

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.06.014

## 不同形貌镀银铜粉导电胶的制备及表征

董晓茹<sup>1</sup>, 黄楚云<sup>1\*</sup>, 贺华<sup>1</sup>, 马新国<sup>1,2</sup>, 裴瑞<sup>1</sup>, 薄化婷<sup>1</sup>, 石伊健<sup>1</sup>, 解启海<sup>1</sup>

(1. 湖北工业大学 理学院, 武汉 430068; 2. 武汉山羽新材料科技有限公司, 黄冈 438000)

**摘要:** 采用凝胶法制备了高导电率导电胶, 其导电填料为基于铜粉的树枝状、片状和球状镀银铜粉。通过四探针测试仪, 测量了导电胶的体积电阻率, 表征了导电胶的导电性能。采用旋转流变仪和万能拉力机得到导电胶的黏度和剪切强度, 分析了导电胶的流变特性和力学性能。结果表明: 三种形貌中, 由于树枝状粒子的接触点最多且导电通道数量大, 使得相同含量下, 树枝状镀银铜粉导电胶的导电性能最优。在 180 °C 下添加量为 70 % 的树枝状镀银铜粉导电胶, 固化时间 2 h, 拉拔附着力和黏度为 19 MPa 和  $1.08 \times 10^6$  mPa·s, 最佳体积电阻率为  $3.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。研究结果为制备高性能导电胶提供了可行的方案。

**关键词:** 镀银铜粉; 导电胶; 体积电阻率

**中图分类号:** TQ437.3      **文献标识码:** A

## Preparation and characterization of electrically conductive adhesives of silver-coated copper powder with different morphologies

Dong Xiaoru<sup>1</sup>, Huang Chuyun<sup>1\*</sup>, He Hua<sup>1</sup>, Ma Xinguo<sup>1,2</sup>, Pei Rui<sup>1</sup>, Bo Huating<sup>1</sup>,  
Shi Yijian<sup>1</sup>, Xie Qihai<sup>1</sup>

(1. School of Science, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China; 2. Wuhan Shanyu New Material Technology Co., Ltd., Huanggang 438000, China)

**Abstract:** The dendritic, flake and spherical silver-coated copper powder based on copper powder was used to prepare the high-conductivity electrically conductive adhesives by gel method. The volume resistivity of the electrically conductive adhesives was measured by a four probe tester, and the conductivity was characterized. The rotational rheometer and universal tensile machine were applied to measure the viscosity and shear strength of the electrically conductive adhesives, and the rheological and mechanical properties were also analyzed. It is found that the dendritic silver-coated copper powder electrically conductive adhesives have the best conductivity among the three morphologies because of the most contact points of dendritic particles and the large number of conductive channels. In addition, at 180 °C, the dendritic silver-coated copper powder electrically conductive adhesives with the addition amount of 70 % are cured for 2 h, the shear strength and viscosity are 19 MPa and  $1.08 \times 10^6$  mPa·s, and the optimal volume resistivity is  $3.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ . These results provide a feasible solution for the preparation of high-performance electrically conductive adhesives.

**Keywords:** silver-coated copper powder; electrically conductive adhesives; volume resistivity

收稿日期: 2022-04-01

修回日期: 2022-05-25

作者简介: 董晓茹(1996—), 女, 硕士生, email: dongxiaoruchn@163.com

\*通信作者: 黄楚云(1964—), 男, 博士, 教授, email: huangchuyun@hbut.edu.cn

基金项目: 结构化学国家重点实验室科学基金(20210028); 国家自然科学基金重点项目(51472081)

复合型导电胶是以高分子树脂为基体来实现导电和机械连接功能的混合材料,满足了电子元件微型化、高精密化和高性能化等技术的发展需要<sup>[1-4]</sup>。其因易互连、导电性能优良、工艺温度低且环保等优异特性广泛应用于微电子组件的导电连接、封装制造工艺的黏接等领域,成为替代锡铅焊接的理想选择<sup>[5-6]</sup>。导电胶由基体树脂、固化剂、导电填料及其他助剂制备而成,其中对导电性能起主要作用的是导电填料,目前研究较多的是镀银铜粉,一方面是因为金、银导电金属填料虽具有优异的导电性能和抗氧化性能,但其价格较高;铜导电金属填料虽具有较低电阻率,但瓶颈问题在于其较易氧化,长期暴露于空气中会形成氧化物薄膜,使其导电性能大大降低;另一方面是由于镀银铜粉因在铜外包裹了抗氧化的银,通过表面改性既解决了氧化和性价比问题,又使其导电性能良好<sup>[7-11]</sup>。

镀银铜粉中铜粒子形貌具有球状、片状和树枝状,不同形貌会影响粒子间的连接状态,对其导电性能产生影响。研究人员通过测试树枝状镀银铜粉和球状镀银铜粉所形成涂膜的体积电阻率和形貌,发现树枝状填料所形成的涂膜的网链比球状填料所形成的涂膜网链更为致密,其形成的涂膜具有更好的导电性能,但片状形貌与其他两种形貌对体积电阻率的系统研究尚未展开<sup>[12]</sup>。Nishikawa H等<sup>[13]</sup>探索了基于环氧树脂的银涂层铜填料导电胶的电阻率,发现与纯铜导电胶相比,镀银铜粉导电胶的电阻率更低,更稳定,证明了银涂层对铜颗粒具有良好的抗氧化性能。研究人员通过制备了20 nm银包裹的铜纳米颗粒作为导电膜前驱体,体积电阻率可达 $2.70 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ <sup>[14]</sup>,其导电性能有待提高。

综上所述,对基于铜粉的树枝状、片状和球状3种形貌的镀银铜粉导电胶导电机理研究有待深入分析,且对镀银铜粉导电胶的导电性能有待提高。本文以环氧树脂E51调节力学性能和黏接性能,聚酰胺为固化剂连接预聚体,形成网络结构,偶联剂KH560改善填料在树脂中的分散性,提高相容性,镀银铜粉为导电填料制备了高导电性能导电胶。实验比较了不同形貌和含量的镀银铜粉导电胶的导电性能,并对导电性能较好的树枝状镀银铜粉导电胶的制备工艺参数、拉拔附着力和黏度进行探讨。

## 1 实验

### 1.1 原料及仪器

实验原料:导电填料选用含银量15%,微米级(800目)的基于铜粉的树枝状、片状和球状镀银铜粉(南京市京锐合金制品有限公司);环氧树脂:E51(杭州五会港胶黏剂有限公司);固化剂:低分子650聚酰胺(杭州五会港胶黏剂有限公司);偶联剂:KH560(杭州五会港胶黏剂有限公司)。

实验仪器与测量:DHG-9035AD电热恒温鼓风干燥箱,上海齐欣科学仪器有限公司。采用Empyrean锐影多晶X射线衍射分析仪(荷兰帕纳科仪器公司)测试导电胶的X射线图谱,确定其物质组成。采用SU8010高分辨场发射扫描电子显微镜(日本日立公司)对导电胶表面形貌进行表征。采用RTS-4四探针测试仪(广州四探针科技有限公司)对导电胶进行电阻率测试,确定其导电性能。采用CMT4204万能拉力试验机(美斯特公司),测试导电胶的剪切强度,表征其力学性能。通过万能拉力机以 $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率拉伸,以陶瓷片为剪切试片,用式 $\tau = P/(B \cdot L)$ <sup>[15]</sup>计算拉伸剪切强度,其中: $\tau$ 为拉伸剪切强度(MPa); $P$ 为拉力件黏结最大载荷值(N); $B$ 为试样剪切面宽度(mm); $L$ 为试样剪切面长度(mm); $B \cdot L$ 为试样剪切面面积( $\text{mm}^2$ )。采用HAAKE RheoStress6000旋转流变仪(赛默飞世尔科技有限公司)测试导电胶的黏度值,表征其流变性能。称取质量分数60%~75%的镀银铜粉与40%~25%的环氧树脂基体混合均匀。取适量的样品置于旋转流变仪的样品台,在25℃下进行黏度测试。样品台与夹具的间距设定为1.0 mm,剪切速率设置为 $0.1 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ 。

### 1.2 导电胶的制备

将环氧树脂E51与聚酰胺固化剂按一定比例机械搅拌20 min混合均匀,加入一定量的偶联剂KH560继续搅拌,得到树脂基体;之后加入不同形貌和比例的导电金属粉末,充分搅拌40 min得到导电胶。先在玻璃基板表面贴两条胶带形成长方形的槽,胶带间距1 cm,然后将导电胶用刮刀涂刷其中。将导电胶置于烘干箱180℃烘干2 h,自然冷却至室温,得到样品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉体晶体结构

图1为15%银含量的镀银铜粉导电胶的XRD图。由图可见43.2°、50.2°和74.0°分别对应铜(111)、(200)和(220)的晶面特征峰,38.0°、44.1°、64.3°和77.3°分别对应银(111)、(200)、(220)和(311)的晶面特征峰,显示该样品含银、铜,未见除银铜以外的其他物质。

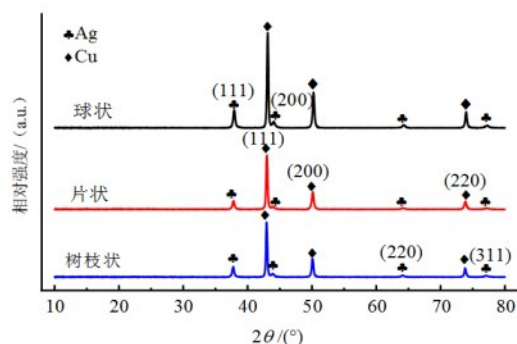


图1 3种形貌镀银铜粉导电胶的XRD图谱

Fig.1 XRD of electrically conductive adhesives of silver-coated copper powder with three morphologies

### 2.2 填料含量及形貌对导电胶导电性能的影响

图2为填料含量对导电胶体积电阻率的影响。由图2可以看出,当镀银铜粉含量在60%~70%时,导电胶体积电阻率呈现明显的下降趋势,当含量达到70%时,进一步增加填料含量,导电性能变化趋势减缓。在相同填料含量的前提下,树枝状镀银铜粉导电胶体积电阻率最低,片状镀银铜粉导电胶体积电阻率低于球状镀银铜粉导电胶。导电胶的导电性能与导电填料含量及导电胶中填料形貌有直接的影响,其导电路径主要基于电子隧穿和粒子间接触两种机制<sup>[16-19]</sup>。前一种机制是当导电填料之间的距离接近到一定程度,不需要相互接触,导电填料中的电子会发生迁移从而进行导电,后一种是由于导电填料之间的相互接触形成导电网络而导电。

当导电填料的含量为60%时,体积电阻率数值在 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,这是由于分散在环氧树脂基质中的粒子分布不连续,存在较大空隙。当导电填料的添加量达到65%时,导电粒子间相互距离变短,电子主要通过隧道效应穿过粉末从而导电,导电性能有一定程度的提高,但由于含量不够,难以充分接触形成有效的导电通道,体积电阻率较大,数量级仍为

$10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ,导电较差。当填料含量进一步增加到70%时,颗粒间的接触变得更为紧密,电子通过粒子间接触和隧道效应形成导电网络,导电通道增加,体积电阻率减小,此时3种形貌中基于树枝状镀银铜粉导电胶的导电性能最优,体积电阻率为 $3.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。但当导电填料继续增加至75%时,导电通道数量增加较少,电阻率趋于稳定,球状、片状和树枝状镀银铜粉导电胶的体积电阻率分别为 $3.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $1.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $1.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,3种形貌的导电胶导电通道数量接近,保持在 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,体积电阻率相较于之前的研究降低一个数量级<sup>[20-21]</sup>,导电性能有所提升。但当导电填料含量在75%时,剪切强度为12 MPa,下降36.8%,填料分散不均匀,体系的内聚能密度降低,导电胶的力学性能变差,且导电胶的胶黏度提高,不利于浆料的加工及成本的控制,故填料含量为70%时,导电胶性能最优。

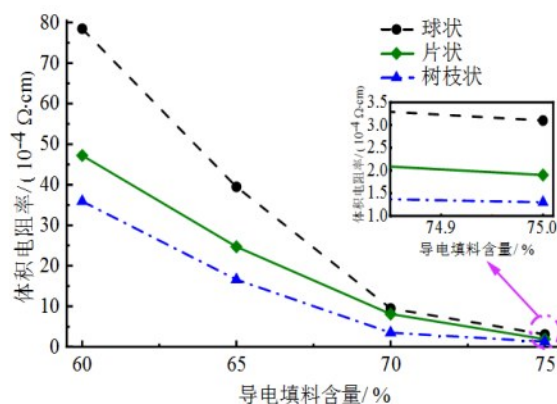


图2 不同导电填料形貌和含量对导电胶体积电阻率的影响

Fig.2 Effect of different morphology and content of conductive filler on the volume resistivity of electrically conductive adhesive

在导电胶固化过程中,溶剂挥发以及环氧树脂与聚酰胺固化剂的反应,逐渐由线性结构转变为三维交叉网络结构,树脂体积不断收缩,填料粒子开始聚集,彼此挤压而发生形变,故颗粒间接触面积增大,从而形成连续稳定结构。并且随着树脂体积收缩,有一定距离的颗粒会逐渐靠近,使电子能够跨过距离层势垒,从而提高隧穿效应发生的概率,为导电性提高起协同作用<sup>[19]</sup>。导电填料进一步提高到80%时,粉体含量太高,导致粉体无法与树脂基体均匀混合,不能牢固联结,导电胶表面变得粗糙并出现开裂,不再适合进行导电胶性能测试。



图 3 为不同形貌镀银铜粉粉体和导电胶的 SEM 图。由图 3 可知,当导电填料含量相同时,由于树枝状粒子比片状和球状粒子的比表面积更大且接触点更多,使粒子间接触更稳定,不容易滑移,所制备的导电胶导电网络链通道更多,导电性能最优。而球状粒子间是通过点与点接触,比片状粒子间的有效接触面积要小,所形成的导电通道数量少<sup>[22]</sup>。因此,当填料含量相同时,树枝状镀银铜粉形成的涂膜的导电性最好,片状镀银铜粉形成涂膜的导电性优于球状镀银铜粉形成的涂膜。

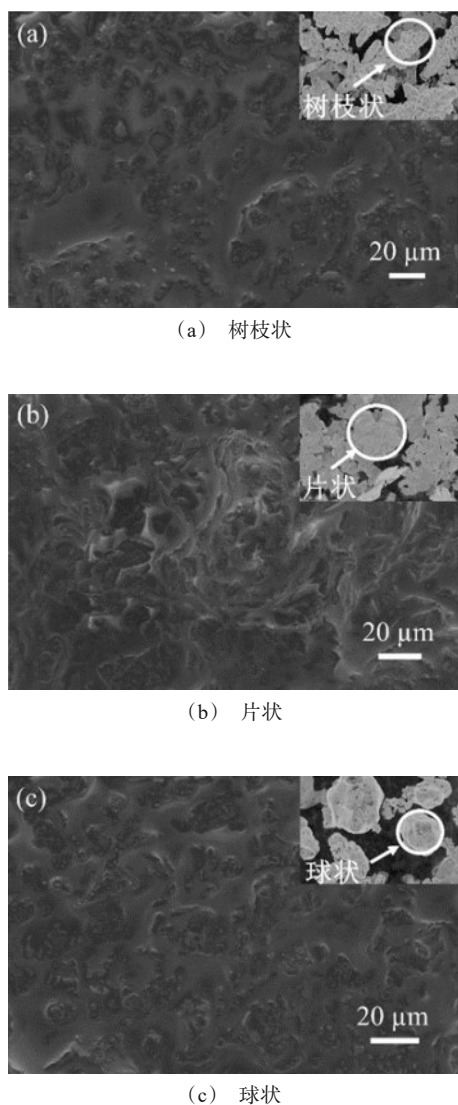


图 3 不同形貌镀银铜粉粉体和导电胶的 SEM 图

Fig.3 SEM of silver-coated copper powder and electrically conductive adhesive with different morphologies

图 4 为不同形貌镀银铜粉导电胶的银和铜元素映射图像,结合 EDS 的元素面分布分析,获得不同形貌的镀银铜粉导电胶的 Cu 和 Ag 元素分布状态。由图 4 可以看出,3 种形貌导电胶的 Cu、Ag 元素均匀分布。

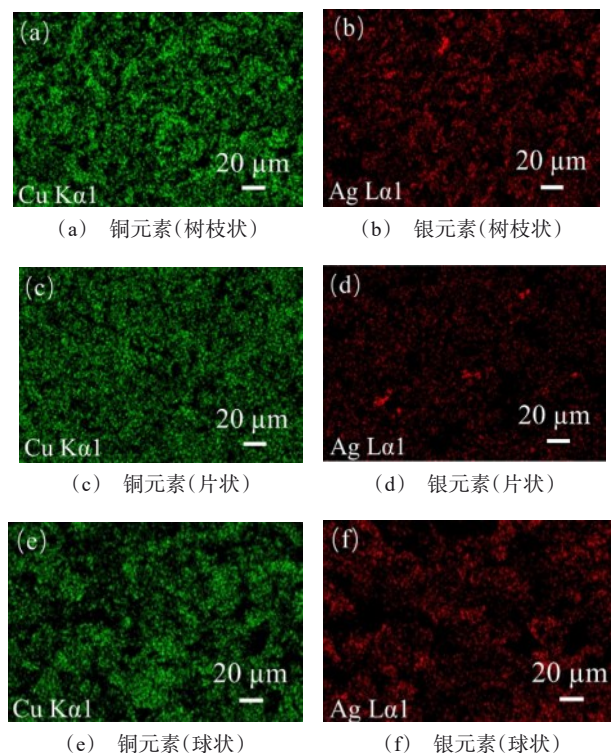


图 4 不同形貌镀银铜粉导电胶的银和铜元素映射图像

Fig.4 Elemental mapping images of Cu and Ag in electrically conductive adhesives of silver-coated copper powder with different morphologies

### 2.3 填料含量对导电胶力学性能的影响

图 5 为不同导电填料含量对导电胶剪切强度的影响,由图 5 可以看出,随着树枝状镀银铜粉填料含量的增加,导电胶剪切强度先增加后下降,在 70 % 时达到最大值。随着导电填料含量的增加剪切强度首先呈上升趋势,达到 70 % 时,剪切强度达到最大值 19 MPa,力学性能相较于之前的研究有所提升<sup>[15]</sup>,在此阶段,随着粉体含量的增加,导电胶的内应力逐渐降低,收缩率逐渐减小,剪切强度随之增加。之后,随着导电填料添加量的再次增加,剪切强度下降,当导电填料含量增加到 75 % 时,导电胶试样的附着力下降 36.8 % (12 MPa),此时环氧树脂含

量相对较少,导致填料分散不均匀,体系的内聚能密度降低,导电胶的力学性能变差。

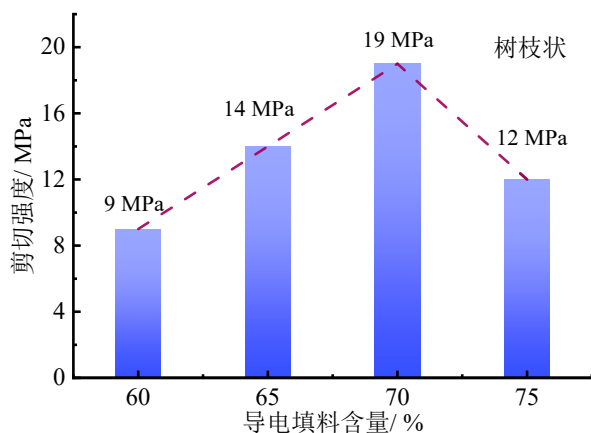


图5 不同导电填料含量对导电胶剪切强度的影响

Fig.5 Effect of different conductive filler content on the shear strength of electrically conductive adhesive

## 2.4 填料含量对导电胶黏度的影响

图6为不同导电填料含量对导电胶黏度的影响,由图6可知,随着镀银铜粉添加量的增加,导电胶黏度增大,流变性能变差。剪切速率在 $0.1\text{ s}^{-1}$ 附近,导电填料含量在60%~70%时,导电胶黏度在 $2.59\times 10^5\sim 1.08\times 10^6\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,75%导电填料含量的导电胶黏度大幅度提高,达到 $6.08\times 10^6\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,不利于生产过程中浆料的涂覆。环氧树脂E51的分子主链有大量苯环,增加了材料的刚性和黏度。同时也有可以自由旋转的碳碳单键和醚键,赋予体系柔性。

实验过程中设置剪切速率较低时,体系处于高度缠结的拟网状结构,流动阻力很大,分子链构象变化很慢,而且分子链运动有足够时间进行松弛,使解缠结速度与缠结速度几乎相等,故黏度值变化不大。剪切速率逐渐增大到 $70\text{ s}^{-1}$ 时,分子链的构象发生明显变化,沿流动方向取向,取向的大分子间相对流动阻力减少。聚集在一起的导电颗粒分散,取向各异的颗粒随着旋转的方向而发生排列和组合,树脂基体中颗粒愈加分散,使得整个共混系统流动阻力和黏度降低<sup>[23]</sup>,表现出宏观黏度下降,与剪切速率呈非线性关系,胶体呈现剪切变稀的假塑性特性。当剪切速率在 $70\sim 100\text{ s}^{-1}$ 时,剪切稀化的趋势减弱并呈现牛顿流体特征,即样品的黏度不会随剪切速率的增加而发生显著变化。由此可见,基于黏度值

的测试,推荐导电胶的导电填料含量不高于70%。

树枝状镀银铜粉含量增加时,体系的分子缠结结构越多,拟网状结构密度大,流动越困难,黏度越高。镀银铜粉含量越高时,随着剪切速率的增加,体系缠结的解除和破坏越多,解缠结和分子链沿着流动方向的取向程度越大,拟网状结构密度、流动阻力和黏度降低幅度大,受剪切速率的影响也越大,剪切变稀特性越明显。因此,随着导电填料含量的增加,导电胶的剪切变稀特性越明显。

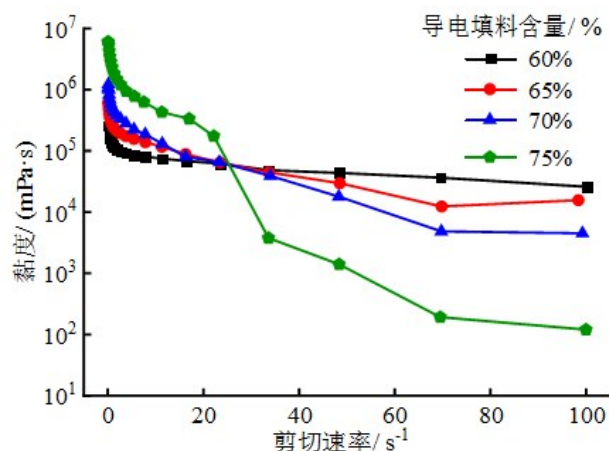


图6 不同导电填料含量对导电胶黏度的影响

Fig.6 Effect of different conductive filler content on the viscosity of electrically conductive adhesive

## 3 结论

本文采用凝胶法成功制备树枝状、片状和球状镀银铜粉为导电填料的高导电率导电胶,结果显示镀银铜粉导电胶的导电性能与填料含量和微观形貌之间有一定的规律性关系。由于树枝状粒子的接触点最多且导电通道数量大,使得相同含量下,树枝状镀银铜粉导电胶的导电性能最佳,随着导电填料含量的增加,体积电阻率减小。但当含量到达70%时,随着填料增加,电阻率变化不明显,且随着添加量的增加,力学性能和流变性能变差。综合考虑其性能,70%添加量的树枝状镀银铜粉导电胶,在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下固化2 h,导电胶得到了最佳的体积电阻率 $3.5\times 10^{-4}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ ,拉拔附着力和黏度为19 MPa和 $1.08\times 10^6\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

## 参考文献

- [1] Aradhana R, Mohanty S, Nayak S K. A review on epoxy-based electrically conductive adhesives[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2020, 99: 102596-1-102596-18.
- [2] Ji X K, Xiao G S, Jin T, et al. Shear properties of isotropic conductive adhesive joints under different loading rates[J]. The Journal of Adhesion, 2019, 95(3): 204-217.
- [3] Cao X G, Zhang H Y. Preparation of silver-coated copper powder and its oxidation resistance research[J]. Powder Technology, 2012, 226(8): 53-56.
- [4] 段国晨, 赵景丽, 赵伟超. 铜粉/环氧树脂导电胶的制备工艺性能研究[J]. 中国胶黏剂, 2017, 26(3): 33-36.
- [5] Yu T, Xia Y, Hui W, et al. Novel isotropical conductive adhesives for electronic packaging application[J]. IEEE Transactions on Advanced Packaging, 2009, 32(3): 589-592.
- [6] Lewis H J, Coughlan F M. An overview of the use of electrically conductive adhesives (ECAs) as a solder replacement[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2008, 22(8-9): 801-813.
- [7] Zhang W W, Liu J H, Zhang L B, et al. The synergistic effect of micron spherical and flaky silver-coated copper for conductive adhesives to achieve high electrical conductivity with low percolation threshold[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2022, 114(4): 102988.
- [8] Lopes P E, Moura D, Hilliou L, et al. Mixed carbon nanomaterials/epoxy resin for electrically conductive adhesives[J]. Nanotechnology Weekly, 2020, 4(3): 105.
- [9] Ji X K, Jin X C, Hou C, et al. Loading rate response on shear mechanical properties of conductive adhesive with different silver contents[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2020, 34(11): 1-12.
- [10] 张小敏, 赵国, 李起龙, 等. 超细银粉及导电复合材料制备与表征[J]. 高校化学工程学报, 2018, 32(2): 421-426.
- [11] 马红雷. 环保型耐高温集成电路封装用导电银胶的研究[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(9): 19-23.
- [12] 程原, 高保娇, 梁浩. 微米级镀银铜粉复合导电涂层的导电性研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2001(Z1): 184-190.
- [13] Nishikawa H, Mikami S, Miyake K, et al. Effects of silver coating covered with copper filler on electrical resistivity of electrically conductive adhesives[J]. Materials Transactions Jim, 2010, 51(10): 1785-1789.
- [14] Chee S S, Lee J H. Preparation and characterization of sub-20 nm Cu X @Ag 1 core-shell nanoparticles by changing concentration of silver precursor[J]. Materials Chemistry and Physics, 2017, 185(1): 176-182.
- [15] 张聚国, 付求涯. 镀银铜粉导电胶的研究[J]. 表面技术, 2007, 36(4): 28-30, 36.
- [16] 李磊, 苏华弟, 梅领亮. 导电粒子对导电胶导电性能的影响[J]. 印制电路信息, 2018, 26(4): 31-34.
- [17] 韩江凌, 刘文, 邵康宸, 等. 高导热EP/铜粉导电胶的研制[J]. 中国胶黏剂, 2014, 23(6): 25-28.
- [18] 马丽杰, 宋曰海. 树枝状镀银铜粉的制备及在导电橡胶中的应用[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(10): 6-8.
- [19] 黄立志, 杨文元, 刘佳娜, 等. 室温固化型双组分铜导电胶的研发[J]. 中国胶黏剂, 2021, 30(7): 49-52, 63.
- [20] 申丹, 苏晓磊, 闵文涛, 等. 柔性银包铜基导电路径的制备与性能[J]. 电子元件与材料, 2019, 38(7): 37-41.
- [21] 张强, 黄虹, 汪洋. 快干型无溶剂复合导电胶的研制[J]. 上海涂料, 2015, 53(1): 5-9.
- [22] 孙健. 各向同性导电胶导电机理及其体积电阻率计算的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- [23] 李桃安, 毛倩瑾, 郑付营, 等. 镀银铜粉电磁屏蔽水性涂料的制备及性能研究[J]. 化学工业与工程, 2011, 28(3): 9-13.