

AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜制备及性能研究

王雨婷, 吴子剑, 王正芳, 王雪霏, 郭宁, 张笑瑞, 马英一, 陈昊, 翁凌
(哈尔滨理工大学, 黑龙江 哈尔滨 150000)

摘要: 为了提高聚酰亚胺薄膜热导率的同时维持绝缘性, 采用 SiO₂ 对 AgNWs 进行表面绝缘包覆获得 AgNWs@SiO₂ 核壳结构, 首先通过静电纺丝技术将 AgNWs@SiO₂ 分散在聚酰胺酸(PAA)电纺纤维内部, 规划导热路径, 同时改善 AgNWs@SiO₂ 在 PI 基体中的分散性, 再用含 AgNWs@SiO₂ 的 PAA 胶液浸渍 PAA 电纺膜, 热亚胺化后得到 E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜。研究其填料改性和含量对复合薄膜导热性能和绝缘性能的影响。结果表明: 当填料质量分数为 25% 时, E-AgNWs/PI 和 E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜的热导率分别为 2.92 W/(m·K) 和 2.80 W/(m·K), 分别是纯 PI 薄膜的 14.6 倍和 14 倍。E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜的介电常数降低至 5 以下, 并且介质损耗因数维持在 0.015 以下, 体积电阻率提升至 $1.79 \times 10^{13} \Omega \cdot m$ 。

关键词: 聚酰亚胺; 银纳米线; 二氧化硅包覆; 静电纺丝; 导热绝缘

中图分类号: TM215.3 文献标志码: A 文章编号: 1009-9239(2021)11-0120-06

DOI: 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.11.017

Preparation and Properties of AgNWs@SiO₂/PI Composite Films

WANG Yuting, WU Zijian, WANG Zhengfang, WANG Xuefei, GUO Ning,
ZHANG Xiaorui, MA Yingyi, CHEN Hao, WENG Ling
(Harbin University of Science and Technology, Harbin 150000, China)

Abstract: In order to improve the thermal conductivity of polyimide film and maintain its insulating properties, SiO₂ was used to coat AgNWs to obtain AgNWs@SiO₂ core-shell structure. At First, the AgNWs@SiO₂ was dispersed in polyamide acid (PAA) discharge fiber by electrospinning technology, and the heat conduction path and the dispersity of AgNWs@SiO₂ in PI matrix was planned and improved by electrospinning technology, respectively. Then the PAA glue containing AgNWs@SiO₂ was used to impregnate PAA electrospun film, and an E-AgNWs@SiO₂/PI composite film was obtained after thermal imidization. The effects of filler modification and content on the thermal conductivity and insulating properties of the composite films were studied. The results show that when the mass fraction of filler is 25%, the thermal conductivity of E-AgNWs/PI and E-AgNWs@SiO₂/PI composite films is 2.92 W/(m·K) and 2.80 W/(m·K), which are 14.6 and 14 times higher than those of pure PI films, respectively. The dielectric constant of E-AgNWs@SiO₂/PI composite film decreases to below 5, the dielectric loss factor maintains below 0.015, and the volume resistivity increases to $1.79 \times 10^{13} \Omega \cdot m$.

Key words: polyimide; silver nanowires; silica coating; electrospinning; thermal conductive and insulation

0 引言

随着 5G 时代的到来, 电子电气行业快速发展,

轻量化、小型化已经成为未来发展的一大趋势, 这使得微电子封装材料具有良好的发展前景^[1]。材料的导热性是影响其发展的重要因素, 如果不能及时散热, 对电器元件的正常使用、设备安全以及使用寿命都会产生负面影响^[2-3]。聚酰亚胺(PI)作为一种综合性能优异的绝缘材料, 在微电子封装材料领域有广阔的应用前景, 但其热导率较低, 仅为 0.2 W/(m·K) 左右^[4], 成为其在微电子领域应用的阻碍。近些年来, 银纳米线(AgNWs)^[5-8]因其良好的导电、导

收稿日期: 2021-04-30 修回日期: 2021-06-13

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目(LH2020E087)

作者简介: 王雨婷(1996-), 女(汉族), 内蒙古呼伦贝尔人, 硕士生, 研究方向为聚合物基复合材料; 通信作者: 吴子剑(1983-), 男(汉族), 黑龙江虎林人, 副教授, 研究方向为功能电介质材料; 翁凌(1979-), 男(汉族), 广西桂林人, 教授, 研究方向为聚合物基电介质材料。

热性能受到了学者们的青睐,在微电子材料领域的应用飞速发展。ZHOU Y 等^[9]制备了一系列 AgNWs@BN/PI 复合材料,当填料质量分数为 20% 时,AgNWs@BN/PI 复合薄膜的最大热导率为 4.33 W/(m·K),在 1 Hz 时相对介电常数为 9.89。AgNWs 的加入可以提高 AgNWs/PI 复合薄膜的导热性能,但是由于 AgNWs 具有导电性,AgNWs/PI 复合薄膜的绝缘性能会下降,因此如何对 AgNWs 进行改性,提高 AgNWs/PI 复合薄膜的绝缘性能,使其成为性能优异的导热绝缘材料成为人们研究的重点^[10-13]。

二氧化硅(SiO₂)作为一种无机绝缘填料,在绝缘复合材料领域有着广泛的研究^[14-15],在提高绝缘性能方面有很大的优势。采用 SiO₂ 对 AgNWs 表面进行绝缘包覆,形成 AgNWs@SiO₂ 核壳结构,可以降低 AgNWs 的导电性。静电纺丝作为一种新兴的技术,在工艺参数上有很强的可控性,纤维的有序排列可以构建规则有序的导热网络,并且改善填料与基体之间的分散性^[16-17]。

本研究采用 SiO₂ 对 AgNWs 进行改性,使 SiO₂ 均匀致密地包覆在 AgNWs 的表面形成 AgNWs@SiO₂ 核壳结构,分别以 AgNWs 和 AgNWs@SiO₂ 作为填料与聚酰胺酸进行复合制备胶液,采用静电纺丝的方法制备 E(电纺)-AgNWs/PAA 和 E-AgNWs@SiO₂/PAA 电纺膜,再将电纺膜浸渍在原始胶液中,热亚胺化后得到 E-AgNWs/PI 和 E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜。研究填料改性前后和填料含量对复合薄膜导热和绝缘性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

均苯四甲酸二酐(PMDA)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAC),国药化工科技有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、正硅酸乙酯(TEOS)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA),上海阿拉丁生化科技有限公司;无水乙醇(CH₃CH₂OH),天津化学试剂三厂;乙二醇(EG),天津永大化学试剂有限公司;硝酸银(AgNO₃),国药集团化学试剂有限公司;氯化钠(NaCl),天津天大化学试剂厂;异丙醇(IPA),苏州鼎亚化工有限公司;氨水(NH₃·H₂O),天津市天力化学试剂有限公司。

1.2 试样制备

1.2.1 银纳米线的制备^[5]

在三口瓶中加入 200 mL 乙二醇,再称取 2 g PVP 加入其中,在 170℃ 的油浴锅中加热搅拌 1 h,使 PVP 在溶剂中均匀分散;再加入 0.2 mL 0.1 mol/L 的

氯化钠/乙二醇溶液,继续搅拌 10 min;将 2 g AgNO₃ 溶在 200 mL 乙二醇中,并以 5 mL/min 的速度缓慢滴进三口瓶中,滴加完成等待溶液变为亮灰色时反应停止;溶液静置沉淀后,用乙醇进行洗涤;将洗涤后的产物倒入蒸发皿中,在 60℃ 的电热鼓风干燥箱中烘干,即得 AgNWs。

1.2.2 二氧化硅包覆银纳米线的制备

在三口瓶中加入 0.5 g AgNWs,再量取 300 mL 异丙醇,在 40℃ 下超声震荡搅拌 30 min;再依次加入 54 mL 去离子水和 30 mL 氨水;5 min 后,将 0.27 mL TEOS 快速注入到三口瓶中;反应一段时间,三口瓶中出现絮状物沉淀后,反应结束;将溶液静置沉淀后,用乙醇进行洗涤;将得到的产物倒入蒸发皿中,在 60℃ 的电热鼓风干燥箱中烘干,最终制得 AgNWs@SiO₂。

1.2.3 聚酰亚胺复合薄膜的制备

称取一定比例的 AgNWs 和 AgNWs@SiO₂ 填料到三口瓶中,其中填料的质量分数分别为 5%、10%、15%、20%、25%,然后加入适量的 DMAc 溶剂,超声震荡搅拌 2 h;再加入 ODA 搅拌至完全溶解,再将 PMDA 分批加入到反应体系中,每次加入剩余量的一半,直至出现“爬杆”现象,反应结束,得到 AgNWs/PAA 和 AgNWs@SiO₂/PAA 复合胶液,待复合胶液的气泡完全去除后,备用。

用注射器抽取一定量的 AgNWs/PAA 和 AgNWs@SiO₂/PAA 复合胶液,采用自制的纺丝机在负载电压为 20 kV、注射器的推进速率为 6 μL/min 的条件下进行静电纺丝,用转速为 365 r/min 滚筒进行收集,6 h 后收集完成;用原始的 AgNWs/PAA 和 AgNWs@SiO₂/PAA 胶液在玻璃板上铺膜,再将电纺复合薄膜平整的贴在上面,让胶液浸渍到电纺膜的孔隙中。然后采用梯度升温进行热亚胺化,升温程序为 80℃/1 h+110℃/2 h+150℃/2 h+200℃/1 h+250℃/30 min+300℃/30 min。待烘箱冷却到室温后,将玻璃板放在水中,慢慢揭下薄膜,最终制得 E-AgNWs/PI 和 E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜。

1.3 测试方法

采用赛默飞 Apreo C 型扫描电子显微镜(SEM)对 AgNWs 的形貌结构进行观察;采用日本电子株式会社 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)对 AgNWs@SiO₂ 和 E-AgNWs@SiO₂/PAA 的形貌结构进行观察;采用瑞典 Hot Disk TPS3500 型热常数分析仪对 E-AgNWs/PI 和 E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜

的热导率进行测试;采用德国 Novocontro 公司 Alpha-A 型宽频介电谱仪对 E-AgNWs/PI 和 E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜的介电常数和介质损耗因数进行测试;采用上海精密科学仪器有限公司 ZC36 型高阻计对 E-AgNWs/PI 和 E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜的体积电阻率进行测试。

2 结果与讨论

2.1 AgNWs 的微观形貌

图 1 为 AgNWs 的扫描电镜图。从图 1 中可以看到,AgNWs 呈形貌规整的线型结构,平均长度为 10 μm,直径约为 95 nm,长径比达到 105 左右;整体分布比较均匀,基本上没有相互缠绕;AgNWs 无规排布,相互堆叠交叉形成无规网络;无明显的团聚现象,分散性较好。

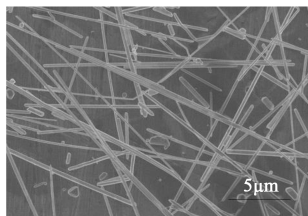


图 1 AgNWs 的微观形貌

Fig.1 Microscopic morphology of AgNWs

2.2 AgNWs@SiO₂ 的微观形貌

图 2 是 AgNWs@SiO₂ 的透射电镜图。

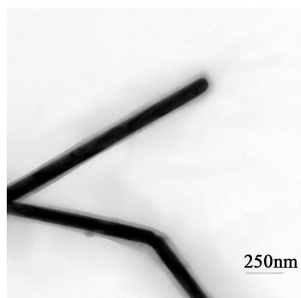


图 2 AgNWs@SiO₂ 的透射电镜图

Fig.2 SEM image of AgNWs@SiO₂

图 2 中颜色较深、表面光滑的线型物为 AgNWs,颜色较浅的壳层结构为 SiO₂。AgNWs 在其表面吸附了足够多的 SiO₂ 粒子,形成致密均匀的 SiO₂ 包覆层,包覆厚度约为 20 nm;从图 2 中可以看到清晰的 AgNWs@SiO₂ 核壳结构,并且壳层厚度均匀,轮廓分明。

2.3 E-AgNWs@SiO₂/PAA 的微观形貌

图 3 为 E-AgNWs@SiO₂/PAA 的 TEM 图。图 3

中深灰色基体为电纺纤维,纤维内部有黑色线状物,并且表面并不平整光滑,由此可以推断出这个线状物是 AgNWs@SiO₂。通过静电纺丝技术,将导电填料 AgNWs@SiO₂ 引入到 PAA 纤维内部,并且沿着纤维定向排列,在一定程度上可以提高复合薄膜的导热性。

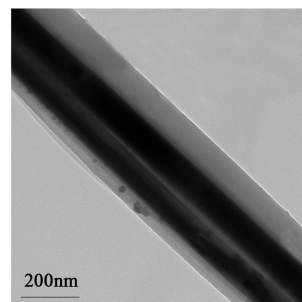


图 3 E-AgNWs@SiO₂/PAA 的 TEM 图

Fig.3 TEM image of E-AgNWs@SiO₂/PAA

2.4 聚酰亚胺复合薄膜的导热性

图 4 为聚酰亚胺复合薄膜的热导率随填料质量分数变化的柱状图。

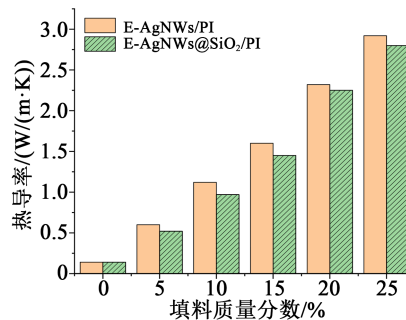


图 4 聚酰亚胺复合薄膜的热导率随填料质量分数的变化

Fig.4 Variation of thermal conductivity of polyimide composite film with filler mass fraction

从图 4 可以看出,复合薄膜的热导率随填料含量的增加而增大。因为 AgNWs 的热导率为 429 W/(m·K),SiO₂ 的热导率为 7.6 W/(m·K)^[9],所以 AgNWs 和 AgNWs@SiO₂ 的热导率比聚酰亚胺基体的热导率要大得多,随着填料含量的增加,热导率随之增大;而且静电纺丝技术使纤维有序排列,导热网络更易于搭建,因此聚酰亚胺复合薄膜的热导率大幅提升。在填料质量分数为 25% 时,E-AgNWs/PI 复合薄膜的热导率达到 2.92 W/(m·K),E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜的热导率达到 2.80 W/(m·K),分别是纯 PI 薄膜的 14.6 倍和 14 倍。在填料含量相同的情况下,E-AgNWs/PI 复合薄膜的热导率比 E-

AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜的热导率稍大一些,这是因为 SiO₂ 的热导率介于 AgNWs 和 PI 之间,比 AgNWs 的热导率小,所以 AgNWs@SiO₂ 的热导率比 AgNWs 小,最终 E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜的热导率比 E-AgNWs/PI 复合薄膜的热导率小。

2.5 聚酰亚胺复合薄膜的介电性能

图 5 为不同填料含量 E-AgNWs/PI 和 E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜的介电常数随频率的变化。

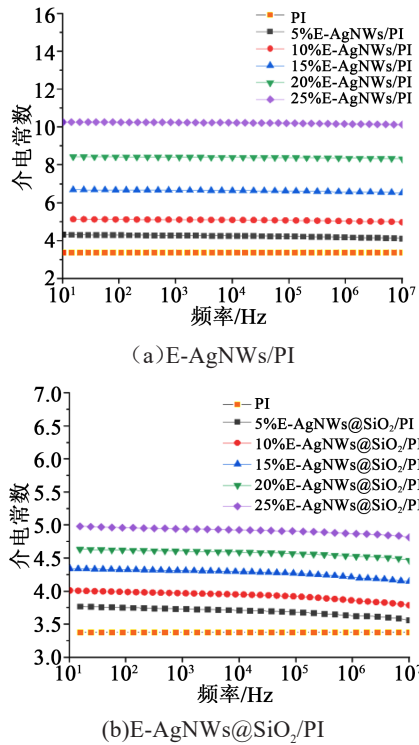


图 5 复合薄膜的介电常数随频率的变化
Fig.5 Variation of dielectric constant of composite film with frequency

从图 5(a)、(b)可以看出,与原始的聚酰亚胺相比,随着填料 AgNWs 和 AgNWs@SiO₂ 含量的逐渐增加,E-AgNWs/PI 和 E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜的介电常数逐渐增大。这是因为 AgNWs 是高导电材料,它的引入会造成绝缘材料基体的介电常数增大。当 AgNWs 填料质量分数低于 15% 时,随着 AgNWs 含量的增加,E-AgNWs/PI 复合薄膜介电常数的增大幅度较小,这是因为静电纺丝使 AgNWs 较为分散,所以 E-AgNWs/PI 复合薄膜的介电常数仅有小幅度的增大;当 AgNWs 填料质量分数高于 15% 时,随着 AgNWs 含量的增加,E-AgNWs/PI 复合薄膜介电常数的增大幅度较大。这是因为随着 AgNWs 含量的增加,体系中载流子增多,AgNWs 之

间的距离缩短,在静电纺丝纤维中形成很多微电容,增加了界面极化和电子极化,从而增大了 E-AgNWs/PI 复合薄膜的介电常数。随着 AgNWs@SiO₂ 填料含量的增加,E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜介电常数增大的幅度较均匀,这是因为在静电纺丝纤维中, SiO₂ 的包覆减少了 AgNWs 之间的搭接,使 AgNWs@SiO₂ 核壳结构阻碍了 AgNWs 载流子的流出,减少了 AgNWs 与纤维之间界面的接触,降低了界面极化和电子极化,因此在 AgNWs 和 AgNWs@SiO₂ 填料含量相同的情况下,E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜的介电常数比 E-AgNWs/PI 复合薄膜的介电常数要小。

图 6 为不同填料含量 E-AgNWs/PI 和 E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜介质损耗因数随频率的变化。

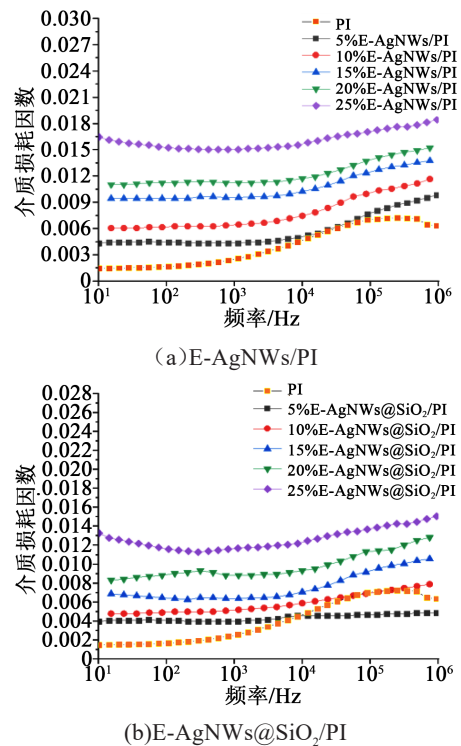


图 6 复合薄膜介质损耗因数随频率的变化
Fig.6 Variation of dielectric loss factor of composite film with frequency

从图 6(a)、(b)可以看出,与原始聚酰亚胺相比, AgNWs 和 AgNWs@SiO₂ 填料的加入均会使聚酰亚胺复合薄膜的介质损耗因数增大。当 AgNWs 填料含量较低时,在较低频率下,E-AgNWs/PI 复合薄膜的介质损耗因数增幅不大,偶极子运动平缓,损耗较小;进入高频区后,偶极子运动的速度加快,时间

缩短,摩擦增加,从而导致介质损耗因数增大。当 AgNWs 填料质量分数为 25% 时,随着频率的增加, E-AgNWs/PI 复合薄膜的介质损耗因数呈现先减小后增大的趋势。这是因为在低频率下,大量的 AgNWs 使偶极极子增加,偶极子运动平缓,损耗较小,而随着频率的升高,偶极极化跟不上频率的变化,体系中大量的载流子使电导损耗增加,从而使介质损耗因数增大。E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜的介质损耗因数与 E-AgNWs/PI 复合薄膜有着相同的变化趋势,但在相同的填料含量下, E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜的介质损耗因数要比 E-AgNWs/PI 复合薄膜的介质损耗因数要小。这是因为 AgNWs 表面包覆了一层 SiO₂,阻碍了 AgNWs 的载流子运动到界面处,从而减少了电导损耗的损失。

2.6 聚酰亚胺复合薄膜的绝缘性能

体积电阻率是材料每单位体积对电流的阻抗,用于表征材料的电绝缘性能。通常体积电阻率越高,材料用作电绝缘部件的效能越好。图 7 为 AgNWs 和 AgNWs@SiO₂ 的填充量对 E-AgNWs/PI 和 E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜体积电阻率的影响。对于纯 PI 薄膜,其体积电阻率可达到 $10^{14} \sim 10^{15} \Omega \cdot m$,是具有较高体积电阻率的绝缘材料,而 AgNWs 和 AgNWs@SiO₂ 填料的加入会对复合薄膜的体积电阻率带来影响。

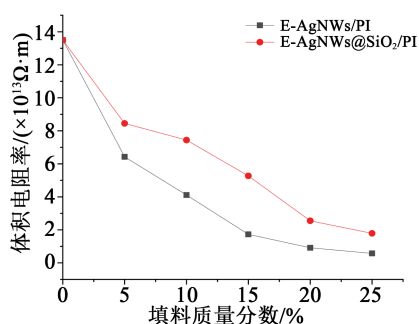


图 7 复合薄膜体积电阻率随填料质量分数的变化

Fig.7 Variation of volume resistivity of composite film with filler mass fraction

从图 7 可以看出,随着填料含量的增加, E-AgNWs/PI 和 E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜的体积电阻率均呈下降趋势。当填料质量分数为 25% 时, E-AgNWs/PI 复合薄膜的体积电阻率为 $0.58 \times 10^{13} \Omega \cdot m$, E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜的体积电阻率为 $1.79 \times 10^{13} \Omega \cdot m$ 。这是因为 AgNWs 和 AgNWs@SiO₂ 的电导率比聚酰亚胺的高,而且随着填料含量的增

加,填料与基体之间形成的界面减小了电流的阻抗,所以导致复合薄膜的体积电阻率下降。在填料含量相同时, E-AgNWs@SiO₂/PI 的体积电阻率要比 E-AgNWs/PI 的体积电阻率高。这是因为 AgNWs@SiO₂ 表面包覆了一层 SiO₂, SiO₂ 是一种具有高绝缘性能的无机填料, SiO₂ 包覆 AgNWs 后会增大 AgNWs 之间的距离,增大电子隧穿能垒,使 AgNWs 之间的电子隧穿效应减弱,从而增加了接触电阻,抑制了载流子的传输,阻碍了 AgNWs 之间的导电效应。因此,相比于纯聚酰亚胺薄膜的体积电阻率, E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜的体积电阻率的下降幅度要比 E-AgNWs/PI 复合薄膜小。表明 E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜的绝缘性能要比 E-AgNWs/PI 复合薄膜好。

3 结论

(1) 采用多元醇法成功制备出长度约为 10 μm, 长径比达到 105 左右的 AgNWs, 并且成功地在 AgNWs 表面包覆了一层致密均匀的 SiO₂ 层, 包覆层厚度约为 20 nm, 形成了 AgNWs@SiO₂ 核壳结构。

(2) 在填料质量分数为 25% 时, E-AgNWs/PI 复合薄膜的热导率达到 2.92 W/(m·K), E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜的热导率达到 2.80 W/(m·K), E-AgNWs/PI 复合薄膜比 E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜具有更优异的导热性能。

(3) E-AgNWs@SiO₂/PI 复合薄膜的绝缘性能优于 E-AgNWs/PI 复合薄膜, 介电常数和介质损耗因数更小。

参考文献:

- [1] MATIVENGA M, GENG D, KIM B, et al. Fully transparent and rollable electronics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(3):1578-1585.
- [2] 袁立敏, 陈华, 冯鑫, 等. 填充型高导热绝缘材料研究综述[J]. 绝缘材料, 2017, 50(8):29-33.
- [3] 杨静晖, 柏奇琪, 张楠, 等. 导热绝缘高分子复合材料的研究进展[J]. 绝缘材料, 2017, 50(8):14-21.
- [4] 费川, 刘毅鑫. 氧化铝导热增强聚酰亚胺薄膜的制备和表征[J]. 纤维复合材料, 2020, 37(3):27-29.
- [5] COSKUN S, AKSOY B, UNALAN H E. Polyol synthesis of silver nanowires: An extensive parametric study[J]. Crystal Growth & Design, 2011, 11(11):4963-4969.
- [6] TANG X, TSUJI M, PENG J, et al. Rapid and high-yield synthesis of silver nanowires using air-assisted polyol method with chloride ions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 338(1-3):33-39.

- [7] LIN J Y, HSUEH Y L, HUANG J J. The concentration effect of capping agent for synthesis of silver nanowire by using the polyol method[J]. *Journal of Solid State Chemistry*,2014,214:2-6.
- [8] 陈天锐. 银纳米材料及其导电薄膜的制备与性能研究[D]. 杭州: 浙江大学,2020.
- [9] ZHOU Y, FENG L. High-performance polyimide nanocomposites with core-shell AgNWs@BN for electronic packagings[J]. *Applied Physics Letters*,2016,109(8):082901.
- [10] 周舟. 银纳米线核壳结构及其聚合物介电材料的制备及性能研究[D]. 杭州: 浙江大学,2019.
- [11] 尹传根, 范金辰, 闵宇霖, 等. 聚酰亚胺/氮化硼导热绝缘复合材料的研究进展[J]. *绝缘材料*,2017,50(8):34-40.
- [12] 李珺鹏. 功能型聚合物基导热/导电复合材料的制备与应用[D]. 西安: 西北工业大学,2016.
- [13] 冯伟, 李伟. 填充型导热绝缘聚合物基复合材料的研究进展[J]. *炭素*,2017(3):5-11.
- [14] ZENG X, YU S, SUN R, et al. Mechanical reinforcement while remaining electrical insulation of glass fibre/polymer composites using core - shell CNT@SiO₂ hybrids as fillers[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 73: 260-268.
- [15] WU Z, SHENG G, LEI C, et al. Electrically insulated epoxy nanocomposites reinforced with synergistic core-shell SiO₂@MWCNTS and montmorillonite bifillers[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*,2017,218(23):1700357.
- [16] 孔鲁诗. 聚酰亚胺纳米纤维的微结构调控、表面无机功能化及应用研究[D]. 北京: 北京化工大学,2019.
- [17] DA N C, WANG R, WENG W T, et al. High performance polyimide composite films prepared by homogeneity reinforcement of electrospun nanofibers[J]. *Composites Science & Technology*, 2011,71(13):1556-1562.