

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 6 月 7 日 (07.06.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/098852 A1

(51) 国际专利分类号:
C09D 11/38 (2014.01) **C09D 11/52** (2014.01)

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/109920

(22) 国际申请日: 2016 年 12 月 14 日 (14.12.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201611094499.2 2016年12月1日 (01.12.2016) CN

(71) 申请人: 南京大学(NANJING UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路
22号, Jiangsu 210093 (CN)。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(72) 发明人: 潘毅(PAN, Yi); 中国江苏省南京市鼓楼区
汉口路22号, Jiangsu 210093 (CN)。 周洁(ZHOU,
Jie); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路22号,
Jiangsu 210093 (CN)。 王毅(WANG, Yi); 中国江
苏省南京市鼓楼区汉口路22号, Jiangsu 210093
(CN)。 虞磊(YU, Lei); 中国江苏省南京市鼓楼
区汉口路22号, Jiangsu 210093 (CN)。

(74) 代理人: 南京经纬专利商标代理有限公司
(NANJING JINGWEI PATENT & TRADEMARK
AGENCY CO., LTD); 中国江苏省南京市鼓楼区中
山路179号12楼B座, Jiangsu 210005 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,
JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,

(54) Title: LOW-TEMPERATURE CURABLE NANO-METAL INK, PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLI-
CATION THEREOF

(54) 发明名称: 可低温固化的纳米金属墨水及其制备方法和应用

(57) Abstract: A low-temperature curable nano-metal ink, comprising: nano-metal particles and an ink carrier; the nano-metal particles
are a mixture of nano-indium and nano-silver, and the ink carrier comprises: a solvent, a dispersant, a surfactant, a wetting agent,
and a tackifier. Also provided are a preparation method for the nano-metal ink, and an application thereof in preparation of flexible
electronic devices. The nano-metal ink combines the advantages of low curing temperature of nano-indium and low surface resistance of
nano-silver, can solve the problem of excess curing sintering temperature, and can guarantee excellent conductivity of a sintered circuit.

(57) 摘要: 可低温固化的纳米金属墨水, 包括: 纳米金属颗粒、墨水载体; 该纳米金属颗粒是纳米铟和纳米
银的混合物; 该墨水载体包括: 溶剂、分散剂、表面活性剂、润湿剂和胶粘剂。还提供了该纳米金属墨水的
制备方法及其在制备柔性电子器件中的应用。该纳米金属墨水结合了纳米铟固化温度低的优势和纳米银表面
电阻小的优势, 不仅可以解决固化烧结温度过高的问题, 还保证了烧结后电路的优异的导电性能。



WO 2018/098852 A1

可低温固化的纳米金属墨水及其制备方法和应用

技术领域：

本发明属于用于喷墨打印墨水技术领域，具体涉及一种可低温固化的纳米金属墨水及其制备方法和应用。

背景技术

在过去的几年中，作为一个新兴的新材料、新能源和光电子的交叉产业，国际有机电子工业由于材料和工艺技术的创新而得到了飞速的发展，产品的实际应用也开始迅速渗入到各个市场领域。在全面商用产业化的进程中，有机电子还存在着许多有待突破的技术难点，其中包括印制电子产品，也就是印制有机聚合物薄膜表面上的金属电极材料。

印制电子产业除了传统的印刷方式之外，如丝网印刷、柔版印刷、凹版印刷、凸版印刷、胶版印刷、喷涂，新型印刷方式如喷墨印刷也在部分领域得到了应用。喷墨印刷是一种无接触、无压力、无印版的印刷方式，作为一种数字技术可经计算机控制直接将墨水转移到基上，即使图形变换再频繁也可以轻松实现，更重要的是喷墨印刷可以真正实现墨水原料的零浪费。而且该技术还可以通过层层打印实现简易多层板的制备。

印制电路所用的导电墨水根据主要成分的不同可以分为金属导电墨水，碳系导电墨水和高分子导电墨水。在导电性能上，金属导电墨水有着明显的优势，因此金属导电墨水依然是导电墨水领域的研究热点。

近几年，业界发现尺寸在 1~100 纳米的金属颗粒有许多具有巨大经济价值的特殊性能。例如，纳米金属颗粒的熔点普遍比其在正常型态下低很多，这是由于纳米材料比常态材料有着大得多的表面积/体积比，这使得邻边的纳米颗粒非常容易通过金属键而连接起来。金属导电墨水就是利用了纳米金属熔点低的特性，由纳米金属颗粒与分散剂、溶剂和其他辅助添加剂混合而成。纳米金属墨水可以通过计算机控制直接“打印”到基材上，这种技术可以广泛的应用于印制电路板，无限射频识别（RFID），有机太阳能电池和印刷电池等诸多领域，为制造大面积、轻薄化、柔性化的电子电路提供了一个高效，绿色环保的技术解决方案。

但是，目前纳米金属墨水还没有被广泛的使用，原因在于打印之后的电路板要经过固化

烧结处理,以除去溶剂和其他非导电的添加剂。固化烧结的温度在一定程度上限制了可用的电路板基材的种类。很多有机柔性基板无法承受固化烧结的温度,过高的温度使得电路板受到损坏,从而影响了电路板的导电性。

为了解决传统的金属墨水造成的问题,我们在研究了不同纳米金属墨水的基础上,发现纳米铜和纳米银的混合墨水,既可以解决固化温度过高的问题,又可以保证优异的导电性能。

发明内容

解决的技术问题:为了解决固化烧结温度过高的问题,本发明提供了一种可低温固化的纳米金属墨水及其制备方法。

技术方案:可低温固化的纳米金属墨水,按重量百分比计算,包括如下组份:纳米金属颗粒:40~60%;墨水载体:40~60%;所述纳米金属颗粒是纳米铜和纳米银的混合物,纳米铜和纳米银的质量比为1:(0.3~1);铜颗粒的尺寸为10~20nm,银颗粒尺寸为10~30nm;所述墨水载体按重量百分比计算包括以下组份:溶剂40~70%、分散剂:10~20%、表面活性剂1~15%、润湿剂1~15%和胶粘剂1~10%;所述溶剂为水、乙醇或乙二醇;分散剂为聚乙烯吡咯烷酮或聚甲基丙烯酸;表面活性剂为硬脂酸、三乙醇胺、月桂酸或聚氧乙烯醚;润湿剂为二甘醇、丙三醇或己二醇;胶粘剂为酚醛树脂、聚苯乙烯或丙烯酸树脂。

可低温固化的纳米金属墨水的制备方法,步骤为:将纳米金属颗粒溶于溶剂中,加入分散剂、表面活性剂、润湿剂和胶粘剂后搅拌均匀得到乳液,使用0.45 μm 的混合纤维素滤膜过滤乳液即得到导电的墨水。

纳米铜颗粒的制备方法为:在磁力搅拌下,将氯化铜溶于正己烷,氯化铜和正己烷的质量比为1:(2.5~4),然后将作为非离子表面活性剂的四聚乙二醇单月桂醚加入上述溶液中,其中四聚乙二醇单月桂醚和氯化铜的质量比为0.15:1~0.25:1,搅拌形成了含有表面活性剂、有机溶剂和 In^{3+} 的微乳胶束分子团,加热至50 $^{\circ}\text{C}$,搅拌,使用过量的硼氢化钠将金属铜还原出来得到的纳米铜颗粒,硼氢化钠和氯化铜的摩尔比为1:1~3:1。

纳米银颗粒的制备方法为:在磁力搅拌下,往质量百分比浓度为20%~30%的硝酸银蒸馏水溶液中加入正己烷,正己烷和蒸馏水体积比为2:1,形成混合溶液;搅拌均匀后,将作为非离子表面活性剂的四聚乙二醇单月桂醚加入上述溶液中,其中四聚乙二醇单月桂醚和硝酸银的质量比为0.15:1~0.25:1,搅拌形成了含有水分子、表面活性剂、有机溶剂和 Ag^{+} 的微乳胶束分子团,使用过量的硼氢化钠将金属银还原出来得到纳米银颗粒,硼氢化钠和硝酸银的摩尔比为1:1~2:1。

上述可低温固化的纳米金属墨水在制备柔性电子器件中的应用。

有益效果：本发明制得的纳米金属墨水，结合了纳米铜固化温度低的优势和纳米银表面电阻小的优势。将两种纳米颗粒组合，不仅可以解决固化烧结温度过高的问题，还保证了烧结后电路的优异的导电性能。此外，纳米金属墨水以及纳米铜和银的制备对溶剂、试剂、实验条件都没有特别苛刻的要求，操作简单易行。该墨水特别适用于制备对导电性能要求比较高的柔性电子器件。

具体实施方式

以上实例只为说明本发明的技术构思及特点，其目的在于让熟悉此项技术的人是能够了解本发明的内容并据以实施，并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所做的等效变换或修饰，都应涵盖在本发明的保护范围之内。

实施例 1:

称取 20 g 的氯化铜固体，加入 90.0 mL 的正己烷，形成混合溶液，搅拌均匀后加入 4 mL 的四聚乙二醇单月桂醚作为非离子表面活性剂。搅拌形成了含有表面活性剂、有机溶剂和 In^{3+} 的微乳胶束分子团。加热至 50°C ，加入 5 g 的硼氢化钠将金属铜还原出来。还原过程中产生大量气泡。

称取 20 g 的硝酸银固体，加入 50 mL 的蒸馏水溶解，磁力搅拌，然后加入 100 mL 的正己烷，形成混合溶液，搅拌均匀后加入 4 mL 的四聚乙二醇单月桂醚作为非离子表面活性剂。搅拌形成了含有水分子、表面活性剂、有机溶剂和 Ag^{+} 的微乳胶束分子团。然后加入 5 g 的硼氢化钠将金属银还原出来。还原过程中产生大量气泡。

称取 9 g 纳米铜颗粒，3 克纳米银颗粒，溶于 12 mL 的蒸馏水中，加入 3 g 的聚乙烯吡咯烷酮作为分散剂，加入 1.5 g 三乙醇胺作为表面活性剂，加入 0.9 g 丙三醇作为润湿剂，加入 0.6 g 的丙烯酸树脂作为胶粘剂，搅拌 30 min，使用 $0.45\ \mu\text{m}$ 的混合纤维素滤膜过滤乳液即得到可打印的墨水。

此墨水经打印后，在 80°C 烘箱内加热烧结 2 h，自然冷却到室温。经扫描电镜观测，已经形成了均匀连续的导电膜（如图 1）所示。经四探针法测得表面电阻是 $0.2\ \text{m}\Omega/\square$ 。

实施例 2:

称取 20 g 的硝酸银固体，加入 50 mL 的蒸馏水溶解，磁力搅拌，然后加入 100 mL 的正己烷，形成混合溶液，搅拌均匀后加入 4 mL 的四聚乙二醇单月桂醚作为非离子表面活性剂。

搅拌形成了含有水分子、表面活性剂、有机溶剂和 Ag^+ 的微乳胶束分子团。然后加入 5 g 的硼氢化钠将金属银还原出来。还原过程中产生大量气泡。

称取 12 g 纳米银颗粒,溶于 12 mL 的蒸馏水中,加入 3 g 的聚乙烯吡咯烷酮作为分散剂,加入 1.5 g 三乙醇胺作为表面活性剂,加入 0.9 g 丙三醇作为润湿剂,加入 0.6 g 的丙烯酸树脂作为胶粘剂,搅拌 30 min, 使用 0.45 μm 的混合纤维素滤膜过滤乳液即得到可打印的墨水。

表 1 为实施例 1 和实施例 2 配制的墨水,经过 2 小时的固化烧结处理,在相同的固化温度下,表面电阻的比较。实施例 1 的主体材料为纳米银和纳米铜的混合物,实施例 2 的主体材料为单一的纳米银颗粒。从表 1 可以看出,实施例 1 的墨水的在较低的温度下,导电性能优于实施例 2。

表 1 两种纳米墨水在不同固化温度下的表面电阻

固化温度 \ 表面电阻 ($\text{m}\Omega/\square$)	实施例 1	实施例 2
80 $^{\circ}\text{C}$	0.20	>100
100 $^{\circ}\text{C}$	0.19	>100
130 $^{\circ}\text{C}$	0.19	0.41

实施例 3:

称取约 4.0 g 的氯化铜固体,溶于入 20 mL 的正己烷,形成混合溶液,搅拌几分钟后加入 0.8 mL 的四聚乙二醇单月桂醚作为非离子表面活性剂。搅拌形成了含有水分子、表面活性剂、有机溶剂和 In^{3+} 的微乳胶束分子团。加热至 50 $^{\circ}\text{C}$,加入 1.2 g 的硼氢化钠将金属铜还原出来。还原过程中产生大量气泡。

称取 2 g 的硝酸银固体,加入约 5.0 mL 的蒸馏水溶解,磁力搅拌,然后加入 10.0 mL 的正己烷,形成混合溶液,搅拌均匀后加入 0.4 mL 的四聚乙二醇单月桂醚作为非离子表面活性剂。搅拌形成了含有水分子、表面活性剂、有机溶剂和 Ag^+ 的微乳胶束分子团。然后加入 0.5 g 的硼氢化钠将金属银还原出来。还原过程中产生大量气泡。

称取 1.0 g 纳米铜颗粒和 1.0 g 纳米银颗粒溶于 2.5 mL 的乙醇中,加入 0.35 g 的聚甲基丙烯酸作为分散剂,加入 0.3 g 硬脂酸作为表面活性剂,加入 0.25 g 己二醇作为润湿剂,加入 0.12 g 的酚醛树脂作为胶粘剂,搅拌 30 min, 使用 0.45 μm 的混合纤维素滤膜过滤乳液即得到可打印的墨水。

此墨水经打印后,在 90 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内加热烧结 2h,自然冷却到室温。经四探针法测得表面电阻是 0.16 $\text{m}\Omega/\square$ 。

实施例 4

纳米铜颗粒的制备方法为：在磁力搅拌下，将氯化铜溶于正己烷，氯化铜和正己烷的质量比为 1:2.5，然后将作为非离子表面活性剂的四聚乙二醇单月桂醚加入溶液中，其中四聚乙二醇单月桂醚和氯化铜的质量比为 0.15:1。搅拌形成了含有表面活性剂、有机溶剂和 In^{3+} 的微乳胶束分子团，加热至 50℃，搅拌，使用过量的硼氢化钠将金属铜还原出来得到的纳米铜颗粒，硼氢化钠和氯化铜的摩尔比为 1:1。

纳米银颗粒的制备方法为：在磁力搅拌下，往质量百分比浓度为 20% 的硝酸银蒸馏水溶液中加入正己烷，正己烷和蒸馏水体积比为 2:1，形成混合溶液；搅拌均匀后，将作为非离子表面活性剂的四聚乙二醇单月桂醚加入溶液中，其中四聚乙二醇单月桂醚和硝酸银的质量比为 0.15:1，搅拌形成了含有水分子、表面活性剂、有机溶剂和 Ag^+ 的微乳胶束分子团，使用过量的硼氢化钠将金属银还原出来得到纳米银颗粒，硼氢化钠和硝酸银的摩尔比为 1:1。

将纳米金属颗粒溶于溶剂中，加入分散剂、表面活性剂、润湿剂和胶粘剂后搅拌均匀得到乳液，使用 0.45 μm 的混合纤维素滤膜过滤乳液即得到导电的墨水。纳米金属颗粒：40%；墨水载体：60%；所述纳米金属颗粒是纳米铜和纳米银的混合物，质量比为 1:0.3；所述墨水载体按重量百分比计算包括以下组份：乙二醇（溶剂，70%）、聚甲基丙烯酸（分散剂，10%）、月桂酸（表面活性剂，15%）、二甘醇（润湿剂，1%）和聚苯乙烯（胶粘剂，4%）。

此墨水经打印后，在 80℃ 烘箱内加热烧结 2h，自然冷却到室温。经四探针法测得表面电阻是 0.3 $\text{m}\Omega/\square$ 。

实施例 5

纳米铜颗粒的制备方法为：在磁力搅拌下，将氯化铜溶于正己烷，氯化铜和正己烷的质量比为 1:3.5，然后将作为非离子表面活性剂的四聚乙二醇单月桂醚加入溶液中，其中四聚乙二醇单月桂醚和氯化铜的质量比为 0.2:1，搅拌形成了含有表面活性剂、有机溶剂和 In^{3+} 的微乳胶束分子团，加热至 50℃，搅拌，使用过量的硼氢化钠将金属铜还原出来得到的纳米铜颗粒，硼氢化钠和氯化铜的摩尔比为 2:1。

纳米银颗粒的制备方法为：在磁力搅拌下，往质量百分比浓度为 28% 的硝酸银蒸馏水溶液中加入正己烷，正己烷和蒸馏水体积比为 2:1，形成混合溶液；搅拌均匀后，将作为非离子表面活性剂的四聚乙二醇单月桂醚加入溶液中，其中四聚乙二醇单月桂醚和硝酸银的质量比为 0.2:1，搅拌形成了含有水分子、表面活性剂、有机溶剂和 Ag^+ 的微乳胶束分子团，使用过量的硼氢化钠将金属银还原出来得到纳米银颗粒，硼氢化钠和硝酸银的摩尔比为 1.5:1。

将纳米金属颗粒溶于溶剂中，加入分散剂、表面活性剂、润湿剂和胶粘剂后搅拌均匀得到乳液，使用 0.45 μm 的混合纤维素滤膜过滤乳液即得到导电的墨水。纳米金属颗粒：50%；墨水载体：50%；所述纳米金属颗粒是纳米铜和纳米银的混合物，质量比为 1:0.6；所述墨水载体按重量百分比计算包括以下组份：乙醇（溶剂，55%）、聚乙烯吡咯烷酮（分散剂，15%）、聚氧乙烯醚（表面活性剂，10%）、丙三醇（润湿剂，10%）和聚苯乙烯（胶粘剂，10%）。

此墨水经打印后，在 90℃ 烘箱内加热烧结 2h，自然冷却到室温。经四探针法测得表面电阻是 0.23 $\text{m}\Omega/\square$ 。

实施例 6

纳米铜颗粒的制备方法为：在磁力搅拌下，将氯化铜溶于正己烷，氯化铜和正己烷的质量比为 1:3，然后将作为非离子表面活性剂的四聚乙二醇单月桂醚加入溶液中，其中四聚乙二醇单月桂醚和氯化铜的质量比为 0.18:1，搅拌形成了含有表面活性剂、有机溶剂和 In^{3+} 的微乳胶束分子团，加热至 50℃，搅拌，使用过量的硼氢化钠将金属铜还原出来得到的纳米铜颗粒，硼氢化钠和氯化铜的摩尔比为 1.5:1。

纳米银颗粒的制备方法为：在磁力搅拌下，往质量百分比浓度为 25% 的硝酸银蒸馏水溶液中加入正己烷，正己烷和蒸馏水体积比为 2:1，形成混合溶液；搅拌均匀后，将作为非离子表面活性剂的四聚乙二醇单月桂醚加入溶液中，其中四聚乙二醇单月桂醚和硝酸银的质量比为 0.22:1，搅拌形成了含有水分子、表面活性剂、有机溶剂和 Ag^+ 的微乳胶束分子团，使用过量的硼氢化钠将金属银还原出来得到纳米银颗粒，硼氢化钠和硝酸银的摩尔比为 1.5:1。

将纳米金属颗粒溶于溶剂中，加入分散剂、表面活性剂、润湿剂和胶粘剂后搅拌均匀得到乳液，使用 0.45 μm 的混合纤维素滤膜过滤乳液即得到导电的墨水。纳米金属颗粒：45%；墨水载体：55%；所述纳米金属颗粒是纳米铜和纳米银的混合物，质量比为 1:0.5；所述墨水载体按重量百分比计算包括以下组份：乙二醇（溶剂，60%）、聚乙烯吡咯烷酮（分散剂，15%）、聚氧乙烯醚（表面活性剂，15%）、二甘醇（润湿剂，1%）和聚苯乙烯（胶粘剂，9%）。

此墨水经打印后，在 90℃ 烘箱内加热烧结 2h，自然冷却到室温。经四探针法测得表面电阻是 0.25 $\text{m}\Omega/\square$ 。

实施例 7

纳米铜颗粒的制备方法为：在磁力搅拌下，将氯化铜溶于正己烷，氯化铜和正己烷的质量比为 1:4，然后将作为非离子表面活性剂的四聚乙二醇单月桂醚加入溶液中，其中四聚乙二醇单月桂醚和氯化铜的质量比为 0.25:1，搅拌形成了含有表面活性剂、有机溶剂和 In^{3+} 的微

乳胶束分子团，加热至 50℃，搅拌，使用过量的硼氢化钠将金属铟还原出来得到的纳米铟颗粒，硼氢化钠和氯化铟的摩尔比为 3: 1。

纳米银颗粒的制备方法为：在磁力搅拌下，往质量百分比浓度为 30% 的硝酸银蒸馏水溶液中加入正己烷，正己烷和蒸馏水体积比为 2: 1，形成混合溶液；搅拌均匀后，将作为非离子表面活性剂的四聚乙二醇单月桂醚加入溶液中，其中四聚乙二醇单月桂醚和硝酸银的质量比为 0.25:1，搅拌形成了含有水分子、表面活性剂、有机溶剂和 Ag^+ 的微乳胶束分子团，使用过量的硼氢化钠将金属银还原出来得到纳米银颗粒，硼氢化钠和硝酸银的摩尔比为 2:1。

将纳米金属颗粒溶于溶剂中，加入分散剂、表面活性剂、润湿剂和胶粘剂后搅拌均匀得到乳液，使用 0.45 μm 的混合纤维素滤膜过滤乳液即得到导电的墨水。纳米金属颗粒：60%；墨水载体：40%；所述纳米金属颗粒是纳米铟和纳米银的混合物，质量比为 1:1；所述墨水载体按重量百分比计算包括以下组份：乙醇（溶剂，40%）、聚甲基丙烯酸（分散剂，20%）、月桂酸（表面活性剂，15%）、己二醇（润湿剂，15%）和酚醛树脂（胶粘剂，10%）。

此墨水经打印后，在 90℃ 烘箱内加热烧结 2h，自然冷却到室温。经四探针法测得表面电阻是 0.25 $\text{m}\Omega/\square$ 。

权 利 要 求 书

1. 可低温固化的纳米金属墨水, 其特征在于按重量百分比计算, 包括如下组份:
纳米金属颗粒: 40~60%; 墨水载体: 40~60%; 所述纳米金属颗粒是纳米铟和纳米银的混合物, 纳米铟和纳米银的质量比为 1: (0.3~1); 铟颗粒的尺寸为 10~20nm, 银颗粒尺寸为 10~30nm; 所述墨水载体按重量百分比计算包括以下组份:
溶剂 40~70%、分散剂: 10~20%、表面活性剂 1~15%、润湿剂 1~15%和胶粘剂 1~10%; 所述溶剂为水、乙醇或乙二醇; 分散剂为聚乙烯吡咯烷酮或聚甲基丙烯酸; 表面活性剂为硬脂酸、三乙醇胺、月桂酸或聚氧乙烯醚; 润湿剂为二甘醇、丙三醇或己二醇; 胶粘剂为酚醛树脂、聚苯乙烯或丙烯酸树脂。
2. 权利要求 1 所述可低温固化的纳米金属墨水的制备方法, 其特征在于步骤为:
将纳米金属颗粒溶于溶剂中, 加入分散剂、表面活性剂、润湿剂和胶粘剂后搅拌均匀得到乳液, 使用 0.45 μm 的混合纤维素滤膜过滤乳液即得到导电的墨水。
3. 根据权利要求 2 所述可低温固化的纳米金属墨水的制备方法, 其特征在于所述纳米铟颗粒的制备方法为: 在磁力搅拌下, 将氯化铟溶于正己烷, 氯化铟和正己烷的质量比为 1: (2.5~4), 然后将作为非离子表面活性剂的四聚乙二醇单月桂醚加入上述溶液中, 其中四聚乙二醇单月桂醚和氯化铟的质量比为 0.15:1~0.25:1, 搅拌形成了含有表面活性剂、有机溶剂和 In^{3+} 的微乳胶束分子团, 加热至 50°C, 搅拌, 使用过量的硼氢化钠将金属铟还原出来得到的纳米铟颗粒, 硼氢化钠和氯化铟的摩尔比为 1:1 ~ 3:1。
4. 根据权利要求 2 所述可低温固化的纳米金属墨水的制备方法, 其特征在于所述纳米银颗粒的制备方法为: 在磁力搅拌下, 往质量百分比浓度为 20% ~ 30% 的硝酸银蒸馏水溶液中加入正己烷, 正己烷和蒸馏水体积比为 2:1, 形成混合溶液; 搅拌均匀后, 将作为非离子表面活性剂的四聚乙二醇单月桂醚加入上述溶液中, 其中四聚乙二醇单月桂醚和硝酸银的质量比为 0.15:1~0.25:1, 搅拌形成了含有水分子、表面活性剂、有机溶剂和 Ag^+ 的微乳胶束分子团, 使用过量的硼氢化钠将金属银还原出来得到纳米银颗粒, 硼氢化钠和硝酸银的摩尔比为 1:1 ~ 2:1。
5. 权利要求 1 所述可低温固化的纳米金属墨水在制备柔性电子器件中的应用。

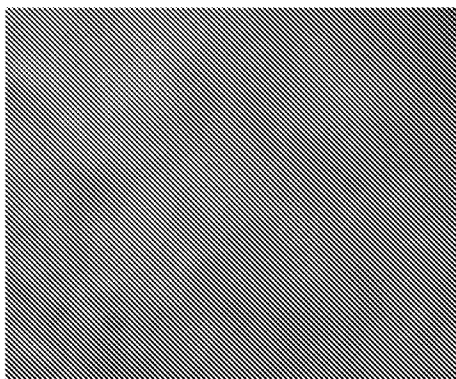


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/109920

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 11/38 (2014.01) i; C09D 11/52 (2014.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D 11

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT; CNKI; DWPI: 导电, 墨水, 油墨, 纳米, 银, 钼, 氯化钼, 硝酸银, 表面活性剂, 硼氢化钠, 柔性电子器件, nano, ink, silver, indium, flexible electronic device, indium chloride, silver nitrate, sodium borohydride, surfactant

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 103911047 A (NANJING UNIVERSITY), 09 July 2014 (09.07.2014), claims 1-4, and description, paragraph [0006]	1-5
Y	US 2009029038 A1 (UNIV IND COOP FOUND SEOKYEONG), 29 January 2009 (29.01.2009), description, paragraphs [0011]-[0013], [0018]-[0021] and [0027]	1-5
Y	CN 102884589 A (KANEHARA, M.), 16 January 2013 (16.01.2013), claims 1-5	1-5
Y	CN 102686777 A (YISSUM RESEARCH DEVELOPMENT COMPANY OF THE HEBREW UNIVERSITY OF JERUSALEM), 19 September 2012 (19.09.2012), claims 7-50	1-5
A	CN 101160363 A (CIMA NANOTECH ISRAEL LTD.), 09 April 2008 (09.04.2008), the whole document	1-5
A	CN 1871085 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.), 29 November 2006 (29.11.2006), the whole document	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 31 July 2017	Date of mailing of the international search report 06 September 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer GAO, Beibei Telephone No. (86-10) 62084928

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/109920

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103911047 A	09 July 2014	None	
US 2009029038 A1	29 January 2009	KR 20090011111 A	02 February 2009
		KR 100902037 B1	15 June 2009
CN 102884589 A	16 January 2013	US 2013001479 A1	03 January 2013
		WO 2011114713 A1	22 September 2011
		JP 6029721 B2	24 November 2016
		US 9368250 B2	14 June 2016
		US 2016230032 A1	11 August 2016
		EP 2549487 A1	23 January 2013
		CN 102884589 B	17 August 2016
		JP 2016026237 A	12 February 2016
		KR 20130042478 A	26 April 2013
		JPWO 2011114713 S X	27 June 2013
		JP 5833540 B2	16 December 2015
CN 102686777 A	19 September 2012	US 2012168684 A1	05 July 2012
		IL 215192 A	03 February 2013
		WO 2010109465 A1	30 September 2010
		EP 2411560 A1	01 February 2012
		JP 2012521493 A	13 September 2012
		KR 20130010101 A	25 January 2013
CN 101160363 A	09 April 2008	WO 2006090245 A2	31 August 2006
		EP 1858992 A2	28 November 2007
		US 2014310743 A1	16 October 2014
		KR 20070113244 A	28 November 2007
		US 9338506 B2	10 May 2016
		US 2009053400 A1	26 February 2009
		JP 2008535940 A	04 September 2008
		WO 2006090245 A3	29 March 2007
CN 1871085 A	29 November 2006	US 9006296 B2	14 April 2015
		EP 1666175 A4	27 October 2010
		TW 200519968 A	16 June 2005
		CN 100519012 C	29 July 2009
		WO 2005025787 A1	24 March 2005
		US 2007098883 A1	03 May 2007
		EP 1666175 A1	07 June 2006
		JP 4284550 B2	24 June 2009
		KR 20060060725 A	05 June 2006
		KR 100740634 B1	18 July 2007
		TW I331345 B	01 October 2010
		JPWO 2005025787 S X	08 November 2007

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/109920

A. 主题的分类

C09D 11/38(2014.01)i; C09D 11/52(2014.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C09D11

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT;CNKI;DWPI:导电, 墨水, 油墨, 纳米, 银, 铟, 氯化铟, 硝酸银, 表面活性剂, 硼氢化钠, 柔性电子器件, nano, ink, silver, indium, flexible electronic device, indium chloride, silver nitrate, sodium borohydride, surfactant

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 103911047 A (南京大学) 2014年 7月 9日 (2014 - 07 - 09) 权利要求1-4, 和说明书第[0006]段	1-5
Y	US 2009029038 A1 (UNIV IND COOP FOUND SEOKYEONG) 2009年 1月 29日 (2009 - 01 - 29) 说明书第[0011]-[0013]、[0018]-[0021]、和[0027]段	1-5
Y	CN 102884589 A (金原正幸) 2013年 1月 16日 (2013 - 01 - 16) 权利要求1-5	1-5
Y	CN 102686777 A (耶路撒冷希伯来大学伊森姆研究发展公司) 2012年 9月 19日 (2012 - 09 - 19) 权利要求7-50	1-5
A	CN 101160363 A (西玛耐诺技术以色列有限公司) 2008年 4月 9日 (2008 - 04 - 09) 全文	1-5
A	CN 1871085 A (独立行政法人产业技术综合研究所等) 2006年 11月 29日 (2006 - 11 - 29) 全文	1-5

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2017年 7月 31日

国际检索报告邮寄日期

2017年 9月 6日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

高蓓蓓

电话号码 (86-10)62084928

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/109920

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	103911047	A	2014年 7月 9日	无			
US	2009029038	A1	2009年 1月 29日	KR	20090011111	A	2009年 2月 2日
				KR	100902037	B1	2009年 6月 15日
CN	102884589	A	2013年 1月 16日	US	2013001479	A1	2013年 1月 3日
				WO	2011114713	A1	2011年 9月 22日
				JP	6029721	B2	2016年 11月 24日
				US	9368250	B2	2016年 6月 14日
				US	2016230032	A1	2016年 8月 11日
				EP	2549487	A1	2013年 1月 23日
				CN	102884589	B	2016年 8月 17日
				JP	2016026237	A	2016年 2月 12日
				KR	20130042478	A	2013年 4月 26日
				JPWO	2011114713S	X	2013年 6月 27日
				JP	5833540	B2	2015年 12月 16日
CN	102686777	A	2012年 9月 19日	US	2012168684	A1	2012年 7月 5日
				IL	215192	A	2013年 2月 3日
				WO	2010109465	A1	2010年 9月 30日
				EP	2411560	A1	2012年 2月 1日
				JP	2012521493	A	2012年 9月 13日
				KR	20130010101	A	2013年 1月 25日
CN	101160363	A	2008年 4月 9日	WO	2006090245	A2	2006年 8月 31日
				EP	1858992	A2	2007年 11月 28日
				US	2014310743	A1	2014年 10月 16日
				KR	20070113244	A	2007年 11月 28日
				US	9338506	B2	2016年 5月 10日
				US	2009053400	A1	2009年 2月 26日
				JP	2008535940	A	2008年 9月 4日
CN	1871085	A	2006年 11月 29日	WO	2006090245	A3	2007年 3月 29日
				US	9006296	B2	2015年 4月 14日
				EP	1666175	A4	2010年 10月 27日
				TW	200519968	A	2005年 6月 16日
				CN	100519012	C	2009年 7月 29日
				WO	2005025787	A1	2005年 3月 24日
				US	2007098883	A1	2007年 5月 3日
				EP	1666175	A1	2006年 6月 7日
				JP	4284550	B2	2009年 6月 24日
				KR	20060060725	A	2006年 6月 5日
				KR	100740634	B1	2007年 7月 18日
				TW	I331345	B	2010年 10月 1日
				JPWO	2005025787S	X	2007年 11月 8日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)