



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106398398 B

(45)授权公告日 2020.01.21

(21)申请号 201610816163.6

C09D 11/36(2014.01)

(22)申请日 2016.09.09

C09D 11/38(2014.01)

C09D 11/03(2014.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106398398 A

(56)对比文件

CN 105670384 A,2016.06.15,

CN 104341860 A,2015.02.11,

CN 105670390 A,2016.06.15,

CN 104419261 A,2015.03.18,

CN 101010388 A,2007.08.01,

(43)申请公布日 2017.02.15

(73)专利权人 广东南海启明光大科技有限公司

地址 528200 广东省佛山市南海区平洲沙

尾工业区西区南港大街(厂房)

(72)发明人 周虎 黄良辉

审查员 冯宁

(74)专利代理机构 广州市越秀区哲力专利商标

事务所(普通合伙) 44288

代理人 唐超文 贺红星

(51)Int.Cl.

C09D 11/52(2014.01)

C09D 11/30(2014.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种金属纳米导电墨水及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种金属纳米导电墨水及其制备方法,其组分为:金、银、铜纳米粒子粉,含量10-60wt%;可低温分解的金属有机物,含量5-20wt%;不挥发有机成分,用量0-1wt%;挥发有机成分,用量20-80wt%。其制备方法为:将高分子树脂或其混合物搅拌加入高沸点溶剂或其混合物,称为组分A;将金属有机物溶解在低沸点溶剂中,称为组分B;将纳米粒子粉末,加入到冷却的组分A中,然后混入一定体积的组分B;将上述得到的混合物通过研磨、高速剪切、三辊密炼促进分散,得到粘稠的组分C;将高沸点溶剂或其混合物或组分A按一定比例加入到组分C中,调整体系粘度、金属纳米粒子含量,得到最终的金属纳米导电墨水。本发明能够实现低温烧结、高导电及大厚度印刷,广泛应用于各种金属纳米导电墨水及其制备方法中。

1. 一种金属纳米导电墨水,其组分为:

1) 粒径在1-500nm范围内的金、银、铜纳米粒子粉,含量10-60wt%;

2) 可低温小于150℃分解的金属有机物,含量5-20wt%;所述的金属有机物为:AgOOC-CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH、AgOOC-CH₂OCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂、AgSCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH、AgSCH₂CH₂NHCH₂CH₂N₂;

3) 不挥发有机成分,用量0-1wt%,所述的不挥发有机成分为高分子树脂,所述高分子树脂为乙基纤维素、羟丙基纤维素、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂;

4) 挥发有机成分,用量20-80wt%。

2. 一种金属纳米导电墨水的制备方法,包括以下步骤:

1) 将高分子树脂或其混合物搅拌加入高沸点溶剂或其混合物,加热至60-120℃溶解30-120min,配制0-5wt%的高分子树脂溶液,称为组分A;

2) 将可低温小于150℃分解的金属有机物溶解在甲醇、乙醇、丁烷、己烷、环己烷低沸点溶剂中,称为组分B;

3) 将粒径在1-500nm范围内的金、银、铜纳米粒子粉末,加入到冷却的组分A中,然后混入所述的组分B;

4) 将上述步骤3)得到的混合物通过研磨、高速剪切、三辊密炼促进分散,得到粘稠的组分C;

5) 将高沸点溶剂或其混合物或组分A按一定比例加入到组分C中,调整体系粘度、金属纳米粒子含量,得到最终的金属纳米导电墨水;所述高分子树脂为乙基纤维素、羟丙基纤维素、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂;所述的金属有机物为:AgOOC-CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH、AgOOC-CH₂OCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂、AgSCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH、AgSCH₂CH₂NHCH₂CH₂N₂。

3. 根据权利要求2所述的一种金属纳米导电墨水的制备方法,其特征在于:所述的高沸点溶剂为乙二醇丙醚、乙二醇丁醚、二乙二醇乙醚、二乙二醇丙醚、二乙二醇丁醚、丙二醇丙醚、丙二醇丁醚、二丙二醇乙醚、二丙二醇丙醚、二丙二醇丁醚、乙二醇丙醚醋酸酯、乙二醇丁醚醋酸酯、二乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇丙醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯、丙二醇丙醚醋酸酯、丙二醇丁醚醋酸酯、二丙二醇乙醚醋酸酯、二丙二醇丙醚醋酸酯、二丙二醇丁醚醋酸酯、乙二醇、松油醇、石油醚。

一种金属纳米导电墨水及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学化工领域,涉及一种金属纳米导电墨水及其制备方法,特别的,该金属纳米导电墨水可通过喷墨、凹印等方式转移到PET膜、铜版纸等基材上,烘干烧结后形成高导电的图案和线路,可一次形成大于0.5 μm 印刷厚度,并可小于150℃低温烧结,电阻率低至5 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。

背景技术

[0002] 纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(1-100nm)或由它们作为基本单元构成的材料。当宏观物体被细分到纳米尺度后,其光学、热学、电学、磁学、力学及化学方面的性质将会有显著的改变,可广泛应用于电子、医药、化工、军事、航空航天等众多领域。金属纳米材料如金、银、铜等具有独特的光学、电学等性能,因此在电子、光学、显示、传感、能源等领域中得到广泛的应用

[0003] 传统油墨是一种稳定的胶体分散体系,通常由颜料、固体树脂、挥发性溶剂、填充剂和添加剂组成。颜料为传统油墨提供色彩,固体树脂为成膜物质。传统导电油墨是含有微米级导电粒子的胶体分散体系,其烘干或者高温烧结后可形成导电的图案和线路,广泛应用于印刷电路板、太阳能光伏等领域。

[0004] 传统导电油墨如果仅仅是低温烘干,则导电粒子是通过物理接触导通电流,因而电阻大,耐湿热老化性能不佳,在户外等苛刻环境应用受限。为了扩大其应用范围,过去一般采用高温烧结,去除有机物,让金属颗粒粒子熔化成一体,从而改善导电性及稳定性。然而其烧结温度一般高于400℃以上,很难满足塑料基电子器件和产品的应用。

[0005] 最近,人们采用金属纳米粒子来实现低温烧结导电。然而纳米粒子的分散是极其困难的,通常需要大量的有机物,否则在胶体体系中会不稳定,发生团聚、絮凝和沉淀,最终影响使用。但是采用大量的有机物改善其分散,则在低温烧结时由于有机物的存在会影响其导电性,甚至阻碍烧结融合。

发明内容

[0006] 本发明为解决现有技术中金属纳米粒子墨水有机物含量高、有效成分低、烧结温度高、印刷厚度薄等诸多缺点,特别地引入可低温分解型金属有机物作为金属纳米粒子的分散剂,实现金属纳米粒子的稳定分散,并在低温小于150℃下分解改善金属纳米粒子的融合,从而实现低温烧结、高导电及大厚度印刷。

[0007] 一种金属纳米导电墨水,含有以下成分:

[0008] 1) 粒径在1-500nm范围内的金、银、铜纳米粒子粉,含量10-60wt%;

[0009] 2) 可低温小于150℃分解的金属有机物,含量5-20wt%;

[0010] 3) 不挥发有机成分,用量0-1wt%;

[0011] 4) 挥发有机成分,用量20-80wt%。

[0012] 优选的,粒径在1-500nm范围内的金、银、铜纳米粒子粉可采用化学法合成、物理研

磨、爆炸法等制备。当采用化学法合成得到的金属纳米粒子时,需通过清洗、离心和沉淀等工艺去除过量有机物,至含量低小于1wt%。当用物理研磨等其它方法制备的金属纳米粒子时,其有机物含量也应控制在小于1wt%。

[0013] 优先的,可低温小于150℃分解的金属有机物,具有如下结构:

[0014] $M-X1-R-X2$,

[0015] 其中:M是金、银、铜离子;R是烷基链,为确保低温挥发分解,通常R含1-4个碳原子;X1为连接金属离子的官能基团,如 $-COO-$, $-S-$, $-N-$ 等可与金、银、铜离子配合的基团;X2为可分散金、银、铜纳米粒子的功能基团,如 $-COOH$, $-SH$, $-NH_2$,乙二醇醇醚链(链节数1-4),丙二醇醚链(链节数1-4),聚乙烯吡咯烷酮链(链节数1-4)。

[0016] 优选的,不挥发有机成分为高分子树脂;所用高分子树脂为乙基纤维素、羟丙基纤维素、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂。

[0017] 优选的,挥发有机成分为高沸点溶剂、表面助剂。

[0018] 优选的,所用高沸点溶剂为乙二醇丙醚、乙二醇丁醚、二乙二醇乙醚、二乙二醇丙醚、二乙二醇丁醚、丙二醇丙醚、丙二醇丁醚、二丙二醇乙醚、二丙二醇丙醚、二丙二醇丁醚、乙二醇丙醚醋酸酯、乙二醇丁醚醋酸酯、二乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇丙醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯、丙二醇丙醚醋酸酯、丙二醇丁醚醋酸酯、二丙二醇乙醚醋酸酯、二丙二醇丙醚醋酸酯、二丙二醇丁醚醋酸酯、乙二醇、松油醇、石油醚。

[0019] 优选的,所用表面助剂为有机胺、有机羧酸、聚氧乙烷和聚氧丙烷共聚物,失水山梨醇脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪醇醚、聚氧乙烯聚脂肪醇醚、聚甘油脂肪酸酯、聚硅氧烷、聚醚改性硅氧烷。

[0020] 一种金属纳米导电墨水的制备方法,包括以下步骤:

[0021] 1、将一定量高分子树脂或其混合物搅拌加入前述高沸点溶剂或其混合物,加热至60-120℃溶解30-120min,配制0-5wt%的高分子树脂溶液,称为组分A;

[0022] 2、将可低温小于150℃分解的金属有机物溶解在甲醇、乙醇、丁烷、己烷、环己烷等低沸点溶剂中,称为组分B;

[0023] 3、将粒径在1-500nm范围内的金、银、铜纳米粒子粉末,按比例加入到冷却的组分A中,然后混入一定体积的组分B;

[0024] 4、将上述步骤3)得到的混合物通过研磨、高速剪切、三辊密炼促进分散,得到粘稠的组分C;

[0025] 5、将前述高沸点溶剂或其混合物或组分A按一定比例加入到组分C中,调整体系粘度、金属纳米粒子含量,得到最终的金属纳米导电墨水。

[0026] 上述的高分子树脂为乙基纤维素、羟丙基纤维素、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂;上述的金属有机物,具有如下结构 $M-X1-R-X2$,其中:M是金、银、铜离子,R是烷基链,通常R含1-4个碳原子,X1为连接金属离子的官能基团,X2为可分散金、银、铜纳米粒子的功能基团;上述的高沸点溶剂为乙二醇丙醚、乙二醇丁醚、二乙二醇乙醚、二乙二醇丙醚、二乙二醇丁醚、丙二醇丙醚、丙二醇丁醚、二丙二醇乙醚、二丙二醇丙醚、二丙二醇丁醚、乙二醇丙醚醋酸酯、乙二醇丁醚醋酸酯、二乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇丙醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯、丙二醇丙醚醋酸酯、丙二醇丁醚醋酸酯、二丙二醇乙醚醋酸酯、二丙二醇丙醚醋酸酯、二丙二醇丁醚醋酸酯、乙二醇、松油醇、石油醚。

[0027] 由于上述技术方案,本发明的有益效果在于:实现金属纳米粒子的稳定分散,并在低温小于150℃下分解改善金属纳米粒子的融合,从而实现低温烧结、高导电及大厚度印刷,并广泛应用于各种金属纳米导电墨水及其制备方法中。

具体实施方式

[0028] 下面以具体实施例来对本发明作进一步的说明:

[0029] 实施例1:

[0030] 1) 将乙基纤维素搅拌加入二丙二醇丁醚,加热至60-80℃溶解60-120min,制成浓度0-50g/L的高分子树脂溶液,称为组分A;

[0031] 2) 将可低温分解的金属有机物 $\text{AgOOC-CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 溶解在乙醇低沸点溶剂中,得到浓度10-40wt%,称为组分B;

[0032] 3) 将多元醇法合成得到的纳米银粒子粉(粒径50-150nm范围内)加入A中,搅拌制成浓度80wt%分散液,然后按比例加入组分B;

[0033] 4) 将步骤3)得到的混合物通过研磨促进分散,得到粘稠的组分C;

[0034] 5) 将松油醇按一定比例加入到组分C中,调整体系粘度、金属纳米粒子含量,得到银纳米导电墨水。

[0035] 将实施例1中得到的银纳米导电墨水用一般商业型R2R凹印设备测试,可实现1-3um厚度、最细50um线径的印刷,小于150℃低温烧结电阻率在铜版纸上低至 $5\mu\Omega \cdot \text{cm}$,在PET薄膜上低至 $10\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0036] 实施例2:

[0037] 1) 将丙烯酸酯树脂搅拌加入前述醇醚和醇酯混合溶剂,加热至80-100℃溶解60-120min,制成浓度0-50g/L的高分子树脂溶液,称为组分A;

[0038] 2) 将可低温分解的金属有机物 $\text{AgOOC-CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 溶解在甲醇低沸点溶剂中,得到浓度10-40wt%,称为组分B;

[0039] 3) 将纳米铜粒子粉(粒径200-500nm)加入A中,搅拌制成浓度80wt%分散液,然后按比例加入组分B;

[0040] 4) 将步骤3)得到的混合物通过高速剪切促进分散,得到粘稠的组分C;

[0041] 5) 将松油醇按一定比例加入到组分C中,调整体系粘度、金属纳米粒子含量,得到铜纳米导电墨水。

[0042] 将实施例2中得到的铜纳米导电墨水用一般商业型R2R凹印设备测试,可实现1-3um厚度、最细50um线径的印刷,小于150℃低温烧结电阻率在铜版纸上低至 $10\mu\Omega \cdot \text{cm}$,在PET薄膜上低至 $20\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0043] 实施例3:

[0044] 1) 将可低温分解的金属有机物 $\text{AgSCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 溶解在乙醇低沸点溶剂中,得到浓度10-40wt%,称为组分A;

[0045] 2) 将纳米银粒子粉(粒径10-50nm范围内)加入前述醇醚和醇酯混合溶剂,制成浓度80wt%分散液,然后按比例加入组分A;

[0046] 3) 将步骤2)得到的混合物通过三辊密炼促进分散,得到粘稠的组分B;

[0047] 4) 将松油醇等混合溶剂按一定比例加入到组分B中,调整体系粘度、金属纳米粒子

含量,得到银纳米导电墨水。

[0048] 将实施例3中得到的银纳米导电墨水采用Dimatix DMP-2831设备喷墨打印测试,可实现0.5-1um厚度、最细50um线径的印刷,小于150℃低温烧结电阻率在铜版纸上低至5uΩ • cm,在PET薄膜上低至10uΩ • cm。

[0049] 实施例4:

[0050] 1) 将可低温分解的金属有机物AgSCH₂CH₂NHCH₂CH₂N₂溶解在乙醇低沸点溶剂中,得到浓度10-40wt%,称为组分A;

[0051] 2) 将纳米金粒子粉(粒径5-20nm范围内)加入前述醇醚和醇酯混合溶剂,制成浓度80wt%分散液,然后按比例加入组分A;

[0052] 3) 将步骤2)得到的混合物通过研磨促进分散,得到粘稠的组分B;

[0053] 4) 将松油醇等混合溶剂按一定比例加入到组分B中,调整体系粘度、金属纳米粒子含量,得到金纳米导电墨水。

[0054] 将实施例4中得到的金纳米导电墨水采用Dimatix DMP-2831设备喷墨打印测试,可实现0.5-1um厚度、最细50um线径的印刷,小于200℃低温烧结电阻率在铜版纸上低至5uΩ • cm,在PET薄膜上低至10uΩ • cm。