复合材料学报 第23卷 第2期 4月 2006年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 23 No. 2 April 2006

文章编号: 1000-3851(2006)02-0009-05

填充碳纳米管各向同性导电胶的性能

吴海平[1], 吴希俊[*1], 刘金芳[1], 王幼文[2], 唐晓明[2]
(1. 浙江大学 材料与化学工程学院 纳米科学和技术中心, 杭州 310027;
2. 浙江大学 分析测试中心, 杭州 310027)

摘 要: 制备了以碳纳米管(CNTs)和镀银碳纳米管(SCCNTs)为导电填料的各向同性导电胶, 研究了它们的电学性能、力学性能及抗老化性能, 并与传统的以微米量级的银粒子作为导电填料的导电胶的性能进行比较。研究发现: CNTs作为导电填料时, 在填料体积分数为31%时出现体积电阻率的最低值 $2.4\times10^{-3}\Omega\cdot$cm; 在填料体积分数为23%时导电胶表现出最好的抗剪切性能。在填料体积分数同为28%时, 填充SCCNTs导电胶具有最低的体积电阻率 $2.2\times10^{-4}\Omega\cdot$cm; 填充CNTs和SCCNTs显示出比填充微米量级银粒子导电胶高的抗剪切强度(19.6 MPa)。在85 ℃、RH 85%环境下经过1000h老化测试结果表明: 填充SCCNTs或CNTs导电胶体积电阻率的变化和剪切强度的变化均不超过10%; 而填充微米量级银粒子导电胶在老化后体积电阻率的变化和抗剪切强度的变化分别达到350%和120%。

关键词: 导电胶; 碳纳米管; 化学镀; 耐老化性能
中图分类号: TB333 **文献标识码**: A

Properties of isotropical conductive adhesives filled with carbon nanotubes

WU Haiping[1], WU Xijun[*1], LIU Jinfang[1], WANG Youwen[2], TANG Xiaoming[2]
(1. College of Materials and Chemical Engineering, Center of Nano-Science and Nano-Technology, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
2. Center of Analyzing and Testing, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Two kinds of isotropical conductive adhesives (ICA) were developed by using carbon nanotubes (CNTs) and silver coated carbon nanotubes (SCCNTs) as conductive fillers. The electrical, mechanical and aging properties of the above ICAs were investigated and compared with those of conventional ICA filled with 1μm average-sized Ag particles. The results indicated that the percolation threshold of bulk resistivity reaches $2.4\times10^{-3}\Omega\cdot$cm for ICA with 31% filler content of CNTs and the shear strength of ICA with 23% filler content of CNTs approaches the maximum value. At the same filler content of 28%, the ICAs filled with SCCNTs show the lowest conductive resistivity of $2.2\times10^{-4}\Omega\cdot$cm and the ICAs filled with both CNTs and SCCNTs exhibit higher shear strength of 19.6 MPa. The results of aging properties tested under the conditions of 85 ℃, RH85% for 1000h showed that the shifts of both bulk resistivity and shear strength do not exceed 10% for the ICAs filled with both CNTs and SCCNTs, while the shifts of conductive resistivity and shear strength are 350% and 120%, respectively, for ICA filled with micro-sized Ag particles.

Keywords: conductive adhesives; carbon nanotubes; chemical coated; aging property

随着电子元器件逐渐向小型化、轻型化的方向发展, 微电子封装行业中传统用Sn/Pb焊料已经不能满足工艺的要求。导电胶由于可以提高连接线的分辨率, 因此可以用于柔性基板, 具有涂膜工艺简单、固化温度低等一系列优点, 使导电胶作为Sn/Pb焊料的替代品已经广泛地应用于SMT、SMD、PCD等微电子封装行业[1~7]。但导电胶在实际应用中也表现出了自身的一些缺点, 如力学性能差、接触电阻不稳定、抗老化性能差等, 使导电胶的应用受到了很大的限制[8]。

收稿日期: 2005-04-18; **收修改稿日期**: 2005-06-10
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59971045)
通讯作者: 吴希俊, 教授, 博士生导师, 研究方向为纳米材料制备、先进电子封装材料 E-mail: Ludwig@zju.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

一维纳米材料如碳纳米管、金属纳米线等由于具有特殊的结构以及独特的电学性能、力学性能和良好的化学稳定性而被广泛研究和应用[9,10]。将一维碳纳米管以及镀银碳纳米管作为导电胶的导电填料可以充分发挥纳米线的纤维结构优势，更好地在导电胶的树脂基体中形成导电网络。同时碳纳米管以及镀银碳纳米管的优良抗蚀性能将大大提高导电胶耐老化性能。本文中采用化学镀法在长径比约为200的CNTs表面镀银，以SCCNTs和CNTs分别代替传统的金属填料粒子作为各向异性导电胶的导电填料，分别研究了新型导电胶的电学性能、力学性能及耐老化性能。

1　实验部分

1.1　化学镀法制备镀银碳纳米管

将CNTs加入到硝酸中，煮沸，进行表面处理。化学镀的镀液组成为：(1) $AgNO_3$ 35 g/L 200 mL，氨水25 % 400 mL；(2) 38 %甲醛30 mL，乙醇200 mL，去离子水200 mL。将处理过的CNTs加入(2)中混合，将容器置于超声波水槽中，然后将(1)缓缓滴入，保持溶液的pH值为8～9，反应温度为25 ℃，得到的产物经固液分离后在60 ℃下烘干。

1.2　导电胶样品的制备及测试

一定量填料加入树脂与混合固化剂的胶体中搅拌，以二甲苯作为溶剂，搅拌均匀后，将胶体放入超声波中进行10 min左右超声处理。将配好的胶均匀涂布于用无水乙醇擦拭过的玻璃板上，以400目砂纸打磨的紫铜片或铝片作为电阻测试电极。固化压力0.5 MPa，体积电阻率按照下式计算：

$$\rho = \frac{Rab}{l}$$

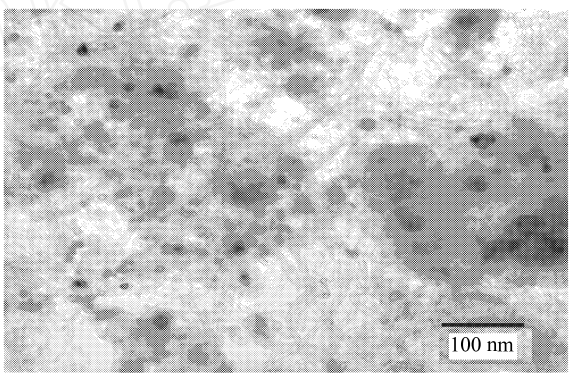
式中：R 为实测电阻；a 为胶层宽度；b 为胶层厚度。采用的电极厚度为0.01 mm，电阻的测试是在ZL-5智能LCR测量仪上进行。

粘结强度试样按照JIS K 6850(日本工业标准)制备，样品采用单面搭接试片，长 L = 12.5 mm ± 0.5 mm，宽 B = 25 mm ±0.5 mm，施加载荷的速度规定在4900 N/min以下，粘结强度 τ 以破坏负荷 P 计算得到($\tau = P/(LB)$)。粘结强度的测试是在微机控制电子万能实验机(深圳市瑞格尔仪器有限公司，规格10 kN，准确等级0.5级)上进行。

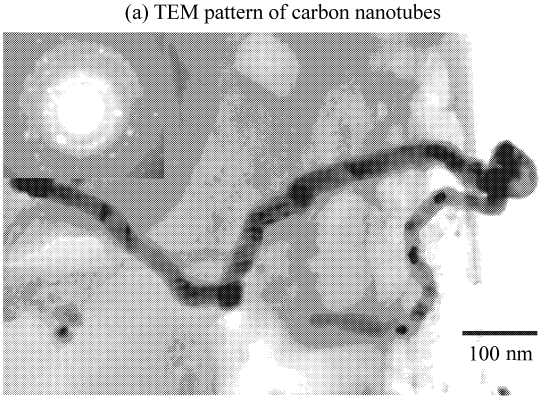
2　结果与讨论

2.1　镀银碳纳米管的表征

图1为CNTs镀银前后的TEM(JEOL TEM CX200)照片。图1(a)是长径比约为200、直径约为10 nm的CNTs的电镜照片；图1(b)是碳纳米管镀银以后的电镜照片，SCCNTs的直径已经增大到20 nm左右。由图1(b)中的衍射图可以看出，SCCNTs表面镀银层呈多晶结构。用XRD(Xrd D/max-Ra，Cu K_α 辐射)对制取的SCCNTs进行表征。图2是SCCNTs的XRD衍射图。从图2中可以看出，Ag衍射峰分别对应Ag fcc(面心立方)结构中的(111)、(200)、(220)和(311)晶面。除了碳纳米管的峰以外，还有几个小峰是在制备碳纳米管过程中引入的催化剂的峰。



(a) TEM pattern of carbon nanotubes



(b) TEM and SAED patterns of silver coated carbon nanotubes

图1　CNTs及SCCNTs的TEM表征

Fig.1　TEM patterns of CNTs and SCCNTs

2.2　填充CNTs导电胶的体积电阻率和抗剪切强度与CNTs填充量的关系

图3表示了填充CNTs导电胶体积电阻率和抗剪切强度与CNTs填充量的关系曲线。从图3中可以看出，随着CNTs含量的增加，导电胶的电阻率

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

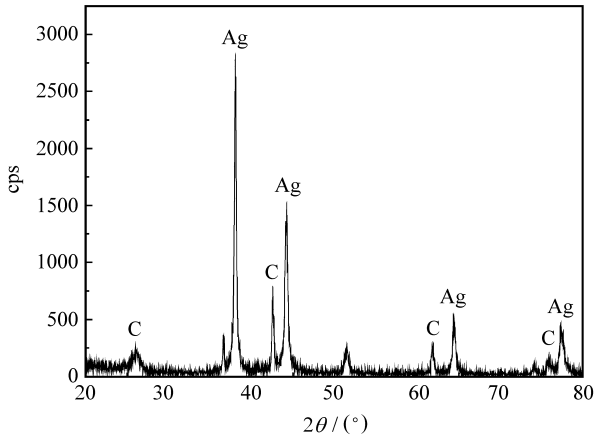


图 2　SCCNTs 的 XRD 表征图谱

Fig. 2　XRD pattern of SCCNTs

随之下降；但当 CNTs 含量达到一定程度以后，导电胶的体积电阻率又迅速增加，出现了与填充金属粒子导电胶不同的现象。以 Cu 片为测试电极时曲线的变化更加明显。文献介绍了导电胶导电网络的建立主要是由于树脂的固化收缩形成的压力的作用[11]。对于填充金属粒子的导电胶，导电粒子在树脂中形成导电网络以后，继续增加导电粒子的含量，树脂的固化压力对导电网络起到促进作用。当填充量达到 37 %～40 %体积分数时也不会出现电阻率上升的情况。对于填充碳纳米管导电胶来说，当填料含量增加时，树脂固化收缩形成的压力不能保证管与管之间紧密接触，因此又出现了体积电阻率增加的情况，从而也说明填充碳纳米管的导电胶的体积电阻率受固化压力的影响比填充金属粒子要大。以 Cu 片为测试电极时导电胶的体积电阻率要低，这主要是由于 Cu 片的本征电阻比 Al 片小，以及导电胶与 Cu 片的接触电阻要比与 Al 片的接触电阻小的缘故。从图 3 中剪切强度与 CNTs 含量关系曲线可以看出，不管是采用 Cu 基板还是采用 Al 基板，填充碳纳米管的导电胶的抗剪切强度都表现出随着导电填料含量的增加，剪切强度都是先增加后减少，在填料含量在 23 %体积分数左右时出现最大值。这是由于小填充量碳纳米管对导电胶中环氧树脂有补强作用[12,13]，但是继续增加含量会减少树脂的相对含量，这样就降低了导电胶的剪切强度。这种情况是完全不同于传统的填充金属粒子导电胶的抗剪切强度随着填料含量的增加呈直线下降的。

2.3　不同填料导电胶电学性能和力学性能比较

为了充分利用碳纳米管的纤维状结构来制备高

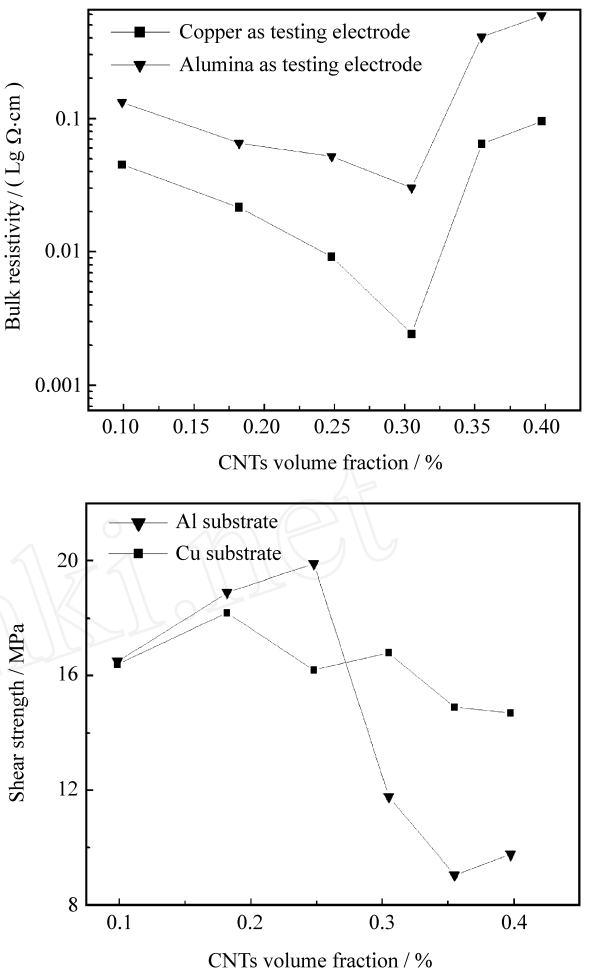


图 3　填充 CNTs 导电胶体积电阻率和抗剪切强度与 CNTs 填充量的关系曲线

Fig. 3　The relationship of conductivity and shear strength of isotropical conductive adhesives with content of CNTs

质量的导电胶，采用在 CNTs 表面镀银来提高导电胶的电导率。表 1 是 3 种不同的填料填充环氧树脂制得导电胶的电学性能及力学性能比较。从表 1 中数据可以看出，以 SCCNTs 作为导电胶的导电填料，在体积分数相同、质量分数相差 26 %的条件下，填充 SCCNTs 的导电胶表现出比填充银粒子导电胶更低的体积电阻率 $2.21 \times 10^{-4}\ \Omega \cdot cm$。这主要是因为银的本征电阻比碳纳米管小，碳纳米管表面包覆的一层银在构建导电网络过程中起到了很好的导电作用，碳纳米管的纤维结构使导电网络更加容易形成，这样导电胶具有很低的体积电阻率。而仅填充微米量级银粒子的导电胶，由于粒子与粒子之间需要互相接触形成导电网络，所需的填料含量增加。另外从表 1 中可以看出，在体积分数相同的条

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

件下，填充银粉导电胶表现出很低的抗剪切性能。由于填充 CNTs 或 SCCNTs 具有纤维状结构，对环氧树脂能起到补强作用，导电胶也表现出很好的抗剪切性能。

2.4　不同填料导电胶耐老化性能比较

文献报道导电胶在湿热环境下的电阻不稳定性主要是由于金属填料粒子的电化腐蚀造成的[14,15]。在湿热环境中，由于环氧树脂的吸水导致金属粒子化学腐蚀，会在金属粒子的表面形成一层氧化层，增大了导电胶的电阻。填充 CNTs 和 SCCNTs 的导电胶中，由于 CNTs 具有比金属更好的稳定性，另一方面我们认为 CNTs 具有改善树脂吸水性作用，树脂吸水性的降低减少了化学腐蚀的发生，能提高导电胶的耐老化性能，这一点需要进一步的实验证实。表 2 给出了不同填料导电胶在经过 1000h 老化后剪切强度和体积电阻率的测量结果。从表 2 中可以看出，填充 CNTs 和 SCCNTs 导电胶由于 CNTs 纤维状结构对树脂的补强作用以及 CNTs 对于树脂吸水性的改善，导电胶的体积电阻率及粘结强度在经过长时间的老化后变化很小；而填充微米量级银粒子导电胶由于树脂吸水性大，粘结强度在经过长时间的老化后变化率达到 35 %，导电胶的体积电阻率变化率达到 350 %。

3　结　论

以 CNTs 作为导电填料的导电胶，在体积分数为 31 %和 23 %时分别出现了体积电阻率的最小值和抗剪切强度的最大值，表现出与传统导电胶不同的行为。填充 SCCNTs 导电胶表现出很好的电学性能(体积电阻率 $2.21\times10^{-4}\,\Omega\cdot cm$)，由于 CNTs 纤维状结构对树脂基体的补强作用，填充 CNTs 和

表 1　不同填料导电胶体积电阻率及抗剪切强度比较

Table 1　Bulk resistivity and shear strength of isotropical conductive adhesives filled with different conductive fillers

Conductive fillers		CNTs	SCCNTs	Silver particles with 1 μm diameter size
Bulk resistivity/ ($\Omega\cdot cm$)		3.62×10^{-3}	2.21×10^{-4}	2.36×10^{-4}
Shear strength/ MPa	Cu substrate	18.7	18.6	10.6
	Al substrate	19.6	19.6	11.9
Volume fraction of filler/ %		28	28	28
Mass fraction of filler/ %		15	41	67

表 2　不同填料导电胶经过 1000 h 老化前后的体积电阻率及抗剪切强度比较

Table 2　Shear strength and bulk resistivity of isotropical conductive adhesives filled with different conductive fillers after aging 1000 h

Conductive fillers			CNTs	SCCNTs	Silver particles with 1 μm diameter size
Bulk resistivity/ ($\Omega\cdot cm$)	Cu electrode	Before aging	3.21×10^{-3}	2.14×10^{-4}	2.40×10^{-4}
		After aging	3.42×10^{-3}	2.23×10^{-4}	6.59×10^{-4}
	Al electrode	Before aging	3.41×10^{-3}	4.68×10^{-4}	2.69×10^{-4}
		After aging	3.49×10^{-3}	4.77×10^{-4}	8.66×10^{-4}
Shear strength/ MPa	Cu substrate	Before aging	18.9	18.1	11.6
		After aging	17.2	17.3	7.5
	Al substrate	Before aging	19.8	19.7	11.8
		After aging	17.7	17.8	7.9
Volume fraction of filler/ %			28	28	28
Mass fraction of filler/ %			15	41	67

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

SCCNTs 导电胶均具有比填充微米量级银粒子导电胶高的抗剪切强度。填充 CNTs 和 SCCNTs 导电胶具有很好的抗老化性能，这其中可能的原因是 CNTs 能改善环氧树脂基体的吸水性，样品在 85 ℃、RH 85 %环境下经过 1000 h 老化测试导电胶体积电阻率和剪切强度的变化均不超过 10 %。

致谢：

本文作者感谢国家自然科学基金(59971045)资助。

参考文献：

[1] Fan Lianhua, Su Bin, Qu Jianmin, *et al*. Effects of nano-sized particles on electrical and thermal conductivities of polymer composites [A]. 9th Int'l Symposium on Advanced Packaging Materials [C]. Atlanta, Georgia USA: IEEE, 2004. 193 - 199.

[2] Seppealea A, Ristolainen E. Study of adhesive flip chip bonding process and failure mechanisms of ACA joints [J]. *Microelectronics Reliability*, 2004, 44(4): 639 - 648.

[3] Melida Chin, Kaushik A Iyer, Hu S Jack. Prediction of electrical contact resistance for anisotropic conductive adhesive assemblies [J]. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 2004, 27(2): 317 - 326.

[4] Li Yi, Moon Kyoung-Sik, Li Haiying, *et al*. Development of isotropic conductive adhesives with improved conductivity [A]. 9th Int'l Symposium on Advanced Packaging Materials [C]. Atlanta, Georgia USA: IEEE, 2004. 1 - 6.

[5] Lu D, Wong C P. Isotropic conductive adhesives filled with low-melting-point alloy filler [J]. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 2000, 23(1): 185 - 190.

[6] Sung K Kang, Purushothaman S. Development of conducting adhesive materials for microelectronic applications [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1999, 28(11): 1314 - 1318.

[7] Lu D, Wong C P. High performance conductive adhesives [J]. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 1999, 22(4): 324 - 330.

[8] Kotthous S, Günther B H, Hang R, *et al*. Study of isotropically conductive bondings filled with aggregates of nano-sized Ag-particles [J]. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 1997, 20(1): 15 - 20.

[9] Iijima Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56 - 58.

[10] Wong W E, Sheehan P E, Liebert C M. Nanobeam mechanics: Elasticity strength, and toughness of nanorods and nanotubes [J]. *Science*, 1997, 277(5334): 1971 - 1975.

[11] Lu D, Tong Q K, Wong C P. Conductivity mechanisms of isotropic conductive adhesives (ICAs) [J]. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 1999, 22(3): 223 - 227.

[12] Schadler L S, Giannaris S C, Ajayan P M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites [J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 73(26): 3842 - 3844.

[13] Lourie O, Wagner H D. Evidence of stress transfer and formation of fracture clusters in carbon nanotube-based composites [J]. *Composite Science and Technology*, 1999, 59(6): 975 - 977.

[14] Wong C P, Lu D. Development of solder replacement isotropically [A]. Adhesives 2000 Electronics Packaging Technology Conference [C]. Sheraton Towers, Singapore: IEEE, 2000. 214 - 221.

[15] Liong S, Wong C P. An alternative to epoxy resin for application in isotropically adhesive [A]. 2001 International Symposium on Advanced Packaging Materials [C]. Chateau Elan, Braselton, Georgia: IEEE, 2001. 13 - 18.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net