

纳米填料导电胶研究进展

Recent Progress of Electrically Conductive Adhesives with Nano-fillers

何 鹏¹,王 君¹,顾小龙²,林铁松¹

(1 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室,哈尔滨 150001;

2 浙江省冶金研究院有限公司 浙江省钎焊材料与技术重点实验室,杭州 310011)

HE Peng¹,WANG Jun¹,GU Xiao-long²,LIN Tie-song¹

(1 State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2 Zhejiang Province Key Laboratory of Soldering & Brazing Materials and Technology, Zhejiang Metallurgical Research Institute Co., Ltd., Hangzhou 310011, China)

摘要: 本文从理论上分析了纳米填料在电子封装用导电胶中的作用。从纳米填料含量、粒径、形状与维度、表面状态、固化温度与固化时间等方面综述了纳米填料导电胶性能影响因素的国内外研究进展;重点介绍了纳米填料原位生成、纳米填料烧结等导电胶性能改进技术,探讨了存在的主要问题,并指出进一步提高导电导热性能、粘接强度和可靠性,制备应用于柔性封装、喷墨印刷的导电胶以及降低制备成本是未来纳米填料导电胶研究领域的发展方向。

关键词: 纳米材料;导电胶;影响因素;电子封装

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.12.001

中图分类号: TQ43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)12-0001-07

Abstract: The effects of nano-fillers on electrically conductive adhesives (ECAs) applied to electronic packaging were theoretically analyzed. Research progress in influencing factors of properties of nano-filler ECAs, such as content, size, shape, surface state of nano-fillers, curing temperature and curing time *etc.*, was reviewed. The methods for improving properties such as *in-situ* synthesis of nano-fillers and sintering of nano-fillers were emphatically introduced. Main challenges of nano-filler ECAs research were proposed, as the improvement of ECAs properties, such as the electrically and thermally conductive performance, bonding strength and reliability, conductive flexible adhesives, ink-jet adhesives and cost reduction.

Key words: nano-material; ECAs; influencing factor; electronic packaging

微电子技术自产业化以来,经历了高速的革新和发展。作为微电子技术的重要核心,微电子封装技术正朝着绿色化、精密化的方向演进。Sn-Pb 钎料广泛应用于封装连接,但由于铅对于环境和人类健康的不利影响,其在世界各国已逐渐被限制或禁止使用,而代之以无铅封装材料,导电胶便是 Sn-Pb 钎料较为理想的替代品^[1]。线分辨率高是导电胶封装的另一优势,由于不存在 Sn-Pb 钎料在高密度封装时易产生的连焊现象,导电胶印刷的最小线条间距可显著降低^[2],这在集成电路 I/O 密度不断提高的背景下具有重要意义。此外,使用导电胶还具有封装温度低、适用于柔性基板、接头减震性强等一系列优点^[3,4]。

导电胶一般以普通胶黏剂为基体,并在其中填充以导电填料,固化后填料间紧密接触从而形成导电通路。常用的导电填料有金属粉体、炭黑以及金属包覆聚合物颗粒等,常用的胶黏剂基体有环氧树脂、聚氨酯、聚酰亚胺、硅酮等^[5],其中又以微米银片/环氧树脂体系导电胶应用最广^[3]。美国国家制造科学中心(NCMS)提出,替代 Sn-Pb 钎料的导电胶应达到电阻率低于 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,且在 85°C /相对湿度 85% 条件下老化 500h 后接触电阻上升小于 20% 的性能要求^[6]。目前,国内外关于导电胶领域的研究主要集中于新体系开发研究、固化过程研究、连接可靠性研究和导电机理研究等方面。

纳米材料处于介观尺度,比表面积大,由此而带来

的量子限域效应、表面效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应使其具备了独特的理化性质^[7]。近年来,为了利用纳米材料的特点来改善导电胶的各项性能,多种纳米尺度的导电填料被引入到导电胶复合材料体系当中,相关的研究也逐渐成为了导电胶领域的新兴热点之一。本文从分析纳米填料导电胶电学性能和力学性能的角度总结概述了该领域的研究现状,并提出了面临的问题及发展趋势。

1 纳米填料作用的理论分析

电导率或电阻率是导电胶材料最为重要的电学性能指标。当无导电填料时,导电胶基体本身是良好的绝缘体。随着填料体积分数的增加,导电胶的电导率也在逐渐上升。然而研究中发现,电导率的变化是非线性的:在填料体积分数达到某值时电导率发生跃变^[3],导电胶复合材料由绝缘体转变为导体(图 1)。渗流理论(percolation theory)认为此时导电填料在绝缘基体中的分布状态发生了突变,填料间实现良好接触并形成了完整的导电渗流网络。填料间接触电阻的大小取决于两个因素:一是通过小面积接触区域时电流集中引起的收缩电阻,二是电流克服绝缘基体层库仑阻塞所引起的隧穿电阻^[8]。电导率跃变时导电填料的临界体积分数称为渗流阈值,这一数值对于确定填料用量有重要的指导意义。渗流阈值的大小不仅与基体和填料的种类以及基体固化程度有关,还与填料在基体中的分布状态有关^[3]。

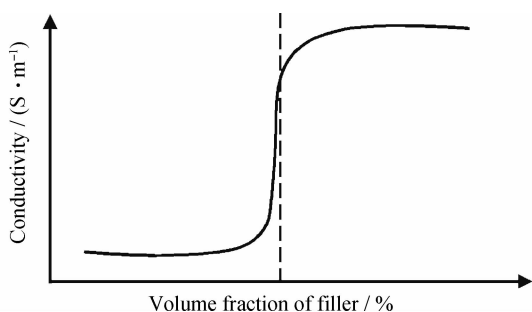


图 1 电导率与填料体积分数典型关系曲线^[3]

Fig. 1 Typical curve of conductivity under various volume fraction of filler^[3]

若在传统微米填料导电胶中添加纳米填料,则纳米填料可分布于微米填料间的空隙处促进导电网络的形成,降低渗流阈值^[9];然而纳米填料的掺入又可能影响到微米银片间的良好接触,原有的微米银片-微米银片通路被替代为微米银片-纳米颗粒-微米银片通路,减小了填料间接触面积,增大了导电网络接触电

阻^[10]。考虑到纳米填料表面活性高的特点,填料间易相互吸附接触,对于导电网络的形成有利;但另一方面,高表面能亦可驱动填料间发生局部团聚^[11],削弱纳米材料的特性,改变均一稳定的导电网络。此外,纳米材料分散于非牛顿流体中会产生增稠作用,在导电胶加热固化时,引起液态体系黏度增加,流动性降低,不利于纳米填料的均匀分布和电阻率的降低^[12]。因此,纳米填料对导电胶电学性能的影响是复杂的。

除了电学性能之外,导电胶的力学性能也随导电填料向纳米量级的转变而转变。导电胶的力学性能主要取决于胶黏剂基体本身的力学性能,但加入了导电填料后,导电胶可被看作聚合物基功能复合材料^[8],导电填料即为其中的增强体,其含量、性能、分布状况以及同基体间的界面结合强度等对于导电胶的力学性能有重要影响。因而从这一角度而言,导电胶的力学性能具有可设计性的特点^[13]。纳米材料的高表面能与比表面积有助于基体与填料间的紧密结合,若纳米填料均匀分散于胶黏剂基体中,则可在导电胶受外力作用时承担部分载荷,对提高其接头强度有益。

2 纳米填料导电胶性能的影响因素

2.1 纳米填料含量的影响

以纳米颗粒为单一填料的导电胶,其电阻率随填料含量的变化符合渗流理论。Lee H. H. 等^[14]以直径 30~100nm 的球状银颗粒为导电填料,聚乙酸乙烯酯(PVAc)为基体,制备了不同填料体积分数的导电胶。填料体积分数对电阻率有显著影响,33.5% 纳米填料导电胶的电阻率为 $7.95 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$,体积分数增至 84.8% 时,电阻率则骤降至 $1.93 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,渗流阈值在 40% 左右。而在纳米-微米混合填料导电胶中,纳米填料含量的影响有所不同。当将 2.5% (质量分数,下同) 的上述银纳米颗粒添加至不同体积分数的传统银导电胶中时,在渗流阈值附近降低了电阻率,而在渗流阈值以上则提高了电阻率。在渗流阈值附近,微米填料处于形成导电网络的临界状态,此时添加少量银纳米颗粒改善了电接触;而在渗流阈值以上导电网络已成型的情况下,纳米填料增大接触电阻的效果便显现出来。B. M. Amoli 等^[15]在传统银导电胶中加入不同质量分数的银纳米颗粒,当纳米填料占 10.7% 时尚可起到降低电阻率的效果,但达到 19.1% 时电阻率降低已不明显。Chee S. S. 等^[16]采用将银纳米颗粒预先附着与微米银片的方法添加填料,也出现了类似的现象。这表明在渗流阈值附近添加纳米填料来改善电学性能时,纳米填料含量也存在一个合理的范围,过

多的填料反而不利于电导率的提高。

Zhang Y. 等^[17]以镀银纳米石墨片填料导电胶为研究对象,考察了接头剪切强度与填料质量分数的关系。当填料含量小于 30% 时,剪切强度随填料含量增加而增加;填料含量在 30% 以上时,剪切强度则随填料含量增加而下降。导电胶剪切强度与其粘接强度相关,纳米填料可改善胶黏剂刚度并提高粘接强度,但填料含量大于 30% 之后,填料在基体中的均匀弥散分布被削弱,剪切强度呈下降趋势。

2.2 纳米填料粒径的影响

P. Mach 等^[18]在填料含量为 75% 的微米银片/环氧树脂导电胶中添加了不同粒径范围的银纳米颗粒,并对导电胶接头电阻进行了测量,发现同种纳米填料粒径不同时,电阻的变化趋势可能出现相反的情况:未添加银纳米颗粒时的接头电阻为 38mΩ,当体系中加入 3.8% 直径为 80~100nm 的银纳米颗粒后,接头电阻下降约 50%;而加入 3.8% 直径为 6~8nm 的颗粒后,电阻反而上升了约 90%。这说明微米银片间原有的间隙适合 80~100nm 粒径的颗粒填充,强化导电网络;而加入 6~8nm 的颗粒增大了填料间的接触电阻,影响了导电胶的性能。R. N. Das 等^[19]发现在纳米银导电胶固化时出现烧结现象,银纳米颗粒直径越小,其比表面积越大,表面原子占比越高,烧结温度越低;但若小粒径填料在烧结前形成大粒径团聚体,则导电胶难以整体烧结,而是形成分散块体。

2.3 纳米填料形状与维度的影响

除纳米颗粒外,一维和二维纳米填料也被用于导电胶体系中,形状各异的纳米填料赋予了导电胶新的性能特点。

在量子限域效应的影响下,多壁碳纳米管(MWNTs)中电子只能沿其轴向运动^[20],并且 MWNTs 的电阻几乎不随长度的增加而增加^[21],因而是较为理想的导电填料。Zhang Z. 等^[22]在维持填料总体质量分数不变的情况下,将少量经表面处理后的 MWNTs 和银纳米颗粒添加至微米银片导电胶中,得到了不同填料比例的导电胶。微米银片导电胶中添加了 1%~5% 的银纳米颗粒后,电阻率有不同程度降低;当银纳米颗粒含量为 1% 时,添加 0.1%~0.5% 的 MWNTs 又使电阻率进一步降低至 $3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

Ma R. 等^[23]同样以微米银片、银纳米颗粒和 MWNTs 为填料,制成了丁腈橡胶为基体的柔性导电胶。SEM 分析表明长度为 10~20μm 的 MWNTs 两端分别与相邻微米银片相接触形成导电网络。附于 MWNTs 侧壁的银纳米颗粒促进了这一过程的进行,降低了 MWNTs 与微米银片间的接触电阻。柔性导

电胶电导率达到了 $3.75 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,且在试样弯曲半径为 4.5mm 时电阻上升率仍在 3.5% 以下;当填料仅有微米银片时这一数值提高至 11.2%,体现了 MWNTs 填料在导电胶柔性封装中的重要作用。文献[24]中阐述了银纳米颗粒附于 MWNTs 侧壁的机理:银纳米颗粒制备中加入苯甲硫醇,由于苯环的吸电子作用以及硫原子相对较大的原子半径,苯甲硫醇体现出一定的酸性,可吸附于纳米银颗粒表面;苯环共轭 π 键又可与 MWNTs 表面发生 π - π 相互作用,从而使银纳米颗粒附于 MWNTs 侧壁。在无银纳米颗粒附着的情况下,添加了 0.5% MWNTs 的银导电胶电阻不降反升^[25],同样说明银纳米颗粒可改善 MWNTs 与微米银片间的接触电阻。MWNTs 在低熔点合金(LMPA)填料导电胶中亦有重要作用。Sn-58Bi 填料在固化温度下会发生熔化,B. S. Yim 等^[26]对比了未添加 MWNTs 和添加了 0.05% MWNTs 的 Sn-58Bi 填料导电胶接头,在 Sn-58Bi 填料体积分数为 40% 时,未添加 MWNTs 的导电胶接头在 LMPA 合金凝固后并未在引线与基板间形成有效电接触,而添加了 MWNTs 后引线与基板间电接触良好,且接头电阻小于传统银导电胶;在力学性能方面,采用 Sn-58Bi/MWNTs 填料导电胶后,方形扁平封装试样的抗拉强度比使用银导电胶提高了 170% 以上。Li J. 等^[27]研究了 MWNTs/环氧树脂体系导电胶电学性能,结果表明 MWNTs 填料的渗流阈值在 0.25% 以下,相比粒状金属填料有大幅度降低,但其在渗流阈值之上的电阻率过高($1\Omega \cdot \text{cm}$ 左右);I. A. Mir 等^[28]以环氧树脂与六氢邻苯二甲酸酐(HHPA)为混合基体时,导电胶也有类似电学特征,因而改善 MWNTs 填料导电胶接触电阻方面有很大提升空间。

各种一维纳米金属填料也被用于改善导电胶的性能。Dai K. 等^[29]将树枝状纳米银掺入传统银导电胶中,在填料总体质量分数为 60% 时,添加 10% 的树枝状纳米银使电阻率由 $5.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 降至 $1.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,接头剪切强度则由 17.7MPa 提高至 18.9MPa。Yang X. 等^[30]采用银纳米颗粒与直径为 100nm 左右的银纳米线作为混合填料,导电胶在 160℃ 下固化后电阻率可稳定在 $3 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内,抗弯强度与环氧树脂基体相比提高 60% 以上。N. Hansen 等^[31]则采用直径为 50~500nm 的镍纳米线填料以降低渗流阈值,在填料体积分数为 5% 时,电阻率为 $0.012\Omega \cdot \text{cm}$;接头剪切强度与环氧树脂基体相比提高 20% 以上。相比于纳米颗粒,一维纳米材料间的线-线贴合接触更易形成,且形成后较为稳定,有更大的接触面积^[32],形成一维纳米

填料导电网络所需的填料减少^[33],渗流阈值降低。

在二维纳米填料方面,以纳米石墨片(nano-G)和镀银纳米石墨片(Ag plating nano-G)为导电填料制备导电胶获得成功。厚度在 40~110nm 间的纳米石墨片包含有 80~220 层石墨烯片层,镀银纳米石墨片可由膨胀石墨经化学镀银处理而获得。Zhang Y. 等^[17]以丙烯酸酯树脂为基体,制备了镀银纳米石墨片填料导电胶。当填料含量为 40% 时,电导率达到了 $2.6 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。环氧树脂基体中添加 20% 镀银纳米石墨片填料后,电阻率可降至 $1.50 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,与此同时接头抗剪强度达到 13.2MPa。研究发现,这一新型导电胶电阻率随填料含量的变化情况与一般渗流理论不同(图 2)。可以看出,在渗流阈值 Φ_1 之上,电阻率在填料含量达到 Φ_2 附近时又发生了第二次明显的下降,可认为该导电胶体系中存在双渗流阈值。当填料含量达到渗流阈值 Φ_1 时,填料间距离减小至允许隧道电流通过,电阻率下降至 $10^2 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$;填料含量继续增加至渗流阈值 Φ_2 时,填料间直接接触形成导电通道,电阻率进一步下降至 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ^[34]。nano-G 填料导电胶同样存在双渗流阈值现象,但其最小电阻率仍在 $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 左右。

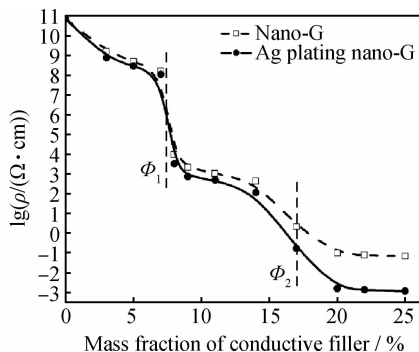


图 2 二维纳米填料导电胶电阻率与填料质量分数的关系^[34]

Fig. 2 Logarithmic resistivity (ρ) of ECAs filled with two-dimensional nano-material under various filler contents^[34]

2.4 纳米填料表面状态的影响

纳米颗粒在高表面能驱动下易发生团聚,对其进行表面处理可有效防止团聚发生,从而改善导电胶电学性能。Li Y. 等^[35]分别采用丙二酸和对苯二硫酚处理银纳米颗粒,在表面形成了自组装单层膜(SAMs)辅助填料间吸附接触,导电胶接头电阻可达到无铅钎料接头的水平。B. M. Amoli 等^[15]在还原银纳米颗粒的过程中,采用巯基羧酸($\text{HS}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$)为表面活性剂促进纳米颗粒分散,发现不同碳链长度对纳米粒径和其导电性的影响有显著差别,如表 1 所示。巯基丙酸(MPA)碳链较短,酸性强于巯基十一烷酸

(MUA),因而 MPA 吸附在更大程度上减少了 Ag^+ 离子数量,团聚趋缓;此外长链 MUA 吸附于银纳米颗粒表面利于形成更大粒径胶束,也促进了粒径增加。对电阻率的测量发现 MUA 处理后的银纳米颗粒几乎不导电,而 MPA 处理后银纳米颗粒电阻率可达到 $1.02 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。热重分析及红外光谱分析表明 MUA 处理后银表面有机分子数量密度高出约 3 倍且结合紧密,起到了绝缘的作用。硅烷偶联剂附于填料表面,能够促进树脂基体与填料表面之间的黏合,常作为添加剂应用在导电胶中^[5]。Z. Kornain 等^[36]采用硅烷偶联剂 KH550 对银纳米颗粒进行表面处理后,导电胶电导率由 $4.54 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 上升至 $4.01 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Li X. 等^[37]同样采用硅烷偶联剂 KH560 对银纳米颗粒进行表面处理后,粒径可降至 20nm 左右,团聚减弱,电阻率降至 $2.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

表 1 表面处理后银纳米颗粒导电胶参数^[15]

Table 1 Parameters of ECAs filled with surface-modified Ag nanoparticles^[15]

Surfactant	Particle size/nm	Bulk resistivity/ $(\Omega \cdot \text{cm})$
MUA	4.49 ± 1.28	$> 10^5$
MPA	2.09 ± 0.66	1.02×10^{-3}

金属填料使用中面临表面氧化的问题,氧化银电导率较高,故氧化层对导电胶电学性能影响较小;而铜系纳米填料表层氧化对电导率造成较为显著的影响。Dang Z. M. 等^[38]发现,采用硅烷偶联剂 KH550 进行表面处理亦有助于提高铜系纳米填料的抗氧化性,通过对比表面处理前后纳米铜-微米铜混合填料导电胶在 100℃ 下加热后的电阻率,其抗氧化性得到了验证,未经 KH550 处理的导电胶电阻率随受热时间延长而显著增加,处理后的导电胶电阻率则无明显变化。硅烷偶联剂在铜表面的包覆层有效隔绝了大气接触并具有疏水特性,因而起到了阻碍氧化的作用。

2.5 固化温度与固化时间的影响

固化温度与固化时间直接影响导电胶基体的行为,如聚合物交联反应、组分挥发等^[39]。一般而言,固化温度越高或固化时间越长,可使聚合物交联反应进行更为完全,促进溶剂组分挥发和基体收缩,使导电填料间接触更为紧密,从而提高导电胶的性能。

Ma R. 等^[23]分别在 130, 150℃ 和 170℃ 下对银纳米颗粒/MWNTs/微米银片混合填料导电胶固化相同时间,其电导率随固化温度升高而递增。J. Felba 等^[40]考察了银纳米颗粒导电胶电阻值同固化时间与固化温度的关系,如图 3 所示。

在一定固化温度下,接头电阻随固化时间的增加

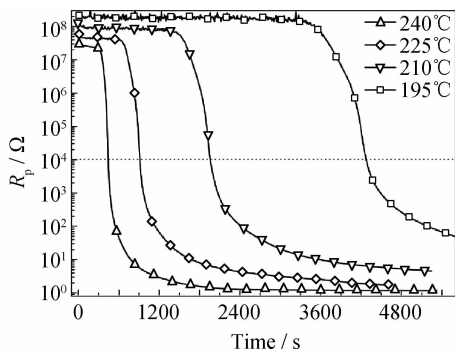

 图3 银纳米颗粒导电胶电阻同固化时间与温度的关系^[40]

 Fig. 3 The resistance of ECAs filled with Ag nanoparticles under various curing time and temperatures^[40]

而降低,且存在某一特征固化时间,经历此固化时间后,电阻陡降,表明此时导电胶中形成了良好的导电网络;随固化温度的升高,达到某一电阻值所需的时间也逐渐减少。因此固化时间与固化温度之间存在一定互补关系,J. Felba 等^[40]由 Arrhenius 方程得出了所研究导电胶的固化时间 t 与固化温度 T 的关系式

$$t = 2.32 \times 10^{-8} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

式中: E_a 为 Arrhenius 活化能,取 1.05eV; R 为气体常数。

3 纳米填料导电胶性能的改进技术

综上所述,纳米填料导电胶性能的影响因素可概括为 3 方面:(1)数量因素,如填料质量分数、纳米填料在混合填料中的比例等;(2)几何因素,如纳米填料粒径、形状与维度、空间分布状态等;(3)物理因素,如纳米填料表面状态、固化温度、固化时间等。对于某一导电胶而言,当其纳米填料种类与质量分数一定时,优化纳米填料空间分布状态、改变固化温度与时间便成为改进导电胶性能的重要方向。

3.1 纳米填料原位生成

纳米填料原位生成优化了其空间分布状态。若纳米填料能够在胶黏剂基体中原位生成,则在不使用分散剂的情况下,亦能有效避免纳米填料团聚的不利影响。此外对于纳米-微米混合填料体系而言,通常导电胶由两种填料分别加入胶黏剂基体中制备而成,若预先使纳米填料原位生成于微米填料表面,亦可有效改善其分布。

Gao H. 等^[41]以环氧树脂与甲基六氢邻苯二甲酸酐(MHHPA)为导电胶基体,在其乙腈溶液中加入还原剂对二甲氨基苯甲醛(DABA),在固化温度下可实

现银离子的原位还原,生成 20~30nm 银纳米颗粒;A. Hirose 等^[42]则通过聚乙二醇还原氧化银原位生成了银纳米颗粒。Yang C. 等^[43,44]通过两个步骤实现了银纳米颗粒在微米银片上的原位生成:首先在乙醇中加入碘同微米银片相作用,使其表面生成 100nm 以下的碘化银纳米团簇;随后以硼氢化钠为还原剂,将碘化银纳米团簇还原为银单质,得到表面原位生成的纳米结构。以其为填料的导电胶电阻率可达到 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级。Chee S. S. 等^[16]在乙醇还原银离子的溶液中加入平均直径为 8.9 μm 的银片,在加热搅拌条件下纳米银颗粒可直接还原生长于微米银片表面。由于在还原过程中无需另加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等分散剂,也避免了填料表面绝缘层包覆影响电接触。在渗流阈值附近,填料增重 1% 的导电胶电阻率下降了两个数量级。

3.2 纳米填料烧结

由于纳米材料的小尺寸效应,其自扩散系数远高于块体材料;而且熔化所需增加的内能比块体材料要小得多,随着温度的升高,纳米材料表面开始出现液相。这两方面因素促进了填料间传质作用,因此通过调整固化温度与时间,可实现导电胶中纳米填料的低温烧结,其高表面能在烧结时可驱动孔洞收缩及空位团湮没^[20],从而达到降低接头电阻率、提高连接强度的目的。

R. N. Das 等^[19]对 10~15nm 的银纳米颗粒导电胶进行固化烧结发现,固化温度越高,烧结过程进行越充分,烧结颈逐渐增长直至形成连续整体;同时,随着固化温度升高,所得接头电阻值逐步下降。导电胶中采用上述银纳米颗粒与微米银片的混合填料,同样可在 200℃ 左右实现烧结连接;银纳米颗粒原位生成于微米银片表面时,所得接头电阻值降幅更大,表明纳米填料原位生成有助于混合填料体系烧结致密度的提高。采用脂肪酸对微米银片进行表面处理,能够改善导电胶流变特性并促进填料分散。Zhang R. 等^[45]认为,填料表面的大多数脂肪酸(RCOOH)转变为了脂肪酸银盐(RCOOAg);250℃ 下脂肪酸银盐可受热分解,进而在微米银片表面原位生成银纳米颗粒,该温度下纳米颗粒间即发生烧结作用,实现了填料间的良好连接,经测量电阻率达到 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级。J. Felba 等^[46]对 98.5% 的纳米银胶进行了加热烧结,电阻率与块状银电阻率的数量级相同。因而高质量分数的纳米填料导电胶可用于印刷电路^[14]。

4 结束语

导电胶具有环境友好、细间距封装能力强等优势,

随着微电子产业的加速发展,具有独特性能的纳米填料导电胶应用前景广阔。在一定含量范围内,采用纳米填料可显著降低渗流阈值,并有助于基体与填料间的紧密结合,纳米填料原位生成和纳米填料烧结等技术的出现进一步优化了导电胶性能。但目前导电胶封装尚不能完全替代 Sn-Pb 钎料在封装领域内的各项应用,在导电导热性能、力学性能和可靠性方面尚有较大提升空间,而且纳米填料的成本也对其应用造成限制。

可以预见,在综合考虑纳米填料导电胶性能影响因素的情况下,研究开发高电导率、高粘接强度、高热导率、高可靠性、低成本的纳米填料导电胶仍将是未来一段时间内的研究重点之一。此外,导电胶适用于柔性封装,随着柔性基板的推广应用,纳米填料导电胶在柔性封装中的应用成为未来重要的研究方向之一;基于纳米填料的烧结特性,应用于喷墨印刷的纳米填料导电胶有望为印刷电路板制造工艺带来重大变革,因而也受到了愈来愈多的重视。

参考文献

- [1] LI Y, MOON K S, WONG C P. Electronics without lead[J]. *Science*, 2005, 308(5727): 1419—1420.
- [2] LIN Y C, ZHONG J. A review of the influencing factors on anisotropic conductive adhesives joining technology in electrical applications[J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(9): 3072—3093.
- [3] LI Y, WONG C P. Recent advances of conductive adhesives as a lead-free alternative in electronic packaging: materials, processing, reliability and applications[J]. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2006, 51(1—3): 1—35.
- [4] YIM M J, LI Y, MOON K S, et al. Review of recent advances in electrically conductive adhesive materials and technologies in electronic packaging[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2008, 22(14): 1593—1630.
- [5] 程时远, 李盛彪, 黄世强. 胶黏剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [6] LAU J H, WONG C P, LEE N C, et al. Electronics Manufacturing: with Lead-free, Halogen-free and Conductive Adhesive Materials[M]. New York City: McGraw-Hill, 2002.
- [7] 张中太, 林元华, 唐子龙, 等. 纳米材料及其技术的应用前景[J]. *材料工程*, 2000, (3): 42—48.
ZHANG Zhong-tai, LIN Yuan-hua, TANG Zi-long, et al. Nanometer materials & nanotechnology and their application prospect [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2000, (3): 42—48.
- [8] RUSCHAU G R, YOSHIKAWA S, NEWNHAM R E. Resistivities of conductive composites[J]. *Journal of Applied Physics*, 1992, 72(3): 953—959.
- [9] YE L, LAI Z, LIU J, et al. Effect of Ag particle size on electrical conductivity of isotropically conductive adhesives [J]. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 1999, 22(4): 299—302.
- [10] MACH P, RADEV R. Electrically conductive adhesives with micro-nano filler[A]. 3rd International Conference on NANOCON[C]. Brno, Czech Republic: NANOCON, 2011. 21—23.
- [11] CHAN K L, MARIATTI M, LOCKMAN Z, et al. Effect of ultrasonication medium on the properties of copper nanoparticle-filled epoxy composite for electrical conductive adhesive application[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2009, 21(8): 772—778.
- [12] ZHOU J, SANCAKTAR E. Yield behavior of moderately filled epoxy/Ni suspensions [J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2010, 24(11—12): 1929—1948.
- [13] BARBERO E J. Introduction to Composite Materials Design [M]. Boca Raton, USA: CRC Press, 2010.
- [14] LEE H H, CHOU K S, SHIH Z W. Effect of nano-sized silver particles on the resistivity of polymeric conductive adhesives[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2005, 25(5): 437—441.
- [15] AMOLI B M, GUMFEKAR S, HU A, et al. Thio-carboxylate functionalization of silver nanoparticles: effect of chain length on the electrical conductivity of nanoparticles and their polymer composites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(37): 20048—20056.
- [16] CHEE S S, LEE J H. Reduction synthesis of silver nanoparticles anchored on silver micro-flakes and electrical resistivity of isotropic conductive adhesives at percolation threshold[J]. *Electronic Materials Letters*, 2012, 8(3): 315—320.
- [17] ZHANG Y, QI S, WU X, et al. Electrically conductive adhesive based on acrylate resin filled with silver plating graphite nanosheet[J]. *Synthetic Metals*, 2011, 161(5—6): 516—522.
- [18] MACH P, RADEV R, PIETRIKOVA A. Electrically conductive adhesive filled with mixture of silver nano and microparticles [A]. 2nd Electronics System-Integration Technology Conference [C]. Greenwich, UK: IEEE, 2008. 1141—1146.
- [19] DAS R N, LAUFFER J M, POLIKS, M D, et al. Nano-micro filled conductive adhesive based 3D micro arrays for Z-axis interconnections[A]. 58th Electronic Components and Technology Conference [C]. Orlando, USA: IEEE, 2008. 1970—1977.
- [20] 陈翌庆, 石瑛. 纳米材料学基础[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2009.
- [21] BUSEK D, MACH P. Influence of carbon nanotubes added to a commercial adhesive[A]. 32nd International Spring Seminar on Electronics Technology [C]. Brno, Czech Republic: IEEE, 2009. 597—600.
- [22] ZHANG Z, JIANG S, LIU J, et al. Development of high temperature stable isotropic conductive adhesives[A]. International Conference on Electronic Packaging Technology and High Density Packaging [C]. Shanghai, China: IEEE, 2008. 655—659.
- [23] MA R, KWON S, ZHENG Q, et al. Carbon-nanotube/ silver networks in nitrile butadiene rubber for highly conductive flexible adhesives [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(25): 3344—3349.
- [24] OH Y, CHUN K Y, LEE E, et al. Functionalized nano-silver

- particles assembled on one-dimensional nanotube scaffolds for ultra-highly conductive silver/polymer composites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(18): 3579—3582.
- [25] JANECEK K, SERZYNSKO T, JAKUBOWSKA M, et al. Mechanical durability of RFID chip joints assembled on flexible substrates[J]. *Soldering and Surface Mount Technology*, 2012, 24(3): 206—215.
- [26] YIM B S, KIM J M. Characteristics of isotropically conductive adhesive filled with carbon nanotubes and low-melting-point alloy fillers[J]. *Materials Transactions*, 2010, 51(12): 2329—2331.
- [27] LI J, LUMPP J K, ANDREWS R, et al. Aspect ratio and loading effects of multiwall carbon nanotubes in epoxy for electrically conductive adhesives[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2008, 22(14): 1659—1671.
- [28] MIR I A, KUMAR D. Carbon nanotube-filled conductive adhesives for electronic applications[J]. *Nanoscience Methods*, 2012, 1(1): 183—193.
- [29] DAI K, ZHU G, LU L, et al. Easy and large scale synthesis silver nanodendrites; highly effective filler for isotropic conductive adhesives[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2011, 21(3): 353—357.
- [30] YANG X, HE W, WANG S, et al. Preparation and properties of a novel electrically conductive adhesive using a composite of silver nanorods, silver nanoparticles, and modified epoxy resin[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2011, 23(1): 108—114.
- [31] HANSEN N, ADAMS D O, DEVRIES K L, et al. Investigation of electrically conductive structural adhesives using nickel nanostrands[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2011, 25(19): 2659—2670.
- [32] YAN G, WANG L, ZHANG L. Recent research progress on preparation of Ag nanowires by soft solution method, preparation of Au nanotubes and Pt nanotubes from resultant silver nanowires and their applications in conductive adhesive[J]. *Review on Advanced Materials Science*, 2010, 24: 10—25.
- [33] BUSEK D, MACH P. Electrical connection network within an electrically conductive adhesive[A]. 31st International Spring Seminar on Electronics Technology[C]. Budapest, Hungary: IEEE, 2008. 184—188.
- [34] LIN W, XI X, YU C. Research of silver plating nano-graphite filled conductive adhesive [J]. *Synthetic Metals*, 2009, 159(7—8): 619—624.
- [35] LI Y, MOON K S, WONG C P. Monolayer-protected silver nano-particle-based anisotropic conductive adhesives: enhancement of electrical and thermal properties[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, 34(12): 1573—1578.
- [36] KORNAIN Z, AMIN N, JALAR A, et al. Effect of treated silver nanoparticles to electrical conductivity improvement of electrically conductive adhesive[A]. IEEE International Conference on Semiconductor Electronics[C]. Johor Bahru, Malaysia: IEEE, 2008. 549—553.
- [37] LI X, ZHENG B, XU L, et al. Study on properties of conductive adhesive prepared with silver nanoparticles modified by silane coupling agent[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(1): 24—27.
- [38] DANG Z M, ZHANG B, LI J, et al. Copper particles/epoxy resin thermosetting conductive adhesive using polyamide resin as curing agent[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126(3): 815—821.
- [39] JEONG W J, NISHIKAWA H, GOTOH H, et al. Effect of solvent evaporation and shrink on conductivity of conductive adhesive[J]. *Materials Transactions*, 2005, 46(3): 704—708.
- [40] FELBA J, NITSCH K, PIASECKI T, et al. The influence of thermal process on electrical conductivity of microstructures made by ink-jet printing with the use of ink containing nano sized silver particles[A]. 9th IEEE Conference on Nanotechnology [C]. Genoa, Italy: IEEE, 2009. 408—411.
- [41] GAO H, LIU L, LIU K, et al. Preparation of highly conductive adhesives by in situ generated and sintered silver nanoparticles during curing process[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2011, 23(1): 22—30.
- [42] HIROSE A, TAKEDA N, KONAKA Y, et al. Low temperature sintering bonding process using Ag nanoparticles derived from Ag₂O for packaging of high-temperature electronics[J]. *Materials Science Forum*, 2012, 706—709: 2962—2967.
- [43] YANG C, XIE Y T, YUEN M M F, et al. Silver surface iodination for enhancing the conductivity of conductive composites[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(16): 2580—2587.
- [44] YANG C, LIN W, LI Z, et al. Water-based isotropically conductive adhesives: towards green and low-cost flexible electronics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(23): 4582—4588.
- [45] ZHANG R, LIN W, MOON K S, et al. Fast preparation of printable highly conductive polymer nanocomposites by thermal decomposition of silver carboxylate and sintering of silver nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2010, 2(9): 2637—2645.
- [46] FELBA J, NITSCH K, PIASECKI T, et al. Properties of conductive microstructures containing nano sized silver particles[A]. 11th Electronics Packaging Technology Conference[C]. Shangri La, Singapore: IEEE, 2009. 879—883.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51105107, 51021002, 51275135); 黑龙江省自然科学基金资助项目(QC2011C044); 高等学校博士学科点专项科研基金优先发展领域课题资助(20112302130005)

收稿日期: 2012-12-14; **修订日期:** 2013-09-28

作者简介: 何鹏(1972—), 男, 博士, 教授, 博导, 主要从事新材料连接及异种材料连接研究, 联系地址: 黑龙江省哈尔滨市南岗区西大直街 92 号哈尔滨工业大学先进焊接与连接国家重点实验室(150001), E-mail: hithepeng@hit.edu.cn