

# 镀银铜粉导电胶的研究

张聚国<sup>1</sup>, 付求涯<sup>2</sup>

(1. 江西理工大学应用科学学院, 江西 赣州 341000; 2. 江西理工大学材料与化学工程学院, 江西 赣州 341000)

**[摘要]** 对200目商用铜粉进行球磨处理得到2~8 $\mu\text{m}$ 细片状铜粉,再进行多次化学镀银处理,得到表面银覆盖率达90%以上的一种高性能镀银铜粉。该镀银铜粉与环氧树脂、固化剂以及其它添加剂合成制得镀银铜粉导电胶,其防铜氧化效果好,电阻稳定且电阻率可达 $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 级别,比银导电胶成本低,耐剪切、耐热老化效果好。试验中得到的导电胶连接强度 $\geq 12\text{MPa}$ ,电阻率为 $4.8\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ ,在130 $^{\circ}\text{C}$ 下有较高的抗氧化性能。

**[关键词]** 导电胶;连接强度;电阻率;镀银铜粉

**[中图分类号]** TQ153.4

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)04-0028-03

## Research of Silver Plating Copper Filled Conductive Adhesive

ZHANG Ju-guo<sup>1</sup>, FU Qiu-ya<sup>2</sup>

(1. Application Sciences College, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. Material and Chemical Engineering College, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

**[Abstract]** A micro-flake 2~8  $\mu\text{m}$  copper powder was obtained by grinding commercial copper powder. With several electroless silver plating treatments to the micro-flake copper powder, a high performance copper powder covered with more than 90% surface with silver was obtained. A kind of conductive adhesive consists of above copper powder, epoxy resin, curing agent and other additives was synthesized, which can prevent copper powder's oxidation effectively. In addition, it has a stable resistance and electric resistance rate can attain  $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ . Compared with silver conductive adhesive, it has lower cost and better to bear shear and heat aging. The experiment data is link strength of conductive adhesives  $\geq 12\text{MPa}$ . Electrical resistivity is  $4.8\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ . The anti-oxidization is more higher at 130 $^{\circ}\text{C}$ .

**[Key words]** Conductive adhesive; Link strength; Electrical resistivity; Silver plating copper powder

## 0 引言

导电胶一般由预聚体(基体)、稀释剂、交联剂、催化剂、金属粉末以及其它添加剂组成<sup>[1]</sup>。预聚体作为主要组分含有活性基团,为固化后的聚合物基体提供分子骨架。导电胶的力学性能和粘接性能主要由聚合物基体决定。稀释剂用来调节体系黏度,使之适合工艺要求。交联剂是多官能团化合物,可以连接预聚体,形成网络结构,也是固化后体系的一部分。

预聚体、稀释剂及交联剂是固化过程中体积变化的主要影响因素。催化剂可提高固化速度,降低固化条件。为提高固化后导电胶的强度和韧性,有时还需添加一定的增强剂和增韧剂。

导电填料有碳、金属、金属氧化物3大类<sup>[2]</sup>。导电填料以球形、片状或纤维状分散于基体中,构成导电通路。炭黑的导电性很好,但加工困难。金属氧化物导电性较差。常用的填料多为电阻率较低的Au、Ag、Cu、Ni等金属粉末,最好的添加剂是Au粉末,但价格昂贵。Ag的价格较低,但在直流偏压作用下会产生电迁移现象,导致短路,影响使用寿命。Cu、Ni价格便宜,在

电场下不会产生迁移,但是铜在空气中容易氧化形成一层绝缘的氧化膜,增加了电阻率,实用程度很低<sup>[3-5]</sup>。

导电填料的粒度和形状对导电胶的导电性能和连接强度有直接影响。粒度大的填料的导电效果优于粒度小的填料,但同时会引起连接强度的降低。不定形(片状或纤维状)的填料导电性能和连接强度优于球形填料,但各向异性导电胶只能用粒度分布较窄的球形填料。不同粒度和形状的填料配合使用,可以得到较好的导电性能和连接强度。

目前市场上多选择Cu或Ag作为添加剂,为了解决单一添加剂所出现的问题,本文将铜粉进行真空球磨处理后,收片状和椭球状混合形状组成的铜粉,再进行多次化学镀银处理,得到表面银覆盖率达90%以上的一种导电良好、导电稳定性高的镀银铜粉。该镀银铜粉与环氧树脂、固化剂以及其它添加剂合成制得的镀银铜粉导电胶,防铜氧化效果好,电阻稳定且电阻率可达 $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 级别,相比银导电胶,成本有所降低,耐剪切、耐热老化效果好。

## 1 试验

### 1.1 试验材料

环氧树脂:E-44(福建省南平市双龙浆料厂);固化剂:咪唑

**[收稿日期]** 2007-02-15

**[作者简介]** 张聚国(1976-),男,山东聊城人,讲师,硕士,主要研究方向:漆包线涂料、铜基复合电脑散热片等。

(上海盈元化工有限公司);偶联剂:KH-560(杭州硅宝化工有限公司);片状银粉(昆明贵金属研究所);铜粉(上海冶炼厂);镀银铜粉(实验室自制)。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 镀银铜粉的制备

通过调整银胺络合溶液中银相对于铜粉的比例,经过多次化学镀银处理,即可得到表面银覆盖率达90%以上的镀银铜粉。该方法的工艺流程示意图如图1所示。

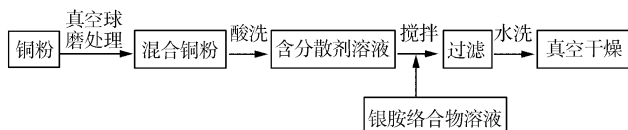


图1 镀银铜粉工艺流程

Figure 1 Craft process of silver plating copper powder

### 1.2.2 剪切性能测试

将纯铝薄片经表面处理,进行涂胶。因为胶液里含有溶剂,涂胶后应晾置一段时间,使溶剂挥发,否则固化后留在胶层中将使胶层结构松散、含有气孔、强度降低。涂胶试片晾置后,把两胶接面紧密叠合(见图2)。叠合后应来回错动几次,以利排除气泡,并使连接面的胶均匀分布。110℃下加热固化2h后,装在拉伸机上进行剪切强度的测试。

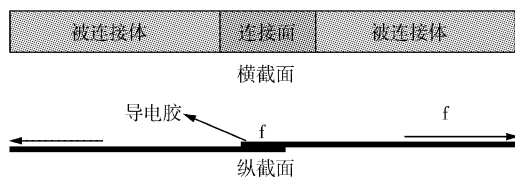


图2 导电胶连接示意图

Figure 2 link sketch map of conductive adhesive

试验步骤:1)金属试片厚度的确定。对于高强度胶粘剂,若出现金属材料屈服与破坏情况,则可适当增加试片厚度或减少搭接长度。通常,测试时金属试片所受应力不要超过其屈服强度 $\sigma_s$ ,所取金属试片的厚度 $t$ 可按(1)式进行计算。

$$t = L\tau / \sigma_s \quad (1)$$

式中: $t$ 为金属试片厚度,mm; $L$ 为试样搭接长度,mm; $\tau$ 为胶粘剂的拉伸剪切强度,MPa; $\sigma_s$ 为金属材料的屈服强度,MPa。

2)用卡尺测量试样搭接面的长度与宽度,精确到0.02mm,将试样夹持到拉力试验机上、下夹持器中,夹持处至搭接端距离为 $(50 \pm 1)$ mm,开动试验机,以 $(5 \pm 1)$ mm/min的稳定速度加载。记录试样剪切破坏时的最大负荷及接头破坏类型。

金属搭接的拉伸剪切强度按(2)式计算。

$$\tau = P / (BL) \quad (2)$$

式中: $\tau$ 为胶粘剂的拉伸剪切强度,MPa; $P$ 为试样剪切破坏的最大负荷,N; $B$ 为试样搭接面宽度,mm; $L$ 为试样搭接面长度,mm。

常规试验试样数量取5个,试验结果以拉伸剪切强度的算术平均值、最高值与最低值表示,取3位有效数字。

### 1.2.3 试样制备及电阻率的测定

将树脂与恰当比例的溶剂和增韧剂混合均匀,加入适量的偶联剂,分别加入不同种类和比例的导电金属粉末,在研钵中充

分混合,再加入固化剂搅拌均匀。选择尺寸分别为 $160\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ 和 $120\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的两块玻璃为一组,将制成的样品在已用酒精洗净吹干的玻璃片上进行涂片,然后两端用铜箔或铝箔作电压测量引线,再将长、短玻璃片进行叠合(如图2所示),110℃加热固化2h,用双臂电桥测量电阻值,用千分尺测量厚度。每条选取3点测量电阻值和厚度,取平均值。

根据电阻率的计算公式(3)计算电阻率,每个配方做3组同样胶条,取平均值。

$$\rho = R \times \delta \times d / L \quad (3)$$

式中: $\rho$ 为电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$ ;  $R$ 为被测试样胶的电阻值, $\Omega$ ;  $\delta$ 为被测试样胶的厚度,cm;  $d$ 为被测试样胶的宽度,cm;  $L$ 为被测试样胶的长度,cm。

### 1.2.4 热老化试验

试验时将测试样放入鼓风电热恒温箱内,温度的变化范围为室温至200℃。试样之间还需保持一定的距离,以保证空气畅通。加入试样后,开始记录时间、温度,每隔一定时间取出测量电阻值,试验时间1000h。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 各成分对导电胶剪切强度的影响分析

图3为不同导电填料含量对剪切强度的影响。随着导电填料含量的增加,剪切强度也逐渐增大,当含量为75%时,剪切强度达到最大值。再随着导电填料含量的增加,剪切强度却开始下降。这是因为分子间作用力属于短程作用力,超过一定距离后,迅速降低到零。通过在固化过程中施加压力,可以减小基体胶分子与被连接对象分子间的距离,增大作用力,从而提高连接强度;随着导电颗粒含量增加,又会使基体胶分子与被连接对象之间的接触范围减少,所以含量达到一定程度时,又使连接强度随导电颗粒含量的增加呈降低的趋势。

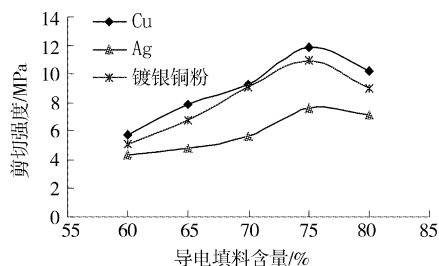


图3 不同导电填料含量对剪切强度的影响

Figure 3 The effect of different conductive adhesive content on the strength of shear and slice

从图3中还可以看出,铜的剪切强度比银的要高,镀银铜粉的剪切强度基本上接近铜的剪切强度。分析导电胶的连接强度应从2个方面考虑,即固化后基体胶分子之间的连接强度以及基体胶分子与被连接对象表面的连接强度。因为选择的基体胶分子、固化剂等完全相同,所以可以不必去考虑基体胶分子之间的连接强度。基体胶分子与被连接对象表面的连接强度是区分银粉导电胶和镀银铜粉导电胶的主要原因。而基体胶分子与被连接对象表面的连接强度又主要来源于2个方面<sup>[5]</sup>:基体胶分子与被连接对象分子之间的分子间作用力和由于被连接对象表

面不光滑产生的锚接作用,即机械结合。在此假设锚接作用完全相同,所以影响因素主要是分子间作用力。

分子间作用力与基体胶和被连接对象的热膨胀系数、模量等有关。被粘物的热膨胀系数越小、模量越大,则应力集中系数  $n$  越小,故抗剪强度也愈高,则胶接接头的抗剪强度就越大,所以铜的剪切强度比银要高。且胶接接头的抗剪强度几乎随着被粘材料的屈服强度的增加而呈线性增加。

## 2.2 不同种类导电填料对电阻率的影响分析

当导电填料粒子为一定含量时,导电胶中的填料粒子形成了导电网络<sup>[6]</sup>,使胶液具有了导电能力,但由于填料粒子之间还存在着较多的空隙,接触尚不紧密,使得导电电路中出现了断桥,增大了其电阻,相应导电率差。另外,根据隧道效应学说,在复合型导电高分子材料中间间接接触的导电粒子,由于热振动引起电子在导电粒子间隙里迁移产生电子导通,或者由于导电粒子之间的高强电场产生发射电流,使电子越过间隙势垒而导电,此即场致发射现象。但是电子穿过隔离层可能性的大小与隔离层的厚度密切相关,当隔离层的厚度较大,即电子穿过隔离层的势垒较大,电子不容易穿过,故导电性较差。随着导电填料含量的增加,导电网络变得更为致密,填料粒子之间的接触点增多,导电通道增多,故导电性增强;同时随着导电填料含量的增加,填料间的空隙变小,电子通过隔离层所需克服的势垒变小,因此胶液的导电性增强。当填料粒子之间的空隙很少时,已经形成了致密的导电网络。再进一步增加导电填料的含量,导电性变化不大,相反却可能影响涂料的其它力学性能,因此导电填料具有最佳含量,此时表现的综合性能最好。

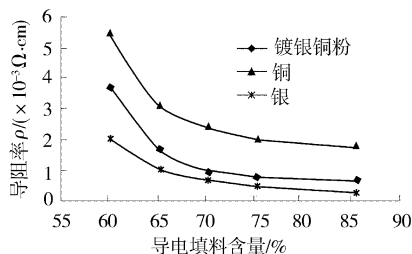


图4 不同导电填料含量对电阻率的影响

Figure 4 The effect of content of different conductive filler on electrical resistivity

从图4可看出,在铜粉导电试样中,当铜粉含量大于77%时,铜导电胶的电阻率变化不大,并且电阻率在  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  数量级,很难降到  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ;在银粉导电试样中,当银粉含量为70%时,电阻率即可达到  $8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  数量级。自制镀银铜粉的目的是取铜良好的力学性能,取银良好的导电性能。当镀银铜粉含量为75%时,导电试样电阻率为  $6.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ;含量为85%时导电试样电阻率为  $4.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,而银的导电试样电阻率为  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,所以自制的镀银铜粉显示出了良好的导电性能。这是因为银粉的间隙势垒比铜粉的小,电子更容易通过。银在空气中的稳定性及  $\text{Ag}_2\text{O}$  的高导电率,决定了较少银含量就可形成导电网络;铜粉在空气中很容易被氧化,粒径愈小氧化愈快,而且固化过程也会带来部分铜粉表面氧化,因此相同比例的铜粉导电试样电阻率较高。镀银铜粉中银颗粒均匀地包覆在铜表面,当形成导电通路时,基本以银形成导电通道网络,因此镀银铜粉表现出良好的导电性。

## 2.3 热老化对导电胶的性能影响

各种导电胶的热老化性能曲线如图5(铜)和图6所示。

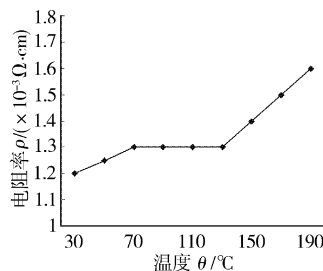


图5 铜导电胶热老化对电阻率的影响

Figure 5 The effect of hot aging of the copper conductive adhesives on electric conductivity rate

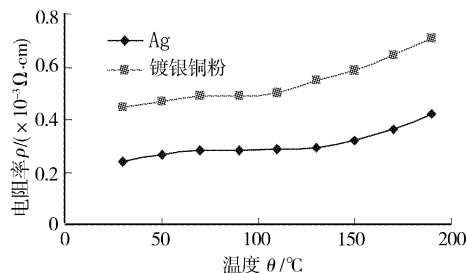


图6 热老化对电阻率的影响

Figure 6 The effect of the hot aging on electric conductivity rate

图5表明,铜导电胶的热老化性能曲线大致可分为3个区段。在30~70℃之间,体积电阻率随温度的升高而缓慢增大。在70~130℃之间,温度上升,体积电阻率变化很小, $\rho-\theta$ 曲线几乎呈平台形,说明在这一温度范围内铜导电胶的抗热老化性能良好。高于130℃后,体积电阻率随温度的上升而急剧增大,说明铜导电胶已不宜使用。

根据“导电通道”学说分析<sup>[7]</sup>,从室温升至70℃的过程中,由于导电胶中的树脂受热膨胀,部分破坏了导电粒子之间的稳定连续接触,使导电通路局部受到损害,因此导电胶的体积电阻率增大。从70℃升至130℃的过程中,树脂膨胀和铜粒子的热振动对导电通道的共同作用,使得在这一温度范围内,电阻率表现得较为稳定。温度高于130℃后,树脂的交联度增大,从而严重阻碍了导电通道,因此体积电阻率随温度上升而急剧增大。

图6所示,温度在小于130℃时,曲线曲率变化很小;大于130℃,坡度增大,但变化范围没有铜导电胶大。这是因为铜的活性比银的活性要高,容易被导电胶中的氧所氧化,或导电填料直接与空气接触所氧化,其结果是铜导电胶电阻率的增加速率比银的要快。

## 3 结论

采用精选的化学镀工艺,制备出导电性良好、导电稳定性高的镀银铜粉,以该粉末为导电填料制备的导电涂料,具有较高的导电性、导电稳定性和抗剪切能力。试验中得到的导电胶连接强度  $\geq 12 \text{ MPa}$ ,体积电阻率为  $4.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,在130℃下有较高的抗氧化性能。

(下转第36页)

能级,这样的电子跃迁所需要的能量就必然要大些。由于光子的能量和光波的频率有关,频率低的光波的能量小,所以薄膜吸收光子的波长限向短波方向移动就是带隙“增大”的缘故。由于铝在 ZnO 薄膜中的溶解度有限,当铝掺杂到一定程度时其载流子浓度趋于饱和,吸收边的移动趋于一个极值,即吸收限的紫外截止都处于同一位置。而掺杂浓度为 6% 的薄膜的吸收限反而在低掺杂浓度的长波方,是由于这时掺杂引起的薄膜的结构变差已经比较严重了,定域态带尾大,所以带隙减小占了优势。

## 2.4 薄膜的电学性能分析

ZAO 是透明导电氧化物半导体薄膜,具有相对开放式的晶体结构,它的所有八面体晶格位置和一半的四面体晶格位置是空余的,从而使外来掺杂原子能够进入 ZnO 晶格。在 ZAO 薄膜内,氧空位和替位掺杂是载流子的主要来源,即薄膜内的载流子主要来源于氧空位以  $\text{Al}^{3+}$  对  $\text{Zn}^{2+}$  的置换所提供的导电电子。

图 4 为薄膜电阻率随退火温度变化的曲线图。从图中可以看出,退火温度从低到高,样品的电阻率呈现先减小后增大的趋势。其中,退火温度在 500℃ 时电阻率较小,其值为  $8.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

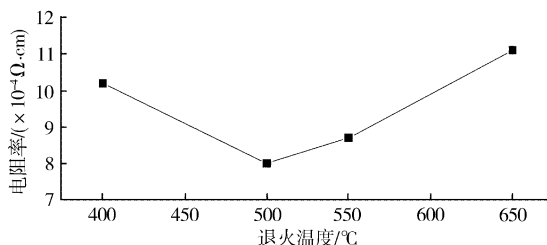


图 4 不同退火温度的 ZAO 薄膜表面电阻

Figure 4 Surface resistance of ZAO thin films with different anneal temperature

因为随着退火温度的提高,薄膜的结晶程度逐渐增加,而结晶程度的提高会导致载流子迁移率增大,所以薄膜的电阻率就降低;同时退火温度的提高会引起薄膜中氧空位浓度的增加,因此就提高了薄膜中的载流子浓度,从而降低了薄膜的电阻率。低温下制备的薄膜中存在较大的内应力,而热处理能减小薄膜内应力的作用,有益于薄膜的晶粒垂直于基片生长,优化晶体结构使薄膜导电性增强。

铝离子在 ZnO 中取代锌离子位置后提供自由电子,当温度刚开始增长时,可以增加载流子浓度,从而使电阻减小。但当温度非常高时,铝很有可能脱水生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与 ZnO 形成固溶体<sup>[8]</sup>,

降低 ZnO 晶体中的载流子浓度,所以会降低样品的导电性能。因此,退火温度偏低或偏高都会影响 ZAO 的导电性能。

## 3 结 论

1) 采用 Sol-Gel 工艺,在普通玻璃片上制得了 c 轴择优取向、高可见光透过率、高导电性的掺铝氧化锌透明导电薄膜。

2) 掺铝浓度对 ZAO 薄膜的结晶取向和透射率都有一定的影响。随着掺杂浓度的增加,衍射峰呈现出先增强后降低的趋势,晶粒度先增加后减小,半高宽也是先变窄后变宽。

3) 溶胶浓度对 ZAO 薄膜的表面形貌有较大的影响,浓度增大时,其晶粒度呈增大的趋势。ZAO 薄膜的电阻率受退火温度的影响,随着退火温度的升高,电阻率先减后增的趋势,可达  $8.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

## [ 参 考 文 献 ]

- [1] Polley T A, Carter W B, Poker D B, et al. Deposited of zinc oxide thin films by combustion CVD[J]. Thin Solid Films, 1999, 357: 132-136
- [2] Rodrigo F, Maria E D, Zaniquelli. Aluminium-doped zinc oxide films prepared by an inorganic sol-gel route[J]. Thin Solid Films, 2004, 449: 86-93
- [3] Jin-Hong Lee, Byung-Ok Park. Transparent conducting ZnO: Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method[J]. Thin Solid Films, 2003, 426: 94-99
- [4] 赵九蓬, 刘丽. 新型功能材料设计与制备工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 34-35
- [5] Mohamed G A, Momhamed E A, Elfadl A A, et al. Optical properties and surface morphology of Li-doped ZnO thin films deposited on different substrates by DC magnetron sputtering method[J]. Physical B, 2001, 308-310: 949-953
- [6] 陆峰, 徐成海. 透明导电 ZnO: Al(ZAO) 薄膜的性能分析[J]. 真空科学与技术, 2003, 23(1): 75-78
- [7] 张德恒. 透明导电薄膜中光吸收边的移动[J]. 半导体杂志, 1998, 23(3): 34-43
- [8] Tsubota T, Ohtaki M, Eguchi K, et al. Thermoelectric properties of Al-doped ZnO as a promising oxide material for high temperature thermoelectric conversion[J]. J. Matter. Chem., 1997, 7(1): 85-90

(上接第 30 页)

## [ 参 考 文 献 ]

- [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, 13(3): 60-63
- [2] 吴人洁. 复合材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000. 158-165
- [3] Shi F G, Abduah M, Chungpaiboonpatana S, et al. Electrical conduction of isotropic conductive adhesives: effect of size distribution of conducting filler particles[J]. Mater. Sci. Semicond Process, 1999, 2: 263-269
- [4] Sun M. Conductivity of conductive polymer for flip chip bonding and bga socket[J]. Microelectron J, 2001, 32: 197-203
- [5] Li L, Lizzul C, Kim H, et al. Electrical, structural and processing properties of electrically conductive adhesives[J]. IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, 1993, 16(8): 843-851
- [6] Charles Guan Y, Han Kenneth N. An electrochemical study on the dissolution of copper and silver from silver-copper alloys[J]. J. Electrochem. Soc., 1995, 142(6): 1819-1825
- [7] 黄世强, 肖汉文, 黄应昌. 特种胶粘剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 139-169