



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114267490 B

(45) 授权公告日 2024.05.28

(21) 申请号 202111584613.0

H01B 1/22 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.22

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 103474126 A, 2013.12.25

申请公布号 CN 114267490 A

JP H065115 A, 1994.01.14

(43) 申请公布日 2022.04.01

KR 101732965 B1, 2017.05.08

(73) 专利权人 广东南海启明光大科技有限公司

CN 102000827 A, 2011.04.06

地址 528251 广东省佛山市南海区平洲沙

CN 105345012 A, 2016.02.24

尾工业区西区南港大街(厂房)

CN 105513668 A, 2016.04.20

专利权人 佛山市瑞福物联科技有限公司

CN 101279369 A, 2008.10.08

(72) 发明人 周虎 胡永能 周炳明 黄良辉

CN 103143723 A, 2013.06.12

(74) 专利代理机构 佛山市禾才知识产权代理有限公司 44379

CN 105345024 A, 2016.02.24

专利代理师 何慧敏 单蕴倩

CN 105869705 A, 2016.08.17

CN 108133767 A, 2018.06.08

CN 113012844 A, 2021.06.22

审查员 黄秋艳

(51) Int. Cl.

H01B 13/00 (2006.01)

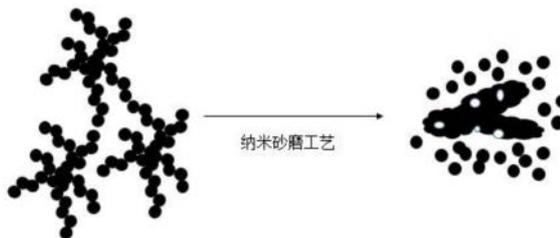
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

同源纳米银混合物及制备方法、用途、柔性银浆制备方法

(57) 摘要

本发明公开了同源纳米银混合物及制备方法、用途、柔性银浆制备方法,一种同源纳米银混合物的制备方法,包括以下步骤:a、将纳米银粉、溶剂和研磨珠混合;其中,纳米银粉的松装密度 $<2.0\text{g/ml}$,纳米银粉的粒径 $<200\text{nm}$;b、将混合料放入砂磨机进行砂磨;c、将研磨料经过过滤去除研磨珠后,得到同源纳米银混合物。本技术方案提出的一种同源纳米银混合物及其制备方法,通过纳米砂磨工艺同时改变银粉的聚集结构和形貌,在改善导电性的同时,可有效改进其在柔性银浆中的弯折与拉伸表现。进而提出一种上述纳米银混合物在制备高弯折、高拉伸的柔性银浆中的用途,令柔性银浆在弯折和拉伸循环中表现出长的使用寿命。



1. 一种同源纳米银混合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

a、将同源的纳米银粉、溶剂和研磨珠混合,得到混合料;其中,所述纳米银粉的松装密度 $<2.0\text{g/ml}$,所述纳米银粉的粒径 $<200\text{nm}$;

b、将混合料放入砂磨机进行砂磨,得到研磨料;

c、将研磨料经过过滤去除研磨珠后,得到同源纳米银混合物;

通过砂磨机对具有高度团聚的支化结构的纳米银粉进行砂磨,使其一部分转化成具有缺陷的、不规则的、破碎的纳米银片,这种纳米银片由于薄、缺陷多且破碎,因此易于发生形变;另一部分打散成分散良好的纳米粒子或更小的团聚体,从而使得不同的形状和结构的纳米银粉处于一种非常均匀的混合状态,实现协同效应。

2. 根据权利要求1所述的一种同源纳米银混合物的制备方法,其特征在于,步骤a中,所述纳米银粉由电爆法制备而成,且所述纳米银粉的松装密度 $<1.5\text{g/ml}$,所述纳米银粉的粒径为 $10\sim 100\text{nm}$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种同源纳米银混合物的制备方法,其特征在于,步骤a中,所述溶剂为第一溶剂或第二溶剂中的任意一种,其中,所述第一溶剂的沸点 $<120^\circ\text{C}$,所述第二溶剂的沸点 $>140^\circ\text{C}$;

当溶剂为第一溶剂时:

步骤b中,所述砂磨步骤的砂磨温度 $<5^\circ\text{C}$;步骤c中,将研磨料经过过滤去除研磨珠,经过静置沉淀去除溶剂后,在 $40\sim 60^\circ\text{C}$ 的温度下烘烤 $4\sim 12\text{h}$ 得到同源纳米银混合物;

当溶剂为第二溶剂时:

步骤b中,所述砂磨步骤的砂磨温度 $\leq 30^\circ\text{C}$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种同源纳米银混合物的制备方法,其特征在于,步骤b中,所述砂磨机的线速度 $>7\text{m/s}$,所述砂磨步骤的砂磨时间为 $0.5\sim 8\text{h}$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种同源纳米银混合物的制备方法,其特征在于,步骤a中,将同源的纳米银粉、溶剂、表面处理剂和研磨珠混合,得到混合料,其中,按照重量百分比,所述表面处理剂的添加量与所述纳米银粉的添加量之比 $\leq 3\%$ 。

6. 根据权利要求1所述的一种同源纳米银混合物的制备方法,其特征在于,所述研磨珠为锆珠,且所述锆珠的粒径为 $0.1\sim 10\text{mm}$;步骤a中,将同源的纳米银粉、溶剂和不同粒径的锆珠混合,得到混合料。

7. 一种同源纳米银混合物,其特征在于,由权利要求1~6任意一项所述的同源纳米银混合物的制备方法制备而成。

8. 一种同源纳米银混合物在制备高弯折、高拉伸的柔性银浆中的用途,其特征在于,使用权利要求7所述的同源纳米银混合物。

9. 一种柔性银浆的制备方法,其特征在于,使用权利要求7所述的同源纳米银混合物,包括以下步骤:

A、将主体树脂和辅助树脂溶解于第三溶剂,得到有机载体;其中,所述主体树脂的伸长率大于 100% ,所述第三溶剂的沸点 $>180^\circ\text{C}$,且按照质量百分比,所述主体树脂和辅助树脂的添加量与所述有机载体的质量之比为 $10\sim 50\%$;

B、将有机载体与同源纳米银混合物混合均匀,得到混合浆料;其中,按照质量比,所述同源纳米银混合物与所述主体树脂和辅助树脂的混合比例为 $(6\sim 9):(4\sim 1)$;

C、利用三辊砂磨机对混合浆料进行分散,加入封闭型异氰酸酯固化剂后,固化得到柔性银浆;其中,按照质量百分比,所述封闭型异氰酸酯固化剂的添加量为所述主体树脂和辅助树脂的添加量的0.5~2%。

10. 根据权利要求9所述的一种柔性银浆的制备方法,其特征在于:

步骤A中,所述溶解步骤的溶解温度为60~120℃,溶解时间为4~12h;

步骤B中,利用分散机将有机载体与同源纳米银混合物混合均匀,且所述分散机的转速为60~600rpm,分散时间为30~180min。

同源纳米银混合物及制备方法、用途、柔性银浆制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电子技术领域,尤其涉及同源纳米银混合物及制备方法、用途、柔性银浆制备方法。

背景技术

[0002] 随着电子行业的高速发展,对多功能、轻量化和薄小型电子部件的需求一直在迅速增长。预计在未来得到开发并利用的未来型装置中,例如,物联网智能包装、智能眼镜、智能衣服等,能够高度挠曲、结构轻薄的柔性电路具有更明朗的应用前景。

[0003] 目前,具有多种方法制造高弯折或可拉伸的柔性电路,如基于覆铜聚酰亚胺薄膜发展的柔性电路、基于柔性金属导线发展的柔性电路、基于金属涂布的弹力导线发展的柔性电路、基于柔性银浆发展的柔性电路等。但,上述技术路线各有其自身局限。

[0004] 具体地,基于覆铜聚酰亚胺薄膜发展的柔性电路在制作过程中,需要在覆铜聚酰亚胺薄膜上蚀刻图案化,由此会产生大量废液,污染环境;虽然由此制得的柔性电路具有优良的弯折性,在多次弯折后仍然能保持电路阻值的稳定,但是不可以拉伸。基于柔性金属导线发展的柔性电路在制作过程中,需要采用缝纫或编织的技术实现图案化,然而,缝纫或编织实现电路的图案化难以实现大批量生产,且不适用于一些复杂的电路设计;虽然由此制得的柔性电路具有优良的弯折性,在弯折后仍然可保持电路阻值的稳定,但是只具有有限的拉伸性能,一般不超过10%。基于金属涂布的弹力导线发展的柔性电路在制作过程中,仍然需要采用缝纫或编织的技术实现图案化,同样地,缝纫或编织实现电路的图案化难以实现大批量生产且不适用于复杂的电路设计;由此制得的柔性电路具有优良的弯折性,并且弯折后电路阻值变化一般不超过100%;另一方面,其拉伸性能可达到100%以上,同时,其具有较好的恢复性,即使反复拉伸数百次,其电阻变化通常也小于100%,但是随着拉伸其电路阻值会显著增大,由此对其的应用产生一定的不利影响。基于柔性银浆发展的柔性电路在制作方式通常是在聚酯薄膜、聚酰亚胺薄膜或可拉伸的热塑性聚氨酯弹性体橡胶膜等基材上以丝印等方式印刷柔性银浆,获得图案化的电路,由上述方式印刷成型的技术具有极大的灵活性,也适用于各种或简单或复杂的电路设计。但是,目前的柔性银浆在反复拉伸或反复高弯折的使用中效果不佳,通常反复拉伸或弯折不到50-100次,其电路电阻就会超过100%,由此限制了其应用场景。

[0005] 因此,亟需一种高弯折、高拉伸的柔性导电材料来满足柔性电路的发展需求。

发明内容

[0006] 本发明的目的之一在于提出一种同源纳米银混合物及其制备方法,通过纳米砂磨工艺改变银粉的聚集结构和形貌,改善导电性的同时,可有效改进其在柔性银浆中的弯折与拉伸表现。

[0007] 本发明的目的之二在于提出一种上述同源纳米银混合物在制备高弯折、高拉伸的柔性银浆中的用途,利用同源纳米银混合物的不同形貌的组分间具有良好的混合所产生的

不同形貌组分间的高效协同效应和银浆中树脂类原料的形变性能共同提升柔性银浆的弯折和拉伸性能,制得的柔性银浆在弯折和拉伸循环中表现出长的使用寿命。

[0008] 本发明的目的之三在于提出一种使用上述同源纳米银混合物的柔性银浆的制备方法,步骤简单,操作性强,能在避免柔性银浆的导电性能和拉伸弯折能受到影响的前提下,提升柔性银浆中各原料的相容性。

[0009] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0010] 一种同源纳米银混合物的制备方法,包括以下步骤:

[0011] a、将同源的纳米银粉、溶剂和研磨珠混合,得到混合料;其中,所述纳米银粉的松装密度 $<2.0\text{g/ml}$,所述纳米银粉的粒径 $<200\text{nm}$;

[0012] b、将混合料放入砂磨机进行砂磨,得到研磨料;

[0013] c、将研磨料经过过滤去除研磨珠后,得到同源纳米银混合物。

[0014] 优选的,步骤a中,所述纳米银粉由电爆法制备而成,且所述纳米银粉的松装密度 $<1.5\text{g/ml}$,所述纳米银粉的粒径为 $10\sim 100\text{nm}$ 。

[0015] 优选的,步骤a中,所述溶剂为第一溶剂或第二溶剂中的任意一种,其中,所述第一溶剂的沸点 $<120^\circ\text{C}$,所述第二溶剂的沸点 $>140^\circ\text{C}$;

[0016] 当溶剂为第一溶剂时:

[0017] 步骤b中,所述砂磨步骤的砂磨温度 $<5^\circ\text{C}$;步骤c中,将研磨料经过过滤去除研磨珠,经过静置沉淀去除溶剂后,在 $40\sim 60^\circ\text{C}$ 的温度下烘烤 $4\sim 12\text{h}$ 得到同源纳米银混合物;

[0018] 当溶剂为第二溶剂时:

[0019] 步骤b中,所述砂磨步骤的砂磨温度 $\leq 30^\circ\text{C}$ 。

[0020] 优选的,步骤b中,所述砂磨机的线速度 $>7\text{m/s}$,所述砂磨步骤的砂磨时间为 $0.5\sim 8\text{h}$ 。

[0021] 优选的,步骤a中,将纳米银粉、溶剂、表面处理剂和研磨珠混合,得到混合料,其中,按照重量百分比,所述表面处理剂的添加量与所述纳米银粉的添加量之比 $\leq 3\%$ 。

[0022] 优选的,所述研磨珠为锆珠,且所述锆珠的粒径为 $0.1\sim 10\text{mm}$;步骤a中,将同源的纳米银粉、溶剂和不同粒径的锆珠混合,得到混合料。

[0023] 一种同源纳米银混合物,由上述的同源纳米银混合物的制备方法制备而成。

[0024] 一种同源纳米银混合物在制备高弯折、高拉伸的柔性银浆中的用途,使用上述的同源纳米银混合物。

[0025] 一种柔性银浆的制备方法,使用上述的同源纳米银混合物,包括以下步骤:

[0026] A、将主体树脂和辅助树脂溶解于第三溶剂,得到有机载体;其中,所述主体树脂的伸长率大于 100% ,所述第三溶剂的沸点 $>180^\circ\text{C}$,且按照质量百分比,所述主体树脂和辅助树脂的添加量与所述有机载体的质量之比为 $10\sim 50\%$;

[0027] B、将有机载体与同源纳米银混合物混合均匀,得到混合浆料;其中,按照质量比,所述同源纳米银混合物与所述主体树脂和辅助树脂的混合比例为 $(6\sim 9):(4\sim 1)$;

[0028] C、利用三辊砂磨机对混合浆料进行分散,加入封闭型异氰酸酯固化剂后,固化得到柔性银浆;其中,按照质量百分比,所述封闭型异氰酸酯固化剂的添加量为所述主体树脂和辅助树脂的添加量的 $0.5\sim 2\%$ 。

[0029] 优选的,

[0030] 步骤A中,所述溶解步骤的溶解温度为60~120℃,溶解时间为4~12h;

[0031] 步骤B中,利用分散机将有机载体与同源纳米银混合物混合均匀,且所述分散机的转速为60~600rpm,分散时间为30~180min。

[0032] 本申请实施例提供的技术方案可以包括以下有益效果:

[0033] 1、选用松装密度 $<2.0\text{g/ml}$ 的纳米银粉作为原始银粉,该银粉在微观上表现为具有高度团聚的支化结构,通过砂磨机对具有高度团聚的支化结构的纳米银粉进行砂磨,使其一部分转化成具有缺陷的、不规则的、破碎的纳米银片,这种纳米片由于薄、缺陷多且破碎,因此易于发生形变;另一部分打散成分散良好的纳米粒子或更小的团聚体,从而使得不同的形状和结构的纳米银粉处于一种非常均匀的混合状态,实现协同效应。

[0034] 2、选用粒径 $<200\text{nm}$ 的纳米银粉作为原始银粉,这是由于当纳米银粉的粒径过大时,其在砂磨过程中容易形成厚度更大的银片,造成银片刚度的相应提升,同样不利于赋予纳米片足够的形变能力。

附图说明

[0035] 图1是现有技术中片状银粉的导电原理图。

[0036] 图2是现有技术中超细银粉的导电原理图。

[0037] 图3是现有技术中片状银粉和超细银粉的混合物的导电原理图。

[0038] 图4是本发明中同源纳米银混合物的结构示意图。

具体实施方式

[0039] 现有技术中的柔性银浆通常为聚合物和银颗粒的混合物形式,其通过导电颗粒之间的接触来保持导电性。为改善其柔性,一方面通过使用柔性的弹性树脂,如高弹性高拉伸的聚氨酯;另一方面,在银粉的使用上,则广泛使用商业化的片径为 $0.1\sim 20\mu\text{m}$ 的片状银粉和粒径为 $1\sim 1000\text{nm}$ 的超细银粉的混合物,来实现更好的导电性的同时获得更好的拉伸和弯折性能。

[0040] 具体地,片状银粉的使用有利于改善银浆的导电性能。但由于商业化的片状银粉一般厚度都远超 100nm ,且通常都在 500nm 左右,且片状结构很完整,具有足够的刚度。这就导致在银浆弯折和拉伸中片状银粉本身不具备相应的形变能力,而仅仅依赖于树脂的形变。此时,就会发生树脂和片状银粉在形变上的不匹配、不协同,不利于提升柔性银浆弯折和拉伸的循环寿命,且在重复形变过程中,树脂可能会和片状银粉脱离,导致电性能急速下降且不可恢复,其导电原理如图1所示。

[0041] 更具体地,超细银粉的使用有利于改善银浆的拉伸性能。但在柔性银浆的制备过程中,超细银粉会被树脂包裹,而被树脂包裹后的超细银粉的导电通路中界面较多,易增加电阻,从而不利于超细银粉之间的电传导,其导电原理如图2所示。

[0042] 因此,现有技术中广泛使用片状银粉和超细银粉的混合物,来实现更好的导电性的同时获得更好的拉伸和弯折性能。令超细银粉之间通过片状银粉桥接,由于被树脂包裹的超细银粉聚集体既有一定的导电性能,又有好于片状银粉的形变能力,在这种包裹状态下,其可以与树脂进行较为协同和匹配的形变,保持一定的同步性,因而改善了在重复拉伸和重复弯折下的电性能稳定,可在一定程度上兼顾导电性和延展性,其导电原理如图3所

示。

[0043] 但是,采用上述两种银粉的混合也会导致以下问题的出现:首先,由于片状银粉和超细银粉的来源不同,其表面处理很有可能也不同,容易导致两类银粉的不匹配,在混合中发生明显的分离,此时无法发生良好的协同作用;其次是使用的超细银粉很容易呈团聚状态,即使生产中采用机械分散预处理和三辊轧制后处理都可能无法打开团聚,此时就会导致两类银粉形成一个蓬松混合体,使得导电性能和拉伸性能、弯折性能无法兼顾。

[0044] 因此,为了保证导电性能前提下,有效提升银粉的在柔性浆料中的拉伸和弯折表现,本技术方案提出了一种同源纳米银混合物的制备方法,包括以下步骤:

[0045] a、将同源的纳米银粉、溶剂和研磨珠混合,得到混合料;其中,所述纳米银粉的松装密度 $<2.0\text{g/ml}$,所述纳米银粉的粒径 $<200\text{nm}$;

[0046] b、将混合料放入砂磨机进行砂磨,得到研磨料;

[0047] c、将研磨料经过过滤去除研磨珠后,得到同源纳米银混合物。

[0048] 本方案选用松装密度 $<2.0\text{g/ml}$ 的同源纳米银粉作为原始银粉,该银粉在微观上表现为具有高度团聚的支化结构,通过砂磨机对具有高度团聚的支化结构的纳米银粉进行砂磨,使其一部分转化成具有缺陷的、不规则的、破碎的纳米银片,这种纳米片由于薄、缺陷多且破碎,因此易于发生形变;另一部分打散成分散良好的纳米粒子或更小的团聚体,从而使得不同的形状和结构的纳米银粉处于一种非常均匀的混合状态,实现协同效应,其结构示意图如图4所示。需要说明的是,同源指的是同一个来源。

[0049] 具体地,破碎银片可以作为分散良好的纳米粒子及其小团聚体的桥,改善导电性和形变中的电性能稳定性;同时,分散良好的纳米粒子及其小团聚体也可以作为破碎银片间的桥,进一步改善形变中的电性能稳定性。而当纳米银粉的松装密度 $\geq 2.0\text{g/ml}$,即不具有上述高度团聚的支化结构时,砂磨时容易形成较为完整的纳米片,不利于赋予纳米片足够的形变能力。

[0050] 另外,本方案中还限定所使用的原始银粉的粒径 $<200\text{nm}$,这是由于当纳米银粉的粒径过大时,其在砂磨过程中容易形成厚度更大的银片,造成银片刚度的相应提升,同样不利于赋予纳米片足够的形变能力。

[0051] 需要说明的是,本方案中选用的纳米银粉可通过现有的化学法合成制备,也可以采用常规的电爆法制备。本方案的步骤c中,研磨料经过过滤去除研磨珠后,实际得到的是含有同源纳米银混合物的分散液,技术人员可根据实际生产需求将含有同源纳米银混合物的分散液中的同源纳米银混合物分离后使用,也可直接使用含有同源纳米银混合物的分散液。

[0052] 更进一步说明,步骤a中,所述纳米银粉由电爆法制备而成,且所述纳米银粉的松装密度 $<1.5\text{g/ml}$,所述纳米银粉的粒径为 $10\sim 100\text{nm}$ 。

[0053] 在本技术方案的一个优选实施例中,纳米银粉由电爆法制备而成,简单直接,且由电爆法可制得松装密度更低、粒径更小的纳米银粉,具体表现为其松装密度 $<1.5\text{g/ml}$,粒径仅为 $10\sim 100\text{nm}$,将上述松装密度更低、粒径更小的纳米银粉进行砂磨获得的纳米银片会更薄、缺陷更多且更碎,从而更有利于提升同源纳米银混合物的形变性能。

[0054] 更进一步说明,步骤a中,所述溶剂为第一溶剂或第二溶剂中的任意一种,其中,所述第一溶剂的沸点 $<120^\circ\text{C}$,所述第二溶剂的沸点 $>140^\circ\text{C}$;

[0055] 当溶剂为第一溶剂时：

[0056] 步骤b中,所述砂磨步骤的砂磨温度 $<5^{\circ}\text{C}$;步骤c中,将研磨料经过过滤去除研磨珠,经过静置沉淀去除溶剂后,在 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ 的温度下烘烤 $4\sim 12\text{h}$ 得到同源纳米银混合物;

[0057] 当溶剂为第二溶剂时：

[0058] 步骤b中,所述砂磨步骤的砂磨温度 $\leq 30^{\circ}\text{C}$ 。

[0059] 为了提升同源纳米银混合物制备方法的通用性和便利性,本方案提供了可使用不同沸点的溶剂进行同源纳米银混合物的制备的技术方案。具体地,可选用低沸点(沸点 $<120^{\circ}\text{C}$)的第一溶剂或中高沸点(沸点 $>140^{\circ}\text{C}$)的第二溶剂进行同源纳米银混合物的制备。

[0060] 当使用沸点 $<120^{\circ}\text{C}$ 的第一溶剂时,制备方法中的砂磨步骤需要在 5°C 以下进行。这是由于砂磨过程会产生大量热量,为避免升温导致的溶剂挥发以及可能引发的危险,需要令整个砂磨过程保持在较低的温度状态,此时砂磨得到的纳米银片会更为破碎。进一步地,由于柔性银浆的制备需要经过三辊砂磨机的轧制工艺,为避免低沸点溶剂的过快挥发产生“干辊”,在后续的制备过程中需要将溶剂通过静置沉淀和烘烤步骤进行去除。需要说明的是,烘烤温度不宜过高,否则同源纳米银混合物容易发生低温烧结。

[0061] 当使用沸点 $>140^{\circ}\text{C}$ 的第二溶剂时,制备方法中的砂磨步骤需要在不高于 30°C 的条件下进行,此时对于制备过程中需要的设备要求会相对较低,便于同源纳米银混合物的大规模生产。另外,当使用沸点 $>140^{\circ}\text{C}$ 的第二溶剂时,在后续的柔性银浆制备过程中无需将溶剂进行分离,令第二溶剂作为柔性银浆的溶剂使用,便于简化同源纳米银混合物的制备步骤。

[0062] 优选的,本实施例中的第一溶剂可以选用乙醇、丙酮和乙酸丁酯中的任意一种或多种的组合;本实施例中的第二溶剂可以选用异辛醇、松油醇、异佛尔酮、DBE、醇酯十二、二乙二醇丁醚醋酸酯中的任意一种或多种的组合。

[0063] 更进一步说明,步骤b中,所述砂磨机的线速度 $>7\text{m/s}$,所述砂磨步骤的砂磨时间为 $0.5\sim 8\text{h}$ 。

[0064] 进一步地,本方案将步骤b中砂磨机的线速度优选为 $>7\text{m/s}$,砂磨步骤的砂磨时间优选为 $0.5\sim 8\text{h}$,可在确保良好的砂磨效果的前提下,避免砂磨过程中设备产生较大的磨损及发热量过大,便于生产操作的顺利进行,有利于平衡产品性能和生产效率。

[0065] 优选的,所述砂磨机的线速度为 $7\sim 12\text{m/s}$ 。

[0066] 更进一步说明,步骤a中,将同源的纳米银粉、溶剂、表面处理剂和研磨珠混合,得到混合料,其中,按照重量百分比,所述表面处理剂的添加量与所述纳米银粉的添加量之比 $\leq 3\%$ 。

[0067] 为了后续柔性银浆制备过程中,同源纳米银混合物与树脂的相容性,本方案可在砂磨过程中添加树脂或表面处理剂进行混合砂磨。在本技术方案的一个实施例中,为了进一步提升同源纳米银混合物的通用性和兼容性,在砂磨过程中添加现有的市售表面处理剂进行混合砂磨。

[0068] 但由于表面处理剂的添加会影响同源纳米银混合物的导电性能,因此,本方案进一步将表面处理剂的添加量进行控制,以便于确保制备而成的同源纳米银混合物的导电性能。

[0069] 在本技术方案的一个实施例中,当本方案使用的纳米银粉由电爆法制备而成,按

照重量百分比,所述表面处理剂的添加量与所述纳米银粉的添加量之比优选为 $\leq 1\%$ 。当本方案使用的纳米银粉由化学合成法制备而成,为确保原料的充分分散,按照重量百分比,所述表面处理剂的添加量与所述纳米银粉的添加量之比优选为 $1 \sim 3\%$ 。

[0070] 更进一步说明,所述研磨珠为锆珠,且所述锆珠的粒径为 $0.1 \sim 10\text{mm}$;步骤a中,将同源的纳米银粉、溶剂和不同粒径的锆珠混合,得到混合料。

[0071] 在本技术方案的一个实施例中,可使用不同粒径的锆珠进行混合砂磨,有利于原始的纳米银粉砂磨得到的纳米银片更加破碎,且成片率更高,更进一步地赋予纳米片足够的形变能力。

[0072] 优选的,所述锆珠的粒径为 $0.3 \sim 1\text{mm}$;按照体积百分比,所述锆珠的体积与所述砂磨机的砂磨腔容积之比为 $50 \sim 85\%$ 。

[0073] 一种同源纳米银混合物,由上述的同源纳米银混合物的制备方法制备而成。

[0074] 一种同源纳米银混合物在制备高弯折、高拉伸的柔性银浆中的用途,使用上述的同源纳米银混合物。

[0075] 进一步地,本技术方案还提出了一种上述同源纳米银混合物在制备高弯折、高拉伸的柔性银浆中的用途,利用同源纳米银混合物本身的延展性能和银浆中树脂类原料的形变性能共同提升柔性银浆的弯折和拉伸性能,有利于在保证导电性能前提下,提升柔性银浆弯折和拉伸性能,以及弯折和拉伸的循环寿命。

[0076] 一种柔性银浆的制备方法,使用上述的同源纳米银混合物,包括以下步骤:

[0077] A、将主体树脂和辅助树脂溶解于第三溶剂,得到有机载体;其中,所述主体树脂的伸长率大于 100% ,所述第三溶剂的沸点 $> 180^\circ\text{C}$,且按照质量百分比,所述主体树脂和辅助树脂的添加量与所述有机载体的质量之比为 $10 \sim 50\%$;

[0078] B、将有机载体与同源纳米银混合物混合均匀,得到混合浆料;其中,按照质量比,所述同源纳米银混合物与所述主体树脂和辅助树脂的混合比例为 $(6 \sim 9) : (4 \sim 1)$;

[0079] C、利用三辊砂磨机对混合浆料进行分散,加入封闭型异氰酸酯固化剂后,即可固化得到柔性银浆进行使用,轻度固化可进一步改善重复拉伸和弯折的循环寿命;其中,按照质量百分比,所述封闭型异氰酸酯固化剂的添加量为所述主体树脂和辅助树脂的添加量的 $0.5 \sim 2\%$ 。

[0080] 更进一步地,本技术方案还提出了一种使用上述同源纳米银混合物的柔性银浆的制备方法,步骤简单,操作性强,能在避免柔性银浆的导电性能和延展性能受到影响的前提下,提升柔性银浆中各原料的相容性。

[0081] 具体地,包括以下步骤:

[0082] A、将主体树脂和辅助树脂溶解于第三溶剂,得到有机载体;其中,主体树脂的伸长率大于 100% ,令主体树脂本身具备高弹性高拉伸性能;第三溶剂的沸点 $> 180^\circ\text{C}$,便于避免后续步骤C中出现“干辊”现象;且按照质量百分比,主体树脂和辅助树脂的添加量与有机载体的质量之比为 $10 \sim 50\%$,便于树脂的有效溶解。需要说明的是,本方案中使用的主体树脂可以为聚氨酯类树脂或聚丙烯酸酯类树脂,且优选地选用聚氨酯类树脂;本方案中使用的辅助树脂可以为氯醋树脂或聚酯树脂,且优选地选用氯醋树脂;本方案中使用的第三溶剂可以为松油醇、异佛尔酮、DBE、醇酯十二和二乙二醇丁醚醋酸酯中任意一种或多种的组合。

[0083] 优选的,所述主体树脂的伸长率大于 500% 。

[0084] B、将有机载体与同源纳米银混合物混合均匀,得到混合浆料;其中,按照质量比,同源纳米银混合物与主体树脂和辅助树脂的混合比例控制为(6~9):(4~1)。当柔性银浆中同源纳米银混合物的含量过高时,容易导致浆料的粘度增大且不利于弯折拉伸性能的提升;当柔性银浆中同源纳米银混合物的含量过低时,则不利于确保柔性银浆的导电性能。

[0085] C、利用三辊砂磨机对混合浆料进行分散,加入封闭型异氰酸酯固化剂后,固化得到柔性银浆;其中,按照质量百分比,封闭型异氰酸酯固化剂的添加量为主体树脂和辅助树脂的添加量的0.5~2%,进行轻微的固化交联可以稳定重复形变时的结构,改善柔性银浆的恢复能力,进一步改善重复拉伸与弯折的循环寿命。

[0086] 在本技术方案的一个实施例中,对于拉伸使用的柔性银浆,步骤B中,按照质量比,所述同源纳米银混合物与所述主体树脂和辅助树脂的混合比例优选为(70~82):(30~18)。当同源纳米银混合物的含量过低时,不利于形成足够的导电通路,本身的电阻会因柔性电路的成型工艺而剧烈波动。当同源纳米银混合物的含量过高时,在柔性电路的成型过程中,容易导致固化后的银浆涂层较硬,不利于拉伸后的恢复。

[0087] 在本技术方案的另一个实施例中,对于弯折使用的柔性银浆,步骤B中,按照质量比,所述同源纳米银混合物与所述主体树脂和辅助树脂的混合比例优选为(80~88):(20~12)。当同源纳米银混合物的含量过低时,在柔性电路的成型过程中,容易导致固化后的银浆涂层较软,弯折时不易于结构的保持;当同源纳米银混合物的含量过高时,容易导致固化后的银浆涂层较硬,弯折时结构易于崩裂。

[0088] 更进一步说明,步骤A中,所述溶解步骤的溶解温度为60~120℃,溶解时间为4~12h;

[0089] 步骤B中,利用分散机将有机载体与同源纳米银混合物混合均匀,且所述分散机的转速为60~600rpm,分散时间为30~180min。

[0090] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0091] 实施例组1-一种同源纳米银混合物的制备方法

[0092] a、将下表1中的同源的纳米银粉、异佛尔酮和不同粒径的锆珠混合,得到混合料;其中,所述锆珠的粒径为0.3~1mm;按照体积百分比,所述锆珠的体积与所述砂磨机的砂磨腔容积之比为75%;

[0093] b、将混合料放入砂磨机进行砂磨,得到研磨料;其中,所述砂磨步骤的砂磨温度为27℃,所述砂磨机的线速度为10m/s,所述砂磨步骤的砂磨时间为4h;

[0094] c、将研磨料经过过滤去除研磨珠后,得到同源纳米银混合物。

[0095] 表1不同同源纳米银粉的性能参数

项目	实施例1-1	实施例1-2	实施例1-3	实施例1-4
制备方法	电爆法	电爆法	电爆法	化学合成法
松装密度(g/ml)	0.7	1.1	1.4	1.5
粒径(nm)	10-100	20-100	30-150	50-200

[0097] 对比例1-一种同源纳米银混合物的制备方法

[0098] 采用实施例1-4的制备方法,改变纳米银粉的松装密度,选用松装密度为2.4g/ml的纳米银粉制备同源纳米银混合物。

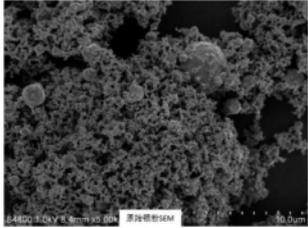
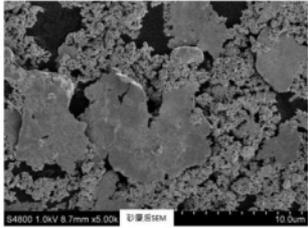
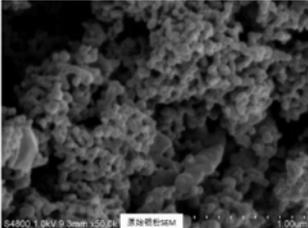
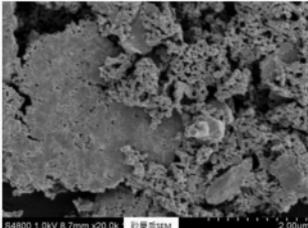
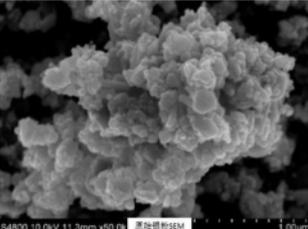
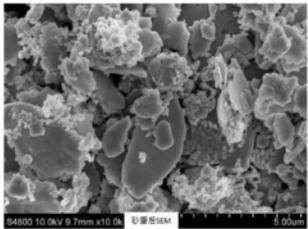
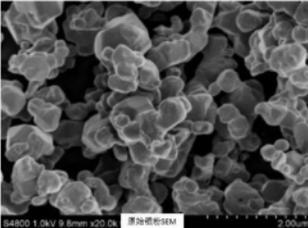
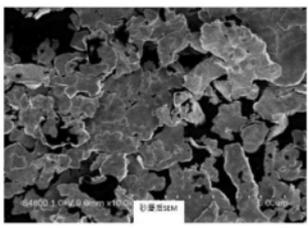
[0099] 对比例2-一种同源纳米银混合物的制备方法

[0100] 采用实施例1-4的制备方法,改变纳米银粉的粒径,选用粒径为200-500nm 的纳米银粉制备同源纳米银混合物。

[0101] 分别采用上述不同性能参数的纳米银粉制备同源纳米银混合物,检测制备得到的同源纳米银混合物的松装密度,并利用扫描电子显微镜获得实施例1-4、对比例1和对比例2中纳米银粉和同源纳米银混合物的SEM图像,如下表2所示:

[0102] 表2实施例组1、对比例1和对比例2的性能检测结果

[0103]

检测项目	松装密度 (g/ml)	纳米银粉的 SEM 图像	同源纳米银混合物的 SEM 图像
实施例 1-1	2.3		
实施例 1-2	2.4	/	/
实施例 1-3	2.5	/	/
实施例 1-4	2.4		
对比例 1	2.9		
对比例 2	2.8		

[0104] 从表2的性能检测结果可知,采用松装密度低的纳米银粉,经过砂磨处理后,可以形成球片混合形貌(含少量的破碎的片)的同源纳米银混合物;采用松装密度高的纳米银粉,经过砂磨处理后,尽管可以得到球片混合形貌的同源纳米银混合物,但是片较为完整厚实,且成片率非常高;采用粒径大的纳米银粉,经过砂磨处理后,几乎大部分都转化为片,且片较为完整厚实。

[0105] 利用本方案的制备方法制备而成的同源纳米银混合物,其松装密度在砂磨工艺后

大幅提升,且从同源纳米银混合物的SEM图像中可以看到,通过砂磨机对具有高度团聚的支化结构的纳米银粉进行砂磨,一部分转化成破碎的纳米银片,另一部分转化成分散良好的纳米粒子,蓬松的团聚结构被打碎后,增加了堆积密度。

[0106] 实施例组2-一种柔性银浆的制备方法

[0107] A、将聚氨酯树脂和氯醋树脂溶解于二乙二醇丁醚醋酸酯和异佛尔酮的混合溶剂中,得到有机载体;且按照质量百分比,聚氨酯树脂和氯醋树脂的总添加量与有机载体的质量之比为40%,所述溶解步骤的溶解温度为90℃,溶解时间为8h;

[0108] B、利用分散机将有机载体与实施例组1的同源纳米银混合物混合均匀,得到混合浆料;其中,按照质量比,同源纳米银混合物与聚氨酯树脂和氯醋树脂的混合比例为8:2,所述分散机的转速为300rpm,分散时间为100min;

[0109] C、利用三辊砂磨机对混合浆料进行分散,加入聚氨酯树脂和氯醋树脂的添加量的1%的封闭型异氰酸酯固化剂后,固化得到柔性银浆。

[0110] 对比例3-一种柔性银浆的制备方法

[0111] 采用实施例组2的制备方法,选用对比例1的同源纳米银混合物制备柔性银浆。

[0112] 对比例4-一种柔性银浆的制备方法

[0113] 采用实施例组2的制备方法,选用对比例2的同源纳米银混合物制备柔性银浆。

[0114] 对比例5-一种柔性银浆的制备方法

[0115] 采用实施例组2的制备方法,选用实施例1-1的纳米银粉制备柔性银浆。

[0116] 分别检测上述不同柔性银浆的浆料方阻;根据YS/T 606-2006,固化型银导体浆料,采用负载对折法测试弯折性能;参考DIN53504,橡胶弹性体试验检测柔性银浆的拉伸性能,具体地:

[0117] 检测用具:

[0118] 高精度的可数控的正反滑台,并在正反滑台上加装标尺、夹具和数控器;

[0119] 检测过程:

[0120] 分别使用实施例组2、对比例3-5的柔性银浆制成统一规格的柔性薄膜电路。其中,基材选用高弹性TPU,电路为线长10cm,线宽2mm,浆料厚度12-15um,烘烤温度120℃,烘烤时间15min;

[0121] 将制备好的柔性薄膜电路样品平放在正反滑台上,样品两端用夹具固定。注意固定时,样品需要处于无张紧状态,且正反滑台需要归为到0(可以通过调整夹具位置来实现);

[0122] 用两探针万用表测试待测柔性薄膜电路样品的原始电阻;

[0123] 根据所需的形变量(20%或100%)在数控器上设定好最大拉伸距离;

[0124] 对拉伸循环的循环次数(即寿命)测试,由于电阻测试需要停止正反滑台才方便操作,因而需要固定每次循环的次数(10次或50次),然后在1分钟之内测定完电阻,接着开始试验;直至电阻增幅超过设定值,通常为100%;

[0125] 在数控器上设定测试速度;通常为60mm/min。

[0126] 性能检测结果如下表3所示:

[0127] 表3实施例组2、对比例3、对比例4和对比例5的性能检测结果

检测项目	浆料的方阻 ($m\Omega/sq \cdot mil$)	弯折循环次数 (2kg 压力对折电阻涨落低于 100%)	拉伸循环次数 (100%形变重复拉伸电阻增幅低于 100%)	拉伸循环次数 (20%形变重复拉伸电阻增幅低于 100%)
实施例 2-1	70	53-68	180-250	490-560
实施例 2-2	105	34-43	160-220	380-440
[0128] 实施例 2-3	167	31-37	130-160	250-360
实施例 2-4	123	31-39	150-210	330-420
对比例 3	>>1000	/	/	/
对比例 4	65	9-15	10-30	40-60
对比例 5	684	5-7	30-70	30-90

[0129] 由表3的性能检测结果可知,经过砂磨处理后,具有良好的球片混合形貌(含少量破碎的片)的同源纳米银混合物制得的柔性浆料具有较好的导电性,同时拉伸弯折性能更优异。而对比例3中,由于采用松装密度高的纳米银粉砂磨,成片率高,大量的小片无法形成良好的桥接来导通电流,导致导电性不佳,不具有测试意义;而对比例4中,由于采用较大的纳米银粉砂磨,成片率高,且片较大,拉伸弯折循环也不佳,没有足够的纳米细粉来做桥;而对比例5中,直接采用原始的纳米银粉,由于极其蓬松,纳米颗粒因吸附树脂导致纳米颗粒间的接触电阻很大,形成的桥导电性也不佳,测试的时候循环性能也不佳。

[0130] 实施例3-一种柔性银浆的制备方法

[0131] A、将聚氨酯树脂和氯醋树脂溶解于乙二醇丁醚醋酸酯和异佛尔酮的混合溶剂中,得到有机载体;且按照质量百分比,聚氨酯树脂和氯醋树脂的总添加量与有机载体的质量之比为40%,所述溶解步骤的溶解温度为90℃,溶解时间为8h;

[0132] B、利用分散机将有机载体与实施例1-1的同源纳米银混合物混合均匀,得到混合浆料;其中,按照质量比,同源纳米银混合物与聚氨酯树脂和氯醋树脂的混合比例为6:4,所述分散机的转速为300rpm,分散时间为100min;

[0133] C、利用三辊砂磨机对混合浆料进行分散,加入聚氨酯树脂和氯醋树脂的添加量的1%的封闭型异氰酸酯固化剂后,固化得到柔性银浆。

[0134] 对比例6-1-一种柔性银浆的制备方法

[0135] A、将聚氨酯树脂和氯醋树脂溶解于乙二醇丁醚醋酸酯,得到有机载体;且按照质量百分比,聚氨酯树脂和氯醋树脂的总添加量与有机载体的质量之比为40%,所述溶解步骤的溶解温度为90℃,溶解时间为8h;

[0136] B、利用分散机将有机载体与实施例1-1的同源纳米银混合物混合均匀,得到混合浆料;其中,按照质量比,同源纳米银混合物与聚氨酯树脂和氯醋树脂的混合比例为1:1,所述分散机的转速为300rpm,分散时间为100min;

[0137] C、利用三辊砂磨机对混合浆料进行分散,加入聚氨酯树脂和氯醋树脂的添加量的1%的封闭型异氰酸酯固化剂后,固化得到柔性银浆。

[0138] 对比例6-2-一种柔性银浆的制备方法

[0139] A、将聚氨酯树脂和氯醋树脂溶解于乙二醇丁醚醋酸酯,得到有机载体;且按照质量百分比,聚氨酯树脂和氯醋树脂的总添加量与有机载体的质量之比为40%,所述溶解步骤的溶解温度为90℃,溶解时间为8h;

[0140] B、利用分散机将有机载体与实施例1-1的同源纳米银混合物混合均匀,得到混合浆料;其中,按照质量比,同源纳米银混合物与聚氨酯树脂和氯醋树脂的混合比例为95:5,所述分散机的转速为300rpm,分散时间为100min;

[0141] C、利用三辊砂磨机对混合浆料进行分散,加入聚氨酯树脂和氯醋树脂的添加量的1%的封闭型异氰酸酯固化剂后,固化得到柔性银浆。

[0142] 分别检测上述不同柔性银浆的浆料方阻;根据YS/T 606-2006,固化型银导体浆料,采用负载对折法测试弯折性能;参考DIN53504,橡胶弹性体试验检测柔性银浆的拉伸性能,如下表4所示:

[0143] 表4实施例3、对比例组6的性能检测结果

检测项目	浆料的方阻 ($m\Omega/sq \cdot mil$)	弯折循环次数 (2kg 压力对折电阻涨落低于 100%)	拉伸循环次数 (100%形变重复拉伸电阻增幅低于 100%)	拉伸循环次数 (20%形变重复拉伸电阻增幅低于 100%)
[0144] 实施例 3	397	37-51	170-240	470-530
对比例 6-1	893	/	/	/
对比例 6-2	12	/	/	/

[0145] 由表4的性能检测结果可知,当同源纳米银混合物与聚氨酯树脂和氯醋树脂的混合比例低至6:4时,仍然有良好的柔性;当混合比例进一步低至1:1(对比例6-1)时,此时材料的拉伸循环性能不具有测试意义,电阻波动巨大,材料的电性能表现的已不太稳定;当提升混合比例至95:5时(对比例6-2)时,材料变得更硬,具有一定的脆性,完全失去柔性。

[0146] 以上结合具体实施例描述了本发明的技术原理。这些描述只是为了解释本发明的原理,而不能以任何方式解释为对本发明保护范围的限制。基于此处的解释,本领域的技术人员不需要付出创造性的劳动即可联想到本发明的其它具体实施方式,这些方式都将落入本发明的保护范围之内。

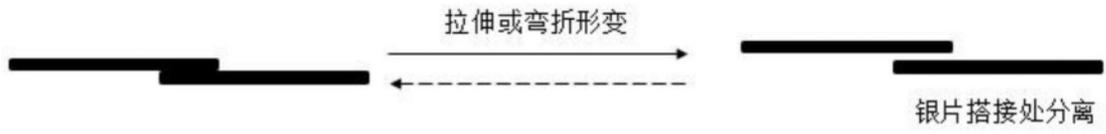


图1

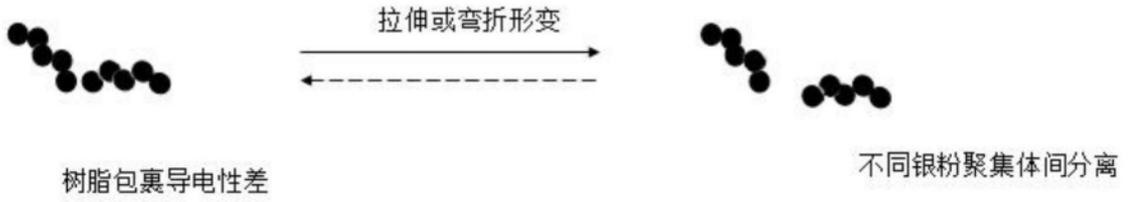


图2

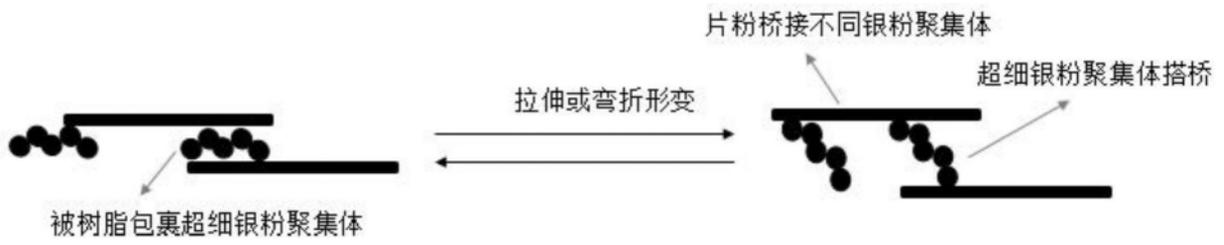


图3

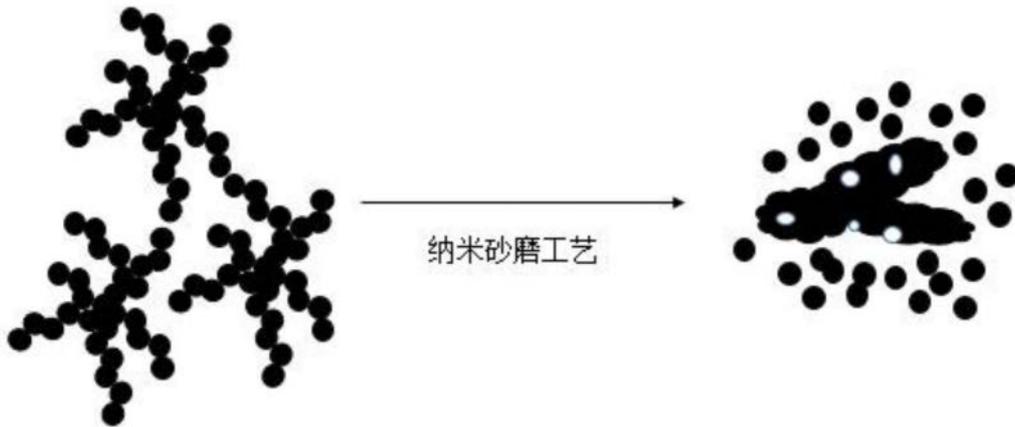


图4