

导电胶的研究进展

晏子强¹, 王永生², 谭彩凤¹, 呼玉丹¹, 余媛¹, 高文静¹, 陈寅杰¹, 辛智青^{1*}

(1.北京印刷学院 北京市印刷电子工程技术研究中心, 北京 102600;

2.贵州省仁怀市申仁包装印务有限责任公司, 贵州 仁怀 564512)

摘要: **目的** 综述电子封装中用于代替锡铅焊料的导电胶的研究进展, 对导电胶未来研究方向进行展望, 为导电胶的应用提供参考。 **方法** 从导电胶的组成、导电机理、类型入手, 重点介绍导电胶应用时的关键性能要求与测试方法, 并总结近几年在提高导电性、稳定性及降低固化温度、成本等方面的研究进展。 **结果** 对导电胶中基体树脂进行改性并选择合适的导电填料(形状、组成), 可改善导电胶的固化条件, 并提高导电胶的导电性能、黏结性能、耐久性, 满足苛刻应用环境下对器件连接高可靠性的要求。 **结论** 相比传统铅锡焊料焊接的方式, 导电胶具有绿色环保、连接温度低、分辨率高等特点。因此导电胶适用于电子封装与智能包装领域。目前导电胶的研究方向主要为提高导电性、黏结强度以及黏结稳定性。但是在面对固化时间长、耐湿热性弱、成本较高等缺点时, 仍需不断优化组成, 以满足实际应用要求。

关键词: 导电胶; 基体树脂; 导电机理; 体积电阻率; 黏结性能

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3563(2024)05-0008-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.05.002

Research Progress in Conductive Adhesives

YAN Ziqiang¹, WANG Yongsheng², TAN Caifeng¹, HU Yudan¹, YU Yuan¹,
GAO Wenjing¹, CHEN Yinjie¹, XIN Zhiqing^{1*}

(1. Beijing Engineering Research Center of Printed Electronics, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China; 2. Shenren Packaging & Printing Co., Ltd., Guizhou Renhuai 564512, China)

ABSTRACT: The work aims to review the research progress of conductive adhesives in electronic packaging and prospect the future research direction of conductive adhesives and provide reference for the application of conductive adhesives. From the composition, conductive mechanism and types of conductive adhesives, the key performance requirements and test methods of conductive adhesives in application were emphatically introduced, and the research progress in improving conductivity and stability and reducing curing temperature and cost in recent years was summarized. The modification of the matrix resin in the conductive adhesives and selection of appropriate conductive fillers (shape and composition) could improve the curing conditions of the conductive adhesives, improve their conductivity, adhesion and durability, and meet the requirements for high reliability of device connection in harsh application environment. Compared with the traditional lead-tin solder welding method, conductive adhesives have the characteristics of environmental protection, low connection temperature and high resolution. Therefore, conductive

收稿日期: 2023-11-17

基金项目: 北京市教委科技一般项目(KM202110015007); 国家自然科学基金面上项目(62371051); 北京印刷学院科研平台建设-北京市印刷电子工程技术研究中心项目(20190223003); 北京市自然科学基金(KZ202110015019)

*通信作者

adhesives are suitable for electronic packaging and intelligent packaging. At present, the research direction of conductive adhesives is mainly to improve conductivity, bonding strength and bonding stability. However, in the face of the shortcomings of long curing time, weak resistance to damp heat and high cost, it is still necessary to continuously optimize the composition to meet the practical application requirements.

KEY WORDS: conductive adhesives; matrix resin; conductive mechanism; volume resistivity; adhesion

随着电子工业的发展, 电子元器件体积不断缩小、电子产品集成度不断提高, 对电子器件封装材料的内应力、黏结力、导热性、电性能都提出了更严格的要求^[1]。传统的 Pb/Sn 焊料因性能优异、成本低廉而受到广泛的应用, 但 Pb/Sn 焊料对环境与人体均有不可逆转的损害^[2]。无铅焊料虽然解决了环境污染问题, 但其熔点高, 无法用于不耐高温的基板或导线连接^[3], 在电子封装特别是智能包装的应用中带来一定局限性。导电胶是一种同时具有导电能力和黏结能力的胶黏剂, 已经广泛应用于电子封装领域中^[4]。导电胶作为焊料的替代品, 具有不含铅元素、处理温度低、分辨率高和适应性广等优点, 在电子行业特别是智能包装中被广泛使用。目前, 导电胶仍有较大改进空间, 如降低温湿度对黏结可靠性的影响、增强导电性能、降低制作成本等^[5]。本文将介绍导电胶的组成、导电机理与导电胶的类型, 分析导电胶应用时的关键性能指标与测试方法, 并总结近几年在提高导电性、稳定性及降低固化温度、成本等方面的国内外研究进展。

1 导电胶的组成与导电机理

目前市面上绝大部分的导电胶的组成为导电填料、基体树脂以及改善性能的助剂。其中, 导电填料主要负责提供导电性能, 基体树脂主要负责提供黏结性能, 而助剂则负责调节导电胶的黏度、固化条件以及固化后的效果。导电胶导电机理建立在导电填料之间的相互作用之上, 因此在制作导电胶前需要了解导电胶的组成与导电机理。

1.1 导电胶的组成

导电胶在储存条件下具有一定流动性, 使用时可通过加热或其他方式发生固化, 固化后形成一定强度的导电连接^[6]。导电胶的主要成分包括导电填料和基体树脂。为了满足实际操作和连接要求, 还需要添加稀释剂、固化剂、增塑剂等助剂。导电胶的组成、功能及特点如表 1 所示。

表 1 导电胶的组成与功能
Tab.1 Composition and function of conductive adhesives

组成部分	功能	分类	特点	参考文献
导电填料	提供导电、导热性能	银系填料	优点: 导电性、导热性好 缺点: 易出现银迁移现象	[7]
		铜系填料	优点: 成本低 缺点: 易氧化	[8]
		碳系填料	优点: 价格低 缺点: 难分散, 固化后导电性较差	[9]
		复合填料	多种导电填料混合使用, 可增强导电胶的性能	
基体树脂	提供黏附性能, 固化后收缩使导电粒子形成导电通路	环氧树脂	力学性能好、填料相容性好	[10]
		聚氨酯	高强度、高韧性	[11]
		聚酰亚胺树脂	与金属黏结性能优异、耐高温	[12]
固化剂	调节导电胶的固化工艺	碱性固化剂 酸性固化剂		
增塑剂	提高抗冲击能力			
稀释剂	降低导电胶黏度, 过量添加会使性能降低	活性稀释剂	参与固化过程, 固化后成为体系一部分	[13]
		非活性稀释剂	不参与固化, 仅调节导电胶的黏度	

1.2 导电胶的导电机理

导电胶的导电机理可由渗流理论、隧道效应理论、场致发射理论解释^[14-15], 其中主要为渗流理论。渗流理论从宏观层面解释了导电胶的导电原理: 树脂固化过程中体积收缩, 内部的压力使导电填料移动并相互接触形成三维导电通路。这时导电胶的电阻逐步减小, 在固化完成后达到稳定状态^[16]。渗流理论中将发生导电性突变时导电组分的体积分数称为渗流阈值 U_c ^[17]。

导电胶的导电填料主要可分为银系、铜系、碳系以及复合导电填料, 其中银系与复合导电填料最为常用。环氧树脂因其优异的黏结性能而在导电胶中应用广泛。在导电胶的导电机理中主要为渗流理论, 可根据渗流理论预估出导电胶的渗流阈值, 通过减少导电填料的添加能够有效降低导电胶的成本。

2 导电胶的分类

导电胶可根据树脂基体性质、导电方向、导电填料和固化工艺进行分类。在实际应用中, 需要对比性能要求对导电胶进行选择。因此理解导电胶的分类有助于选择出最适合使用场景的导电胶。

2.1 按照树脂基体性质分类

根据树脂基体的热性质, 导电胶分为热固性与热塑性导电胶。其中热固性导电胶是在固化过程中树脂单体或预聚体聚合交联形成三维网状结构, 因而具有较高的耐高温性和稳定性^[18]。热塑性导电胶基体树脂分子链长且支链少, 难以形成稳定的网状结构, 因此

其黏结强度较低, 固定导电填料困难, 导电胶的接触电阻波动较大。但热塑性导电胶具有固化温度低的优点, 在玻璃化转变温度前后呈现不同状态, 黏结后可拆卸反复使用^[19]。

2.2 按照导电方向分类

根据导电方向不同, 导电胶分为各向同性导电胶和各向异性导电胶, 如图 1 所示。各向同性导电胶是在任意方向上均具有导电性, 而各向异性导电胶在 xy 方向上绝缘, 在 z 方向上导电。

各向同性导电胶中导电填料的尺寸大且填充量高, 填料尺寸为 $5\sim 10\ \mu\text{m}$, 体积分数为 $50\%\sim 80\%$ 。各向同性导电胶常用于电子元器件连接、电子封装等需要导电胶提供黏结与各向导电性能的场景。各向异性导电胶导电填料尺寸小且填充量低, 填料尺寸为 $3\sim 5\ \mu\text{m}$, 体积分数为 $5\%\sim 20\%$ ^[18]。导电填料横向之间被聚合物隔开, 从而无法在横向导通, 核心是导电组分的结构设计。各向异性导电胶被广泛用于智能包装中 RFID 标签中芯片的封装^[20]。

2.3 按照导电填料分类

根据导电填料不同, 导电胶分为银系、铜系、碳系以及复合导电胶^[21-22], 对应的特点在表 1 中已述。电子领域中一般采用导电银胶, 如微电子封装、印刷电路板、导电路径黏接等。进口的导电银胶如美国的 Uninwell、Breakover-quick、Ablistick、3M 公司几乎占领了全部的 IC 和 LED 领域, Uninwell、Breakover-quick、日本的 Three-Bond 公司则控制了整个石英晶体谐振器方面导电银胶的应用。国内的导电银胶主要用在一些中、低档的产品上。

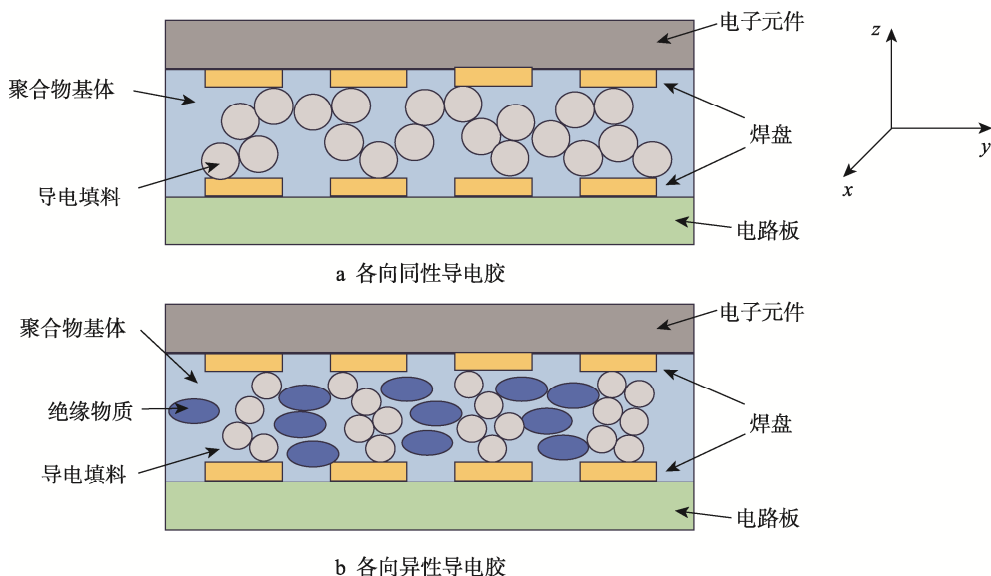


图 1 各向同性导电胶和各向异性导电胶连接器件
Fig.1 Schematic diagram of devices connected by isotropic conductive adhesives and anisotropic conductive adhesives

2.4 按照固化工艺分类

根据导电胶中树脂类型, 可选择热或紫外光实现导电胶的固化。根据固化温度的高低, 热固化分为室温固化、中温固化(< 100 °C)和高温固化(100~200 °C)。室温固化是指导电胶在 25 °C 下进行固化, 无需加热操作方便。中温与高温固化导电胶在固化过程中需要加热, 相应固化时间缩短, 在此过程中固化温度对导电胶性能的影响最大。固化温度的适当升高会导致导电胶的收缩率增加, 使银粉之间更加紧密, 从而提高导电胶的黏结性能和导电性能^[23]。固化温度过高会使导电胶原本致密的固化状态变为疏松的孔结构, 固化温度过低会使导电胶中基体树脂交联不完全, 两者都会降低封装后电路的可靠性^[24]。因此需要根据实际需求调整导电胶的固化温度。

光固化工艺(UV)是通过一定波长的紫外光照射, 使液态树脂快速交联、聚合成固态的一种加工工艺。在这个过程中, 树脂小分子经历链式反应, 其分子量逐渐增大并形成交联网络结构, 最终固化为固态干膜^[25]。光固化工艺加工速度快、能量利用率高、成型精度高^[26], 但固化设备较为昂贵, 并且对导电胶树脂基体有一定限制。

导电胶的种类多样, 因此在应用中导电胶的选择也较为灵活。例如在永久性黏结或高温场景使用时, 选择热固性导电胶; 在需要黏接后拆卸时, 选择热塑性导电胶; 在需要导电胶仅在焊盘黏结处提供导电能力时, 选择各向异性导电胶; 在仅电子元器件连接时, 选择各向同性导电胶; 在当黏结器件对热敏感时, 使用 UV 光固化导电胶或低温固化导电胶; 在对热不敏感时, 使用中温或高温固化导电胶。

3 导电胶的性能与测试评价方法

在施工过程中需要重点关注导电胶的黏度与固化度。在固化后导电胶的性能直接影响电子器件的性

能, 包括导电性能、黏结性能、耐老化性等。导电胶需要满足的性能以及测试性能的方法是导电胶研究与开发的重点。

3.1 黏度

导电胶的黏度是其内部对流动所表现的阻力。黏度主要影响导电胶在涂抹过程中的难易程度与最终成膜的质量效果, 因此在制备导电胶前, 需结合施工工艺调整导电胶的黏度。通常认为导电胶在满足导电性能与黏结性能指标时, 较低黏度的导电胶拥有更好的工艺性能^[27]。黏度过高的导电胶会导致涂层内出现裂纹与气泡, 甚至难以均匀地附着在被涂物表面上。黏度较低的导电胶具有良好的流动性, 在混合、注射、涂覆过程中裂纹与气泡的产生明显减小, 并能够快速地在表面上流动与涂覆。

导电胶的黏度测量方法是使用流变仪测量导电胶在一定的温度与不同转速下的黏度。在主体树脂选定的前提下, 可控制导电胶中填料的质量分数、溶剂的含量、填料的尺寸与形貌、稀释剂的添加量对黏度进行控制, 如表 2 所示。

3.2 固化度

固化度是导电胶在固化过程中的完成程度。固化度影响导电胶的导电性能、机械连接性能、化学稳定性与界面接触性。以导电银胶为例, 大部分导电胶固化前不导电, 随着固化的进行, 树脂收缩带动银颗粒相互接触, 同时银片表面的脂肪酸层脱落, 最终使导电胶的电阻率下降^[29]。导电胶的固化度由固化温度与固化时间决定, 其中固化温度对导电胶的导电性能影响最大。温度升高, 固化反应速度加快, 凝胶时间变短, 固化完成后导电胶的体积电阻率明显下降, 而延长固化时间对导电胶的导电性能提升较小^[30-31]。

导电胶的固化度常用差示扫描量热法(DSC)测量数值, 并通过式(1)计算确定。

表 2 导电胶黏度的影响因素
Tab.2 Factors affecting the viscosity of conductive adhesives

导电胶黏度的影响因素	对导电胶的影响	原因
填料质量分数	填料质量分数越大, 黏度越大; 黏度在渗流阈值处突变	根据渗流理论, 当填充量增大到一定程度时, 导电胶黏度会发生突变
溶剂含量	溶剂体积分数越高, 黏度越小	溶剂添加量越高, 导电填料的相对添加量越小
填料形貌	树枝状和片状填料的导电胶黏度大于球状和块状填料的导电胶黏度 ^[27-28]	形貌影响填料的比表面积, 使导电胶发生相对运动时的内部阻力增大, 进而导致黏度变大
填料尺寸	相同形貌的填料, 填料尺寸越大, 黏度越大	填料尺寸越大, 填料相对移动越困难, 导电胶黏度越大
稀释剂添加量	稀释剂添加量越高, 黏度越小	稀释剂添加量越高, 导电填料的相对添加量越小

$$\alpha = \frac{\int_0^t (dH/dt) dt}{H_u} \quad (1)$$

式中: α 为固化度; t 为反应时间; H 为单位质量树脂在 t 时刻的放热量; H_u 为单位质量树脂固化完全时的总放热量; dH/dt 为热流速率^[32]。

3.3 导电胶的导电性能

导电性能是导电胶最主要的性能。常用体积电阻率的大小来衡量导电胶的导电性能。使用四探针测试仪测量涂抹干燥后的导电胶膜的方块电阻,再用SEM或台阶仪测量出导电胶膜的厚度,根据式(2)计算出导电胶膜的体积电阻率。

$$\rho = R_s \cdot d \quad (2)$$

式中: ρ 为电阻率; R_s 为方块电阻; d 为厚度。

3.4 导电胶的黏结性能

黏结性能是导电胶的另一关键参数。剪切强度是评估导电胶黏结性能的重要指标。使用拉力试验机测定导电胶对刚性材料的拉伸剪切强度,如图2所示。其原理是对平行于黏结面的试样主轴方向上施加拉伸力,对材料黏结处的剪切应力进行测量,最终通过破坏载荷除以剪切区域的面积得到导电胶的拉伸剪切强度。

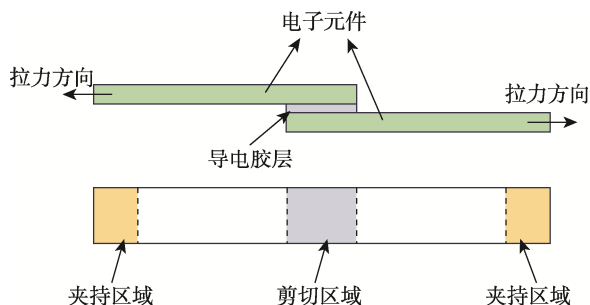


图2 导电胶剪切强度测试

Fig.2 Shear strength test for conductive adhesives

3.5 导电胶的耐老化性

在高温和高湿环境下,导电胶的导电性能和黏结性能会下降。因此,导电胶的耐老化性对其稳定工作非常重要,包括耐高温性、耐湿热性。

3.5.1 耐高温性

当导电胶处于高温环境时,基体树脂的链段将发生断开,影响导电胶的导电性能与黏结性能。耐高温性的测试方法为通过热重分析测定导电胶的最初分解温度与热质量损失率。当最初分解温度高、热质量损失率低时,说明导电胶具有良好的耐热性能,对热老化反应不敏感^[33]。

3.5.2 耐湿热性

在导电胶固化过程中,由于小分子助剂挥发导致

膜内部形成了小的气孔,空气中的湿气会渗透进入气孔中。以导电胶中常见的环氧树脂为例,这种吸水性会降低树脂体系的玻璃化转变温度、增强内部膨胀应力,影响内部导电通路,最终使得导电胶的导电性能、黏结性能以及热稳定性下降^[34]。树脂在湿热环境下更易吸收水分,温度升高加快导电胶的吸水速度。因此评价导电胶耐湿热性常用双85测试(温度为85℃、相对湿度为85%),即将导电胶放置在双85环境下至少1000h后测试导电胶的导电性和黏结性。若经双85测试后性能改变不明显,表示导电胶耐湿热^[35]。

导电胶的基本性能要求为导电性能与黏结性能,此外还需根据工作环境要求测试导电胶的耐高温性与耐湿热性。在施工中导电胶的黏度与固化度需要重点关注。因此在实际的导电胶研究中需要将以上几点综合考虑,以制备最适用于使用场景的导电胶。

4 国内外研究进展

导电胶因具备环境友好、低温加工的特点而受到国内外学者的广泛关注。国外导电胶的研究起步较早,发展较快。目前国内外导电胶的研究方向主要集中在提高导电性、提高稳定性、降低成本与固化温度以及为导电胶赋予可拉伸性能5个方面。

4.1 复合导电填料提高导电性

在提高导电胶的导电性能方面,常采用加入辅助导电填料的方法。辅助导电填料可细分为金属类、碳类以及混合类。

在金属辅助导电填料的选择中,纳米银与银包铜颗粒较为常用。原因是两者都具有相比片状银粉较小的尺寸,能够填补片状银粉之间的空隙。但不同的是纳米银在导电胶固化过程中会表现出烧结行为,能够进一步提高导电胶的导电性能^[36]。韩延康^[37]通过在环氧树脂、片状银粉、双氰胺固化剂制作的环氧导电银胶中添加纳米银颗粒与碘化银,导电胶的体积电阻率从 $1.02 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 降低至 $7.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。Zhang等^[38]使用银包铜纳米粒子作为辅助导电填料填充在片状银粉中的间隙,使用环氧树脂作为基体树脂,得到了体积电阻率为 $2 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 、抗拉强度为16 MPa的环氧导电胶。由于银包铜纳米粒子的填充,体积电阻率远低于未添加银包铜纳米粒子的导电银胶的体积电阻率 ($1.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$)。

在导电胶中加入碳系材料,例如石墨烯、碳纳米管等,可以显著降低导电胶的接触电阻,提高导电胶的导电性能。Guo等^[39]以 V_2CT_x 、 AgNO_3 、rGO、MWCNTs等材料为原料制备了 $\text{V}_2\text{CT}_x/\text{Ag}/\text{GO}/\text{MWCNTs}$ 。随后将 $\text{V}_2\text{CT}_x/\text{Ag}/\text{GO}/\text{MWCNTs}$ 作为辅助导电填料填充到环氧基的银包铜导电胶中,提高了导电胶的导电性能。当 $\text{V}_2\text{CT}_x/\text{Ag}/\text{GO}/\text{MWCNTs}$ 填料质量分数为0.1%时,导电胶的体积电阻率达到 $4.4 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ 。刘佳娜等^[40]使用环氧树脂和超支化环氧树脂作为基

体树脂, 以树枝状和球状铜粉作为主要导电填料, 辅

以石墨烯作为辅助导电填料, 以低相对分子质量改性聚酰胺作为固化剂, 研制出了成本较低的石墨烯-铜导电胶。导电胶的体积电阻率为 $1.88 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

混合辅助导电填料的研究也是目前导电填料研究的热点问题。刘银花^[41]用巯基乙胺修饰的纳米银线与氧化石墨烯混合, 用水合肼还原氧化石墨烯, 制备得到纳米银线/石墨烯, 作为辅助导电填料添加到片状银粉、环氧树脂中, 获得体积电阻率为 $9.31 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 、剪切强度为 14.3 MPa 的环氧导电胶。Casa 等^[42]使用硝酸银、葡萄糖、水反应生成纳米银, 随后通过聚多巴胺黏附在石墨烯上得到了石墨烯/纳米银复合材料, 作为辅助导电组分加入片状银粉、环氧树脂中, 制得的导电胶电导率为 $4 \times 10^4 \text{ S/cm}$ 。

4.2 优选黏结体系提高稳定性

聚氨酯较环氧树脂的耐湿热与耐机械变形性能更好, 因此常用聚氨酯作为基体树脂来提高导电胶的稳定性。Ge 等^[43]使用聚噻吩纳米颗粒、片状银粉与聚氨酯制得聚噻吩导电胶, 导电胶体积电阻率为 $3.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, 在高度机械变形与湿热环境存储后也保持稳定。他们将导电胶膜以 6 mm 半径弯曲超过 7 500 个循环或在 1 000 kPa 下压制后电阻变化均小于 5%, 并且在 80 °C 和相对湿度为 60% 的条件下储存 2 周导电胶的电导率未受影响。Luo 等^[44]使用琥珀酸改性的片状银粉作为导电填料, 热塑性的聚氨酯作为基体, 并加入碳纳米管桥接相邻的片状银粉。使得导电胶的电、热、力学性能得到提升。导电胶的电导率为 $3.7 \times 10^5 \text{ S/m}$ 、热阻为 $131 (\text{mm}^2 \cdot \text{K}) / \text{W}$, 低热阻使得导电胶的散热性能更好, 最大抗拉强度为 13.5 MPa。Cao 等^[45]通过将水分散聚苯胺纳米材料和片状银粉与水性聚氨酯结合得到了低银含量、高稳定性的导电胶, 电导率为 $4.8 \times 10^4 \text{ S/cm}$, 双 85 测试 20 d 后导电胶性能未发生变化。将导电胶制成导电胶膜, 经多次弯折、挤压、拉伸后薄膜的电阻保持不变。

氰酸酯因具备在高温下不易熔融、变形的特点, 因此常用于耐高温导电胶的制作。孙怡坤等^[46]以耐高温氰酸酯树脂为基体, 片状银粉为导电填料制备了耐高温的氰酸酯导电胶。导电胶的体积电阻率为 $0.27 \Omega \cdot \text{cm}$, 在 330 °C 下平均芯片剪切强度为 18.4 MPa。导电胶具有出色的耐高温性, 在 300 °C 下的质量损失率仅有 0.06%, 在 400 °C 下质量损失率小于 0.3%。

对环氧树脂进行改性处理能够增强树脂的力学性能、耐热性以及耐化学性。赵濛等^[47]以丙烯酸酯改性环氧树脂为主体, 片状银粉为导电填料制备了一种各向同性导电胶膜。导电胶的体积电阻率为 $2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 剪切强度为 18.7 MPa。冷热交替、湿热变更、长时间湿热老化、盐雾老化对导电胶体积电阻率与剪切强度影响较小。

4.3 其他方面

1) 降低导电胶成本。通常用铜粉代替银粉来降

低导电胶成本。Chen 等^[35]使用有机酸对铜导电填料进行抗氧化处理, 并加入环氧树脂制作了各向同性导电胶。导电胶的体积电阻率为 $4.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, 经过 500 h 双 85 湿热老化试验后依旧保持高电导率与抗剪切强度。

此外, 研究人员通过在聚合物微球表面包覆银, 制备特定形状的银粉如树枝状、花瓣状来降低胶中的银含量, 从而降低导电胶成本。例如, Pettersen 等^[48]使用纳米银包裹的聚合物球与环氧树脂制备了超低银含量 (银体积分数为 1.0%) 的各向同性导电胶。在 150 °C 加热固化后, 导电胶的体积电阻率为 $1.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。由于与传统的片状银粉相比缺少了有机润滑剂层, 导电颗粒接触更好, 所以导电胶在低银含量的情况下依旧能保持一定的导电性。Ji 等^[49]以抗坏血酸与硝酸银为原料, 使用液相氧化还原的方法制备了微米尺度的花瓣状银粉, 之后将其加入到环氧树脂中得到了导电银胶。花瓣形状的银粉有利于导电胶达到低的渗流阈值 ($< 20\%$), 使得导电胶能够在较低导电填料含量下达到较高的导电性能。当银粉质量分数为 30% 时, 制作的导电胶电导率为 $9.89 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

2) 降低导电胶固化温度。在降低固化温度方面, 常用加入固化剂的方法。Yan 等^[50]使用酚醛环氧树脂、乙二胺固化剂制作了低温固化导电银胶, 在 90 °C 下 30 min 即可完全固化。其体积电阻率为 $2.37 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 黏结强度为 5.13 MPa。杨晓杨等^[51]使用环氧树脂与片状银粉为原料制备了导电胶组分 A, 并与自制固化剂组分 B 配合制备出无溶剂、室温 24 h 固化的双组分导电胶。室温电阻率低至 $1.60 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 剪切强度高达 11.05 MPa。黄立志等^[52]使用环氧树脂为基体树脂, 树枝状铜粉为导电填料, 改性聚酰胺为固化剂制备了室温固化型导电胶。该导电胶在 25 °C 的室温即可固化。导电胶体积电阻率为 $5.61 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 拉拔附着力为 15.3 MPa, 经过 1 000 h 的双 85 测试后, 导电胶的体积电阻率和拉拔附着力的变化率均小于 10%。

3) 赋予导电胶可拉伸性能。在可穿戴设备、柔性传感器的导电连接中, 需要导电胶具备一定的拉伸性能与自修复性能, 以保证在多次拉伸后导电胶依旧保持稳定的导电性与黏结强度。在此方面常用更换具有弹性的聚合物代替原来的树脂基体的方法。Ko 等^[53]将含有银颗粒的多壁碳纳米管作为导电填料, 使用硅胶作为基体制作了可拉伸性导电胶。导电胶的最大电导率为 $6.45 \times 10^3 \text{ S/cm}$, 在 50% 的应变下拉伸 3 000 次, 导电性几乎无变化, 并对可拉伸基材具有强附着力。经过多次分离-附着和机洗后导电胶性能也保持稳定。Tang 等^[54]通过将纤维素纳米晶体、没食子酸和聚乙烯吡咯烷酮 3 种物质混合作为树脂基体, 制备了一种具有自修复性、可重复使用性的导电胶, 能够点亮 LED 灯。基于三者之间形成的氢键作用, 赋予了导电胶一定的自修复能力。

表 3 总结了近年来国内外导电胶的研究进展。

表 3 国内外导电胶的研究进展
Tab.3 Research progress of conductive adhesives in China and abroad

导电胶名称	主要原料	体积电阻率/ 电导率	特点	参考 文献
高导电银包铜 环氧导电胶	V ₂ CT _x 、AgNO ₃ 、rGO、MWCNTs、银 包铜颗粒、环氧树脂	4.4×10 ⁻⁶ Ω·m	V ₂ CT _x 二维材料作为导电颗粒间的 桥梁来提高导电胶的导电性	[39]
石墨烯纳米银 环氧导电胶	石墨烯、硝酸银、葡萄糖、维生素 C、 环氧树脂	4×10 ⁴ S/cm	高导热性、导电性，反应绿色	[42]
聚噻吩-银导 电胶	聚噻吩纳米颗粒、片状银粉、聚氨酯	3.1×10 ⁻⁵ Ω·cm	高导电性、高稳定性	[43]
耐 400 °C 氰酸 酯导电胶	耐高温氰酸酯、片状银粉	0.27 Ω·cm	耐热性优良	[46]
高耐久环氧导 电胶	丙烯酸酯改性环氧树脂、片状银粉	2.2×10 ⁻⁴ Ω·cm	对冷热交替、湿热变更、湿热老化、 热、盐雾环境有良好的耐受性	[47]
花瓣状银粉导 电胶	硝酸银、抗坏血酸、环氧树脂	9.89×10 ⁻⁴ Ω·cm	低银含量	[49]
低温固化纳米 银导电胶	片状银粉、球形银粉、环氧树脂	2.37×10 ⁻⁴ Ω·cm	固化温度低、固化时间短	[50]
可拉伸导电胶	含有银颗粒的多壁碳纳米管、硅胶	6.45×10 ³ S/cm	可拉伸、多次拉伸导电性能几乎 无变化，对基材有强附着力	[53]

在导电胶的性能提升研究中，主要集中在研究导电填料和基体树脂 2 个方向。导电填料的研究可分为 2 个方面，分别是通过使用复合填料提升导电性以及减少导电填料质量分数以降低导电胶成本。基体树脂的研究可分为 3 个方面，分别是使用不同种类树脂加强导电胶稳定性、使用弹性材料作为基体赋予导电胶可拉伸能力和优选配套固化剂降低导电胶固化温度。

5 结语

尽管导电胶具有绿色环保、操作效率高和黏结条件温和等优点。但是目前导电胶还存在成本较高、稳定性和耐久性较低的问题，这些问题限制了导电胶在特定领域的应用。因此，未来导电胶的研究主要集中在以下 2 个方面：

- 1) 导电填料。导电胶的成本与性能取决于导电填料的种类和含量。目前主要使用银作为导电填料，但银价格高、易迁移。因此以后的研究重点将是制备复合导电填料的导电胶，在保证导电胶的电性能和力学性能的同时降低成本。
- 2) 黏结体系。优选黏结体系可以显著提高导电胶的稳定性与耐久性。目前主要的黏结体系以环氧树脂为主体。但环氧树脂是一种脆性材料，形变能力有限，形变后易产生裂纹造成脆性破坏使银片从树脂基体上剥离，导致电学与力学性能失效。因此对现有树脂复合与改性，探寻新的基体树脂与配套助剂及探索除环氧树脂外的新黏结体系是未来导电胶研究的重点。

参考文献：

[1] 王娟娟, 余英丰, 景华, 等. 微电子封装材料及其可靠性研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2023, 32(2): 25-41.
WANG J J, YU Y F, JING H, et al. Research Progress in Microelectronic Packaging Materials and Their Reliability[J]. China Adhesives, 2023, 32(2): 25-41.

[2] 陶光泽. 土壤重金属污染现状及生态修复路径分析[J]. 皮革制作与环保科技, 2023, 4(13): 169-171.
TAO G Z. Present Situation Analysis of Soil Heavy Metal Pollution and Ecological Restoration Path[J]. Leather Manufacture and Environmental Technology, 2023, 4(13): 169-171.

[3] WANG X Q, GAN W P, XIANG F, et al. Effect of Curing Agent and Curing Substrate on Low Temperature Curable Silver Conductive Adhesive[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30(3): 2829-2836.

[4] JAGT J C, BERIS P J M, LIJTEN G F C M. Electrically Conductive Adhesives: A Prospective Alternative for SMD Soldering?[J]. IEEE Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology Part B, 1995, 18(2): 292-298.

[5] 王腾, 朱仁贤, 周长健. 再流焊高温对导电胶粘接工艺可靠性影响研究[J]. 电子质量, 2022(3): 37-42.
WANG T, ZHU R X, ZHOU C J. Study on the Effect of Reflow Welding High Temperature on the Reliability of

- Conductive Adhesive Bonding Process[J]. *Electronics Quality*, 2022(3): 37-42.
- [6] 倪晓军, 梁彤翔. 导电胶的研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2002, 21(1): 1-3.
- NI X J, LIANG T X. Progress in Research on Electrically Conductive Adhesives[J]. *Electronic Components and Materials*, 2002, 21(1): 1-3.
- [7] 莫福广, 莫柳钰, 梁军, 等. 贴片电阻银离子迁移失效分析及工艺优化[J]. *装备制造技术*, 2021(5): 270-273.
- MO F G, MO L Y, LIANG J, et al. Analysis and Process Optimization of Silver Ion Migration Failure of SMT Resistor[J]. *Equipment Manufacturing Technology*, 2021(5): 270-273.
- [8] 张轶, 游立, 李玉龙, 等. 铜系电子导电浆料用超细铜粉的研制[J]. *船电技术*, 2023, 43(4): 22-25.
- ZHANG Y, YOU L, LI Y L, et al. Preparation of Ultra-Fine Copper Powders for Copper-Based Electrical Conductive Paste[J]. *Marine Electric & Electronic Engineering*, 2023, 43(4): 22-25.
- [9] 赵濠. 环氧树脂基各向同性导电胶膜的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江省科学院石油化学研究院, 2021: 7-8.
- ZHAO M. Preparation and Properties of Epoxy Resin-based Isotropic Conductive Adhesive Films[D]. Harbin: Petrochemical Research Institute of Heilongjiang Academy of Sciences, 2021: 7-8.
- [10] SINGH A K, PANDA B P, MOHANTY S, et al. Recent Developments on Epoxy Based Thermally Conductive Adhesives (TCA): A Review[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2017, 57(9): 903-934.
- [11] 马红茹. 纳米银/石墨烯基柔性导电胶的制备及电学性能研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2018: 23-35.
- MA H R. Preparation and Electrical Properties of Nano-Silver/Graphene-Based Flexible Conductive Adhesive[D]. Shihezi: Shihezi University, 2018: 23-35.
- [12] 黄裕娥, 陈琳, 李连地, 等. 聚酰亚胺基各向同性导电胶的合成研究[J]. *中国胶粘剂*, 2021, 30(1): 48-52.
- HUANG Y E, CHEN L, LI L D, et al. Study on Synthesis of Polyimide-Based Isotropic Conductive Adhesive[J]. *China Adhesives*, 2021, 30(1): 48-52.
- [13] ZHOU X L, WANG L K, LIAO Q W, et al. Effect of Diluent on Ultra-Low Temperature Curable Conductive Silver Adhesive[J]. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 2018, 317(1): 012017.
- [14] MEDALIA A I. Electrical Conduction in Carbon Black Composites[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1986, 59(3): 432-454.
- [15] VAN BEEK L K H, VAN PUL B I C F. Internal Field Emission in Carbon Black-loaded Natural Rubber Vulcanizates[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1962, 6(24): 651-655.
- [16] 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 Y, YU Y Z. Formation of Conductive Network upon Curing of Isotropically Conductive Adhesives[J]. *Adhesion in China*, 2004, 25(6): 1-3.
- [17] RUCHI A, SMITA M, KUMAR N S. A Review on Epoxy-based Electrically Conductive Adhesives[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2020, 40(99): 440-452.
- [18] 彭戴, 游立, 朱文晰, 等. 导电胶综合性能影响因素研究[J]. *船电技术*, 2021, 41(4): 22-26.
- PENG D, YOU L, ZHU W X, et al. Summary of Factors Affecting Comprehensive Performances of Electrically Conductive Adhesive[J]. *Marine Electric & Electronic Engineering*, 2021, 41(4): 22-26.
- [19] 易荣军, 王洪, 宋燕汝, 等. 高性能环氧树脂各向同性导电胶膜研究进展[J]. *塑料工业*, 2023, 51(1): 6-11.
- YI R J, WANG H, SONG Y R, et al. Research Progress of High Performance Epoxy Isotropic Conductive Adhesive Film[J]. *China Plastics Industry*, 2023, 51(1): 6-11.
- [20] 李晓敏, 赵秀萍. RFID 电子标签 Inlay 封装工艺参数优化试验[J]. *包装工程*, 2014, 35(13): 81-84.
- LI X M, ZHAO X P. Optimization Tests of the RFID Tag Inlay Packaging Process Parameters[J]. *Packaging Engineering*, 2014, 35(13): 81-84.
- [21] ZHANG W W, ZHANG Z, LIU H, et al. Effects of Low Melting Point SnBi58 Alloy on the Properties of Isotropic Conductive Adhesives[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2023, 125(4): 103419.
- [22] ZHANG X M. Preparation of Silver Nanopowders and Its Application in Low Temperature Electrically Conductive Adhesive[J]. *Microelectronics Reliability*, 2023, 59(142): 1-5.
- [23] 马瑞, 赵莹, 王军, 等. 高导电率导电胶的制备和性能研究[J]. *粘接*, 2018, 39(2): 45-48.
- MA R, ZHAO Y, WANG J, et al. Study on Preparation and Properties of Adhesive with High Electrical Conductivity[J]. *Adhesion*, 2018, 39(2): 45-48.
- [24] 朱召贤, 周悦, 王涛, 等. 固化温度对导电胶可靠性的影响研究[J]. *电子产品可靠性与环境试验*, 2022, 40(3): 42-47.
- ZHU Z X, ZHOU Y, WANG T, et al. Effect of Curing Temperature on Reliability of Conductive Adhesive[J]. *Electronic Product Reliability and Environmental Test-*

- ing, 2022, 40(3): 42-47.
- [25] LIM W B, BAE J H, SEO M J, et al. A Novel UV-Curable Acryl-Polyurethane for Flexural 3D Printing Architectures[J]. Additive Manufacturing, 2022, 8(51): 35-51.
- [26] 周政, 国亚新, 张建成, 等. 光固化树脂的合成与 3D 打印成型综合实验[J]. 实验室科学, 2022, 25(6): 15-20.
- ZHOU Z, GUO Y X, ZHANG J C, et al. Comprehensive Experiment of Synthesis of Photocurable Resins and 3D-Printing Molding[J]. Laboratory Science, 2022, 25(6): 15-20.
- [27] 刘昊, 崔志远, 李进, 等. 银粉填料的尺寸与形貌对导电胶性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2021, 40(12): 1176-1183.
- LIU H, CUI Z Y, LI J, et al. Effect of Silver Filler Size and Morphology on Performance of Electrically Conductive Adhesives[J]. Electronic Components and Materials, 2021, 40(12): 1176-1183.
- [28] 杜泽凡, 潘明熙, 黄惠, 等. 树枝状银粉及表面处理对导电银胶的性能影响[J]. 功能材料, 2023, 54(5): 5210-5216.
- DU Z F, PAN M X, HUANG H, et al. Effect of Dendritic Silver Powder and Surface Treatment on the Properties of Conductive Silver Adhesives[J]. Journal of Functional Materials, 2023, 54(5): 5210-5216.
- [29] FUKUMOTO S, MAKIMOTO K, OHTA K, et al. Change in Electrical Conductivity of Electrically Conductive Adhesives during Curing Process[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(24): 11189-11201.
- [30] 李洪剑, 井立鹏, 赵李阳, 等. 固化参数对导电胶导电性能的影响[C]// 中国航天电子技术研究院科学技术委员会 2020 年学术年会. 北京: [出版者不详], 2020: 149-155.
- LI H J, JING L P, ZHAO L Y, et al. Effect of Curing Parameters on Conductive Conductivity[C]// Proceedings of the 2020 Academic Annual Conference of the Science and Technology Committee of the China Academy of Aerospace Electronics Technology. Beijing: [s.n.], 2020: 149-155.
- [31] 何柳东, 王丽雪, 张岩岗, 等. 固化条件对环氧胶性能影响研究[J]. 中国胶粘剂, 2022, 31(3): 44-47.
- HE L D, WANG L X, ZHANG Y G, et al. Study on Effects of Curing Condition on Epoxy Adhesive Properties[J]. China Adhesives, 2022, 31(3): 44-47.
- [32] 侯耀伟, 杜勿默, 王喆. 导电胶固化状态对器件内部水汽含量的影响[J]. 电子质量, 2023(5): 90-94.
- HOU Y W, DU W M, WANG Z. Influence of Curing State of Conductive Adhesive on Moisture Content in Device[J]. Electronics Quality, 2023(5): 90-94.
- [33] SAHEBI H Z, POURABDOLI M, LASHGARI V A, et al. Effect of Time, Temperature and Composition on the Performance of Conductive Adhesives Made of Silver-Coated Copper Powder[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2022, 114: 105-121.
- [34] 王玲. LED 封装用高性能导电胶的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014: 77-78.
- WANG L. Preparation and Properties of High Performance Conductive Adhesive for LED Packaging[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014: 77-78.
- [35] CHEN W J, DENG D Y, CHENG Y R, et al. Highly Conductive and Reliable Copper-Filled Isotropically Conductive Adhesives Using Organic Acids for Oxidation Prevention[J]. Journal of Electronic Materials, 2015, 44(7): 2479-2487.
- [36] KOTTHAUS S, GUNTHER B, HAUG R, et al. Study of Isotropically Conductive Bondings Filled with Aggregates of Nano-Sited Ag-Particles[J]. IEEE Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology Part A, 1997, 20(1): 15-20.
- [37] 韩延康. 高性能导电银胶的制备与研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2017: 35-45.
- HAN Y K. Preparation and Research of High Performance Conductive Silver Adhesive[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2017: 35-45.
- [38] ZHANG J G, LIANG M H, HU Q, et al. Cu@Ag Nanoparticles Doped Micron-Sized Ag Plates for Conductive Adhesive with Enhanced Conductivity[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2020, 102(6): 102657.
- [39] GUO Z J, LU W B, ZHANG Y, et al. MXene Fillers and Silver Flakes Filled Epoxy Resin for New Hybrid Conductive Adhesives[J]. Ceramics International, 2022, 49(12): 98-109.
- [40] 刘佳娜, 王鹏飞, 刘威, 等. 低成本铜-石墨烯复合导电胶的性能研究[J]. 涂料工业, 2022, 52(8): 50-55.
- LIU J N, WANG P F, LIU W, et al. Study on the Properties of Low-Cost Copper-Graphene Composite Conductive Adhesive[J]. Paint & Coatings Industry, 2022, 52(8): 50-55.
- [41] 刘银花. 纳米银/石墨烯复合物的制备及其在环氧树脂导电胶中的应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2018: 37-50.
- LIU Y H. Preparation of Nano Silver/Graphene Composite and Its Application in Epoxy Resin Conductive Adhesive[D]. Guangzhou: South China University of

- Technology, 2018: 37-50.
- [42] CASA M, SARNO M, LIGUORI R, et al. Conductive Adhesive Based on Mussel-Inspired Graphene Decoration with Silver Nanoparticles[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18(2): 1176-1185.
- [43] GE C, CUI H H, WANG L L, et al. Highly Conductive and Highly Dispersed Polythiophene Nanoparticles for Fabricating High-Performance Conductive Adhesives[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2020, 2(9): 2750-2759.
- [44] LUO J, CHENG Z, LI C, et al. Electrically Conductive Adhesives Based on Thermoplastic Polyurethane Filled with Silver Flakes and Carbon Nanotubes[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 31(129): 191-197.
- [45] CAO G, CAI S Y, ZHANG H, et al. High-Performance Conductive Adhesives Based on Water-Soluble Resins for Printed Circuits, Flexible Conductive Films, and Electromagnetic Interference Shielding Devices[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022, 5(3): 1730-1742.
- [46] 孙怡坤, 朱召贤, 王涛, 等. 耐 400 °C高温氟酸酯导电胶的制备与性能[J]. *材料导报*, 2023, 37(5): 217-221.
SUN Y K, ZHU Z X, WANG T, et al. Preparation and Properties of Cyanate Ester Conductive Adhesive Resistant to 400 °C[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(5): 217-221.
- [47] 赵濛, 吴健伟, 李冰, 等. 高强度导电胶膜的制备与性能[J]. *化学与粘合*, 2022, 44(1): 25-29.
ZHAO M, WU J W, LI B, et al. Preparation and Performance of High-Strength Electrically Conductive Adhesive Film[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2022, 44(1): 25-29.
- [48] PETTERSEN S R, REDFORD K, NJAGI J, et al. Room-Temperature Curing and Grain Growth at High Humidity in Conductive Adhesives with Ultra-Low Silver Content[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2017, 46(7): 4256-4266.
- [49] JI Y, MIAO P, ZHANG R, et al. Novel Epoxy Adhesives Based on Conductive Micron-Sized Silver Flowers[J]. *Polymer Composites*, 2022, 43(12): 8761-8770.
- [50] YAN C, LIAO Q W, ZHOU X L, et al. Ultra-Low Temperature Curable Nano-Silver Conductive Adhesive for Piezoelectric Composite Material[J]. *Physica B Condensed Matter*, 2018, 529: 9-15.
- [51] 杨晓杨, 李铮, 张帆, 等. 高性能室温固化双组分导电胶的制备及性能研究[J]. *中国胶粘剂*, 2022, 31(11): 1-8.
YANG X Y, LI Z, ZHANG F, et al. Preparation and Properties of High Performance Two-Component Conductive Adhesive Cured at Room Temperature[J]. *China Adhesives*, 2022, 31(11): 1-8.
- [52] 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]. *中国胶粘剂*, 2021, 30(7): 49-52.
HUANG L Z, YANG W Y, LIU J N, et al. Development of Room Temperature Curing Two-Component Copper Conductive Adhesive[J]. *China Adhesives*, 2021, 30(7): 49-52.
- [53] KO Y, OH J, PARK K T, et al. Stretchable Conductive Adhesives with Superior Electrical Stability as Printable Interconnects in Washable Textile Electronics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(40): 37043-37050.
- [54] TANG Z, ZHAO M, LI N, et al. Self-healing, Reusable and Conductive Cellulose Nanocrystals-Containing Adhesives[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 29(643): 556-574.