



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101887767 B

(45) 授权公告日 2011.08.17

(21) 申请号 201010197864.9

(22) 申请日 2010.06.11

(73) 专利权人 山东大学

地址 250100 山东省济南市历城区山大南路
27号

(72) 发明人 占金华 崔精诚 来永超

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限公司 37219

代理人 周慰曾

(51) Int. Cl.

H01B 1/22(2006.01)

H01B 13/00(2006.01)

(56) 对比文件

JP 平 3-264678A , 1991.11.25, 全文.

CN 1130553A , 1996.09.11, 全文.

CN 1403233A , 2003.03.19, 全文.

CN 101148571A , 2008.03.26, 全文.

CN 1745437A , 2006.03.08, 全文.

CN 101032750A , 2007.09.12, 全文.

JP 平 1-119602A , 1989.05.11, 全文.

JP 2008-156720A , 2008.07.10, 全文.

审查员 韩伟

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的
导电浆料的制备方法

(57) 摘要

一种以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,属于微电子连接材料技术领域。本发明利用单质铜与银离子之间的置换反应,在调节剂的作用下制得了表面覆盖银纳米结构的铜粉,并以其作为导电填料,加入环氧树脂和固化剂,制备了一种导电性好,抗氧化性高的导电浆料。该发明设计合理,操作简单,反应易控,原料价格低廉,重复性好、无污染、安全性好、易于大规模生产。制备的导电浆料体积电阻率达到了 $10e^{-3}$ 欧姆·厘米的级别与高级进口纯银导电漆的数量级相同,远小于纯铜粉导电浆料和市售石墨粉导电浆料。另外,该导电浆料固化后在空气中常温长期放置导电性不变,可以满足电子工业中的应用。

1. 一种以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,其特征在于,步骤如下:

1) 称取 0.1-10 毫摩尔一价银盐和 0.1-10 毫摩尔调节剂,溶于 10-500 毫升水或 10-500 毫升水与乙醇的混合液中;水与乙醇的混合液中水与乙醇的体积比为 (0.1-10) : 1;

2) 将 0.01-100 克 100 目~4000 目的铜粉加入到步骤 1) 最后制得的溶液中,静置反应 5 秒至 24 小时;或者搅拌、振荡助其反应;反应结束后,静置待固体沉降完毕,去除上层清液,得固体粉末;

3) 将步骤 2) 制得的固体粉末常温下用水和乙醇依次清洗 1-3 次,静置待固体沉降完毕后,倾倒掉上层清液,80 摄氏度烘干粉末即制得表面覆盖银纳米结构的铜粉;

4) 称取 0.1-100 克步骤 3) 制得的表面覆盖银纳米结构的铜粉,与 0.1-100 毫升环氧树脂和 0.025-25 毫升固化剂混合均匀,制得导电浆料;

上述步骤 1) 所述的调节剂为 2-硝基苯甲酸、3-硝基苯甲酸、4-硝基苯甲酸、3,4-二硝基苯甲酸、2,4-二硝基苯甲酸、2-羟基苯甲酸、3-羟基苯甲酸、4-羟基苯甲酸、3,4-二羟基苯甲酸、2,4-二羟基苯甲酸、2-氯苯甲酸、3-氯苯甲酸、4-氯苯甲酸、3,4-二氯苯甲酸、2,4-二氯苯甲酸中、L-精氨酸、L-苯丙氨酸、L-半胱氨酸、 β -丙氨酸的一种。

2. 如权利要求 1 所述的一种以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,其特征在于,步骤 1) 所述的一价银盐为硝酸银、乙酸银、高氯酸银、磷酸银中的一种。

3. 如权利要求 1 所述的一种以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,其特征在于,步骤 2) 所述的铜粉规格为 1000 目到 3000 目。

4. 如权利要求 1 所述的一种以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,其特征在于,步骤 4) 所述环氧树脂为缩水甘油醚类双酚 A 型环氧树脂、缩水甘油醚类双酚 F 型环氧树脂、缩水甘油酯环氧树脂、脂肪族环氧树脂、脂环族环氧树脂中的一种或一种以上的混合物。

5. 如权利要求 1 所述的一种以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,其特征在于,步骤 4) 所述固化剂为聚酰胺类固化剂、改性胺类固化剂、增韧酸酐类固化剂、脂肪胺类固化剂、脂环胺类固化剂、芳香胺类固化剂、潜伏固化胺类固化剂的一种或一种以上的混合物。

一种以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,属于微电子连接、封装材料技术领域

背景技术

[0002] 电子浆料是集材料、冶金、化工、电子技术于一体的电子功能材料,是混合集成电路、电阻网络、表面组装技术、敏感元件及各种电子分立元件的基础材料。电子浆料以高质量、高效益、技术先进、适用广等特点在信息、电子领域占有重要地位,广泛应用于航空、航天、电子计算机、测量与控制系统、通信设备、医用设备、汽车工业、传感器、高温集成电路、民用电子产品等诸多领域。按热处理条件不同,电子浆料可分为:高温(高于 1000 摄氏度)、中温(300 到 1000 摄氏度)及低温(100 到 300 摄氏度)浆料,低温导电浆料又称为导电胶。

[0003] 高性能的导电浆料应具备导电性好、电导率稳定、原料廉价、制作工艺简单等特点,影响导电浆料性能的关键因素是其导电填料的内容。在各种导电填料中,石墨粉价格便宜,但是电阻率高,而且团聚严重;铜粉价格低,但在制作过程中容易氧化,以致导电性下降;镍粉的性能与铜粉大体相似;金性能稳定且电阻率低,但价格昂贵,不适宜在工业中广泛应用;银粉综合性能比较好,但在电子制造工业中应用成本偏高,而且银在电场下易发生电迁移引起电路参数变化。以表面覆盖银纳米结构的铜粉作为导电浆料的填料,不但克服了银粉价格昂贵、易迁移的缺点,而且解决了铜导电浆料中铜粉严重氧化的问题,同时又极大地降低了制作的成本。

发明内容

[0004] 针对现有技术的不足,本发明提供一种以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法。

[0005] 本发明采用价格便宜的原料及简单的制作工艺:在水溶液中,用铜粉室温下直接还原硝酸银,在调节剂的作用下制得了银纳米结构覆盖的铜粉,并以其作为导电填料制备了具有高导电性和高抗氧化性的导电浆料。

[0006] 一种以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤如下:

[0007] 1) 称取 0.1-10 毫摩尔一价银盐和 0.1-10 毫摩尔调节剂,溶于 10-500 毫升水或 10-500 毫升水与乙醇的混合液中;水与乙醇的混合液中水与乙醇的体积比为(0.1-10):1;

[0008] 2) 将 0.01-100 克 100 目~4000 目的铜粉加入到步骤 1) 最后制得的溶液中,静置反应 5 秒至 24 小时;或者搅拌、振荡助其反应;反应结束后,静置待固体沉降完毕,去除上层清液,得固体粉末;

[0009] 3) 将步骤 2) 制得的固体粉末常温下用水和乙醇依次清洗 1-3 次,静置待固体沉降

完毕后, 倾倒掉上层清液, 在 80 摄氏度下烘干粉末即制得表面覆盖银纳米结构的铜粉;

[0010] 4) 称取 0.1-100 克步骤 3) 制得的表面覆盖银纳米结构的铜粉, 与 0.1-100 毫升环氧树脂和 0.025-25 毫升固化剂混合均匀, 制得导电浆料。

[0011] 步骤 1) 所述的一价银盐为硝酸银、乙酸银、高氯酸银、磷酸银中的一种。

[0012] 步骤 1) 所述的调节剂为 2-硝基苯甲酸、3-硝基苯甲酸、4-硝基苯甲酸、3,4-二硝基苯甲酸、2,4-二硝基苯甲酸、2-羟基苯甲酸、3-羟基苯甲酸、4-羟基苯甲酸、3,4-二羟基苯甲酸、2,4-二羟基苯甲酸、2-氯苯甲酸、3-氯苯甲酸、4-氯苯甲酸、3,4-二氯苯甲酸、2,4-二氯苯甲酸、L-精氨酸、L-苯丙氨酸、L-半胱氨酸、 β -丙氨酸中的一种。

[0013] 步骤 2) 所述的铜粉规格 1000 目到 3000 目。

[0014] 步骤 4) 所述环氧树脂为缩水甘油醚类双酚 A 型环氧树脂、缩水甘油醚类双酚 F 型环氧树脂、缩水甘油酯环氧树脂、脂肪族环氧树脂、脂环族环氧树脂中的一种或一种以上的混合物。

[0015] 步骤 4) 所述固化剂为聚酰胺类固化剂、改性胺类固化剂、增韧酸酐类固化剂、脂肪胺类固化剂、脂环胺类固化剂、芳香胺类固化剂、潜伏固化胺类的一种或一种以上的混合物。

[0016] 表面覆盖银纳米结构的铜粉的物相通过 X 光衍射谱 (XRD) 测试, 采用 Bruker D8 X-射线衍射仪以 Cu-K α 射线 (波长 $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) 为衍射光源对产物作 X 光衍射分析。

[0017] 表面覆盖银纳米结构的铜粉的形貌通过扫描电子显微镜 (SEM) 显示, 采用 JEOLJSM-7600F 冷场发射扫描电子显微镜, 加速电压为 5.0kV。

[0018] 导电浆料的导电性测试, 采用体积电阻率测试法: 在载玻片上均匀涂抹面积为 $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$, 厚度为 0.1cm 的导电浆料层, 两端用铜箔引线连接万用表, 固化后测量其电阻。测试结果与目前市场上常用的导电浆料的测试结果比较如下:

[0019] 标号为 J 的导电浆料填料为 ELECTROLUBE 公司生产的银导电漆 (Silver ConductivePaint, SCP), 万用表量程为 200Ω , 示数为 0.02, 体积电阻率为 0.002 欧姆·厘米;

[0020] 标号为 H 的导电浆料填料为本发明中制备的表面覆盖银纳米结构的铜粉, 万用表量程为 200Ω , 示数为 0.07, 体积电阻率为 0.007 欧姆·厘米;

[0021] 标号为 K 的导电浆料填料为铜粉 (3000 目), 万用表量程为 $20 \text{ M}\Omega$, 示数显示超出量程, 体积电阻率大于 10×10^5 欧姆·厘米。

[0022] 另外, 我们用量程为 $200 \text{ k}\Omega$ 的万用表单独测量了市售石墨粉导电浆料的电阻率, 结果示数为 16.0, 体积电阻率为 1600 欧姆·厘米。

[0023] 本发明利用单质铜与银离子之间的置换反应, 在调节剂的作用下制得了表面覆盖银纳米结构的铜粉。并以其作为导电填料, 加入环氧树脂和固化剂, 制备了一种导电性好, 抗氧化性高的导电浆料。该发明设计合理, 操作简单, 反应易控, 原料价格低廉, 重复性好、无污染、安全性好、易于大规模生产。制备的导电浆料体积电阻率达到了 10×10^{-3} 欧姆·厘米的级别与高级进口纯银导电漆的数量级相同, 远小于纯铜粉导电浆料和市售石墨粉导电浆料。另外, 该导电浆料固化后在空气中常温长期放置导电性不变, 可以满足电子工业中的应用。

附图说明

[0024] 图 1 是本发明实施例制备的以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的体积电导率测试实验示意图。

[0025] 图 2 是本发明实施例 1 制备的表面覆盖银纳米结构的铜粉的 X 射线衍射谱 (XRD) ;

[0026] 图 3 是本发明实施例 1 制备的表面覆盖银纳米结构的铜粉的扫描电子显微镜照片 (SEM)。

具体实施方式

[0027] 下面结合实施例对本发明做进一步说明,但不限于此,实施例中产品的物相和导电性测试均按以下方法进行:

[0028] 表面覆盖银纳米结构的铜粉的物相通过 X 光衍射谱 (XRD) 测试,采用 Bruker D8X-射线衍射仪以 Cu-K α 射线(波长 $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)为衍射光源对产物作 X 光衍射分析。

[0029] 表面覆盖银纳米结构的铜粉的形貌通过扫描电子显微镜 (SEM) 显示,采用 JEOLJSM-7600F 冷场发射扫描电子显微镜,加速电压为 5.0kV。

[0030] 导电浆料的导电性测试,采用体积电阻率测试法:在载玻片上均匀涂抹面积为 $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$,厚度为 0.1cm 的导电浆料层,两端用铜箔引线连接万用表,固化后测量其电阻。

[0031] 标号为 J 的导电浆料填料为 ELECTROLUBE 公司生产的银导电漆 (Silver ConductivePaint, SCP),万用表量程为 200Ω ,示数为 0.02,体积电阻率为 0.002 欧姆·厘米;

[0032] 标号为 K 的导电浆料填料为铜粉 (3000 目),万用表量程为 $20 \text{ M}\Omega$,示数显示超出量程,体积电阻率大于 10×10^5 欧姆·厘米。

[0033] 标号为 H 的导电浆料填料为本发明实施例 1 制备的表面覆盖银纳米结构的铜粉,万用表量程为 200Ω ,示数为 0.07,体积电阻率为 0.007 欧姆·厘米;

[0034] 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤如下:

[0035] 1) 称取 1 毫摩尔硝酸银和 1 毫摩尔 2-硝基苯甲酸,溶于 100 毫升水;

[0036] 2) 将 1.49 克 3000 目的铜粉加入到步骤 1) 制得的溶液中,搅拌使其反应 25 分钟;反应结束后,静置待固体沉降完毕,去除上层清液,得固体粉末;

[0037] 3) 将步骤 2) 制得的固体粉末常温下用水和乙醇依次清洗 2 次,静置待固体沉降完毕后,倾倒掉上层清液,80 摄氏度烘干粉末即制得表面覆盖银纳米结构的铜粉;

[0038] 4) 称取 1 克步骤 3) 制得的表面覆盖银纳米结构的铜粉,与 1 毫升缩水甘油醚类双酚 A 型环氧树脂和 0.25 毫升芳香胺类固化剂混合均匀,制得导电浆料。

[0039] 实施例 2:以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 1) 中用乙酸银代替硝酸银。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0040] 实施例 3:以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 1) 中用高氯酸银代替硝酸银。所得导电浆料的体积电阻率为 0.010 欧姆·厘米。

[0041] 实施例 4:以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同

实施例 1, 不同之处是步骤 1) 中用磷酸银代替硝酸银。所得导电浆料的体积电阻率为 0.010 欧姆·厘米。

[0042] 实施例 5: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 1) 中用 3- 硝基苯甲酸代替 2- 硝基苯甲酸。所得导电浆料的体积电阻率为 0.007 欧姆·厘米。

[0043] 实施例 6: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 1) 中用 4- 硝基苯甲酸代替 2- 硝基苯甲酸。所得导电浆料的体积电阻率为 0.008 欧姆·厘米

[0044] 实施例 7: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 1) 中用 3,4- 二硝基苯甲酸代替 2- 硝基苯甲酸。所得导电浆料的体积电阻率为 0.010 欧姆·厘米。

[0045] 实施例 8: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 1) 中用 2,4- 二硝基苯甲酸代替 2- 硝基苯甲酸。所得导电浆料的体积电阻率为 0.008 欧姆·厘米。

[0046] 实施例 9: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 1) 中用 2- 羟基苯甲酸代替 2- 硝基苯甲酸。所得导电浆料的体积电阻率为 0.007 欧姆·厘米。

[0047] 实施例 10: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 1) 中用 3- 羟基苯甲酸代替 2- 硝基苯甲酸。所得导电浆料的体积电阻率为 0.008 欧姆·厘米。

[0048] 实施例 11: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 1) 中用 4- 羟基苯甲酸代替 2- 硝基苯甲酸。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0049] 实施例 12: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 1) 中用 3,4- 二羟基苯甲酸代替 2- 硝基苯甲酸。所得导电浆料的体积电阻率为 0.007 欧姆·厘米。

[0050] 实施例 13: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 1) 中用 2,4- 二羟基苯甲酸代替 2- 硝基苯甲酸。所得导电浆料的体积电阻率为 0.007 欧姆·厘米。

[0051] 实施例 14: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 1) 中用 2- 氯苯甲酸代替 2- 硝基苯甲酸。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0052] 实施例 15: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 1) 中用 3- 氯苯甲酸代替 2- 硝基苯甲酸。所得导电浆料的体积电阻率为 0.007 欧姆·厘米。

[0053] 实施例 16: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 1) 中用 4- 氯苯甲酸代替 2- 硝基苯甲酸。所得导电浆料的体积电阻率为 0.007 欧姆·厘米。

[0054] 实施例 17: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同

实施例 1, 不同之处是步骤 1) 中用 3,4- 二氯苯甲酸代替 2- 硝基苯甲酸。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0055] 实施例 18 : 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 1) 中用 2,4- 二氯苯甲酸代替 2- 硝基苯甲酸。所得导电浆料的体积电阻率为 0.008 欧姆·厘米。

[0056] 实施例 19 : 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 1) 中用 L- 精氨酸代替 2- 硝基苯甲酸。所得导电浆料的体积电阻率为 0.007 欧姆·厘米。

[0057] 实施例 20 : 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 1) 中用 L 苯丙氨酸代替 2- 硝基苯甲酸。所得导电浆料的体积电阻率为 0.008 欧姆·厘米。

[0058] 实施例 21 : 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 1) 中用 L- 半胱氨酸代替 2- 硝基苯甲酸。所得导电浆料的体积电阻率为 0.007 欧姆·厘米。

[0059] 实施例 22 : 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 1) 中用 β - 丙氨酸代替 2- 硝基苯甲酸。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0060] 实施例 23 : 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 2) 中用 100 目铜粉代替 3000 目铜粉。所得导电浆料的体积电阻率为 0.008 欧姆·厘米。

[0061] 实施例 24 : 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 2) 中用 1000 目铜粉代替 3000 目铜粉。所得导电浆料的体积电阻率为 0.007 欧姆·厘米。

[0062] 实施例 25 : 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 2) 中用 4000 目铜粉代替 3000 目铜粉。所得导电浆料的体积电阻率为 0.008 欧姆·厘米。

[0063] 实施例 26 : 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 2) 中振荡助其反应。所得导电浆料的体积电阻率为 0.007 欧姆·厘米。

[0064] 实施例 27 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 2) 中静置反应时间为 5 秒。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0065] 实施例 28 : 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 2) 中静置反应时间为 1 小时。所得导电浆料的体积电阻率为 0.008 欧姆·厘米。

[0066] 实施例 29 : 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 2) 中静置反应时间为 24 小时。所得导电浆料的体积电阻率为 0.007 欧姆·厘米。

[0067] 实施例 30 : 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同

实施例 1,不同之处是步骤 1) 中用 0.1 毫摩尔硝酸银和 0.1 毫摩尔 2- 硝基苯甲酸。所得导电浆料的体积电阻率为 0.008 欧姆·厘米。

[0068] 实施例 31 :以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 1) 中用 10 毫摩尔硝酸银和 10 毫摩尔 2- 硝基苯甲酸。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0069] 实施例 32 :以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 1) 中溶于 10 毫升水。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0070] 实施例 33 :以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 1) 中溶于 500 毫升水。所得导电浆料的体积电阻率为 0.008 欧姆·厘米。

[0071] 实施例 34 :以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 1) 中溶于 10 毫升水和 100 毫升乙醇的混合液中。所得导电浆料的体积电阻率为 0.008 欧姆·厘米。

[0072] 实施例 35 :以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是溶于步骤 1) 中 100 毫升水和 10 毫升乙醇的混合液中。所得导电浆料的体积电阻率为 0.007 欧姆·厘米。

[0073] 实施例 36 :以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 1) 中溶于 250 毫升水和 250 毫升乙醇的混合液中。所得导电浆料的体积电阻率为 0.008 欧姆·厘米。

[0074] 实施例 37 :以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 1) 中溶于 5 毫升水和 5 毫升乙醇的混合液中。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0075] 实施例 38 :以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 2) 中用 0.01 克铜粉。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0076] 实施例 39 :以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 2) 中用 100 克铜粉。所得导电浆料的体积电阻率为 0.008 欧姆·厘米。

[0077] 实施例 40 :以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 4) 中用 0.1g 表面覆盖银纳米结构的铜粉。所得导电浆料的体积电阻率为 0.008 欧姆·厘米。

[0078] 实施例 41 :以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 4) 中用 100g 表面覆盖银纳米结构的铜粉。所得导电浆料的体积电阻率为 0.007 欧姆·厘米。

[0079] 实施例 42 :以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 4) 中用 0.1 毫升缩水甘油醚类双酚 A 型环氧树脂代替 1 毫升缩水甘油醚类双酚 A 型环氧树脂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0080] 实施例 43 :以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同

实施例 1, 不同之处是步骤 4) 中用 100 毫升缩水甘油醚类双酚 A 型环氧树脂代替 1 毫升缩水甘油醚类双酚 A 型环氧树脂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0081] 实施例 44: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 4) 中用缩水甘油醚类双酚 F 型环氧树脂代替缩水甘油醚类双酚 A 型环氧树脂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.008 欧姆·厘米。

[0082] 实施例 45: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 4) 中用缩水甘油酯环氧树脂代替缩水甘油醚类双酚 A 型环氧树脂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.010 欧姆·厘米。

[0083] 实施例 46: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 4) 中用脂肪族环氧树脂代替缩水甘油醚类双酚 A 型环氧树脂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0084] 实施例 47: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 4) 中用脂环族环氧树脂代替缩水甘油醚类双酚 A 型环氧树脂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0085] 实施例 48: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是用步骤 4) 中用 0.05 毫升缩水甘油醚类双酚 A 型环氧树脂和 0.05 毫升缩水甘油醚类双酚 F 型环氧树脂的混合物代替 1 毫升缩水甘油醚类双酚 A 型环氧树脂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.008 欧姆·厘米。

[0086] 实施例 49: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 4) 中用 0.05 毫升脂肪族环氧树脂和 0.05 毫升脂环族环氧树脂的混合物代替 1 毫升缩水甘油醚类双酚 A 型环氧树脂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.008 欧姆·厘米。

[0087] 实施例 50: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 4) 中用 50 毫升缩水甘油醚类双酚 A 型环氧树脂和 50 毫升缩水甘油醚类双酚 F 型环氧树脂的混合物代替 1 毫升缩水甘油醚类双酚 A 型环氧树脂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0088] 实施例 51: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 4) 中用 50 毫升脂肪族环氧树脂和 50 毫升脂环族环氧树脂的混合物代替 1 毫升缩水甘油醚类双酚 A 型环氧树脂。。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0089] 实施例 52: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 4) 中用 10 毫升缩水甘油醚类双酚 A 型环氧树脂和 40 毫升缩水甘油醚类双酚 F 型环氧树脂的混合物代替 1 毫升缩水甘油醚类双酚 A 型环氧树脂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0090] 实施例 53: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同实施例 1, 不同之处是步骤 4) 中用 10 毫升脂肪族环氧树脂和 40 毫升脂环族环氧树脂的混合物代替 1 毫升缩水甘油醚类双酚 A 型环氧树脂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0091] 实施例 54: 以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法, 步骤同

实施例 1,不同之处是步骤 4) 中用 40 毫升缩水甘油醚类双酚 A 型环氧树脂和 10 毫升缩水甘油醚类双酚 F 型环氧树脂的混合物代替 1 毫升缩水甘油醚类双酚 A 型环氧树脂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.008 欧姆·厘米。

[0092] 实施例 55:以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 4) 中用 40 毫升脂肪族环氧树脂和 10 毫升脂环族环氧树脂的混合物代替 1 毫升缩水甘油醚类双酚 A 型环氧树脂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.008 欧姆·厘米。

[0093] 实施例 56:以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 4) 中用 0.025 毫升芳香胺类固化剂代替 0.25 毫升芳香胺类固化剂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0094] 实施例 57:以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 4) 中用 25 毫升芳香胺类固化剂代替 0.25 毫升芳香胺类固化剂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0095] 实施例 58:以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 4) 中用聚酰胺类固化剂代替芳香胺类固化剂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.008 欧姆·厘米。

[0096] 实施例 59:以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 4) 中用改性胺类固化剂代替芳香胺类固化剂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.010 欧姆·厘米。

[0097] 实施例 60:以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 4) 中用增韧酸酐类固化剂代替芳香胺类固化剂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0098] 实施例 61:以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 4) 中用脂肪胺类固化剂代替芳香胺类固化剂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.007 欧姆·厘米。

[0099] 实施例 62:以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 4) 中用脂环胺类固化剂代替芳香胺类固化剂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.007 欧姆·厘米。

[0100] 实施例 63:以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 4) 中用潜伏固化胺类代替芳香胺类固化剂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0101] 实施例 64:以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 4) 中 0.0125 毫升芳香胺类固化剂和 0.0125 毫升聚酰胺类固化剂的混合物代替 0.25 毫升芳香胺类固化剂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.008 欧姆·厘米。

[0102] 实施例 65:以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 4) 中 0.0125 毫升脂肪胺类固化剂和 0.0125 毫升增韧酸酐类的混合物代替 0.25 毫升芳香胺类固化剂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.008 欧姆·厘米。

[0103] 实施例 66:以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同

实施例 1,不同之处是步骤 4) 中 12.5 毫升芳香胺类固化剂和 12.5 毫升聚酰胺类固化剂的混合物代替 0.25 毫升芳香胺类固化剂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.007 欧姆·厘米。

[0104] 实施例 67:以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 4) 中 12.5 毫升脂肪胺类固化剂和 12.5 毫升增韧酸酐类的混合物代替 0.25 毫升芳香胺类固化剂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.008 欧姆·厘米。

[0105] 实施例 68:以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 4) 中 10 毫升芳香胺类固化剂和 15 毫升聚酰胺类固化剂的混合物代替 0.25 毫升芳香胺类固化剂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0106] 实施例 69:以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 4) 中 10 毫升脂肪胺类固化剂和 15 毫升增韧酸酐类的混合物代替 0.25 毫升芳香胺类固化剂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.009 欧姆·厘米。

[0107] 实施例 70:以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 4) 中 15 毫升芳香胺类固化剂和 10 毫升聚酰胺类固化剂的混合物代替 0.25 毫升芳香胺类固化剂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.010 欧姆·厘米。

[0108] 实施例 71:以表面覆盖银纳米结构的铜粉为填料的导电浆料的制备方法,步骤同实施例 1,不同之处是步骤 4) 中 15 毫升脂肪胺类固化剂和 10 毫升增韧酸酐类的混合物代替 0.25 毫升芳香胺类固化剂。所得导电浆料的体积电阻率为 0.010 欧姆·厘米。

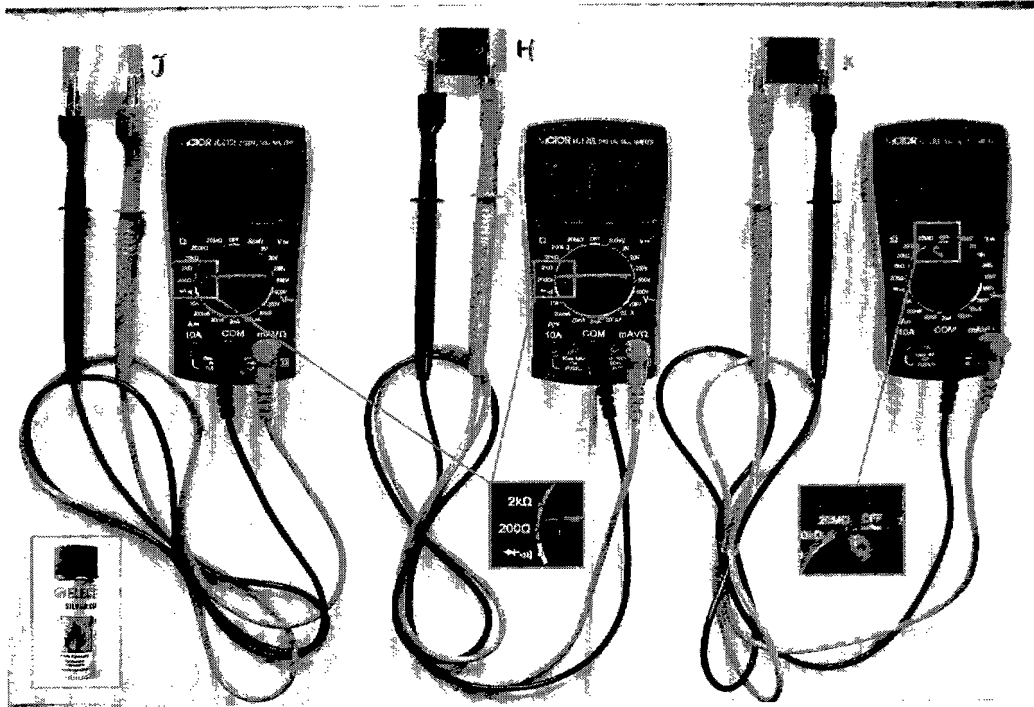


图 1

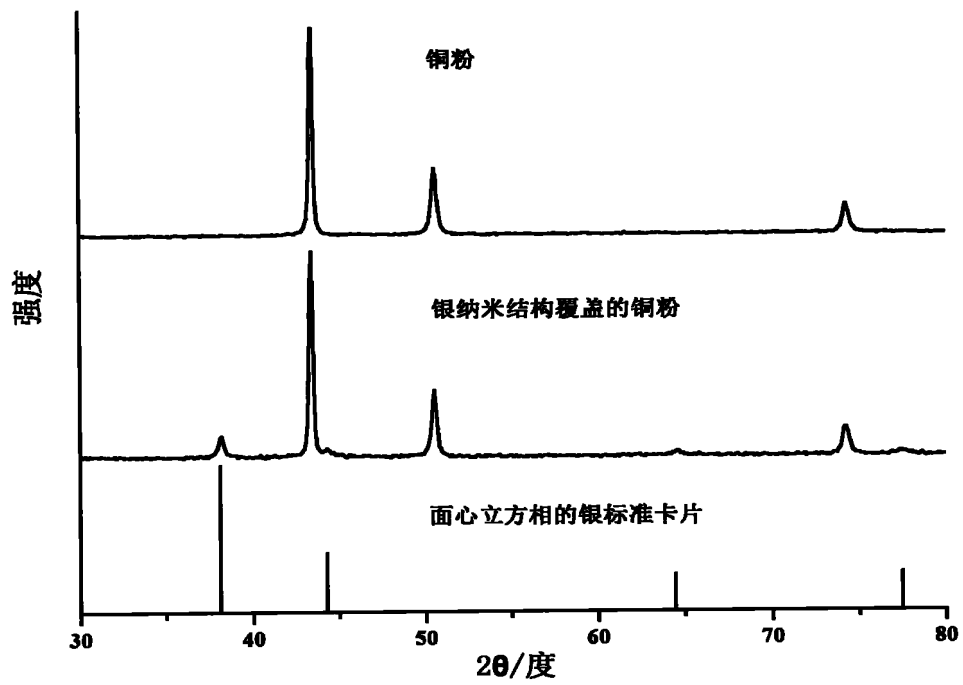


图 2

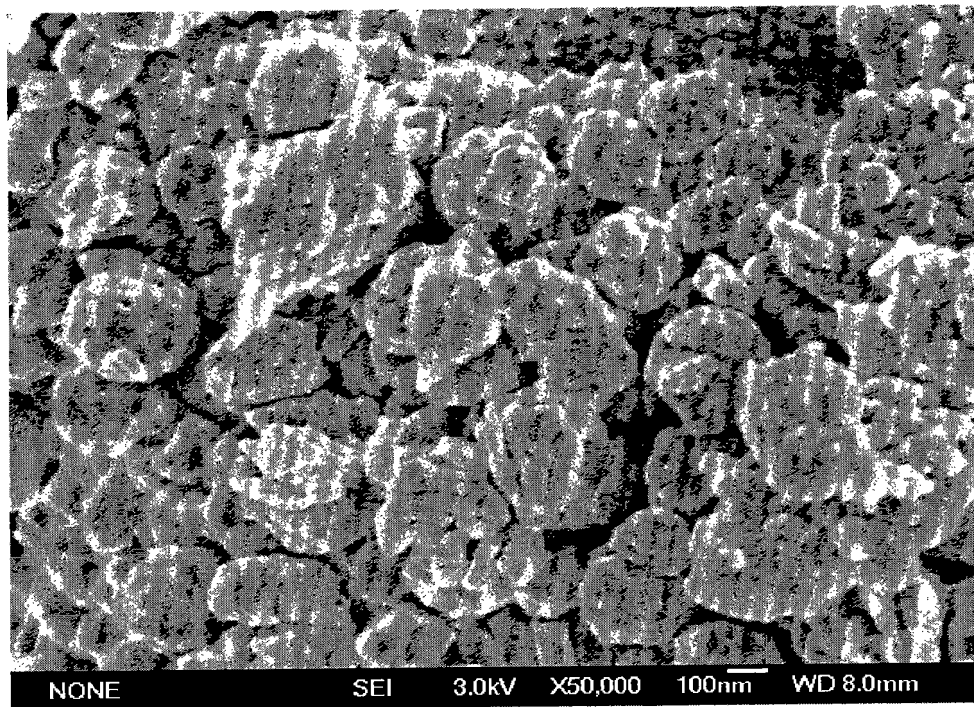


图 3