



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106376174 A

(43)申请公布日 2017.02.01

(21)申请号 201610877712.0

(22)申请日 2009.01.09

(30)优先权数据

61/026,273 2008.02.05 US

(62)分案原申请数据

200980109737.4 2009.01.09

(71)申请人 普林斯顿大学理事会

地址 美国新泽西州

申请人 沃尔贝克材料有限公司

(72)发明人 约翰·M·克雷恩

约翰·S·莱托

伊尔汉·A·阿克萨伊

西贝尔·科尔库特

凯瑟琳·S·基杨 陈传华

罗伯特·K·普鲁德霍姆

(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 钟晶 陈彦

(51)Int.Cl.

H05K 1/09(2006.01)

H05K 3/10(2006.01)

C09D 11/52(2014.01)

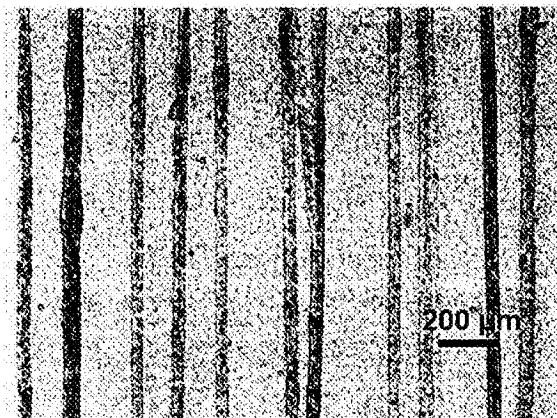
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

电子器件和形成电子器件的方法

(57)摘要

本发明提供一种电子器件和形成电子器件的方法。所述电子器件包括含有至少一个表面的基板、以及印刷到所述表面的至少一部分上的一层或多层导电性油墨,其中,所述导电性油墨包含官能化的石墨烯片和至少一种粘合剂,所述官能化的石墨烯片由充分剥离的石墨单片组成,并且所述官能化的石墨烯片具有至少100:1的碳氧摩尔比。



1. 一种电子器件,包括:
含有至少一个表面的基板;
印刷到所述表面的至少一部分上的一层或多层导电性油墨,
其中,所述导电性油墨包含官能化的石墨烯片和至少一种粘合剂,
其中,所述官能化的石墨烯片由充分剥离的石墨单片组成,并且
其中,所述官能化的石墨烯片具有至少100:1的碳氧摩尔比。
2. 根据权利要求1所述的器件,其中,所述基板包括纸、纸板、聚烯烃,聚酰亚胺。
3. 根据权利要求1所述的器件,其中,所述导电性油墨还包括至少一种分散剂。
4. 根据权利要求1所述的器件,其中,所述粘合剂是聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和环氧乙烷/环氧丙烷共聚物中的一种或多种。
5. 根据权利要求1所述的器件,其中,所述导电性油墨还包括至少一种金属组分。
6. 根据权利要求1所述的器件,其中,所述金属包括银和/或铜。
7. 根据权利要求1所述的器件,其中,所述导电性油墨还包括至少一种导电性聚合物。
8. 根据权利要求1所述的器件,其中,所述导电性油墨还包括除所述官能化石墨烯片之外的至少一种含碳材料。
9. 根据权利要求1所述的器件,还包括选自由处理器、存储芯片、电池、电阻器、二极管、电容器和晶体管组成的组中的一种或多种元件。
10. 根据权利要求1所述的器件,其中,所述设备为选自由以下所组成的组的设备:集成电路,印刷电路板,发光二极管显示器,射频识别设备和射频设备天线。
11. 一种用于形成电子器件的方法,包括:
将导电性油墨印刷到基板的表面的至少一部分上,
其中,所述导电性油墨包含官能化的石墨烯片和至少一种粘合剂,
其中,所述官能化的石墨烯片由充分剥离的石墨单片组成,并且
其中,所述官能化的石墨烯片具有至少20:1的碳氧摩尔比。
12. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述基板选自纸、纸板、聚烯烃和聚酰亚胺中的一种或多种。
13. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述导电性油墨印刷成宽度为43 μ m。
14. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述导电性油墨还包含分散剂。
15. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述粘合剂是聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和环氧乙烷/环氧丙烷共聚物中的一种或多种。
16. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述导电性油墨还包括银、铜和金属材料中的至少一种。
17. 根据权利要求16所述的方法,其中,所述导电性油墨印刷成宽度为300nm。
18. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述导电性油墨以0.5mL/hr的流速进行印刷。

电子器件和形成电子器件的方法

[0001] 本申请是原申请的申请日为2009年1月9日、申请号为200980109737.4、发明名称为《印刷电子设备》的中国专利申请的分案申请。

[0002] 该发明是使用国家自然科学基金会 (National Science Foundation) 授予的批准号为 CMS-0609049 和美国国家航空航天局 (NASA) 授予的批准号为 NCC1-02037 的政府资助完成的。政府在本发明中享有确定的权益。

技术领域

[0003] 本发明涉及印刷电子器件及它们的制造方法。

背景技术

[0004] 印刷电子设备 (printed electronics) 在大量的应用中日益发现其用途, 包括便携电子设备、标牌 (signage)、照明设备、产品识别设备、软包装电子器件 (packaging flexible electronics devices) (例如可以被辊轧或弯曲的电子器件)、光伏器件 (photovoltaic device)、医疗和诊断设备、天线 (包括射频识别 (RFID) 天线)、显示器 (displays)、传感器、薄膜电池、电极以及其它大量的用途。相比于由其它方法 (包括减数法 (subtractive method)) 制造的电子设备, 印刷电子设备具有多种优点。印刷可以比标准的减数法 (包括蚀刻) 更快, 并且产生更少的废物, 以及包括相比在这些方法中使用更少的危险化学物质。所得到的电子设备可以更容易地用于柔性器件, 例如被设计为在使用过程中被辊轧、扭曲、弯曲或经受其它变形的显示器。

[0005] 通常采用导电性的金属基油墨, 通过在基板上印刷电子电路或其它元件或器件来制造印刷电子设备。所述的油墨通常包括银颗粒、偶尔地铜颗粒、其它金属颗粒和/或传导性聚合物。但是, 单独的传导性聚合物一般导电性不足。而且, 所得到的印刷金属电路通常导电性不足以在大多数应用中有效, 所述的应用包括在器件中的应用, 在使用过程中所述的电路在所述的器件中由于弯曲和/或伸展而被经常地施加压力。因而, 为了获得希望的导电率水平, 必须经常在升高的温度下对所述的印刷基板加热以烧结所述的传导性金属颗粒。烧结过程中使用的温度常常限制了可以被选择用于所述电子设备制备的基板。例如, 在很多应用中, 虽然希望使用价廉的材料例如纸、聚烯烃 (例如聚丙烯) 等作为用于印刷电子设备的基板, 但所述的烧结温度通常要求太高以至于不能使用纸。

[0006] 而且, 银是昂贵的, 以及其它非贵金属暴露于环境时可能形成氧化物, 这使得所述的材料对于所述的应用传导性不足。此外, 使用金属基的油墨会增加所得到的器件的重量, 并且前面所提到的烧结过程会给制造过程增加一个以上额外的步骤、时间以及复杂性。因而, 希望获得使用油墨的印刷电子器件, 所述的油墨不含有昂贵的贵金属、重量较轻, 不需要烧结来使导电性充足, 因而其可以在包括纸和聚烯烃 (例如聚乙烯) 的更广泛种类的基板材料上使用。

[0007] US 7097788 公开了一种提高包括油墨中的定向颗粒的油墨的导电性的方法。US 7163734 公开了一种单元和用于使有机聚合物导电层形成图案的方法, 所述的导电层适合

作为电子或半导体器件中的电子电路单元。US2006/0124922公开了一种用于形成用于有机半导体晶体管电极 (electrode) 的导电性油墨。WO 2004/006635公开了一种使用导电性油墨进行印刷的方法。WO 2006/108165公开了一种传导性油墨,其含有微细的金属颗粒、聚合物基、溶剂和装有传导性填料的纳米管 (nanotube)。WO 2006/137666公开了一种具有天线辐射器 (antenna radiator) 的天线,通过在基板上印刷导电性油墨形成所述的天线辐射器。WO 2007/053621公开了一种电流体力学印刷和制造的方法。

发明内容

[0008] 本文公开和权利要求所要求的是一种印刷电子器件,其包括含有至少一个表面的基板,其中,已将导电油墨层施用到部分表面,并且其中,所述的油墨包括官能化的石墨烯片 (graphene sheet) 和至少一种粘合剂。本文进一步公开和权利要求所要求的是用于形成所述印刷电子器件的方法。

附图说明

[0009] 图1是导电性线路的光学显微镜图像,所述的线路由包括被埋入聚环氧乙烷的官能化的石墨烯片的油墨进行印刷。

具体实施方式

[0010] 作为本文所使用的术语,“导电性油墨”包含悬浮和/或溶解在液体中以及糊状的导电性材料,和含有很少或不含液体的实质上为固体形式的材料。导电性油墨可以是自由流动的、粘性的、固体的、粉末的等等。术语“油墨”用于指如下形式的油墨,其适合应用于基板,以及在任何后应用处理 (例如蒸发、交联、固化等) 之前和之后应用于基板之后的材料。

[0011] 本发明的印刷电子器件 (electronic device) (本文也称作“印刷电子设备 (printed electronics)”) 可以是完整的器件、器件的零件或子元件、电子元件等的形式。它们包括基板,在所述基板的至少一个表面上已施用导电性油墨层,所述的油墨包含高比表面积的官能化的石墨烯片和至少一种粘合剂。

[0012] 通过将所述的油墨以包含被设计为实现需要的电子器件的导电性通路的图案,施用到基板上来制备所述的印刷电子设备。所述的通路可以是固体、主要为固体、以液体或凝胶形式等。所述的油墨还任选地可以包括除粘合剂之外的载体。当所述的油墨被施用到基板上时,可以将全部或部分的载体移除以形成导电性通路。将所述的油墨施用到所述的基板后,可以将所述的粘合剂固化或交联。

[0013] 由将所述的油墨施用到所述的基板上而形成的印刷电子器件任选地可以进行烧结或另外的固化,这可以导致传导性颗粒之间直接粘结的形成,并因而增加了传导途径的数量。在本发明的一个实施方式中,由所述的油墨形成的器件的全部或部分不进行烧结和/或另外的固化。

[0014] 可以采用任何适宜的方法将所述的油墨施用到所述的基板以制备所述的印刷电子器件,所述的方法包括但不限于借助于笔 (pen) 或其它类似的装置通过注射、喷涂、电喷雾沉积 (electrospray deposition)、喷墨印刷、旋涂、热传递 (包括激光转印) 法、丝网印刷 (screen printing)、转轮丝网印刷 (rotary screen printing)、凹版印刷、毛细印刷

(capillary printing)、平板印刷(offset printing)、电流体力学(electrohydrodynamic EHD)印刷(WO 2007/053621描述了其中的一个方法,将其引入本文作为参考)、柔性版印刷(flexographic printing)、移印(pad printing)、冲压、静电印刷、微接触印刷(microcontact printing)、蘸笔纳米光刻(dip pen nanolithography)、激光印刷等。

[0015] 基板可以是任何适宜的材料,其包括例如聚合物(包括热塑性和热固性聚合物);纸浆产品,例如纸和纸板(包括涂覆和未涂覆的材料);合成纸;织物(fabric)(包括布)和纺织品(textile);金属;木头;玻璃和其它矿产品;硅和其它半导体;陶瓷;由多种材料制成的薄片制品(laminate);等。

[0016] 聚合物的示例包括:聚烯烃(例如聚乙烯、聚丙烯等);聚酰亚胺;聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、液晶聚酯等);聚酰胺(包括聚对苯二甲酰胺);芳香族聚酰胺(例如凯夫拉尔(Kevlar®)和诺梅克斯(Nomex®));氟化聚合物(例如氟化乙烯丙烯(FEP)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚氟乙烯、聚偏氟乙烯等);聚醚酰亚胺;聚氯乙烯;聚偏氯乙烯;聚氨酯(polyurethane);纤维素聚合物;苯乙烯/丙烯腈聚合物(SAN);丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(ABS);聚碳酸酯;聚丙烯酸酯;热固性环氧化合物和聚氨酯;以及弹性体(包括热塑性材料和热固性材料,并包括橡胶(例如天然橡胶)和硅酮)。

[0017] 高比表面积的官能化的石墨烯片在本文中称为“FGS”,其是具有约300至约2630m²/g的比表面积的石墨片。在本发明的一些实施方式中,所述的FGS主要、基本全部或全部包含充分剥离的石墨单片(通常称为“石墨烯”),而在其它实施方式中,它们包含部分剥离的石墨片,其中两个以上的石墨片未被彼此剥离。所述的FGS可以包括充分剥离和部分剥离的石墨片的混合物。

[0018] 获得石墨烯片的一个方法是由石墨和/或氧化石墨(还称作石墨酸或氧化石墨烯)获得。可以采用氧化剂和插层剂(intercalating agent)对石墨进行处理,并对其进行剥离。还可以采用插层剂对石墨进行处理,并进行电化学氧化和剥离。可以通过对石墨和/或氧化石墨在液体中的悬浮液进行超声剥离来形成石墨烯片。随后可以将剥离的氧化石墨分散液或悬浮液还原成石墨烯片。还可以通过机械处理(例如研磨(grinding)或碾磨(milling))以剥离石墨或氧化石墨(其随后被还原为石墨烯片)来形成石墨烯片。

[0019] 可以通过使用氢气或其它还原剂的化学还原将氧化石墨还原至石墨烯。有用的化学还原剂的示例包括但不限于胍类(例如胍、N,N-二甲基胍等)、硼氢化钠、氢醌等。例如,可以采用任何适宜的方法(例如超声和/或机械研磨或碾磨)制备剥离氧化石墨在载体(例如水、有机溶剂或溶剂的混合物)中的分散液,其被还原至石墨烯片。

[0020] 在如US 2007/0092432(其公开的内容被引入本文作为参考)描述的优选的方法中,石墨被氧化为氧化石墨,其随后被热剥离以形成热剥离氧化石墨形式的高比表面积FGS。这样形成的热剥离氧化石墨在其X射线或电子衍射图像中可能显示很少或没有与石墨或氧化石墨一致的特征(signature)。

[0021] 氧化石墨可以本领域所知的任何方法进行制造,例如通过包括使用一种以上的化学氧化剂和任选地插层剂(intercalating agent)(例如硫酸)对石墨进行氧化的方法。氧化剂的示例包括硝酸、硝酸钠和钾、高氯酸盐、过氧化氢、高锰酸钠和钾、五氧化二磷、重亚硫酸盐(bisulfite)等。优选的氧化剂包括KClO₄;HNO₃和KClO₃;KMnO₄和/或NaMnO₄;KMnO₄和NaNO₃;K₂S₂O₈和P₂O₅和KMnO₄;KMnO₄和HNO₃;和HNO₃。优选的插层剂包括硫酸。还可采用插层剂

(intercalation)对石墨进行处理并进行电化学氧化。

[0022] 剥离(包括氧化石墨的剥离)优选在至少220℃的温度下进行,或更优选在从220至3000℃的温度下进行。

[0023] 本发明使用的FGS优选具有约300至约2630m²/g的比表面积,或更优选为约350至约2400m²/g,或进一步优选为约400至约2400m²/g,更进一步优选为约500至约2400m²/g。在另一个优选的实施方式中,所述比表面积为约300至约1100m²/g。单石墨片具有2630m²/g的最大计算比表面积。所述比表面积包括所有值和它们之间的次值,特别包括400、500、600、700、800、900、100、110、1200、1300、1400、1500、1600、1700、1800、1900、2000、2100、2200、2300、2400和2500m²/g。

[0024] 可以采用氮吸附/BET法或优选地亚甲基蓝(MB)染色法测定比表面积。

[0025] 所述染色法进行如下:将已知量的FGS加入到烧瓶中。然后将以每克FGS至少1.5g的MB加入到烧瓶中。向烧瓶中加入乙醇,并且所述的混合物超声破碎约15分钟。然后蒸发乙醇,并且向烧瓶中加入已知量的水以再次溶解游离的MB。优选通过对样品进行离心,使未溶解的物质沉降。采用紫外-可见分光光度计通过测定相对于标准浓度在 $\lambda_{\max}=298\text{nm}$ 处的吸收测定溶液中MB的浓度。

[0026] 开始加入的MB的量与由紫外-可见分光光度计测定的溶液中存在的量之间的差异被认定为是被吸收到FGS表面上的MB的量。然后,使用每一mg被吸附的MB覆盖2.54m²的表面的值计算FGS的比表面积。

[0027] 所述的FGS优选具有约40至约0.1kg/m³的堆积密度(bulk density)。所述的堆积密度包括所有值和它们之间的次值,特别包括0.5、1、5、10、15、20、25、30和35kg/m³。

[0028] 所述的FGS典型地具有如元素分析所测定的至少约1:1的整体碳氧摩尔比(C:O比),或更优选为至少约3:2。碳氧比的示例包括约3:2至约85:15;约3:2至约20:1;约3:2至约30:1;约3:2至约40:1;约3:2至约60:1;约3:2至约80:1;约3:2至约100:1;约3:2至约200:1;约3:2至约500:1;约3:2至约1000:1;约3:2至大于1000:1;约10:1至约30:1;约80:1至约100:1;约20:1至约100:1;约20:1至约500:1;约20:1至约1000:1。在本发明的一些实施方式中,碳氧比至少约为10:1,或至少约为20:1,或至少约为35:1,或至少约为50:1,或至少约为75:1,或至少约为100:1,或至少约为200:1,或至少约为300:1,或至少约为400:1,或至少为500:1,或至少约为750:1,或至少约为1000:1。

[0029] 所述的碳氧比还包括这些范围之间的所有值和次值。

[0030] 本发明所使用的油墨还任选地可以包含除了所述官能化石墨烯片之外的附加的导电性组分,例如金属(包括金属合金)、传导性金属氧化物、聚合物、除了高比表面积官能化的石墨烯片之外的含碳材料和金属镀层的材料。这些组分可以是多种形式,包括颗粒、粉末、薄片、箔、针状等。

[0031] 金属的示例包括但不限于银、铜、铝、铂、钯、镍、铬、金、青铜等。金属氧化物的示例包括氧化铋锡、氧化铟锡和例如由金属氧化物涂覆的填料的材料。金属和金属氧化物涂覆的材料包括但不限于金属涂覆的碳和石墨纤维、金属镀层的玻璃纤维、金属镀层的玻璃珠、金属镀层的陶制材料(例如珠)等。这些材料可以采用包括镍的多种金属进行涂覆。

[0032] 导电性聚合物的示例包括但不限于聚乙炔、聚乙烯二氧噻吩、聚苯胺、聚吡咯等。

[0033] 除了高比表面积官能化的石墨烯片之外的含碳材料的示例包括但不限于碳黑、石

墨、碳纳米管(carbon nanotube)、气相生长的碳纳米纤维、碳纤维、金属镀层的碳纤维。

[0034] 优选的粘合剂为聚合物粘合剂。聚合物粘合剂可以是热塑性材料或热固性材料，并可以是弹性体。粘合剂还可以含有将所述的油墨施用到所述的基板之前、过程中或之后可以聚合的单体。将所述油墨施用到所述基板后，聚合物粘合剂可以进行交联或其它固化。优选的聚合物粘合剂的示例包括：聚醚(例如聚环氧乙烷(还称为聚乙二醇)、聚环氧丙烷(还称为聚丙二醇)、环氧乙烷/环氧丙烷共聚物、纤维素树脂(例如乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、醋酸纤维素、醋酸丙酸纤维素和醋酸丁酸纤维素)和聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇及其衍生物、乙烯/醋酸乙烯酯聚合物、丙烯酸聚合物和共聚物、苯乙烯/丙烯酸共聚物、苯乙烯/马来酸酐共聚物、异丁烯/马来酸酐共聚物、醋酸乙烯酯/乙烯共聚物、乙烯/丙烯酸共聚物、聚烯烃、聚苯乙烯、烯烃和苯乙烯共聚物、环氧树脂、丙烯酸胶乳聚合物(acrylic latex polymer)、聚酯丙烯酸酯低聚物和聚合物、聚酯二醇二丙烯酸酯聚合物、紫外可固化树脂和聚酰胺(包括具有在约120至255℃之间的熔点的聚酰胺聚合物和共聚物(即具有至少两个不同重复单元的聚酰胺)(例如由汉高(Henkel)以商品名Macromelt和由科宁(Cognis)以商品名Versamid销售的聚酰胺))。

[0035] 所述的油墨任选地可以含有一种以上的载体，一些或全部组分溶解、悬浮或另外地分散于或包含在所述的载体中。适合的载体的示例包括但不限于水、蒸馏或合成的异链烷烃(isoparaffinic hydrocarbon)(例如埃索帕(Isopar®)和诺帕(Norpar®)(均由埃克森(Exxon)生产)和Dowanol®(由陶氏(Dow)生产)、柑橘类萜烯(citrus terpene)和含有柑橘类萜烯的混合物(例如Purogen、Electron和Positron(均由普洛根(Purogen)生产))、柠檬烯、脂肪族石油蒸馏物、醇(例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、双丙酮醇、丁基乙二醇等)、酮(例如丙酮、甲基乙基酮、环己酮、异丁酮、2,6,8-三甲基-4-壬酮等)、酯(例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、卡必醇醋酸酯等)、乙二醇醚(例如丙二醇单甲醚和其它丙二醇醚、乙二醇单丁醚和其它乙二醇醚、乙二醇和丙二醇醚的醋酸酯)、N-甲基-2-吡咯烷酮，以及前述两种以上的混合物和前述一种以上和其它载体的混合物。优选的溶剂包括低或无挥发性有机化合物(VOC)溶剂、非危险性空气污染溶剂和非卤代溶剂。

[0036] 所述的油墨任选地可以包括一种以上附加的添加剂，例如分散助剂(包括表面活性剂、乳化剂和润湿助剂)、增粘剂、增稠剂(包括粘土)、消泡剂和防泡剂、杀生物剂、附加的填料、助流剂、稳定剂、交联和固化剂等。在本发明的一个实施方式中，所述的表面活性剂为至少一种环氧乙烷/环氧丙烷共聚物。

[0037] 考虑到通过紫外线、电子束或者红外线进行固化，所述的油墨任选地还可以包含一种以上的预聚物、低聚物、光引发剂和附加的添加剂。

[0038] 分散助剂的示例包括乙二醇醚(例如聚环氧乙烷)、由环氧乙烷和环氧丙烷得到的嵌段共聚物(例如由巴斯夫以商品名普朗尼克®(Pluronic®)销售的产品)、炔二醇(例如2,5,8,11-四甲基-6-十二炔-5,8-二醇乙氧化物(ethoxylate)，和其它由空气化工产品公司(Air Products)以商品名Surfynol®和Dynol®销售的产品)、羧酸的盐(包括碱金属盐和铵盐)和聚硅氧烷。

[0039] 研磨助剂的示例包括硬脂酸盐(例如Al、Ca、Mg和Zn的硬脂酸盐)和炔二醇(例如由

Air Products以商品名Surfynol®和Dynol®销售的产品)。

[0040] 增粘剂的示例包括钛的螯合物和其它钛化合物例如钛的磷酸盐配合物(包括磷酸丁基钛)、钛酸酯、二异丙氧基钛的二(乙基-3-氧丁酸)盐、异丙氧基钛的乙酰丙酮化物(isopropoxy titanium acetylacetonate),以及由庄信万丰催化剂(Johnson-Matthey Catalysts)以商品名Vertec销售的其它产品。

[0041] 增稠剂的示例包括乙二醇醚(例如聚环氧乙烷)和由环氧乙烷和环氧丙烷得到的嵌段共聚物(例如由巴斯夫以商品名Pluronic®销售的产品)。

[0042] 所述的油墨是导电性的,并且优选具有至少约 10^{-8} S/cm的导电率。在本发明的一个实施方式中,当由所述油墨制造的印刷电子器件的元件被用作半导体时,它们优选具有约 10^{-8} S/cm至约 10^3 S/cm的导电率,或更优选为约 10^{-7} S/cm至约 10^3 S/cm。在本发明的另一个实施方式中,所述的油墨优选具有至少约 10^2 S/cm的导电率,或更优选为至少约 10^3 S/cm,或进一步优选为至少约 10^4 S/cm。将所述的油墨施用到基板并经过任何后应用处理(例如干燥、固化、交联等)之后测定其导电率。

[0043] 基于所述油墨的总重量,优选FGS以至少约0.01重量%存在于油墨中。在本发明的一个实施方式中,优选FGS以至少约0.01重量%存在于油墨中,或更优选以至少约0.05重量%,或进一步优选以至少约0.1重量%,或再一步优选以至少约0.5重量%,或更一步优选以至少约1重量%,其中,所述的重量百分比是基于所述的油墨被施用到基板并经过任何后应用处理(例如干燥、固化、交联等)之后所述油墨的总重量。但是,本领域的技术人员会认识到,可以基于所需要的导电率和特定的粘合剂以及其它任选地选择的组分来选择油墨中存在的FGS的量。

[0044] 所述的油墨优选含有充足量的FGS,以使得其具有比对应的材料的导电率大的导电率,所述对应的材料问题是包含所述油墨中除FGS外的每种组分。

[0045] 所述的油墨可以采用任何适合的方法制备,其包括湿法或干法、以及批量、半连续和连续的方法。

[0046] 例如,所述油墨的组分(例如两种以上的官能化石墨烯片、粘合剂、载体和/或其它组分)可以采用适宜的混和、分散、和/或复合(compounding)技术和装置进行混合,所述的装置包括超声设备、高剪切混和器、两辊磨、三辊磨、低温研磨粉碎机(cryogenic grinding crusher)、挤出机、捏合机、双行星混合机(double planetary mixer)、三行星混合机、高压均质器、球磨机、碾磨设备(attrition equipment)、砂磨机和水平与垂直的湿式研磨磨机等。

[0047] 可以采用湿式或干式研磨工艺对得到的混合物进一步加工。所述的工艺可以是连续的或不连续的。示例包括球磨机、碾磨设备、砂磨机和水平和垂直的湿式研磨磨机。用作研磨介质的合适的材料包括金属、碳素钢、不锈钢、陶瓷、稳定化的陶瓷介质(例如钇稳定的氧化锆)、PTFE、玻璃、碳化钨等。

[0048] 混合和/或研磨步骤之后,可以向所述的油墨中加入附加的组分,其包括但不限于增稠剂、粘度调节剂等。所述的油墨还可以通过加入更多的载体进行稀释。

[0049] 将所述的油墨印刷至基板上之后,可以采用任何适宜的技术使其固化,所述的技术包括干燥和烘干(在空气或另一种惰性或反应性气氛中)、紫外固化、红外固化、微波固化或干燥等。

[0050] 本发明的印刷电子器件可以采取多种形式。它们可以包括多层电子元件(例如电路)和/或基板。所有或部分印刷层可以覆盖或涂覆有另一种材料,例如盖层(cover coat)、清漆、保护层(cover layer)、保护膜(cover film)、电介涂层、电解质(electrolyte)和其它导电性材料等。在所述的基板和印刷电路之间还可以有一种以上的材料。所述的层可以包括半导体、金属箔和电介材料(dielectric material)。

[0051] 所述的印刷电子设备可以进一步包括附加的组分,例如处理器、存储芯片、其它的微型芯片、电池、电阻器、二极管、电容器、晶体管等。

[0052] 印刷电子器件可以采取多种形式,并可用于大量的应用。示例包括但不限于:无源和有源器件和元件;电路和电子电路、集成电路;柔性印刷电路板;晶体管;场效应晶体管;微电子机械系统(MEMS)器件;微波电路;天线;指示器;无芯标签(chipless tags)(例如商店、图书馆等用于防盗(theft deterrence)等);智能卡;传感器;液晶显示器(LCD);标牌;照明设备;平板显示器;柔性显示器,包括发光二极管、有机发光二极管和聚合物发光二极管显示器;用于显示器的底板和面板;场致发光和OLED照明设备;光伏器件-底板;产品识别芯片和设备;电池,包括薄膜电池;电极;指示器;便携电子设备(例如移动电话、电脑、个人数字助理(personal digital assistant)、全球定位系统设备、音乐播放器、游戏机、计算器等)中的印刷电路;在电子器件(例如移动电话、便携式电脑、折叠式键盘等)中通过铰链或其它可移动/可弯曲的结合制备的电子连接;佩戴式电子器件;以及车辆、医疗设备、诊断设备、仪器等中的电路。

[0053] 优选的电子器件是射频识别(radiofrequency identification)(RFID)设备和/或其元件和/或射频通信(radiofrequency communication)设备。示例包括但不限于RFID标签、芯片和天线。所述的RFID设备可以是超高频RFID设备,其典型地是在约868至约928MHz范围内的频率运行。RFID应用的示例为用于跟踪运输容器、仓库中的产品、运输中的产品以及生产过程中的零件;护照;条形码替换应用;库存控制应用;宠物识别(pet identification);家畜管理;非接触型智能卡(contactless smart card);汽车钥匙挂扣(automobile key fobs)等。

[0054] 实施例

[0055] 实施例1-3和比较例1的一般描述

[0056] 根据Staudenmaier, L. Ber. Stsch. Chem. Ges. 1898, 31, 1481和Schniepp, H. C. 等人, 物理化学杂志(J. Phys. Chem. B.) 2006, 110, 8535-8539(及其资助信息)以及McAllister, M. j. 等人, 化学物质(Chem. Materials) 2007 19, 4396-4404所公开的方法, 采用硫酸、硝酸和氯酸钾对石墨进行处理制备氧化石墨, 然后对其进行热剥离以形成FGS。

[0057] 所述的油墨如下制备。将足量的聚环氧乙烷(PEO)与1:1(体积/体积)的乙醇和去离子水的混合物混合以制备每毫升总的溶剂中含有40mg PEO的混合物, 来制备PEO溶液。搅拌过夜, 得到了均相的PEO原料溶液。

[0058] FGS称重, 在所述的FGS中加入足量的浓缩的Pluronic®F127(由巴斯夫(BASF)提供的环氧乙烷/环氧丙烷共聚物表面活性剂)水溶液(通常为2mg/ml), 得到具有FGS与Pluronic F127重量比为1:1的混合物。加入充足的去离子水, 得到每1ml水含有1mg FGS的悬浮液。得到的悬浮液在冰浴中以20%的占空系数(duty cycle)声处理(sonicate)5分钟。然后将1ml所述的FGS悬浮液加入到3ml PEO原料溶液中, 所得混合物搅拌3-5分钟直至均

相。

[0059] 实施例1

[0060] 使用分子量为4,000,000的PEO,按照上面的描述制备油墨。使用W02007/053621公开的方法,将所述的油墨电流体力学印刷至玻璃基板上。在7.2mm距离的电极之间的2200kV的电势差下,以0.5mL/hr的流速进行印刷。线路的宽度约为43 μ m。图1是一系列平行的印刷线路的光学显微镜图像。

[0061] 将铜带垂直于线路的长度连结至所述的线路。通过所述的铜带将电源(泰克(Tektronix)PS 252G程控电源,泰克公司(Tektronix Inc.),俄勒冈,比佛顿)和万用表(福禄克(Fluke)27万用表,福禄克公司(Fluke Corp.),华盛顿,埃弗里特)与所述的印刷线路串联。应用电势差(5-20V),并用万用表监控电流。使用带有两个电极的静电计(吉时利(Keithley)6514,吉时利仪器公司(Keithley Instruments Inc.),俄亥俄,克里夫兰)测定沿着电流方向的两个点之间的电势差。使用在所述膜上测定的电势与电流来求得根据欧姆定律的电阻,即 $R=V/I$,其中R、V和I分别是电阻、电压和电流。电阻率(σ)通过 $\sigma=RA/L$ 求得,其中A和L是电流通过其流动的膜的截面和在其上测定电势差的长度。导电率(κ)由 $\kappa=1/\sigma$ 求得。得到的导电率约为0.05S/m。

[0062] 实施例2

[0063] 使用分子量为4,000,000的PEO,按照上面的描述制备油墨。使用W02007/053621公开的方法,将所述的油墨电流体力学印刷至玻璃基板上。在7.2mm距离的电极之间的2200kV的电势差下,以0.5mL/hr的流速进行印刷。线路的宽度约为130 μ m。

[0064] 所述的油墨按如下形成膜:将两块铜板(22mm \times 22mm)用特氟龙(Teflon)胶带包裹,在下端留下1mm未覆盖的铜。然后用螺钉将所述的板紧紧连结至Teflon[®]电解槽(23mm \times 46mm的内部底面积,32mm的高度)侧壁的较短一侧。将所述的混合物倒入所述的Teflon[®]电解槽中,在加热板上保持50 $^{\circ}$ C,直至所有的溶剂被蒸发以形成附着在所述铜板上的膜。

[0065] 将铜带彼此平行地连结在所述膜的两个末端,以使得它们覆盖所述膜的整个宽度。按照实施例1的描述,在所述的铜带之间测定所述膜的导电率。测得的导电率约为12.4S/m。

[0066] 比较例1

[0067] 使用分子量为300,000的PEO,以碳黑(Cabot Corp.卡博特提供)代替所述的FGS,按照上面的描述制备油墨。使用W02007/053621公开的方法,将所述的油墨电流体力学印刷至玻璃基板上。在7.2mm距离的电极之间的2200kV的电势差下,以0.5mL/hr的流速进行印刷。线路的宽度约为130 μ m。

[0068] 按照实施例2的描述,将所述的油墨形成膜,并测定其导电率。结果为 1.3×10^{-8} S/m。

[0069] 实施例3

[0070] 使用分子量为4,000,000的PEO,按照上面的描述制备油墨。使用W02007/053621公开的方法,将所述的油墨电流体力学印刷至玻璃基板上。在7.2mm距离的电极之间的2200kV的电势差下,以0.5mL/hr的流速进行印刷。线路的宽度约为140 μ m,厚度约为300nm。印刷线路的导电率约为19.6S/m。

[0071] 实施例4-14的一般描述:

[0072] 测试样品的制备:

[0073] 使用刮刀(doctor blade)将液体分散液形式的油墨印刷至基板上,然后在烘箱中在125℃空气中干燥以形成膜。在所述的印刷膜上进行测试。

[0074] 导电率:

[0075] 使用标准万用表在由两个银膏(silver paste)斑点所组成的接触点之间测定所述膜的点对点电阻率(单位为欧姆),所述的银膏具有约0.3mm的直径,其被施用到所述膜的表面,之间距离约为1英寸。也采用标准万用表测定这些点之间的电阻,读数被10除来计算单位为欧姆/平方的电阻率。以单个数字给出的结果是数个测定结果的平均,以数值范围给出的结果表示来自数个测定结果的高的和低的读数。

[0076] 抗剥离力(peel resistance):

[0077] 用指甲在所述膜的表面上来回划5次。检查被刮擦的膜的表面和指甲的顶端,并如下评价所述膜的耐擦伤性(scratch resistance):极好(excellent)是所述的膜没有明显转移至指甲;非常好(very good)是有极微量的转移,并且在所述膜的表面没有明显的凹入(indentation);好(good)是在所述膜表面有一些凹入;良(fair)是所述膜有实质性的移除部分;差(poor)是其中所述的基板是可见的。在一些情况下,没有形成粘结至所述基板的粘性膜。

[0078] 耐擦伤性:

[0079] 用指甲在所述膜的表面上刻划。外观检查所述的膜和指甲的顶端。所述的耐擦伤性分级如下:所述的膜没有明显转移至指甲=极好;约10%的转移=非常好;约20%的转移=好/非常好;约30%的转移=好;约40%的转移=良/好;约50%的转移=良;约65%的转移=差/良;约85%的转移=差;并且约100%的转移(所述的基板完全可见,并且保留了非常少的印刷材料或没有保留)=非常差。

[0080] 油墨制备方法:

[0081] 球磨机A:艾格尔迷你(Eiger Mini)250型M250-VSE-TEFV卧式研磨磨机(horizontal grinding mill)。

[0082] 球磨机B:垂直不锈钢垂直研磨磨机,其具有被设置为彼此之间离开90°的四个不锈钢臂。所述的磨机由压缩空气马达驱动,并具有底部卸料阀。

[0083] 高剪切混和器:均质机,其具有转子-定子悬臂搅拌机(rotor-stator overhead stirrer)。

[0084] 配方中使用的成分:

[0085] Electron和Positron是由Ecolink,Tucker GA提供的柑橘类萜烯系溶剂。

[0086] 实施例4

[0087] 4.9重量%的具有600,000的平均分子量的聚环氧乙烷(PEO)的水溶液(236.2g),与具有接近100:1的C:O比的FGS(2.4g)、环氧乙烷/环氧丙烷共聚物表面活性剂(由巴斯夫提供的Pluronic F127)(2.4g)、防泡剂(由西格玛(Sigma)提供的AF 204)(0.3g)和水(50g)混合。将混合物在球磨机B中使用3/16"不锈钢球作为研磨介质在650rpm研磨6小时。得到的分散液被印刷至热稳定的PET、涂料纸(coated paper)和无涂料纸(uncoated paper)上,并测定所得到的印刷膜的粘附性质和电阻率。表1给出了所述的结果。

[0088] 实施例5

[0089] 10.8重量%的具有600,000的平均分子量的聚环氧乙烷(PEO)的水溶液(110.8g),与具有接近100:1的C:O比的FGS(2.4g)、表面活性剂(由Air Products提供的Surfynol 104H)(2.4g)、防泡剂(由Sigma提供的AF 204)(0.2g)和水(134.2g)混合。将混合物在球磨机B中使用3/16"不锈钢球作为研磨介质在693rpm研磨6小时。得到的分散液被印刷至热稳定的PET、涂料纸和无涂料纸上,并测定所得到的印刷膜的粘附性质和电阻率。表1给出了所述的结果。

[0090] 表1

[0091]	热稳定的 PET		涂料纸		无涂料纸	
	抗剥离力	电阻率(Ω /sq)	抗剥离力	电阻率(Ω /sq)	抗剥离力	电阻率(Ω /sq)
实施例 4	好	5-10	良/好	7-10	差	4-5
实施例 5	良/好	10	良/好	8-12	差	6-7

[0092] 实施例6-12

[0093] 在实施例6-10的情况下,20重量%的聚酰胺粘合剂(由Cognis提供的Versamid 750)在异丙醇中的溶液(200g),与具有接近100:1的C:O比的FGS(10g)和另外的异丙醇(40g)混合。在实施例18和19的情况下,20重量%的聚酰胺粘合剂(由Cognis提供的Versamid 750)在异丙醇中的溶液(70g),与具有接近100:1的C:O比的FGS(6g)和另外的异丙醇(124g)混合。

[0094] 所有情况下,使用0.3mm 5%的钇稳定的氧化锆作为研磨介质,将所得到的悬浮液在球磨机A中在5000rpm在100°F研磨1.5小时。在实施例7和10的情况下,将BYK-ES80(不饱和和酸性羧酸酯的醇铵盐,由BYK,USA,沃灵福德,康涅狄格提供)(0.2g)加到10g所得到的悬浮液中。在实施例9和12的情况下,将10重量%的聚苯胺(PANI)(Panipol F,由Panipol Oy公司,波尔沃(Porvoo),芬兰提供)在氯仿中的溶液(2g)加到10g所得到的悬浮液中。这些添加剂中的每种均加完毕后,所得到的混合物在高速剪切搅拌器中混合约1分钟。在每种情况下,得到的悬浮液均被印刷至热稳定的PET上,并测定所述印刷膜的粘附性质和电阻率。表2给出了所述的结果。

[0095] 表2

[0096]

	添加剂	抗剥离力	耐擦伤性	电阻率(Ω /sq)
实施例6	无	极好	极好	15
实施例7	BYK	非常好	非常好	12
实施例8	无	极好	极好	18-23
实施例9	PANI	极好	极好	15-25
实施例10	BYK	极好	极好	15
实施例11	无	极好	极好	20
实施例12	PANI	好	好	17

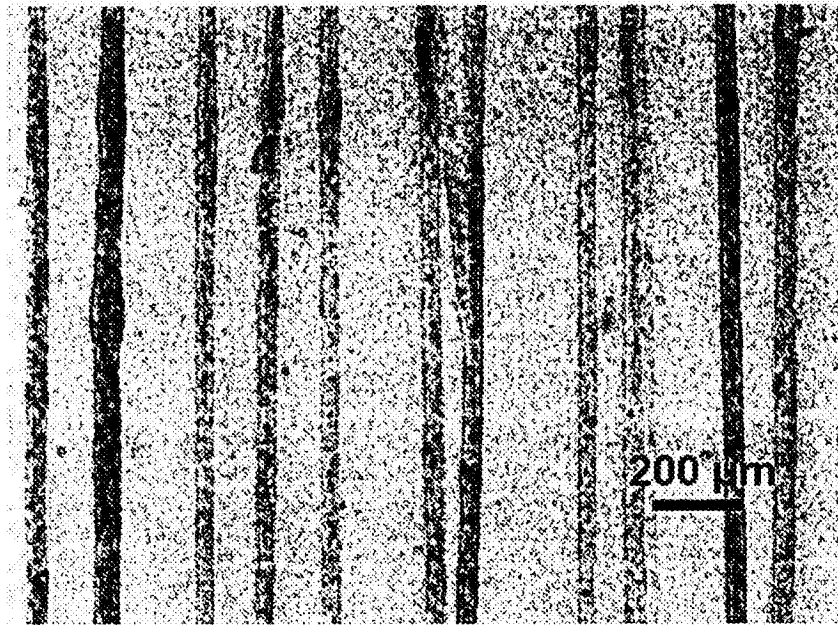


图1