

导 电 胶 粘 剂

陆群 金启韵

(北京化工学院分院) (北京橡胶十二厂)

微小的导电颗粒(如银等)分散在不同的树脂里所制成的胶粘剂,称为导电胶,它用于电器和电子工业。过去在需要接通电路的地方,用焊料焊接。但由于它需要高温加热,有时会损伤元器件;它也难于做到使用极少量焊料或极准确地焊接。导电胶粘剂则是比焊接较理想的联接方法。它不仅可以代替焊接,而且已成为导电涂料,利用它对很多种材料的良好粘接性能,印刷于各种不同材质的线路板上,作为导电线路。本文简述国外导电胶粘剂近年研制的概况。

一、导电材料〔1〕

(一)无机类

金属良导体有银(Ag)、铜(Cu)、铝(Al)、汞(Hg)、焊锡、镍(Ni)、金(Au)。

无机半导体有锗(Ge)。

非金属导体有无定形碳、石墨。

将四氯化锡涂在玻璃表面,经400℃以上高温处理(厚度在100mμ以下)形成透明的二氧化锡(SnO₂)导电膜,即所说的透明导电膜。它用作液晶的电极等。

(二)有机化合物类

有机化合物没有电的良导体。一般介绍的有机半导体的 ρ_V 为 $10^{12} \sim 10^{19} \Omega \cdot \text{cm}$ 。有机半导体按电子结构分为 π 电子共用的聚丙烯腈PAN(600℃真空中处理, $\rho = 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$)、不对称电子的二苯基苦基腈(D. P. P. H., $\rho = 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$), 分

子间化合的四氧基咪唑并二甲烷(T, C, N, Q., $\rho = 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$)和四噻富瓦烯(T, T, F.)与T, C, N, Q.的络合物($\rho_V = 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$)。这些有机半导体具有光导电性,已可应用于复印机上,对它的进一步应用,还在研究。

(三)聚合物类

导电性聚合物正处于研制开发之中,如阳离子类及阴离子类聚合物——聚乙烯基咪唑的导电特性 $\rho = 10^7 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$,可用于防电涂料静电记录纸、感光纸、感光薄膜〔3〕;又如聚乙烯吡啶—碘络合物可供作微型Li-I₂原电池中的阳极,应用于心脏起搏器上〔4〕。

二、导电胶粘剂的组成

导电胶粘剂由导电性填料、胶粘剂、溶剂和添加剂构成。

(一)导电性填料

(1)银〔5〕:虽然银是很贵的金属,但它有不少优点。首先它具有优良的导电性和耐腐蚀性;第二,它在空气中氧化极慢,甚至当它已经氧化了,仍能起导电的作用。故是较理想的导电填料。

在七十年代末,当银的价格暴涨的时候,导电电胶粘剂的工艺进一步发展了,使生产厂商有可能用最经济的方法进行生产,可用最少量的银,得到最优的导电性能,一般银占总量的40~70%之间。

最初,用于导电胶粘剂的银是沉淀粉

末,它是由近似球形的颗粒构成的,需要由点到点的接触传导电。以后发展了片状银粉,相邻的银片,不规则的搭接成为薄而致密的银膜。曾有报道,银粉比例相同时,球形银粉导电电阻率为 $10^{-11}\Omega\cdot\text{cm}$,片状银粉可达 $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 〔6〕。随后又将球状和片状银粉并用,这样在一个配方中,能有多至四种方式(点到点、点到片、片到点和片到片)传导电,从而提供了最佳的导电率。这种并用方法比单用球状或片状银粉时耗银量少,但可得到同样的导电率。和使用沉淀银粉相比,在银浆调配方后,能节省50%银的费用〔7,7〕。

银的缺点是比重大、易沉淀、迁移。由于迁移引起的绝缘不良的现象,有人报道加入钡可降低银的迁移〔8〕,加入少量 V_2O_5 也可防止迁移〔11〕。此外,选用玻璃化温度高、吸湿性低的树脂材料配胶也可得以改善。有一些研究报道,使用碳、铝、铜、镍和中空玻璃微球等的微粒镀银〔3,9,12,16〕作为导电填料。这些材料与银粉相比,价格低,但是导电性稍差,与胶粘剂混合时,被层易脱落,致使性能不好。据近年的报道〔1〕,铜粉镀银最有发展前景。

(2) 铜、铝、镍易氧化,导电性不稳定,加入PVA(聚乙烯醇)等抗氧化处理,易降低导电性〔11〕。

(3) 碳、石墨等分散的较好,价格低,但导电性差($\rho = 10^{-2} \sim 10^3 \Omega\cdot\text{cm}$),耐湿性不好。若不是特殊原因,一般不使用。

(4) 金:利用化学反应从氯化金制得金粉,或将金箔粉淬成金粉。化学稳定性好,导电率高,可用于要求高度可靠性的飞机或军工等方面和厚膜集成电路上。

(二) 树脂、溶剂和添加剂〔21〕

根据使用目的选用胶粘剂。常用的有单组份和双组份环氧胶粘剂,因为它坚韧、耐磨和耐热,所以常用于硬件;丙烯酸类是单组份的胶粘剂,它具有通用性、曲挠性和胶

接力强的特点;醇醚类树脂可以专用于要求硬度高和耐磨的地方;聚氨酯用以既弯曲挠、又极光滑的表面,例如用于橡胶和聚乙烯的表面;以聚氨酯为基础的树脂,可在高温使用。树脂常常可以并用或加增塑剂和添加剂改性。

使用时,也常在某些胶粘剂中加入稀释剂,以调节粘度及干燥速度,尤其复盖大面积的基材或使用胶粘剂的时间过长时,均可使用稀释剂。用作稀释剂有甲基烯醇剂、松木油和乙酸乙酯等。常从蒸汽压最小和其它安全性考虑选用。

若作为导电涂料,则在选择稀释剂时,要考虑涂刷的条件。常温固化型的胶粘剂可用蒸发速度快的溶剂;由于丝网印刷时,涂膜随着干燥,因此,为了防止筛孔缩小或堵塞,宜选用蒸发速度慢的溶剂;环氧系导电胶粘剂是不使用溶剂的类型。

添加剂:加入的添加剂有分散剂、调节剂、润滑剂、补强剂等。分散剂能使导电填料分散良好;调节剂可提高丝网的印刷性;润滑剂可使耐磨性提高;补强剂可使附着力高等等。加入添加剂,可以改进胶粘剂的性能,但是加入的量大了,对导电性有不良的影响,所以要尽量少用。

三、导电胶粘剂的种类

(一) 固化条件不同的导电胶粘剂

1、热固化型:是在 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 进行反应固化,使用环氧或聚氨酯的熟固化树脂。

2、常温干燥型或常温固化型:该类胶粘剂基本上是在室温进行干燥或固化的,如丙烯酸等热可塑性树脂,或室温固化环氧系树脂。

3、高温烧结型:作为胶粘剂,使用的是玻璃搪瓷(低温点玻璃)。开始时呈糊状,其中含有有机溶剂、合成树脂。使用时,

涂布干燥后,经300~400℃树脂碳化,随后再在600~800℃高温把搪瓷熔化,烧结,使之附着在基材上。其特点是导电性和经久稳定性都好。银系的体积电阻率(ρ_v)为 $16^{-6}\Omega\cdot\text{cm}$ 数量级,可与整体为金属的电阻率一样。开始时用于集成电路基片或透明导电膜与导线的连接。目前主要用于厚膜集成电路的电极、电路。现在,在这种高温烧结型中,由于高度工程控制系统的发展,正开始使用铜的栅状导电胶粘剂。另外,在氮气中的高温烧结型,也已实用化了。

此外现在有些公司正在研制紫外线固化型,但是由于填料的透明性和被粘物的影响,很不容易充分固化,尚未实际使用。

(二) 耐热性导电胶粘剂

环氧树脂随配方及固化剂的不同,加热时粘合强度的变化显著不同。热变形温度低的聚酰胺的强度变化大,热变形温度高的酸酐〔18〕,咪唑〔19〕变化小。在环氧树脂中,加入少量聚酰胺,具有良好的耐热性,可用于半导体部件与金属板的粘合〔20〕和集成电路线路板上〔8〕。使用形状不同的导电填料配合时,对热有良好的适应性,从而提高了耐热性。环氧树脂和酸酐配制的胶粘剂,加入树枝状和片状银粉混合时,可耐 $250^\circ\text{C}\times 1000$ 小时〔21〕。另外,聚酰胺树脂和片状及球状银粉组成的导电胶粘剂,可耐 $350^\circ\text{C}\times 10$ 分〔22〕。特殊类型的金属氮化物和磷酸反应的生成物和银粉组成的导电胶粘剂于 $70^\circ\text{C}\times 30$ 分钟固化后,可耐 1000°C 以上的高温,粘附力达 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 〔23〕。

(三) 低膨胀,低收缩性导电胶粘剂〔2〕

玻璃、陶瓷、金属等使用膨胀系数大的导电胶粘剂时,会被破坏或产生歪斜。为了防止这种现象,研究出了种种方法。例如:由于 $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 于 $130\sim 150^\circ\text{C}$ 时,从 α 型相转移成 β 型减少了体积的变化,为此把它和银粉、环氧树脂混合,就可得到低膨胀性导电

胶粘剂〔24〕。环氧树脂和银粉及作为调节层的 $0.1\sim 1.0\text{mm}$ 的粒状材料(玻璃、铜、铝)混合,也可得低膨胀、低收缩性的导电胶粘剂〔25〕。

(四) 含银量低的导电胶粘剂

因银的价格高,所以只好尽量少用。然而银量少了将影响导电性。有些学者研究出了在保持高导电性的状态下,减少银含量的方法。在环氧树脂和银粉的组份里,加入钼粉,银含量为50%(固体成分比)可得电率为 $10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ 的导电胶粘剂〔26〕。如以玻璃粉代钼粉,使银含量为40%时,它与不含玻璃粉,银含量为70%的导电程度相同,粘附力提高80%〔27〕。

(五) 各向异性的导电胶粘剂

精细的线路板接线部分,使用导电胶粘剂时,导电胶粘剂应该在部件和基材之间的方向导电,而在横的方向不导电,避免短路,这种导电胶粘剂称为各向异性导电胶,有以下情况组成:

- ① 导电填料均匀分散,加压固化〔28〕。
- ② 导电填料的颗粒直径和胶膜的厚度相等〔29〕。
- ③ 导电填料偏在磁力线的方向〔30〕。
- ④ 加入比导电颗粒较大的绝缘颗粒,如 Al_2O_3 〔31〕。

(六) 压敏性导电胶粘剂

研制压敏性导电胶粘剂,作为磁带用导电胶带的胶粘剂〔32〕。导电填料为银或碳,使用天然橡胶、丁基胶、聚氨基甲酸酯、含氯橡胶、硅橡胶等弹性体为胶粘剂。

(七) 近年来研制的导电胶粘剂

1、日本住友电气工业公司公布了用乙烯-丙烯酸乙酯油共聚物和石墨制成的导电胶粘剂,可做半导体部件和各种机器、基材、树脂制品的防静电或做电极用〔33〕。

2、日本日立制作所提出,在环氧树脂和银粉的导电胶粘剂中,加入颗粒直径平均 ≤ 400 埃的 SiO_2 、 Al_2O_3 (重量比为0.2~

全液浮加速度计浮筒 组件胶接工艺

孙锡亭

(汉中市第51号邮政信箱)

全液浮加速度计的浮筒组件, 原设计浮筒件与浮筒盖的组合为铝钎焊。由于焊接工艺没过关, 成品合格率低于30%, 因而该工艺成了生产关键。

我们通过有关文献资料的启发, 决定采用胶接工艺来提高成品的合格率。我们通过无溶剂的环氧树脂配方选择试验、胶接工艺方法试验、产品性能试验, 从1972年到现在近十三年的实践考验, 胶接工艺符合产品性能技术要求。比铝钎焊质好, 合格率高, 从而解决了该产品的一项关键。由于工厂广大干部、工人和技术人员普遍重视质量, 该产品增获1980年国家金质奖。

一、配方的选择

我们采用工厂通用的双酚A型6101环氧树脂, 以三乙醇胺和邻苯二甲酸二丁酯作为固化剂和增韧剂来进行配方试验。为了提高胶接强度和增加韧性, 我们拟订了四种配方, 现将试验数据列表如下。

() 固定邻苯二甲酸二丁酯为10克, 在5~20克范围内选择三乙醇胺(见表1)。

2%) , 增加附着力, 以解决由于银粉量大、比重大、粘度上升, 而使附着力下降的问题〔⁸⁴〕。另外, 还提出在环氧树脂中加入交联剂, 贮藏数日后, 再加入银粉的胶粘剂, 比不贮藏加入银粉的胶粘剂粘度高, 强力高〔⁸⁵〕。

3、美国杜邦公司公布了氯磺化聚乙烯、丙烯酸类而涂上述三醇的银粉和固化

(二) 固定三乙醇胺为16克, 在5~10克范围内选择邻苯二甲酸二丁酯(见表2)。

表1

材料及项目	配方A	配方B	配方C	配方D
环氧树脂6101*	100	100	100	100
三乙醇胺*	20	16	12	8
邻苯二甲酸二丁酯	10	10	10	10
剥离强度**	73.8	81.2	74.2	59.0
剪切强度***	162.5	161.7	160.5	134.0

注: *克; ** kg/cm²; *** kg/cm²

表2

材料及项目	配方E	配方F	配方G
环氧树脂6101(克)	100	100	100
三乙醇胺(克)	16	16	16
邻苯二甲酸二丁酯(克)	8	6	4
环氧胶固化后的状态	韧性好 无气孔 无裂纹	质地硬 无气孔 有裂纹	质地硬 有气孔 有裂纹

根据表(1)及表(2)机械性能结果和固化后胶液的状态, 结合浮筒组件的具体情况, 经分析认为抗剥离力愈大, 愈能保证其胶接强度和气密性, 所以选择了配方E作为浮筒组件的胶粘剂。

剂, 制成室温固化的导电胶粘剂〔⁸⁶〕。

4、把金属粉和丙烯酸、环氧树脂等混合后, 粉碎而得金属和树脂的混合粉末, 这样作为导电胶粘剂使用时, 可提高附着力〔¹⁷、¹⁸〕。

参考文献

(略去, 需要者请与编辑部联系)

二、胶接工艺

(一) 环氧胶的配制:

环氧树脂 (E101)	100克
三乙醇胺 (C.P.)	16克
邻苯二甲酸二丁酯 (C.P.)	8克

先将环氧树脂与邻苯二甲酸二丁酯混合加热至60~70℃, 搅拌均匀, 将混合物冷却到30~40℃, 加入定量的三乙醇胺, 搅拌均匀即可使用。

(二) 零件酸洗液的配制:

硫酸 ($d=1.84$)	22.5克
蒸馏水	70克
重铬酸钠 (C.P.)	7.5克

将称好的重铬酸钠, 放入盛有一定量蒸馏水的烧杯中, 然后在不断搅拌下, 徐徐加入定量的硫酸。

(三) 配重的铜—胶接:

(1) 用汽油将零件清洗于净, 晾干。

再用酒精清洗两次, 晾干。

(2) 用清漆的初木棒沾环氧胶均匀地涂在铆钉和配重后盖的铆钉孔部位, 然后按规定进行胶接。

(3) 将铜—胶接完毕的零件放在120±5℃的烘箱中, 固化4小时后, 将烘箱及零件一起降温到60℃, 取出零件备用。

(四) 浮筒组合件的胶接:

(甲) 零件的清洗

(1) 用汽油将零件清洗于净, 晾干。

再用酒精清洗两次, 晾干。

(2) 将零件有铜胶接部位放入酸洗液中, 升温至50~70℃, 处理15~20分钟, 用清水清洗零件(冲洗至零件不残留酸液为止), 然后用酒精清洗3次, 在105±5℃下, 干燥0.5~1小时。

(乙) 胶接

(1) 用初木棒或硬质画笔, 沾少量的环氧胶均匀地涂在铜胶接处(被胶接的两面都要涂胶; 注意胶液不得有气泡), 涂好胶后即可小心地胶接(注意中心线一定要对

准)。

(2) 将涂好胶的零件在室温放置12~24小时, 然后将零件放入夹具中, 在温度为120±5℃的烘箱中固化4小时(开始时将零件正方向垂直放30~40分钟, 然后再调头垂直放到固化完毕)。固化后, 将零件随烘箱降温到60℃取出, 然而冷却到室温备用。

三、工艺性能和产品性能的试验

(一) 气密性试验:

按上述工艺胶接浮筒, 在氦质谱仪上按产品检验同一条件, 进行检漏试验, (进行三批试验, 检漏件数分别为19, 40, 23)。其结果为气密性良好, 成品合格率均为100%。

(二) 产品性能试验:

(1) 高低温性能见表8。

表3

技 术 条 件	(1) 1g范围内非线性电压误差为: 0~180°为±0.5V 225~315°为±0.75V
	(2) 阻尼时间: 20±5℃、50±5℃ 不大于2秒, -55±5℃不大于3秒
5°, 7°, 11°	20±5℃ 50±5℃ -55±5℃
仪表实测结果	合格 合格 合格

注: 在一批加速度计中任取三个做高低温试验

表4

项 目	绝缘电阻 抗电强度 同步器零位	
	(MΩ)	(V) 电压(mV)
技术条件	不小于20 MΩ	500V 不击穿 ≤10mV
实测5°表	700	合格 6
实测7°表	400	合格 5.7
实测11°表	500	合格 5.7

(2) 离心试验结果见表5。

(3) 绝缘电阻, 抗电强度及同步器零

制鞋和电池生产中的理想粘合剂——ZH—1粘合剂

王坤方

(淄博市化工研究所)

随着人们生活水平的不断提高和我国制鞋工业的不断发展,要求鞋类的款式多样化和高级化,相应的制鞋材料也由原来的布、天然皮革、橡胶,发展到新的化工合成材料,如:人造革、合成革、橡胶塑料发泡材料等。

由于PVC人造革中含有较多的增塑剂,增塑剂的迁移使一般的氯丁橡胶粘合剂的粘接效果不理想。因此,橡塑—人造革类鞋的粘合问题尚未得到很好的解决。橡塑—人造革凉鞋穿着轻便、舒适,深受人们欢迎。但是鞋带的脱落使人们感到头痛,影响了该类凉鞋的生产。

在电池生产中,电芯包纸机上的滚芯轮带的粘合及胶木棒上粘玉石片等,据说全国各电池厂都未能很好解决。

为此,我们用氯化橡胶研制出的ZH—1粘合剂,能比较理想地满足上述材料的粘

合,并已投入批量生产。

一、橡塑人造革凉鞋和橡胶制品的粘合

1、粘接强度:

用ZH—1粘合剂时,几种不同材料的粘接强度指标见表1。

表1

粘合材料	剥离强度 (kg/2.5cm)
人造革—橡塑	≥ 5.0
硫化天然橡胶自粘	≥ 8.0
丁腈橡胶—天然橡胶	≥ 5.0
丁腈橡胶—丁腈橡胶	≥ 5.0

2、耐热性能:

试片粘合24小时后,于70℃恒温72小时,然

表5

技术条件	1g		3g		5g		7g	
	2.5±0.5(MA)		3×(2.5±0.5)(MA)		5×(2.5±0.5)(MA)		7×(2.5±0.5)(MA)	
实测结果	正	反	正	反	正	反	正	反
5°表	2.2	2.2	6.5	6.5	11.0	11.0	15.5	15.0
7°表	2.0	2.0	6.5	6.5	11.0	11.5	15.7	15.7
11°表	2.3	2.15	7.0	6.5	11.5	11.0	15.5	15.5

位电压试验结果如表4所示。

由表3、4、5可以看出,胶接零件的气密性和产品的基本性能都是符合技术条件要求的,比较满意的。

【致谢】本试验报告,全部试验是在国营华泰仪表厂进行的,得到了工厂领导及装配车间,总试验室的有关同志支持,在此一并致谢。