

导电胶研究进展

章炜, 姚建吉, 詹科, 邢俊杰, 王文杰

东南大学材料科学与工程学院, 南京 211189

摘要 导电胶作为新兴的电子产品黏结剂, 具有许多传统黏结剂难以具备的优势。本文介绍了导电胶的组成及4种主要的导电机制; 根据不同种类导电填料, 阐述了导电胶的研究现状; 针对导电胶的缺陷, 从导电性能、接触电阻稳定性及力学性能3个方面综述了导电胶改性研究的进展; 探讨了导电胶的发展趋势, 展望了导电胶的发展前景。

关键词 导电胶; 导电机制; 分类; 改性研究

当今社会, 电子产品已越来越成为人们生活中不可或缺的一部分, 形形色色的电子器件广泛应用于农业、工业、军事等各个领域。在此背景下, 电子器件的封装技术亟需改善和提升, 以适应电子封装行业的高速发展。传统上使用的Sn/Pb焊料已被逐渐淘汰, 一方面焊料中的Pb为重金属, 毒性较大, 对环境不友好; 另一方面, 它已无法满足高集成度元件的连接条件。此外, 《电子信息产品污染控制管理办法》等法令的实施也加速了含铅焊料的消亡。于是, 作为其替代品的导电胶(electronic conductive adhesives, ECA)应运而生。导电胶兼具导电性和黏结性, 有加工条件温和、加工程序简单、加工成本较低、环境污染小、适用连接范围广等优点, 已广泛应用于电子产品的组装^[1]。

1 导电胶分类及导电机制

1.1 导电胶组成

导电胶一般由基体和导电填料2部分组成, 其中基体提供黏结和结构性能, 导电填料提供导电导热性

能。不同基体及导电填料对导电胶的性能有很大影响。

导电胶的基体材料一般包括预聚体、固化剂、增塑剂、稀释剂等, 基本功能如表1^[2]所示。

预聚体是基体的主要组成部分, 为导电胶提供黏结性能, 主要是各类有机胶黏剂, 如环氧树脂、聚氨酯、酚醛类树脂等。其中, 环氧树脂的黏结性、耐腐蚀性和稳定性相对较好, 是目前应用最广的基体材料。预聚体固化后, 形成分子骨架结构, 这是导电胶力学性能和黏结性能的来源。同时, 它也形成了导电通道, 为导电性提供了保障^[3]。

固化剂、增塑剂、稀释剂等助剂会影响导电胶的综合性能。固化剂, 如某些有机酸、酸酐等, 可以影响导电胶的固化温度、时间。一些增塑剂的加入, 如邻苯二甲酸酯, 可以提高材料的抗击性能。导电胶制备中, 由于导电填料的大量加入, 其黏度大幅增加, 为了降低黏度便于使用, 常会加入一些稀释剂, 如丙酮、乙醚等。

导电胶的导电填料是导电性能的主要来源, 一般可分为金属填料、无机填料、混合填料等。金属填料常见的有金粉、银粉、铜粉、镍粉等, 其中银粉和铜粉是目

收稿日期: 2018-03-29; 修回日期: 2018-05-12

作者简介: 章炜, 副教授, 研究方向为柔性储能器件、功能界面纳米材料、高分子导电材料的合成和表面改性等, 电子信箱: w69zhang@seu.edu.cn

引用格式: 章炜, 姚建吉, 詹科, 等. 导电胶研究进展[J]. 科技导报, 2018, 36(10): 56-65; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2018.10.006

表1 导电胶基体材料的组成与功能
Table 1 Components and functions of the matrix materials of conductive adhesives

常见基体材料	具体分类	主要功能
预聚体	最常见的有环氧树脂等,也有各类改性环氧树脂和新型聚合物共混物等	固化后为聚合物提供分子骨架,形成导电通道;黏结强度的主要来源
固化剂	可分为碱性和酸性,碱性固化剂主要有咪唑化合物等,酸性固化剂主要是有机酸及酸酐	影响导电胶的固化温度和时间
增塑剂	邻苯二甲酸酯类、磷酸三苯酯等	提升材料抗击性能
稀释剂	有非活性和活性两类,其中非活性稀释剂包括醇、醚、酯类等高极性溶剂	降低黏度,便于使用;提高导电性能;降低力学性能、耐热性能

前研究较多、性能较好的材料。银粉的导电性能较好,但是成本高、强场下存在迁移现象等缺点限制了其应用。铜粉成本低,但存在易氧化问题,性能不够稳定^[4]。无机填料一般指的是碳系材料,如碳纳米管、石墨烯等。碳系的导电胶成本较低,综合性能优良,是比较理想的材料。混合填料则是将金属填料与无机填料综合运用,如在碳纳米管表面镀银^[5]、将微米银片和微米银球及酸化单壁碳纳米管混合^[6]等新型导电填料。

1.2 导电机理

导电胶的导电机理主要有4种理论,即渗流理论、隧道效应、场致发射及导电团簇理论^[7]。渗流理论指出导电胶固化后引起体系体积的收缩,使原本独立的导电粒子之间相互接触,从而具有导电性。隧道效应是指部分未相互接触的导电粒子,由于电子跃迁,电子越过势垒参与导电,产生导电性。场致发射理论^[8]认为,导电粒子在直径为纳米级时相互接触的概率极小,此时隧道效应及热电子发射是使体系具有导电性的主要原因。导电团簇理论^[9]认为,在固化过程中,导电粒子会形成导电团簇并不断长大,形成导电网络,合理解释了体系由绝缘体变为导体的过程。

1.3 分类

按导电方向,导电胶可分为各向同性导电胶(isotropic conductive adhesives, ICAs)和各向异性导电胶(anisotropic conductive adhesives, ACAs)。顾名思义,ICAs在各方向的导电性能相同,而ACAs只允许在某一特定方向导电。按固化温度,又可分为室温固化、中温固化和高温固化导电胶。固化温度对固化时间有一定影响,其中,中温固化的固化时间较为理想,适合于生产应用。按基体分,则有热塑性和热固性两种。高温

下热塑性导电胶基体分子具有流动性,而热固性导电胶基体分子不易流动。按导电填料,可分为银系、铜系、碳系导电胶等^[10]。

2 不同填料导电胶的研究现状

导电填料的种类和组成成分是影响导电胶力学性能及导电性能的2个主要因素,因此本文按照银粉、铜粉、镀银铜粉3类金属填料以及碳系填料导电胶介绍导电胶的研究现状。

2.1 银粉导电胶

银具有优良的导电性能和导热性能,电导率可达 6.3×10^7 S/m,热导率达 429 W/(m·K)。银在空气中不易被氧化,且氧化后的产物仍具导电性;同时,银价格低于金或铂,因此银是最常用、最理想的导电填料之一。

国内以银粉为导电填料的导电胶种类繁多。如王萍等^[11]研制的单组份环氧树脂-银导电胶,以环氧树脂为基体,微米级片状银粉($0.5 \mu\text{m}$)为导电填料所制得的样品中,银的含量低于60%时,导电胶几乎不导电,而当银含量高于80%时,导电胶的拉伸强度迅速下降。虞鑫海等^[12]制得的JP-6新型导电胶具有十分优良的黏结性能与导电性能,其拉伸剪切强度可达 21 MPa,体积电阻率为 $3.26 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。该导电胶可以在 85°C 高温以及潮湿的环境中长期使用,经 240 h湿热老化试验后,其拉伸剪切强度仍可达到 17.8 MPa,体积电阻率达 $2.66 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

总体而言,国内的导电胶在各方面性能都有较大进步,但在抗老化性能、胶黏性能、稳定性等方面仍较国外有差距。表2^[13]列出了常见的银粉导电胶的性能。

表2 常见银粉导电胶的性能

Table 2 Performance of the common silver conductive adhesive

型号	密度(25℃)/(g·cm ⁻³)	体积电阻率/(Ω·m)	硬度	黏度/(Pa·s)	0~5℃储存期/月
Easiman3882	3.20	1×10 ⁻⁶	4~5B	20	5
Easiman3885	3.53	1×10 ⁻⁶	6~7H	25	5
Three Bond 3302B	2.73	3×10 ⁻⁶	3~6B	162	3
Three Bond 3301F	3.04	3×10 ⁻⁶	4~7H	24	3
SD-9	3.0	≤3×10 ⁻⁶	2~4H	—	3
ST-2	—	≤3×10 ⁻⁶	5~6B	—	3~4 d(25℃)

2.2 铜粉导电胶

银虽然具有优良的导电、导热性能及抗氧化能力,但由于银粉价格较高,且其导电胶中存在电子迁移现象,银粉导电胶的应用受到了限制。因此作为银粉导电胶的替代产品,铜粉导电胶的研究备受关注。

赵勇^[14]用改良环氧树脂、抗氧剂、800目铜粉与改性胺固化剂、还原剂按照质量比6:1.8的配比混合制得体积电阻率为 $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 、剪切强度8.8 MPa、在25℃条件下8 h即可固化的室温导电胶,适合用于不允许加热的电子元器件、仪器的导电连接。在此基础上,黄丽娟^[15]制得的铜粉填充量(质量分数)为68%的导电胶,其体积电阻率 $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,拉伸剪切强度10.8 MPa。Marshall^[16]制备的铜粉导电胶电阻率为 $(0.5 \sim 1) \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

2.3 镀银铜粉导电胶

为了充分发挥银粉导电胶与铜粉导电胶两者的优势,克服铜易被氧化及银迁移的缺点,镀银铜粉导电胶应运而生。

吴懿平等^[17]对2~8 μm细片状铜粉进行化学镀银处理,制得表面银覆盖率达90%以上的高性能镀银铜粉,并制得了电阻率达 $8.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 的镀银铜粉导电胶。常英等^[18]用微米级镀银铜粉,光引发剂与热引发剂复合引发体系实现了导电胶的深层固化,制得了体积电阻率达 $(1.0 \sim 2.0) \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 的导电胶。

2.4 碳系导电胶

尽管金属填料导电胶性能优异,但较高的成本仍是其大规模应用的阻碍原因。因此,具有良好导电性能且成本低廉的碳系填料导电胶是导电胶领域的研究重点之一。碳系导电胶有导电炭黑导电胶、石墨导电胶、碳纤维导电胶、石墨烯导电胶等。

炭黑具有较好的导电性能,同时对橡胶具有补强

作用^[19],因此成为导电硅橡胶的主要添加物。于辑兴等^[20]制得的乙炔炭黑填充导电硅橡胶,其最小体积电阻率小于 $4.5 \Omega \cdot \text{cm}$,并且在样品热处理后,其性能得到进一步改善。在石墨导电胶的研究方面,林伟华^[21]制备了AFG/E-51 CA、nano-Al/AFG/E-51 CA、nano-G/E-51 CA、R-nano-G/E-51 CA、Ag-nano-G/E-51 CA共5种新型改性石墨/环氧树脂导电胶,其电阻率分别为 5.69×10^{-2} 、 4.883×10^{-1} 、 3.439×10^{-1} 、 9.68×10^{-2} 、 $1.553 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。其中,Ag-nano-G/E-51 CA导电胶由于Ag-nano-G晶体间通过银粒子接触,大大降低了其接触电阻,因此获得了最优异的电学性能。西北工业大学的Lu等^[22]以镀银碳纤维与银片为导电填料制备的碳纤维导电胶其电阻率达 $6.33 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,同时该导电胶还具有好的耐热稳定性^[23]。李泽亚等^[24]用石墨烯对铜粉导电胶进行改性,使其电阻率由 $4.414 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 降至 $2.78 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

3 导电胶改性研究进展

尽管导电胶凝剂拥有绿色环保、固化温度低、热机械性能好等一系列优点,但目前微电子封装行业内还是无法完全取代传统的Pb-Sn焊料。导电胶凝剂目前的技术缺陷主要有以下3点:电导率相对较低、接触电阻稳定性较差、黏结强度较低^[25]。这三大问题是阻碍导电胶广泛应用的主要因素,同样也是导电胶凝剂领域内的研究重点。

围绕导电胶现有的三大问题,本文综述了近几年来导电胶性能提高研究的部分成果。

3.1 导电性能

导电胶较高的体积电阻率一直是限制其应用的因素,所以如何有效降低导电胶的电阻率自然就成为改

性研究所关注的重点。一般来说,电子封装用导电胶的体积电阻率应低于 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。目前,提高导电胶导电性能的方法有以下5个方面。

1) 表面改性。

对导电填料的表面进行改性处理能够增加导电胶内形成导电网络的概率,从而降低体积电阻率,有效提高了导电胶凝剂的导电性能^[26]。Li等^[27]用硅烷偶联剂KH-560对20 nm的Ag粒子进行表面改性,研制出在银粉质量分数为55%时,体积电阻率为 $2.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 的纳米银导电胶。其中机制为KH-560分子吸附在银粒子表面增加了银粒子的分散性,使其体电导率较改性前提高了3~5倍。Zhang等^[28]用硅烷偶联剂对镀银铜粉进行改性处理得到了体电阻率为 $2.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 导电胶凝剂,堪比商用银导电胶,同时具有高稳定性和低成本的优点。

在金属导电填料的存放与使用过程中,不可避免的会有氧化作用,从而在表面形成一层氧化膜影响导电^[26],所以还原导电填料表面的金属氧化膜也是提高导电胶凝剂导电性能的一条途径。对于铜系导电胶,铜易被氧化的特性严重削弱了其导电性能,从而限制了铜系导电胶的使用。刘运学等^[29]用硅烷偶联剂对铜粉进行表面处理并且在环氧树脂中加入甲醛作为还原剂制成了体积电阻率为 $1.50 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 的铜粉导电胶,并得到了较好的耐老化性能。陈妙等^[30]用乳酸和3-二乙基氨基-1,2-丙二醇(DEAPD)对铜粉进行了表面处理,增强了铜粉的抗氧化能力,大幅提升了铜导电胶的导电性能,体电阻率由 $(2.0 \pm 0.4) \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 降至 $(3.1 \pm 0.2) \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,同时该导电胶具有良好的抗老化性能。

2) 导电填料形貌和组成改性。

导电胶的导电性能主要由导电填料来提供,适当地改变导电填料的形状、尺寸和组成能够提高导电效率,从而提高导电性能。

对于同一种类型导电填料,不同的加工形状会显著地影响导电性能。有研究表明,纳米银线^[31-33]和碳纳米管^[34]在ECA导电网络的形成中起搭桥作用,能够显著地提高导电胶黏剂的导电性能。Wu等^[35]研发出一种环氧树脂基纳米银线导电胶,纳米银线直径约30 nm,长度1.5 μm 。在纳米银线填料分数为56%的情况下,ICA与微米级Ag粒子填料分数75%的ICA电导率相当。马振彦等^[36]用片状和粒状银粉在银粉总填充质量分数为

75%时制得电阻率为 $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,适用于发光二极管(LED)封装的导电胶黏剂。

一般来说,小尺寸的导电填料颗粒会提高填充密度,从而提高导电通道的形成概率,降低ECA的电阻率。Ho等^[37]研究了不同形态和粒度的铜填料对导电胶黏剂的电阻率和热稳定性的影响,发现不同形状和尺寸的铜粉填料对ECA电阻率有显著影响。加入较小尺寸的Cu-1(1~3 μm)或长条状的Cu-2填料颗粒的ECA拥有比加入大球型Cu-3颗粒ECA更高的电导率。在一定条件下,该ECA体电阻率最低可至 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。同时,小尺寸的Cu粉粒子也增加了其与聚合物基体间的接触面积,隔离了Cu粉与外界环境,提高了抗氧化能力。

为了使ECA的导电性能达到最佳,通常将不同的导电填料混合使用,即组成改性。Cui等^[38]研制了一种由3种填料形式组成、在平面方向的体电阻率为 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 的ECA,填料形式分别为片状、片状/银微片和片状/银微片/纳米银。樊明娜等^[39]在片状银粉中加入不同比例的纳米银粉,研究了不同比例纳米银粉对导电胶导电性能的影响。当纳米银粉比例为5%时,体电阻率下降明显,银粉含量为75%时体电阻率可低至 $1.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。Cui等^[40]以环氧树脂为基体,制备了同时具有微米银片、纳米银球和单壁碳纳米管(CNT)的导电胶,其体电阻率最低可达 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

3) 添加低熔点合金。

低熔点合金在导电胶的固化温度下呈液态,可以在树脂基体中扩散,有效润湿导电填料粒子,形成冶金连接,有助于导电网络的形成,从而降低导电胶的体电阻率^[41]。

Lu和Wong^[42]混合银粉和低熔点合金得到了一种新型ECA,研究表明低熔点合金填料能够很好地润湿银粉和Ni基板,使银粉与Ni基板之间形成一定的冶金连接,强化了导电网络,从而降低了体电阻率。万超等^[43]研究了不同比例低熔点合金Sn-Bi对银导电胶性能的影响,结果表明适量Sn-Bi合金可以提高导电性能和剪切强度,在Sn-Bi的质量分数为15%时性能最佳,此时导电胶体积电阻率为 $3.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,剪切强度为12.56 MPa。

4) 纳米填料改进技术。

目前,纳米填料原位生成和纳米填料烧结是导电胶性能改进的2种主要方法^[44]。

纳米填料原位生成优化了纳米填料空间分布,能

够提高导电胶综合性能。Li等^[45]选择 I_2 及对苯二甲醛对银包铜粉进行改性处理,在其表面生成Ag/Cu纳米粒子,所得导电胶电阻率与银基导电胶相当。Zhang等^[46]在实验中成功在微米银粉表面生成银纳米粒子,其由羧酸银被还原性环氧树脂还原所得。固化时银纳米粒子相互烧结,形成导电网络,可使导电胶电阻率低至 $2.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

纳米金属材料受到其尺寸因素的影响,一般都具有较低的熔点,在导电胶固化温度下可以发生烧结,增强导电网络,从而降低导电胶体电阻率,提高导电性能。Jiang等^[47]利用退火处理使经过表面活性剂改性的纳米银粉与片状银粒之间烧结,所得导电胶体电阻率

仅为 $5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 。李幸师^[33]在导电填料含量为60%时,对比研究了分别用混合纳米银线与片状银粉的混合填料与片状银粉填料填充的导电胶在不同温度下的体积电阻率。研究发现,混合填料导电胶体电阻率低于片状银粉导电胶,由混合填料在不同温度下加热30 min后的扫描电子显微镜(SEM)图可见,在250℃时,混合填料中纳米银线之间、纳米银线与片状银粉完成烧结,形成了一张连续的导电网络,此时体电阻率最低为 $6.825 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$;而在300℃时,为降低自身表面能,纳米银线会熔融缩聚成纳米颗粒,从而失去了纳米银线作为导电网络联通的作用,接触电阻变大进而增加导电胶的体电阻率(图1)。

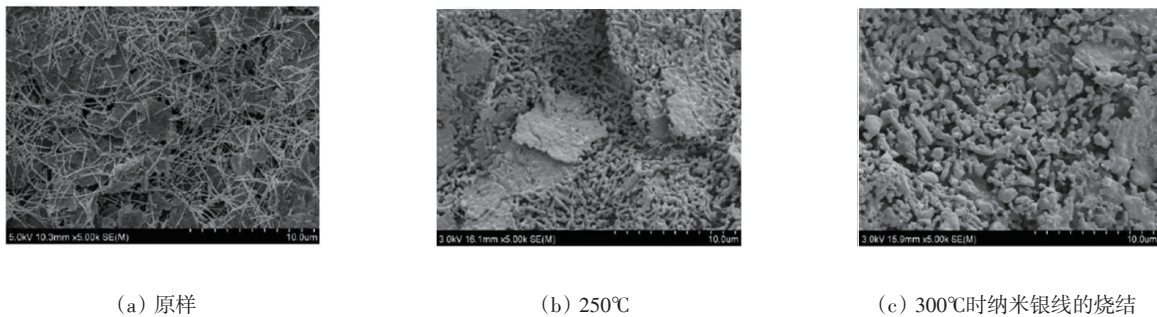


图1 混合填料在不同温度下加热30 min之后的SEM图
Fig. 1 Morphology of mixed fillers after heated at different temperatures for 30 min

5) 固化工艺。

固化时间、温度以及固化方式是影响导电胶导电性能的主要因素。对于环氧树脂基导电胶,在固化过程中,具有高弹性的环氧树脂会由液态转化为固态,发生体积收缩并产生一定应力促使导电通路形成,聚合物基体树脂收缩率的提高可以提升导电胶导电性能。秦连城等^[48]研究了固化时间与固化温度对导电胶性能的影响,认为固化过度会引起较大的固化残余应力从而影响导电性能,提出了在导电胶的电阻值基本不变时停止固化为最佳固化工艺。熊娜娜等^[49]制备了环氧树脂基微米银导电胶,研究发现低温长时间固化有利于提高银导电胶导电性能,同时高固化温度有利于低银粉含量银导电胶导电性能的提升。对于高填料含量银导电胶,低温长时间固化提高了环氧树脂的交联密度,增加了填料接触概率。而对于低导电填料含量银导电胶,高温条件下环氧树脂基体的固化收缩加剧,有利于银粉相互接触形成导电通路。

新的固化方式一直是导电胶凝剂领域的一个研究重点,光固化(UV体系)和电子束固化目前广泛应用在涂料、油墨、光刻胶、医用胶等方面。紫外光固化具有固化速度快、节约能源、固化温度低、制备工艺简单等优点。苏晓磊等^[50]利用紫外光固化法,以银包铜粉为导电填料,制备环氧丙烯酸树脂导电胶,在导电填料含量为70%、固化时间为120~180 s、光引发剂含量为4%时,固化完全后的导电胶最低电阻率为 $1.122 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,且此时导电胶在200℃内具有良好的热稳定性。Cheng^[51]等在乙二醇中加入 AgNO_3 ,制成环氧丙烯酸树脂银纳米粒子导电胶,在紫外灯照射下固化。研究发现,在乙二醇中加入3 mol AgNO_3 和3 mol光敏树脂时,导电胶导电性能最佳,体电阻率为 $8.803 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

3.2 接触电阻稳定性

美国国家制造科学中心(NCMS)提出,替代Sn-Pb焊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℃、相对湿度为85%条件下老化500 h后接触电阻上

升小于20%的性能要求^[52]。

导电胶的系统电阻由被黏结金属体电阻、导电胶材料体电阻和导电胶与金属接触面的界面电阻组成。目前普遍认为由金属填料的表面氧化和被黏金属界面氧化所致的接触电阻升高主要是电化学腐蚀造成的^[53-54]。湿热环境下,化学势较低的非贵金属和贵金属分别充当阳极和阴极,阴极发生电极反应: $2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^-+\text{O}_2=4\text{OH}^-$,产生的 OH^- 与非贵金属阳离子结合形成金属氢氧化物再进一步转化为绝缘的金属氧化物,在黏结界面上形成一层薄膜,从而使接触电阻显著上升。以抑制电化学腐蚀为主要方向,一般来说,提高接触电阻稳定性的方法有以下几种。

1) 降低吸湿性。低吸湿性的基体树脂降低了导电胶内部的湿度,在一定程度上抑制了电化学腐蚀的发生,减慢了氧化物的生成速度,提高了接触电阻稳定性^[55]。

2) 添加防腐剂。有机抗腐蚀剂(如8-羟基喹啉)可螯状吸附在金属表面形成有机保护层,隔离水和氧气,抑制电化学腐蚀^[56]。此外,硅烷偶联剂也能起到隔离作用,提高接触电阻稳定性^[57]。

3) 添加除氧剂。常用的除氧剂如碳酰肼、联氨等能有效降低反应体系中氧的浓度从而延缓电化学腐蚀的发生。作为消耗品,除氧剂只能在一段时间内抑制电化学腐蚀的发生,一旦消耗殆尽,接触电阻仍然会随电化学腐蚀的发生而升高^[53]。

4) 牺牲阳极。在导电胶中加入电势较低的金属,如Mg、Al等,使其替代基板镀层金属发生电化学腐蚀,从而有效保护镀层金属,提高接触电阻稳定性。

3.3 力学性能

导电胶凝剂在生产、运输和使用过程中不可避免地遭受一定程度的力学冲击,那么这就对导电胶的力学性能提出了一定的要求,提高导电胶的抗冲击程度在一定程度上增扩了导电胶的适用范围和环境。

导电胶互连失效主要体现为3种模式^[58]:内聚破坏(胶黏剂失效)、黏附破坏(胶黏剂与被黏物界面失效)和复合破坏(内聚破坏和黏附破坏同时存在)。而导电胶黏结的失效机制^[59]一般认为有氧化腐蚀、裂缝和分层及导电胶的蠕变机制。湿热环境下非贵金属很容易发生电化学腐蚀并在界面形成绝缘氧化物,使黏结强度变弱。界面材料不同的热膨胀系数,黏结时导电胶与基板间的气泡等都有利于裂纹的萌生与传播。蠕变

中,导电胶黏结界面处较大剪切应力和热机械疲劳,有利于裂缝生成或使导电胶分层。研究表明,基体的吸湿性会造成基体的降解,从而降低导电胶的力学性能^[60],而在高温下使用导电胶的关键问题则是热氧化和高温分解^[61]。

碳纳米管(carbonnanotube, CNT)具有良好的力学性能,添加纳米碳材料的Ag导电胶,在保持相同导电性能的同时具有优异的力学性能与抗氧化能力,并且能够降低贵金属用量^[62]。吴海平等^[63]以碳纳米管(CNTs)和镀银碳纳米管(SCCNTs)为导电填料制成ICA。填充CNTs的导电胶分别在填料体积分数为31%和23%时,有体电阻率最小值和抗剪切强度最大值。填充CNTs和SCCNTs的导电胶均具有良好的抗剪切强度和抗老化性能,这可能是CNTs改善了环氧树脂基体的吸水性,从而提高了导电胶的力学性能和稳定性。一些学者^[62, 64-65]研究发现,降低纳米填料的含量在一定程度上能够提高导电胶的力学性能,也有研究^[66-67]表明,添加偶联剂能够使导电胶与基板黏结得更紧密。

4 结论

导电胶作为一种新型无铅绿色环保电子封装材料,在电子工业中已有了广泛的应用,而电子产品的小型化和高度集成化等发展趋势也为导电胶提供了广阔的发展空间。目前导电胶虽然在电子封装行业中还无法完全取代传统的Pb-Sn焊料,但导电胶替代Pb-Sn焊料已经成为了一种发展趋势。

目前,国内外发展水平差距仍较大,导电胶未来的发展方向要从下面4个方面入手。

1) 研发新体系。目前导电胶多采用环氧树脂作为基体,而环氧树脂基吸湿性强,机械性能也不如传统的Pb-Sn焊料,故采用新型高机械性能、高疏水性的高聚物是提高导电胶接触稳定性和力学性能的关键。导电胶综合性能的提高将极大地扩展导电胶的应用范围。

2) 研发新型导电填料。目前市场上常见的导电填料为Au、Ag、Cu、Ni和C。Au价格昂贵,Ag具有电迁移现象和腐蚀作用,而Cu、Ni和C又易被氧化影响导电性能。开发低成本、高性能的导电填料将是未来的发展趋势。

3) 研究新型固化方式。低温与室温固化连接是未来连接材料的发展趋势,但传统的热固化方式应用范

围受限。目前光固化(UV)、电子束固化已经有了广泛应用,且这两种固化方式所得连接强度与金属焊料相当;同时双重固化体系(UV固化+热固化)也有很大的发展潜力^[4]。

4) 研究导电机制。对导电机制的进一步研究有助于了解导电胶内部导电网络的形成机制与导电粒子的相互作用规律,为导电胶改性研究打下理论基础。

参考文献(References)

- [1] 孙丽荣, 王军, 黄柏辉. 导电胶粘剂的现状与进展[J]. 中国胶粘剂, 2004(3): 60-63.
Sun Lirong, Wang Jun, Huang Bohui. Status and development of conductive adhesives[J]. China Adhesives, 2004(3): 60-63.
- [2] 吴海平, 吴希俊. 电子元件封装用导电胶的研究进展[J]. 材料导报, 2004(6): 83-85.
Wu Haiping, Wu Xijun. Research progress of conductive adhesive for electronic component packaging[J]. Material Review, 2004(6): 83-85.
- [3] 谢明贵, 郭丹, 黄艳, 等. 无铅电子组装材料——导电胶的研究进展[J]. 精细化工, 2008(11): 1061-1065.
Xie Minggui, Guo Dan, Huang Yan, et al. Research progress of lead-free electronic assembly materials: Conductive adhesives [J]. Fine Chemical Industry, 2008(11): 1061-1065.
- [4] 代凯, 施利毅, 方健慧, 等. 导电胶粘剂的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(3): 116-118.
Dai Kai, Shi Liyi, Fang Jianhui, et al. Research progress of conductive adhesives[J]. Journal of Materials, 2006, 20(3): 116-118.
- [5] 冯永成. 纳米导电胶粘剂的研究[J]. 化工新型材料, 2005, 33(5): 25-26.
Feng Yongcheng. Research on nano-conductive adhesive[J]. New Chemical Materials, 2005, 33(5): 25-26.
- [6] 杨莎, 齐暑华, 程博, 等. 导电胶的研究进展[J]. 粘接, 2014, 35(8): 66-70.
Yang Sha, Qi Shuhua, Cheng Bo, et al. Research progress of conductive adhesives[J]. 2014, 35(8): 66-70.
- [7] 何影翠. 导电胶的研究与发展[J]. 化学与粘合, 2008, 30(1): 47-52.
He Yingcui. Research and development of conductive adhesives [J]. Chemicals and Adhesion, 2008, 30(1): 47-52.
- [8] 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.
- [9] 高玉, 余云照. 导电胶固化过程中导电网络形成的机理[J]. 粘接, 2004, 25(6): 1-3.
GAO Yu, YU Yunzhao. Mechanism of formation of conductive network during the curing of conductive adhesives[J]. Bonding, 2004, 25(6): 1-3.
- [10] 段国晨, 齐暑华, 吴新明, 等. 微电子封装用导电胶的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2010, 19(2): 54-60.
Duan Guochen, Qi Shuhua, Wu Xinming, et al. Research progress of conductive adhesives for microelectronics packaging [J]. China Adhesives, 2010, 19(2): 54-60.
- [11] 王萍, 金石磊, 李小慧, 等. 单组份环氧树脂-银导电胶的制备研究[J]. 广州化工, 2011, 39(5): 62-64.
Wang Ping, Jin Shilei, Li Xiaohui, et al. Preparation of one-component epoxy resin-silver conductive adhesive[J]. Guangzhou Chemical engineering, 2011, 39(5): 62-64.
- [12] 虞鑫海, 傅菊荪, 刘万章. JP-6新型导电胶的性能研究[J]. 化学与粘合, 2010, 32(6): 26-29.
Yan Xinhai, Fu Jue, Liu Wanzhang. Performance of new type JP-6 conductive adhesive[J]. Chemistry and Bonding, 2010, 32(6): 26-29.
- [13] 孙丽荣, 王军, 黄柏辉. 导电胶粘剂的现状与进展[J]. 中国胶粘剂, 2004, 13(3): 60-63.
Sun Lirong, Wang Jun, Huang Bohui. Current status and development of conductive adhesives[J]. China Adhesives, 2004, 13(3): 60-63.
- [14] 赵勇. 254-21 常温快固铜粉导电胶的研究[J]. 粘接, 1989(1): 13-16.
Zhao Yong. Study on 254-21 Normal temperature fast solid copper conductive adhesive[J]. Bonding, 1989(1): 13-16.
- [15] 黄丽娟. 各向同性铜粉导电胶的制备及性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2009.
Huang Lijuan. Preparation and properties of isotropic copper powder conductive adhesives[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2009.
- [16] Marshall D W. Copper based conductive polymers: a new concept in conductive resins[J]. Journal of Adhesion, 2000, 74(1-4): 301-315.
- [17] 张聚国, 付求涯. 镀银铜粉导电胶的研究[J]. 表面技术, 2007, 36(4): 32-35.
Zhang Juguo, Fu Qiyao. Studies on silver-plated copper powder conductive adhesives[J]. Surface Technology, 2007, 36(4): 32-35.
- [18] 常英, 刘彦军. 紫外光固化导电胶的研制[J]. 粘接, 2006, 27(1): 1-4.
Chang Ying, Liu Yanjun. Development of UV curable conductive adhesives[J]. Bonding, 2006, 27(1): 1-4.
- [19] 陈建军, 黄恒超, 付子恩. 碳系导电胶的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2017, 26(6): 51-55.
Chen Jianjun, Huang Hengchao, Fu Zien. Research progress

- of carbon-based conductive adhesives[J]. *China Adhesives*, 2017, 26(6): 51-55.
- [20] 于辑兴, 孟整玮, 郭中英. 乙炔炭黑导电橡胶[J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 1979, 1(2): 59-66.
- Yu Jixing, Meng Zhengyu, Guo Zhongying. Acetylene carbon black conductive rubber[J]. *Journal of Nanjing University of Technology(Natural Science Edition)*, 1979, 1(2): 59-66.
- [21] 林韡. 新型改性石墨/环氧树脂导电胶粘剂的研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2009.
- Lin Wei. Study on a novel modified graphite/epoxy resin conductive adhesive [D]. Haerbin: Northeast Forestry University, 2009.
- [22] Lu L F, Cao X J, Qi S H. Properties investigation on electrically conductive adhesives based on acrylate resin filled with silver microsheets and silver plating carbon fibers[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2017, 31(16): 1747-1757.
- [23] 王洁莹, 郑力威, 赵毅磊. 导电胶中非金属导电填料的研究进展[J]. *化学与黏合*, 2017, 39(3): 223-227.
- Wang Jieying, Zheng Liwei, Zhao Yilei. Research progress of non-metallic conductive fillers in conductive adhesives[J]. *Chemical Engineering and Bonding*, 2017, 39(3): 223-227.
- [24] 李泽亚, 伍林, 饶文昊. 石墨烯改性导电胶的制备及导电机理研究[J]. *中国胶粘剂*, 2018(4): 6-10.
- Li Zeya, Wu Lin, Rao Wenhao. Preparation of graphene modified conductive adhesives and its conductive mechanism[J]. *China Adhesives*, 2018(4): 6-10.
- [25] Yamashita M, Suganuma K. Degradation mechanism of Ag-epoxy conductive adhesive/Sn-Pb plating interface by heat exposure[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2002, 31(6): 551-556.
- [26] 李朝威, 龚希珂, 罗杰, 等. 改性导电胶的研究进展[J]. *材料导报*, 2015, 29(23): 141-147.
- Li Chaowei, Gong Xijun, Luo Jie, et al. Research progress of modified conductive adhesives[J]. *Material Review*, 2015, 29(23): 141-147.
- [27] 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 & Engineering*, 2012, 41(1): 24-27.
- [28] Zhang R, Lin W, Lawrence K, et al. Highly reliable, low cost, isotropically conductive adhesives filled with Ag-coated Cu flakes for electronic packaging applications[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2010, 30(6): 403-407.
- [29] 刘运学, 王晓丹, 谷亚新, 等. 铜粉添加型导电胶的研制[J]. *中国胶粘剂*, 2008, 17(11): 27-29.
- Liu Yunxue, Wang Xiaodan, Gu Yaxin, et al. Development of copper powder additive conductive adhesive[J]. *China Adhesives*, 2008, 17(11): 27-29.
- [30] Li Y, Moon K S, Whitman A, et al. Enhancement of electrical properties of electrically conductive adhesives (ECAs) by using novel aldehydes[J]. *IEEE Transactions on Components & Packaging Technologies*, 2006, 29(4): 758-763.
- [31] Wang Y H, Xiong N N, Li Z L, et al. A comprehensive study of silver nanowires filled electrically conductive adhesives[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2015, 26(10): 7927-7935.
- [32] Chen C, Wang L, Li R, et al. Effect of silver nanowires on electrical conductance of system composed of silver particles [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(9): 3172-3176.
- [33] 李幸师. 片状银粉混合纳米银线对导电胶的性能影响研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2016.
- Li Xingshi. Study on the effect of silver nano-silver on the properties of conductive adhesive[D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2016.
- [34] Marcq F, Demont P, Monfraix P, et al. Carbon nanotubes and silver flakes filled epoxy resin for new hybrid conductive adhesives[J]. *Microelectronics Reliability*, 2011, 51(7): 1230-1234.
- [35] Wu H, Wu X, Liu J, et al. Development of a novel isotropic conductive adhesive filled with silver nanowires[J]. *Journal of composite materials*, 2006, 40(21): 1961-1969.
- [36] 马振彦. 高性能环氧导电银胶研究与开发[D]. 大连: 大连海事大学, 2009.
- Ma Zhenyan. Research and development of high performance epoxy conductive silver glue[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2009.
- [37] Ho L N, Nishikawa H, Takemoto T. Effect of different copper fillers on the electrical resistivity of conductive adhesives[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2011, 22(5): 538-544.
- [38] Cui H W, Fan Q, Li D S, et al. Formulation and characterization of electrically conductive adhesives for electronics packaging[J]. *Journal of Adhesion*, 2013, 89(1): 19-36.
- [39] 樊明娜, 李世鸿, 刘继松, 等. 添加纳米银粉对导电胶体积电阻率的影响[J]. *贵金属*, 2014, 35(2): 10-13.
- Fan Mingna, Li Shihong, Liu Jisong, et al. Effect of nano-silver powder addition on volume resistivity of conductive adhesive[J]. *Bull*, 2014, 35(2): 10-13.
- [40] Cui H W, Li D S, Fan Q. Using a functional epoxy, micron silver flakes, nano silver spheres, and treated single-wall carbon nanotubes to prepare high performance electrically conductive adhesives[J]. *Electronic Materials Letters*, 2013, 9(3): 299-307.
- [41] 黄耀鹏. 低熔点合金掺杂银粉导电胶的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- Huang Yaopeng. Study on conductive adhesive of low-melt-

- ing-point alloy doped silver powder[D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [42] Lu D, Wong C P. Development of conductive adhesives filled with low-melting-point alloy fillers[C]//Proceedings International Symposium on Advanced Packaging Materials Processes, Properties and Interfaces. Piscataway NJ: IEEE, 2000: 7-13.
- [43] 万超, 王宏芹, 王玲, 等. 低熔点 SnBi 合金对导电银胶性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2011, 30(3): 55-57.
Wan Chao, Wang Hongqin, Wang Ling, et al. Effect of low-melting point SnBi alloy on properties of conductive silver adhesive[J]. *Electronic Components & Materials*, 2011, 30(3): 55-57.
- [44] 何鹏, 王君, 顾小龙, 等. 纳米填料导电胶研究进展[J]. 材料工程, 2013(12): 1-7.
He Peng, Wang Jun, Gu Xiaolong, et al. Research progress of nanofiller conductive adhesive[J]. *Material Engineering*, 2013 (12): 1-7.
- [45] Li C, Gong X, Tang L, et al. Electrical property enhancement of electrically conductive adhesives through Ag-coated-Cu surface treatment by terephthalaldehyde and iodine[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(24): 6178-6184.
- [46] Zhang R, Moon K S, Lin W, et al. A simple, low-cost approach to prepare flexible highly conductive polymer composites by in situ, reduction of silver carboxylate for flexible electronic applications[J]. *Composites Science & Technology*, 2011, 71(4): 528-534.
- [47] Jiang H, Moon K S, Lu J, et al. Conductivity enhancement of nano silver-filled conductive adhesives by particle surface functionalization[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, 34 (11): 1432-1439.
- [48] 秦连城. 导电胶导电性能的实验研究[J]. 光学精密工程, 2005(增刊1): 114-120.
Qin Liancheng. Experimental research on conductive properties of conductive adhesive[J]. *Optical Precision Engineering*, 2005(Suppl 1): 114-120.
- [49] 熊娜娜, 王美娜, 张汉平, 等. 固化工艺对银导电胶导电性能的影响[J]. 中国胶粘剂, 2014, 23(8): 27-30.
Xiong Nana, Wang Meina, Zhang Hanping, et al. Effect of curing process on electrical conductivity of silver conductive adhesive[J]. *China Adhesives*, 2014, 23(8): 27-30.
- [50] 边慧, 苏晓磊. 紫外光固化银包铜导电胶的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(12): 96-99.
Bian Hui, Su Xiaolei. Preparation and properties of UV-cured silver coated copper conductive adhesive[J]. *Chemical Novel Materials*, 2017, 45(12): 96-99.
- [51] Cheng W T, Chih Y W, Yeh W T. In situ fabrication of photocurable conductive adhesives with silver nano-particles in the absence of capping agent[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2007, 27(3): 236-243.
- [52] Zwolinski M, Hickman J, Rubin H, et al. Electrically conductive adhesives for surface mount solder replacement[J]. *IEEE Transactions on Components Packaging & Manufacturing Technology Part C*, 1996, 19(4): 241-250.
- [53] Li Y, Wang C P. Recent advances of conductive adhesives as lead-free alternative in electronic packing materials processing reliability and applications[J]. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 2006, 51(1): 1-35.
- [54] Lu D Q, Tong Q K, Wong C P. Mechanisms underlying the unstable contact resistance of conductive adhesives[J]. *IEEE Transactions on Electronics Packing Manufacturing*, 1999, 22 (3): 228-232.
- [55] Dudek R, Berek H, Fritsch T, et al. Reliability investigations on conductive adhesive joints with emphasis on the mechanics of the conduction mechanism[J]. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 2000, 23(3): 462-469.
- [56] 苏辉煌, 钟新辉, 詹国柱, 等. 导电胶的研究进展[J]. 粘接, 2008, 29(6): 28-33.
Su Huihui, Zhong Xinhui, Zhan Guozhu, et al. Research progress of conductive adhesives[J]. *Bonding*, 2008, 29(6): 28-33.
- [57] Matienzo L J, Egitto F D, Logan P E. The use of silane coupling agents in the design of electrically stable interfaces of 6061 T6 aluminum alloy surfaces and epoxy-based electrically conductive adhesives[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2003, 38(24): 4831-4842.
- [58] 王飞, 黄英, 侯安文. 导电胶的研究新进展[J]. 中国胶粘剂, 2009, 18(10): 47-51.
Wang Fei, Huang Ying, HouAnwen. Recent advances in the research of conductive adhesives[J]. *China Adhesives*, 2009, 18(10): 47-51.
- [59] 严钦云, 周继承, 杨丹. 导电胶的粘接可靠性研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(5): 30-33.
Yan Qinyun, Zhou Chengjiu, Yang Dan. Progress in bonding reliability of conductive adhesives[J]. *Material Review*, 2005, 19(5): 30-33.
- [60] 高丽兰, 陈旭. 微电子封装中导电胶连接可靠性研究[J]. 固体力学学报, 2010, 31(6): 631-642.
Gao Lilan, Chen Xu. Study on connectivity reliability of conductive seals in microelectronics packing[J]. *Chinese Journal of Solid Mechanics*, 2010, 31(6): 631-642.
- [61] 毛玉平, 游敏. 国外微电子封装用导电胶力学性能研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2005(3): 41-45.
Mao Yuping, You Min. Research progress on mechanical properties of conductive adhesives for foreign microelectronics packaging[J]. *China Adhesives*, 2005(3): 41-45.

- [62] 罗杰, 李朝威, 兰竹瑶, 等. 纳米碳基材料在导电胶黏剂中的应用[J]. 化学进展, 2015, 27(9): 1158-1166.
Luo Jie, Li Chaowei, Lan Zhuyao, et al. Application of nano-carbon materials in conductive adhesives[J]. *Advances in Chemistry*, 2015, 27(9): 1158-1166.
- [63] 吴海平, 吴希俊, 刘金芳, 等. 填充碳纳米管各向同性导电胶的性能[J]. 复合材料学报, 2006(2): 9-13.
Wu Haiping, Wu Xijun, Liu Jinfang, et al. Properties of filled carbon nanotubes isotropic conductive adhesives[J]. *Journal of Composites*, 2006(2): 9-13.
- [64] Yim B S, Kim J M. Influence of multi-walled carbon nanotube (MWNT) concentration on the interconnection properties of solderable anisotropic conductive adhesives (SACAs) [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2015, 26(7): 4969-4980.
- [65] 彭霄, 谈发堂, 王维, 等. 纳米银/石墨烯复合物对导电胶性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2014, 33(4): 33-36.
Peng Yan, Tan Fatang, Wang Wei, et al. Effect of nanosilver/graphene complex on conductive adhesive properties[J]. *Electronic Components & Materials*, 2014, 33(4): 33-36.
- [66] 万超, 王宏芹, 杜彬, 等. 银粉形貌及表面处理对导电胶粘剂性能的影响[J]. 电子工艺技术, 2011, 32(2): 72-75.
Wan Chao, Wang Hongqin, Du Bin, et al. Effect of silver powder morphology and surface treatment on the performance of conductive adhesives[J]. *Electronic Processing Technology*, 2011, 32(2): 72-75.
- [67] 张博, 党智敏. 低温快速固化环氧导电胶粘剂的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(5): 34-40.
Zhang Bo, Dang Zhimin. Preparation and properties of low temperature rapid curing epoxy conductive adhesives[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2011, 28(5): 34-40.

Research progress of conductive adhesives

ZHANG Wei, YAO Jianji, ZHAN Ke, XING Junjie, WANG Wenjie

School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China

Abstract As the emerging adhesives for electronics, the electrical conductive adhesives (ECAs) enjoy many advantages, such as the lower processing temperature, the simpler processing procedures and the finer-pitch interconnection in comparison with the traditional soldering technology. This paper reviews four main types of ECAs based on different conductive fillers, as well as the research progresses of the ECAs from three aspects: The electrical conductivity, the contact resistance and the mechanical property. This applications of the ECAs may open up the possibility of developing the next generation innovative bio-nano electronic devices.

Keywords conductive adhesive; conductive mechanism; classification; modification research ●



(责任编辑 王丽娜)