

科学研究

有机载体对紫外光固化银包铜导电胶性能的影响

简晓燕 苏晓磊* 边 慧

(西安工程大学机电工程学院,西安 710048)

摘 要 为探究有机载体含量对紫外光固化导电胶性能的影响,用银包铜粉作为导电填料,环氧丙烯酸树脂作为基体树脂制得紫外光固化导电胶。采用 1-羟基环己基苯基甲酮(Irgacure184)和二苯甲酮(BP)作为复合光引发体系实现导电胶的完全固化。借助四探针电阻测试仪、金相显微镜、SNB-1A-J 型旋转式高温数显黏度计和电脑式剥离强度试验机对固化后的试样微观结构进行性能分析。结果表明,当有机载体由 56%(wt,质量分数,下同)的环氧丙烯酸脂、8.25%的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、24.75%的 *N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP)、2%的 Irgacure184、2%的 BP、3%的偶联剂 KH550、3%的消泡剂和 0.8%的流平剂组成,且有机载体在导电胶中的含量为 30%时,导电胶黏度适中,印刷性能良好,力学性能优异,电阻率的最低值为 $1.122 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

关键词 银包铜粉,环氧丙烯酸树脂,导电胶,有机载体含量

Influence of organic carrier on property of UV curable conductive silver-coated copper powder paste

Jian Xiaoyan Su Xiaolei Bian Hui

(College of Mechanical & Electrical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048)

Abstract With the aim of studying the effects of organic carrier on the properties of UV curable conductive adhesive, UV curable paste was prepared using silver coated copper powder as the conductive filler and epoxy acrylic resin as the matrix resin, respectively, which was cured completely using Irgacure184 and BP as complex photoinitiator. The cured paste was characterized by four probe resistance tester, optical microscope, SNB-1A-J type rotary high temperature digital viscometer, and computer stripping strength testing machine, respectively. The results showed that when the content of organic carrier was 30wt%, in which epoxy acrylic resin, TMPTA, NVP, Irgacure184, BP, coupling agent KH550, defoamer and flattening agent were 56%, 8.25%, 24.75%, 2%, 2%, 3%, 3% and 0.8%, respectively, the conductive paste presented the moderate viscosity, good mechanical property, and good printing performance. The resistivity reached the minimum value of $1.122 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

Key words silver-coated copper powder, epoxy acrylic resin, conductive paste, organic carrier content

随着集成电路的迅速发展,电子元器件趋于小型化及微型化,研制开发低能耗、绿色环保的新材料成为国民经济发展的首要前提。导电胶是一种同时具备导电性能和粘结性能的胶粘剂,它可以将多种导电材料连接在一起,使被连接材料间形成电的通路^[1],广泛应用于电路板印刷、静电屏蔽、导电橡胶、发光二极管、医疗设备等各个领域。作为微电子封装领域的绿色互连材料,与传统的焊料封装材料相

比,导电胶具有以下优点:固化温度低,环境友好;不含铅类及其他有毒金属,互连过程中无需预清洗和焊后清洗;施工工艺简单,特别适合于热敏性材料和不可焊接的材料;基体是高分子材料,具有良好的柔性和抗疲劳性;加工工序简单,加工成本低;线分辨率高,可在小粒子间形成细间距连接,尤其适合精细间距制造,同时其自身密度小,使其能更好满足现代微电子连接的要求^[2]。

基金项目:陕西省教育厅自然专项项目(15JK1314);2016 年度中国纺织工业联合会科技指导性项目(2016051);西安工程大学机械工程学科建设和经费资助

作者简介:简晓燕(1993-),女,硕士研究生,主要从事电子浆料方面的研究。

联系人:苏晓磊(1982-),教授,主要从事电子封装材料方面的研究。

导电胶一般是由导电填料和有机载体两部分组成,导电填料通常包括金属填料、非金属填料和其他填料^[2]。银粉因其优良的导电性和稳定的化学性质成为最常用的导电填料,但在潮湿的环境下它会发生电迁移现象,使导电胶的导电性能下降^[3]。铜系导电胶由于价格便宜、耐迁移性好而被视银导电胶的替代品,但铜粉化学性质活泼,使用过程中容易被氧化而导致导电性降低^[4]。而采用银包铜粉为导电填料时,可以解决铜粉易氧化的缺点,同时获得导电性能良好的导电胶^[5]。由紫外光固化体系作为有机载体制备的紫外光固化导电胶,由于其具有固化速度快、无溶剂排放、固化时不需要强制加热、固化能耗低和固化后胶粘剂具有良好的附着性及耐溶剂型等优点^[6],是一种极具发展潜力的新型导电材料^[7]。而有机载体作为导电胶的骨架,不仅对固化成膜后导电胶的导电性能有影响,同时也对其力学性能、组织结构有很大影响。

本研究以银包铜粉体为导电填料,环氧改性丙烯酸树脂等为有机载体,通过改变有机载体与导电填料的比例,制备系列紫外光固化银包铜导电胶,并探讨有机载体含量对银包铜导电胶微观组织和性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

微米级镀银铜粉(粒径 8 μ m,含银 10%(wt,质量含量,下同),工业品)深圳利红金科技有限公司;环氧改性丙烯酸树脂(分析纯):上海风标化学科技有限公司;三羟甲基丙烷三丙稀酸酯(TMPTA,分析纯):常熟恒荣商贸有限公司;N-乙基吡咯烷酮(NVP,分析纯):山东西亚化工股份有限公司;偶联剂 KH-550(工业品),南京旭杨化工有限公司;消泡剂 GP-330(分析纯),江苏省海安石油化工厂;流平剂 DL-233(分析纯),上海道硅材料技术有限公司;1-羟基环己基苯基甲酮(Irgacure184,分析纯),成都德泰实业有限公司;二苯甲酮(BP,分析纯),南京嘉中化工科技有限公司。

1.2 导电胶的制备

按照表 1 配方,将适量的环氧丙烯酸树脂放在小瓷坩埚中,向其中加入活性稀释剂 TMPTA 和 NVP 并混合搅拌均匀,然后按照质量比为 1:1 的比例加入 Irgacure184 和 BP,搅拌,最后加入 KH-550、消泡剂和流平剂等其他助剂,得到有机载体。按照表 2 配方将所配制的有机载体与银包铜粉末混

合均匀,将浆料利用刮涂法涂覆在干燥的载玻片上,静置 15min,紫外灯下照射 10min,得到 UV 固化的银包铜导电胶。

表 1 有机载体的配方

原料	质量分数/%	原料	质量分数/%
环氧丙烯酸脂	56	BP	2
TMPTA	8.25	偶联剂 KH-550	3
NVP	24.75	消泡剂	3
Irgacure184	2	流平剂	0.8

表 2 导电胶的配方

样品编号	S1	S2	S3	S4	S5	S6
银包铜粉含量/%	85	80	75	70	65	60
有机载体含量/%	15	20	25	30	35	40

1.3 性能测试与表征

采用数字式四探针测试仪(ST2253 型,苏州晶格电子有限公司)测试导电胶的表面电阻率,每个样品平行测定 3 次并取其平均值;导电胶的微观结构采用金相显微镜(XTK-1 型,上海光学仪器一厂)观察;采用旋转式高温数显黏度计(SNB-1A-J 型,上海方瑞仪器有限公司)对固化后的试样进行黏度测试;采用电脑式剥离强度试验机(DL8300,东莞市东菱电子科技有限公司)对固化后的导电涂膜进行剪切力的检测。

2 结果与讨论

2.1 有机载体含量对导电胶导电性能的影响

图 1 是有机载体含量对导电胶电阻率的影响曲线图。从图中可以看出,随着有机载体含量的增加,导电胶涂膜电阻率呈现出先减小后增加的趋势。当有机载体含量由 15%增加至 20%时,导电胶电阻率缓慢减少;有机载体含量由 20%增加至 30%时,导电胶电阻率急剧下降;当有机载体含量为 30%时,电阻率达到最小值 $1.122 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$;当有机载体含量超过 30%后,电阻率又开始逐步增加。这主要是因为当有机载体含量较小时,导电胶中的树脂含量也较少,浆料体系中银包铜粉固体颗粒较多,导电填料无法在有机载体中均匀分布,不能进行有效涂膜,导电粒子间无法接触形成有效的导电通路,导电性能较差;当有机载体含量为 30%时,导电填料分布均匀,树脂的固化收缩使导电粒子充分接触,浆料导电性良好;而当有机载体含量超过 30%时,导电胶中的树脂含量也较多,由于导电粒子在有机载体中相对密度减小,距离增大,阻碍了导电粒子的连续

性接触,导致浆料电阻升高。

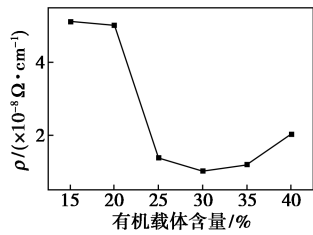


图 1 有机载体含量对导电胶电阻率的影响曲线图

2.2 有机载体含量对导电胶黏度的影响

由于有机载体为 15% 时导电胶黏度太大,无法测定,因此本研究对有机载体含量分别为 20%、25%、30%、35% 和 40% 时的导电胶进行黏度测试,测试结果见图 2。由图可知,随着有机载体含量的增加,浆料黏度逐渐降低。这主要是因为有机载体中环氧丙烯酸树脂作为基体的同时,也起着“增稠剂”的作用,环氧丙烯酸树脂为链状结构,具有极性较强的基团,控制浆料的黏度和塑性;同时有机载体中稀释剂、偶联剂和流平剂等助剂对浆料的黏度起着重要的协调作用^[8]。因此,当有机载体含量增多时,环氧丙烯酸树脂的量也随之增多,进而降低了导电胶的整体黏度。

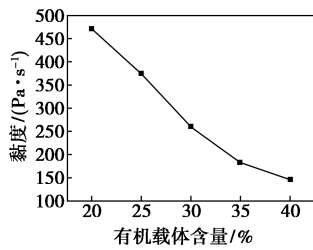


图 2 有机载体含量对浆料黏度的影响

2.3 有机载体含量对导电胶印刷性能的影响

导电胶的黏度过小会导致浆料印刷后静置时向周围流动甚至溢流,而黏度过大则会引起浆料中填料与有机载体无法有效搅拌混合,从而导致无法印刷,因此,适当的黏度是保证导电胶印刷图形平整清晰,边缘整齐无明显瑕疵和具备良好印刷性能的基础。为了探究有机载体含量对导电胶印刷性能的影响,采用有机载体含量分别为 15%、20%、25%、30%、35%、40% 的导电胶进行印刷涂覆,所得结果见表 3。

表 3 不同有机载体含量浆料的印刷性

试样编号	印刷性能	试样编号	印刷性能
S1	无法印刷	S4	图案清晰
S2	图案印刷困难,印刷不全	S5	图案清晰
S3	印刷图案较为清晰	S6	图案有少许流变

从表 3 可知,当有机载体含量少于 25% 时,试样印刷图形残缺不完整,图形周围不平整,主要是由于浆料黏度过大不易涂覆造成;当有机载体含量高于 35% 时,图形产生流变现象,周围明显溢出不整齐,这是由于载体黏度低导致浆料不稳定粘结性能差造成;只有当有机载体含量为 30% 左右时,图案平整、边缘清晰,基本没有流变现象,印刷效果较好。

2.4 有机载体含量对导电胶膜层微观结构的影响

图 3 为不同有机载体含量导电胶涂膜的 SEM 图。从图中可以看出,有机载体含量为 15% [图 3 (a)] 时,试样中过多的银包铜粉发生了团聚现象,主要是因为有机载体含量过少使得导电填料接触不充分,导电粒子彼此之间不能连接起来从而形成有效的导电网络;有机载体含量为 30% [图 3 (b)] 时,有机载体增加,导电粒子间的团聚现象减少,银包铜粉分布相对均匀;有机载体含量为 35% [图 3 (c)] 时,银包铜粉在有机载体中分布均匀,几乎无团聚现象,导电填料达到渗流阈值,导电粒子有效连接形成导电通路,此时电阻率降至最低值;有机载体含量为 40% [图 3 (d)] 时,有机载体过多,呈现出银包铜粉在有机载体中稀疏分布的现象,导致固化后的浆料中导电填料无法完全接触形成导电通路。

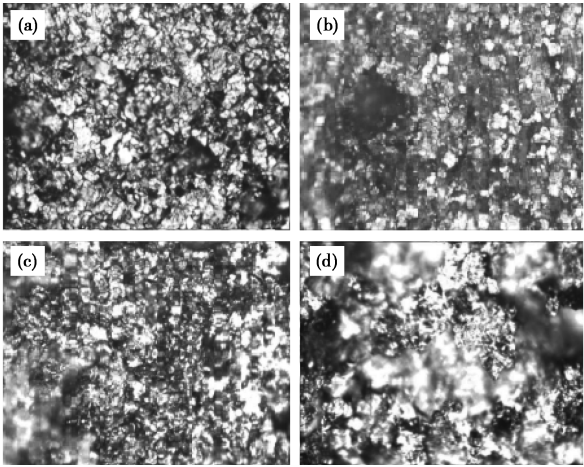


图 3 不同有机载体含量导电胶涂膜的 SEM 图
[(a)15%;(b)30%;(c)35%;(d)40%]

2.5 有机载体含量对导电胶力学性能的影响

对有机载体含量分别为 15%、20%、25%、30%、35% 和 40% 的导电胶涂膜进行剪切性能检测,所得结果见图 4。从图中可以看出,有机载体含量从 15% 增加至 25% 时,导电胶的剪切强度急剧增大;有机载体含量超过 25% 之后,导电胶的剪切强

(下转第 121 页)