



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106297949 B

(45)授权公告日 2018.05.11

(21)申请号 201510282011.8

CN 103971784 A, 2014.08.06,

(22)申请日 2015.05.27

CN 102197444 A, 2011.09.21,

(65)同一申请的已公布的文献号

JP 2003249735 A, 2003.09.05,

申请公布号 CN 106297949 A

审查员 房晓东

(43)申请公布日 2017.01.04

(73)专利权人 苏州市贝特利高分子材料股份有限公司

地址 215500 江苏省苏州市常熟经济开发区东周路12号

(72)发明人 陈也 李亮 李兵

(51)Int.Cl.

H01B 1/22(2006.01)

H01B 13/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 101593568 A, 2009.12.02,

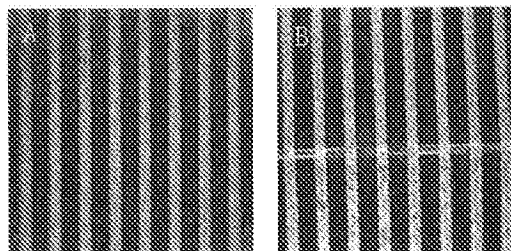
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

高电导率低温银浆

(57)摘要

本发明公开了一种高电导率低温银浆及其制备方法,依次将高韧性树脂、增稠剂、增韧剂、固化剂、有机溶剂混合搅拌均匀;再依次加入低熔点合金、助焊剂、导电银粉,高速搅拌,得到浆体;用三辊研磨机将所得浆体研磨成细度 $5\sim 10\mu\text{m}$ ,即得导电银浆。本发明制备的导电银浆具有高电导率、高机械性能等优点。引入低熔点合金后电导率性能和硬度性能均得到大幅度提升。通过加入适量的增稠剂和增韧剂,可以有效控制银线条的扩散和弯折性能。此发明制备的低温银浆,可有效降低银含量,提高电导率和机械性能,大大节省了成品,可广泛应用于薄膜开关、电容电极、触摸屏等行业中。



1. 一种高电导率低温银浆, 其特征在于, 按重量份计, 由以下组分组成:

高韧性树脂	7-15 份
有机溶剂	20-50 份
导电银粉	40-50 份
增稠剂	0.5-2 份
增韧剂	1-2 份
固化剂	0.5-2 份
低熔点合金	5-20 份
助焊剂	1-5 份

所述高韧性树脂为饱和聚酯树脂、聚丙烯酸树脂、聚氨酯中的一种或几种;

所述有机溶剂的沸点为100-250℃;

所述导电银粉粒径为0.1-20μm;

所述低熔点合金为粒径小于10μm的Sn<sub>58</sub>Bi<sub>42</sub>合金粉体;

所述增稠剂选自羟乙基纤维素、改性膨润土或气相二氧化硅中的一种或几种; 所述增韧剂为液体丁腈橡胶; 所述固化剂为解封温度低于150℃的封闭型异氰酸酯; 所述助焊剂为无卤助焊剂, 由松香树脂衍生物、有机酸活化剂和有机溶剂组成。

2. 根据权利要求1所述高电导率低温银浆, 其特征在于: 所述高韧性树脂的玻璃化转变温度为0-50℃。

3. 根据权利要求1所述高电导率低温银浆, 其特征在于: 所述有机溶剂为酯类和/或酮类溶剂。

4. 根据权利要求1所述高电导率低温银浆, 其特征在于: 所述导电银粉粒径为0.5-6微米; 导电银粉的形貌为球状、类球状、片状或者树枝状。

5. 根据权利要求1所述高电导率低温银浆, 其特征在于: 按重量份计, 所述高电导率低温银浆由以下组分组成:

高韧性树脂	8-12 份
有机溶剂	23-30 份
导电银粉	40-45 份
增稠剂	1-2 份
增韧剂	1.5-1.8 份
固化剂	0.8-1.5 份
低熔点合金	6-18 份
助焊剂	1.7-4.7 份

6. 根据权利要求1所述高电导率低温银浆,其特征在于,所述高电导率低温银浆的制备方法包括以下步骤:依次将高韧性树脂、增稠剂、增韧剂、固化剂、有机溶剂混合搅拌分散;再依次加入低熔点合金、助焊剂、导电银粉,高速搅拌,得到浆体;用三辊研磨机将所得浆体研磨成细度5~10 $\mu\text{m}$ ,即得导电银浆。

## 高电导率低温银浆

### 技术领域

[0001] 本发明涉及银浆技术领域,尤其涉及一种高电导率低温银浆,可用于薄膜开关、电容电极、触摸屏。

### 背景技术

[0002] 导电浆料作为一种功能性印料因其良好的物理性能在电子信息产品中得到广泛的应用,随着电子产品向更轻、更薄、功能性更强大和更环保的方向发展,对其性能也提出更高的要求。其中低温无卤导电银浆因其优异的导电性、导热性和实用性,广泛应用于薄膜开关、电容电极、触摸屏等方面。低温导电银浆是以导电银粉作为导电填料,与高聚物树脂、溶剂、固化剂、助剂等经搅拌、分散而制成的均匀浆料。导电银浆涂覆在基材上后,在低温环境下烘干(一般低于160℃),待溶剂释放后,树脂与固化剂逐步反应、固化,最终形成致密的导电膜层。

[0003] 在导电银浆的原材料中,树脂等均是绝缘体,固化后会包覆住银粉颗粒,使银粉与银粉之间被树脂被隔开,导致了整个膜层的导电性能大幅降低。为了满足电子行业里的高导电性能,目前,研究工作者能采取的唯一有效的办法就是提高浆料中银粉颗粒的填充量,目前市场上的低温导电银浆中,无卤银浆的银颗粒填充量(以下称银含量)一般都大于55%,有些低温银浆甚至达到了70%以上,这就迫使导电银浆在成本上大幅提升,严重阻碍了相关产业的迅猛发展。

[0004] 另外,在电子行业中,为了满足产品的高强度、高机械性能需求,低温导电银浆固化后的导电膜层一般有机机械性的要求(膜层硬度、膜层与基材附着力等)。导电银粉为金属粉体,硬度相对较高,但树脂等高聚物的硬度则一般较差。而当以提高银粉填充量方式来满足高硬度需求时,相对少量的树脂不能充分、有效包覆银粉,导致表层银粉吸附不牢而出现脱落现象。

[0005] 低熔点合金,是在铅及其化合物受禁止后,逐渐引入科学工作者视线的无铅合金化合物,共晶点较低,通过水溶液法制备低熔点合金粉体可有效控制其粒径大小和粒度分布,这就使将低熔点合金粉体引入至导电油墨 体系中成为可能;但现有技术发现因为引入低熔点合金,体系固化后可能带来扩散较大以及脆性大等不利因素,限制了低熔点合金的应用,目前很少研究人员将低熔点合金引入至低温导电银浆体系中。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种高电导率低温银浆,其结合无机材料与高分子材料复合材料技术,设计独特,组成合理,制备方便,具有优异的导电性能,并且与基材相容性好,附着力好,对环境污染小;并且能用于低温固化工艺,流程简单,生产效率高,避免了人工操作带来的损坏,产品报废少,利于降低成本。

[0007] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:一种高电导率低温银浆,按重量份计,由以下组分组成:

	高韧性树脂	7-15 份
	有机溶剂	20-50 份
	导电银粉	40-50 份
[0008]	增稠剂	0.5-2 份
	增韧剂	1-2 份
	固化剂	0.5-2 份
	低熔点合金	5-20 份
	助焊剂	1-5 份

[0009] 所述高韧性树脂为饱和聚酯树脂、聚丙烯酸树脂、聚氨酯中的一种或几种；

[0010] 所述有机溶剂的沸点为100~250℃；

[0011] 所述导电银粉粒径为0.1~20μm。

[0012] 本发明的高韧性树脂为韧性高聚物树脂，本领域认为伸长率>200%的树脂可称为高韧性树脂；选自饱和聚酯树脂、聚丙烯酸树脂或聚氨酯中的一种或几种，其玻璃化温度为0~50℃，优选为10~40℃；并含具有反应活性冠能团的有优异柔韧性的聚合树脂，所述反应官能团选自羟基、羧基、环氧基或异氰酸酯基，优选为羟基。

[0013] 上述技术方案中，所选有机溶剂沸点为100~250℃，优选为180~210℃；挥发率小于0.1，优选为小于0.03，优选为酯类和酮类溶剂。本发明中，有机溶剂可以调节体系粘度，调节银浆施工性，使各组分分散均匀，提高体系的协同性，从而得到综合性能优良的高导电低温银浆。

[0014] 上述技术方案中，所述的导电银粉为球状、类球状、片状、树枝状等，优选片状；所述导电银粉粒径为0.1~20μm，优选为0.5~6μm。

[0015] 上述技术方案中，所述的增稠剂选自羟乙基纤维素、改性膨润土或气相二氧化硅中的一种或几种。增稠剂混于树脂体系中，可调节体系的粘度，提供优异的涂覆性能，利于银浆的加工性提高；同时与树脂浸润性好，其表面偶极效应可与树脂产生界面作用，提高树脂的固化后性能，增加体系的耐磨性。

[0016] 上述技术方案中，所述增韧剂选自一种液体丁晴橡胶。

[0017] 上述技术方案中，所述固化剂选自解封温度低于150℃的封闭型异氰酸酯。

[0018] 上述技术方案中，所述的低熔点合金选用不同粒径的Sn<sub>58</sub>Bi<sub>42</sub>合金粉体，优选粒径为小于10μm粉体。

[0019] 上述技术方案中，所述的助焊剂选自一种免洗无卤助焊剂，由松香树脂衍生物、有机酸活化剂和有机溶剂等组成。

[0020] 本发明引入了熔点为138℃的Sn<sub>58</sub>Bi<sub>42</sub>粉体，引入助焊剂使其在加热环境下熔化而形成冶金连接，降低体系的银含量，降低成本，同时不受树脂阻隔，保证导电性。克服了现有技术中树脂对导电颗粒包裹带来的导电性下降的技术难题。

[0021] 但是由于在有氧条件下，Sn<sub>58</sub>Bi<sub>42</sub>粉体的表层容易被氧化而包覆一层氧化物，这些氧化物的熔点明显高于Sn<sub>58</sub>Bi<sub>42</sub>粉体的熔点，在粉体达到熔点融化成液体后，这些氧化物仍以“球壳”形式包围住液态的Sn<sub>58</sub>Bi<sub>42</sub>，而不能均匀分散在银粉和树脂周围；本发明通过引入

无卤的助焊剂加强粉体熔融后分散,有效形成冶金连接,提高电导率、提高机械性能。

[0022] 另外由于 $\text{Sn}_{58}\text{Bi}_{42}$ 融化后成液态,流动性强,印刷成线条后扩散会较严重,且当冷却固化后,脆性大,会影响其耐弯折性能;本发明引入增稠剂和增韧剂等助剂改善银浆流动状态及固化后表层的柔顺性,提高银线条的扩散、耐弯折等性能。

[0023] 银浆的导电性来源于导电金属以及导电金属与树脂体系的协同性。本发明所选用带有反应基团的高韧性高聚物树脂,在提高银浆导电性的同时,保障涂层具有良好的附着力和耐磨耗性能。其中导电银粉用量低,远低于现有低温导电银浆中银粉用量,有效降低了体系的成本,强力促进相关产业的发展。本发明将低熔点合金引入银浆体系,在降低银浆成本的同时,保障了银浆体系应有的高导电性能,通过与助焊剂等助剂的协同配合,解决了现有技术中低熔点合金带来的机械性更差的缺陷,使得低熔点合金能够真正应用于低温导电银浆体系,取得了意想不到的技术效果。

[0024] 上述技术方案中,银粉含量低,能够被树脂有效浸润,保证了有机无机物的相容性,也提升了银浆涂层与基材的附着力;同时由于低熔点导电合金形成冶金连接,使得银浆体系中,金属之间串联密度高,保证了整个膜层的导电性。所以本发明银粉含量低,大大降低成本的同时,保证了体系的导电性,克服了现有技术中只有大幅增加银粉才能提高导电性的技术偏见。

[0025] 优选的,按重量份计,所述高电导率低温银浆由以下组分组成:

高韧性树脂	8-12 份
有机溶剂	23-30 份
导电银粉	40-45 份
增稠剂	1-2 份
[0026] 增韧剂	1.5-1.8 份
固化剂	0.8-1.5 份
低熔点合金	3-18 份
助焊剂	1.7-4.7 份。

[0027] 本发明还公开了上述高电导率低温银浆的制备方法,包括以下步骤:

[0028] 依次将高韧性树脂、增稠剂、增韧剂、固化剂、有机溶剂混合搅拌分散;再依次加入低熔点合金、助焊剂、导电银粉,高速搅拌,得到浆体;用三辊研磨机将所得浆体研磨成细度 $5\sim 10\mu\text{m}$ ,即得导电银浆。

[0029] 上述技术方案中,高速搅拌转速为1000-1200转/min,时间为10-15min。

[0030] 低温导电银浆除了高导电性要求之外,其对基材的粘接力、力学性能也是关键性能,现有技术没有很好地符合该要求的方法,只有在生产时不断的修改调整配方,满足某一性能而降低其他性能;但是如此导致一次生产量小,生产批次多,造成产品品质不均匀性多,多批次的生产容易产生配方混淆,出货环节也易有差错;最终结果为生产耗时耗力、产品品质差异大,成品率低。本发明除了设计出新的导电银浆体系,创造性的通过各组分的协调效应,解决了现有技术中无法同时满足高导电、高粘接、优异力学性能以及低成本需要的难题。首次公开了综合性能优异的高导电低温银浆,可以批量生产,省时省力,降低成本,而

且不会出错,一锅产品性能均衡。

[0031] 树脂是涂料性能的主要体现者,其不仅发挥自身的粘接、耐热冲击、耐候等基本性能,更主要的是协调涂料中所有组分的相容性,使各组分之间发挥界面效应,达到协同作用,避免某一组份不相容带来整体性能下降的缺陷。本发明的树脂体系组成合理,高韧性树脂作为主体树脂使用,固化反应快与固化剂的交联密度高,有利于提高银浆的固化性能,具有优良的耐磨性和耐溶剂性,对基材具有优良的附着力性能,能解决高导电银浆对素材附着力差的问题,同时也具有良好的快干性,来提高膜的干燥速度,与固化剂等相结合使用,赋予导电银浆对素材附着力好、耐磨、力学性能优的效果。

[0032] 导电银浆在施工和成膜过程中会发生一些物理、化学变化,这些变化及银浆本身的性质,将显著影响银浆的施工和应用性能。银浆施工后,会出现新的界面,如果银浆与底材之间的液/固界面的界面张力高于底材的临界表面张力,银浆就无法在底材上铺展,自然就会产生鱼眼、缩孔等缺陷;银浆固化时溶剂的挥发会导致在膜表面与内部之间产生温度、密度和表面张力差,这些差异进而导致产生膜内部的湍流运动,形成所谓旋涡,旋涡会导致产生桔皮;在含不止一种组分的体系,如果各组分的运动性存在一定差异,旋涡还很可能导致浮色和发花,垂直面施工会导致丝纹;在固化体系中,不只存在树脂,就可能在固化过程产生不溶性的胶粒,导致表面张力梯度形成。当颗粒加入银浆体系后,会加剧银浆体系上述流动和固化缺陷,不仅影响外观,同时也有损防护功能,如形成缩孔造成银浆层厚度不够、形成针孔会导致银浆层的不连续性,这些都会降低银浆与基材的粘接,会大大降低整个体系的粘接性、导电性。

[0033] 本发明创造性的设计了新的高导电银浆体系,树脂与添加剂,特别是金属之间相容性好,避免了银浆在流动与固化时产生外观、界面缺陷,有效提高了银浆与底材的粘接力;银浆体系稳定性好,不易变质,贮存后粘度变化小,对性能无影响;固化时反应性好,对于基材的施工性能好;固化后的耐溶剂侵蚀,并具有好的力学性能;固化后的银浆层具有优异的导电性(方阻低至6.8毫欧)、硬度、耐弯折,附着力高(3M600胶带,≥5B),扩散性。解决了现有银浆存在的导电性低、耐折差、附着力弱的难题。

[0034] 另外,现有技术为了改善银浆与基材的界面效应,尽量减少上述缺陷,会在印刷银浆前对基材预处理;本发明无需对基材预处理,直接将新设计的银浆施工于基材,固化后的膜层与基材粘接好,无界面缺陷,保证了产品外观美的同时,有效提高了力学性能。

[0035] 由于上述技术方案运用,本发明与现有技术相比具有下列优点:

[0036] 1. 本发明首次公开的高电导率低温银浆,设计独特,组成合理,制备方便,具有优异的导电性能,并且与基材附着力好,在提高涂料导电、机械性能的同时,保证了涂料的粘接性、易加工性、硬度、扩散性,同时对环境污染小。

[0037] 2. 本发明公开的高电导率低温银浆仅需低量银粉填料的量,依然取得了优异的导电性能,克服了现有需要大量银粉填料的量依然不能提高导电性的缺陷,避免了现有产品存在的粘接力差、耐折弱的膜层缺陷;并且银浆膜层薄,即可具有优异的导电性,方阻低至6.8毫欧,远超过现有导电银浆,取得了意想不到的技术效果。

[0038] 3. 本发明提供的高电导率低温银浆各组分相容性好,有机物对无机材料、微粉填料浸润性佳,无集聚现象,避免了某一组份不协同带来的膜整体性能下降的缺陷;同时在固体填料的界面效应作用下,树脂体系固化效果好,获得了一定的增韧、增强,力学性能提高,

从而得到了附着力、耐折、硬度、导电等综合性能优异的高导电低温银浆。

[0039] 4. 本发明创造性的通过加入低熔点合金,通过引入低熔点 $\text{Sn}_{58}\text{Bi}_{42}$ 合金粉体至低温导电银浆体系中后,通过加热后合金粉体达到熔点,在无卤助焊剂的作用下融化,与银粉颗粒间形成冶金连接,大大的增强了体系的电导率;并通过其与其他组分的协同作用,解决了现有技术中无法将低熔点合金应用于低温导电银浆的难题;产品可以批量生产,省时省力,降低成本,而且不会出错,一锅产品性能均衡。

[0040] 5. 本发明创造性的引入增稠剂,使熔融的合金在其作用有效吸附在银粉颗粒和增稠粉体的周围,保证了印刷线条的完整性,有效的控制了银浆的扩散;通过引入增韧剂,使固化后引入了柔性链段,使银浆表层柔韧性增强,有效的保证了银浆的耐弯折性能;通过引入低熔点合金形成的冶金连接,使固化后的导电膜层机械性能显著提高,拥有高硬度、高附着力、高弯折性能。

[0041] 6. 本发明提供的高电导率低温银浆使用和储存方便,而且在满足高导电要求的前提下,只需一次印刷,厚度薄,用量少,对环境的污染更小,对人体的伤害更低;并且由于添加剂用量低,在树脂体系中浸润性好,有利于产品外观的提升,更适于工业化生产。

## 附图说明

[0042] 图1为实施例一产品固化后的附着力测试前后图;

[0043] 图2为实施例三线宽0.3mm银线条固化后弯折测试前后图。

## 具体实施方式

[0044] 下面结合附图及实施例对本发明作进一步描述:

[0045] 高电导率低温银浆的制备

[0046] 按表1的配方,依次将高韧性树脂、增稠剂、增韧剂、固化剂、有机溶剂混合搅拌分散;再依次加入低熔点合金、助焊剂、导电银粉,1200转/min搅拌15min,得到浆体;用三辊研磨机将所得浆体研磨成细度 $5\sim 10\mu\text{m}$ ,即得导电银浆。

[0047] 用丝网印刷方式在PET上均匀印刷导电银浆,将PET膜材在 $150^{\circ}\text{C}$ 的鼓风烘箱内烘烤50min后取出、冷却,测量线条厚度(膜厚为 $4\sim 6$ 微米)、线条电阻、硬度、附着、弯折等性能结果。根据膜厚、线条电阻,线条宽度、线条长度,用方阻计算公式计算得出导电银浆烘烤后的方阻。相应的性能测试结果见表2。由表2的数据可知:本发明制备的导电银浆具有高电导率、高机械性能等优点。通过对比实例结果可知,引入低熔点合金后电导率性能和硬度性能均得到大幅度提升。通过加入适量的增稠剂和增韧剂,可以有效控制银线条的扩散和弯折性能。此发明制备的低温银浆,可有效降低银含量,提高电导率和机械性能,大大节省了成品,可广泛应用于薄膜开关、电容电极、触摸屏等行业中。

[0048] 附图1为实施例一涂料固化后的附着力测试前(A)后(B)图,可以看出,本发明涂料固化后附着力大,达到5B。

[0049] 附图2为实施例三线宽0.3mm银浆固化后耐弯折测试前(A)后(B)图,可以看出,本发明涂料固化后耐弯折性能极佳。

[0050] 表1导电银浆组成



[0051]

组分	类别	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	对比 例 1	对比 例 2
韧性高聚物 树脂	饱和聚酯	10	0	12	0	0	12
	聚氨酯	0	8	0	0	8	0
	聚丙烯酸树脂	0	0	0	13	0	0
有机溶剂	二乙二醇丁醚 醋酸酯	0	8	0	28	18	0
	戊二酸二己酯	20	15	18	0	29	19
	己二酸二乙酯	12	0	8	0	0	8.7
	异佛尔酮	0	2	0	0	2.7	0
增稠剂	羟乙基纤维素	1.5	0	0	0.5	0	0
	改性膨润土	0	0	1	0	0	1
	气相二氧化硅	0	2	0	1	0	0
液体丁晴橡胶		1.0	1.5	1.8	1.2	1.5	1.8
银粉	片状(5~8 $\mu\text{m}$ )	45	35	40	35	35	40
	球状 (0.5~3 $\mu\text{m}$ )	0	5	10	7	5	10
封闭异氰酸酯(120℃解封)		0.5	0.8	1.5	1.3	0.8	1.5
Sn58Bi42 粉体(4~6 $\mu\text{m}$ )		8	18	6	10	0	6
免洗助焊剂		2	4.7	1.7	3	0	0

[0052] 表2导电银浆固化后的性能

[0053]

测试项目	测试结果						测试标准
	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	对比 例 1	对比 例 2	
方阻/mΩ	9.5	7.2	6.8	10.0	18.4	15.5	阻抗：数字万用表 UT58B
硬度	5H	5H	5H	5H	H	2H	中华铅笔硬度测试标准
附着	5B	5B	5B	5B	5B	5B	3M 600 胶带粘贴后无气泡，60 秒后垂直拉起
弯折	7 次	15 次	9 次	8 次	14 次	10 次	每次 3kg 砝码正反各压 1 分钟， $\Delta R < 300\%$ 所能承受的最大次数
扩散	8.0%	8.8%	7.2%	5.5%	8.5%	8.3%	以 0.3mm 线宽的线条计算扩散百分比

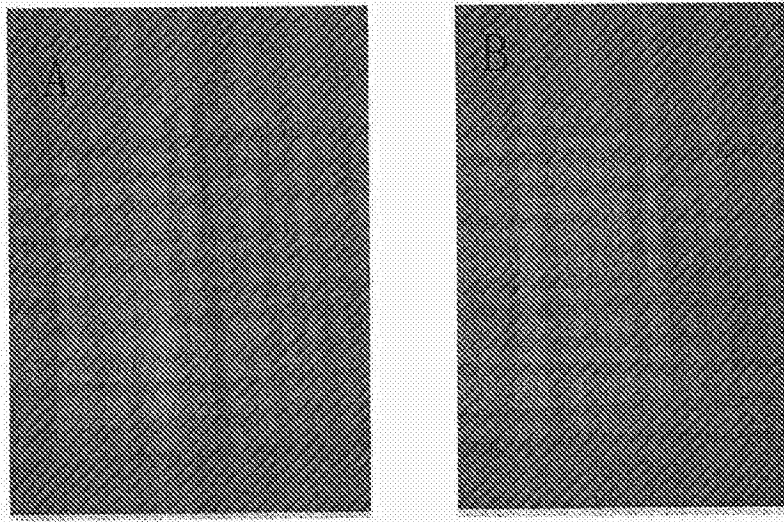


图1

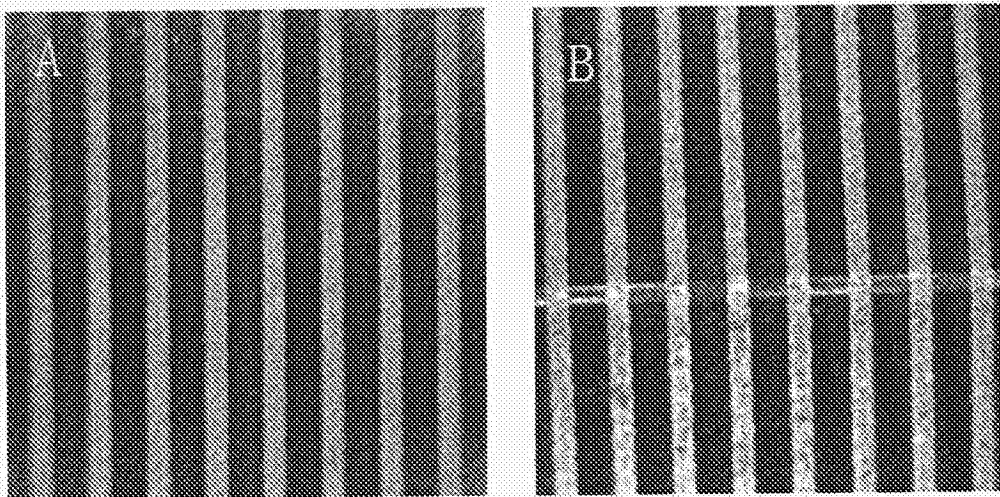


图2