

厚膜电子浆料有机载体及流变性

机械电子工业部第四十三所 董兆文

【摘要】 本文介绍了有机载体的各种添加剂对浆料流变性和印刷性能的影响, 指明了松油醇-乙基纤维素系统的缺点, 提出了含有多种添加剂和树脂的新型有机系统。

随着厚膜工艺的发展, 要求对浆料有精细的分辨率 ($\sim 125\mu\text{m}$) 和高的产率, 为达到这些要求, 浆料就必须有很好的流变特性和稳定性。这促进了新型有机载体——含有多种溶剂和树脂的有机系统的研制, 以满足厚膜工艺发展的需要。

一、溶剂的选择

1. 溶剂选择依据

松油醇-乙基纤维素的简单混合物作为载体配制的浆料存在许多缺点, 例如: 浆料的触变性不好, 室温下存放性较差。特别是电阻浆料, 存放性不好会产生沉淀; 溶剂挥发性较大, 对浆料的阻值和温度系数有较大的影响。

有机载体溶剂在常温下必须有较小的挥发性, 在升温时可全部挥发掉。同时对聚合物要有较好的溶解性。载体的溶剂常压下的沸点为 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 。沸点低于 200°C 的溶剂挥发性太大, 长时间印刷浆料粘度变大。沸点高于 300°C 的溶剂, 不易干燥。此外, 溶剂必须是惰性的, 且无毒害性。

2. 溶剂对流变性的影响

不同的溶剂改变了粒子之间、粒子与溶剂之间以及溶剂与聚合物之间的相互作用, 从而造成流变性有很大的差别。一般很难对

溶剂的影响作出定量计算, 只能通过实验来获得, 通过调节溶剂与树脂间的作用来改变浆料的流变性能。图1是采用松油醇、丁基

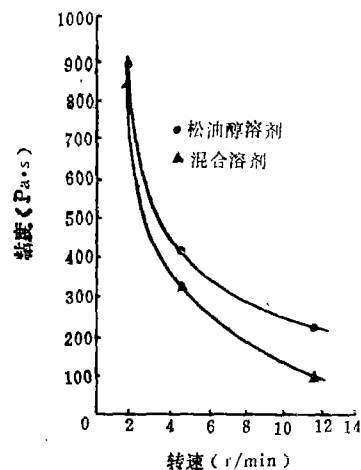


图1 不同溶剂载体配制的浆料粘度与剪切速度关系

卡必醇以及邻苯二甲酸二丁酯混合溶剂代替单一的松油醇溶剂后粘度随剪切速度变化曲线的比较 (聚合物为乙基纤维素)。

实验证明采用混合溶剂后浆料有很好的触变性。特别是邻苯二甲酸二丁酯对浆料的凝胶作用有很大贡献, 载体中邻苯二甲酸二丁酯含量越高凝胶作用就越强。图2是采用混合溶剂, 邻苯二甲酸二丁酯含量不同的载体配制的浆料流变曲线 (高聚物为乙基纤维素)。

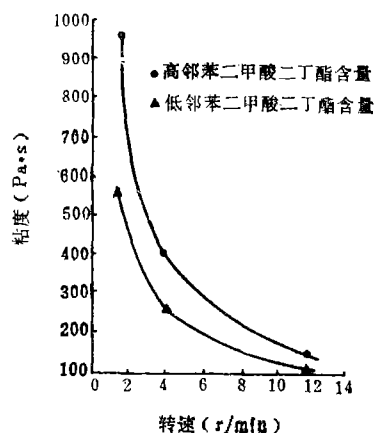


图2 邻苯二甲酸不同含量配制的浆料流变曲线

3. 邻苯二甲酸二丁酯使浆料起凝胶作用的机理

邻苯二甲酸二丁酯分子中有两个极性很强的酯基，它很容易与乙基纤维素链上的羟基形成氢键。这样，邻苯二甲酸二丁酯与乙基纤维素之间形成多维网状结构。这是产生凝胶作用的根本原因。

分子链上有两个强极性基团的溶剂一般都可以与象乙基纤维素这类有强极性基团的聚合物形成多维网状结构。比如：邻苯二甲

酸二甲酯、邻苯二甲酸二丁酯、磷酸三丁酯等。丁基卡必醇分子链上虽然也有两个极性基团，但醚基极性很弱，形成氢键能力较差，因此，它对浆料的凝胶作用贡献不大。

对于浆料来说凝胶作用不是越强越好。Trease和Dietz曾用图4表示印刷过程中浆料的粘度变化情况^[1]。当凝胶作用太强时，从D到E的粘度恢复时间太短，以致印刷膜来不及流平浆料粘度就变得很大，浆料的流平性就不好。但是凝胶作用太弱时，浆料的触变性又太差，分辨率就不高。总之，要求浆料有合适的触变性，保证浆料既有很好的

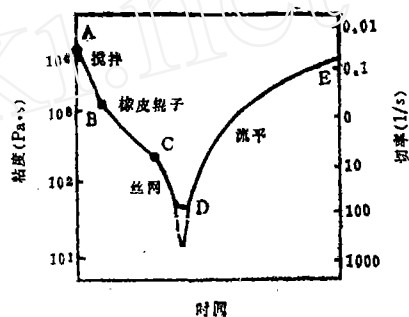


图4 丝网印刷时粘度的变化

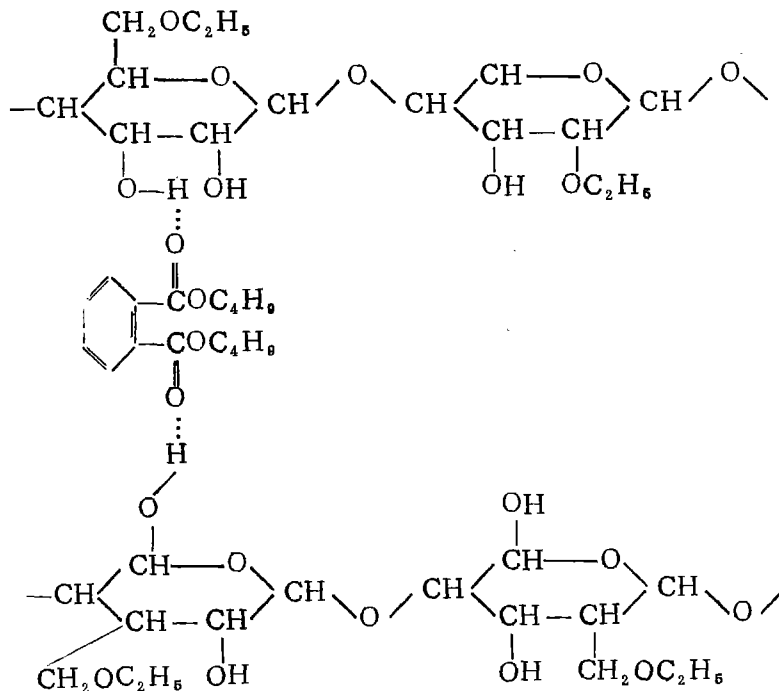


图3 邻苯二甲酸二丁酯与乙基纤维素分子之间的多维网状结构

流平性又有很好的分辨率。

用什么标准来衡量浆料的印刷性呢? Trease 和 Dietz 也曾作过阐述^[1]。如果印刷时丝网粘到基板上或者在网眼中留有大量浆料,同时在指定印刷速度下发生断线现象,这时我们认为浆料的印刷性不好。如果印刷后丝网顺利离开基板,而且网眼中留有很少浆料,同时得到我们要求的分辨率。我们认为这种浆料的印刷性好。要获得好的印刷性,在印刷条件下,丝网粘度须小于 50 Pa·s。

常用“丝网粘度系数”(SVI)来描述浆料的印刷性能。SVI指静止时浆料粘度与印刷时粘度之比。对于要求 0.1 mm 宽的线条分辨率的浆料 SVI 一般要求大于 100。SVI 的测定最好用 HAAKE Rotovisco 粘度计或布鲁克菲尔德 HBT 粘度计分别在 $0.1s^{-1}$ 和 $100s^{-1}$ 的切变速度下测定浆料粘度^[6],两粘度值之比即是浆料的 SVI。

4. 溶剂挥发性和自身粘度对浆料稳定性的影响

溶剂挥发性太大时,长时间印刷浆料粘度变化较大。因此,低挥发性溶剂是可取的。但是,低挥发性溶剂一般自身粘度较大,对聚合物的溶解性以及粉料的润湿性都比高挥发性溶剂差。溶剂对粉料的润湿性差,浆料的稳定性就不太好。所以,必须综合考虑来选择溶剂。图 5 列举了一些溶剂的挥发情况^[2]。表 1 列举了一些溶剂的粘度与沸点数据。

对于乙基纤维素体系,选择溶剂首先要

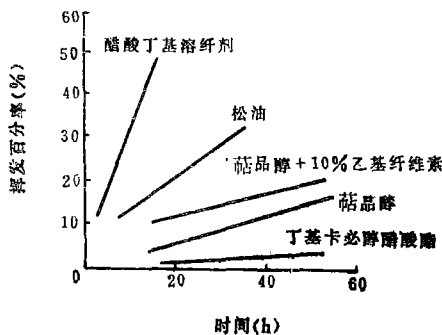


图 5 不同溶剂的挥发特性

表 1 一些溶剂的物理常数

溶 剂	沸点 (°C)	蒸气压 25°C (Pa)	粘 度 η (Pa·s)	溶解参数 δ
十二烷	214.3	17.4	—	7.92
α -粘品醇	220	2	0.0258(25°C)	8.6 弱氢键
丁基卡必醇醋酸酯	247	1.33	—	9.05
苯	80.1	1266.4	—	9.2
丁基卡必醇	230.6	2.67	0.0025(20°C)	9.8
邻苯二甲酸二丁酯	335	0	0.0203(20°C)	9.85中等氢键
丙酮	56.1	30723	—	10 强氢键
癸醇	230	1.33	—	10
苯甲醇	205	111.7	0.0050(25°C)	12.05
甲醇	64.5	16900	—	14.5强氢键

考虑到它与乙基纤维素的相溶性。一般来说当溶剂的溶解参数与高聚物溶解参数之差在 1.5 之内都能较好地相溶,但也有特殊情况。综合考虑到溶剂的挥发性和溶解参数后,表 1 中可以选择的溶剂有 α -粘品醇、丁基卡必醇及丁基卡必醇醋酸酯等。从溶剂对粉料的润湿性方面来说,一般含有较多极性基团、自身粘度较小的溶剂要好些。丁基卡必醇及丁基卡必醇醋酸酯要优于其它。丁基卡必醇的衍生物还常作表面活性剂、润湿剂用。它们之间比较,丁基卡必醇醋酸酯自身粘度小于丁基卡必醇,极性较高,对粉料润湿性较好。从国外的文献报道中看,国外浆料载体常用丁基卡必醇醋酸酯作溶剂。

三、聚合物对浆料流变性的影响

一般来说,聚合物溶液的流变特性是假塑性的。不同聚合物溶液的假塑性指数是不一样的,浆料的流变性也随着所用聚合物的

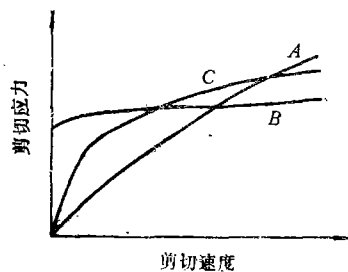


图 6 流动曲线三种模式

种类、分子量及对粉料颗粒的分散吸附程度等因素而变化。图6代表三种不同类型聚合物流变特性模式^[8]。

图中A、B、C三种类型特点及相应类型的聚合物见表2。

表2 各种聚合物的特点与分类

分类	特点	相应聚合物举例
A	触变性小, 看不出屈服值 高剪切速度下的粘度降低少	改性的聚乙二醇 极性较小的聚合物
B	触变性大, 具有明确的屈服值 高剪切速度下的粘度降低大	聚乙烯醇 改性聚丙烯酸盐 聚酰胺
C	介于A与B中间的性质	纤维素衍生物

造成这种流动性差异的原因在于聚合物分子链吸附粉料颗粒上形成三维凝胶结构的程度以及在剪切作用下凝胶结构破坏的难易不同。

笔者曾用聚乙烯醇缩乙醛(缩醛度约30%~40%)部分代替乙基纤维素, 结果浆料的触变性有很大提高。

另外, 还要考虑到高温下聚合物的挥发情况。通过烧结后, 聚合物必须挥发完全。烧结气氛和烧结温度对聚合物挥发有很大影响。在惰性气氛中烧结, 聚合物主要靠热裂解来挥发, 因此, 在惰性气氛中最好选用易裂解的聚合物, 如 α -甲基苯乙烯、 α -甲基丙烯酸酯等。一篇专利曾报道了用醋酸乙烯酯与乙烯共聚物作为惰性气氛烧结的电阻浆料有机载体的粘剂^[4]。

四、表面活性剂对浆料流变性影响

在浆料中常常使用表面活性剂。表面活性剂的作用是改变粒子之间以及粒子与分散介质间的相互作用, 倾向于增加浆料的悬浮力和流动性, 对粒子间的凝聚、结块起到抑制作用, 结果往往使浆料的粘度下降, 见图7。

从图7看出, 加入表面活性剂后浆料粘度明显降低, 流动性增加。由于悬浮力的增

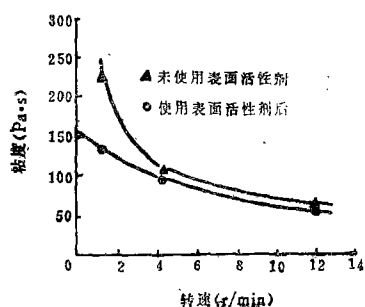


图7 使用和未使用表面活性剂粘度变化情况

加, 浆料将变得更稳定, 不易产生结块、沉淀、分层等现象。

表面活性剂的种类很多, 但用于浆料的要受到很多限制。例如, 不应含有 Na^+ 、 K^+ 等。常用的润湿分散剂有: 山梨糖醇酐三油酸酯、卵磷脂、壬基酚环氧加成物、丙三醇单油酸酯、磷酸的高级脂肪醇酯、三乙醇胺等。

五、触变剂的选用

在要求高分辨率的厚膜浆料中常常使用触变剂来提高浆料的触变性。常用触变剂的种类及性能见表3。

无机触变剂在浆料中的使用是不多的。因在烧结中最终不能挥发掉, 对烧结膜的性能可能产生影响。应用较多的还是有机触变

表3 常用触变剂种类和特点

分类	种类	特点
有机触变剂	氢化蓖麻油	触变性大, 易受温度影响 溶解时可能会重结晶而生成颗粒
	氧化聚乙烯	触变性小 分子量1500~3000, 能在非极性溶剂中分散
	低分子量聚酰胺	触变性大
无机触变剂	有机膨润土	在低级醇、酮、酯等极性溶剂中溶胀性降低, 效果差
	胶体二氧化硅	平均粒径要在10~20nm, 高纯度需要充分进行分散
	金属皂类	硬脂酸的Al、Zn、Ca等金属皂, 在非极性溶剂中形成胶束具有触变性 效果会因溶剂极性或温度而显著变化

剂,从文献中可以看出,国外浆料中使用的触变剂一般是氢化蓖麻油。它的用量很少就可产生理想的触变性。L. F. Miller 曾对浆料中的触变剂作过详细的阐述^[5]。

六、结 论

1. 在浆料中使用不同溶剂的载体改变了浆料的流变性能。用松油醇、丁基卡必醇、邻苯二甲酸二丁酯代替单一的松油醇作溶剂后,改善了浆料的触变性。

2. 使用不同类型的聚合物,浆料的流变特性也不一样,使用强极性基团较多的聚合物浆料的触变性高。

3. 表面活性剂的使用增加了浆料的悬浮性和流动性,提高了浆料的稳定性。

采用以松油醇、邻苯二甲酸二丁酯、丁基卡必醇作溶剂、乙基纤维素作粘结剂及加入表面活性剂作载体配制的浆料有较好的触

变性和稳定性。克服了简单松油醇-乙基纤维素混合物作载体配制的浆料易产生沉淀、分层、触变性小的缺点。

参 考 文 献

- [1] R.E. Trease and R.L. Dietz, Rheology of Paste in Thick-Film Printing, Solid State Technology, Jan 1972, pp.38~43
- [2] Charles A. Harper 著, 厚膜电子材料, 冶金部贵金属研究所厚膜电子材料小组译, p.92
- [3] 陈国权、王亦云等译, 涂料添加剂的制法、配方及开发, pp.42~45
- [4] U.S. Patent, No. 4 251 397
- [5] L. F. Miller, Screenability and Rheology, Solid State Technology, Oct 1971, pp.54~60
- [6] V.S. Kardashian, A Method for characterization of The Rheology of Thick-Film Pastes, 1972, Proc. of ISHM, pp.44~52

西门子公司铝电解电容器全都不含 DMF 溶剂

出于职业安全、保健和环境保护方面的考虑,西门子公司对其今后制造的各种铝电解电容器中的电解质,作了实质性的改进,其中包括将不再采用二甲基甲酰胺(DMF)作为溶剂。

含 DMF 的工作电解液被疑为有害物,且具致癌性。二甲基乙酰胺(DMAC)因与 DMF 相类似,也同样受此嫌疑。西门子公司只是在 B41431 和 B41433 系列 Sikorel SMPS 电解电容器中用过 DMF 电解液,这些都是宽温范围(-55~+105℃)和低 ESR 型的产品。

该公司新近开发了一种由 r-J 内脂

(GBL) 溶剂组成的电解液,在与上述电解液的对比试验中,显示出其电性能参数值至少与 DMF 电解液一样优良,且无毒副作用。与 DMF 和 DMAC 不同,GBL 既没达到有害物质的指数,而且对其厂房最高容许浓度值也无规定。GBL 的闪火点是 98℃,明显地高于 DMF(58℃)和 DMAC(66℃)的闪火点。此外,当其燃烧时,不会象 DMF 和 DMAC 那样产生有害健康或污染环境的亚硝气。

张方俊、王焕铭 译自《Siemens Components》Vol.25, No.3, (1990.7)