复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 27 卷 第 6 期 12 月 2010 年
Vol. 27 No. 6 December 2010

文章编号：1000-3851(2010)06-0213-05

填料长径比对导电胶渗流阈值的影响

陶 宇[1]，夏艳平[1]，张国庆[2]，吴希俊[3]，苏 浩[4]，梁平辉[4]，吴海平[1,2]，陶国良[*1]

（1. 江苏工业学院 材料学院，常州 213164；2. 浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室，杭州 310018；
3. 浙江大学 材料与化学工程学院，杭州 310027；4. 常熟佳发化学有限责任公司，苏州 215533）

摘 要：采用微波辅助乙二醇还原法制备了不同长径比的银纳米方块及银纳米线，并对其进行了 SEM、XRD 表征。以不同长径比银纳米线作为导电填料制备了各向同性导电胶。对导电胶的填充渗流阈值的研究发现，填料的长径比对填充渗流阈值的影响很大，长径比越大，渗流阈值越小。运用修正的阈值理论对这一实验现象进行了合理解释，模拟结果表明修正的阈值理论与实验结果非常吻合。

关键词：银纳米线；导电胶；渗流阈值；体积电导率；长径比

中图分类号：TB333 **文献标志码：**A

Influence of slenderness ratio on the percolation threshold of conductive adhesives

TAO Yu[1], XIA Yanping[1], ZHANG Guoqing[2], WU Xijun[3], SU Hao[4], LIANG Pinghui[4], WU Haiping[1,2], TAO Guoliang[*1]

(1. Laboratory of Micro-and Nano-Composite Materials, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China;
2. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
3. Center of Nano-Science and Nano-Technology, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
4. ChangShu Jiafa Chemistry, Suzhou 215533, China)

Abstract: Nanostructured silver with different slenderness ratio was prepared by a microwave (MW) assisted method. The nano-silvers were characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Isotropical conductive adhesive (ICA) was prepared by using the different slenderness ratio nano-silver as the conductive filler. The conductivity of the adhesive was measured by four-points method. The results indicate that the slenderness ratio of the nano-silver has important influence on it's percolation threshold. A feasible modified threshold theory was put forward to simulate the relationship between ratio and threshold. The simulation results agree well with the experimental results.

Keywords: nano-silver; conductive adhesives; percolation threshold; bulk resistivity; slenderness ratio

Sn－Pb 焊料作为电子元器件的主要连接材料，具有焊接温度高、对环境危害大、无法满足节距很小的工作环境等缺点，近年来逐渐显现出来。导电胶作为 Sn-Pb 电子封装材料的替代品，使用越来越广泛[1-5]。现在市场上存在的导电胶的导电填料主要为金属粉末类：Cu、Ni、Au、Ag 或金属混合物。相比 Cu，Ni 系的金属，Ag 化学性质较稳定，同时具有良好的电学热学性能，成为目前研究最多的导电填料。已经有文献报道采用纳米级银粒子、银纳米线，镀银纳米粒子或纳米纤维等作为导电填料提高导电胶的导电性或降低导电胶的成本[6]。导电胶是由于填充的导电粒子在树脂固化过程中形成导电网络，从而具有导电的能力。当填料含量达到一定程度时，导电胶的体积电阻率会下降几个数量级，这一填充值通常认为是渗流阈值。因此，导电粒子在树脂中形成导电网络的能力直接关系到导电胶的性能，而导电填料形成导电网络的能力又与导电填料的粒径大小、电导率、形状、分布等因素有关。因此，不同填料类型，得到导电胶的阈值填充量差别很大。文献[7]报道采用不同形貌的微米级别的

收稿日期：2009-11-23；**收修改稿日期：**2010-01-21
基金项目：江苏省基础研究计划(BK2009570)；教育部重点实验室开放基金(2008005)；常州市工业科技攻关(CE20090043)；国家自然科学基金(59971045)
通讯作者：陶国良，教授，硕士生导师 E-mail：taogl@cczu.edu.cn；吴海平，高工 E-mail：10409011@zju.edu.cn

铜、镍作为导电颗粒，环氧树脂或聚氯乙烯作为基体，制备得到导电胶，研究了渗流阈值与其形貌的关系，结论是粒径小的颗粒接触面积相对较小，隧道效应显著，电阻率高；粒径大的电阻率较小，渗流阈值较小[3]。采用片状结构或立方体结构的银粉，在空间上具有取向性，在一定的方向上连接，形成导电通路，而一维纳米结构(即纳米线、纳米棒)能够在较低填充量下，有效地增加粒子空间接触的机会，形成通路，具有较低的电阻率[8-10]。

本文中作者采用微波辅助乙二醇还原法制备了不同长径比的银纳米方块及银纳米线，将这些不同长径比银纳米材料作为导电填料制备了各向同性导电胶。运用修正的阈值理论对实验现象进行了解释。

1　实验部分

1.1　微波辅助法制备不同长径比的银纳米线

将 180 mg$AgNO_3$(工业级，常州庙桥第二化工厂)、220 mg 聚乙烯吡咯烷酮(PVP，k30，$(C_6H_9NO)_n$)混合加入 20 mL 的乙二醇中，经超声搅拌使之均匀溶解。按摩尔比 $AgNO_3$：NaCl＝6：1，加入 1.03 mg 的 NaCl，继续超声搅拌，得到乳白色溶液，即为制备不同长径比的银纳米材料的先驱体。将制备得到的悬浊液放入微波反应器(输出功率为 800 W)中，微波处理时间根据需要制备的银纳米材料的长径比来确定。待反应结束后将溶液取出常温冷却，加入 3 倍体积的丙酮洗涤，再经离心机分离(转速为 5000 r/min，时间为 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　导电胶样品的制备

制备各向同性导电胶所采用的胶体制备配方如下：EPON862(HEXION 公司)3 g，MX125(KANEKA 公司)6 g，ADEKA EP49－10N(ADKEKA 公司)1 g，HENSMAN DYT (HENSMAN 公司)9 g，TS-720(自制)0.2 g，OMICURE DDA5(南亚树脂公司)1.8 g，OMICURE U405M(南亚树脂公司)0.04 g。首先将胶体混合均匀，然后加入适量的不同长径比银纳米方块或银纳米线，机械搅拌 30 min，搅拌速率为 1000 r/min。然后将胶转入高速剪切混合机中进行高速剪切混合，混合时间30 s，速率为 2000 r/min。封装待用。

1.3　测试样品制备及测试方法

不同长径比银纳米方块及银纳米线的 SEM 表征样品的制备是将粉末均匀分散于甲苯中，然后将含粉末的甲苯溶液滴在铝金属台上，待甲苯挥发以后进行 SEM 观察。SEM 测试是在 JSM7001F 上进行。银纳米粉末 XRD 测试是在 XRD7000S 上进行，采用 Xrd D/max-Ru，CuK_α 辐射，步进扫描，步长为 0.02°，时间常数为 1 s。

导电胶体积电阻率测试样品的制备如下：将制备好的胶体涂覆于一个 50 mm×10 mm 的载波片上，厚度控制在 200 μm，然后将样品置于烘箱中进行固化，固化条件 150 ℃，60 min。样品的测试在 UNCOMMON 四探针电阻率仪上进行。

2　结果与讨论

2.1　不同长径比的银纳米线的表征

采用微波法辅助法制备不同长径比的纳米银，化学反应为

$$CH_2OH-CH_2OH \rightarrow 2CH_3CHO+H_2O$$

$$2Ag^+ + 2CH_3CHO \rightarrow 2Ag + CH_3COCOCH_3 + 2H^+$$

图 1 是在不同微波处理时间得到的不同长径比的银纳米材料的 SEM 照片。从图中可以看出，通过简单地控制微波处理时间，得到的产物从银纳米方块生长为银纳米线。图 1(a)是反应时间为 2 min 时制备得到的银纳米方块，可以看出，所制备的纳米银呈规则的立方六面体结构，且单分散性较好，颗粒的粒径分布较为均一，约为 40 nm，银纳米方块的长径比近似为 1。当反应时间延长至4 min，产物为均一的银纳米棒，直径约为 20 nm，长度为 300 nm，长径比为 15，如图 1(b)所示。当微波反应时间延长至 10 min，银纳米棒在径向上快速生长，而在横向上的增长有限，制备得到的银纳米线的直径为 30nm，长度为 1000 nm 左右，如图 1(c)所示。关于银纳米线在微波环境中的生长机制，多篇文献上已经做出了阐述[11-14]。本文中通过纳米银材料的 XRD 表征结果证实了银纳米线的生长方向是[111]方向，在文献[15]中作者也对其做了说明，如图 2 所示。从图 2 可以看出，对应的衍射峰(111)、(200)、(220)、(311)为银的面心立方晶面。反应时间为 2 min 时，衍射峰强度之比 $I(111)/I(200)=1/3$；反应时间为 4 min 时，$I(111)/I(200)=2$；当反应时间延长至 10 min 时，$I(111)/I(200)=20$。由此可知，纳米颗粒的长径

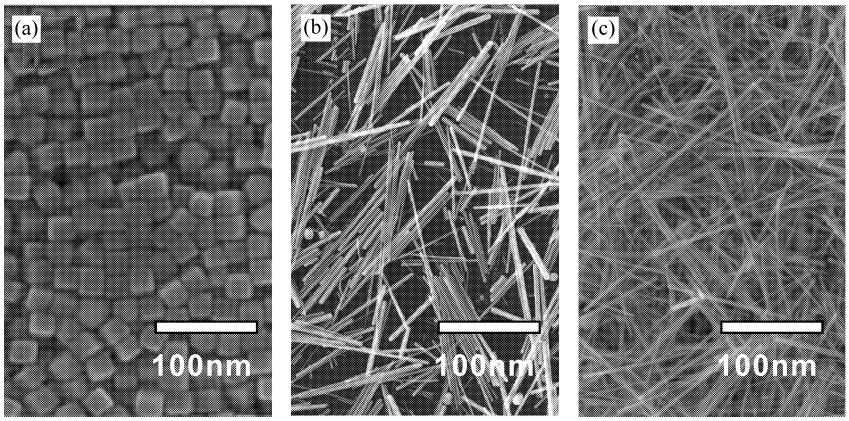

图 1　银纳米方块、银纳米棒和银纳米线的 SEM 照片

Fig. 1　SEM images for silver nanomaterials

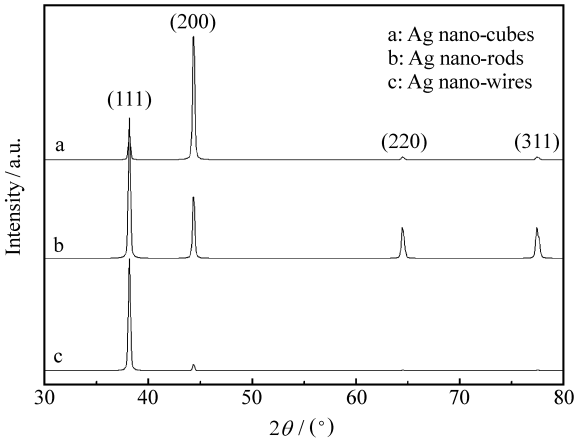

图 2　不同长径比银纳米材料的 XRD 衍射照片

Fig. 2　XRD patterns for different Ag nano-sized materials

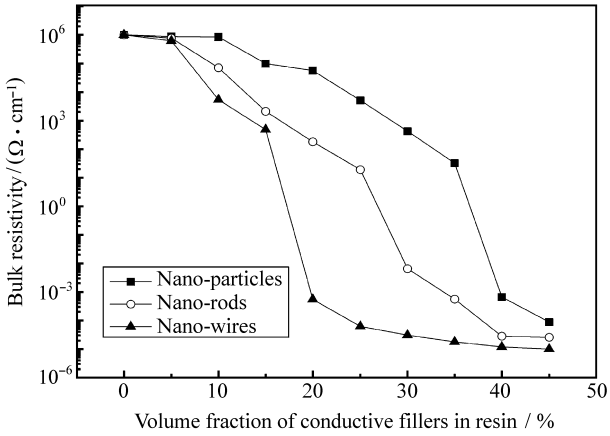

图 3　不同长径比纳米银导电填料的导电胶体积电阻率与填料含量关系

Fig. 3　Relationship between the content of conductive filler and the bulk resistivity of ICA

比的变化是由于晶面不同的生长速度而引起的。低能晶面(111)生长速度快于晶面(200)，银纳米颗粒很容易沿着[111]方向生长，从而导致颗粒的各向异性生长，通过控制反应时间，可以得到长径比不同的银纳米材料。从图 2 曲线可以看出，衍射峰的宽化不是很明显，由此可知所制备的纳米银的粒径变化不大，与图 1 中 SEM 观察结果一致。

2.2　不同长径比银纳米线对导电胶渗流阈值的影响

渗流效应是指当导电颗粒的体积分数增加到某一临界值时导电高分子复合材料的电导率突然增加数个数量级，这一临界值对应的填料含量为渗流阈值。不同长径比的银纳米线的填充量与体积电阻率的关系如图 3 所示。从图中可以看出，填充了长径比为 33 的银纳米线的导电胶在体积含量为 20% 时，体积电阻率发生了 4 个数量级的变化。当采用长径比为 15 的银纳米棒作为导电填料时导电胶的渗流阈值出现在 22%(体积分数)，而采用长径比为 1 的银纳米方块作为导电填料时，导电胶的体积电阻率出现在 40%(体积百数)左右。关于大长径比银纳米线作为导电填料可以降低导电胶阈值的原因在文献[16－17]中已进行了分析，导电胶具有导电功能是由于导电填料在树脂基体中形成导电网络，采用长径比大的导电填料，填料之间的接触几率更大，更易在树脂基体中形成导电网络，因此导电阈值更低。

2.3　填料长径比影响导电胶渗流阈值的理论分析

在理论建立之前，做如下假设：导电颗粒是均匀的分散在环氧树脂基体中。纳米银的长径比定义为 $M=l/d$，式中：l 为纳米颗粒的长度；d 为纳米颗粒的直径。$B_{2,k}$(k 为 x、y、z)为退极化因子。其

中：

$$B_{2,x}=\frac{ld^2}{2}\int_1^{\infty}\frac{\mathrm{d}u}{(u+l^2)\sqrt{2(u+l^2)(u+d^2)}} \tag{1}$$

即

$$B_{2,x}=\frac{M}{2}\int_1^{\infty}\frac{\mathrm{d}x}{x(x+M^2-1)^{\frac{3}{2}}},\ \left(x=1+\frac{u}{d^2}\right);$$

$$B_{2,y}=\frac{ld^2}{2}\int_1^{\infty}\frac{\mathrm{d}u}{(u+d^2)\sqrt{2(u+l^2)(u+d^2)}};$$

$$B_{2,z}=\frac{ld^2}{2}\int_1^{\infty}\frac{\mathrm{d}u}{(u+d^2)\sqrt{2(u+l^2)(u+d^2)}};$$

$$B_{2,x}+B_{2,y}+B_{2,z}=1 \tag{2}$$

$M>1$ 时，对式(1)积分可得到

$$B_{2,x}=\frac{1}{1-M^2}+\frac{M}{\sqrt{(M^2-1)^3}}\ln(M+\sqrt{M^2-1}) \tag{3}$$

将式(2)、(3)代入式(4)(Bruggeman 有效介质理论)：

$$\ln t(1-\varphi_c)\sum_{k=x,y,z}\frac{\sigma_c-\sigma_m}{\sigma_c+B_{2,k}(\sigma_m-\sigma_c)}+\varphi_c\sum_{k=x,y,z}\frac{\sigma_c-\sigma_f}{\sigma_c+B_{2,k}(\sigma_f-\sigma_c)}=0 \tag{4}$$

代入数据简化后得到

$$9\ln t(1-\varphi_c)\frac{\sigma_c-\sigma_m}{2\sigma_c+\sigma_m}+\varphi_c\left[\frac{\sigma_c-\sigma_f}{\sigma_c+B_{2,x}(\sigma_f-\sigma_c)}+\frac{4(\sigma_c-\sigma_f)}{2\sigma_c+(1-B_{2,x})(\sigma_f-\sigma_c)}\right]=0 \tag{5}$$

其中：电导率 $\sigma=1/\rho$，ρ 为电阻率，计算的过程中的取值，银的电阻率取 $\sigma_f=1.58\times10^{-6}\ \Omega\cdot\mathrm{cm}$，假设达到渗流阈值时的体积电阻率为 $\sigma_c=5.5\times10^{-4}\ \Omega\cdot\mathrm{cm}$。环氧树脂的体积电阻率为 $\sigma_m=1\,013\ \Omega\cdot\mathrm{cm}$。$\ln t$ 为调节参数，与填料的形貌、尺寸、颗粒分散状态有密切关系，取值范围为 2～6，本研究中取值为 2.8[18]。

通过选取不同的长径比的填料可以根据式(5)计算得到渗流阈值，从 $M=1$ 到 $M=35$ 之间取 25 个点得到曲线进行拟合，如图 4 所示，其中的 3 个方块点为本研究中实际得到的渗流阈值结果。可以看出，理论结果与实验结果符合的很好。

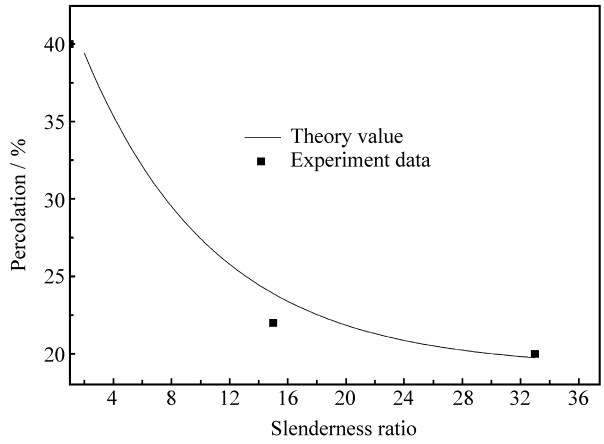

图 4　填料长径比与导电胶渗流阈值关系曲线

Fig. 4　Relationship between the content of conductive filler and the bulk resistivity of ICA by the theory

3　结　论

(1) 采用微波辅助乙二醇还原法，通过调节反应时间，成功制备了长径比不同的银纳米材料。

(2) 以不同长径比的银纳米材料作为各向同性导电胶的导电填料，实验发现填料的长径比对导电胶渗流阈值产生很大的影响，长径比越大渗流阈值越小。

(3) 运用修正的阈值理论对实验现象进行了合理解释，模拟结果表明修正的阈值理论与实验结果非常吻合。

参考文献：

[1] Lee H H, Chou K S, Shih Z W. Effect of nano-sized silver particles on the resistivity of polymeric conductive adhesives [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2005, 25(5): 437-441.

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

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

[4] Yang R, Lu D, Wong C P. A study of impact performance of conductive adhesives [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2004, 24(5): 449-453.

[5] 杨　波，陈光顺，李　姜，郭少云. 多壁碳纳米管增强碳黑/聚丙烯导电复合材料导电行为 [J]. 复合材料学报，2009，26(4)：41-46.
Yang Bo, Chen Guangshun, Li Jiang, Guo Shaoyun. Multi-wall carbon nanotubes enhanced conductive behaviors of CB/PP electrical conductive composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(4): 41-46.

[6] Krupa I, Mikova G, Novak I, et al. Electrically conductive composites of polyethylene filled with polyamide particles coated with silver [J]. European Polymer, 2007, 43(6): 2401-2413.

[7] Mamunya Y P, Davydenko V V, Pissis P, et al. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders [J]. European Polymer, 2002, 38(9): 1887-1897.

[8] Fu Y, Liu J, Willander M. Conduction modeling of a conductive adhesive with distribution of conducting element [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1999, 19(4): 281-286.

[9] Li Y, Wong C P, Moon K S. Electrical property improvement of electrically conductive adhesives through in-situ replacement by short-chain difunctional acids [J]. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 2006, 29(1): 173-178.

[10] Gelves G A, Lin B, Sundararaj U, et al. Low electrical percolation threshold of silver and copper nanowires in polystyrene [J]. Advanced Functional Materials, 2006, 16(18): 2423-2430.

[11] Sun Y, Gates B, Mayers B. Crystalline silver nanowires by soft solution processing [J]. Nano Letters, 2002, 2(2): 165-168.

[12] Mdluli P S, Revaprasadu N. An improved N, N-dimethylformamide and polyvinyl pyrrolidone approach for the synthesis of long silver nanowires [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 469(1): 519-522.

[13] Kan C, Zhu J, Zhu X. Silver nanostructure with well controlled shapes synthesis, characterization and growth mechanisms [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41(15): 1-9.

[14] Gou L, Chipara M, Zaleski J M. Convenient, rapid synthesis of Ag nanowires [J]. Chemstry of Material, 2007, 19(7): 1755-1760.

[15] He X, Zhao X, Chen Y, et al. Synthesis and characterization of silver nanowires with zigzag morphology in N, N-dimethyformamide [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2007, 180(8): 2262-2267.

[16] 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.

[17] 吴海平，吴希俊，葛明园，刘化章，张国庆. 填料粒径对各向同性导电胶渗滤阈值的影响 [J]. 中国科学 E 辑：技术科学，2008，38(3)：448-454.
Wu Haiping, Wu Xijun, Ge Mingyuan, Liu Huazhang, Zhang Guoqing. The influence of filler size on the percolation threshold of ICA [J]. Science in China E: Technology Science, 2008, 38(3): 448-454.

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