复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 29 卷 第 4 期 8 月 2012 年
Vol. 29 No. 4 August 2012

文章编号：1000-3851(2012)04-0143-05

填充银纳米棒新型导电油墨

陶国良*，陆小璐，李 海，夏艳萍，陶 宇，吴海平*
（常州大学 材料科学与工程学院，常州 213164）

摘 要： 采用微波辅助原位氧化还原法制备长径比均匀的银纳米棒，研究了制备条件参数如催化剂浓度、表面活性剂与先驱体浓度比率等因素对制备银纳米材料的形貌的影响。以这些银纳米棒作为导电填料制备印刷用导电油墨，研究了填料含量、纳米棒及纳米粒子的比率对导电油墨的电导率、附着力、老化性能的影响。结果表明，当晶体生长催化剂 NaCl 与 $AgNO_3$ 的摩尔比为 1∶5 时，得到的银纳米材料中纳米棒比例达 95%以上。对导电油墨的性能研究表明，当填料中银纳米棒比例为 95%时得到的导电胶具有最低的渗滤阈值，为 62%，同时经过 80 ℃、85%RH 老化环境老化 500 h 后导电油墨的体积电阻率上升不超过 10%。

关键词： 导电油墨；银纳米棒；填料阈值；耐老化性能
中图分类号： TB331 **文献标志码：** A

A novel kind of conductive inkjet filled with Ag nanorods

TAO Guoliang*, LU Xiaolu, LI Hai, XIA Yanping, TAO Yu, WU Haiping*
(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Microwave-assisted method was used to prepare Ag nanorods with uniform sizes. The influence of parameters such as the concentration of catalyst, the concentration ratio of surfactant and precursor was studied. A novel kind of conductive inkjet was prepared by using these Ag nanoreods as conductive filler. The performances of the conductive inkjet such as percolation threshold of the filler, bonding strength and ageing resistant were studied. The results show that a mixture with 95% Ag nanorods can be obtained when the concentration ratio of $AgNO_3$ to NaCl reaches to 5∶1. The percolation threshold of the conductive inkjet is 62% when 95% Ag nanorods are included in the filler. The ageing resistant measurements results show that the changes of the electrical conductivity of conductive inkjet are less than 10% after ageing under 85%RH and 80 ℃ condition for 500 h.

Keywords: conductive inkjet; Ag nanorods; percolation threshold; ageing resistant

导电油墨作为印刷电子技术中使用的关键电子材料，在薄膜开关、柔性印刷电路、电磁屏蔽、无线射频识别系统(RFID)等电子行业中应用日益广泛[1-2]，其独特的应用优势及可观的市场前景，吸引了众多国际大公司的关注，同时对新型导电油墨的开发和性能研究也逐渐成为近年来微电子行业的研究热点。

导电油墨一般由导电填料与基体材料组成，导电填料一般为金属或碳类粒子，而基体材料多为热固性高分子聚合物，主要起到赋予导电油墨良好的基材附着性能及耐老化性能。按照导电填料分类，导电油墨又可以分为贵金属系填充、非贵金属系填充及无机碳类填充导电油墨[3]。贵金属填充主要是指采用金、铂、银等贵金属作为导电填料，这类导电油墨优点是电学性能稳定、电导率高，但价格昂贵。非贵金属类是指采用铜、铝、镍等非贵金属类粒子作为导电填料，由于这类填料表面容易氧化形成非导电氧化层，因此导电油墨的电学稳定性差，长时间使用会影响导电油墨的性能。碳系主要采用的填料为石墨或碳粉，这类导电油墨价格低廉，但是电导率低，同时由于碳系填料的蓬松结构导致导电油墨固化以后收缩过大，在基材上容易形成较大

收到初稿日期： 2011-07-06；**收到修改稿日期：** 2011-10-12；**网络出版时间：** 2012-02-09 16:17:58
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20120209.1617.007.html
通讯作者： 陶国良，博士，教授，研究方向：高分子导电复合材料 E-mail：taogl99@gmail.com
吴海平，博士，高工，研究方向：高分子树脂基复合材料导电胶 E-mail：10409011@zju.edu.cn

的内应力，导致油墨层开裂[4-5]。基于性能方面的考虑，目前市场上的导电油墨大多是以银粉粒子作为导电填料，国内外很多学者对填充银粉的导电油墨进行了研究。Liu 等[6]采用去离子水和二甲亚砜做溶剂，还原硝酸银制备油墨，所得到的银填充导电油墨的黏度为 4.5 mPa·s，表面张力为41 mN/m，制成的印刷层电阻率约为 1.5×10^{-5} Ω·cm。Kim 等[7]以多元醇还原硝酸银制备银纳米粒子作为导电填料制备的填充银纳米粒子导电油墨可以满足柔性电路板的印刷需要。吴海平等[8]介绍了一种填充镀银铜粉导电油墨的制备方法，采用助剂、硝酸银、氨水配制的溶液与铜粉发生置换反应，在铜粉表面镀上一层银，然后采用钛酸酯和乙醇配制成偶联剂对镀银铜粉表面进行改性，在镀银铜粉表面形成一层抗氧化层，所得的导电油墨具有良好的电导性，电阻率小于 10^{-3} Ω·cm。考虑到电导率的要求，在这些填充银粉的导电油墨中，银粉的填充阈值均达到 75%(质量分数)以上，这就导致导电油墨中基体材料的含量过低，因此导电油墨表现出黏附力差，抗老化性能差等缺点[9]。

为了克服导电油墨的这一缺点，本文中采用自制的银纳米棒作为导电填料，充分利用棒与棒之间更易接触形成导电网络的优点，制备了填充阈值低、粘结强度高的导电油墨，研究了填料含量、纳米棒与纳米粒子的比率对导电油墨的电导率、附着力、老化性能的影响。

1　实验材料及方法

1.1　银纳米材料的制备

将 $AgNO_3$、聚乙烯吡咯烷酮(PVP，K30，$(C_6H_9NO)_n$)混合加入到一定量的乙二醇中，经超声搅拌使之均匀溶解。加入一定质量的 NaCl，继续超声搅拌，得到乳白色溶液，即为制备不同银纳米材料的先驱体。将制备得到的悬浊液置于微波反应器(输出功率为 800 W)中，微波处理。待反应结束后将溶液取出常温冷却，加入三倍体积的丙酮洗涤，再经离心机分离(转速为 5000 r/min，t = 20 min)。分离后的下层固体物再用去离子水洗涤两次后干燥，得到银纳米粉体。

1.2　导电油墨的制备

导电油墨的树脂基体配方：双酚 F 环氧树脂 EPON862，28%(质量分数，下同)；核壳结构橡胶改性环氧树脂 HR2000LV，25%；磷化改性环氧树脂 EP49－10N，7%；环氧活性稀释剂 CY965，30%；气相二氧化硅 TS－720，2%；二环己基碳酰亚胺，2%；阳离子固化剂 IS111，5.5%；固化促进剂 QNP4125，0.5%。

导电油墨制备工艺：将机械混合好的树脂组分在三辊机上进行混炼，均匀后加入导电填料进行混炼，控制辊间距为 20 μm，辊温度为 20 ℃，辊转速约为 500 r/min。混合均匀后出料，真空烘箱中 40 ℃进行真空脱泡处理，处理好的导电油墨封装待用。

1.3　导电油墨的测试与表征

银纳米材料的表征：将含有银纳米材料的甲苯溶液滴于镀有碳膜的铜网上，待溶剂挥发后采用 JEOL1010 TEM 进行观察。

样品的电导率测试工艺：将导电油墨置于一块 20 mm 厚的玻纤增强环氧基材树脂片上，用 20 μm 滚涂棒将油墨均匀涂覆在复合板材上，油墨层厚度控制在 20 μm，体积电阻率测试采用 SATURE GEO PLUS 四位电阻仪进行测试，测试原理图如图 1 所示。

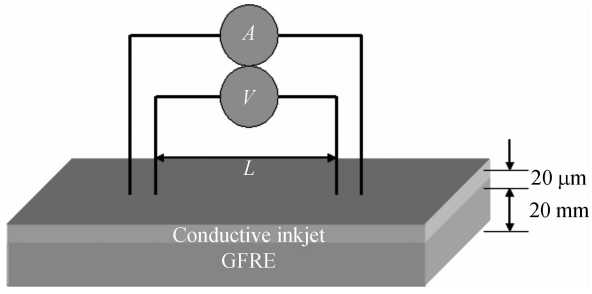


图 1　表面电阻四电极测试原理图

Fig. 1　Surface resistivity testing principle diagram four electrode (L is the length of the specimen; R is resistant, $R=V/A$; $\rho=RS/L$, ρ is bulk resistivity; S is the cross-sectional area of ink layer)

导电油墨的附着力测试按照 ASTM D897－01 进行，具体方法为将油墨涂覆于玻纤增强环氧树脂片或是铜片表面，涂覆面积为 5 mm×2.5 mm，厚度控制在 0.2 mm，然后表面盖上另外一层树脂片或铜片，固化后测试将两片基材拉开的最大力 F_{max}，油墨粘结强度为 F_{max}/粘结面积，测试在拉伸机 Zwick Z10 上进行。

导电油墨的耐老化测试工艺：将电导率测试样品和附着力测试样品置于 80 ℃、85%RH 湿度烘箱中，测试不同老化时间后样品的性能变化。

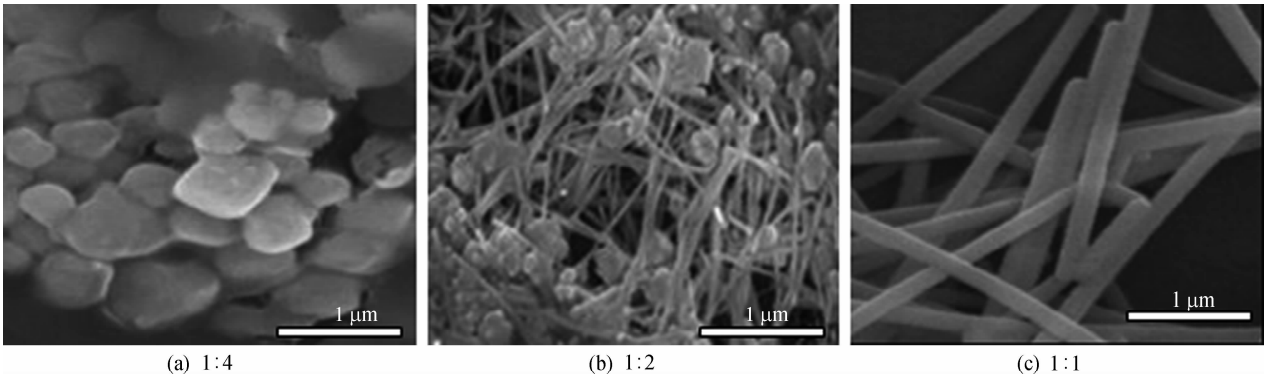
2 实验结果及分析

2.1 NaCl 浓度对纳米银材料的形貌及粒径的影响

微波法制备纳米银材料的过程中，NaCl 浓度对形成的银纳米颗粒的形貌影响很大。图 2(a)～2(c)依次是不同 NaCl 与 $AgNO_3$ 摩尔比下制备得到的纳米银的 SEM 照片。从图 2 可以看出，随着 NaCl 与 $AgNO_3$ 摩尔比的增大，银纳米粒子从颗粒状依次转变为 50%纳米棒和 50%纳米粒子的混合物、95%以上纳米棒。这主要是由于在反应的过程中，NaCl 起沉淀剂的作用，当 NaCl 的量较小时，溶液中银离子的浓度较大，而此时 PVP 的浓度未变，用于包覆晶面的量有限，因此不足以包覆晶面以控制各向异性生长，产物倾向于各向同性生长；银离子浓度较小时，PVP 用于包覆的量过剩，生长速率减慢，更趋向于定向生长成纳米棒。图 3 显示的是在不同 NaCl 与 $AgNO_3$ 摩尔比条件下所得纳米银材料产物的 XRD 谱图。可以看出，对应的衍射峰(111)、(200)、(220)、(311)为银的面心立方晶面。NaCl 与 $AgNO_3$ 浓度比分别为 1∶1、1∶2、1∶4 时，衍射峰(111)与(200)强度之比分别为 9∶1、5∶4、1∶6。由此可知，纳米颗粒长径比的变化是由晶面的不同生长速度而引起的。低能晶面(111)生长速度慢于晶面(200)，生长过程中生长速度过快的晶面会逐渐消失，低能面成为主要晶面，从而导致颗粒的各向异性生长，因此通过简单控制 NaCl 浓度，可得到不同长径比的纳米银材料。另外也可看出不同样品衍射峰的宽化不是很明显，由此可知制备得到的银纳米粒子的粒径变化不大。

2.2 纳米银材料对导电油墨的电阻率渗流阈值影响

渗流阈值效应是指当导电颗粒的填充量增加到某一临界值时导电高分子复合材料的电阻率突然降低数个数量级，这一临界值对应的填料含量为渗流阈值。导电油墨中填料的阈值决定着导电油墨的成本和力学性能，阈值越高，油墨中银含量越高，同时树脂组分的含量越低，导致油墨的成本过高，同时树脂量的减少对导电油墨的附着力产生极大的破坏。图 4 为采用四电极法测试的导电油墨的体电阻率，其中的曲线为模拟结果。可以看出，采用银纳



(a) 1∶4　(b) 1∶2　(c) 1∶1

图 2　不同 NaCl 与 $AgNO_3$ 摩尔比时纳米银材料的 SEM 照片

Fig. 2　SEM images of nano Ag materials with different mole ratios of NaCl and $AgNO_3$

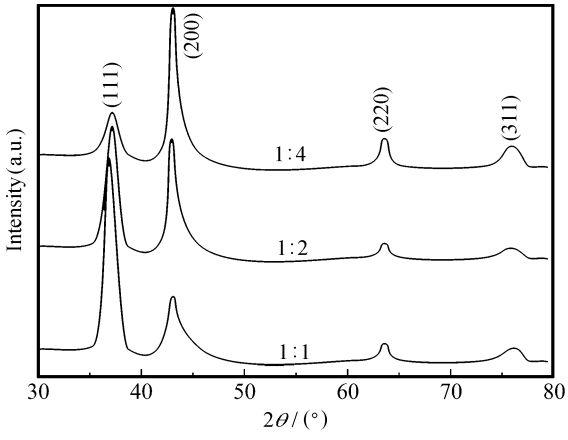


图 3　不同 NaCl 与 $AgNO_3$ 摩尔比时纳米银材料的 XRD 谱图

Fig. 3　XRD patterns of nano Ag materials with different mole ratios of NaCl and $AgNO_3$

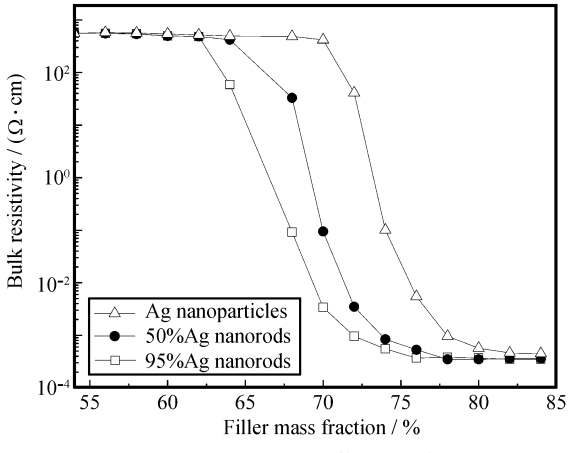


图 4　纳米银填料含量与导电油墨体积电阻率的关系曲线

Fig. 4　Effect of filler mass fraction of nano Ag materials on the bulk resistivity of conductive inkjet

米粒子作为导电填料时，导电油墨的填充阈值出现在72%(质量分数，下同)左右，而当填料中采用50%银纳米棒结合50%银纳米粒子时，导电油墨的电阻率阈值降至68%左右，进一步增加填料中银纳米棒的含量到95%，发现导电油墨的电阻阈值降至62%左右。关于纤维状填料对降低导电材料的填充阈值在本研究小组以前的研究论文中已有阐述[10-11]，其具体原因是棒状纳米银材料具有不同于粒子的形状，纳米棒的纤维状结构使得树脂基体中棒与棒之间接触形成导电网络的几率比粒子与粒子之间接触形成导电网络的几率大；同时银纳米棒在树脂基体中分散后在固化压力下不易滑动，使棒与棒之间的接触较粒子与粒子之间的接触更加牢固，而且在银纳米棒制备的过程中存在的少量纳米粒子分散于棒与棒不接触的区域，通过纳米粒子之间纳米尺寸空隙的隧道导电效应使导电网络更加完善[12-13]。而填充银粒子的导电油墨中粒子与粒子之间必须相互接触才能形成导电网络，所需粒子数量较填充银纳米棒时增加，所以导电油墨的阈值增大；同时粒子与粒子之间的接触点增多，导致接触电阻也相应增加。其具体的导电示意图如图5所示。

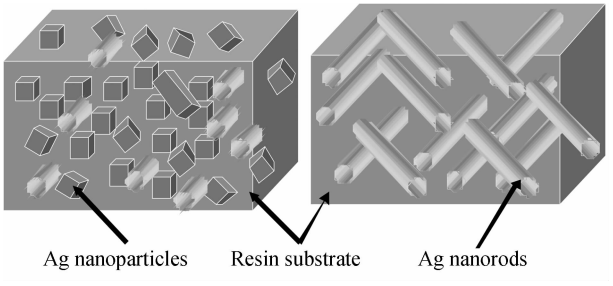


图5　填充不同形貌纳米银填料导电油墨的导电示意图

Fig. 5　Conductive mechanism for conductive inkjet filled with different nano Ag fillers

2.3　导电油墨的黏附力

表1为在粘结面积为5 mm×2.5 mm的粘结面上进行的粘结强度测试结果。其中导电油墨中填料含量均为阈值填充量，在填充银纳米粒子的导电油墨中填料含量为72%，在纳米粒子与纳米棒混合填充导电油墨样品中，填料含量为68%，在银纳米棒填充导电油墨样品中，填料含量为62%。可以看出，不论是在玻纤增强环氧树脂片上还是在铜片基材上，填充银纳米棒的导电油墨样品均显示出极好的粘结强度，这是由于：(1)棒状填料对树脂基体有补强作用；(2)采用银纳米棒作为导电填料，填料的阈值填充量小，树脂组分含量增加，而树脂组分是导电油墨黏附力的来源，因此油墨的粘结强度也随之增加。

表1　填充不同形貌纳米银填料的导电油墨粘结强度测试结果

Table 1　Bonding strength results of conductive inkjet filled with different nano Ag fillers

Sample	Filler mass fraction/%	Bonding strength on GFRP/MPa	Bonding strength on Cu/MPa
Filled with Ag nanoparticles	72	8	5
Filled with 50% Ag nanorods	68	10	8
Filled with 95% Ag nanorods	62	15	12

2.4　导电油墨的耐老化性能

导电油墨在实际使用过程中，由于外部环境中温度湿度的变化，极易导致粘结或导电性的失效，为了避免上述问题的发生，往往需要在油墨配方的设计中对油墨的耐久性进行改善。本文中采用具有N═C═N结构的碳酰二胺对油墨的树脂体系进行改性，提高其在温度湿度环境中的耐老化性能。图6为导电油墨在80 ℃、80%RH环境中的耐老化测试结果。可以看出，导电油墨样品在经过80 ℃、85%RH环境老化500 h后，粘结强度下降不超过20%，体积电阻率上升不超过10%，完全能满足实际应用的需要。其耐老化的原因来自两方面，首先，碳酰二胺在聚氨酯、丙烯酸等胶黏剂中被大量采用来提高基体树脂的湿热老化性能，在环氧树脂体系中由于碳酰二胺能与环境中的水分或环氧树脂

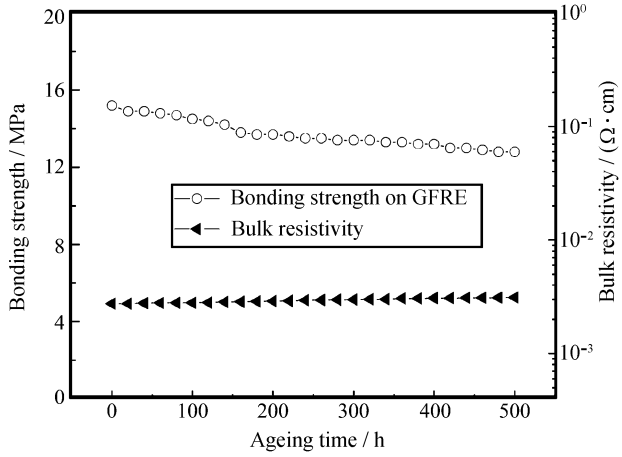


图6　导电油墨在80 ℃、80%RH环境中老化过程中体积电阻率及粘结强度变化

Fig. 6　Changes of bulk resistivity and bonding strength of conductive inkjet under 80 ℃ and 80%RH ageing condition

上的羟基进行反应，生成脲类化合物，这些物质在常温下非常稳定，在树脂体系中作为填料存在，而且在高温环境中，它又能起到环氧树脂固化促进剂的作用，增加树脂体系的交联度，从而提高环氧树脂胶黏剂体系的耐老化性，其主要反应式如下：

$R—N=C=N—R'+H_2O=R—NH—CO—NH—R'$,

$R—N=C=N—R'+R''—OH=$

$R—NH—C(OR'')=N—R'$.

另一方面，由于导电油墨中采用银纳米棒作为导电填料，棒与棒之间的接触形成非常稳定的导电网络，这一导电网络在温度湿度环境中不易破坏，因此导电油墨的电学性能很稳定。

3 结 论

（1）采用微波辅助氧化还原法，通过对 NaCl 浓度的控制，制备了含量达到 95%的银纳米棒，以银纳米棒作为导电填料配合环氧树脂基油墨体系制备了新型导电油墨。

（2）填充银纳米棒的导电油墨中填料阈值为 62%左右，大大低于填充银纳米粒子的导电油墨，同时由于填料含量的降低，导电油墨表现出很好的力学性能。

（3）由于棒与棒在树脂体系中形成稳定的导电网络以及抗老化剂碳酰二胺的加入使得导电油墨具有很好的耐湿热老化性能，经过 500 h 的湿热老化测试，体积电阻率上升不超过 10%。

参考文献：

[1] Jahn S F, Blaudeck T, Baumann R R. Inkjet printing of conductive silver patterns by using the first aqueous particle-free MOD ink without additional stabilizing ligands [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(10): 3067-3071.

[2] Dan Lawrence. High intelligence on conductive inks [J]. Ink Maker, 2004, 3(2): 12

[3] 陶 宇，夏艳平，张国庆，等. 填料长径比对导电胶渗滤阈值的影响 [J]. 复合材料学报，2010，27(6)：213-217.
Tao Yu, Xia Yanping, Zhang Guoqing, et al. Influence of slenderness ratio on the percolation threshold of conductive adhesives [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(6): 213-217.

[4] Sivaramakrishnan S, Chia P J, Yeo Y C, et al. Controlled insulato - to - metal transformation in printable polymer composites with nanometal clusters [J]. Nature Materials, 2007, 6(2): 149-155.

[5] Kim D, Jeong S, Shin H, et al. Heterogeneous interfacial properties of ink-jet-printed silver nanoparticulate electrode and organic emiconductor [J]. Advanced Materials, 2008, 20(16): 3084-3089.

[6] Liu Z C, Varahramyan K. Inkjet-printed silver conductors using silver nitrate ink and their electrical contacts with conducting polymers [J]. Thin Solid Films, 2005, 478(1/2): 275-279.

[7] Kim D, Jeong S, Moon J, et al. Ink-jet printing of silver conductive tracks on flexible subtrates [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2006, 459(1): 45-55.

[8] 吴海平，吴希俊，刘金芳，等. 填充碳纳米管各向同性导电胶的性能 [J]. 复合材料学报，2006，23(2)：9-13.
Wu Haiping, Wu Xijun, Liu Jinfang, et al. Properties of isotropical conductive adhesives filled with carbon nanotubes [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(2): 9-13.

[9] Jiang D, Kim D, Lee B, et al. Nanosized glass flit as an adhension promoter for ink-jet printed conductive patterns on glass substrates annealed at high temperatures [J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18(19): 2862-2868.

[10] 吴海平，吴希俊，刘金芳，等. 填充银纳米线各向同性导电胶的性能 [J]. 复合材料学报，2006，23(5)：24-28.
Wu Haiping, Wu Xijun, Liu Jinfang, et al. Isotropical conductive adhesives filled with silver nanowires [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(5): 24-28.

[11] 夏艳平，陶 宇，张国庆，等. 填料形貌对导热胶渗流阈值的影响研究 [J]. 功能材料，2010，41(S2)：357-364.
Xia Yanping, Tao Yu, Zhang Guoqing, et al. The study of the relationship between the slenderness ratio of fillers and the percolation threshold [J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(S2): 357-364.

[12] Ye Lilei, Lai Zonghe, Liu Johan, et al. Effect of Ag particle size on electrical conductivity of isotropically conductive adhesives [J]. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, 1999, 22(4): 299-302.

[13] Xue Q Z, Model for effective thermal conductivity of nanofluids [J]. Physics Letter A, 2003, 307(1): 313-317.