



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104341860 B

(45)授权公告日 2019.04.09

(21)申请号 201310332132.X

(22)申请日 2013.08.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104341860 A

(43)申请公布日 2015.02.11

(73)专利权人 索尼公司
地址 日本东京都港区港南1-7-1

(72)发明人 沈俊杰 林高锋 回士超

(74)专利代理机构 上海浦一知识产权代理有限公司 31211

代理人 高月红

(51)Int.Cl.

C09D 11/52(2014.01)

H01B 5/14(2006.01)

(56)对比文件

TW 201323429 A, 2013.06.16, 说明书第0014-0015, 0020-0047段.

TW 201323429 A, 2013.06.16, 说明书第0014-0015, 0020-0047段.

CN 103056383 A, 2013.04.24, 说明书第0009-0025段.

审查员 温海旭

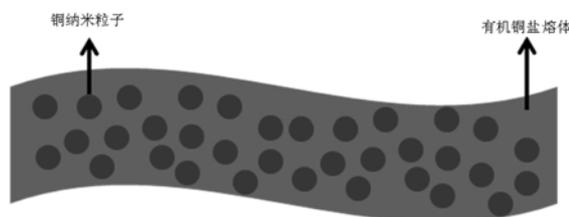
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

纳米导电墨水及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种纳米导电墨水及其制备方法,该纳米导电墨水包括:有机铜盐、溶剂、表面活性剂和纳米金属导电粒子;其制备方法包括:步骤一:将有机铜盐、溶剂、表面活性剂、纳米金属导电粒子按比例混合均匀后,形成溶液;步骤二:将步骤一所得溶液通过筛网过滤,制得纳米导电墨水。本发明实现导电墨水的低温烧结和低电阻率,保持较高的电导率和良好的成膜性,有效地解决了烧结温度由纳米粒子粒径所制约的问题,扩大了喷墨印刷适用的衬底和基板范围,并有效的解决了现有技术存在的铜纳米导电墨水合成工艺复杂、烧结温度过高的问题。



1. 一种纳米导电墨水,其特征在于,由有机铜盐、溶剂、表面活性剂和纳米金属导电粒子组成;所述有机铜盐为铜胺络合物;所述铜胺络合物为第一铜盐与胺的反应产物,所述铜胺络合物在纳米导电墨水中的含量为 $0.1\text{mol/L}\sim 2\text{mol/L}$;其中,所述第一铜盐选自:甲酸铜、乙酸铜、草酸铜、癸酸铜、月桂酸铜中的一种或多种,所述胺选自:氨水、正辛胺、乙二胺、乙醇胺、二丁胺中的一种或多种;所述第一铜盐与所述胺的摩尔比为 $1:0.5\sim 1:2$;所述表面活性剂为聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸钠、聚乙烯醇、聚苯乙烯磺酸钠、抗坏血酸中的一种或多种;所述表面活性剂与所述纳米金属导电粒子的摩尔比为 $0.1:1\sim 5:1$;纳米金属导电粒子是铜、银、铜银合金、铜铟合金纳米粒子中的一种或多种;纳米金属导电粒子的粒径 S 为: $20\text{nm}\leq S\leq 200\text{nm}$;纳米金属导电粒子在纳米导电墨水中的质量分数为 $5\text{wt}\%\sim 95\text{wt}\%$ 。

2. 如权利要求1所述的纳米导电墨水,其特征在于:所述溶剂为甲醇、乙醇、乙二醇、一缩二乙二醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、去离子水、丙三醇、甲苯、二甲苯中的一种或多种。

3. 如权利要求1所述的纳米导电墨水,其特征在于:

纳米金属导电粒子为商业化产品,或通过电解、球磨或湿化学方法制备所得。

4. 如权利要求3所述的纳米导电墨水,其特征在于:所述纳米金属导电粒子的粒径 S 为: $20\text{nm}\leq S\leq 100\text{nm}$ 。

5. 如权利要求3所述的纳米导电墨水,其特征在于:所述纳米金属导电粒子是铜纳米粒子。

6. 如权利要求5所述的纳米导电墨水,其特征在于:所述铜纳米粒子通过湿化学方法制备得到,其制备方法,包括:

在 $30\sim 100^\circ\text{C}$ 下,将第二铜盐加入到含有还原剂和有机保护剂的多元醇体系中,搅拌 $5\sim 180$ 分钟后,冷却至室温,经过离心或抽滤,得到铜纳米粒子。

7. 如权利要求6所述的纳米导电墨水,其特征在于:所述第二铜盐包括:硫酸铜、硝酸铜、氯化铜中的一种或多种。

8. 如权利要求6所述的纳米导电墨水,其特征在于:所述还原剂为硼氢化钠、水合肼、抗坏血酸、次亚磷酸钠、葡萄糖中的一种或多种;

还原剂和第二铜盐的摩尔比为 $3:1\sim 10:1$ 。

9. 如权利要求6所述的纳米导电墨水,其特征在于:所述有机保护剂为抗坏血酸、柠檬酸、月桂酸、肉桂酸、癸酸、十二烷基磺酸钠、十二烷基磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚丙烯酸钠、聚苯乙烯磺酸钠、聚丙烯酸钠中的一种或多种;

有机保护剂和第二铜盐的摩尔比为 $0.0001:1\sim 0.1:1$ 。

10. 如权利要求6所述的纳米导电墨水,其特征在于:所述铜纳米粒子的粒径 P 为: $20\text{nm}\leq P\leq 100\text{nm}$ 。

11. 一种如权利要求1所述的纳米导电墨水的制备方法,其特征在于,包括:

步骤一:将有机铜盐、溶剂、表面活性剂、纳米金属导电粒子按比例混合均匀后,形成溶液;

步骤二:将步骤一所得溶液通过筛网过滤,制得纳米导电墨水。

12. 如权利要求11所述的方法,其特征在于:所述步骤一中,混合均匀的方法,包括:超声、球磨、研磨或磁力搅拌;

其中,超声的频率为20~50KHz,时间为30~120分钟;球磨的转速为200~400rpm,球料比10~20:1,时间为0.5~6小时;研磨的时间为0.5~6小时;磁力搅拌的转速为60~120rpm,时间为1~24小时。

13. 如权利要求11所述的方法,其特征在于:所述步骤一中,纳米金属导电粒子为通过湿化学方法制备得到的铜纳米粒子,所述铜纳米粒子在所述纳米导电墨水中的质量分数为5wt%-95wt%。

14. 一种含金属导电膜,其特征在于:所述含金属导电膜是按照以下步骤制备而成的:

将如权利要求1所述的纳米导电墨水涂布到基底上,于110~180℃烧结,形成含金属导电膜,或将如权利要求1所述的纳米导电墨水中的无机墨水部分涂布到基底上形成无机墨水膜后,干燥,再将如权利要求1所述的纳米导电墨水中的有机部分涂布到无机墨水膜上,于110~180℃烧结,形成含金属导电膜;

其中,纳米导电墨水中的无机墨水部分,包括:溶剂、表面活性剂和纳米金属导电粒子;纳米导电墨水中的有机部分包括:有机铜盐。

15. 如权利要求14所述的含金属导电膜,其特征在于:所述涂布的方法,包括:自旋涂法、狭缝涂布法、凸版印刷法、凹版印刷法、丝网印刷法、喷墨涂布法、分配器涂布法中的任意一种;

所述基底,包括:纸张、塑料;其中,塑料包括:聚酰亚胺膜;

所述烧结在还原性气氛中进行,其中,所述还原性气氛包括:氩气与氢气的混合气、以及由甲酸或甲醛所提供的还原性气体与惰性气体组成的混合气;其中,惰性气体包括:氮气或氩气。

纳米导电墨水及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种导电墨水及其制备方法,特别是涉及一种纳米导电墨水及其制备方法。

背景技术

[0002] 上世纪五十年代开始,铜箔刻蚀法成为了应用最广泛的印刷电路板制造技术。由于需要大量的清洗用水和溶剂,这种方法对于环境的污染较为严重,且大量的材料在刻蚀清洗过程中丢失,造成材料利用率很低、原材料的浪费,使得产品的成本显著增加。同时,复杂工艺导致的高能耗也使得需要寻找新的替代工艺。

[0003] 丝网印刷工艺的兴起,从部分上解决了刻蚀法的生产设备成本高、利用率低等缺点。然而,对于浆料的浪费以及接触式的工艺技术,仍然导致了这种加工方法存在一定的弊端。

[0004] 上世纪80年代开始,随着纳米技术的迅速发展,纳米科技已然使得人类社会诸多产业领域发生了巨大的变化。基于纳米导电墨水兴起的喷墨印刷电路技术,因为可直接在基板上制作电路、与传统的铜箔刻蚀法相比,具有低能耗、低成本、低污染、高效率、窄线宽等一系列的优点,可以大大提高现有印刷电路制造的效率,成为了如今正处于高速发展的射频识别标签(RFID)、印刷电路(PCB)、柔性电路(FPC)、柔性显示器和有机薄膜晶体管(OTFT)、可穿戴电子产品、有机发光二极管、有机太阳能材料和其他柔性电子器件等领域研究的一个重点之一。在设备器件不断向着高密度化、小型化和轻量化发展的今天,喷墨印刷电路技术定会成为未来印刷电路制造产业的核心技术,推动整个电子元件的发展和研究。

[0005] 推动喷墨印刷电路技术在柔性电子器件制造工业化应用的先决条件是开发低烧结温度、低电阻率的导电墨水。因为柔性电子器件的基底一般为耐热温度较低的塑料或纸张,如果加工温度过高,容易使基底变形甚至发生不可逆转的破坏。因此,作为喷墨印刷电路的基础核心,导电墨水的制备是其中最为关键的步骤。通过将导电颗粒诸如导电高分子、陶瓷、金属和碳管等等有序分散在溶剂中形成稳定的墨水是目前研究的主流方向。其中,金属纳米墨水是所有导电墨水中最有应用前景的,因为其具备良好的导电性且由于尺寸效应可以在较低温度下烧结成导电薄膜。目前,金属导电墨水的研究主要集中在开发金、银和铜纳米导电墨水。金纳米导电墨水由于成本过高,仅停留在实验室研究阶段,而基于单质银纳米颗粒的导电墨水研究较多,如CN101805538A公开了银纳米导电墨水在150℃烧结时,电阻率低至 $10^{-5} \Omega \text{ cm}$,完全可用于配线,而对单质铜纳米颗粒墨水的研究也存在相关的报道。

[0006] 由于银纳米导电墨水成本居高不下,且银原子极易转移从而导致电路失效。因此,铜纳米导电墨水因为与银纳米导电墨水相比具有成本低、稳定性好而成为最近几年该领域的研究热点。如CN101386723A、CN101608077A公开了通过化学手段制备铜纳米导电墨水的方法,但其不足之处为合成的铜纳米颗粒需要复杂的除杂过程如电渗析;CN101880493A和CN102558944A分别公开了不需后续除杂的合成铜导电墨水的方法,但皆未研究该导电墨水的导电性能;中国专利CN102558954A公开了一种简单的制备铜纳米导电墨水的方法,但该

导电墨水只有在高达200-250℃下烧结后才具有较好的导电性；另外，如CN102093774A也公开了一些技术和实现方式。然而，从导电墨水的基本要求导电率、烧结温度上综合考虑，尤其是在烧结温度上，都不能完全实现低温度的良好烧结，这就势必使得墨水的应用基底受到了一定的局限。因此，如何在保证导电率的同时，努力降低烧结温度是导电墨水的研究重心之一。

[0007] CN101010388A和文章Thin Solid Films519(2011)6530-6533均提出了一种利用有机铜盐、铜络合物的分解得到可在较低温度烧结成膜的有机铜墨水。然而，在实验中发现，由于热分解产生的铜为流态，因此，在一定程度上会影响打印的效果和成膜的均匀性，这对于大规模生产高密度，超窄线宽印刷电路等都有着明显的影响。这就需要开发一种具有低烧结温度、低电阻率、制备工艺简单等优点的纳米导电墨水。

发明内容

[0008] 本发明要解决的技术问题是提供一种纳米导电墨水及其制备方法。该导电墨水具有低烧结温度、低电阻率、制备工艺简单等优点。

[0009] 为解决上述技术问题，本发明的纳米导电墨水，包括：有机铜盐、溶剂、表面活性剂和纳米金属导电粒子。

[0010] 所述有机铜盐的主要成分为铜胺络合物，该铜胺络合物在纳米导电墨水中的含量为0.1mol/L~2mol/L。其中，铜胺络合物为前驱体第一铜盐与胺的反应产物；所述第一铜盐包括：甲酸铜、乙酸铜、草酸铜、癸酸铜、月桂酸铜中的一种或多种；所述胺包括：氨水、正辛胺、乙二胺、乙醇胺、二丁胺中的一种或多种；所述第一铜盐与所述胺的摩尔比为1:0.5~1:2。

[0011] 所述溶剂为甲醇、乙醇、乙二醇、一缩二乙二醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、去离子水、丙三醇、甲苯、二甲苯中的一种或多种。

[0012] 所述表面活性剂为聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸钠、聚乙烯醇、聚苯乙烯磺酸钠、抗坏血酸中的一种或多种。该表面活性剂与所述纳米金属导电粒子的摩尔比为0.1:1~5:1。

[0013] 所述纳米金属导电粒子，可分散于有机铜盐中，为铜、银、铜银合金、铜钨合金纳米粒子中的一种或多种，优选为铜纳米粒子；纳米金属导电粒子的粒径S为： $20\text{nm} \leq S \leq 200\text{nm}$ ，优选为 $20\text{nm} \leq S \leq 100\text{nm}$ 。纳米金属导电粒子在纳米导电墨水中的质量分数为5wt%~95wt%。该纳米金属导电粒子可采用商业化产品或通过电解、球磨、湿化学方法等制备所得，优选通过湿化学方法制备得到。其中，湿化学方法制备铜纳米粒子的方法，包括：

[0014] 在30~100℃下，将第二铜盐加入到含有还原剂和有机保护剂的多元醇体系中，搅拌5~180分钟后，冷却至室温，经过离心或抽滤，得到铜纳米粒子。

[0015] 所述第二铜盐包括：硫酸铜、硝酸铜、氯化铜中的一种或多种。

[0016] 所述还原剂为硼氢化钠、水合肼、抗坏血酸、次亚磷酸钠、葡萄糖中的一种或多种；还原剂和第二铜盐的摩尔比为3:1~10:1。

[0017] 所述有机保护剂为抗坏血酸、柠檬酸、月桂酸、肉桂酸、癸酸、十二烷基磺酸钠、十二烷基磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚丙烯酸钠、聚苯乙烯磺酸钠、聚乙酸钠中的一种或多种；有机保护剂和第二铜盐的摩尔比为

0.0001:1~0.1:1。

[0018] 所述多元醇,可采用常规的多元醇,如乙二醇、甘油等。

[0019] 所述铜纳米粒子的粒径P为: $20\text{nm}\leq P\leq 100\text{nm}$ 。

[0020] 另外,本发明还公开了上述纳米导电墨水的制备方法,包括:

[0021] 步骤一:将有机铜盐、溶剂、表面活性剂、纳米金属导电粒子按比例(如上述比例)混合均匀后,形成溶液;

[0022] 步骤二:将步骤一所得溶液通过筛网过滤,制得纳米导电墨水。

[0023] 所述步骤一中,混合均匀的方法,包括:超声、球磨、研磨或磁力搅拌。其中,优选地,超声的频率为20~50KHz,时间为30~120分钟;球磨的转速为200~400rpm,球料比10~20:1,时间为0.5~6小时;研磨的时间为0.5~6小时;磁力搅拌的转速为60~120rpm,时间为1~24小时。

[0024] 所述步骤一中,纳米金属导电粒子优选为通过上述湿化学方法制得的铜纳米粒子,优选,所述铜纳米粒子在纳米导电墨水中的质量分数为5wt%~95wt%。

[0025] 再者,本发明还公开了一种含金属导电膜,其中,该含金属导电膜是按照以下步骤制备而成的:

[0026] 将如上所述的纳米导电墨水涂布到基底上(即涂膜成型),于110~180℃烧结(如烧结的时间可为30~120min),形成含金属导电膜,或将如上所述的纳米导电墨水中的无机墨水部分涂布到基底上形成无机墨水膜后,干燥,再将如上所述的纳米导电墨水中的有机部分涂布到无机墨水膜上,于110~180℃烧结,形成含金属导电膜;

[0027] 其中,纳米导电墨水中的无机墨水部分,包括:溶剂、表面活性剂和纳米金属导电粒子;纳米导电墨水中的有机部分包括:有机铜盐。

[0028] 所述涂布的方法,包括:自旋涂法、狭缝涂布法、凸版印刷法、凹版印刷法、丝网印刷法、喷墨涂布法、分配器涂布法中的任意一种。这些涂布方法均能够作为印刷配线基板等的导电配线图案形成用的涂布技术使用。

[0029] 所述基底,可为柔性基底,如耐热温度在200℃以下的材料,具体可包括:纸张、塑料等;其中,塑料包括:聚酰亚胺膜;

[0030] 所述烧结也可在还原性气氛中进行,其中,所述还原性气氛包括:氩气与氢气的混合气、以及由甲酸或甲醛所提供的还原性气体与惰性气体组成的混合气;其中,惰性气体包括:氮气或氩气。

[0031] 此外,本发明还公开了一种含金属导电膜的制备方法,包括:

[0032] 将如上所述的纳米导电墨水涂布到基底上(即涂膜成型),于110~180℃烧结,形成含金属导电膜,或将如上所述的纳米导电墨水中的无机墨水部分涂布到基底上形成无机墨水膜后,干燥,再将如上所述的纳米导电墨水中的有机部分涂布到无机墨水膜上,于110~180℃烧结,形成含金属导电膜;

[0033] 其中,纳米导电墨水中的无机墨水部分,包括:溶剂、表面活性剂和纳米金属导电粒子;纳米导电墨水中的有机部分包括:有机铜盐。

[0034] 本发明中,有机助熔低温烧结纳米导电墨水的制备技术,是利用有机无机结合的原理,通过有机铜盐热分解,形成熔体铜助熔纳米合金粉末烧结,实现导电墨水的低温烧结和低电阻率。这种有机助熔低温烧结纳米导电墨水其基本烧结原理如下图1所示,当加热到

一定温度时(如160℃)时,有机铜盐进行分解形成熔体铜。熔体铜具有一定的流动性,当其流经纳米导电粒子时,由于熔体铜的高能量和流态,可以有效地助熔和包裹纳米颗粒,形成明显的助熔效果,协助导电粒子的有效烧结成膜;同时,由于纳米粒子是墨水的主要固体成分,当熔体铜流经纳米粒子时,可以有效地起到钉扎流体的作用,减少熔体铜的流动性,从而有效地保证成膜的一致性和稳定性。

[0035] 除此之外,这种有机助熔低温烧结纳米导电墨水的实现形式,还可以为在烧结步骤开始前,在喷涂完成的无机纳米导电墨水膜均匀有效地喷涂上一定量的有机铜盐溶液,再进行助熔烧结。

[0036] 本发明通过有机金属铜盐热分解,形成熔体铜助熔纳米合金粉末烧结,实现导电墨水的低温烧结和低电阻率。实验结果表明,烧结温度可以降低至160℃,烧结金属膜(铜膜)最低电阻率可达 $10^{-5} \Omega \text{ cm}$ 。

[0037] 另外,针对现有技术存在的铜纳米导电墨水合成工艺复杂、烧结温度过高两个问题,本发明创新的提出了使用铜胺络合物作为分散剂,使得经湿化学方法合成的铜纳米颗粒只需分散至适当溶剂即可制备铜纳米导电墨水。此外,铜胺络合物的添加还意外的降低了铜纳米导电墨水的烧结温度。实验表明,经湿化学方法所得的铜纳米粒子制备而成的导电墨水可在还原性气氛中烧结成导体膜,烧结温度为110℃时,该导电膜体积电阻率为 $3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$;烧结温度为160℃时,导电膜体积电阻率为 $3.0 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ 。

[0038] 因此,本发明具有如下有益效果:

[0039] (1)有效地实现导电墨水的低温烧结,同时,保持较高的电导率和良好的成模型;

[0040] (2)有效地解决了烧结温度由纳米粒子粒径所制约的问题;

[0041] (3)扩大了喷墨印刷适用的衬底和基板范围;

[0042] (4)墨水的保存方式可以为分别制备得到有机铜盐溶液和纳米金属粒子悬浊液分开保存,使用时按一定比例配比混合使用,也可以制备成成品导电墨水进行保存;

[0043] (5)也可通过湿化学方法制备铜纳米粒子,然后,使用铜胺络合物作为分散剂进行导电墨水的制备,有效的解决了现有技术存在的铜纳米导电墨水合成工艺复杂、烧结温度过高的问题。

附图说明

[0044] 下面结合附图与具体实施方式对本发明作进一步详细的说明:

[0045] 图1是烧结原理示意图;

[0046] 图2是烧结后铜膜的扫描电镜(SEM)图;

[0047] 图3是铜纳米导电墨水烧结前的FE-SEM(场发射扫描电镜)图;

[0048] 图4是铜纳米导电墨水烧结前的XRD(X射线衍射)图;

[0049] 图5是铜纳米导电墨水在160℃烧结后的FE-SEM图;

[0050] 图6是铜纳米导电墨水在160℃烧结后的XRD图。

[0051] 其中,SEM、FE-SEM、XRD中的仪器型号如下:

[0052] SEM:Phenom G2Pro【复纳科学仪器(上海)有限公司(Phenom China)】;

[0053] FE-SEM:日立S-4800;

[0054] XRD:DX-2800(Hao Yuan Optical Instruments CO.,LTD)。

具体实施方式

[0055] 以下实施例中,四探针电阻率测试仪采用三菱公司的MCP-T370型号。

[0056] 在以下实施例的将导电墨水涂布到基底上中,涂布的方法可为自旋涂法、狭缝涂布法、凸版印刷法、凹版印刷法、丝网印刷法、喷墨涂布法、分配器涂布法中的任意一种。

[0057] 实施例1

[0058] 称取商业电解铜纳米粒子1g(粒径为40nm)、聚乙烯吡咯烷酮(K30)0.1g,加入至3.5g甲醇,在20KHz频率下超声120分钟完全分散后,再加入四水甲酸铜0.23g、乙二胺0.12g,混合溶液超声60分钟后,经800目筛网过滤,得到导电墨水。

[0059] 取少量上述导电墨水,涂布(如采用自旋涂法)在柔性基底聚酰亚胺膜(PI, Kapton, Dupont)上(涂膜成型),并在160℃烧结30分钟后,得到烧结成型的铜膜,用四探针电阻率测试仪测得所得铜膜的体积电阻率约为 $1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ($0.1 \Omega / \square$)。取少量烧结成型的铜膜进行SEM观测,结果如图2所示,呈明显烧结状态。

[0060] 实施例2

[0061] 称取商业电解铜纳米粒子1g(粒径为100nm)、聚乙烯酸钠0.05g,加入至3.5g混合溶液(混合溶液中的乙二醇:甲醇:乙二醇单甲醚的摩尔比=5:1:4),在40KHz频率下超声80分钟完全分散后,再加入草酸铜0.15g、正辛胺0.26g,混合溶液在400rpm转速下球磨60分钟后(球料比20:1),经800目筛网过滤,得到导电墨水。

[0062] 取少量上述导电墨水,涂布(如采用狭缝涂布法)在PI(聚酰亚胺膜)基底上(涂膜成型),并在160℃烧结30分钟后,得到烧结成型的铜膜,用四探针电阻率测试仪测得所得铜膜的体积电阻率约为 $0.45 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ($0.045 \Omega / \square$)。取少量烧结成型的铜膜进行SEM观测,其结果类似于图2所示,呈明显的烧结状态。

[0063] 实施例3

[0064] 称取商业银纳米粒子1g(粒径为20nm)、聚乙烯醇0.05g,加入至3.5g去离子水,在50KHz频率下超声30分钟完全分散后,再加入四水甲酸铜0.23g、正辛胺0.26g,混合溶液在120rpm的速度下磁力搅拌1小时后,经800目筛网过滤,得到导电墨水。

[0065] 取少量上述导电墨水,涂布在PI基底上(涂膜成型),并在160℃烧结30分钟后,得到烧结成型的银膜,用四探针电阻率测试仪测得所得银膜的体积电阻率约为 $0.65 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ($0.065 \Omega / \square$)。取少量烧结成型的铜膜进行SEM观测,其结果类似于图2所示,呈明显的烧结状态。

[0066] 实施例4

[0067] 称取商业化的球磨法制备的铜纳米粒子2g(粒径为200nm)、聚苯乙烯磺酸钠0.2g,加入至2.5g甘油,在50KHz频率下超声30分钟完全分散后,再加入四水甲酸铜0.23g、乙醇胺0.12g,混合溶液于80rpm转速下磁力搅拌8h后,经800目筛网过滤,得到导电墨水。

[0068] 取少量上述导电墨水,涂布在PI基底上(涂膜成型),并在160℃烧结30分钟后,得到烧结成型的铜膜,用四探针电阻率测试仪测得所得铜膜的体积电阻率约为 $0.25 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ($0.025 \Omega / \square$)。取少量烧结成型的铜膜进行SEM观测,其结果类似于图2所示,呈明显的烧结状态。

[0069] 实施例5

[0070] 称取商业铜合金纳米粒子1g(粒径为150nm)、聚乙二醇(10000)0.15g、四水甲酸

铜0.23g、正辛胺0.07g,加入至3.5g混合溶液(混合溶液中的乙二醇:甲醇:乙二醇单乙醚的摩尔比=5:1:4),混合溶液在200rpm转速下球磨6小时后(球料比10:1),经800目筛网过滤,得到导电墨水。

[0071] 取少量上述导电墨水,涂布在PI基底上(涂膜成型),并在160℃烧结30分钟后,得到烧结成型的铜钢合金膜,用四探针电阻率测试仪测得所得铜钢合金膜的体积电阻率约为 $1.50 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ($0.15 \Omega / \square$)。取少量烧结成型的铜膜进行SEM观测,其结果类似于图2所示,呈明显的烧结状态。

[0072] 实施例6

[0073] 称取低温湿化学法制备的铜纳米粒子2.8g(平均粒径为50nm)、抗坏血酸0.5g,加入至3.5g乙醇,在40KHz频率下超声30分钟完全分散后,再加入四水甲酸铜2.3g、乙醇胺液体0.6g,混合溶液在300rpm转速下球磨0.5小时后(球料比15:1),经800目筛网过滤,得到导电墨水。

[0074] 取少量上述导电墨水,涂布在PI基底上(涂膜成型),并在160℃烧结30分钟后,得到烧结成型的铜膜,用四探针电阻率测试仪测得所得铜膜的体积电阻率约为 $1.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ($0.1 \Omega / \square$)。取少量烧结成型的铜膜进行SEM观测,其结果类似于图2所示,呈明显的烧结状态。

[0075] 实施例7

[0076] 称取商业铜银纳米粒子1g(粒径为200nm)、聚乙烯吡咯烷酮(K30)0.05g、抗坏血酸0.05g,加入至3.5g乙醇,在40KHz频率下超声30分钟完全分散后,再加入四水甲酸铜0.46g、正辛胺0.52g,混合溶液60rpm磁力搅拌24小时后,经800目筛网过滤,得到导电墨水。

[0077] 取少量上述导电墨水,涂布在PI基底上(涂膜成型),并在160℃烧结30分钟后,得到烧结成型的银膜,用四探针电阻率测试仪测得所得银膜的体积电阻率测量其电阻率约为 $2.35 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ($0.235 \Omega / \square$)。取少量烧结成型的铜膜进行SEM观测,其结果类似于图2所示,呈明显的烧结状态。

[0078] 实施例8

[0079] 称取商业电解铜纳米粒子1g(粒径为40nm)、聚乙烯吡咯烷酮(K30)5g,加入至8.5g乙醇,在40KHz频率下超声30分钟完全分散后,再加入一水乙酸铜0.2g、正辛胺0.26g,混合溶液超声60分钟后,经800目筛网过滤,得到导电墨水。

[0080] 取少量上述导电墨水,涂布在PI基底上(涂膜成型),并在180℃烧结30分钟后,得到烧结成型的铜膜,用四探针电阻率测试仪测得所得铜膜的体积电阻率约为 $0.70 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ($0.7 \Omega / \square$)。取少量烧结成型的铜膜进行SEM观测,其结果类似于图2所示,呈明显的烧结状态。

[0081] 实施例9

[0082] 称取商业电解铜纳米粒子1g(粒径为40nm)、聚乙烯吡咯烷酮(K30)1g,加入至3.5g乙醇,在40KHz频率下超声30分钟完全分散后,再加入四水甲酸铜0.23g、正辛胺0.26g,混合溶液超声60分钟后,经800目筛网过滤,得到导电墨水。

[0083] 取少量上述导电墨水,涂布在PI基底上(涂膜成型),并在160℃烧结30分钟后,得到烧结成型的铜膜,用四探针电阻率测试仪测得所得铜膜的体积电阻率约为 $0.90 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ($0.09 \Omega / \square$)。取少量烧结成型的铜膜进行SEM观测,其结果类似于图2所示,呈明显的烧

结状态。

[0084] 实施例10

[0085] 称取商业电解铜纳米粒子1g(粒径为40nm)、聚乙烯吡咯烷酮(K30)0.1g,加入至3.9g乙醇,在40KHz频率下超声60分钟完全分散后,经800目筛网过滤,得到无机导电墨水。

[0086] 同时,称取甲酸铜0.46g、正辛胺0.52g,加入到4g乙醇中,超声30分钟完全溶解,得到有机导电墨水。

[0087] 取少量上述无机导电墨水,涂布在PI基底上(涂膜成型),利用真空烘箱在40℃稍微干燥后,利用小型喷雾头将少量有机导电墨水喷涂在无机墨水膜上,并在160℃烧结30分钟后,得到烧结成型的铜膜,用四探针电阻率测试仪测得所得铜膜的体积电阻率约为 $2.35 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ($0.0235 \Omega / \square$)。取少量烧结成型的铜膜进行SEM观测,其结果类似于图2所示,呈明显的烧结状态。

[0088] 实施例11

[0089] 将0.06mol $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.0002mol聚乙烯吡咯烷酮和0.0002mol抗坏血酸溶于100mL乙二醇中。在机械搅拌下将溶液加热至90℃,待体系温度稳定后加入1mL浓度为0.02mol/ml的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液。溶液在2-5分钟内由蓝色变成洋红色,表明已经生成铜纳米颗粒。继续反应1h后终止反应,通过离心得到铜纳米颗粒,并在真空下干燥6小时。用FE-SEM电镜观察所得铜纳米颗粒,得到图3,且用XRD对干燥后的铜纳米颗粒进行物相分析,得到图4。图3表明所制备的铜纳米颗粒直径小于100nm,平均粒径约为80nm。图4表明所制备的铜纳米颗粒纯度较高,不含其它杂相。

[0090] 取上述干燥后的铜纳米颗粒0.080g、四水甲酸铜1.13g、正辛胺1.30g,加入适量乙醇/乙二醇(体积比为80/20)混合溶剂,经研磨30min后,即得到纳米铜导电墨水。另外,需要说明的是,该处制备的纳米铜导电墨水中未加入本发明的表面活性剂,是因为在合成铜纳米颗粒时已经加入。

[0091] 将所得铜纳米导电墨水涂布在聚酰亚胺膜基底上,在Ar-H₂混合气(含5%体积的氢气)中160℃烧结120min,即得到铜膜。用四探针电阻率测试仪测得所得铜膜的体积电阻率为 $3.0 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ ($0.03 \Omega / \square$)。用FE-SEM观察烧结后的铜膜,得到图5;用XRD对所得铜膜进行物相分析,得到图6。图5表明部分纳米铜颗粒经烧结后表面熔融后连在一起,粒径在50nm以下的铜颗粒来源于有机铜盐的分解。图6表明烧结后的导体膜金属铜纯度极高且通过最高半峰宽变窄,可推测烧结后铜纳米颗粒粒径增大。

[0092] 实施例12

[0093] 取实施例11制得的铜纳米颗粒0.080g、四水甲酸铜2.26g、正辛胺2.60g,再加入适量乙醇/乙二醇(体积比为80/20)混合溶剂,经研磨30min后,即得到纳米铜导电墨水。

[0094] 将所得铜纳米导电墨水涂布在柔性基底聚酰亚胺膜(PI, Kapton, Dupoint)上,在Ar-H₂混合气(含5%体积的氢气)中110℃烧结120min,即得到铜膜。用四探针电阻率测试仪测得所得铜膜的体积电阻率为 $5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ($5 \Omega / \square$)。

[0095] 实施例13

[0096] 取实施例11制得的铜纳米颗粒0.080g、四水甲酸铜2.26g、正辛胺2.60g,再加入适量乙醇/乙二醇(体积比为80/20)混合溶剂,经研磨30min后,即得到纳米铜导电墨水。将所得铜纳米导电墨水涂布在柔性基底聚酰亚胺膜(PI, Kapton, Dupoint)上,在Ar-H₂混合气

(含5%体积的氢气)中130℃烧结120min,即得到铜膜。用四探针电阻率测试仪测得所得铜膜的体积电阻率为 $3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ($3 \Omega / \square$)。

[0097] 实施例14

[0098] 取实施例11制得的铜纳米颗粒1.13g、四水甲酸铜2.26g、正辛胺2.60g,再加入适量乙醇/乙二醇(体积比为80/20)混合溶剂,经研磨30min后,即得到纳米铜导电墨水。将所得铜纳米导电墨水涂布在柔性基底聚酰亚胺膜(PI, Kapton, Dupoint)上,在Ar-H₂混合气(含5%体积的氢气)中130℃烧结120min,即得到铜膜。用四探针电阻率测试仪测得所得铜膜的体积电阻率为 $3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ($0.3 \Omega / \square$)。

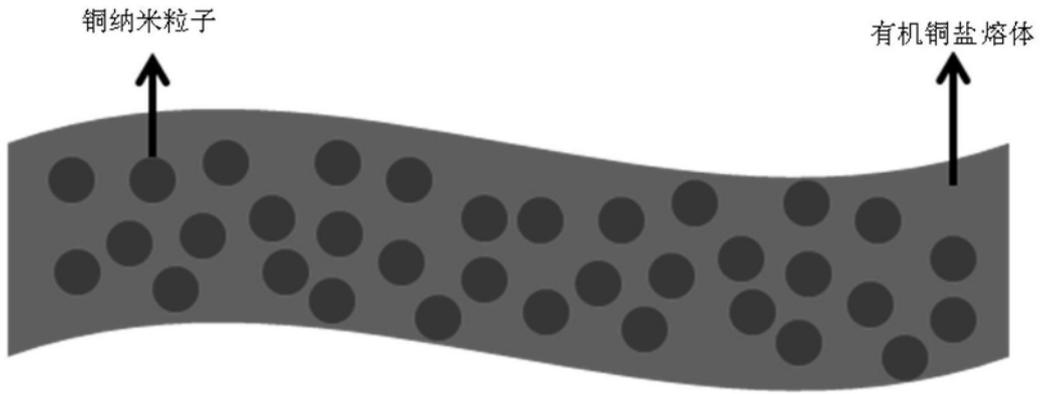


图1

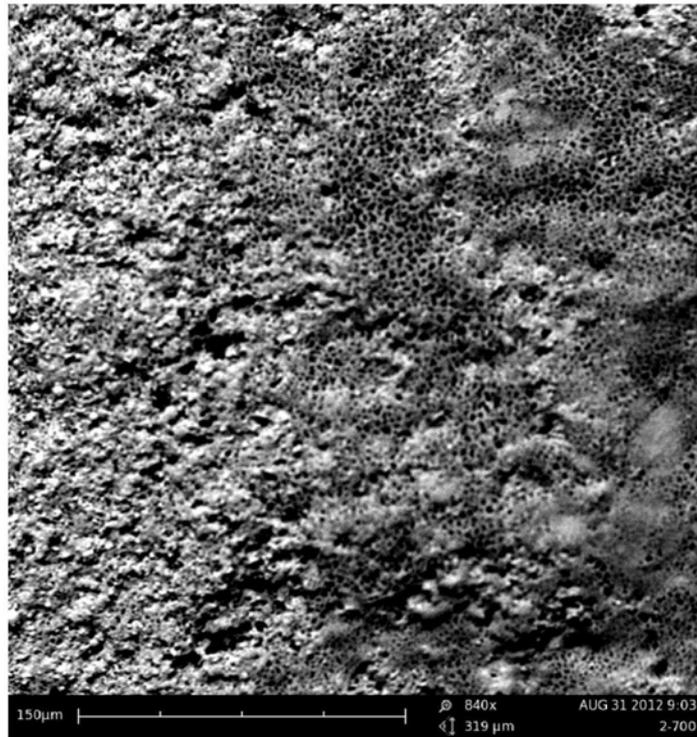


图2

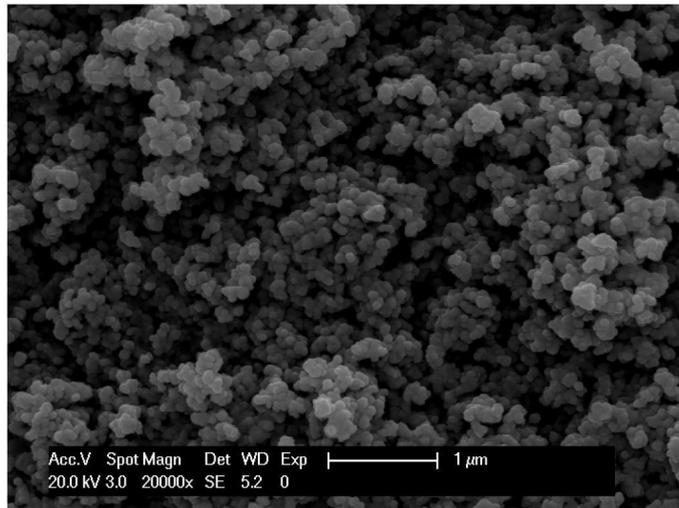


图3

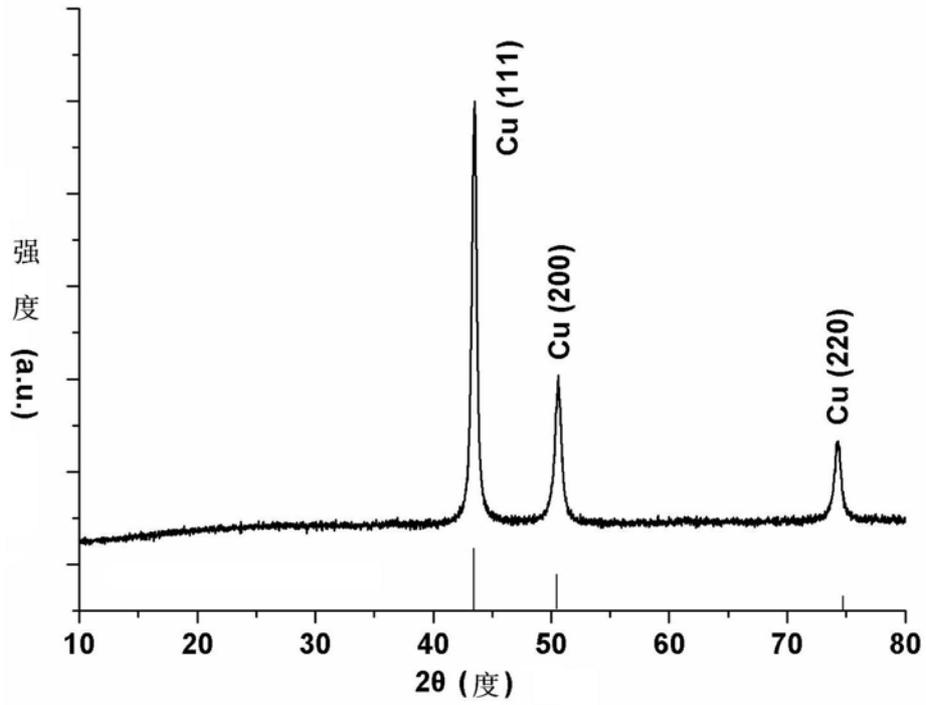


图4

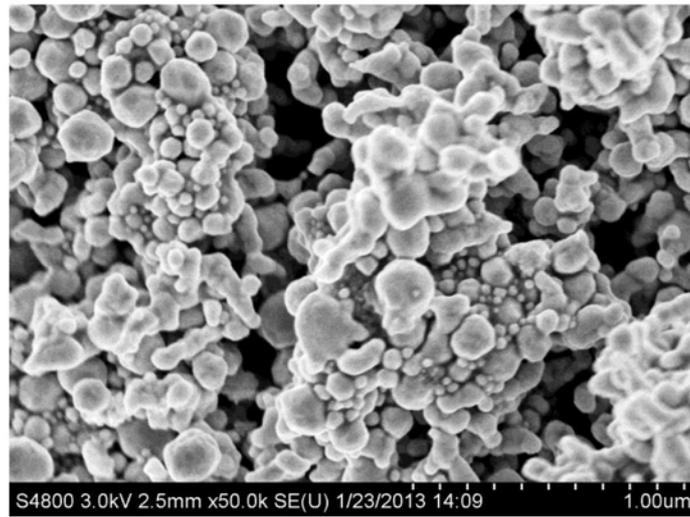


图5

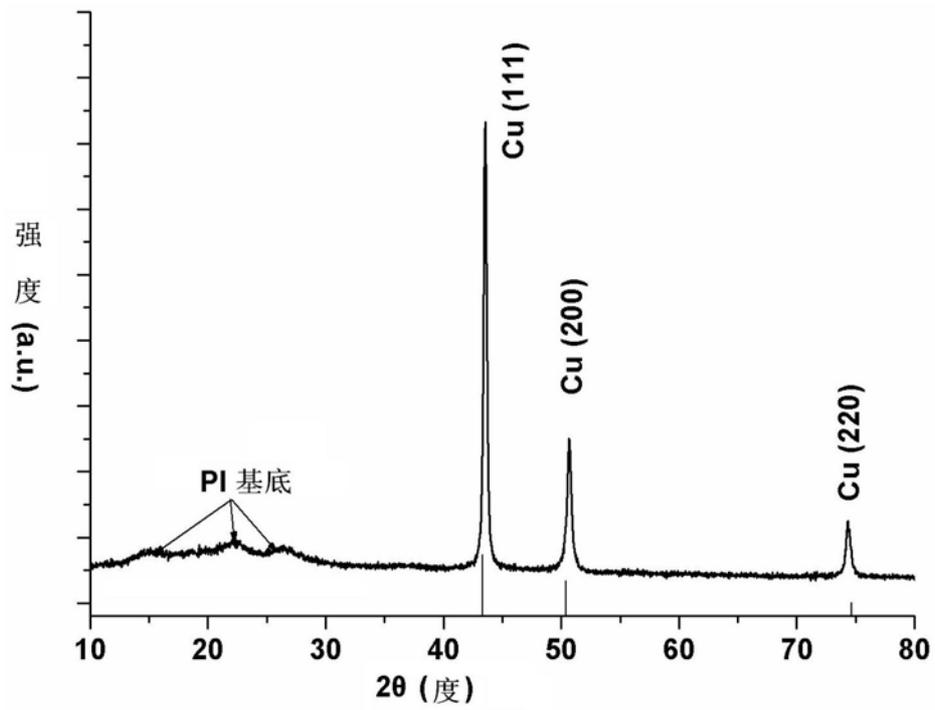


图6