状银粉搭接面积大, 形

成有效导电通路多, 被广泛应用于低温银浆中^[11]。通过不同球磨工艺、以不同粒径的不规则类球形银粉为原料, 制备振实密度 1.0~2.2 g/cm³ 的片状银粉。实验中银含量为 48%, 载体中热塑性聚氨酯含量为 18%, 实验数据如表 1 所列。

表 1 银粉振实密度对银浆干燥速率的影响

Tab.1 Effect of tap density of silver flake on evaporation rate of silver pastes

编号	银粉批号	银粉振实密度/ (g/cm ³)	附着力		电阻值		变化率 /%
			干燥后	复烤后	干燥后/ Ω	复烤后/ Ω	
a	FAG-5500a	1.0~1.2	<4B	<5B	153	155	+1.38
b	FAG-5500b	1.2~1.4	<4B	<5B	158	153	-3.27
c	FAG-5500c	1.4~1.6	<4B	<5B	160	145	-10.34
d	FAG-6500a	1.6~1.8	<5B	5B	180	135	-33.33
e	FAG-6500b	1.8~2.0	<5B	5B	205	139	-48.55
f	FAG-6500c	2.0~2.2	<5B	5B	227	139	-63.31

银浆溶剂挥发过程为: 表层溶剂挥发, 表层树脂干燥成膜, 内层溶剂在热力作用下, 向表层扩散、渗透树脂膜层。由表 1 实验结果可见, 银粉振实密度越小, 复烤前后电阻值变化率越小, 溶剂挥发速率越快。银粉密度影响溶剂挥发速率的原因为: 银粉振实密度越小, 制备所得银浆体积越大, 浆料中溶剂挥发通道增多, 从而促使溶剂挥发速率增快。实验 a、b 和 c 银浆电阻值变化率小, 复烤后银浆附着力<5B; 实验 d、e 和 f 银浆电阻值变化率大, 复烤后附着力为 5B。复烤后银层已充分干燥固化, 若附着力<5B, 则表明粉体体积过大, 不适用于该有机载体。

根据表 1 结果, 选用实验 d 中复烤后附着力好、溶剂挥发速率相对较快、振实密度为 1.6~1.8 g/cm³ 的银粉(FAG-6500a)进行后续试验。拟通过添加其它助剂, 提高银浆溶剂挥发速率, 促进银浆干燥固化。

2.2 触变剂对银浆溶剂挥发速率的影响

2.2.1 触变剂类型的影响

常用的触变剂主要分为两大类, 一类为形成氢键型的化合物, 另一类高分子有机物。触变剂可提高银浆触变性, 使银浆具有优异的印刷特性, 从而保证制备线路与设计图形一致^[12]。触变剂应用于银浆中促进溶剂挥发的报道不多, 本文尝试选用能形成氢键的多种触变剂。触变剂加入 DBE 中, 经高速分散后, 添加到银浆中, 提高银浆溶剂挥发速率。实验数据列于表 2。

表 2 不同类型触变剂对银浆干燥速率的影响

Tab.2 Effect of different types of thixotropic agents on evaporation rate of silver pastes

编号	触变剂	电阻值		
		干燥后/ Ω	复烤后/ Ω	变化率/%
g	有机膨润土(0.25%)	158	137	-15.33
h	改性聚脲(0.25%)	157	135	-16.30
i	气相二氧化硅(0.25%)	1320	1140	-15.79

银浆中加入触变剂后，相对于实验 d，实验 g 和 h 电阻值变化率降低，表明银浆中溶剂挥发速率增快。触变剂加入银浆中能够增加溶剂挥发通道，促进溶剂挥发，其机理为：触变剂吸附大量溶剂后膨胀，浆料体积增大；触变剂以超细颗粒形式分散于银浆中，形成微小骨架结构。实验 i 中加入气相二氧化硅后，线路电阻升高。这是由于该型号气相二氧化硅比表面积大(200 g/m²)，加入后吸附大量溶剂，浆料粘度明显升高，银粉分散性变差，导致线路电阻升高^[13]。

对比银浆复烤后线路的电阻，实验 g 与实验 d 接近，实验 h 与实验 d 一致。因此，选取有机膨润土和改性聚脲化合物作为银浆溶剂挥发促进剂，进行后续试验。

2.2.2 触变剂含量的影响

有机膨润土和改性聚脲化合物能促进银浆溶剂挥发速率，且对银浆电阻影响小。通过提高其含量，促进溶剂更快挥发，实验数据如表 3 所列。

表 3 触变剂含量对银浆溶剂挥发速率的影响

Tab.3 Effect of content of thixotropic agent on evaporation rate of solvents in silver pastes

编号	触变剂		干燥后附着力	电阻值		
	类型	含量/%		干燥后/ Ω	复烤后/ Ω	变化率/%
g	有机膨润土	0.25	<5B	158	137	-15.33
j		0.50	<5B	155	146	-6.16
k		0.75	<5B	161	165	+2.42
h	改性聚脲	0.25	<5B	157	135	-16.30
m		0.50	5B	148	136	-8.82
n		0.75	5B	147	149	+1.34

从实验结果可看出，随着触变剂含量增加，银浆溶剂的挥发速率迅速提高，复烤后电阻升高。触变剂含量为 0.75%时，银浆复烤后的电阻比干燥后的电阻高，为异常现象。这是因为当触变剂含量过多时，复烤过程中因银层热胀冷缩，破坏了银粉局

部搭接，导致复烤后线路电阻升高。

常温下，改性聚脲化合物难溶于有机溶剂中，易析出晶体，促进溶剂挥发；聚脲结构与载体中的有机物亲和吸附，提高银层附着力。因此，改性聚脲化合物不仅可以促进溶剂挥发，还能提高银浆附着力。有机膨润土与改性聚脲化合物对比，前者促进溶剂挥发快，但附着力差，后者相反。

结合触变剂的特点，搭配使用两种触变剂，考察不同配比对银浆溶剂挥发速率和附着力的影响，结果如表 4 所列。

表 4 混合触变剂含量对银浆挥发速率的影响

Tab.4 Effect of content of thixotropic agent mixture on evaporation rate of silver pastes

编号	有机膨润土/%	改性聚脲/%	干燥后附着力	电阻值		
				干燥后/ Ω	复烤后/ Ω	变化率/%
o	0.25	0.25	<5B	145	137	-5.84
p	0.25	0.50	5B	140	138	-1.45
q	0.50	0.25	5B	147	142	-3.52
r	0.50	0.50	5B	156	162	+3.70

对比单一触变剂的结果，搭配使用两种触变剂，可提高银浆附着力和溶剂挥发速率。随触变剂含量增加，银浆电阻值升高。其中，0.25%有机膨润土搭配 0.5%改性聚脲化合物，可快速提高银浆挥发速率和附着力，使干燥后线路电阻最低，其复烤后电阻值变化率为 1.45%，可满足实际工艺对银浆复烤前后电阻变化率<3%的要求。

3 结论

1) 采用低振实密度银粉可提高银浆附着力和溶剂挥发速率。

2) 触变剂有机膨润土和改性聚脲化合物均可提高银浆溶剂挥发速率；银浆中有机膨润土含量>0.75%时，复烤前后银层热胀冷缩会破坏银粉间局部搭接，导致线路复烤后电阻升高；将有机膨润土和改性聚脲化合物搭配使用可进一步提高银浆附着力和溶剂挥发速率。

3) 采用振实密度为 1.6~1.8 g/cm³ 的片状银粉、0.25%有机膨润土和 0.5%改性聚脲化合物搭配热塑性聚氨酯制备的银浆，可在 150℃×1 min 条件下，实现快速挥发干燥固化，银层附着力为 5B，复烤前后电阻变化率<3%，可满足实际工艺的要求。

参考文献:

- [1] 蒋斌. 低温固化导电银浆的研究及应用[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
JIANG B. Research and application of low temperature cured silver paste[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012.
- [2] 刘克明. TFSC 栅电极低温固化型银浆的制备和性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2016.
LIU K M. The preparation and performance study of low-temperature curing silver paste for grid electrode of TFSC[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2016.
- [3] 李森, 金理福, 许巍, 等. HIT 太阳能电池导电银浆的制备与性能研究[J]. 华东理工大学学报, 2015, 41(6): 787-791.
LI S, JIN L F, XU W, et al. Preparation and properties of conductive silver paste for hit solar cell[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2015, 41(6): 787-791.
- [4] 赵曦, 王沙生, 唐海波, 等. 纳米银膜低温固化用导电银浆及其制备方法: 2016100500798[P]. 2016-04-20.
ZHAO X, WANG S S, TANG H B, et al. Preparation of a low-temperature cured conductive silver paste used on nano-silver film: 2016100500798[P]. 2016-04-20.
- [5] 赵曦, 田然, 张红艳, 等. 低温快速固化导电银浆及其制备方法: 201610070053X[P]. 2016-05-04.
ZHAO X, TIAN R, ZHANG H Y, et al. Preparation of a low-temperature fast cured conductive silver paste: 201610070053X[P]. 2016-05-04.
- [6] 石文, 马跃辉. 一种能够低温快速固化的可焊接导电银浆及其制备方法: 201810984769X[P]. 2019-01-25.
SHI W, MA Y H. Preparation of a low-temperature fast cured soldrable conductive silver paste: 201810984769X [P]. 2019-01-25.
- [7] 游少鑫, 董志, 舒文亚. 快速固化的中温导电银浆及其应用: 201910300637[P]. 2019-10-15.
YOU S X, DONG Z, SHU W Y. Moderate-temperature fast cured conductive silver paste and its application: 201910300637[P]. 2019-10-15.
- [8] HENSEN E J M, SMIT B. Why clays swell[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(49): 12664-12667.
- [9] 王凌汉. 有机膨润土结构调控及吸附性能优化研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2016.
WANG L H. Methods for adjusting the interlayer structure and improving the sorption capacity of organobentonite[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2016.
- [10] 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
LIU Y J. Polyurethane resin and its usage[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
- [11] 李燕华, 左川, 梁云, 等. 不同组合银粉对低温固化导电银浆性能的影响[J]. 贵金属, 2019, 40(3): 27-32.
LI Y H, ZUO C, LIANG Y, et al. The effect of combination silver particles on the properties of low-temperature curing conductive silver pastes[J]. Precious Metals, 2019, 40(3): 27-32.
- [12] ONDREJ K, DIDIER S, FARID V D V, et al. Rheological behavior of ultra-high performance cementitious composites containing high amounts of silica fume[J]. Cement and Concrete Composites, 2018, 88: 29-40.
- [13] 许巍, 崔佳垠, 李森, 等. 低温固化导电银浆的流变性研究[J]. 华东理工大学学报, 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 and Technology, 2015, 41(5): 623-628.