

有机载体对石墨烯-铜复合浆料性能的影响

屈银虎 时晶晶 成小乐 周宗团 祁志旭 袁建才 左文婧 王 蕾

(西安工程大学机电工程学院,西安 710048)

摘 要 为提高铜浆的导电性,选用松油醇-乙基纤维素系列有机载体,粒径为 $10\mu\text{m}$ 的铜粉为主导电相,添加少量石墨烯为导电增强相,熔点为 430°C 的玻璃粉为粘结剂,按一定质量分数配合比混合制备石墨烯-铜复合浆料。并利用四探针测试仪、扫描电子显微镜(SEM)等分析测试研究有机载体对石墨烯-铜复合浆料性能的影响。结果表明:乙基纤维素、松油醇、消泡剂、硅烷偶联剂、乙酸乙酯的质量分数配合比为 $4.75:82.18:2.57:5.37:5.13$ 条件下制得的有机载体性能较好;有机载体用量为 20% (wt,质量分数)条件下,制得的石墨烯-铜复合浆料在丝网印刷过程中能够获得平整的印刷结构,具有较小的电阻率,为 $17.14\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$;添加少量石墨烯后复合铜浆电阻率比纯铜浆料降低了 50.22% 。

关键词 铜粉,石墨烯,复合浆料,有机载体

Influence of organic carrier on the property of copper composite paste

Qu Yinhu Shi Jingjing Cheng Xiaole Zhou Zongtuan Qi Zhixu Yuan Jiancai
Zuo Wenjing Wang Lei

(College of Mechanical and Electronic Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048)

Abstract To improve the conductivity of copper paste, the $10\mu\text{m}$ copper powders as the main conductive phase were proportionally mixed with a small amount of graphene as the conductive reinforced phase, glass powders of 430°C and the terpineol-ethocel organic carrier. The influences of organic carrier on paste were characterized by Four-Point probe, scanning electron microscopy (SEM) and other testing methods. The results showed that the organic carrier had a better property when the mass fraction of ethocel, defoamer, terpineol, silane coupling agent and acetic ether of $4.75:82.18:2.57:5.37:5.13$. The paste with $20\text{wt}\%$ organic carrier obtained a flat structure by screen printing. The paste with $20\text{wt}\%$ organic carrier had a smaller resistivity of $17.14\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$. The resistivity of paste with a small amount of graphene was decreased by 50.22% compared to the copper paste.

Key words copper powder, graphene, composite paste, organic carrier

电子浆料是一种具有高技术、高性能的电子功能材料,是制造厚膜元件的基础材料,广泛应用于电子、信息和通讯等领域。随着电子器件的日趋精密、小型化发展,高质量导电浆料的研发越来越受到人们的重视^[1-3]。导电浆料一般由导电相、粘结剂和有机载体组成。有机载体是电子浆料的重要组成部分,其作用主要是承担导电相和粘结相微粒的载体,控制电子浆料的流变特性和对基板的初始附着力,以便将电子浆料印刷到基板上,形成所需要的图案^[4]。甘卫平等^[5]研究了有机载体对太阳能电池正银浆料性能影响,从硅太阳能电池正银浆料用有机载体的挥发性出发,研究了5种常用有机溶剂的挥

发性,选取松油醇、丁基卡必醇以及丁基卡必醇醋酸酯3种溶剂作为混合溶剂,以乙基纤维素为增稠剂制备有机载体,研究了其含量对正银浆料丝网印刷性能及光电转换性能的影响。郝晓光等^[6]研究了用乙基纤维素-松油醇-二乙二醇丁醚为有机载体,制备的铝浆的流平性优异,膜层光滑无孔洞。但上述研究并未探讨载体对浆料导电性和工艺性的影响。

铜粉作为一种价格低廉,导电性优异的金属材料使得铜电子浆料受到了科研人员的广泛关注。但铜粉在空气中极易被氧化,生成一层致密的氧化膜,严重影响其导电性能^[7-10]。石墨烯的电阻率约 $10^{-8}\Omega\cdot\text{cm}$,添加石墨烯有望改善铜浆料导电性^[11-13]。

基金项目:陕西省科学技术研究发展计划工业攻关项目(2013K09-33);陕西省教育厅科学研究计划项目(15JK1332);陕西省教育厅服务地方专项计划项目(14JF007);西安市科技计划项目-产学研协同创新计划(CXY1517(3));西安市科技计划项目-高校院所人才服务企业工程(2017074CG/RC037,XAGC002);西安市科技计划项目-高校院所人才服务企业工程(2017074CG/RC037,XAGC007);陕西省重点研发计划项目(S2018-JC-YB-1093)

作者简介:屈银虎(1962-),男,教授,主要从事电子浆料研究。

本研究选用铜粉作为导电相,添加少量导电性优异的石墨烯作为导电增强相,研究了有机载体对铜复合浆料印刷性及导电性的影响,最终确定了石墨烯-铜复合浆料的最佳制备工艺,大幅度提高了铜浆料的性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

松油醇(分析纯),广东光华科技股份有限公司;石墨烯、乙基纤维素,均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂;消泡剂 GP-330(分析纯),江苏四新界面科技有限公司;硅烷偶联剂 KH-554(分析纯),南京能德化工有限公司;乙酸乙酯(分析纯),成都市联合化工试剂股份有限公司。

超声波仪(VGT-1990QT 型),深圳市固特宏业机械设备有限公司;恒温水浴锅(XMTE-7000 型),上海申顺生物科技有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;四探针测试仪(ST2253 型),苏州晶格电子有限公司;X 射线衍射仪(XRD,D/max 2200pc 型),日本理学公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-6700F 型),日本电子光学公司。

1.2 有机载体的制备

有机载体一般由有机溶剂、触变剂、增稠剂、表面活性剂及其他一些辅助溶剂组成,为了减少导电浆料在印刷时产生气孔,保证导电性能,还需要加入消泡剂。按照一定的用量配合比称取松油醇、乙基纤维素、消泡剂、硅烷偶联剂、乙酸乙酯混合,将配制好的混合物采用恒温水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)于 60~70℃ 恒温水浴中搅拌至乙基纤维素完全溶解,冷却后得到淡黄色果冻状载体以备用。

控制消泡剂、偶联剂的用量,改变松油醇、乙酸乙酯、乙基纤维素之间的配合比配制不同类型的有机载体,最终根据实验结果确定了有机载体的最佳配方,见表 1。

表 1 有机载体的最佳配方

材料	乙基纤维素	松油醇	消泡剂	硅烷偶联剂	乙酸乙酯
用量 ^① /%	4.75	82.18	2.57	5.37	5.13

注:①用量/%为 wt,质量分数,下同。

1.3 导电相的预处理

1.3.1 铜粉的预处理

(1)酸洗。在 10 μ m 的铜粉中分别加入适量的稀盐酸,超声波分散,使铜粉和稀盐酸混合均匀,静

置 3min 后倒掉表层的溶液,重复上述步骤 3 次。

(2)水洗。快速将蒸馏水添加到盛放铜粉的容器中,用玻璃棒搅拌后静置,倒掉表层溶液,使用蒸馏水冲洗 3—5 次,没有明显的盐酸气味则表明已经清洗干净。

(3)无水乙醇去水处理。往水洗过的铜粉中加入适量无水乙醇(铜粉体积的 2 倍左右),用玻璃棒搅拌后静置,倒掉表层的溶液,使用无水乙醇冲洗 2—3 次,以去除水分。

(4)铜粉的包覆。往盛放铜粉的容器中分别加入丙烯酸树脂进行处理(铜粉体积的 3 倍左右),采用超声波仪(VGT-1990QT 型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声波分散 20min,采用恒温水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)45℃ 水浴加热,静置后倒掉容器中多余的溶液。

(5)烘干。将经过包覆的铜粉放入自蔓延燃烧合成反应釜中,在氮气保护下,以 10℃/min 加热到 100℃,并保温 2h 烘干铜粉。

1.3.2 石墨烯的分散处理

称取 0.058g/cm³ 石墨烯,加入适量的无水乙醇,采用超声波仪(VGT-1990QT 型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)20℃ 超声波振荡 50min,将分散液采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)干燥,温度控制在 50℃ 左右。经过分散处理后的石墨烯分散性得到提高,并且其表面也会附着少量无水乙醇,可以增强其表面的润湿性,改善与铜粉的混合效果。

1.4 石墨烯-铜复合电子浆料及其导电膜层的制备

选用粒径为 10 μ m 已经预处理过的铜粉作为主导电相,片径为 5 μ m 已分散处理的石墨烯作为导电增强相,熔点为 430℃ 的无铅玻璃粉作为粘结相,与已制得的有机载体按一定质量分数配合比混合。将混合物搅拌研磨均匀,即制得石墨烯-铜复合浆料。通过丝网印刷的方式将制得的石墨烯-铜复合浆料均匀地印刷在陶瓷基板上,并将该陶瓷基板采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)以 10℃/min 升温至 460℃,烧结 20min,并保温 1~2h,冷却至室温,即制得石墨烯-铜复合浆料导电膜层。

1.5 样品的测试

采用烘箱(XCT-00AS 型号,广东仪器厂)和电子分析天平(JJ124BC 型,双杰测试仪器厂)测试有机载体挥发值。采用 X 射线衍射仪(XRD,D/max2200pc 型,日本理学公司)对样品进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM,JSM-6700F 型,日本电子

光学公司)对样品的形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 有机载体的挥发性分析

有机载体的挥发性对浆料的性能有着重要的影响,有机载体在室温下应难以挥发,在高温时易挥发,这样才能保证浆料在印刷时具有合适的黏度和流动性,同时又能保证浆料在干燥时能够完全挥发,形成完整的印刷结构,保证其导电性能。

不同干燥温度有机载体的挥发量曲线见图 1。从图可以看出,有机载体在室温下几乎没有挥发,而随着干燥温度的升高,有机载体的挥发量呈逐渐升高态势,在 450℃保温 20min 干燥固化条件下,有机载体才全部挥发。这说明制得的有机载体在常温下具有稳定的状态,能够保证浆料在印刷时具有合适的黏度,浆料具有良好的印刷效果,形成完整的印刷结构;在 450℃保温 20min 干燥固化条件下,有机载体全部挥发,浆料导电膜层形成致密的结构,保证了浆料的导电性。

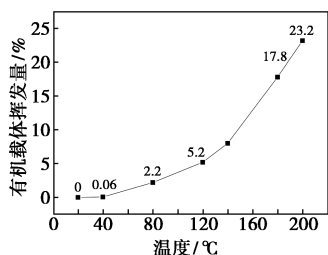


图 1 不同干燥温度有机载体的挥发量曲线图

2.2 有机载体用量对浆料印刷性能的影响

分别制备有机载体用量为 10%、15%、20%、25%、30%的石墨烯-铜复合浆料,并测出 5 组样品的黏度,见表 2。从表 2 可知,随着有机载体用量的增加,石墨烯-铜复合浆料的黏度呈下降态势,将五组样品通过丝网印刷在陶瓷基板上,有机载体用量为 10%和 15%条件下,会出现印刷不全,大块面积缺失现象;有机载体用量为 20%条件下,石墨烯-铜复合浆料的黏度为 4125mPa·s,印刷效果较好,形成完整的结构,并且较为平整且致密;有机载体用量为 25%和 30%条件下,印刷结构非常稀疏甚至难以成型,发生流变现象。这因为有机载体用量较少条件下,会导致导电相和玻璃粉在有机载体中不能很好地湿润和悬浮,混合搅拌后浆料非常黏稠且不均匀,黏度较大,使得浆料通过丝网印刷在陶瓷基板上时会发生脱落现象;而有机载体用量较多时,浆料的黏度较小,会使得浆料的流动性增强,印刷后成型效

果差,影响结构的完整性和致密性。

表 2 不同有机载体用量配制浆料的黏度

有机载体 用量/%	导电相 用量 ^① /%	玻璃粉 用量/%	黏度/ (mPa·s)
10	82	8	9650
15	77	8	6135
20	72	8	4125
25	67	8	2850
30	62	8	1550

注:①导电相为铜粉;石墨烯的质量配合比为 98:2。

2.3 有机载体用量对浆料导电性能的影响

有机载体用量对石墨烯-铜复合浆料电阻率的影响见图 2。从图可以看出,随着有机载体用量的增加,石墨烯-铜复合浆料的电阻率呈先减小后增大趋势,当有机载体用量为 20%条件下,石墨烯-铜复合浆料的电阻率最小为 17.14mΩ·cm。有机载体用量较少条件下,固体粉末含量相应增加,会使浆料变得黏稠,难以混合均匀,丝网印刷效果变差,出现了印刷不全、断线的现象,导致烧结后的膜层表面粗糙,高低不平,不够平整,进而影响导电膜层的导电性能和使用性能;有机载体用量较多条件下,制得的石墨烯-铜复合浆料的黏度较小,流动性较好,在丝网印刷过程中会出现流涎现象,难以成型,而且在烧结过程中挥发量大,膜层表面有机载体挥发留下的孔洞多,表面不光滑,从而影响膜层的导电性;因此有机载体用量为 20%时,石墨烯-铜复合浆料具有良好的导电性和使用性,具有一定的黏度和流动性,丝网印刷后得到完整的膜层。

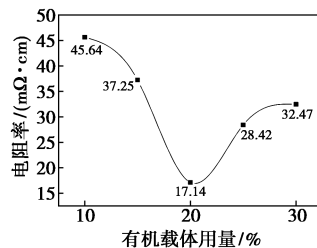


图 2 有机载体用量对石墨烯-铜复合浆料电阻率的影响

2.4 石墨烯-铜复合浆料膜层的物相分析

石墨烯-铜复合浆料的 XRD 谱图见图 3。从图可以看出,烧结后的浆料膜层中含有 Cu、Al₂O₃、C 三种物质,从 Cu 和 C 的衍射峰强度分析,铜粉的粒径比石墨烯大很多,而且图中并未出现 Cu 的氧化物,证明石墨烯-铜复合浆料中的铜粉并未被氧化;而浆料膜层中含有 Al₂O₃ 是因为 X 射线穿透烧结膜层而显示出 Al₂O₃ 基板的结构。

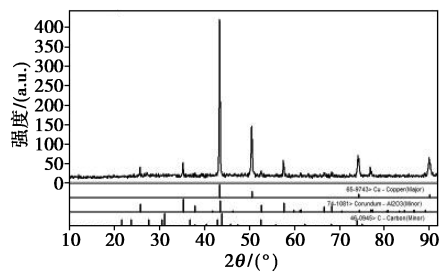


图3 石墨烯-铜复合浆料的XRD谱图

2.5 石墨烯-铜复合浆料的导电机理分析

未添加石墨烯,测得纯铜浆料的电阻率为 $34.43\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$,添加少量石墨烯后(铜:石墨烯的质量配合比为98:2)制得的石墨烯-铜复合浆料的电阻率为 $17.14\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$,相比纯铜浆料的电阻率降低了50.22%,大幅度改善了石墨烯-铜复合浆料的导电性。不同浆料的密度对比见表3。从表3可知,加入石墨烯的石墨烯-铜复合浆料比纯铜浆料的致密度提高了7.73%。

表3 不同浆料的密度对比

样品	实际密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	理论密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	致密度/ %	孔隙率/ %
铜电子浆料	1.86	2.13	87.32	12.68
石墨烯-铜复合浆料	1.27	1.35	94.07	5.93

2.6 石墨烯-铜复合浆料导电膜层的SEM分析

石墨烯-铜复合浆料导电膜层的SEM图见图4。从图可以看出,在铜浆中添加少量石墨烯作为导电增强相,石墨烯片可以搭在铜粉之间或者填充到铜粉之间,增加了铜粉之间的连接,提高了浆料的致密度,从而大幅度提高了石墨烯-铜复合浆料导电膜层的导电性。

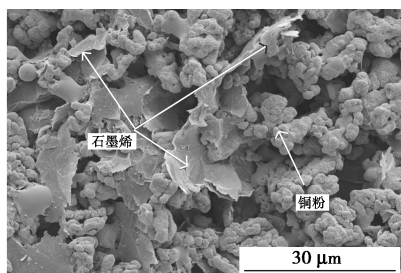


图4 石墨烯-铜复合浆料导电膜层的SEM图

3 结论

将松油醇、乙基纤维素、消泡剂、硅烷偶联剂、乙酸乙酯按一定的质量配合比混合,加热并充分搅拌使其溶解,得到所需的有机载体。选用粒径 $10\mu\text{m}$ 的铜粉作为主导电相,片径为 $5\mu\text{m}$ 的石墨烯作为导

电增强相,熔点为 430°C 的无铅玻璃粉作为粘结相,与有机载体按一定质量配合比混合制得石墨烯-铜复合浆料,并在 450°C 烧结并保温20min获得石墨烯-铜复合浆料导电膜层,通过观察导电膜层微观组织及分析其导电机理,研究结果表明:(1)乙基纤维素、松油醇、消泡剂、硅烷偶联剂、乙酸乙酯的用量(质量分数)配合比为4.75:82.18:2.57:5.37:5.13条件下,制得的有机载体在室温下性能稳定,在高温下易挥发,适用于浆料的制备;(2)有机载体用量为20%条件下,制得的石墨烯-铜复合浆料在丝网印刷过程中具有良好的印刷性能,能够获得完整且平整的印刷结构;(3)有机载体用量为20%条件下,石墨烯-铜复合浆料具有较小的电阻率,为 $17.14\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$,相比纯铜浆料,电阻率降低了50.22%;(4)石墨烯作为导电增强相,添加后,石墨烯片可以搭接或填充到铜粉之间,增强了铜粉之间的连接,改善了石墨烯-铜复合浆料导电膜层的导电性。

参考文献

- [1] Irfan Mir, Kumar D. Recent advances in isotropic conductive adhesives for electronics packaging applications[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2008, 28(7): 362-3719.
- [2] 史泰冈, 祁红璋, 严彪. 电子浆料材料的研究进展及其在印刷电路板方面的应用[J]. 上海有色金属, 2012, 33(3): 2-4.
- [3] Jussi Putaala, Maciej Sobocinski, Saara Ruotsalainen, et al. Characterization of laser-sintered thick-film paste on polycarbonate substrates[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2014 (56): 19-27.
- [4] 张飞进, 朱晓云. 电子浆料用有机载体的研究现状及发展趋势[J]. 电子元件与材料, 2006, 25(8): 49-51.
- [5] 甘卫平, 熊志军, 罗林. 有机载体对太阳能电池正银浆料性能影响研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(8): 141-144.
- [6] 郝晓光, 白晓华, 周世平. 有机载体对厚膜电子浆料流平性的影响[J]. 光谱实验室, 2012, 29(3): 1745-1748.
- [7] 刘新峰, 屈银虎, 郑红梅, 等. 铜电子浆料的抗氧化研究和进展[J]. 应用化工, 2014, 43(8): 1493-1496.
- [8] 王翔, 屈银虎, 成小乐, 等. 高温烧结型铜电子浆料的导电性[J]. 西安工程大学学报, 2017, 31(1): 113-118.
- [9] 刘晓琴, 苏晓磊. 铜电子浆料的研究发展现状[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(12): 2502-2513.
- [10] 蒙青, 屈银虎, 成小乐, 等. 无铅玻璃粘结相对铜导电浆料性能的影响[J]. 功能材料, 2016, 47(2): 2130-2134.
- [11] 尚润琪, 屈银虎, 成小乐, 等. 碳纳米管对铜电子浆料导电性能的影响[J]. 西安工程大学学报, 2016, 30(6): 802-807.
- [12] 徐超, 陈胜, 汪信. 基于石墨烯的材料化学进展[J]. 应用化学, 2011, 28(1): 1-9.
- [13] 曹海华, 康坚. 石墨烯的性能及应用研究[J]. 内蒙古石油化工, 2015(24): 16-18.

收稿日期: 2017-03-28

修稿日期: 2018-06-18