

文章编号: 2095—0411 (2011) 01—0001—04

# 纳米银/环氧树脂纳米复合材料制备和性能表征<sup>\*</sup>

夏艳平<sup>1</sup>, 陶 宇<sup>1</sup>, 梁平辉<sup>2</sup>, 吴海平<sup>1,2</sup>, 陶国良<sup>1</sup>

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 常熟佳发化学有限责任公司, 江苏 苏州 215533)

**摘要:** 以乙二醇作为还原剂, 采用微波法制备长径比不一的银纳米材料。采用 SEM 和 XRD 对不同长径比的纳米银进行了表征。以不同长径比的纳米银作为导热填料成功的制备了导热性能优异的环氧复合材料。环氧复合材料的热性能和力学性能测试表明: 当长径比为 33 的银纳米线在较低的填充量具有较高的热导率, 比填充纳米方块的环氧复合材料高约 9 倍 (热导率为  $16.63 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )。填充银纳米线的环氧复合材料的抗剪切强度 (以铝为基板的抗剪切强度为 18.7 MPa) 相比于填充相同体积分数的银纳米方块和银纳米棒的环氧复合材料均有不同程度的提高。

**关键词:** 纳米银; 复合材料; 热导率; 剪切强度

**中图分类号:** TB 333

**文献标识码:** A

## Study of the Preparation and Characterization of the Epon Filled with Nanosilver

XIA Yan—ping<sup>1</sup>, TAO Yu<sup>1</sup>, LIANG Ping—hui<sup>2</sup>, WU Hai—ping<sup>1,2</sup>, TAO Guo—liang<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Changshu Jiafa Chemical Co. Ltd., Suzhou 215533, China)

**Abstract:** Nanostructured silver with different slenderness ratio was prepared by a microwave (MW) assisted method. The nano—silver was characterized by scanning electronic microscope (SEM) and X—ray diffraction (XRD). Composite material was prepared by using nano—silver as the conductive filler. The thermal conductive and shear strength testing results show that the composite material filled with Ag nanowires (volume fraction 26%) has thermal conductivity (16.63) 9 times stronger than that of thermal conductive filled with nanocubes. As the lower filler content, the composite material filled with Ag nanowires exhibits higher shear strength (18.7 MPa on Al substrate) than the composite material filled with nanorods or the nanocubes.

**Key words:** silver nanomaterials; composite material; thermal conductivity; shear strength

随着集成电路和封装技术的发展, 电子元器件向小、轻、薄方向发展, 但是由于由于电子元器件的组装密度过高, 散热成为一个突出的问题<sup>[1]</sup>。纳米银/环氧树脂复合材料作为一种新型的导热材料,

在近年来得到了广泛的使用。环氧树脂作为封装材料, 具有优良的物理机械性能, 密着性, 因此在环氧树脂中添加适量的纳米无机材料制备导热复合材料, 借此提高元器件的导热性能<sup>[2]</sup>。银由于其导热

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2010—09—16

基金项目: 江苏省基础研究计划 (BK2009570); 常州市工业科技攻关 (CE20090043)

作者简介: 夏艳平 (1986—), 女, 江苏盐城人, 硕士生; 通讯联系人: 陶国良。

性能优异, 导热系数为  $417\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ <sup>[3]</sup>, 且这种复合型的复合材料的价格低廉、工艺和加工成型简单, 能很好地适应电子电气材料要求, 成为研究热点。

本文采用微波辅助一乙二醇还原法制备了不同长径比的银纳米材料, 作为导热填料制备了纳米银/环氧树脂纳米复合材料。填料的长径比对填充阈值产生很大的影响, 长径比越大填充阈值越小。在长径比较大填料含量相对较少的情况下, 制备得到的复合材料具有很好的热导率以及很高的抗剪切强度。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

硝酸银 ( $\text{AgNO}_3$ ), 工业级, 常州庙桥第二化工厂; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, K30), 上海厚诚精细化工有限公司; 氯化钠 ( $\text{NaCl}$ ), 化学纯, 上海国药集团化学试剂有限公司; 乙二醇 (EG, AR), 上海国药集团化学试剂有限公司; 环氧树脂, 环氧值  $(0.48-0.54) \times 10^{-2} \text{eq/g}$ , HEX-ION 公司; CTBN 改性环氧树脂, ADKEKA 公司; 气相二氧化硅, 上海迪祥化工; 甲基四氢苯酚 (906), 化学纯, 嘉兴市精化化工有限公司; 2-乙基-4-甲基咪唑, 化学纯, 嘉兴市精化化工有限公司。

### 1.2 仪器与设备

超声清洗器, 上海新诺仪器厂; 微电脑微波化学反应器, 巩义市予华仪器有限责任公司; 离心机, 湘潭离心机有限公司; DRL-Ⅲ型导热系数测试仪, 湘潭市仪器仪表有限公司; 高速剪切捏合机, 成都赛可隆机械设备有限公司; 扫描电镜, JSM-6063LA, 日本三井; X 射线电子衍射, XRD7000S, Rigaku 公司; 微机控制电子万能试验机, WDT-30, 深圳市瑞格尔仪器有限公司。

### 1.3 不同长径比的纳米银制备

将 90mg  $\text{AgNO}_3$  (工业级, 常州庙桥第二化工厂)、110mg 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, k30) 混合加入 20mL 的乙二醇中, 经超声搅拌使之均匀溶解。按  $n(\text{AgNO}_3) : n(\text{NaCl}) = 6 : 1$ , 加入 0.5mg 的  $\text{NaCl}$ , 继续超声搅拌, 得到乳白色溶液。将制备得到的悬浊液放入微波反应器 (输出功率为

800W) 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 100mL 的丙酮洗涤, 再经离心机分离 (转速为 5 000r/min, 10min)。分离后的下层固体物再用去离子水洗涤 2 次后干燥, 得到银纳米粉末。

### 1.4 环氧复合材料制备

将制备得到的银纳米粉末按照一定的比例加入环氧树脂、CTBN 改性环氧树脂、气相二氧化硅的混合树脂体系中, 在高速剪切捏合机中进行混合处理 30s, 搅拌速率 1 000r/min。然后向混合好的胶体中加入一定量的甲基四氢苯酚固化剂和 2-乙基-4-甲基咪唑固化促进剂, 再将混合胶体置于高速剪切捏合机中进行混合处理 30s, 速率 2 000r/min。混合好后的胶体, 封装待用。

### 1.5 环氧复合材料的表征

银纳米材料的 SEM 表征样品的制备是将银纳米粉末均匀分散于甲苯中, 然后将银纳米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。银纳米材料的粉末 XRD 测试是在 XRD7000S 上进行, 采用 XRD D/max-Ru, Cu,  $K_\alpha$  辐射, 步进扫描, 步长为  $0.02^\circ$ , 时间常数为 1s。

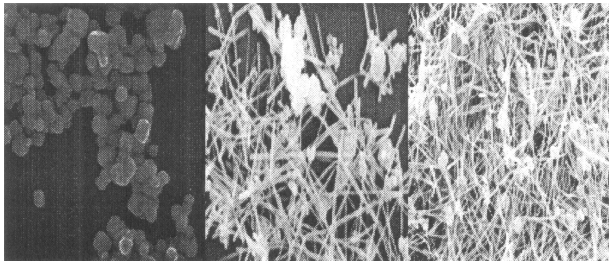
环氧复合材料热导率的测试样品的制备: 在一块厚度为 2mm 的聚四氟乙烯板材上钻 4-5 个直径为 15mm 的孔。将四氟乙烯板放置在垫有一层油面纸的金属板上, 然后将制备好的胶体浇注在这些孔里面, 将浇注好的板移至抽真空装置中进行真空脱泡处理。然后在聚四氟乙烯板上盖上一层油面纸, 再加上一块金属, 烘箱中加热到  $150^\circ\text{C}$  固化, 固化时间 1h。固化过程结束后取出小圆片。导热率的测试按照标准 ASTM D5470-2006 在 DRL-Ⅲ型导热仪上进行。环氧复合材料的热导率为 5 个测试样品的平均值。

粘结强度按照 JISK6580 (日本工业标准) 制备, 以铝板为基板, 样品采用单面搭接试片,  $L = 12.5\text{mm} \pm 0.5\text{mm}$ ,  $B = 25\text{mm} \pm 0.5\text{mm}$ , 施加载荷的速度规定在  $4.9\text{kN/min}$  以下, 粘结强度  $\tau$  以破坏负荷  $P$  计算得到,  $\tau = P / (LB)$ 。粘结强度的测试在微机控制电子万能试验机上进行。

## 2 结果与讨论

2.1 不同长径比银纳米 SEM 和 XRD 分析

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 2min 时制备得到的银纳米方块，从图中可得，制备得到的银纳米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 40nm，近似认为银纳米方块的长径比为 1。当反应时间延长至 4min，产物为均一的银纳米棒，直径约为 20nm，长度为 300nm，长径比为 15。当微波反应时间延长至 10min，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 1 000nm 左右，如图 1 (c) 所示。关于银纳米线在微波环境中的生长机理，文献 [4, 5—8] 已经做出了阐述。本文中通过对制备银纳米材料的 XRD 表征证实了银纳米线的生长方向是 [111] 方向，如图 2 所示。从图中可以看出，对应的衍射峰 (111)、(200)、(220)、(311) 为银的面心立方晶面。反应时间为 2min 时，衍射峰强度之比  $\frac{I_{(111)}}{I_{(200)}} = \frac{1}{3}$ ；反应时间为 4min 时， $\frac{I_{(111)}}{I_{(200)}} = \frac{2}{1}$ ；当反应时间延长至 10min 时， $\frac{I_{(111)}}{I_{(200)}} = \frac{20}{1}$ 。由此可知，纳米颗粒的长径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。据曲线 a、b、c 可以看出，衍射峰的宽化不是很明显，由此可知制备得到的银纳米的粒径变化不是很大。与图 1 的 SEM 所观察的结果相一致。



(a) 银纳米方块 (b) 银纳米棒 (c) 银纳米线

图 1 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of silver nanomaterials

2.2 填料对环氧复合材料导热性能的影响

当导热粒子的含量较低时，粒子能够均匀分散在树脂基体中，彼此之间不能接触并且相互作用，热导率较低；而当导热粒子的含量增加到某一临界值时，体系内形成了类似网状或链状的导热网络，导热材料的热导率变化很大，这一临界值对应的填料含量即为渗流阈值。不同长径比的银纳米线的填充量与热导率的关系如图 3 所示。从图中可以看出，填充了长径比为 33 的银纳米线的环氧复合材料在体积含量增加到 26% 时，热导率从  $5.660 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  突增到  $10.760 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。长径比为 15 的银纳米棒作为导热填料时导电胶的渗流阈值出现在 28%，而采用长径比为 1 的银纳米方块作为导热填料时，当填料含量达到 38% 热导率才出现突变。

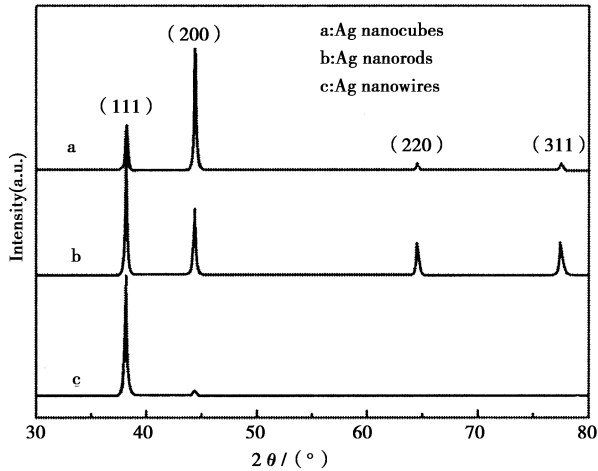


图 2 不同长径比银纳米材料的 XRD 衍射照片

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

在填充型环氧复合材料中，由于金属填料中存在着大量的自由电子，热导率比树脂基体大很多，因此环氧复合材料的热导率主要依赖于填充粒子的含量、形貌等。当添加物的长径比较小时，即颗粒状，添加量较小时，在树脂基体中类似于孤岛形式分布，且为聚合物基体包覆；当填料的添加量达到一定值以后，纳米银颗粒开始相互接触，被环氧树脂包裹的程度明显降低，在树脂中形成导热网的数量增加，热导率增加。用量超过 38% 后，热导率增加缓慢，体系内部已经形成连续的导热网络。填充银纳米线的阈值含量比填充银纳米颗粒低 10% 左右，主要是由于银纳米线的纤维状结构使得在环氧树脂中线与线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热网络的几率大，在树脂

基体易形成连续的导热网络连接, 当含量较低时, 也具有较好的导热性能<sup>[9]</sup>。

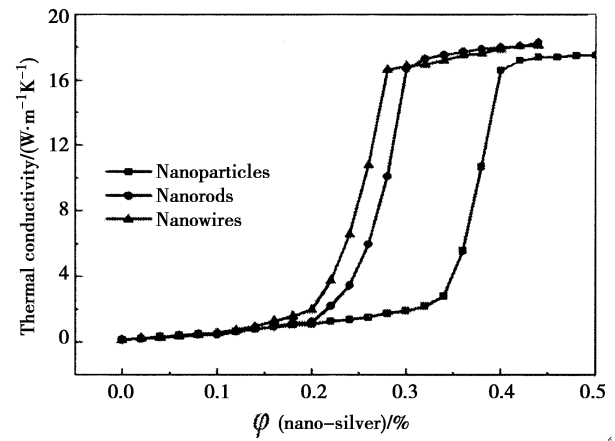


图3 环氧复合材料导热系数与填料含量之间关系

Fig. 3 The relationship between the content of thermal conductive filler and the thermal conductivity

### 2.3 环氧复合材料抗剪切强度比较

表1是不同填料环氧复合材料的抗剪切强度与环氧树脂的比较。其粘结强度低是现有环氧复合材料共有的缺点。由表1可以看出, 在保证具有较高的热导率的基础上, 填充长径比为33的环氧复合材料具有较高的抗剪切强度。这主要是由于填充的银纳米线的尺寸较小, 比表面积大, 表面更容易被树脂润湿, 所以与树脂之间有更好的接触。同时银纳米线的填充量较大, 环氧复合材料的抗剪切强度与不填充填料的环氧树脂相比还具有一定的差距。

表1 环氧复合材料抗剪切强度测试结果		
Table 1 Shear strength of the composite material		
材料	抗剪切强度/MPa	φ (填料) /%
环氧树脂	32.8	0
填充银线 (L/D=33)	18.7	26
填充银棒 (L/D=15)	16.7	26
填充银棒 (L/D=15)	17.2	33
填充银纳米方块 (L/D=1)	15.6	26
填充银纳米方块 (L/D=1)	16.9	33

### 2.4 填料尺寸对热导率的影响

如表2所示, 在长径比1—35范围内, 热导率随着纳米银的长径比的增大而增大。

表2 热导率和纳米银长径比的关系			
Table 2 The relationship between thermal conductivity with the nano-silver			
长径比	1	15	33
热导率/(W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	1.77	10.11	16.63

聚合物环氧树脂中分子链的无规缠结, 相对分子质量多分散性及分子链振动对声子的散射, 导致

其无法形成热传递所需要的有序晶体结构或载荷子, 导热性能相对较差。银由于其导热性能优异, 导热系数为417W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>。当长径比较大时, 体系内部形成接触和相互作用, 形成了大量类似网状和链状结构形态, 导热网链的取向和热流方向一致, 热导率较大。

### 3 结 论

采用微波法辅助一乙二醇还原法, 通过调节反应时间, 成功的制备出了长径比不同的银纳米材料。以长径比不同的纳米银粒子作为环氧复合材料的导热填料, 实验发现, 环氧复合材料的渗流阈值与纳米银的长径比有很大的关系。长径比越大时, 填充的渗流阈值越小, 同时保证高导热率的条件下, 制备得到的环氧复合材料在以铝板为测试基板时的抗剪切强度达到18MPa。热导率随着纳米银的长径比的增大而增大。

#### 参考文献:

[1] Tomasz F, Artur W, Jana K. Numerical approach to characterization of thermally conductive adhesives [J]. Microelectronics Reliability, 2007, 47 (2): 342—346.

[2] James R G, Yvonne Y V, Steven B. The electrical and thermal conductivity of woven pristine and intercalated graphite fiber—polymer composites [J]. Carbon, 2003, 41 (12): 2 187—2 193.

[3] Kilik R, Davies R, Darwish S M. Thermal conductivity of adhesive filled with metal powders [J]. Adhesion and Adhesives, 1989, 9 (4): 219—223.

[4] Mamunya Y P, Davydenko V V, Pissis P, et al. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders [J]. European Polymer Journal, 2002, 38 (9): 1 887—1 897.

[5] Tomase F, Artur W, Jana K, et al. Influence of matrix viscoelastic properties on thermal conductivity of TCA Numerical approach [J]. Microelectronics Reliability, 2007, 47 (12): 1 989—1 996.

[6] Tavman I H. Effective thermal conductivity of isotropic polymer composites [J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 1998, 25 (5): 723—732.

[7] 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.

[8] Gou L, Chipara M, Zaleski J M. Convenient, rapid synthesis of Ag nanowires [J]. Chemistry Material, 2007, 19 (7): 1 755—1 760.

[9] Kim W J, Taya M, Nguyen. Electrical and thermal conductivities of a silver flake/thermosetting polymer matrix composite [J]. Mechanics of Materials, 2009, 41 (10): 1 116—1 124.