

Electrically Conductive Adhesives: From Fundamental to Recent Developments

Zahra Kachoei* and Naser Sharifi Sanjani

Polymer Chemistry Group, Department of Chemistry, Faculty of Science,
Tehran University, P.O. Box: 14155-6455, Tehran, Iran

Received: 19 December 2013, Accepted: 15 July 2014

Abstract

Electrically conductive adhesives have recently received a lot of attention by the researchers as a potential substitute to lead-bearing solders. The two main classifications of electrical conductive adhesives based on conductive path are isotropically and anisotropically conductive adhesives. The main application of isotropically conductive adhesive is in electronic industry. Studies in the field of conductive adhesives have shown that these materials have numerous advantages compared to traditional solder technology in better environmental operation, lower process temperature, more flexibility and simpler processability. To achieve electrical conductivity, the volume fraction of conductive filler in an ICA must be equal to or slightly higher than the critical volume fraction that is called percolation threshold. In this paper discussions are extended to electrical conductivity mechanism in conductive adhesives, different matrices of conductive adhesives and conductive fillers, their effects on the electrical conductivity of conductive adhesives, and developed methods in electrical conductivity processes.

Key Words

electrically conductive adhesive,
electrical conductivity,
isotropically conductive adhesive,
percolation threshold,
tin-lead solder

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kachoei@khayam.ut.ac.ir

چسب‌های رسانای الکتریسته: از مبانی تا پیشرفت‌های اخیر

زهرا کچوئی*، ناصر شریفی سنجانی

تهران، دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده شیمی، گروه شیمی پلیمر، صندوق پستی ۶۴۵۵-۱۴۱۵۵

دریافت: ۱۳۹۲/۹/۲۸، پذیرش: ۱۳۹۳/۴/۲۴

اخیراً چسب‌های رسانای الکتریسته به عنوان جایگزین بالقوه لحیم‌های دارای سرب، توجه و تمرکز زیاد پژوهشگران را به خود معطوف کرده‌اند. این چسب‌ها براساس مسیر رسانایی، به دو دسته کلی همسانگرد و ناهمسانگرد تقسیم می‌شوند. کاربرد اصلی چسب‌های رسانای همسانگرد در زمینه قطعات الکترونیک است. مطالعاتی که در زمینه چسب‌های رسانای الکتریسته انجام شده است، نشان می‌دهد که این چسب‌ها نسبت به فناوری سنتی اتصال لحیمی مزایایی از قبیل عملکرد زیست‌محیطی بهتر، دمای فراورش کمتر، انعطاف پذیری بیشتر و فرایندپذیری ساده‌تر دارند. به‌منظور دستیابی به رسانندگی الکتریکی، جزء حجمی پرکننده رسانای الکتریسته در یک چسب رسانای همسانگرد باید مساوی یا بیشتر از جزء حجمی بحرانی باشد. در این مقاله، ساز و کار رسانندگی الکتریکی در چسب‌های رسانا، انواع ماتریس‌های چسب‌های رسانا و پرکننده‌های رسانا و اثر آنها روی رسانندگی الکتریکی چسب‌های رسانا و روش‌های بهبود بخشیدن رسانایی بحث شده است.

چکیده



زهرا کچوئی



ناصر شریفی سنجانی

واژگان کلیدی

چسب رسانای الکتریسته،
رسانندگی الکتریکی،
چسب رسانای همسانگرد،
آستانه نفوذ،
لحیم سرب-قلع

مقدمه

فناوری چسب رسانای الکتریسیته (ECA) از گزینه‌های جایگزین فناوری لحیم‌کاری برای اجتناب از به‌کارگیری سرب است [۱-۳]. چسب‌های رسانای الکتریسیته از یک چسب پلیمری و یک ماده پرکننده رسانا تشکیل می‌شوند. چسب‌های پلیمری به‌وفور در صنعت استفاده می‌شوند. این چسب‌ها به دلیل ویژگی‌های دی‌الکتریک عالی به عنوان عایق به کار می‌روند. ذرات رسانای ماده پرکننده با چسب پلیمر مخلوط می‌شوند تا پیوستگی الکتریکی را فراهم کنند.

دو دسته اصلی چسب‌های رسانای الکتریسیته، چسب رسانای همسانگرد (isotropically conductive adhesive, ICA) و چسب رسانای ناهمسانگرد (anisotropically conductive adhesive, ACA) است [۴]. چسب‌های رسانای الکتریسیته می‌توانند گرمانرم یا گرماسخت باشند. گرمانرم‌ها، ساختار مولکولی خطی بلندی دارند. این موضوع سبب می‌شود تا پس از به‌کارگیری آنها، هنگام گرمادهی تا دمای ذوب، بدون تغییر ویژگی‌های ذاتی، قابلیت ذوب مجدد داشته باشند. این چسب‌ها بر پایه ذرات پرکننده رسانای مخلوط در یک حلال و پراکنده شده در ماتریس پلیمر هستند. چسب‌های گرمانرم، عمر کاربری نامحدودی در دمای معمولی دارند. چسب‌های گرمانرم، قابل استفاده مجدد هستند. گرماسخت‌ها، ساختار پلیمری سه‌بعدی دارند. گرماسخت‌ها تحت واکنش‌های شیمیایی قرار می‌گیرند و پیوندهای عرضی شیمیایی بین زنجیرهای پلیمری را شکل می‌دهند. با توجه به این موارد، این‌گونه چسب‌ها حتی در دمای بسیار زیاد، در برابر تغییر شکل مقاوم‌اند. بیشتر گرماسخت‌ها نیاز به حلال ندارند. با توجه به کاهش استفاده از حلال‌ها، حداقل امکان تشکیل حباب و شکاف و فضای خالی به دلیل خروج حلال در طول انجام کار، وجود دارد. ایراد اصلی گرماسخت‌ها، محدود به عمر کاربری و عدم

قابلیت استفاده مجدد آنهاست. چسب‌های رسانای الکتریسیته می‌توانند مزایای متعددی، نظیر مراحل و دمای کمتر فراورش را ارائه کنند که استفاده از بسترهای حساس به گرما و با هزینه کم را مقدور می‌سازد. همچنین، قابلیت نصب آنها نیز مناسب است. محدودیت‌های اصلی فناوری چسب رسانای الکتریسیته عبارتند از: رسانایی کمتر، مقاومت تماسی ناپایدار بین چسب رسانا و اجزای فلزی و عملکرد ضربه مکانیکی ضعیف [۵-۷].

چسب‌های رسانای الکتریسیته

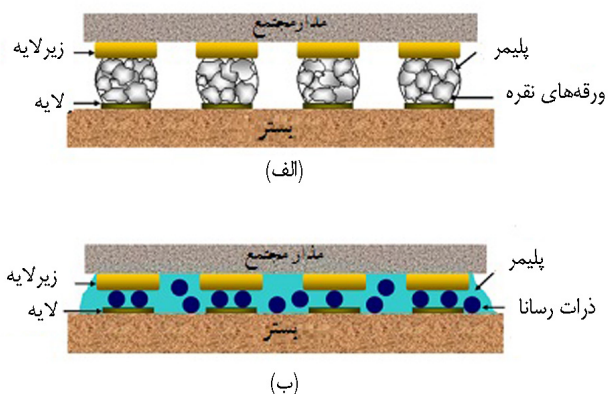
فرمول‌بندی چسب‌های رسانای الکتریسیته شامل رزین، پرکننده رسانا، عامل پخت، کاتالیزور و افزودنی‌هاست. رزین پلیمری خواص مکانیکی و فیزیکی چسب‌های رسانا و ذرات پرکننده رسانا خواص رسانایی الکتریکی را تامین می‌کنند. کارایی چسب‌های رسانا به شدت به مقدار بارگذاری پرکننده و نوع آن و ماتریس پلیمری وابسته است. چسب‌های رسانای الکتریسیته بر اساس مسیر رسانایی به دو نوع همسانگرد (رسانایی مساوی در همه جهات) یا ناهمسانگرد (رسانایی فقط در جهت محور Z) تقسیم می‌شوند. هر دو نوع به طور گسترده در صنایع الکترونیک استفاده می‌شوند. مقایسه ویژگی‌های چسب‌های رسانای الکتریسیته با لحیم سرب - قلع در جدول ۱ آمده است.

چسب‌های رسانای همسانگرد

چسب‌های رسانای همسانگرد، که به عنوان لحیم پلیمری نیز شناخته می‌شوند، در تمام جهات رسانا هستند [۹]. در فرمول‌بندی چسب‌های رسانای همسانگرد از پلیمرهای گرمانرم و نیز پلیمرهای گرماسخت استفاده می‌شود. پلیمرهای گرمانرم در دماهای زیر دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)، مواد سختی هستند. آنها در بیش از آن ویژگی‌های جریان‌پذیری نشان می‌دهند. بنابراین، T_g ماتریس‌های

جدول ۱- مقایسه ویژگی‌های چسب رسانای الکتریسیته با لحیم سرب - قلع [۸].

چسب رسانای الکتریسیته	لحیم سرب - قلع	ویژگی
۰/۰۰۰۳۵	۰/۰۰۰۰۱۵	مقاومت حجمی ($\Omega \text{ cm}$)
۵/۳	۳۰	رسانندگی گرمایی (W/mK)
۲۰۰۰	۲۲۰۰	استحکام برشی (psi)
۱۷۰-۱۵۰	۲۱۵	کمترین دمای فرایند ($^{\circ}\text{C}$)
خیلی کم	منفی	ضربه محیطی
کم	بله	خستگی گرمایی



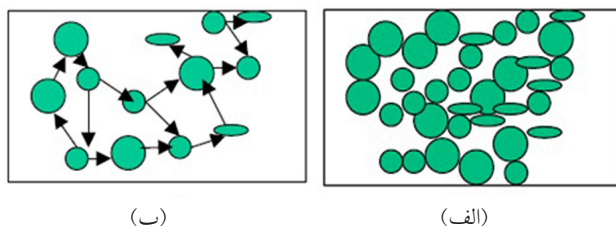
شکل ۱- نمایی از: (الف) چسب‌های رسانای همسانگرد و (ب) چسب‌های رسانای ناهمسانگرد [۱۸].

همسانگرد و ناهمسانگرد را نشان می‌دهد. به جهت آنکه در این نوع چسب، رسانش الکتریکی فقط در جهت محور بین دو الکترود است، می‌توان آن را روی تمام سطح تماس بین مدار مجتمع و بستر پوشش داد و به راحتی برای اتصالات بسیار ظریف (کوچکتر از 0.4 mm) استفاده کرد.

این چسب‌ها ممکن است جانشینی برای سیم یا لحیم در اتصالات الکتریکی باشند. برای مثال، آنها در اتصالات خازن‌ها، مقاومت‌ها یا وسایل نیمه‌رسانا برای تخته‌های چاپگر، نمایشگرهای LCD و میکرومدارهای هیبریدی استفاده می‌شوند.

رسانایی و نفوذ در چسب‌های رسانای همسانگرد

دو مسیر رسانایی برای چسب‌های رسانای همسانگرد وجود دارد که در شکل ۲ نشان داده شده است. یک مورد، رسانایی ذاتی است که با تماس ذره به ذره در ماتریس پلیمر ایجاد می‌شود. مورد دیگر، نفوذ است که شامل انتقال الکترون آورده شده در محیط، به وسیله تونل زنی کوانتوم- مکانیکی الکترون بین ذراتی است که به اندازه کافی نزدیک هستند تا امکان شکست دی‌الکتریک ماتریس را ایجاد کنند. رسانایی چسب‌های رسانای همسانگرد بستگی به پراکندگی یکپارچه ذرات پراکنده برای شکل دادن مسیر رسانایی در ماتریس



شکل ۲- ساز و کار رسانش در چسب‌های رسانا: (الف) ذره به ذره و (ب) تونل زنی الکترونی [۲۰].

پلیمری باید به اندازه کافی زیاد باشد تا از جریان یافتن پلیمر طی شرایط کاربری اجتناب شود. افزون بر این، T_g ماتریس پلیمری چسب رسانای همسانگرد باید به اندازه کافی کم باشد تا از آسیب‌های گرمایی حامل تراشه و سایر وسایل، طی سرهم‌بندی جلوگیری شود. متداول‌ترین پلیمر گرماسخت استفاده شده برای چسب‌های رسانای همسانگرد، رزین اپوکسی است. از سیلیکون‌ها، سیانواکریلات‌ها و سیانات استرها نیز در فرمول‌بندی چسب‌های رسانای همسانگرد استفاده می‌شود.

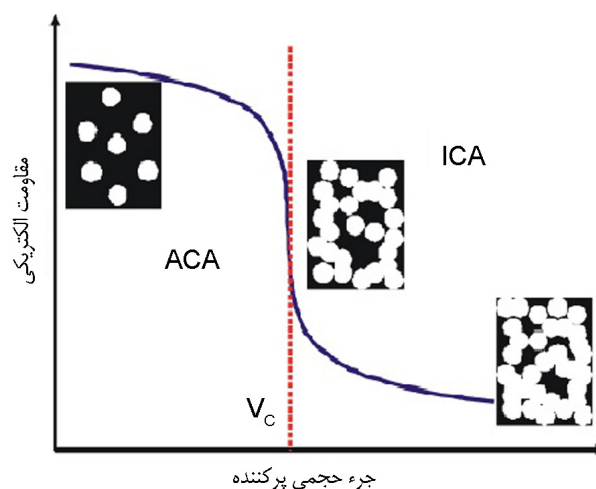
این چسب‌ها می‌توانند به عنوان اتصال میانی الکتریکی روی لایه‌های غیرقابل لحیم‌کاری مانند سرامیک‌ها و پلاستیک‌ها استفاده شوند یا جایگزین لحیم‌کاری در اجزای حساس به گرما شوند. چسب‌های رسانای همسانگرد می‌توانند به عنوان گزینه‌ای پیشنهادی برای جایگزینی لحیم‌های سرب-قلع در کاربردهای فناوری نصب روی سطح (surface mount technology, SMT)، سلول‌های خورشیدی و اتصالات تراشه به حامل آن استفاده شوند [۱۰-۱۲]. مقالات بسیاری در نشریات، پیشرفت‌هایی را در زمینه چسب‌های رسانای همسانگرد گزارش داده‌اند که در آنها مزایا و مضرات این چسب‌ها در مقایسه با لحیم‌های سرب-قلع سستی و کاربردهای اصلی فناوری آنها در صنایع الکترونیک بحث شده است [۱۳-۱۶].

چسب‌های رسانای ناهمسانگرد

چسب‌های رسانای ناهمسانگرد نیز همانند چسب‌های رسانای همسانگرد می‌توانند از جنس رزین‌ها یا فیلم‌های گرمانرم باشند. چسب‌های رسانای ناهمسانگرد گرماسخت بیشتر از جنس اپوکسی‌ها و سیلیکون‌ها هستند که ساختار شبکه سه‌بعدی را تشکیل می‌دهند. کسر حجمی پراکنده در چسب‌های رسانای ناهمسانگرد، 0.5 تا 5 درصد بوده که بسیار کمتر از آستانه نفوذی به کار رفته در چسب‌های رسانای همسانگرد است. بنابراین، مسیر رسانش الکتریکی پیوسته در چسب‌های رسانای ناهمسانگرد پیش از اتصال وجود ندارد. به دلیل حجم کم ذرات پراکنده در این نوع چسب، رسانش در مسیر صفحه $x-y$ وجود ندارد. با قراردادن چسب بین دو الکترود و گاهی به‌کار بردن فشار زیاد و دما در جهت محور z بین الکترودها، اتصال الکتریکی برقرار می‌شود [۱۷-۱۹]. پایانه‌های اجزا، روی لایه‌های متناظر روی زیرلایه پرس می‌شوند تا ذرات رسانای گیر کرده بین انتهای اجزا و زیرلایه، فشرده شوند و مسیر رسانش الکتریکی در طول مسیر اتصال بین مدار مجتمع و بستر شکل گیرد. شکل ۱ طرحی نمادین از چسب‌های رسانای

پلیمر دارد.

پرکننده‌های رسانا، کامپوزیتی با رسانش الکتریکی از راه تماس بین ذرات رسانا ایجاد می‌کند. با افزایش غلظت پرکننده، ویژگی‌های الکتریکی یک چسب رسانای همسانگرد، آن را از عایق به یک رسانا تبدیل می‌کند. نظریه نفوذ برای توضیح ویژگی‌های الکتریکی کامپوزیت‌های چسب‌های رسانای همسانگرد استفاده شده است [۲۱-۲۳]. در غلظت‌های کمتر پرکننده، مقاومت ویژه چسب‌های رسانای همسانگرد، به تدریج با افزایش غلظت پرکننده، کاهش می‌یابد. مقاومت ویژه بیشتر از یک غلظت بحرانی پرکننده به شدت افت می‌کند، که آستانه نفوذ نامیده می‌شود و آن را با V_c نشان می‌دهند. این باور وجود دارد که در این غلظت، تمام ذرات رسانا با یکدیگر تماس دارند و شبکه‌ای سه‌بعدی شکل می‌دهند. مقاومت ویژه با افزایش بیشتر غلظت پرکننده، به آهستگی کاهش می‌یابد. یک توضیح طرح‌واره از تغییر مقاومت ویژه چسب‌های رسانای همسانگرد بر اساس نظریه نفوذ و وابستگی آن به جزء حجمی پرکننده رسانای الکتریسیته در شکل ۳ نشان داده شده است. به منظور دستیابی به رسانایی، جزء حجمی پرکننده رسانا در یک چسب رسانای همسانگرد باید مساوی یا بیشتر از جزء حجمی بحرانی باشد. بیشتر فلزات سنتی که برای پرکردن چسب‌های رسانا به کار می‌روند، نیاز به ۲۵ تا ۳۰ درصد کسر حجمی دارند تا بر آستانه نفوذ غلبه کرده و از رسانش الکتریکی اطمینان حاصل شود. با این حال، کمتر از ۱ درصد کسر حجمی دوده در رزین، می‌تواند رسانش الکتریکی ایجاد کند. آستانه نفوذ با تغییراندازه، شکل و جهت‌گیری ذرات تغییر می‌کند. روشاو و همکاران [۲۵] و نیز سنکاکتار و همکاران [۲۶] نشان دادند که آستانه ذرات کروی شکل در حدود



شکل ۳- وابستگی مقاومت چسب‌های رسانای همسانگرد به جزء حجمی پرکننده رسانا [۲۴].

۴۰٪ حجمی است. لیونز اثر ترکیب و توزیع اندازه ذرات رسانا را روی آستانه نفوذ بررسی کرد [۲۷]. وی تشریح کرد، توزیع‌های پهن اندازه ذرات و ذرات با چگالی بیشتر در فرمول‌بندی‌های چسب می‌توانند آستانه نفوذ را کاهش دهند.

اتصال پیوسته میان پرکننده‌های رسانا به شکل مجموعه‌ای از مقاومت‌ها در نظر گرفته می‌شود (شکل ۴). مقاومت چسب رسانای الکتریسیته، مجموع مقاومت‌های پرکننده (R_p) و مقاومت‌های تماسی بین ذرات است. مقاومت تماسی متشکل از مقاومت ساختاری (R_c) و مقاومت تونل‌زنی (R_t) است. مقاومت ساختاری زمانی رخ می‌دهد که جریان باید از مساحت کوچکی از سطح تماس رد شود. مقاومت تونل‌زنی به دلیل وجود لایه حدواسط بین سطوح فلزی است. بنابراین، مقاومت کلی چسب رسانای الکتریسیته (R_{tot}) به شکل زیر نوشته می‌شود [۲۸-۳۳]:

$$R_{tot} = R_c + R_f + R_t \quad (1)$$

در حالی که:

$$R_f = \frac{\rho}{\pi d} \ln \frac{d + \sqrt{d^2 - D^2}}{d - \sqrt{d^2 - D^2}} \quad (2)$$

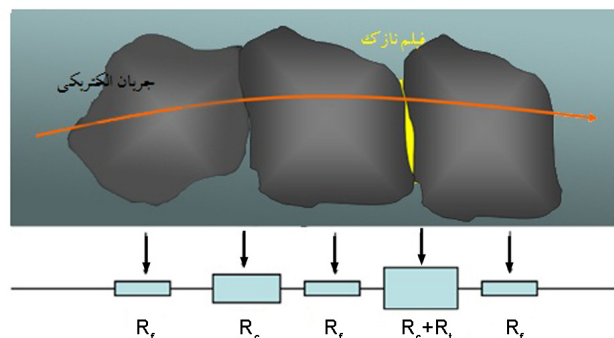
$$R_c = \frac{\rho}{d} \quad (3)$$

$$R_t = \frac{\rho_t}{\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2} \quad (4)$$

$$\rho_t(s, \varphi, \varepsilon) = \frac{10^{-22}}{2} \frac{A^2}{1 + AB} e^{AB} \quad (5)$$

$$A = 7.32 \times 10^{-5} \left(S - \frac{7.2}{\varphi} \right) \quad (6)$$

$$B = 1.265 \times 10^{-6} \sqrt{\varphi - \frac{10}{S\varepsilon}} \quad (7)$$



شکل ۴- مقاومت‌های الکتریکی چسب‌های رسانای همسانگرد: R_p مقاومت چسب رسانای همسانگرد مجموع مقاومت پرکننده، R_c مقاومت ساختاری و R_t مقاومت تونل‌زنی است [۲۴].

گرماسخت هستند. رزین‌های اپوکسی رایج‌ترین رزین‌های استفاده شده در فرمول‌بندی این نوع چسب‌ها هستند، چرا که دارای ویژگی‌های متعادل برتر هستند. سیلیکون‌ها، سیانات استرها و سیانوآکریلات‌ها نیز در فرمول‌بندی چسب رسانای همسانگرد به کار می‌روند [۳۸-۳۴]. در جدول ۲ مزایا و معایب انواع ماتریس‌های پلیمری چسب‌های رسانای همسانگرد مقایسه شده است.

بیشتر چسب‌های رسانای همسانگرد تجاری باید در دمای بسیار کم، برای مثال در 40°C ، نگهداری و حمل شوند تا از پخت آنها جلوگیری شود. عمر نگهداری، عامل بسیار مهمی برای کاربران این چسب‌هاست. به منظور دستیابی به دوره نهفتگی مطلوب در دمای معمولی، پخت‌کننده‌های اپوکسی باید با دقت انتخاب شوند. در بعضی چسب‌های رسانای همسانگرد تجاری، از عوامل پخت جامدی استفاده می‌شود که در دمای معمولی در رزین اپوکسی حل نمی‌شود. در هر حال، این عوامل پخت می‌توانند در دمای بیشتر در اپوکسی حل شوند (دمای پخت) و با رزین اپوکسی واکنش دهند. شیوه دیگر برای دستیابی به دوره نهفتگی مطلوب، به‌کارگیری ایمیدازول کپسولی شده به عنوان یک عامل پخت یا کاتالیزور است. ایمیدازول درون کره پلیمری بسیار نرم، کپسولی می‌شود. در دمای معمولی، کره پلیمری با رزین اپوکسی حل نشده یا واکنشی نشان نمی‌دهد. اما در دمای بیشتر، پس از اینکه پوسته پلیمری شکسته شد، ایمیدازول از کره آزاد می‌شود تا اپوکسی را پخت کرده یا واکنش پخت را کاتالیز کند. پخت سریع، ویژگی جالب دیگر یک چسب رسانای همسانگرد مطلوب است. زمان کوتاه‌تر پخت سبب کاهش هزینه فراورش می‌شود. در فرمول‌بندی چسب رسانای همسانگرد بر پایه اپوکسی، سخت‌کننده‌های مناسب و کاتالیزورهایی نظیر ایمیدازول و آمین نوع سوم می‌تواند برای دستیابی به پخت سریع به کار گرفته شود [۴۰].

لش چسب‌های اپوکسی مختلف را با ویژگی‌های لحیم‌کاری آنها مطالعه و مزایای استفاده از خمیر چسبناک اپوکسی را فهرست کرد [۴۱]. به طور مشابه، فیگواسکی و همکاران، چسب‌های اپوکسی یک جزئی جدید با پخت سریع را گزارش کردند [۴۲]. اثر سخت‌کننده‌های آمینی مختلف بر زمان ژل شدن، مقاومت گرمایی و عمر کاربری در دمای معمولی، بررسی شد. عموماً، فرمول‌بندی‌های چسب‌های رسانای همسانگرد شامل رزین اپوکسی به عنوان ماتریس پلیمری هستند. لویننگ و همکاران، اخیراً یک ماتریس چسب رسانای همسانگرد گرمانرم به نام پلی‌آریلن اتر را گزارش کردند که جذب رطوبت کمی دارد [۴۳]. بورگوین و همکاران آن را با آلکیل‌های هیدروکسیل پیوند زدند تا به فرایندپذیری بهتر

در معادلات (۲) و (۳)، ρ مقاومت ذاتی پرکننده رسانا، d قطر ذره و D قطر تماس است. در معادلات (۴) تا (۷)، ρ_t مقاومت تونل‌زنی و S ضخامت فیلم نازکی است که پرکننده‌های رسانا را جدا می‌کند. ε ثابت دی‌الکتریک فیلم نازک و φ تابع کار پرکننده‌های فلزی است. در چسب‌های رسانای همسانگرد، ذرات به‌وسیله لایه نازک پلیمر، اکسید یا روان‌کننده (برای پولک‌های نقره تجاری) از هم جدا می‌شوند. ضخامت لایه بین‌سطحی می‌تواند بسته به خواص فیزیکی شیمیایی ماتریس پلیمر، پرکننده، غلظت پرکننده و شرایط تهیه کامپوزیت بین $10 \text{ \AA}$ تا $100 \text{ \AA}$ تغییر کند [۳۱، ۳۲]. به ویژه، انرژی برهم‌کنش پلیمر-پرکننده نقش مهمی در تشکیل لایه نازک پلیمری در نواحی تماس بین ذرات بازی می‌کند. به عنوان مثال، اگر انرژی برهم‌کنش پرکننده-پرکننده کمتر از انرژی برهم‌کنش ماتریس پلیمر-پرکننده باشد، هر یک از پرکننده‌های رسانای الکتریسیته با یک لایه نازک پلیمری پوشیده می‌شوند. اگر انرژی برهم‌کنش پرکننده-پرکننده بزرگتر از انرژی برهم‌کنش ماتریس پلیمر-پرکننده باشد، از لحاظ ترمودینامیکی تجمع ذرات پرکننده مطلوب‌تر است [۳۲].

ماتریس چسب

یک ماتریس پلیمری ایده‌آل برای چسب رسانای همسانگرد باید عمر نگهداری طولانی (دوره نهفتگی مناسب در دمای معمولی)، پخت سریع، دمای انتقال شیشه‌ای نسبتاً زیاد، جذب رطوبت کم و چسبندگی مناسب داشته باشد [۳۳]. هر دو نوع رزین‌های گرماسخت و گرمانرم، می‌توانند برای فرمول‌بندی‌های چسب رسانای همسانگرد به‌کار روند. استحکام چسبندگی چسب رسانای گرماسخت پس از چرخه دمایی، بیشتر از چسب رسانای گرمانرم است. این پدیده به دلیل ماهیت پیوندهاست که رزین‌های گرماسخت هم می‌توانند پیوندهای کووالانسی و هم ثانویه ایجاد کنند، درحالی که چسب‌های گرمانرم تنها پیوندهای ثانویه برقرار می‌کنند. رزین گرمانرمی که بیشتر برای فرمول‌بندی چسب رسانای همسانگرد استفاده می‌شود، رزین پلی‌ایمید است. یک مزیت جالب چسب رسانای همسانگرد گرمانرم قابلیت دوباره‌کاری آن است، برای مثال، می‌توان به سادگی آن را تعمیر کرد. ایراد اصلی این چسب‌ها، زوال چسبندگی آنها در دمای زیاد است. ایراد دیگر چسب‌های رسانای همسانگرد بر پایه پلی‌ایمید این است که معمولاً حاوی حلال هستند. در طول گرمادهی، هنگام تبخیر شدن حلال، فضاهای خالی شکل می‌گیرد.

بیشتر چسب‌های رسانای همسانگرد تجاری، بر پایه رزین

جدول ۲- مقایسه مزایا و معایب انواع ماتریس‌های پلیمری چسب‌های رسانای همسانگرد [۳۹].

نوع ماتریس	مزایا	معایب
اپوکسی	استفاده در دمای زیاد مقاومت شیمیایی و رطوبت خوب خلوص زیاد خروج گاز کم	دوره‌های پخت طولانی‌تر با سخت کننده‌های انیدریدی گاززدایی مورد نیاز برای سامانه‌های دوجزئی گرم‌آزایی زیاد با عوامل پخت آمینی
سیلیکون	بیشترین خلوص جذب تنش پایداری گرمایی کم و زیاد	مهاجرت به سایر اجزای مدار انرژی سطح کم قابلیت تورم با حلال‌های غیرقطبی
پلی‌یورتان	انعطاف پذیری خوب در دماهای کم جذب تنش شیمی بسیار متنوع	پایداری گرمایی و دمای فرایند کمتر از اپوکسی ($150-163^{\circ}\text{C}$) استحکام پیوند متوسط، مگر اینکه از پیش‌پلیمر استفاده شود.
پلی‌ایمید	پایداری گرمایی بیشتر در مقایسه با اپوکسی خلوص یونی بیشتر	حلال حبس شده می‌تواند شکاف‌هایی را زیر IC های بزرگ تولید کند. پخت چندمرحله‌ای مورد نیاز برای تبخیر حلال مواد با تنش زیاد امکان جذب رطوبت در شرایط پخت نمی‌تواند در مرحله B باشد.
سیانات استر	استحکام چسبندگی زیاد پایداری گرمایی زیاد T_g زیاد ضریب انبساط گرمایی کم	جذب رطوبت کم احتمال حالت گل‌ذرتی شدن طی جریان دوباره لحیم

پرکننده‌های رسانا در فرمول‌بندی‌های چسب رسانای همسانگرد، موجب رسانایی الکتریکی چسب می‌شوند. به منظور دستیابی به رسانایی زیاد، غلظت پرکننده باید حداقل مساوی یا زیادتر از غلظت بحرانی پیش‌بینی شده در نظریه نفوذ باشد.

نقره خالص و پرکننده‌های با پوشش نقره

تاکنون، نقره (Ag) مشهورترین پرکننده رسانا بوده و بیشترین رسانایی گرمایی و الکتریکی در دمای معمولی را در مقایسه با سایر فلزات داراست. از آن جا که اکسید نقره (Ag_2O) رسانایی الکتریکی بیشتری نسبت به سایر فلزات به جز طلا دارد و کاربرد طلا هم به دلیل هزینه بسیار زیاد آن در چسب‌های رسانای الکتریسیته مطلوب نیست، پس نقره بهترین پرکننده فلزی رساناست. ایراد اصلی نقره در مقایسه با پرکننده‌های فلزی مس و نیکل، قیمت بیشتر آن است. اما این پرکننده‌های ارزان قیمت، به آسانی اکسید می‌شوند و اکسیدهای آنها، عایق‌های الکتریکی خوبی هستند. برای مثال،

دست یابند [۴۴]. اخیراً گروه جدیدی از چسب‌های رسانا که بر پایه پلی‌یورتان با گروه‌های انتهایی اپوکسیدی (ETPU) هستند، طراحی شده‌اند [۴۵]. این گروه از چسب‌های رسانا، ویژگی‌های مواد پلی‌یورتان نظیر چقرمگی زیاد و چسبندگی مناسب را دارند. لی و وانگ، مقاله‌ای درباره رزین اپوکسی دی‌اپوکسیدی مایع قابل به کارگیری مجدد برای چسب رسانای همسانگرد منتشر کردند [۴۶]. این مواد ویژگی‌های مکانیکی مناسب، جذب رطوبت و دمای تجزیه کمی دارند و به اجزای تراشه امکان می‌دهند تا بدون آسیب زدن به برد و محیط آن، جدا شوند. ساجدوا و همکاران، چسب رسانای همسانگرد بر پایه اپوکسی-سیلوکسان را گزارش کردند که مدول کششی و مقاومت ظاهری کم و استحکام و دوام چسبندگی زیاد دارند [۴۷].

پرکننده‌های رسانا

درحالی که ماتریس‌های پلیمری مواد دی‌الکتریک هستند،

همکاران یک چسب رسانای همسانگرد پر شده با توده‌های نانوذرات نقره را گزارش کردند که یک پرکننده رسانای بسیار متخلخل است [۵۱]. رویکرد به‌کار گرفته شده، کاهش بارگذاری فلز در بهبود عملکرد مکانیکی برای ویژگی‌های مشخص الکتریکی است. آنها نشان دادند، به دلیل نفوذ رزین درون تخلخل نانوذرات نقره، خواص گرمایی-مکانیکی چسب تهیه شده بهبود یافت. در مطالعه‌ای دیگر، دو گروه از پرکننده‌های فلزی مطالعه شدند (ذرات در مقیاس میکرو و نانو) تا بارگذاری کلی فلز کاهش یابد. در حالی که رسانایی الکتریکی مناسبی با استفاده از توزیع دوتایی پرکننده ایجاد می‌شود و رسانایی الکتریکی ایجاد شده باریک‌تر از توزیع اندازه بود [۵۲].

ساده‌ترین و رایج‌ترین روش سنتزی محلول نانوذرات نقره، کاهش شیمیایی نمک‌های فلزی آن است (برای مثال AgNO_3). نانوسیم‌های نقره معمولاً با استفاده از بستر فیزیکی [۵۳، ۵۴] یا فرایند شیمیایی مرطوب بدون بستر آماده می‌شوند [۵۵، ۵۶]. شکل ۵، تصاویر SEM از یک نانوسیم نقره، یک نانوذره نقره و پولک نقره را با اندازه میکرون نشان می‌دهد.

وو و همکاران از چسب رسانای همسانگرد پر شده با نانوسیم‌های نقره استفاده کردند و خواص مکانیکی و الکتریکی آن را با دو نوع چسب رسانای همسانگرد دیگر پر شده با ذرات میکرونی نقره ($1\ \mu\text{m}$ و $100\ \text{nm}$) مقایسه کردند. نانوسیم‌ها قطر $30\ \text{nm}$ و طول $1/5\ \mu\text{m}$ و ماهیت چندبلوری داشتند. در بارگذاری کم پرکننده (56% وزنی)، مقاومت حجمی چسب رسانای همسانگرد پر شده با نانوسیم‌های نقره به مقدار زیادی کمتر از مقاومت الکتریکی چسب‌های رسانای همسانگرد پر شده با ذرات میکرونی نقره ($1\ \mu\text{m}$ و $100\ \text{nm}$) بود [۵۷-۵۹]. رسانایی الکتریکی بهتر چسب‌های رسانای همسانگرد پر شده با نانوسیم‌های نقره به دلیل مقاومت تماسی کمتر بین نانوسیم‌ها و اثر تونل‌زنی بیشتر بین نانوسیم‌هاست. با مقدار مشابه بارگذاری پرکننده (56% وزنی)، چسب‌های رسانای همسانگرد پر شده با نانوسیم‌های نقره استحکام برشی مشابه با چسب‌های رسانای همسانگرد پر شده با ذرات میکرونی نقره ($1\ \mu\text{m}$ و $100\ \text{nm}$) نشان دادند. برای دستیابی به مقدار رسانش الکتریکی مشابه، بارگذاری پرکننده برای چسب‌های رسانای همسانگرد پر شده با ذرات میکرونی نقره باید به مقدار (75% وزنی) افزایش یابد. در نتیجه، استحکام برشی این چسب‌های رسانای همسانگرد پر شده با ذرات میکرونی نقره به دلیل بارگذاری پرکننده بیشتر در مقایسه با چسب‌های رسانای همسانگرد پر شده با نانوسیم‌های نقره (مقدار بارگذاری 56% وزنی) کاهش می‌یابد.

پودر مس پس از چند سال، رسانایی ضعیفی پیدا می‌کند. مقاومت حجمی چسب‌های رسانای الکتریسیته بر پایه مس، حتی با استفاده از ضد اکسندرها نیز در شرایط رطوبت و دمای زیاد با پیرسازی افزایش می‌یابد.

رایج‌ترین شکل‌شناسی پرکننده‌های رسانا که برای چسب رسانای همسانگرد استفاده می‌شود، پولکی است. چرا که پولک‌ها معمولاً مساحت سطح بزرگ و نقطه‌های تماس بیشتری دارند. بنابراین، آنها مسیرهای الکتریکی بیشتری نسبت به پرکننده‌های کروی دارند. اندازه ذرات پرکننده‌های چسب رسانای همسانگرد، معمولاً از $1\ \mu\text{m}$ تا $20\ \mu\text{m}$ است. ذرات بزرگتر معمولاً موادی با رسانایی الکتریکی بیشتر و چسبندگی کمتر ارائه می‌کنند [۴۸].

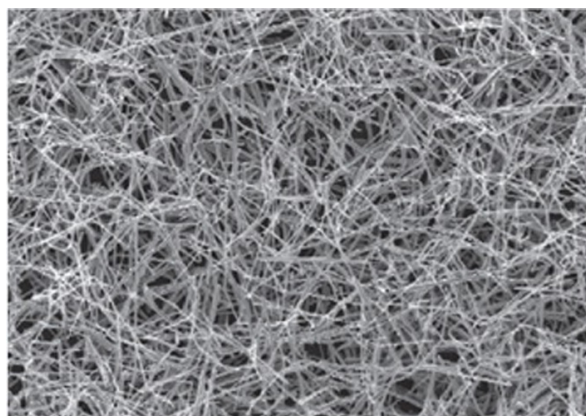
مس دارای پوشش نقره، به‌طور تجاری در جوهرهای رسانا به‌کار می‌رود و همچنین به عنوان پرکننده در چسب‌ها قابل استفاده است. درحالی که کامپوزیت‌های پر شده با ذرات نقره خالص، اغلب رسانایی الکتریکی بهبود یافته‌ای در معرض رطوبت و افزایش دما یا چرخه گرمایی نشان می‌دهند، مواد با پوشش نقره مانند ورقه‌های مس، چنین ویژگی نشان نمی‌دهند. احتمالاً به‌کارگیری انرژی گرمایی و مکانیکی به ذرات نقره خالص امکان می‌دهد تا تماس بیشتری داشته باشند. اما مس با پوشش نقره، ممکن است بریدگی‌هایی در پوشش خود داشته باشد که امکان فرسایش و اکسایش لایه مس زیرین را فراهم می‌کند، بنابراین مسیرهای الکتریکی را کاهش می‌دهد [۴].

نانونقره

پرکننده‌های رسانا با نسبت منظر زیاد، بارگذاری بسیار کمتری از پرکننده نسبت به ذرات کروی برای تشکیل شبکه رسانای درون ماتریس پلیمر نیاز دارند. بارگذاری کمتر پرکننده موجب می‌شود تا چسب‌های رسانای همسانگرد با رسانایی زیاد، بدون تخریب خواص مکانیکی و فرایندپذیری آن به دست آید.

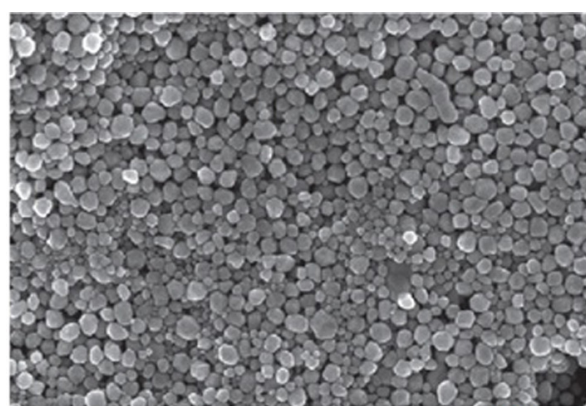
گروه جدیدی از نانوذرات نقره متخلخل، در فرمول‌بندی‌های چسب‌های رسانای همسانگرد معرفی شده‌اند [۴۹، ۵۰]. چسب‌های رسانای همسانگرد ساخته شده با این نوع ذرات، ویژگی‌های مکانیکی بهبود یافته نشان می‌دهند. اما، رسانایی الکتریکی آنها به دلیل افزایش مقاومت تماسی بین ذرات، کمتر از چسب‌های رسانای همسانگرد پر شده با پولک‌های نقره است.

ذرات نانوفلزی در چسب رسانای همسانگرد استفاده شده است تا استحکام مکانیکی و رسانایی الکتریکی را بهبود دهد. به دلیل اثر کشش سطحی، تجمع‌های نانوذرات تشکیل می‌شوند. کوتاس و



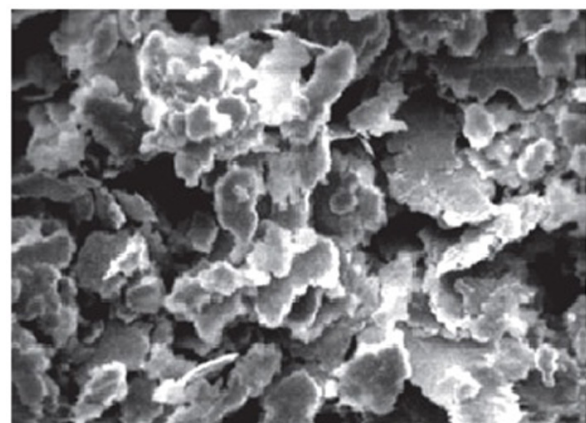
10 μm

(الف)



10 μm

(ب)



7 μm

(ج)

شکل ۵- تصویر SEM: (الف) نانوسیم‌های نقره، (ب) نانوذرات نقره و (ج) پولک‌های نقره با اندازه میکرون [۴۰].

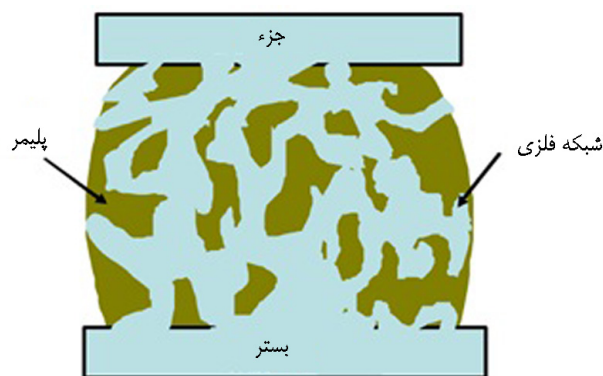
اکسیژن در فضای نیتروژن قرار گیرد، بدون اینکه اکسایش رخ دهد. همچنین، خمیر مزبور قابلیت لحیم‌کاری زیادتری نسبت به سریش‌های مس قابل دسترس تجاری، استحکام چسبندگی کافی

مس با توجه به مقاومت و هزینه کم و عملکرد مهاجرت الکتریکی بهبود یافته، می‌تواند گزینه خوبی برای فلز پرکننده رسانا باشد. اما اکسایش سبب می‌شود تا این فلز رسانایی خود را از دست بدهد. هر چه اندازه ذرات کوچکتر باشد، اثر کاهش رسانایی بیشتر می‌شود. دو شیوه برای عمل‌آوری سطح و جلوگیری از اکسایش پرکننده‌های مس در کاربرد چسب‌های رسانای همسانگرد گزارش شده است. یک شیوه، پوشش مواد معدنی و شیوه دیگر، پوشش مواد آلی است. پوشش معدنی نقره، طلا، نیکل-طلا و مواد لحیم نظیر Sn و InSn با نشست شیمیایی فلز روی ماده به روش آبکاری الکتریکی یا بدون واکنش‌های الکترولیتی، انجام می‌گیرد [۴۰]. به منظور پوشش‌دهی آلی سطوح مسی برای حفاظت در برابر فرسایش و اکسایش، تک‌لایه خودآرایی شده از ترکیبات آزل یا تیول یا ارگانوسیلیسی به کار گرفته شده و پایداری گرمایی آنها مورد توجه قرار گرفته است. زیرا بیشتر پوشش‌ها، هنگامی که در معرض شرایط پخت چسب‌های رسانای همسانگرد قرار می‌گیرند، اثر خود را از دست می‌دهند. یم و همکاران، یک چسب رسانای همسانگرد پر شده با مس را که در آن از عوامل جفت کننده سیلان جدید برای جلوگیری از اکسایش پرکننده‌های مس استفاده شده بود، برای کاربردهای معمول چسب‌های رسانای همسانگرد گزارش دادند [۶۰]. نشان داده شده است، استفاده از عامل جفت کننده سیلانی برای پیشگیری از اکسایش پودر مس در مواد کامپوزیت چسب رسانای همسانگرد بسیار موثر است و ثبات گرمایی این نوع چسب‌های پر شده با مس را با استفاده از عوامل جفت کننده سیلانی با ساختارهای آروماتیک بهبود می‌دهد.

مقاومت ویژه یک چسب رسانای همسانگرد پر شده با مس با عامل جفت کننده سیلانی $1/28 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ به دست آمد. همچنین، پژوهشگران تلاش کردند تا از پرکننده‌های با اندازه دوگانه و غلظت بهینه عامل جفت کننده آروماتیک سیلان استفاده کنند. با مقدار ۶۵ درصد وزنی ذرات مس، مقاومت ویژه بسیار کم $7/5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ و استحکام چسبندگی $16/7 \text{ MPa}$ به دست آمد [۶۱]. در سال ۱۹۹۲ یوکویاما و همکاران، پودری با ساختار ویژه را به عنوان پرکننده برای چسب‌های رسانا گزارش کردند [۶۲]. این ذرات پودری از دو جزء فلزی مس و نقره تشکیل شده بود. نقره با غلظت زیاد روی سطح ذره قرار می‌گیرد و غلظت آن به تدریج از سطح به داخل ذره کاهش می‌یابد، اما همیشه حاوی مقدار کمی نقره است. خمیر چسب رسانای پر شده با این پودر مقاومت اکسایش زیادی نشان می‌دهد. برای مثال، می‌تواند در معرض 100 ppm از حجم

با دمای ذوب کم طراحی شد [۴۰]. یک پودر پرکننده رسانا با نوعی فلز با دمای ذوب کم پوشش داده می‌شود. پودر رسانا، از گروهی متشکل از طلا، مس، نقره، آلومینیم، پالادیم و پلاتین و فلز با دمای ذوب کم از گروه فلزات زودگداز نظیر بیسموت Sn, Sb, In, Bi و Zn انتخاب می‌شود. طی پخت چسب، پس از رسیدن به دمای ذوب فلز با دمای ذوب کم، فلز زودگداز، فلز با دمای ذوب زیاد را حل می‌کند و سپس تشکیل آلیاژ داده و جامد می‌شود [۶۵، ۶۶]. این دو نوع فلز یک شبکه فلزی را تشکیل می‌دهند که موجب رسانایی الکتریکی شده و شبکه پلیمر، باعث چسبندگی می‌شود (شکل ۶). رسانش الکتریکی از مجموع ارتباطات فلزی ناشی از هر دو نوع فلز درون ماتریس پلیمری حاصل می‌شود. با توجه به اتصالات فلزی، چسب رسانای همسانگرد مقاومت تماسی کمی روی بستر فلزی نشان داد. افزون بر آن، اتصالات چسب رسانای همسانگرد به دلیل ارتباط بین چسب رسانا و اجزاء مقاومت ضربه خوبی نشان داد. محدودیت اصلی این فناوری، تعداد محدود ترکیب‌های پرکننده ذوب کم و زیاد است. تنها ترکیب‌های پرکننده‌های فلزی که محلول هستند، این نوع اتصالات فلزی را تشکیل می‌دهند. مشکل دیگر این نوع پرکننده‌ها، افزایش صلابت شبکه فلزی است.

داس و همکاران در مقایسه رزین‌های اپوکسی پر شده با ذرات با اندازه کنترل شده از مس، پرکننده‌های آلیاژی با دمای ذوب کم و نقره مشاهده کردند، مقدار مقاومت حجمی به ترتیب 5×10^{-4} ، $2 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ و 5×10^{-5} است. مقاومت حجمی با افزایش دمای پخت کاهش نشان داد و کمترین مقاومت حجمی مربوط به ذرات نقره بود. استحکام کششی به ترتیب برای ذرات نقره، مس و پرکننده‌های آلیاژی با دمای ذوب کم ۳۳۷۰، ۲۰۵۶ psi و ۶۰۰ بود. استحکام پوسته پوسته شدن به ترتیب برای ذرات نقره، مس و پرکننده‌های آلیاژی ۲/۷۵، ۱/۷۷ و ۱ lb/inch بود. از میان این ذرات



شکل ۶- اتصال تشکیل شده از راه پرکننده‌های با دمای ذوب کم درون چسب‌های رسانا [۴۰].

حتی پس از آزمون گرم و سرد کردن کنترل شده و نیز کمترین مهاجرت را نسبت به مقدار مشابه مس خالص نشان داد [۶۲].

نیکل

نیکل به دلیل سرعت کم اکسایش، به عنوان پرکننده رسانای پایدار می‌تواند استفاده شود. از طرف دیگر، نیکل فلزی سخت و دارای قابلیت چکش‌خواری ضعیف است و نمی‌تواند به آسانی به شکل‌های هندسی بهینه ساخته شود. به‌طور کلی، چسب‌های نیکلی همسانگرد، مقاومت پرکننده و مقاومت تماسی بیشتری از محصولات بر پایه نقره دارند [۶۳]. به هر حال، نیکل در چسب‌های رسانای ناهمسانگرد که ذرات کروی معمولاً در آنها استفاده می‌شود، به‌کار می‌روند.

نانونیکل

هنگامی که قطر ذرات مغناطیسی نیکل به 100 nm می‌رسد، محدوده‌های مغناطیسی آن از چندگانه به تکی تغییر کرده و خواص مغناطیسی آن نیز تغییر می‌کند [۶۴]. اگر قطر ذرات نیکل به حدود 50 nm برسد، هر ذره مانند یک آهن‌ربا، که تنها یک جفت مغناطیس دارد، عمل می‌کند و به‌طور مغناطیسی به یکدیگر متصل می‌شوند تا خوشه‌های زنجیری شکل تشکیل دهند. هنگامی که خوشه‌های زنجیری شکل درون خمیر رسانا به‌کار برده شوند، انتظار می‌رود که رسانش الکتریکی خمیر بیشتر شود. ذرات زنجیری شکل نیکل با مقدار ازپیش‌معین شده پلی‌وینیلیدن فلوئورید (PVDF) که به عنوان چسب عمل می‌کند، مخلوط شدند. سپس، N-متیل-۲-پیرولیدون به این مخلوط افزوده شد تا خمیر رسانا تهیه شود. این خمیر درون فیلم پلی‌ایمید (PI) به کار برده شده و سپس خشک شد تا ورق رسانا ساخته شود [۶۴]. پس از آن، مقاومت ویژه حجمی ورق‌های رسانای ساخته شده به وسیله روش چهار نقطه‌ای اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری مشابهی نیز از ورق رسانای ساخته شده از خمیر شامل ذرات نیکل کروی معمولی انجام شد. با مقایسه این اندازه‌گیری‌ها نشان داده شد، مقاومت ورق ساخته شده از پودر نیکل زنجیرمانند، در حدود یک هشتم ورق ساخته شده از ذرات نیکل کروی معمول بود. این نتایج نشان می‌دهد، زمانی که ذرات نیکل زنجیرمانند در خمیر استفاده می‌شوند، بدون پرس کردن ورق، رسانش زیادی می‌تواند به دست آید.

پرکننده‌های با دمای ذوب کم

به منظور بهبود ویژگی‌های مکانیکی و الکتریکی، پرکننده‌های آلیاژی

رسانا، ذرات نقره بهترین خواص الکتریکی و مکانیکی را نشان دادند [۶۷].

پلی‌آنیلین

اخیراً یک چسب رسانای همسانگرد بر پایه پلی‌آنیلین رسانا به عنوان پرکننده طراحی شد. چسب رسانای همسانگرد با استفاده از پرکننده پلی‌آنیلین دوپه شده با دودسیل بنزن سولفونیک اسید در ماتریس عایق مونومرهای متاکریلات-آکریلات شامل پخت UV، آماده شد. با مقدار ۲۰-۱۵ درصد وزنی از پلی‌آنیلین-دودسیل بنزن سولفونیک اسید، رسانایی 1 S/cm به دست آمد [۶۸]. نمونه‌ها مقاومت ثابت داشتند، اگرچه استحکام کششی چسب کاهش یافت. این چسب می‌تواند کاربردهای زیادی در نمایشگرها داشته باشد که به علت ماهیت شفافیت آن است. طراحی پلیمر رسانای گرمانرم با دمای فراورش کم، که می‌تواند به عنوان پرکننده در چسب رسانای همسانگرد استفاده شود، توسط چوو و همکاران گزارش شد [۶۹].

نانولوله‌های کربنی

مزیت اصلی نانولوله‌های کربنی در مقایسه با سایر پرکننده‌های رسانا، رسانایی عالی الکتریکی، ابعاد نانو و نسبت منظر زیاد است. این مزیت شکل‌گیری شبکه‌ای را، که امکان انتقال الکترون در نانولوله‌های کربنی را اجازه می‌دهد، تسهیل می‌کند. مشخصه نانولوله‌های کربنی مقدار آستانه نفوذ الکتریکی بسیار کم است که در سامانه‌های نانولوله‌های کربنی-پلیمر به دلیل اثر تونل‌زنی و اثر جهشی (hopping effect) بین نانولوله‌های کربنی می‌تواند کم شود. جینگ و لومپ، اثر بارگذاری نانولوله‌های کربنی را در یک رزین اپوکسی بررسی کرده و مقاومت ویژه حجمی $6/4 \text{ } \Omega\text{cm}$ تا $10/4 \text{ } \Omega\text{cm}$ را گزارش کردند که متناظر با رسانایی $1/5 \times 10^5 \text{ S/m}$ است [۷۰]. این مقدار، با بهترین چسب‌های رسانای الکتریسیته تجاری پرشده با ذرات فلز و اتصالات لحیم فلزی قابل مقایسه است. استحکام برشی لبه‌ای چسب‌های رسانای پرشده با نانولوله‌های کربنی به دلیل مقدار بارگذاری کمتر پرکننده نسبت به چسب‌های پرشده با ذرات نقره بیشتر است.

استحکام برشی لبه‌ای چسب اپوکسی حدود 3000 psi و چسب رسانای پرشده با ۱۲ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی، 1400 psi است. در حالی که استحکام برشی لبه‌ای چسب رسانای پرشده با ۸۰ درصد وزنی نقره، 250 psi است [۷۰]. پس هر چه مقدار بارگذاری پرکننده کمتر باشد، تخریب سامانه اپوکسی کمتر شده و استحکام برشی لبه‌ای بیشتر می‌شود. زمانی که از مقدار بارگذاری پرکننده

مشابه نانولوله‌های کربنی استفاده شود، نمونه‌های تهیه شده با نانولوله‌های کربنی بلندتر، استحکام برشی لبه‌ای کمتر از نمونه‌های نانولوله‌های کربنی کوتاه‌تر نشان می‌دهند. احتمال اثر هم‌افزایی بین نسبت منظر نانولوله‌های کربنی و رسانایی الکتریکی نقره نیز در نظر گرفته شده است.

از افزودن نانولوله‌های کربنی به فرمول‌بندی کلاسیک چسب‌های رسانای الکتریسیته بر پایه اپوکسی، مشخص شده است که رسانایی الکتریکی چسب پرشده با $66/5$ درصد وزنی نقره، پس از افزودن $0/27$ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی از 10^{-2} به 10^5 S/m می‌رسد [۴۰]. نوعی شیوه پوشش‌دهی شیمیایی پیچیده‌تر توسط وو و همکاران استفاده شد تا با پراکندن نانولوله‌های کربنی با پوشش نقره در یک رزین اپوکسی، چسب‌های رسانای الکتریسیته به دست آیند [۴۰]. نتایج آنها نشان می‌دهد، در چسب‌های رسانای الکتریسیته پرشده با ۲۸ درصد وزنی پرکننده نانولوله‌های کربنی پوشش‌دار، رسانایی $4 \times 10^5 \text{ S/m}$ به دست می‌آید. این در حالی است که رسانش الکتریکی چسب رسانای الکتریسیته پرشده با ۳۱٪ وزنی نانولوله‌های کربنی به مقدار ۱۰ برابر کمتر بود. ما و همکاران، از اصطلاح نانولوله‌های کربنی آرایش‌یافته برای تعریف وجود نانوذرات نقره روی سطح نانولوله‌های کربنی چنددیواره استفاده کردند [۷۱]. این کار با واکنش کاهش یون‌های نقره با دی‌متیل‌فرماامید انجام شد. پژوهشگران مشاهده کردند، هنگامی که نانوذرات نقره روی سطح نانولوله‌های کربنی بودند با ۱٪ وزنی پرکننده، رسانایی الکتریکی به مقدار چهار برابر افزایش می‌یابد. برخی پژوهشگران، رفتار گرانش‌کشسان دینامیکی پراکندگی نانولوله‌های کربنی را در الگوی خطی بررسی کرده و نشان داده‌اند که شبکه‌ای فیزیکی به نام نفوذ رئولوژیکی، شکل می‌گیرد. نتایج به‌دست آمده از مقالات برای چسب رسانای الکتریسیته اپوکسی-نانولوله‌های کربنی در جدول ۳ آمده است [۷۲].

گرانروی غیرخطی پراکندگی‌های نانولوله‌های کربنی در پیش‌پلیمرهای اپوکسی در جریان‌های پیوسته نیز به ندرت بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد، شبکه فیزیکی تحت جریان پیوسته نیروی برشی، تخریب شده و رفتار نازک شدن برشی و گرانش‌پلاستیک نشان می‌دهد. افزایش قابل توجه گرانروی با غلظت نانولوله‌های کربنی مشاهده شد، اما این تاثیر به مقدار قابل توجهی با افزایش سرعت برش، کاهش یافت. این یک نتیجه مطلوب برای فرایندهایی از قبیل روکش کردن یا پوشش‌دهی سطح به هنگام استفاده از چسب‌های رساناست که معمولاً در این فرایندها از سرعت‌های برش نسبتاً زیاد استفاده می‌شود [۷۳].

جدول ۳- نتایج به دست آمده از مقالات برای چسب رسانای الکتریسیته اپوکسی-نانولوله‌های کربنی [۷۲].

پژوهشگران	ویژگی‌های نانولوله‌های کربنی	بیشترین رسانش الکتریکی	چسبندگی و سایر خواص	آستانه نفوذ (%wt)
جینگ و لومپ	نانولوله‌های کربنی	1.5×10^5 S/m با استفاده از ۳٪ وزنی نانولوله‌های کربنی	با به کار بردن ۳٪ وزنی نانولوله‌های کربنی استحکام برشی مشابه با اپوکسی خالص بود. نفوذ گرمایی سه برابر بیشتر بود.	۳
لی و همکاران	اپوکسی پر شده با نانولوله‌های کربنی و نقره	10^5 S/m با استفاده از ۶۶/۵٪ وزنی نقره و ۲۷٪ نانولوله‌های کربنی	-	-
وو و همکاران	نانولوله‌های کربنی پوشش یافته با نقره	4×10^5 S/m با استفاده از ۲۸٪ وزنی CNT-Ag	استحکام برشی مشابه برای نانولوله‌های کربنی پوشش یافته و پوشش نیافته	-
ما و همکاران	نانولوله‌های کربنی آرایش یافته با نقره	3×10^3 S/m با استفاده از ۵٪ وزنی CNT-Ag	استحکام خمشی و رسانش الکتریکی با افزودن CNT-Ag بهبود یافت.	۰/۱
جیانگ و همکاران	نانولوله‌های کربنی	۲۰٪ افزایش رسانش الکتریکی با افزودن ۰/۳٪ وزنی نانولوله‌های کربنی به اپوکسی	با به کار بردن ۰/۳٪ وزنی نانولوله‌های کربنی، رسانش گرمایی به مقدار ۱۷٪ افزایش و ضریب انبساط گرمایی کاهش یافت.	-
تانگ و همکاران	نانولوله‌های کربنی	2.2×10^4 S/m به دست آمده با پخت نهایی	استحکام پوسته پوسته شدن عالی (۴ N/mm)	-

خمیرهای نقره تجاری پر شده با ۸۰٪ وزنی پودر نقره بررسی کردند [۷۳]. مشاهده شد، با افزودن نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره خام به خمیر نقره، رسانش الکتریکی آن بهبود نیافت. افزودن مقدار بهینه نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره اصلاح شده با اسید (۱/۵٪ وزنی)، می‌تواند به مقدار زیادی مقاومت الکتریکی را کاهش دهد. این کاهش مقاومت الکتریکی ناشی از آثار p-دوپه کردن و افزایش پراکندگی است. اما با افزودن مقدار بیشتر نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره اصلاح شده با اسید، مقاومت الکتریکی افزایش می‌یابد. با افزودن نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره آرایش یافته با نقره، مقاومت الکتریکی چسب رسانای همسانگرد پر شده با نقره تجاری به مقدار ۸۳٪ کاهش یافت [۷۳].

گرافن

گرافیت به دلیل قیمت کم و رسانش الکتریکی طبیعی، اغلب به عنوان پرکننده الکترورسانا استفاده می‌شود و اثر مثبتی روی

در پژوهش‌های دیگری، افزون بر نانولوله‌های کربنی، نانوسیم‌های نقره به فرمول‌بندی چسب‌های رسانای همسانگرد افزوده شدند تا رسانش الکتریکی را بهبود بخشند. جدول ۴، اثر افزودن نانولوله‌های کربنی چنددیواره را بر مقاومت الکتریکی چسب‌های رسانای همسانگرد پر شده با مقادیر متفاوت نقره نشان می‌دهد. رسانش الکتریکی چسب رسانای همسانگرد با مقدار پرکننده کمتر از آستانه نفوذ، با افزودن نانولوله‌های کربنی چنددیواره به فرمول‌بندی، به شدت افزایش می‌یابد. پرکننده‌های یک‌بعدی از قبیل نانولوله‌های کربنی، تماس بین پرکننده‌های رسانا را بهبود می‌بخشند و تشکیل شبکه رسانای سه‌بعدی را میسر می‌سازند. این بهبودی تماس بین پرکننده‌های رسانا، پیش از آستانه نفوذ مهم‌تر است. اما هنگامی که بارگذاری پرکننده نقره به آستانه نفوذ رسید، بهبودی زیادی در رسانش الکتریکی مشاهده نمی‌شود.

اوه و همکاران، اثر افزودن نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره (SWCNT) با خواص سطحی متفاوت را بر مقاومت الکتریکی

جدول ۴- خواص الکتریکی کامپوزیت‌های اپوکسی - نقره-CNT با ترکیب‌های متفاوت [۷۴].

نقره (درصد وزنی)					خواص
۷۲	۶۶/۵	۵۷	۵۲	۴۵	
$1/5 \times 10^{-3}$	$1/0.1 \times 10^4$	$1/0.4 \times 10^6$	$6/91 \times 10^6$	$>> 10^8$	مقاومت جرمی ρ_1 ICA, ($\Omega \cdot \text{cm}$)
$1/43 \times 10^{-3}$	$6/47 \times 10^{-3}$	$2/4 \times 10^{-2}$	$3/82 \times 10^{-1}$	$4/8 \times 10^{-3}$	مقاومت جرمی ICA با افزودن نانولوله‌های کربنی، $(\Omega \cdot \text{cm}) \rho_2$
۰/۲۴	۰/۲۷	۰/۴	۱/۰	۱/۳۵	درصد وزنی نانولوله‌های کربنی
۱/۰۵	$\sim 10^6$	$\sim 10^8$	$\sim 10^5$	-	ρ_1/ρ_2

الکتریکی از میان ماتریس دو فاز فلز- پلیمر با نفوذ در طول زنجیر ذرات پرکننده رخ می‌دهد، اما نتیجه‌گیری جامعی در باره ساز و کار رسانایی بین ذرات، وجود ندارد. به هر حال، در مقایسه با لحیم‌های فلزی، چسب‌های رسانای همسانگرد رسانایی کمتری دارند. بنابراین در صنعت الکترونیک، نیاز به بهبود بخشیدن رسانش الکتریکی آنها احساس می‌شود. روش‌های متفاوتی برای بهبود بخشیدن رسانش الکتریکی چسب‌های رسانای همسانگرد در سال‌های اخیر گزارش شده است.

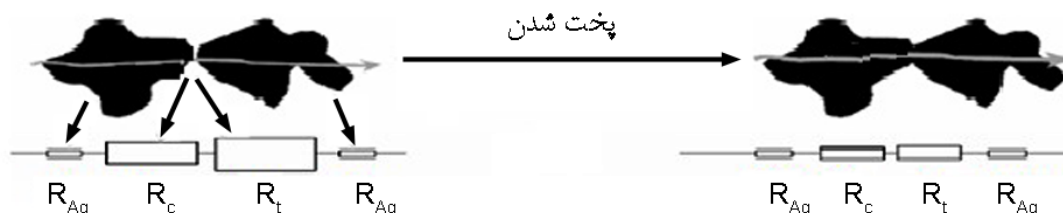
افزایش جمع‌شدگی ماتریس پلیمر

اگرچه نظریه نفوذ پیش‌بینی می‌کند که عایق‌های حاوی ۲۰ درصد یا بارگذاری‌های حجم بیشتر از ذرات فلزی پراکنده، باید رسانای الکتریکی باشند، سریش‌های چسب رسانای همسانگرد پر شده با ۲۵-۳۰٪ پرکننده، رسانا نیستند، مگر اینکه پخت شوند. مطالعات انجام شده توسط پژوهشگران نشان داد، ایجاد رسانایی الکتریکی از تماس بیشتر بین ذرات، در نتیجه جمع‌شدگی حین پخت ماتریس پلیمری طی فراورش چسب‌های رسانای همسانگرد به دست می‌آید و ارتباط قوی بین جمع‌شدگی حین پخت در پلیمر شدن اپوکسی و رسانایی الکتریکی ایجاد شده در مواد، وجود دارد [۷۶]. چسب‌های

خواص مکانیکی کامپوزیت از جمله پایداری ابعادی آن دارد. اما در مقایسه با ذرات نقره، رسانش الکتریکی چندان زیادی ندارد. چسب‌های رسانای بر پایه گرافن، رسانایی الکتریکی کمتری نسبت به چسب‌های پر شده با نقره نشان می‌دهند که در کاربردهای با رسانایی کمتر مانند صفحه‌کلیدها و سپرهای فرکانس رادیویی استفاده می‌شوند. نانوگرافیت پوشش یافته با نقره، از جمله بهترین پرکننده‌های رسانای معرفی شده تاکنون از لحاظ خواص الکتریکی و هزینه متوسط آنهاست. یو و همکاران از پرکننده‌های نانوگرافیتی پوشش یافته با نقره در ماتریس اپوکسی استفاده کردند. آستانه نفوذ چسب رسانای الکتریسیته تهیه شده، ۱۷ درصد وزنی بود که با افزایش پرکننده، استحکام برشی لبه‌ای کاهش نشان داد. در مقدار ۲۰ درصد وزنی پرکننده، مقاومت الکتریکی $1/5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ به دست آمد و استحکام برشی لبه‌ای نسبتاً زیادی (۱۳/۲ MPa) نیز نشان داد [۷۵].

روش‌های بهبود رسانایی

پیشرفت‌ها و پژوهش‌های اخیر در حوزه چسب‌های رسانای همسانگرد، درک حالت‌های شکست و فیزیک عملیاتی این چسب‌ها را موجب شده است. درک کلی این است که رسانایی



شکل ۷- تغییر مقاومت تماسی ذره به ذره به دلیل تماس نهایی بیشتر بین دو پولک نقره در اثر جمع‌شدگی ماتریس پلیمری (R_{Ag} مقاومت جرمی نقره، R_t مقاومت تونل‌زنی و R_c مقاومت ساختاری است) [۷۶].

جدول ۵- ارتباط جمع شدگی و رسانش الکتریکی در چسب‌های رسانای الکتریسیته [۷۶].

فرمول‌بندی چسب	چگالی پیوند عرضی (10^{-3} mol/cm^3)	جمع شدگی (%)	مقاومت حجمی ($10^{-3} \Omega \text{ cm}$)
۱	۴/۵۰	۲/۹۸	۳/۰
۲	۵/۳۳	۳/۷۵	۱/۲
۳	۵/۸۵	۴/۳۳	۰/۵۸

رسانای همسانگرد با جمع شدگی بیشتر، مقاومت کمتر یا رسانایی بهتری نشان می‌دهند (شکل ۷).

جمع‌شدگی بخش رزینی این‌گونه چسب‌ها از چگالی رزین‌های پخت شده و پخت نشده محاسبه می‌شود. چگالی رزین پیش و پس از پخت با بطری ثقل اندازه‌گیری می‌شود. نوعی اتر، دی‌اتیلن گلیکول بوتیل اتر، به عنوان اندازه‌گیری متوسط چگالی رزین پخت شده استفاده می‌شود. فرض می‌شود، تغییر وزن زیادی طی پخت رزین رخ نمی‌دهد، پس جمع‌شدگی رزین از معادله زیر محاسبه می‌شود:

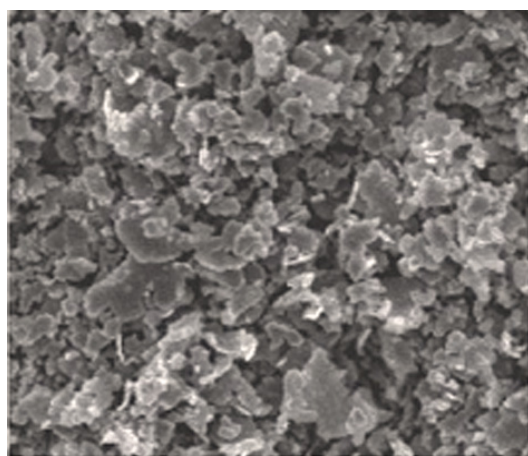
$$(۸) \quad \text{جمع‌شدگی} = [(1/d_1 - 1/d_s)/d_1] \times 100$$

که d_1 و d_s به ترتیب چگالی رزین پخت نشده و پخت شده است. لو و وانگ، تغییرات ویژگی جمع‌شدگی پخت یک چسب رسانای همسانگرد در طول پخت و ارتباط آنها با ایجاد رسانایی را مد نظر قرار دادند [۷۶] که نتایج آن در جدول ۵ آمده است. با افزایش جمع‌شدگی ناشی از افزایش چگالی شبکه‌ای شدن در چسب‌های

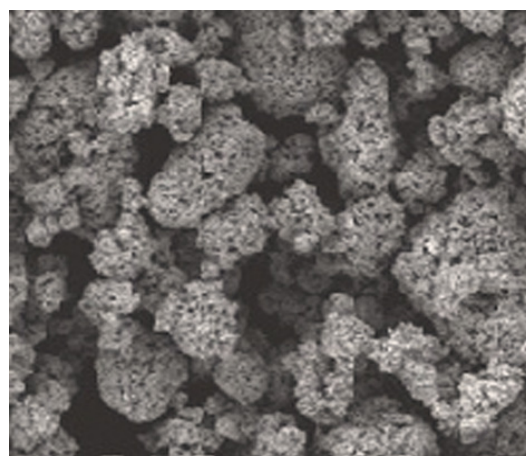
رسانای الکتریسیته، کاهش مقاومت جرمی رخ می‌دهد. در چسب‌های رسانای همسانگرد بر پایه اپوکسی، مقدار کمی رزین اپوکسی چندعاملی می‌تواند به فرمول‌بندی چسب رسانای همسانگرد اضافه شود تا چگالی پیوند عرضی، جمع شدگی و در نتیجه رسانایی را افزایش دهد. به طور مشابه، بهبود محسوسی در رسانایی یک چسب رسانای همسانگرد گرمانرم هنگامی مشاهده شد که دمای انتقال شیشه‌ای آن با استفاده از نرم‌کننده تنظیم شد تا حداکثر سودمندی آن از لحاظ رسانایی الکتریکی به دست آید.

جایگزینی همزمان روان‌کننده روی پولک‌های نقره

پس از تماس مستقیم، مقاومت به جای رسانایی ذاتی مواد پرکننده، با سطح تماس معین می‌شود. پولک‌های نقره با روان‌کننده استتاریک اسید، به طور گسترده به عنوان پرکننده‌های رسانا در اکثر فرمول‌بندی چسب‌های رسانای همسانگرد استفاده می‌شوند. این لایه روان‌کننده آلی می‌تواند بر گرانشی سریش چسب رسانا اثر گذاشته و از کلوخه شدن پولک‌های نقره جلوگیری کند (شکل ۸) [۷۷].



(ب)



(الف)

شکل ۸- تصویر SEM: (الف) پودر نقره و (ب) پولک‌های نقره پس از فرایند روان‌کنندگی [۴۰].



محصول اکسایش آلدهیدها، کربوکسیلیک اسیدها هستند که اسیدهای قوی تری از استئاریک اسید بوده و طول زنجیر مولکولی کوتاهتری دارند. آنها می‌توانند به طور جزئی جایگزین استئاریک اسید روی پولک‌های نقره شوند یا آن را خارج سازند و موجب رسانش الکتریکی بهتر شوند.

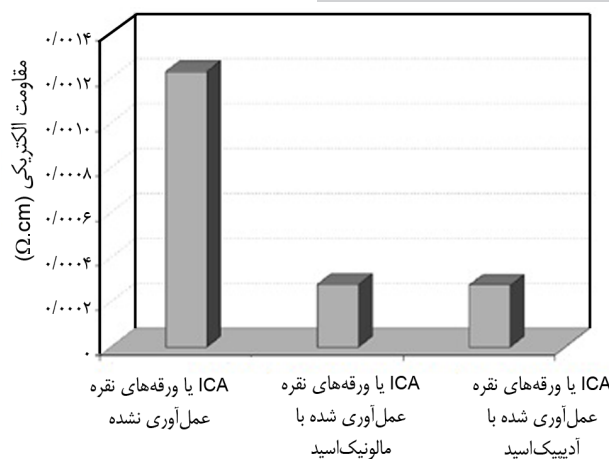
نتیجه‌گیری

چسب‌های رسانای الکتریسیته بر اساس مسیر رسانش الکتریکی به دو نوع همسانگرد و ناهمسانگرد تقسیم‌بندی می‌شوند. مقدار بارگذاری پرکننده در چسب رسانای ناهمسانگرد کمتر از چسب رسانای همسانگرد است.

با افزودن ذرات پرکننده رسانا، به دلیل کاهش درصد ماتریس، خواص مکانیکی کاهش یافته و نیز به واسطه کاهش ترکندگی چسب رسانا، استحکام چسبندگی کاهش می‌یابد. از این رو به مقدار بهینه از پرکننده‌های رسانا باید استفاده کرد تا به مقدار رسانش الکتریکی مناسبی دست یافت و خواص فیزیکی و مکانیکی چسب رسانا نیز کنترل شود.

پرکننده‌های رسانای معرفی شده تاکنون، پرکننده‌های نقره خالص و پرکننده‌های با پوشش نقره، نانونقره، پرکننده‌های رسانای مسی، پرکننده نیکل، پرکننده‌های نانونیکل، پرکننده‌های با دمای ذوب کم، پلی‌آنیلین، نانولوله‌های کربنی و گرافن هستند. از میان آنها متداول‌ترین پرکننده، ذرات نقره است که دلیل آن رسانایی زیاد، پایداری شیمیایی و قابلیت تهیه آن در گستره وسیعی از شکل و اندازه قابل کنترل است. به دلیل سطح تماس بیشتر و مقاومت تماسی کمتر، پولک‌های نقره نسبت به ذرات کروی شکل نقره، پولک‌های نقره مطلوب‌ترین شکل مورد استفاده این پرکننده رسانا در چسب‌های رسانای الکتریسیته است. با استفاده از ذرات رسانا با توزیع اندازه پهن نسبت به ذرات با توزیع اندازه باریک، مقاومت تماسی کاهش بیشتری نشان می‌دهد.

مناسب‌ترین پرکننده‌ها، نانولوله‌های کربنی و گرافن پوشش یافته با ذرات نقره هستند. با استفاده از نانولوله‌های کربنی پوشش یافته با نقره، هزینه پرکننده و آستانه نفوذ کمتر به دست آمد. با مقدار بارگذاری ۲۸ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی پوشش یافته با نقره، به رسانش الکتریکی $4 \times 10^5 \text{ S/m}$ حاصل شده است.



شکل ۹- مقایسه مقاومت الکتریکی پولک‌های نقره عمل‌آوری نشده با پولک‌های نقره عمل‌آوری شده با دی‌کربوکسیلیک اسیدها [۴۰].

مطالعات نشان داده است، یک لایه نمک نقره بین سطح نقره و روان‌کننده اسید چرب شکل گرفته است. برای بهبود رسانایی، لازم است تا لایه آلی، نسبتاً یا کاملاً برداشته شود.

سه دی‌کربوکسیلیک اسید با زنجیر کوتاه (مالونیک اسید، آدیپیک اسید و ترفتالیک اسید) برای جایگزینی کردن استئاریک اسید به کار گرفته شد [۷۸]. این اسیدها می‌توانند به طور نسبی یا کامل جایگزین استئاریک اسید C-18 شوند، بنابراین الکترون‌ها با سهولت بیشتر بین پولک‌های نقره منتقل شده یا تونل می‌زنند. مالونیک اسید و آدیپیک اسید، که زنجیر کوتاه پیوند یگانه میان گروه‌های دی‌کربوکسیلیک دارند، رسانایی چسب‌های رسانا را تا حد زیادی افزایش می‌دهند (شکل ۹). در حالی که ترفتالیک اسید با توجه به گروه عاملی بنزن سخت در مولکول، رسانایی را تخریب می‌کند. بنابراین، بهبود قابل توجه رسانایی چسب‌های رسانای همسانگرد بدون تاثیر آشکار بر ویژگی‌های مکانیکی و فیزیکی چسب‌های رسانای همسانگرد به دست آمد.

قراردادن عوامل کاهنده در چسب‌های رسانا

اگرچه اکسید نقره در مقایسه با اکسید سایر فلزات رسانش الکتریکی بیشتری دارد، اما هنوز رسانش آن از خود فلز کمتر است. بنابراین قراردادن عوامل کاهنده در ماتریس، رسانش الکتریکی چسب‌های رسانای همسانگرد را بیشتر می‌کند. از آلدهیدها در نوعی فرمول‌بندی چسب رسانای همسانگرد استفاده شد و به دلیل واکنش بین آلدهیدها و اکسید نقره موجود در سطح پرکننده‌های فلزی چسب رسانای همسانگرد طی فرایند پخت، رسانش الکتریکی آن بهبود یافت [۷۹]:

پولک‌های نقره و قراردادن عوامل کاهنده در چسب‌های رسانا می‌توان استفاده کرد.

به‌منظور بهبود بخشیدن رسانش الکتریکی، از روش‌های افزایش جمع‌شدگی ماتریس پلیمر، جایگزینی همزمان روان‌کننده روی

مراجع

- Gilleo K., Evaluating Polymer Solders for Lead Free Assembly, *Circ. Assembly II*, 52-56, 1994.
- Small D.J., Eisenach B., Lewis A., and Babiarz A., Electrically Conductive Adhesives as an Alternative to Solder, *Adv. Packag.*, **8**, 38-42, 1999.
- Hsu S. and Wu R.T., Synthesis of Contamination-Free Silver Nanoparticle Suspensions for Micro-Interconnects, *Mater. Lett.*, **61**, 3719-3722, 2007.
- Gilleo K., Assembly with Conductive Adhesives, *Soldering Surface Mount Technol.*, **19**, 12-17, 1995.
- Vona S.A., Tong J., Kuder R., and Shenfield D., Surface Mount Conductive Adhesives With Superior Impact Resistance, *Proceedings of the Fourth International Symposium and Exhibition on Advanced Packaging Materials, Processes, Properties and Interfaces*, Braselton, GA, 15-18 March, 261-267, 1998.
- Zwolinski M., Hickman J., Rubin H., Zaks Y., McCarthy S., and Hanlon T., Electrically Conductive Adhesives for Surface Mount Solder Replacement, *IEEE Trans. Components Packag. Manuf. Technol. C.*, **19**, 241-250, 1996.
- Liu J., Gustafsson K., Lai Z., and Li C., Surface Characteristics, Reliability, and Failure Mechanisms of Tin/ Lead, Copper and Gold Metallizations, *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol. A*, **20**, 21-30, 1997.
- Zhang R.W., Lin W., and Wong C.P., Highly Reliable, Low Cost, Isotropically Conductive Adhesives Filled With Ag-Coated Cu Flakes for Electronic Packaging Applications, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **30**, 403-407, 2010.
- Corbett S. and Domiano M.J., Processing With Polymer Solders, *Surf. Mount. Technol.*, **11**, 48-52, 1997.
- Greaves J., Evaluation of Solder Alternatives for Surface Mount Technology, *Proceedings of the Nepcon West Technical Programme*, **16**, 1479-1488, 1993.
- Gaynes M.A., Lewis R.H., Saraf R.F., and Roldan J.M., Evaluation of Contact Resistance of Isotropic Conductive Adhesives, *IEEE Trans. Components Packag. Manuf. Technol. B.*, **18**, 299-304, 1995.
- Nguyen G. Williams J., Gibson F., and Winster T, Electrical Reliability of Conductive Adhesives for Surface Mount Applications, *Proceedings of the International Electronic Packaging Conference*, Binghamton, NY, September 29-October 2, 479-486, 1993.
- Li L. and Morris J.E., An Introduction to Electrically Conductive Adhesives, *Int. J. Microelectron. Packag.*, **1**, 159-175, 1998.
- Liu J. and Morris J.E., State of The Art In Electrically Conductive Adhesive Joining, *Proceedings of the Workshop on Polymeric Materials In Microelectronics And Photonics (POLY'99)*, Paris, 12-15 December, 259-281, 1999.
- Morris J.E, Liu J., Lee Y.C., and Wong C.P., *Electrically Conductive Adhesives, Micro and Opto Electronic Materials and Structures*, Berlin, Springer, 2007.
- Mir I. and Kumar D., Recent Advances In Isotropic Conductive Adhesives for Electronics Packaging Applications, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **28**, 362-371, 2008.
- Li Y., Moon K., and Wong C.P., Electronics Without Lead, *Science*, **308**, 1419-1420, 2005.
- Li Y. and Wong C.P., Recent Advances of Conductive Adhesives As a Lead-Free Alternative In Electronic Packaging: Materials, Processing, Reliability and Applications, *Mater. Sci. Eng. R*, **51**, 1-35, 2006.
- Lau J., Wong C.P., Lee N.C., and Lee S.W.R., *Electronics Manufacturing: With Lead-Free, Halogen-Free, and Conductive-Adhesive Materials*, McGraw-Hill, New York, 2002.
- Ritter G.W., Electrical Current Effects on Conductive Epoxies, *Proceedings of the 22nd Annual Meeting of the Adhesion Society*, Florida, 21-24 Feb., 56-59, 1999.
- Jana P.B., Chaudhuri S., Pal A.K., and De S.K., Electrical Conductivity of Short Carbon Fiber Reinforced Carbon Polychloroprene Rubber and Mechanism of Conduction, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 448-456, 1992.
- Malliaris A. and Tumer D.T., Influence of Particle Size on The Electrical Resistivity of Compacted Mixtures of Polymers and

- Metallic Powders, *J. Appl. Phys.*, **42**, 614-618, 1971.
23. Ruschau G.R., Yoshikawa S., and Newnham R.E., Resistivities of Conductive Composites, *J. Appl. Phys.*, **73**, 953-959, 1992.
 24. Zhang R., *Novel Conductive Adhesives For Electronic Packaging Applications: A Way Towards Economical, Highly Conductive, Low Temperature And Flexible Interconnects*, PhD Thesis, Georgia Institute of Technology, 2011.
 25. Ruschau G.R., Yoshikawa S., and Newnham R.R., Percolation Constraints in the Use of Conductor-Filled Polymers for Interconnects, *Proceedings of 42nd IEEE Electronic Components and Technology Conference*, 481-486, 1992.
 26. Sancaktar E. and Wei Y., The Effect of Pressure on the Initial Establishment of Conductive Paths in Electronically Conductive Adhesives, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **10**, 1221-1235, 1996.
 27. Lyons A.M., Electrically Conductive Adhesives: Effect of Particle Composition and Size Distribution, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 445-450, 1991.
 28. Dong H., Li Y., Yim M.J., Moon K.S., and Wong C.P., Investigation of Electrical Contact Resistance for Nonconductive Film Functionalized With Pconjugated Self-Assembled Molecules, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 092102/1-092102/3, 2007.
 29. Holm R., *Electric Contacts: Theory and Application*, Springer-Verlag, New York, 1967.
 30. Zhang R., Moon K.S., Lin W., and Wong C.P., Electrical Properties of ACA Joints Assisted By Conjugated Molecular Wires, *IEEE Electronic Components and Technology Conference*, **59**, 2034-2038, 2009.
 31. Chmutin I.A., Letyagin S.V., Shevchenko V.G., and Ponamorenko A.T., Silver Coated Conductive Polymer Composites: Structure, Contact Phenomena, and Anisotropy, *Izyskomol. Soedin. Ser. A*, **36**, 1994.
 32. Roldughin V.I. and Vysotskii V.V., Percolation Properties of Metal-Filled Polymer Films, Structure and Mechanisms of Conductivity, *Prog. Organ. Coat.*, **39**, 81-100, 2000.
 33. Jagt J.C., Reliability of Electrically Conductive Adhesive Joints for Surface Mount Applications: A Summary of the State of the Art, *IEEE Trans. Components Packag. Manuf. Technol.*, **21**, 215-225, 1998.
 34. Lutz M.A. and Cole R.L., High Performance Electrically Conductive Adhesives, *Hybrid Circuits*, **23**, 27-30, 1990.
 35. Pujol J.M., Prud'homme C., Quenneson M.E., and Cassat R., Electroconductive Adhesives: Comparison of Three Different Polymer Matrices, Epoxy, Polyimide, and Silicone, *J. Adhes.*, **27**, 213-229, 1989.
 36. Gonzales J.I.J. and Mena M.G., Moisture and Thermal Degradation of Cyanate-ester-based Die Attach Material, *Proceedings of 47th Electronic Components and Technology Conference*, San Jose, CA, 18-21 May, 525-535, 1997.
 37. Chien Y. and Nguyen M.N., Low Stress Polymer Die Attach Adhesive for Plastic Packages, *Proceedings of 1994 Electronic Components and Technology Conference*, San Diego, 1-4 May, 580-584, 1994.
 38. Galloway D.P., Grosse M., Nguyen M.N., and Burkhart A., Reliability of Novel Die Attach Adhesive for Snap Curing, *Proceedings of the IEEE/CPMT International Electronic Manufacturing Technology (IEMT) Symposium*, Austin, 2-4 Oct., 141-147, 1995.
 39. Lin W., Zhang R.W., Moon K.S., and Wong C.P., Molecular Phonon Couplers at Carbon Nanotube/Substrate Interface to Enhance Interfacial Thermal Transport, *Carbon*, **48**, 107-113, 2010.
 40. Li Y., Lu D., and Wong C.P., *Electrical Conductive Adhesives with Nanotechnologies*, Springer, New York, 2010.
 41. Lantzsch M., Epoxy Adhesives With Soldering Properties, *Proceedings of The Fourth International Conference on Adhesive Joining and Coating Technology In Electronics Manufacturing*, Espoo, Finland, 18-21 June, 168-173, 2000.
 42. Figovsky O., Sklyarsky L., and Sklyarsky O., One-part Fast Cure Chipbonder Epoxy Adhesives for Electronic Application, *Proceedings of the Fourth International Conference on Adhesive Joining and Coating Technology In Electronics Manufacturing*, Espoo, Finland, 18-21 June, 107-109, 2000.
 43. Liong S., Wong C.P., and Burgoyne J., Adhesion Improvement of Thermoplastic Isotropically Conductive Adhesive, *IEEE Trans. Components Packag. Technol.*, **28**, 327-336, 2005.
 44. Burgoyne W.F. (Jr.), Wong C.P., and Liong S., Poly(Arylene Ether)s Bearing Grafted Hydroxyalkyls for Use In Electrically Conductive Adhesives, *US Patent 7189795*, 2007.
 45. Lu D. and Wong C.P., High Performance Conductive Adhesives, *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, **22**, 324-330, 1999.
 46. Li H. and Wong C.P., A Reworkable Epoxy Resin for Isotropically Conductive Adhesive, *IEEE Trans. Adv. Packag.*, **27**, 165-172, 2004.
 47. Sachdeva K.G., Jackson R.A., Ostrander A.B., Perry C.H., and

- Shannon M.J., Epoxy-Siloxanes Based Electrically Conductive Adhesives for Semiconductor Assembly and Process for Use Thereof, *US Patent 6548175*, 2003.
48. Pandiri S.M., The Behavior of Silver Flakes in Conductive Epoxy Adhesives, *Adhesives Age*, **30**, 31-35, 1987.
49. Günther B. and Schäfer H., Porous Metal Powders for Conductive Adhesives, *Proceedings of the 2nd International Conference on Adhesive Joining & Coating Technology in Electronics Manufacturing*, Stockholm, 3-5 June, 55-59, 1996.
50. Kotthaus S., Gunther B.H., Haug R., and Schafer H., Study of Isotropically Conductive Adhesives Filled with Aggregates of Nano-Sized Ag-Particles, *Proceedings of the 2nd International Conference on Adhesive Joining & Coating Technology in Electronics Manufacturing*, Stockholm, Sweden, 3-5 June, 14-17, 1996.
51. Kotthaus S., Haug R., Schäfer H., and Hennemann O., Current-induced Degradation of Isotropically Conductive Adhesives, *IEEE Trans. Components Packag. Manuf. Technol. A*, **21**, 259-265, 1998.
52. Fu Y., Liu J., and Willander M., Conduction Modelling of a Conductive Adhesive With Bimodal Distribution of Conducting Element, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **19**, 281-286, 1999.
53. Hu Z., Xu T., Liu R., and Li H., Template Preparation of High-Density, and Large-Area Ag Nanowire Array by Acetaldehyde Reduction, *Mat. Sci. Eng. A*, **371**, 236-240, 2004.
54. Sun Y., Yin Y., Mayers B., Herricks T., and Xia Y., Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(vinyl pyrrolidone), *Chem. Mater.*, **14**, 4736-4745, 2002.
55. Hernandez E.A., Posada B., Irizarry R., and Castro M.E., A New Wet Chemical Approach for Selective Synthesis of Silver Nanowires, *NSTI-Nanotech.*, **3**, 156-158, 2004.
56. Korte E., Skrabalak S.E., and Xia Y., Rapid Synthesis of Silver Nanowires Through a CuCl- or CuCl₂-Mediated Polyol Process, *J. Mater. Chem.*, **18**, 437-441, 2008.
57. Wu H.P., Liu J.F., Wu X.J., Ge M.Y., Wang Y.W., Zhang G.Q., and Jiang J.Z., High Conductivity of Isotropic Conductive Adhesives Filled With Silver Nanowires, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **26**, 617- 621, 2006.
58. Wu H., Wu X., Liu J., Zhang G., Wang Y., Zeng Y., and Jing J., Development of a Novel Isotropic Conductive Adhesive Filled with Silver Nanowires, *J. Compos. Mater.*, **40**, 1961-1969, 2006.
59. Tao Y., Xia Y., Wang H., Gong F., Wu H., and Tao G., Novel Isotropic Conductive Adhesives for Electronic Packaging Application, *IEEE Transactions on Advanced Packag.*, **32**, 589-592, 2009.
60. Yim M.J., Li Y., Moon K., and Wong C.P., Oxidation Prevention and Electrical Property Enhancement of Copper-Filled Isotropically Conductive Adhesives, *J. Electronic Mater.*, **36**, 1341-1347, 2007.
61. Dang Z., Zhang B., and Li J., Copper Particles/epoxy Resin Thermosetting Conductive Adhesive Using Polyamide Resin as Curing Agent, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 815-821, 2012.
62. Yokoyama A., Katsumata T., Fujii A., and Yoneyama T., New Copper Paste for CTF Applications, *IMC Proceedings*, Japan, 3-5 June, 376-381, 1992.
63. Shimada Y., Lu D., and Wong C.P., Electrical Characterizations and Considerations of Electrically Conductive Adhesives (ECAs), *International Symposium on Advanced Packaging Materials*, Georgia, 6-8 March, 336-342, 2000.
64. Majima M., Koyama K., Tani Y., Toshioka H., Osoegawa M., Kashiara H., and Inazawa S., Development of Conductive Material Using Metal Nano Particles, *SEI Technical Rev.*, **54**, 25-27, 2002.
65. Gallagher C., Matijasevic G., and Maguire J.F., Transient Liquid Phase Sintering Conductive Adhesives As Solder Replacement, *Proceedings of 47th Electronic Components and Technology Conference*, San Jose, 18-21 May, 554-560, 1997.
66. Roman J.W. and Eagar T.W., Low Stress Die Attach By Low Temperature Transient Liquid Phase Bonding, *1992 International Symposium on Microelectronics*, San Francisco, 20-22 Oct., 52-54, 1992.
67. Das N., Lauffer J., and Egitto F., Electrical Conductivity and Reliability of Nano- and Micro-Filled Conducting Adhesives for Z-axis Interconnections, *2006 Electronic Components and Technology Conference*, 112-118, 2006.
68. Pietila M., Makela T., Levon K., Kivilahti J., and Isolato H., Electrically conductive Polyaniline, *Proceedings of the Fourth International Conference on Adhesive and Coating Technology in Electronics Manufacturing*, Espoo, 18-21 Jun, 118-120, 2000.
69. Chow L.L.W., Li J., and Yuen M.M.F., Development of Low Temperature Processing Thermoplastic Intrinsically Conductive Polymer, *Proceedings of the Eighth International Symposium on Advanced Packaging Materials*, Georgia, 3-6 March,

- 127-131, 2002.
70. Li J. and Lump J.K., Electrical and Mechanical Characterization of Carbon Nanotube Filled Conductive Adhesive, *Aerospace Conference Proceedings: Big Sky, MT*, 1-6, 2006.
 71. Ma P.C., Siddiqui N.A., Marom G., and Kim J.K., Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-Based Nanocomposites: A Review, *Composite A*, **41**, 1345-1367, 2010.
 72. Santamaria A., Eugenia M., Fernandez M., and Landa M., Electrically Conductive Adhesives With a Focus on Adhesives That Contain Carbon Nanotubes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**, 1643-1652, 2013.
 73. Oh Y., Suh D., Kim Y., Lee E., Mok J.S., Choi J., and Baik S., Silver-Plated Carbon Nanotubes for Silver/Conducting Polymer Composites, *Nanotechnology*, **19**, 495602/1-495602/7, 2008.
 74. Lin X. and Lin F., The Improvement on the Properties of Silver-Containing Conductive Adhesives by The Addition of Carbon Nanotube, *Proceedings of the IEEE CPMT Conference on High Density Microsystem Design and Packaging and Component Failure Analysis (HDP'04)*, China, June 30-July 3, 382-384, 2004.
 75. Lin W., Xi X., and Yu C., Research of Silver Plating Nanographite Filled Conductive Adhesive, *Synthetic Metals*, **159**, 619-624, 2009.
 76. Lu D., Tong Q.K., and Wong C.P., Conductivity Mechanisms of Isotropic Conductive Adhesives (ICA's), *IEEE Trans. Electronic Packag. Manufact.*, **22**, 223-227, 1999.
 77. Lu D., Tong Q.K., and Wong C.P., A Study of Lubricants on Silver Flakes for Microelectronics Conductive Adhesives, *IEEE Trans. Components Packag. Manuf. Technol. A*, **22**, 365-371, 1999.
 78. Li Y., Moon K.S., and Wong C.P., Electrical Property Improvement of Electrically Conductive Adhesives Through In-Situ Replacement By Short-Chain Difunctional Acids, *IEEE Trans. Components Packag. Technol.*, **29**, 173-178, 2006.
 79. Li Y., Whitman A., Moon K., and Wong C.P., High Performance Electrically Conductive Adhesives (ECAs) Modified With Novel Aldehydes, *Proceedings of 55th IEEE Electronic Components and Technology Conference*, Lake Buena Vista, FL, May 31-June 3, 1648-1652, 2005.