http://pmse.scu.edu.cn

银系环氧导电胶的制备及其导电性能提升

崔振国[1], 张烨元[2], 宋曰海[1], 李鉴洋[1,3,4]

(1. 烟台大学 核装备与核工程学院,山东 烟台 264005; 2. 航空工业沈阳飞机设计研究所,辽宁 沈阳 110035;
3. 烟台大学 山东省核电特种金属材料重点实验室(筹),山东 烟台 264006;
4. 烟台大学 烟台市先进核能材料与辐照技术重点实验室(筹),山东 烟台 264006)

摘要:电子器件行业中,导电胶被视为可替代焊接的新型绿色连接方式。然而,导电胶的导电能力仍与焊接存在差距。为了提高导电胶的导电性能,首先研究了导电胶中固化剂比例、银填料填量、偶联剂占比等因素对导电性能的影响。采用四探针测试仪和万能力学试验机对导电胶的体积电阻率和剪切强度进行了测试,通过红外光谱、扫描电镜和能谱仪等对银填料的微观形貌及元素组成进行了表征。结果表明,环氧树脂/固化剂比例为 10∶6 时,导电胶的体积电阻率最低;使用己二酸/乙醇溶剂对银填料进行表面处理可显著降低填料表面的有机物含量,从而提高导电胶的导电性能;导电胶的体积电阻率随偶联剂用量的增加呈现先下降后升高的变化趋势,偶联剂比例为 1% 时体积电阻率最小。在此基础上,进一步探究了导电胶制备工艺对导电性能的影响,采用正交实验对导电胶制备过程中的重要参数进行分析,发现导电胶制备过程中第二阶段的分散时间对导电性能的影响最为明显,通过正交实验优化,导电胶的体积电阻率为 4.9×10^{-5} Ω·cm,与优化前相比降低了约 20%。该工作为提高导电胶的导电性能提供了重要的参考依据。

关键词:银填料;环氧树脂;偶联剂;导电胶;制备工艺
中图分类号:TQ437 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)01-0089-09

在电子行业中,连接方式的不同决定了电子器件的大小和规模[1,2]。焊接作为电子器件行业中传统的连接方式得到不断发展,但近年来,随着电子器件行业日新月异的发展,焊接逐渐不能够满足电子器件小型化的发展趋势[3-5],且以锡铅焊料为主的焊接方式因存在环境污染问题逐渐被各国抵制使用,因此,亟需开发分辨率高且清洁的新型连接方式。在这种形势之下,导电胶作为能同时满足以上 2 种要求的新型连接方式应运而生[6-8]。

与传统锡铅焊接相比,导电胶不仅具有分辨率高、固化温度低等优点,同时还具有绿色、环保、清洁的优势,符合当前国际的发展趋势[9-12]。但导电胶的导电性能与锡铅焊接还存在一定差距,这是阻碍导电胶进一步发展的重要原因之一[13-16]。因此,如何提高导电胶的导电性能成为导电胶研究的重点和难点。目前的研究主要从调整导电胶成分、改变各成分含量及对导电填料表面处理等方面出发来提高导电胶的导电性能[17,18]。导电胶主要由导电填料、树脂基体、固化剂及其它助剂组成,其中导电填料主要为导电胶提供导电能力,树脂与固化剂发生固化反应为导电胶提供力学性能,助剂主要是为了使导电胶性能得到提高或使其具备某些特殊性能而选择性添加。Zhang 等[19]采用不同类型的硅烷偶联剂对片状银填料进行处理并利用银填料制备导电胶。结果表明,使用硅烷偶联剂处理的银填料所制备的导电胶的导电性能有不同程度提高,其中 KH-550 对银填料改善效果最明显,用其制备的导电胶电阻率最低,为 5.22×10^{-4} Ω·cm,剪切强度最高,为 20.32 MPa。Cui

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0234
收稿日期: 2024-12-17
基金项目: 山东省自然科学基金青年项目(ZR2023QE343); 烟台先进材料与绿色制造山东省实验室开放基金(AMGM2023A06)
通讯联系人: 李鉴洋, 主要从事防腐涂料研究, E-mail: jyli@ytu.edu.cn

等[20]分别用 3-氨丙基三甲氧基硅烷、己二酸、3-巯丙基三甲氧基硅烷和巯基乙酸对微米银填料进行了表面功能化处理,这些活化剂均在不同程度上改善了银填料-树脂混合体系的相容性,银填料经过表面功能化处理后可均匀分布于导电胶内。对比结果表明,己二酸对银填料表面处理的效果最好,可以完全取代银填料表面的长链脂肪酸,同时已二酸与基体表现出同样的弱极性,有利于提高银填料和树脂之间的相容性,用其制备的导电胶具有较低的电阻率和较高的剪切强度,分别为 2.4×10^{-4} Ω·cm 和 10.4 MPa。这些研究大多从单一角度出发,着重探究某一因素对导电胶性能的影响。然而,导电胶的性能是由各组分共同决定,以上研究很难做到对导电胶性能的全面提高。

针对上述问题,本文分别研究了导电胶基体、导电填料、助剂对导电胶性能的影响和作用机理,给出了最佳的导电胶组成。在此基础上,利用正交实验探究了导电胶制备工艺对导电胶性能的影响,分析了不同因素对导电胶性能影响的显著性,并给出了最佳的制备参数。

1 实验部分

1.1 实验原料

环氧树脂:E-51,环氧当量 185~192 g/eq,南亚;胺类固化剂:上海众司实业有限公司;无水乙醇、丙酮:分析纯,烟台三和化学试剂有限公司;己二酸、KH-560 偶联剂:化学纯,BYK。

1.2 实验方法及步骤

1.2.1 银填料表面处理:分别使用乙醇和丙酮对银填料进行表面处理,对比结果后,选用处理效果较好的有机溶剂配置己二酸溶液,再次对银填料进行处理。处理步骤如下:将 10 g 银填料倒入 30 mL 清洗剂中搅拌 30 min,等待银填料沉降后倒掉上层清液,用去离子水再次进行清洗,重复上述步骤 3 次后将银填料过滤,将过滤后的银填料放入干燥箱中,70 ℃干燥 2 h,干燥后用 500 目筛网过筛。

1.2.2 导电胶的制备:将制备导电胶所用的环氧树脂、固化剂、偶联剂和微米银填料等组分依次放入料杯中,置于真空脱泡搅拌机内真空搅拌。混合均匀后刮涂至玻璃片上,置于 150 ℃干燥箱内固化 2 h。通过调整不同组分的占比研究各组分对导电胶性能的影响;通过改变制备工艺对制备导电胶的搅拌工艺进行研究并优化。

1.3 测试与表征

1.3.1 体积电阻率测定:首先采用涂层测厚仪(LS220)对导电胶的厚度进行测定,然后采用四探针电阻仪(RTS-11)对导电胶的体积电阻率进行测试。导电胶的体积电阻率(ρ)计算公式如式(1)所示

$$\rho=\rho_0\frac{W}{S}\frac{1}{2\ln 2}D\left(\frac{d}{S}\right) \tag{1}$$

式中:ρ_0——块状体电阻率测量值,Ω;W——样品厚度,mm;S——探针距离,cm;$D(d/S)$——样品形状和测量位置的修正函数,具体数值可通过查阅得知。

1.3.2 微观形貌及元素分析:用扫描电子显微镜(SEM, JSM-5600LV 型,日本电子株式会社)观察导电胶的断面及银填料微观形貌,扫描电压为 10 kV。采用 SEM 携带的 EDS 进行元素分析。将导电胶均匀涂在导电铁片上进行固化,固化结束后进行镶嵌处理,然后对镶嵌好的样品进行打磨抛光并用无水乙醇进行清洗。

1.3.3 红外光谱分析:采用美国 Thermal Electron 公司的 Nicolet 380 型傅里叶变换红外光谱仪来分析样品的分子结构,光谱采集范围为 40~4000 cm^{-1}。

2 结果与讨论

2.1 固化剂比例对导电胶性能的影响

本文基体树脂为环氧树脂,是热固性树脂的一种,其本身为液态,银填料在流动的树脂内部无法形成导电通路而导电。若要使导电胶导电,必须使环氧树脂在固化剂的作用下发生固化反应,形成三维网状结构,使银填料彼此靠近或直接接触,形成导电通路。一方面,固化剂与环氧树脂的比例是决定环氧树脂能否发生完全固化的主要条件。另一方面,固化剂的用量会影响导电胶的固化速率,从而决定导电胶的固化时间和温度。因此,固化剂的用量是决定导电胶能否导电及导电性能好坏的重要因素[21]。本文首先对环氧树脂与固化剂的比例进行研究。

分别制备环氧树脂与固化剂比例为 10∶2,10∶3,10∶4,10∶5,10∶6 和 10∶7 的导电胶,对固化后的导

电胶体积电阻率进行测定,结果如 Fig.1 所示。通过分析实验结果可以发现,随着固化剂比例的增加,导电胶的体积电阻率呈现下降的趋势,而剪切强度不断增加。当环氧树脂与固化剂比例为 10∶6 时,导电胶的体积电阻率达到最小值,为 3.5×10^{-4} Ω·cm,此时剪切强度为 26.7 MPa。说明固化剂比例的增加有利于导电胶导电性能和力学性能的提高。原因在于固化剂用量较少时,环氧树脂无法完全发生固化反应形成三维网状结构,为银填料形成导电通路提供条件。随着固化剂比例不断增加,导电胶固化程度不断提高,同时导电胶的体积发生收缩,银填料之间的距离缩小,银填料之间形成的导电通路数量增加,宏观上体现为导电胶的体积电阻率不断降低。而导电胶的剪切强度主要与基体相关,环氧树脂的固化程度直接决定了导电胶力学性能的优劣,因此,随着固化剂比例增加,环氧树脂的固化程度不断提高,导电胶的力学性能随之升高。环氧树脂与固化剂比例超过 10∶6 后,导电胶的体积电阻率和剪切强度变化不明显。同时,固化剂用量过高会使导电胶的固化速率过快,导致导电胶的保存时间变短。因此,最佳的环氧树脂与固化剂的比例为 10∶6。

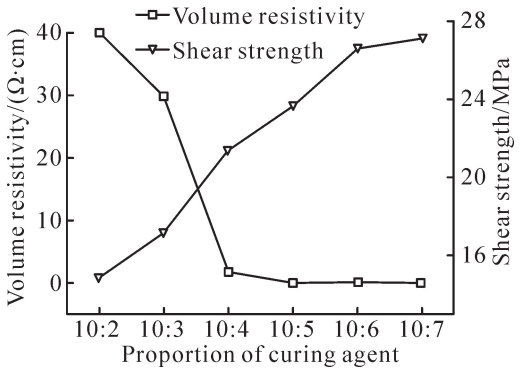


Fig. 1　Variation trends of volume resistivity and shear strength with the proportion of curing agent

2.2　银填料比例对导电胶性能的影响

在最佳的环氧树脂与固化剂比例下,导电胶为银填料形成导电通路提供了客观条件。银填料作为导电胶内部导电通路的形成来源,通过影响导电通路的数量决定导电胶的导电性能。Fig.2 为不同银填料比例条件下导电胶体积电阻率的变化趋势。可以看出,随着银填料比例增加,导电胶经历了绝缘态、电阻率迅速降低、电阻率缓慢降低、电阻率升高的过程。说明银填料比例的增加有利于导电性能的提高,但当银填料比例达到一定数值后,继续增加银填料对导电胶导电性能提高的效果不明显,甚至对导电胶的导电性能产生一定损害。根据渗流理论,导电胶的体积电阻率取决于导电胶内部导电通路的数量,随着银填料不断增加,导电胶内部形成导电通路的概率及数量不断增加,宏观上表现为体积电阻率不断降低[22]。当银填料比例低于 62.5% 时,导电胶内部银粉之间距离较大,难以形成导电通路,导电胶体积电阻率很大,几乎不导电。当银填料比例达到 62.5% 时,导电胶发生渗流现象,其内部的导电通路数量达到导电的临界值,导电胶由绝缘态转变为导电态。银填料比例由 62.5% 增加至 65%,导电通路数量大幅度增加,表现为导电胶的体积电阻率迅速降低。继续提高银填料比例至 72.5%,导电通路数量缓慢增加至饱和状态,此时导电胶的体积电阻率较低,为 2.4×10^{-4} Ω·cm。从导电胶的剪切强度来看,随着银粉填量的增加,导电胶的剪切强度呈降低的趋势,当银粉填量为 72.5% 时,导电胶的剪切强度为 9.7 MPa,依然满足使用要求。银粉填量增加导致导电胶剪切强度下降的原因一方面在于随着银粉填量增加,导电胶中基体的占比降低,而导电胶的力学性能主要来源于基体,因此,树脂基体占比降低是导致导电胶剪切强度降低的主要原因。另一方面,随着银粉填量增加,导电胶的黏度不断升高,导电胶中银粉与基体的相容性变差,这也是导致导电胶力学性能下降的原因之一。

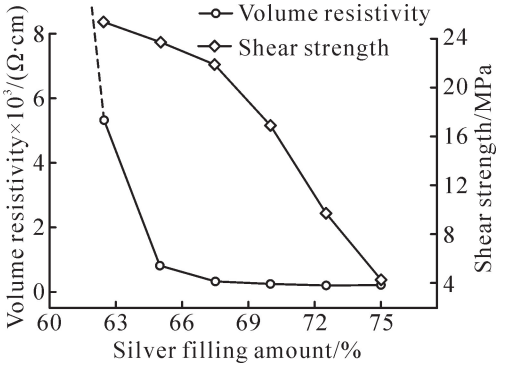


Fig. 2　Variation trends of volume resistivity and shear strength with the proportion of silver filler

2.3　银填料表面处理对导电胶性能的影响

上述研究发现,导电胶的导电能力在银填料比

例达到一定程度后不会进一步提升，为了进一步提高导电胶的导电能力，可对银填料进行表面处理。分别选用乙醇、丙酮和己二酸浓度为 5% 的己二酸/乙醇溶液对银填料进行处理，经处理后的银填料所制备的导电胶的体积电阻率如 Fig.3 所示。

由 Fig.3 可以看出，经溶剂处理后的银填料所制备的导电胶的体积电阻率均发生了不同程度的下降。其中下降效果最明显的为用己二酸/乙醇溶液处理的银填料制备的导电胶，其体积电阻率为 1.20×10^{-4} Ω·cm。说明银填料处理前表面存在影响接触电阻的物质，经过处理后表面物质被有效去除。对比结果还可以发现，以未处理银填料作为导电填料制备的导电胶的体积电阻率方差更大，说明导电胶的电阻稳定性较差，因此，银填料经过表面处理可以提高导电胶的导电稳定性。

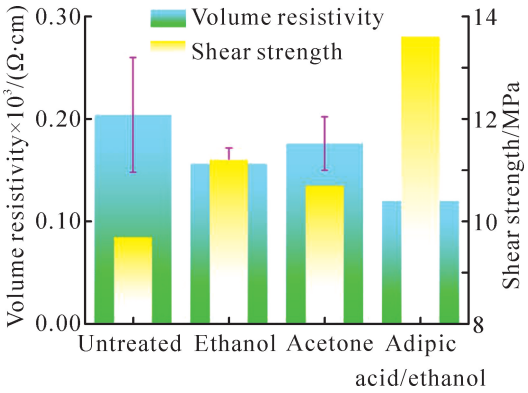


Fig. 3 Volume resistivity and shear strength of the conductive adhesive prepared by different treatments of silver filler

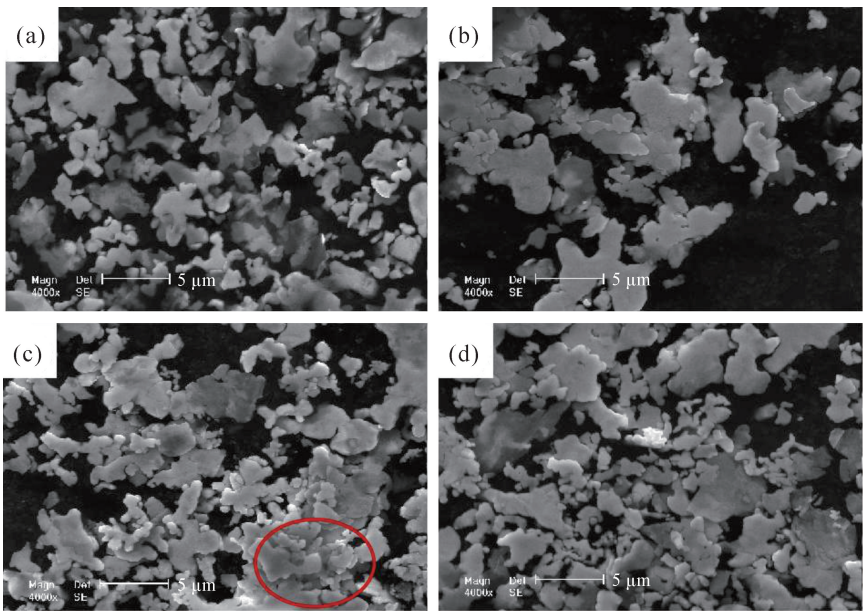


Fig. 4 Microscopic morphology and elemental composition of different silver fillers

(a): untreated; (b): ethanol; (c): acetone; (d): adipic acid/ethanol

Tab. 1 Contents of Ag and C elements on the surfaces of different silver fillers

Processing method	Mass fraction of element C/%	Mass fraction of element Ag/%
Untreated	35.83	64.17
Ethanol	11.53	88.47
Acetone	6.01	93.99
Adipic acid/ethanol	9.57	90.43

Fig.4 和 Tab.1 分别为表面处理前后银填料的形貌及表面元素含量。Fig.4 表明，银填料表面处理前后，其形貌及粒径未发生明显变化，说明表面处理未改变银填料的结构。但处理前后银填料表面的元素含量发生明显变化，Tab.1 中，未处理银填料表面 C 元素含量达 35.83%，说明银填料表面存在较高含量

的有机物,有机物的存在增加了银填料的接触电阻,从而使导电胶电阻率增加。经溶剂处理后,表面 C 元素含量由 35.83% 下降至 10%,说明银填料表面的有机物质易溶于溶剂中。其中,C 元素含量降低最明显的为丙酮处理的银填料,但该银填料所制备的体积电阻率并不是最低的。深入研究可以发现,银填料经过丙酮处理后发生了部分团聚,团聚的银填料在导电胶内部的接触电阻会变大,因此,宏观上体现出电阻率较高。

Fig.5 为不同银填料的红外光谱图。结果表明,银填料分别在 1620 cm^{-1} 和 3434 cm^{-1} 附近出现吸收峰,分别对应 —C═C 和 —OH 的吸收峰[23]。对比发现,银填料经过处理后,表面未出现新的官能团,说明用于处理银填料的溶剂容易被去除,不易在银填料表面残留。此外,通过计算 3434 cm^{-1} 附近吸收峰的峰面积可以发现,经过处理后的银填料峰面积均有所减小,说明银填料经过处理后表面有机物质在一定程度上被去除。对比 3 种不同处理溶剂的峰面积发现,用乙醇和丙酮处理的银填料在此处吸收峰面积差别不大,而用己二酸/乙醇溶液处理的银填料在此处吸收峰面积最小,说明己二酸/乙醇溶液的处理效果最明显,这与 Fig.3 中不同银填料制备导电胶的体积电阻率结果基本吻合。

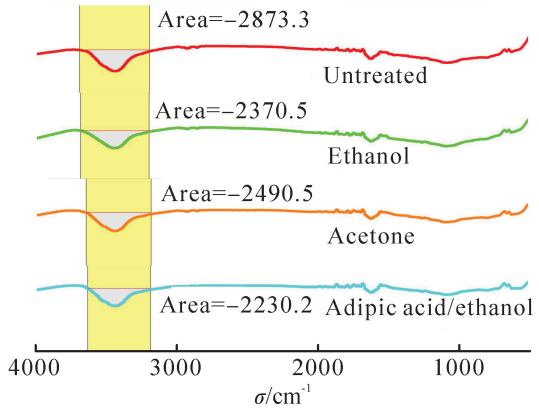


Fig. 5　FT-IR spectra of silver fillers by different treatments

Fig.6 为 Ag 元素在导电胶内部的分布情况,反映了银填料在导电胶内部的分散性。通过对比可以发现,处理后的组别较处理前银填料在导电胶内部的分散性均有不同程度的提高,这也是银填料经过表面处理后制备而成的导电胶电阻率下降的原因之一。

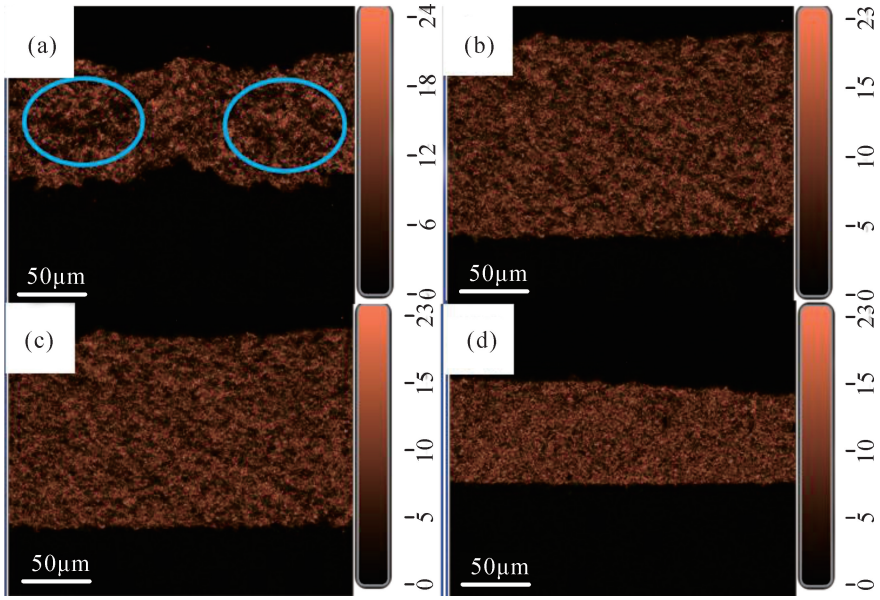


Fig. 6　Distribution of different silver elements in conductive adhesive

(a): untreated; (b): ethanol; (c): acetone; (d): adipic acid/ethanol

2.4　偶联剂对导电胶性能的影响

添加助剂是改善导电胶性能的重要手段之一,偶联剂是常用的可以同时提高导电胶导电性能和粘接强度的助剂之一。偶联剂的作用机理是在银填料

与树脂之间起桥接作用,有助于提高导电胶中银填料的分散性。因此,本文采用添加偶联剂提高导电胶的性能。选用 KH-560 偶联剂,分别制备 KH-560 添加量为 0%,0.5%,1.0%,1.5% 和 2.0% 的导电胶,导电胶的体积电阻率如 Fig.7 所示。

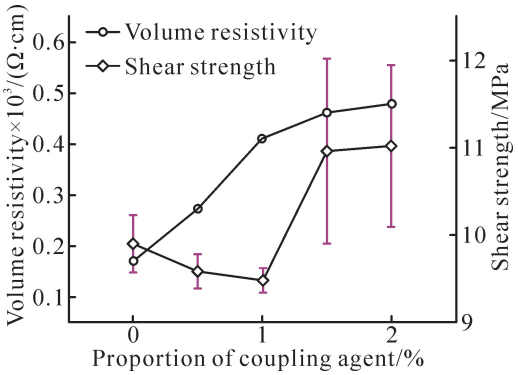


Fig. 7 Changes in the volume resistivity and shear strength of the conductive adhesive with the dosage of coupling agent

Fig.7 为导电胶体积电阻率随偶联剂用量的变化趋势。从图中可以看出,随着偶联剂用量的增加,导电胶体积电阻率呈现先下降后升高的趋势,偶联剂用量为 1% 时,导电胶的体积电阻率取得最小值,为 1.322×10^{-4} Ω·cm,此时导电胶的剪切强度为 11.1 MPa。KH-560 上存在氨基和乙氧基,2 种基团可以分别与银填料和环氧树脂产生化学结合。当 KH-560 用量较低时,KH-560 可以在银填料与环氧树脂之间起到桥接的作用,使二者紧密接触,导电胶固化后的固化收缩率增加,导电胶的体积电阻率呈现下降的趋势,同时银粉与基体的相容性增加,剪切强度升高。随着 KH-560 用量增加,过量的 KH-560 会包覆在银填料表面,导致银填料之间的接触电阻增大,对导电胶性能产生不利影响。同时,KH-560 用量过高时导电胶体积电阻率的方差变大,此时导电胶的电阻稳定性较差,因此,过量添加偶联剂会损害导电胶的电阻稳定性。

2.5 制备工艺对导电胶性能的影响

导电胶的制备工艺会对导电胶的性能产生影响。搅拌时间过长或转速过快会导致导电胶黏度变大,搅拌时间过短或转速过低则不能使导电胶各组分混合均匀。因此,对导电胶制备工艺的研究具有一定意义。采用 3 段式分散工艺制备导电胶,第 1 阶段中,分散体系处于 101 kPa 的压强下持续低速搅拌,此阶段主要是为了使导电胶的各组分在较低转速下初步混合;第 2 阶段中,分散体系处于 0.1 kPa 的压强下,并以较高的转速持续搅拌,目的是使导电胶的树脂与银填料充分润湿,同时除去内部气泡;第 3 阶段中,分散体系仍处于 0.1 kPa 的压强下,并以更高的转速持续搅拌,实现导电胶中各组分的均匀混合。为了优化实验参数,设计了六因素三水平的正交实验以探究不同阶段分散速率与分散时间对导电性能的影响,参数如 Tab.2 所示。t_1,t_2 和 t_3 分别对应 3 个阶段的分散时间,r_1,r_2 和 r_3 分别对应 3 个阶段的分散速率。正交实验结果如 Tab.3 所示,对正交实验结果进行分析获得 Tab.4。

$k_i=K_i/6$,$R=(k_1+k_2+k_3)/3$,式中,K_i 为该因素水平为 i 时体积电阻率的平均值[24]。k 值越小说明该因素下导电胶体积电阻率更小。R 为极差,R 值越大说明该因素对导电胶的体积电阻率影响越明显[25]。因此,各因素的显著性由大到小分别为:$t_2>t_1>r_3>r_2>t_3>r_1$,即第 2 阶段时间对导电胶的体积电阻率影响最明显,而第 1 阶段转速对导电胶的体积电阻率影响最小。根据正交实验获得最优的制备工艺参数为:$t_1=30$ s,$t_2=150$ s,$t_3=150$ s,$r_1=1000$ r/min,$r_2=1500$ r/min,$r_3=2500$ r/min。使用该参数对导电胶的制备工艺进行优化,优化后的导电胶体积电阻率为 4.9×10^{-5} Ω·cm,相比优化前下降约 20%。

Tab. 2 Orthogonal experimental design of rotation speed and time at each stage of preparing the conductive adhesive

Horizontal number	Element					
	t_1/s	r_1/(r·min^{-1})	t_2/s	r_2/(r·min^{-1})	t_3/s	r_3/(r·min^{-1})
1	30	700	30	1000	30	1500
2	90	1000	90	1500	90	2000
3	150	1300	150	2000	150	2500

Tab. 3　Orthogonal experimental results of rotation speed and time at each stage of preparing the conductive adhesive

Number	t_1	r_1	t_2	r_2	t_3	r_3	Average volume resistivity×10^4 /(Ω·cm)
1	1	1	1	1	1	1	38.3
2	1	1	2	2	3	3	1.94
3	1	2	1	3	3	2	2.3
4	1	2	3	1	2	3	5.0
5	1	3	2	3	2	1	2.54
6	1	3	3	2	1	2	1.98
7	2	1	1	3	2	3	3.5
8	2	1	3	1	3	2	3.58
9	2	2	2	2	2	2	2.72
10	2	2	3	3	1	1	1.82
11	2	3	1	2	3	1	50.25
12	2	3	2	1	1	3	30.5
13	3	1	2	3	1	2	88.4
14	3	1	3	2	2	1	3.04
15	3	2	1	2	1	3	3.8
16	3	2	2	1	3	1	10.1
17	3	3	1	1	2	2	7.0
18	3	3	3	3	3	3	0.64

Tab. 4　Analysis of the orthogonal experimental results of rotation speed and time at each stage of preparing the conductive adhesive

	t_1	r_1	t_2	r_2	t_3	r_3
K_1	0.00521	0.0139	0.0708	0.0697	0.0165	0.0106
K_2	0.00924	0.00258	0.01368	0.00637	0.0627	0.0709
K_3	0.0716	0.0696	0.001608	0.00992	0.00688	0.00454
k_1	0.00174	0.00463	0.0236	0.0232	0.00550	0.00354
k_2	0.00308	0.000859	0.004548	0.00212	0.0209	0.0236
k_3	0.0239	0.0232	0.0005358	0.00331	0.00229	0.00151
R	0.0221	0.000126	0.0231	0.0211	0.0186	0.0221

3　结论

为了提高导电胶的导电性能,本文从导电胶组成和制备工艺 2 个方面出发,首先研究了导电胶各组分对导电胶性能的影响规律和机理,给出了最佳的导电胶组成:环氧树脂与固化剂比例为 10∶6,经乙二酸/乙醇溶液处理的片状银填料填量为 72.5%,偶联剂占比为 1%。银填料表面处理可有效去除其表面的有机绝缘物质,使银填料之间的接触电阻降低并提高银填料与基体的相容性,进而使导电胶的性

能得到提高。在此基础上,探究了制备工艺对导电性能的影响规律,解析了不同阶段的工艺参数对导电性能的影响显著性,并给出最佳工艺参数:t_1 = 30 s, t_2 = 150 s, t_3 = 150 s, r_1 = 1000 r/min, r_2 = 1500 r/min, r_3 = 2500 r/min。对导电胶组分和制备工艺改进后得到性能最佳的导电胶体积电阻率为 4.9×10^{-5} Ω·cm。

参考文献:

[1] Kim D H, Kao C H, Lee J H. Effects of diluent on the electrical conductivity and adhesion strength of silver-epoxy conductive adhesives[J]. Journal of Electronic Materials, 2018, 47: 3759.

[2] Li Y, Liu J, Fan L. Novel electrically conductive adhesives: a review[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2018, 32: 1789.

[3] Dong H, Li X, Dong Y, *et al*. Anovel preparation method of electrically conductive adhesives by powder spraying process[J]. Materials, 2019, 12: 2793.

[4] 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.

[5] Xie T, Liu X, Wang L, *et al*. Toughening of polyvinyl chloride-based conductive adhesives by core-shell structured polymers[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30: 12158.

[6] Jagtapp A R, More A. Developments in reactive diluents: a review[J]. Polymer Bulletin, 2022, 79: 5667.

[7] Liu H, Liu J H, Wang S A, *et al*. Effects of silver nano-particles and nano-wires on properties of electrically conductive adhesives[J]. Microelectronics Reliability, 2022, 135: 114571.

[8] Zhang W, Liu J, Zhang L, *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: 102988.

[9] Tayyaba N Y H, Ivan G, Ivanov, *et al*. Effect of silver filler on properties of electrically conductive epoxy adhesive[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26: 9063.

[10] Zhao J, Zhang D. Epoxy-based adhesives filled with flakes ag-coated copper as conductive fillers[J]. Polymer Composites, 2017, 38: 846.

[11] Maeda K, Kashiwagi Y, Uno M. Electrical and cyclic bending properties of screen-printed conductive patterns containing different ratios of silver microparticles and silvermicroflakes[J]. Microelectronics Reliability, 2021, 123: 114243.

[12] Zhang J, Liang M, 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: 102657.

[13] Liu Y, Xu L, Liu B, *et al*. Shell structure control of monodisperse polystyrene-silver composite microspheres and synthesis of epoxy resin-based anisotropic conductive adhesives[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2023, 34: 1405.

[14] Cui H, Fan Q, Li D. Novel flexible electrically conductive adhesives from functional epoxy, flexibilizers, micro-silver flakes and nano-silver spheres for electronic packaging[J]. Polymer International, 2013, 62: 1644-1651.

[15] Ma H J. Effects of epoxy resin molecular weight and functional group content on silver-particle filled conductive polymer composites[J]. Journal of Electronic Materials, 2011, 40: 56.

[16] Qiao W, Bao H, Li X, *et al*. Research on electrical conductive adhesives filled with mixed filler[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2014, 48: 159.

[17] Anuar S K, Mariatti M, Azizan A, *et al*. Effect of different types of silver and epoxy systems on the properties of silver/epoxy conductive adhesives[J]. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2011, 22: 757.

[18] Zulkarnain M, Fadzi M A, Abu B H, *et al*. Development of particle dispersion technique for hybrid size conductivity model[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2015, 11: 124.

[19] Zhang W, Wang J, Liu H, *et al*. Surface treatment of micron silver flakes with coupling agents for high-performance electrically conductive adhesives[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2023, 122: 103300.

[20] Cui H, Fan Q, Li D. Surface functionalization of micro silver flakes and their application in electrically conductive adhesives for electronic package[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2014, 48: 177.

[21] Zhang X, Zhong Y, Yan Y. Electrical, mechanical, and electromagnetic shielding properties of silver nanowire-based transparent conductive films[J]. Physica Status Solidi (A), 2018, 215: 1800014.

[22] Latko D P, Misiak M, Boczkowska A. Electrically conductive adhesive based on thermoplastic hot melt copolyamide and multi-walled carbon nanotubes[J]. Polymers, 2022, 14: 4371.

[23] Cui H W, Jiu J T, Nagao S, *et al*. Using Ozawa method to study the curing kinetics of electrically conductive adhesives[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 117: 1365.

[24] 代宣军, 张朗萍, 雷军乐. 固化工艺参数对导电胶的 LTCC 互连机械性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2019, 28(3): 34-38.
Dai X J, Zhang L P, Lei J L. Study of curing process parameters

on mechanical properties of LTCC interconnectionof conductive adhesive[J]. China Adhesives, 2019, 28(3): 34-38.

[25] 刘运学, 王晓丹, 谷亚新, 等. 铜粉添加型导电胶的研制[J]. 中国胶粘剂, 2008, 17(11): 27-29.

Liu Y X, Wang X D, Gu Y X, *et al*. Study on conductive adhesive with cuprum powder as conductive filler[J]. China Adhesives, 2008, 17(11): 27-29.

Preparation and Improvement of Conductivity of Silver Based Epoxy Conductive Adhesive

Zhenguo Cui[1], Yeyuan Zhang[2], Yuehai Song[1], Jianyang Li[1,3,4]

(*1. College of Nuclear Equipment and Nuclear Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China; 2. Shenyang Aircraft Design and Research Institute of Aviation Industry, Shenyang 110035, China; 3. Shandong Key Laboratory of Special Metallic Materials for Nuclear Equipment, Yantai University, Yantai 264006, China; 4. Yantai Key Laboratory of Advanced Nuclear Energy Materials and Irradiation Technology, Yantai University, Yantai 264006, China*)

ABSTRACT: In the electronic device industry, conductive adhesive is considered as new environmentally friendly connection method that can replace soldering. However, there is still a gap between the conductivity of conductive adhesive and the welding method. In order to improve the electrical conductivity of conductive adhesive, the influence laws of factors such as the proportion of curing agent in conductive adhesive, the filling amount of silver filler, and the proportion of coupling agent on the electrical conductivity were studied. A four-probe tester and a universal mechanical testing machine were used to test the volume resistivity and shear strength of the conductive adhesive. Moreover, the microscopic morphology and elemental composition of the silver filler were characterized by FT-IR, SEM, EDS, *etc*. The results show that when the ratio of epoxy resin/curing agent is 10∶6, the volume resistivity of the conductive adhesive is the lowest. Surface treatment of silver fillers with adipic acid/ethanol solvent can significantly reduce the content of organic component on the filler surface, thereby improving the conductivity of the conductive adhesive. With the increase of coupling agent dosage, the volume resistivity of the conductive adhesive shows a trend of first decreasing and then increasing, and the volume resistivity is the lowest when the coupling agent proportion is 1%. On this basis, the influence of conductive adhesive preparation process on conductivity was further explored. Orthogonal experiments were used to analyze important parameters in the preparation process of conductive adhesive. It is found that the stirring speed in the second stage of conductive adhesive dispersion has the most significant effect on conductivity. Through orthogonal experiment optimization, the volume resistivity of conductive adhesive is 4.9×10^{-5} Ω·cm, which is reduced by about 20%. This work provides important reference for improving the conductivity of conductive adhesives.

Keywords: silver filler; epoxy resin; coupling agent; conductive adhesive; preparation process