

# 纳米银填充导电浆料的研究进展

熊娜娜<sup>1</sup>, 王悦辉<sup>2</sup>, 李晶泽<sup>1</sup>

(1. 电子科技大学, 四川 成都 610054)

(2. 电子科技大学中山学院, 广东 中山 528402)

**摘要:** 导电浆料是发展电子元器件的基础及封装、电极和互联的关键材料。随着电子元器件向微型化、精密化和柔性化等方向发展, 国内外正在开展金属导电填料纳米化的研究。其中, 纳米银填充导电浆料成为该领域的研究热点。纳米银作为导电填料对银浆性能影响是正面还是负面影响还没有一个统一的结论。一般认为纳米银填充到基体中, 由于粒子间的接触点面积小, 填料粒子数目增多导致接触电阻增加。只有当纳米银间距离在一定范围内时, 由于隧道效应等使导电性增强。这主要与其颗粒大小和形貌、表面性质和烧结行为等密切相关。本文从纳米银填充导电浆料的导电机理、纳米银低温烧结、表面处理、填量、形貌和原位添加等方面综述了国内外研究者近年来在纳米银填充导电浆料方面的研究进展, 并对未来的发展方向进行了展望。

**关键词:** 纳米银; 导电浆料; 导电机理; 低温烧结; 表面处理

**中图分类号:** TQ630.7

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2015)10-2589-07

导电浆料(electrically conductive paste)是发展电子元器件的基础及封装、电极和互联的关键材料, 主要用于制造表面封装技术和敏感元件等电子行业的各个领域。近年来, 随着信息产业的高速发展, 使得器件向微型化、精密化和柔性化等方向发展, 国内外很多科研机构对导电浆料的开发和应用产生了浓厚兴趣<sup>[1-16]</sup>。

导电浆料一般由2~3个基本部分组成, 即导电相(金、银、铜、镍和锡-铋合金等)、有机载体(有机树脂和溶剂)和/或永久粘接剂(硅酸盐玻璃等)。根据导电浆料组成的性质, 导电浆料大体分为有机型导电浆料、无机型导电浆料和复合型导电浆料。其中, 复合型导电浆料以导电金属粒子为导电相, 高分子聚合物为粘结相, 具有优异的导电性及机械性能, 加工过程相对简单, 重复性及导电稳定性较强, 且储存稳定期较长, 具有较高的实用性, 有着广泛的应用前景, 目前市面上导电浆料大多数为此类。

银具有较高的导电率、优异的物理化学性能、可接受的价格及其氧化物也具有导电性能等特点被广泛用作导电填料。导电银浆正朝着使用工艺更简化、性能更强、可靠性更高、成本更低等方向发展。目前导电银浆中的导电相主要是微米或亚微米银粉, 这些浆料已不能满足低温烧结和多层布线等新技术的要求。近年来, 国内外正在开展导电浆料贵金属纳米化的研究<sup>[18-25]</sup>, 并形成一定程度的产业化。由于纳米银的表面效应、小

尺寸效应等, 以纳米银作为导电填料可以提高导电和导热性; 减少银用量, 降低生产成本; 降低固化温度, 使银浆可以应用在PET模板、柔性基板等; 焊接金属和陶瓷的图层表面非常平整; 改善导电胶剪切强度等<sup>[26-37]</sup>。除具有上述明显的优点外, 也存在诸如浆料分散稳定性较差, 放置后极易出现纳米银的团聚和沉降、导电性能不稳定和适应期短等问题<sup>[21, 22]</sup>。

目前, 纳米银填充导电浆料的制备方法与微米银浆料的制备方法相似, 主要是将市售或自制的纳米银以干粉或液态形式, 单一或与微米银片混合, 通过机械搅拌、超声分散、高能球磨等方式分散到有机载体中<sup>[14-46]</sup>。本文以导电银浆料为主, 总结近年来纳米银填充导电浆料的研究成果, 介绍纳米银填充导电浆料的导电机理, 纳米银低温烧结和表面处理等技术的研究进展, 最后简述其存在的问题和未来发展方向等。

## 1 纳米银填充导电浆料的导电机理

目前, 导电浆料的导电机理主要有渗流理论、隧道效应理论、场致发射理论和有效介质理论。

20世纪70年代提出的“渗流理论”(percolation theory)<sup>[1]</sup>认为, 当导电浆料中导电相的填充量达到一定限度时, 即“渗流阈值”后, 导电相可能相互接触形成良好的导电渗流网络, 具有初始的导电通道。高温烧渗或固化后, 导电相的间距进一步拉近, 从而建立各个方

收稿日期: 2014-10-19

基金项目: 国家自然科学基金(61302044); 广东省自然科学基金(S2012010010646); 中山市科技计划项目(20123A319)

作者简介: 熊娜娜, 女, 1989年生, 硕士, 电子科技大学微电子与固体电子学院, 四川 成都 610054, E-mail: shirleywyh@126.com

向的导电通道, 形成一个连续的链状的导电路径, 电子可以由此渗流通过。图1给出导电浆料中导电粒子烧渗/固化前后状态示意图。渗流阈值主要与导电填料的类型、尺寸和形貌, 粘结基体的类型和形态以及导电填料在基体中的分散状况等有关<sup>[2]</sup>。实际上, 导电浆料中粒子间接触的完整的连续的链状导电通道是很少存在的, 粒子间总是存在一定的间隙, 而且粒子的表面往往会覆盖一层有机或无机包覆层。当粒子接触面积过小时会产生较大的“集中电阻”(电流流过极小的导电接触点而被汇集压缩时产生的电阻)<sup>[3,4]</sup>, 这些都是“穿流理论”所没有考虑到的。

Ruschau等<sup>[5]</sup>于20世纪90年代提出隧穿模型, 认为除了部分直接接触的导电相可形成导电, 在电场作用下相距很近(距离<1 nm)的粒子上的电子能借助热振动越过势垒达到另一个粒子, 从而形成较大的隧道电流, 电阻率会急剧下降, 形成导电通道。导电浆料的总电阻可以看成由单个导电粒子的体电阻和粒子间的接触电阻构成。其中接触电阻可以表示为集中电阻与隧穿电阻(电子因隧道效应穿过导电粒子上覆盖的有机或无机膜层时产生的电阻)之和, 即:

$$R_c = R_{intra} + R_{inter} \approx R_{inter} + \frac{\rho_i}{d} + \frac{\rho_t l}{A} \quad (1)$$

式中:  $R_{intra}$ 是导电粒子体电阻,  $\Omega$ ;  $R_{inter}$ 是粒子间的接触电阻,  $\Omega$ ;  $\rho_i$ 为导电粒子的本征电阻率,  $\Omega \cdot \text{cm}$ ;  $d$ 为接触点的直径,  $\text{m}$ ;  $\rho_t$ 为隧穿电阻率,  $\Omega \cdot \text{cm}$ ;  $l$ 为隧穿绝缘层厚度,  $\text{m}$ ;  $A$ 为接触点的面积,  $\text{m}^2$ 。

VanBeek等<sup>[6]</sup>认为可将导电粒子的隧道效应看作是导电粒子内部电场发射的特殊情况, 从而提出场致发射理论(field emission theory), 即当导电粒子间距 $\leq 10 \text{ nm}$ 时, 虽然导电粒子间存在绝缘层, 但其间所具有的强大电场可诱使发射电场的产生, 从而形成电流。尤其是当粒子为纳米级时, 粒子间距极小, 易出现击穿导电一场效发射现象。场致发射理论由于受温度及导电填料浓度的影响较小, 因此相对于渗流理论具有更广的应用范围。

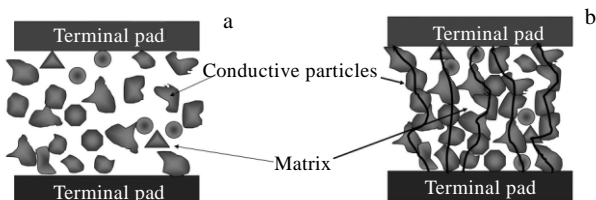


图 1 导电浆料中导电粒子烧渗/固化前后示意图

Fig.1 Schematic illustrating of particles between pads before (a) and after (b) sintering or curing

上述理论所涉及的导电浆料的导电性能都与导电粒子间距及其分布状况有关, 而导电粒子的浓度是影响导电粒子间距和分布的重要因素。当导电粒子浓度太低时, 导电粒子会由于间隙过大而无法发生电子的跃迁, 因而无明显的隧道效应和场致发射效应; 当粒子浓度过高时, 导电粒子大部分相互接触, 形成了比较完善的导电网络, 此时决定浆料导电行为的主要是渗流理论等导电机理。

Bruggeman<sup>[7]</sup>于20世纪70年代提出有效介质理论(effective medium theory)。该理论是假设某一介质中完全填满任意尺寸范围的导电填料, 这就要求导电粒子的填量必须足够多, 但即使是纳米导电粒子也很难使介质均匀地包覆导电粒子, 因此有效介质理论在实际二元体系中的应用仍有许多限制和缺陷。

由于导电浆料的导电机理相当复杂, 现有各种理论的提出都有各自的假设前提, 故其实际应用有限。需要进一步将各种理论有机结合, 深入全面地描述复合体系的导电现象, 建立更准确的导电模型和理论。

金属填充的导电浆料中的导电粒子的形态主要有3种, 即导电粒子间相互接触、靠近和孤立。当导电粒子间相互接触时可形成有效导电网络, 浆料具有良好的导电性; 粒子间孤立存在时, 浆料处于绝缘状态; 当粒子相互靠近至距离<10 nm时, 由于隧道效应表现出一定的导电性。金属填充的导电浆料的导电机理是上述4种综合作用结果。许多学者对纳米银填充导电浆料的导电机理做了大量的工作, 认为纳米银填充导电浆料的导电机理主要是渗流理论、隧道效应理论和场致发射效应理论<sup>[8-12]</sup>。这取决于银填量、加工条件、粘结剂—银润湿能力和温度等。当纳米银填充到基体中, 由于粒子间的接触点面积小, 填料粒子数目增多导致接触电阻增加。只有当纳米银间距离在一定范围内时, 由于隧道效应等, 导电性增强; 或纳米银烧结到一起时, 粒子间的接触数目大大减少, 接触电阻会明显下降, 导电性增强。

## 2 纳米银对银浆性能影响

纳米银对导电胶性能的影响与其颗粒大小和形貌、表面性质和烧结特点等密切相关<sup>[24-57]</sup>。关于纳米银作为导电相对银浆性能影响是好还是坏, 目前还没有一个统一的结论。

### 2.1 纳米银烧结对银浆性能影响

纳米粒子由于表面效应、小尺寸效应等其熔点较本体熔点明显下降<sup>[23]</sup>。纳米银作为导电填料可以在低温下发生烧结行为, 显著降低粒子间的接触点, 提高电性能, 因此, 通过纳米银低温烧结制备高性能导电

浆已引起人们的广泛重视<sup>[24-32]</sup>。John等<sup>[30]</sup>用30 nm左右的纳米银制备纳米银浆。实验结果表明，纳米银浆经280 °C烧结后，内部出现大量微孔，相对密度为80%，弹性模量为9 GPa，电导率和热导率分别为 $2.6 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $2.4 \text{ W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ 。图2给出纳米银浆在280 °C烧结和微米银浆在500 °C以上烧结的SEM照片<sup>[30]</sup>。

图3给出280 °C，10 min烧结的纳米银浆和微米银浆与块体银不同温度下的电阻率<sup>[30]</sup>。从图3可见，经280 °C，10 min烧结的纳米银浆的室温电阻率明显低于微米银浆的电阻率，且整个温度范围内电阻率都比较稳定。

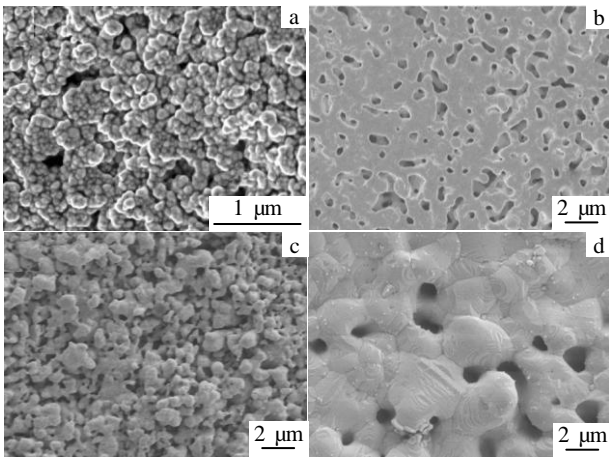


图2 纳米银浆在280 °C烧结前后和微米银浆在500 °C以上烧结前后的SEM照片

Fig.2 SEM images of the nanoscale silver paste before (a) and after (b) sintering on silicon substrate at 280 °C; the microscale silver paste before (c) and after (d) the partial sintering above 500 °C<sup>[30]</sup>

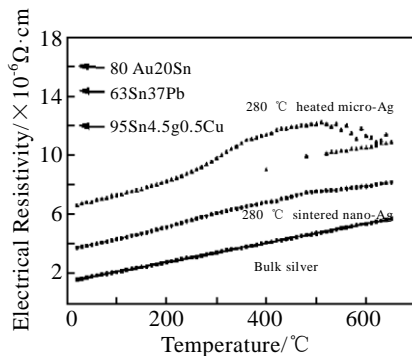


图3 280 °C，10 min烧结的纳米银浆和微米银浆与块体银不同温度下的电阻率

Fig.3 Electrical resistivity of the nanoscale silver paste and the commercial microscale silver paste, after identical sintering at 280 °C for 10 min, and bulk silver<sup>[30]</sup>

Lee等<sup>[31]</sup>对纳米银填充导电胶进行热处理，在一定热处理温度下，纳米银粒子间的银原子出现内扩散，大大地降低了接触点，电阻率明显下降。当纳米银填充体积分数为0.848时，电阻率达 $1.93 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 。在190 °C，30 min热处理条件下，电阻率达 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。Jiang等<sup>[24, 33-37]</sup>对纳米银浆低温烧结性能也做了大量的研究工作。研究结果表明，烧结过程促使导电粒子在树脂基体中形成金属键，从而减少或消除导电粒子间的接触电阻，有利于制备出较高导电性的纳米银填充导电胶。经过230 °C，5 min和260 °C，10 min固化的导电胶，其体积电阻率分别是 $8.1 \times 10^{-5}$ 和 $6.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ <sup>[31]</sup>。Jiang等<sup>[24, 33]</sup>也提出了相应的导电模型。图4是纳米银作为导电相<sup>[33]</sup>和与微米银片混合作为导电相<sup>[24]</sup>的银浆烧结前后粒子形态示意图。纳米银填充导电浆，体系内颗粒间的接触点数目明显大于微米银粉间的接触点数目，导致体系接触电阻剧增。当纳米银粒子烧结连在一起，不仅接触点大幅度下降，而且也能够形成有效的导电路径，导电性能明显提高。而在纳米银与微米银混合添加的导电浆体系中，纳米银经烧结不仅降低接触电阻，而且较好地填充到银片间的空隙处，在银片之间形成更多的通路，并使得未连接的银片之间连接起来形成导电路路。

## 2.2 纳米银表面处理对银浆性能影响

纳米银具有很高的表面活性，通过对纳米银表面处理，可以稳定纳米银和促进纳米银间相互作用，形成有序结构的组装体系或新结构的聚集体。通过调控

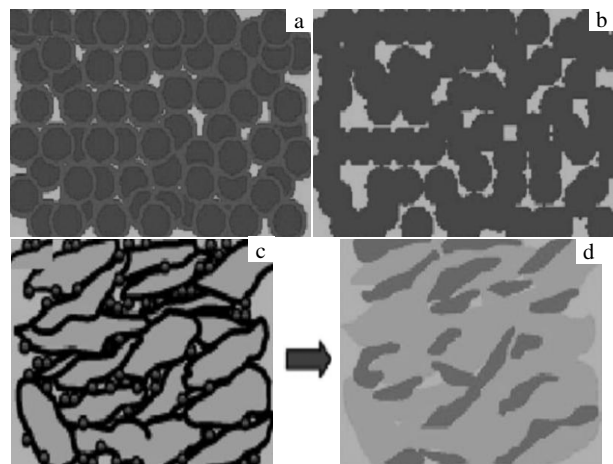


图4 纳米银作为导电相和与微米银混合作为导电相的银浆烧结前后粒子形态示意图

Fig.4 Schematic illustration of silver paste with nanoparticles (a, b)<sup>[33]</sup> and micro-flakes (c, d)<sup>[24]</sup> as conductive fillers before (a, c) and after (b, d) sintering<sup>[37]</sup>

纳米粒子表面性质而改善纳米银填充导电浆料的性能已逐渐引起研究者重视。目前已有的研究工作主要集中在纳米银表面化学修饰方面<sup>[38-43]</sup>。

表面处理的纳米银作为导电填料有利于导电浆料性能的改善,主要原因如下<sup>[38-43]</sup>:(1) 有机分子的官能团与银表面发生螯合作用,具有较好的润滑效果,提高了银粉在树脂基体中的分散性;(2) 促进电子转移,形成有效的导电通道;(3) 表面修饰分子可促使纳米银形成自组装结构,在银胶烧结过程中纳米银粒子发生聚结,促进烧结;(4) 纳米银自组装结构有利于形成有效的导电网络,减小导电填料用量;(5) 纳米银表面修饰可以保护银表面不被氧化、阻止银迁移等。

Lee 等<sup>[31,32, 34, 35]</sup>采用二硫醇或二元羧酸对微米银粉和纳米银粉进行表面活化处理制备导电胶。研究表明,150 °C 固化条件下,微米银填充的导电胶的导电性能改善不明显,而纳米银填充的导电胶的导电性和导热性能明显改善,电阻达  $5 \times 10^{-6} \Omega$ <sup>[32]</sup>。分析认为是由于微米银粉表面修饰的二硫醇或二元羧酸在 150 °C 固化条件下发生部分分解或解吸,而纳米银粒子高的表面活性使表面修饰的二硫醇或二元羧酸分子的热稳定性增强,进而导电性明显提高。其中采用二元羧酸表面活化的纳米银作为填料的导电胶导电性较好,如图 5 所示。

Zhang 等<sup>[36]</sup>采用戊二酸对纳米银线进行表面处理,在 200 °C 热处理条件下纳米银线出现烧结。当将表面处理的纳米银线与微米银粉一起填充制备导电胶,在填充量为 75% 时,正常固化条件下,电阻率可达  $(3 \sim 5) \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ,300 °C 固化条件下,电阻率下降一个数量级。

Kowalik 等<sup>[37]</sup>研究了柠檬酸、蚁酸、乙二醇和巯基琥珀酸等表面处理的纳米银作为导电填料对导电胶导电性的影响,并用耗散粒子动力学模拟了表面处理的纳米银在树脂基体中的分布状态。研究表明,形成自组装结构的纳米银有利于在树脂基体中形成有效的导电网络,少量的填量可获得良好的导电性。

Oh 等<sup>[50]</sup>以苯硫醇做表面修饰剂制备出纳米银-多壁碳纳米复合材料(Ag-MWNTs),用戊二酸对 Ag-MWNTs 进行表面功能化(g-Ag-MWNTs),羧基官能团与银的表面发生螯合作用,表面的戊二酸分子不仅阻止了纳米银表面氧化,而且促使纳米银颗粒在多壁碳纳米管表面形成自组装结构,并在低热处理条件下,纳米银颗粒聚结(图 6a)。g-Ag-MWNTs 与片状银粉混合作为导电填料加到环氧树脂基体中制备导电胶(图 6b),1.5% (质量分数,下同)的 g-Ag-MWNTs 添加量可使得电导率提高 1380%,电导率可达  $2.5 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ 。

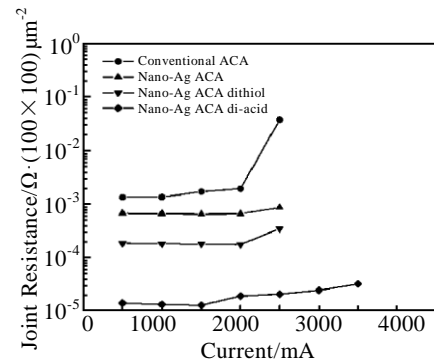


图 5 二硫醇或和二元羧酸表面活化处理的纳米银填充导电胶的电性能

Fig.5 Electrical properties of nano-Ag-filled ACAs with dithiol or dicarboxylic acid<sup>[32]</sup>

### 2.3 纳米银填量、形态对银浆性能影响

Lee 等<sup>[31]</sup>将纳米银溶胶与微米银片混合加入到 PVA 乳液中,测试不同银体积分含量的 PVA 膜的体积电阻。结果表明,当微米银片的含量接近渗流阈值时,加入少量的银胶,纳米银填充到银片之间的空隙处,在银片之间形成更多的通路,并使得未连接的银片之间连接起来形成导电通路,所以银纳米能够非常有效地提高导电性。当微米银片自身可充分形成导电通路时,添加纳米银主要是增加接触电阻,导电性下降。Chen 等<sup>[53]</sup>研究表明,当纳米银在导电胶中分散良好时,少量添加(纳米银量不超过银片量 1%)导电胶的导电性能显著提高,填量增多时,导电性下降。分析认为当纳米银量超过一定值时,纳米银表现明显的自增稠效应,体系粘度显著增加,引起导电胶体系分散不均匀,导致体积电阻率增加。华中科技大学的曾晓雁课题组<sup>[54]</sup>采用自制纳米银颗粒,获得平均粒径为 400 nm 银浆,利用微细笔直写导线,导线宽可低于 200 μm,厚度最大可达 10 μm,方阻为 5 mΩ 左右,烧结温度为 520 °C 左右。

研究者已经证实银纳米线填充的导电胶具有比填充银纳米粒子的导电胶更好的电学及力学性能<sup>[52-60]</sup>。如 Jiang 等<sup>[24]</sup>采用银纳米线填充制备 UV 固化导电胶,在银纳米线含量(56%)相对较低的情况下制得的导电胶的体积电阻率达  $1.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,以 Al 为基板的拉伸剪切强度为 17.6 MPa 左右。分析认为银纳米线的搭桥作用,在原有导电通道的基础上又形成了更多的导电通道,大大提高导电性。复旦大学肖斐教授课题组<sup>[55]</sup>对纳米银线烧结型导电胶做了大量的研究工作,得出类似的结论。Kotthaus 等<sup>[56]</sup>采用惰性气体冷凝法制备纳米银,这些纳米银易形成团聚体,内部孔隙率达 60% 左右,团聚体的尺寸可以调控至微米尺度。以

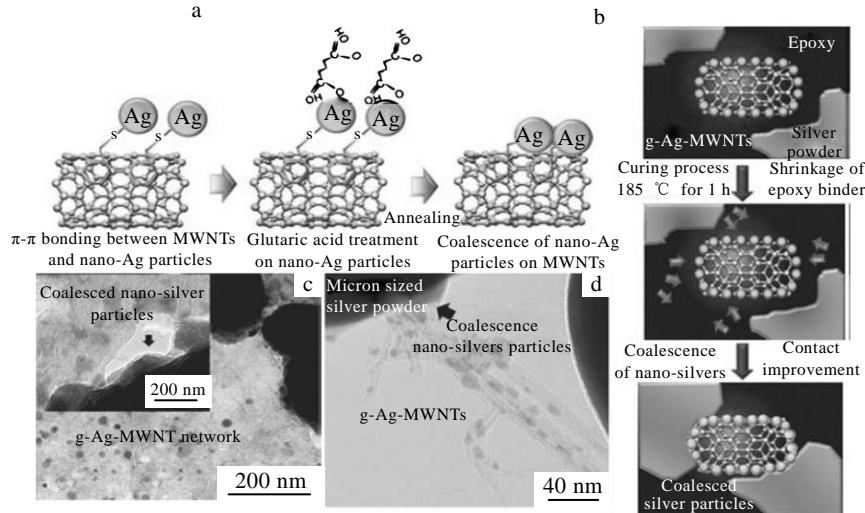


图 6 g-Ag-MWNTs 复合材料热处理前后结构变化示意图; g-Ag-MWNTs 复合材料在微米银粉间形成导电网络示意图; 微米银粉 (98.1%) 和 g-Ag-MWNTs (1.9%) 混合烧结以及微米银粉(79.5%)和 g-Ag-MWNTs (1.5%) 混合作为导电填料加入到环氧树脂基体中, 经 185 °C/1 h 热处理后的 TEM 照片

Fig.6 Schematic of g-Ag-MWNTs before and after the annealing process (a) and the electrical network formation between micron-sized silver powders by g-Ag-MWNTs (b); TEM images of micron-sized silver powders (98.1 wt%) mixed with g-Ag-MWNTs (1.9 wt%) without epoxy (c) and micron-sized silver powders (79.5 wt%), g-Ag-MWNTs (1.5 wt%) and epoxy and hardener mixed by a homogenizer (d) followed by curing at 185 °C for 1 h [50]

这些具有团聚结构的纳米银作为导电填料, 环氧树脂基体容易渗入到团聚体形成的孔结构中, 虽然这种银胶的电阻率高于  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 但剪切强度可提高 2 倍。

制备纳米银填充导电胶需要解决的一个关键问题是纳米银在树脂基体中的分散。除采用纳米银表面修饰、纳米银胶直接加入和纳米银超声分散的方法外, 原位生成纳米银粒子作为导电填料制备纳米银填充导电浆料引起了研究者的兴趣<sup>[21,22,57-62]</sup>。这种方法可以控制纳米银的填量; 提高纳米银在树脂基体中的分散状态和在微米银片表面附着力, 容易形成有效的导电通路; 防止纳米银被氧化; 原位制备纳米银不需外加稳定剂分子, 有利于烧结和电子转移。

高宏等<sup>[62]</sup>采用环氧树脂、乙酸银和 2-乙基-4-甲基咪唑(2E4MZ)或 1-氰基-2-乙基-4 甲基咪唑(2E4MZ-CN)组成的混合物在 150 °C 下固化后制备出环氧/银纳米复合物。乙酸银与咪唑形成银咪唑配合物, 在固化温度下热解生成 10~15 nm 纳米银粒子, 同时释放出咪唑固化环氧树脂, 形成环氧/银纳米复合物。银片加入到环氧/银-咪唑复合物中制备导电胶, 150 °C 下固化的体积电阻率分别为  $5.2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。显微结构分析表明银纳米粒子附着在片状银粉的表面, 发生了烧结现象使银纳米粒子之间、纳米粒子与银片之间形成了金属键合, 在聚合物基体中形成了三维导电网络, 增强

了导电浆的导电性。图 7 给出银-咪唑络合物分解原位合成银纳米并烧结制备高性能纳米银填充导电胶的示意图<sup>[62]</sup>。

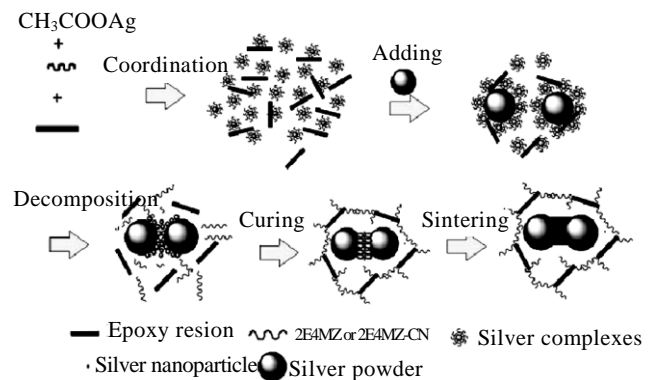


图 7 银-咪唑络合物分解原位合成银纳米并烧结制备高性能 nano-ICAs 示意图

Fig.7 Schematic representation of preparation of highly nano-ICAs: in-situ generated silver nanoparticles by the thermal decomposition of silver-imidazole complex and their sintering [62]

### 3 结 语

综上所述,目前国内外陆续出现有关纳米银填充导电浆料研究的文献报道和专利,但总体上看,纳米银作为导电填料对银浆性能影响是正面还是负面还没有一个统一的结论。纳米银填充导电浆料的导电机理主要是渗流理论、隧道效应理论和场致发射效应理论。纳米银对导电浆料性能的影响与其颗粒大小和形貌、表面性质和烧结行为等密切相关。当纳米银填充到基体中,由于粒子间的接触点面积小,填料粒子数目增多导致接触电阻增加。只有当纳米银间距在一定范围内时,由于隧道效应等导电性增强。因此,当纳米银与微米银片混合填充时通常表现出负面影响。然而,当纳米银经过表面处理和热处理条件下出现烧结行为时,导电浆料的导电性明显提高。银纳米线或原位合成银纳米作为导电填料的纳米银浆具有比纳米银颗粒较好的电学性能。

迄今为止,纳米银填充导电浆料研究已经取得诸多成果,但仍有些关键问题仍待探索,如纳米银填充导电浆料的导电机理;纳米银形貌、填量、分散性和表面处理等对电学性能和机械性能等影响;树脂、固化剂和助剂的选择;后续处理工艺;低成本和原位合成纳米银填充导电浆制备等。随着集成电路小型化、高密度化的发展趋势和纳米技术的发展,为纳米银填充导电浆的应用提供了广阔的前景。这对诸多研究者来说既是挑战又是机遇,应给予极大关注,这对促进新一代电子浆料的整个工艺、技术、材料和设备等的发展具有重要的意义。

#### 参考文献 References

- [1] Kirkpatrick S. *Rev Modern Phys*[J], 1973, 45(4): 574
- [2] Ruschau G R, Yoshikawa S, Newnham R E. *J Appl Phys*[J], 1992, 72(3): 953
- [3] Ye L, Lai Z, Liu J *et al. IEEE Trans Electr Packg Manuf*[J], 1999, 22(4): 299
- [4] Li L, Morris J E. *IEEE Trans Comp Packg Manuf Technol*[J], 1997, 20(1A): 3
- [5] Ruschau G R, Yashikawa S, Newnham R E. *J Appl Phys*[J], 1992, 72(3): 953
- [6] VanBeek V P. *J Appl Polym Sci*[J], 1962, 24: 651
- [7] Landauer R. *Electrical Conductivity in Inhomogeneous Media*[C]. New York: Institute of Physics Conference Proceedings, 1978, 40: 2
- [8] Biswas A, Aktas O C, Schurmann U *et al. Appl Phys Lett*[J], 2004, 84: 2655
- [9] Fan F R F, Bard A J. *J Phys Chem B*[J], 2002, 106(2): 279
- [10] Mir I, Kumar D. *Int J Adhes Adhes*[J], 2008, 28: 362
- [11] Moon K S, Dong H, Marie R J. *Electronic Mater*[J], 2005, 34(2): 168
- [12] Lin Y C, Zhong J. *J Mater Sci* [J], 2008, 43: 3072
- [13] Yang C, Lin W, Li Z Y *et al. Adv Funct Mater*[J] 2011, 21: 4582
- [14] Cui H W, Fan Q, Li D S. *Polym Int*[J], 2013, 62: 644
- [15] Cui H W, Du G B. *Adv Polym Technol*[J], 2012, 31: 130
- [16] Cui H W, Li D S, Fan Q. *Int J Adhes Adhes*[J], 2012, 35: 50
- [17] Cui H W, Li D S, Fan Q. *J Electron Mater*[J], 2012, 41: 2599
- [18] Cui H W, Li D S, Fan Q. *Electronic Mater Lett*[J], 2003, 9(3): 299
- [19] Durairaj R, Man L W, Ping L J *et al. Engin Lett*[J], 2013, 21: 3
- [20] Konghua L, Chen S, Luo Y *et al. Composites Science and Technology* [J], 2013, 88: 84
- [21] Chen S, Liu K, Luo Y *et al. Int J Adhes Adhes*[J], 2013, 45: 138
- [22] Gao H, Liu L, Liu K *et al. J Mater Sci: Materials in Electronics*[J], 2012, 23(1): 22
- [23] Liu Yajian (刘亚建), Tan Yuanyuan (谭媛媛), Zhang Yuehong (章月红) *et al. Radiat Res Radiat Process*(辐射研究与辐射工艺学报)[J], 2010, 28(1): 24
- [24] Jiang H J, Moon K, Li Y *et al. Chem Mater*[J], 2006, 18(13): 2969
- [25] Li Y, Moon K S, Wong C P. *J Appl Poly Sci*[J], 2006, 99(4): 1665
- [26] Moon K, Dong H, Maric R *et al. J Electronic Mater*[J], 2005, 34: 132
- [27] Efremov M Y, Schiettekatte F, Zhang M E *et al. Phys Rev Lett*[J], 2000, 85: 3560
- [28] Seo D S, Park S H, Lee J K. *Current Applied Physics*[J], 2009, 9: 72
- [29] Albert A D, Becker M F, Keto J W *et al. Acta Materialia*[J], 2008, 56: 1820
- [30] John G, Bai Z, Zhang Z *et al. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*[J], 2006, 29(3): 589
- [31] Lee H S, Chou K S, Shih Z W. *Intl J Adhesion Adhesives*[J], 2005, 25: 437
- [32] Zhang Z X, Chen X Y, Xiao F. *J Adhe Sci Tech*[J], 2011, 25: 1465
- [33] Jiang H J, Moon K S, Lu J X. *J Electronic Mater*[J], 2005, 34(11): 1432
- [34] Dong H, Moon K S, Wong C P. *J Electron Mater*[J], 2005,

- 34(1): 40
- [35] Li Y, Moon K, Wong C P. *J Appl Polym Sci*[J], 2006, 99: 1665
- [36] Zhang R, Lin W, Moon K *et al. Appl Mater Interfaces*[J], 2010, 2(9): 2637
- [37] Yim M J, Li Y, Moon K *et al. J Adhe Sci Tech*[J], 2008, 22: 1593
- [38] Wang Chao (万超), Wang Hongqin (王宏芹), Du Bin (杜彬) *et al. Electronics Process Technology*[J], 2011, 32(2): 72
- [39] Zhang Zhongxian (张中鲜), Chen Xiangyan (陈项艳), Xiao Fei(肖斐). *Journal of Fudan University, Natural Science* (复旦学报, 自然科学版), 2010, 49(5): 587
- [40] Oh Y, Chun K, Lee E *et al. J Mater Chem*[J], 2010, 20: 3579
- [41] Li Y, Moon K, Wong C P. *J Electronic Mater*[J], 2005, 34: 266
- [42] Li Y, Moon K, Wong C P. *J Electronic Mater*[J], 2005, 34: 1573
- [43] Li Y, Moon K, Wong C P. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*[J], 2006, 29(1): 173
- [44] Li Y, Moon K, Wong C P. *Mater Sci Eng R*[J], 2006, 51: 1
- [45] Zhang R W, Moon K, Lin W *et al. J Mater Chem*[J], 2010, 20: 2018
- [46] Zhang Z X, Chen X Y, Xiao F. *J Adhe Sci Tech*[J], 2011, 25: 1465
- [47] Kowalik M, Amkreutz C, Harves A *et al. Mater Sci Eng*[J], 2012, 40: 012 033
- [48] Li Xianxue(李先学), Zheng Bingyun(郑炳云), Xu Limei (许丽梅) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2012, 41(1): 24
- [49] Yang C, Xie Y, Wong C P. *Adv Funct Mater*[J], 2010, 20: 2580
- [50] Oh Y, Chun K, Lee E *et al. J Mater Chem*[J], 2010, 20: 3579
- [51] Wu H P, Liu J F, Wu X J *et al. Int J Adhes Adhes*[J], 2006, 26: 617
- [52] Antonietti M, Briel A, Feorster S. *J Chem Phys*[J], 1996, 105: 7795
- [53] Chen D P, Qiao X L, Qiu X L. *J Mater Sci*[J], 2009, 44(4): 1076
- [54] Xie Yan(谢燕). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2008
- [55] Zhang Zhongxian(张中鲜). *Thesis for Master Degree*(硕士论文) [D]. Shanghai: Fudan University, 2010
- [56] Kotthaus S, Günther B H, Haug R *et al. IEEE Trans Components, Packaging, Manuf Technol(Part A)*[J], 1997, 20: 15
- [57] Lu J, Moon K S, Xu J *et al. J Mater Chem*[J], 2006, 16(16): 1543
- [58] Pothukuchi S, Li Y, Wong C P. *J Appl Polym Sci*[J], 2004, 93(4): 1531
- [59] Zhang R, Lin W, Moon K *et al. Appl Mater Interfaces*[J], 2010, 2(9): 2637
- [60] Lu J, Moon K S, Wong C P. *J Mater Chem*[J], 2008, 18(40): 4821
- [61] Li Y M, Yim J, Moon K S *et al. IEEE Transactions and Packaging Technologies*[J], 2009, 32(1): 123
- [62] Gao Hong(高宏). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011

## Review of Recent Advances in Nano-Silver-Filled Conductive Pastes

Xiong Na<sup>1</sup>, Wang Yuehui<sup>2</sup>, Li Jingze<sup>1</sup>

(1. University of Electronic Science and Technology, Chengdu 610054, China)

(2. Zhongshan Institute, University of Electronic Science and Technology of China, Zhongshan 528402, China)

**Abstract:** Conductive pastes are the foundation of the development of electronic components and the key materials in the fields of the encapsulation, electrodes and interconnect. With the miniaturization and precision and flexibility of electronic components, the researches on nano-metal conductive fillers are carrying out both at home and abroad. The nano-silver-filled conductive pastes have always been a focus of research in this field. The positive or negative effects of nano-silver filler on conductive pastes are still uncertain. It was found that when nano-silver particles were added into the matrix, the contact resistance increased in almost cases because nano-silvers contain a larger number of particles that are beneficial to the interconnection between particles. The electrical conductivity was increased due to the tunnel effect only when the distance between nano-silver is in a certain range. This is closely related to particle size and morphology, the surface properties and sintering behaviors, etc. In this review, some recent advances in the nano-silver filled conductive pastes, such as conductive theory, low temperature sintering, surface treatment, nanoparticle size and morphology, and in situ formation of nano-silver, are presented. The prospects for the development of nano-silver filled conductive pastes are also discussed.

**Key words:** nano-silver; conductive pastes; conductive theory; low temperature sintering; surface treatment

Corresponding author: Wang Yuehui, Ph. D., Professor, Department of Chemistry and Biology, Zhongshan Institute, University of Electronic Science and Technology of China, Zhongshan 528402, P. R. China, Tel: 0086-760-88325742, E-mail: wangzsedu@126.com