

添加纳米银粉对导电胶体积电阻率的影响

樊明娜, 李世鸿*, 刘继松, 黄富春

(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 将3种银粉, 即: 片状银粉、片状银粉加入5%纳米银粉的混合粉、片状银粉加入10%纳米银粉的混合粉, 加入双酚F环氧树脂中配制导电胶。通过在玻璃基片上印刷导电胶条, 固化后测量其长、宽、厚和电阻, 利用公式 $\rho=Rs/l$ 计算体积电阻率。结果表明, 当纳米银粉添加量为5%时, 体积电阻率出现明显下降, 混合银粉含量为75%时的体积电阻率能达到 $1.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。在接近“穿流阈值”时, 加入纳米银粉可以增大颗粒间的接触面积, 形成更多的导电通路, 能降低导电胶的体积电阻率。

关键词: 复合材料; 导电胶; 体积电阻率; 片状银粉; 纳米银粉

中图分类号: TM241, TN604 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)02-0010-04

Effect of Nano-sized Silver Powders on the Volume Resistivity of Conductive Adhesives

FAN Mingna, LI Shihong*, LIU Jisong, HUANG Fuchun

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Conductive adhesives were made by adding micro-sized silver flakes, mixed-sized silver powders with the addition of 5% nano-sized silver and mixed-sized silver powders with the addition of 10% to the bisphenol F epoxy resin. By printing the conductive tap on glass substrate and curing, the length, width, thickness and resistance were measured. Then the volume resistivity could be calculated by the formula $\rho=Rs/l$. The results indicated that the addition of nano-sized silver powders to silver flakes usually increases its resistivity, only near the percolation threshold, the addition of nano-sized silver powders decreases the resistivity by helping to form the conductive path. When the increment of nano-silver powders was 5%, the volume resistivity decreased most significantly, the volume resistivity can reach $1.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ with the content of 75%.

Key words: composite materials; conductive adhesives; volume resistivity; silver flakes; nano-sized silver powders

随着电子元器件的小型化、微型化及印刷电路板的高密度化和高度集成化的迅速发展, 导电胶因其工艺简单、易于操作、线分辨率高和环境污染小等优点成为替代铅锡焊接, 实现导电连接的理想选择^[1]。导电胶由导电填料、基体胶、稀释剂、增韧剂及其它添加剂组成, 其中导电填料对导电胶的体

积电阻率起重要作用。

在实际应用中, 导电填料要很好地接触才能形成导电通路, 为了达到这一目的, 人们尝试添加了片状、针状或纤维状等导电填料^[2-4]。但在透射电子显微镜下发现: 导电胶中粒子与粒子接触的完整又连续的链状导电路径实际上很少存在, 粒子多有很

收稿日期: 2013-07-11

基金项目: 国家科技支撑项目(2012BAE06B00)。

第一作者: 樊明娜, 女, 硕士, 助工, 研究方向: 贵金属电子浆料研发。E-mail: fmn@ipm.com.cn

*通讯作者: 李世鸿, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属电子浆料研发。E-mail: lsh@ipm.com.cn

小的间隙，这部分粒子就是通过“隧道效应”获得导电性的^[5]。为了通过“隧道效应”获得更好的导电性，必须使粒子之间的距离小于 10 nm^[6]，我们因此产生了在片状银粉^[7]中添加纳米银粉的想法并进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

HG1942A 型宽频电阻器，天津市无线电一厂；293-340 型螺旋测微器(精度：0.01 mm)，Mitutoyo Corporation；AL204 型电子天平(精度：0.0001 g)，梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司；AIX 超声波振荡器，深圳市艾柯森自动化设备有限公司；DGF30/23-IIIAD 型烘箱，南京实验仪器厂。

双酚 F 环氧树脂 EPON862，美国壳牌公司；固化剂 PN-40，味之素株式会社；片状银粉 FAgI-8960 (7 μm)，贵研铂业股份有限公司；纳米银粉 SAg-5 (<0.1 μm)，贵研铂业股份有限公司；乙二醇乙醚醋酸酯，化学纯，国药集团化学试剂有限公司；流平剂 DY-ETA201，山东大易化工有限公司；无水乙醇，

化学纯，西陇化工股份有限公司。

1.2 纳米银粉与片状银粉混合粉的配制

按照表 1 中的配制比例用电子天平称取所需比例的纳米银粉和片状银粉，倒入 100 mL 的烧杯中，加入一定量的无水乙醇，搅拌均匀后放入超声波振荡器分散 10 min。振荡结束后放入 60℃ 的烘箱烘干，烘干后即可进行导电胶的配制。混合粉 A1 和 A2 形貌的扫描电镜图像见图 1。

表 1 混合粉的配制比例

Tab.1 The proportion of mixed powder preparation

组 分	样 品	
	A1	A2
SAg-5/%	5	10
FAgI-8960/%	95	90

由图 1 可以看出，在加入 5% 纳米银粉的混合粉 A1 中，纳米银粉均匀的分散在片状银粉之间起到很好的连接作用，提高银粉的导电性能；而在添加 10% 纳米银粉的混合粉 A2 中，许多纳米银粉团聚在一起增大银粉之间的体电阻。

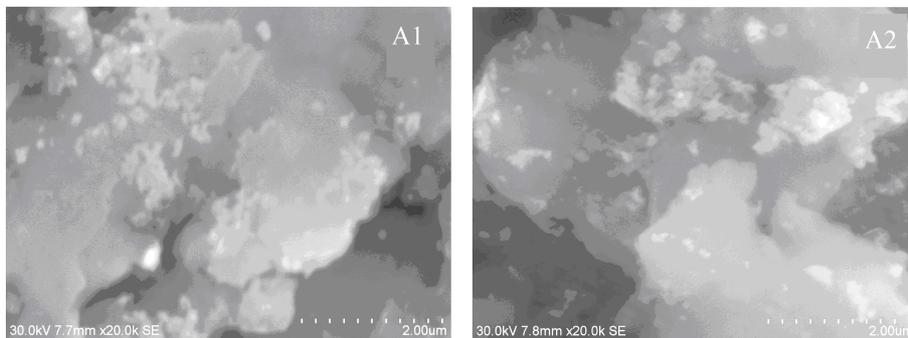


图 1 两种粉的扫描电镜图像

Fig.1 SEM images of two kinds of powders

1.3 银导电胶的制备及表征

导电胶配制：先将固化剂 PN40 加入到双酚 F 环氧树脂中，经搅拌机混合均匀，再分别加入 3 种银粉并以同样的工艺搅拌均匀，再经三辊轧机轧制得银导电胶。

导电胶条制作：先在玻璃基板表面贴上 2 条薄胶带形成一个细长条状的槽，然后将导电胶用刮刀刮入其中，并在 150℃ 下固化 30 min，得到长条状导电胶条。用螺旋测微器测量导电胶条的长度、宽度和厚度。

1.4 导电性能的测试

导电胶的体积电阻率是评价导电胶性能的重要因素之一。一般常用的测试方法有 3 种：直接测试法、四探针法和薄层压片法。本实验采用直接测试法：在载玻片上涂覆长 50 mm，宽 5 mm 的线条，在恒温炉中 150℃ 固化 30 min，冷却后用 HG1942A 型宽频电阻测量仪测量电阻，用螺旋测微器测定膜厚度(取 6 点测量记平均值)，根据公式：

$$\rho = Rs/l$$

式中： R 为导电胶线条电阻； s 为线条横截面面积；

l 为线长。每种配方 3 条线取平均值计算体积电阻率 ρ 。

1.5 实验方案

本实验选用的导电胶体系为：双酚 F 环氧树脂 EPON-862、固化剂 PN-40 和银粉，稀释剂为乙二醇乙醚醋酸酯。通过选定环氧树脂、固化剂和稀释剂 3 种组分，采用正交分析法对实验结果进行分析。为了研究片状银粉、片状银粉中加入 5% 和 10% 纳米银粉的混合银粉对导电胶导电性能的影响，设计了表 2 的实验方案。

表 2 实验方案

Tab.2 Experimental program

成分	样品				
	1#	2#	3#	4#	5#
双酚 F 环氧树脂 /%	33.3	27.8	25	20.8	16.7
PN-40 /%	6.7	5.5	5	4.2	3.3
FAgl-8960/A1/A2 /%	60	66.7	70	5	80

2 结果与讨论

2.1 添加片状银粉和混合银粉对导电胶体积电阻率的影响

按照实验方案，通过对导电胶的配制、固化以及对导电胶条长度、宽度、厚度和电阻的测量并按照体积电阻率的公式加以计算，得出分别加入片状银粉 FAgl-8960 和混合银粉 A1 对导电胶体积电阻率的影响，如图 2 所示。

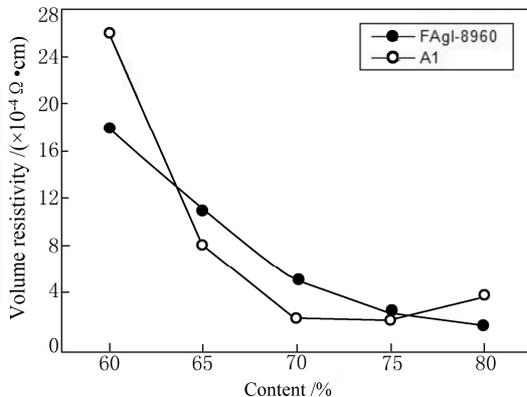


图 2 体积电阻率与导电填料含量的关系

Fig.2 Dependence of volume resistivity on the content of conductive filler

图 2 中 2 条曲线相交于在银粉含量 63% 的位置。

当银粉含量小于 63% 时，FAgl-8960 片粉的体积电阻率低，导电性好。FAgl-8960 粉配制出的导电胶的穿流阈值大约为 60%；而在 A1 样品的曲线上，含量小于 63% 的 A1 粉中的 FAgl-8960 粉的含量小于“穿流阈值”60%。所以在含量小于 63% 时，FAgl-8960 片状银粉的导电性优于混合银粉 A1。

当 2 种粉的含量大于 75% 时，FAgl-8960 片状粉的添加形成足够的导电通路时，添加一定量的纳米银粉将对导电性产生负面效应，原因可能是接触电阻增加了。

当银粉含量在 63% 和 75% 之间时，添加 A1 纳米银粉的导电胶体积电阻率低，导电性好。当混合银粉含量为 75% 时，体积电阻率最低，为 $1.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。其可能的原因：当 FAgl-8960 片状粉的添加量接近“穿流阈值”时，添加一定量的纳米银粉形成协同接触，会提高增加导电路径。纯片状粉是直接以面的形式接触(如图 3 a 所示)，而混合粉的导电胶则是以图 3 b 的形式接触，减小了导电粒子之间的接触距离，形成良好的导电通路，降低了导电胶的体积电阻率。

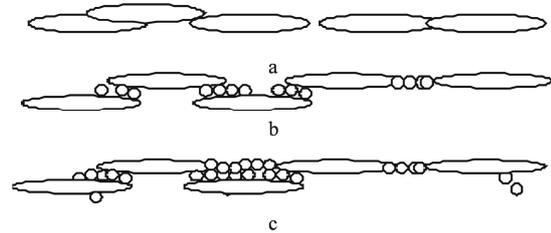


图 3 混合银粉的协同接触

(a. 不加纳米银粉; b. 加 5% 纳米银粉; c. 加 10% 纳米银粉)

Fig.3 Collaborative contact of mixed silver powders

(a. without addition of nano-silver powders; b. adding 5% nano-silver powders; c. adding 10% nano-silver powders)

2.2 片状银粉中加入不同比例纳米银粉的混合粉对导电胶体积电阻率的影响

对片状粉中加入不同含量纳米银粉配成导电胶后的导电性进行了研究。将纳米银粉添分别以 5% (A1) 和 10% (A2) 的比例添加到片状银粉中，制成不同银粉含量的导电胶，测定其体积电阻率。结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出：添加 5% 纳米银粉的混合粉 A1 比添加 10% 纳米银粉的混合粉 A2 配成的导电胶的体积电阻率低，导电性好。其可能的原因：接

近穿流阈值时，片状银粉仍然得不到很好的连接，少量纳米粉的加入能够帮助建立导电网络降低体积电阻率；一旦形成连接，纳米银粉的增加会增加颗粒之间的接触电阻(如图 3 c 所示)。

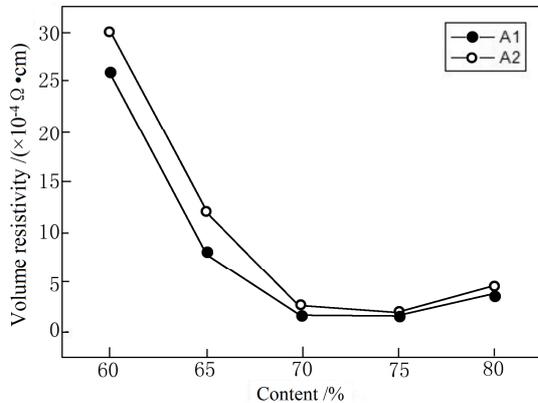


图 4 体积电阻率与导电填料含量的关系

(A1. 添加 5% 纳米银粉; A2. 添加 10% 纳米银粉)

Fig.4 Dependence of volume resistivity on the content of conductive filler

(A1. adding 5% nano-silver powders; A2. adding 10% nano-silver powders)

3 结论

在片状银粉中加入不同比例的纳米银粉，会改变由此制得的导电胶的导电性能，纳米银粉的加入通常会增加导电胶的体积电阻率。但在接近“穿流阈值”时，加入一定量的纳米银粉形成导电通路，可以降低导电胶的体积电阻率。本研究表明，当纳米银粉增加量为 5% 时，体积电阻率下降较明显，

银粉含量为 75% 时的体积电阻率低至 $1.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

参考文献:

- [1] Wojciechowski D, Vanfleteren J, Reese E, et al. Electroconductive adhesives for high density package and flip-chip interconnections[J]. *Microelectronics Reliability*, 2000, 40(7): 1215-1226.
- [2] Daoqiang Lu. A study of lubricants on silver flakes for microelectronics conductive adhesive[J]. *IEEE Trans Compon Pack Technol*, 1999, 22(3): 365-371.
- [3] Sun Y, Gates B, Mayers B, et al. Crystalline silver nanowires by soft solution processing[J]. *Nano Letters*, 2002, 2(2): 165-168.
- [4] McLachlan D S, Blaszkiewicz M, Newnham R E. Electrical resistivity of composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73(8): 2187-2203.
- [5] 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.
- [6] Ruschau G R, Yoshikawa S, Newnham R E. Resistivities of conductive composites[J]. *Journal of applied physics*, 1992, 72(3): 953-959.
- [7] 黄富春, 李文琳, 熊庆丰, 等. 高径厚比片状银粉的制备[J]. *贵金属*, 2012, 33(2): 30-35.
Huang F, Li W, Xiong Q, et al. Preparation of flake silver powders with high diameter-to-thickness ratio[J]. *Precious Metals*, 2012, 33(2): 30-35.