



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102925072 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 28

(21) 申请号 201210457476. 9

(22) 申请日 2012. 11. 14

(73) 专利权人 吉林大学

地址 130012 吉林省长春市前进大街 2699 号

(72) 发明人 孙俊奇 张健夫 李洋 陈栋栋 陈珊珊

(74) 专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任公司 22201

代理人 张景林 刘喜生

(51) Int. Cl.

G09J 9/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 100566990 C, 2009. 12. 09, 说明书第 2 页第 2 段, 第 6 页第 3 段至第 7 页第 4 段.

Gero Decher. "Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites". 《Science》. 1997, 第 277 卷第 1232-1237 页.

审查员 杨芳

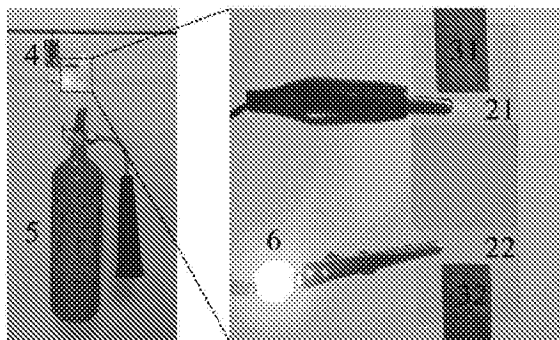
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种环保超薄导电胶的制备方法

(57) 摘要

本发明属于导电胶制备技术领域, 具体涉及一种在不锈钢、铜等金属表面, ITO 玻璃、FTO 玻璃、氧化锌等金属氧化物表面, 以及导电塑料等基底上制备水溶性的环保超薄导电胶的方法。本发明包括基底的前期处理、导电物质的制备与引入、超薄导电胶的制备与厚度控制等步骤。这种环保超薄导电胶制备和使用方便, 制备过程不受基底大小和形状限制, 对平面、曲面和不规则表面的基底均适用。使用过程不需有机溶剂、不需高温加热。制备出的超薄导电胶厚度小于  $5 \mu\text{m}$ , 并且厚度均匀。适用于导电粘结、抗静电连接、防静电涂层、太阳能电池封装、计算机制造、无铅印刷电路板、倒装芯片、微电机机械系统、电磁屏蔽、防静电包装、汽车工业、移动通信等领域。



1. 一种环保超薄导电胶制备方法,其步骤如下:

A、将含有导电物质的阳离子构筑基元和含有导电物质的阴离子构筑基元分别溶于水,配成浓度为 0.5 ~ 20mg/mL、pH 值为 1 ~ 12 的阳离子构筑基元溶液和阴离子构筑基元溶液;

B、将经过清洁处理的基底浸入到含有导电物质的阳离子构筑基元溶液中 1 ~ 40 分钟,然后将基底从中取出;

C、将步骤 B 得到的基底浸入到含有导电物质的阴离子构筑基元溶液中 1 ~ 40 分钟,然后将基底从中取出,从而完成一个沉积周期涂层的制备;

D、重复步骤 B、C,从而在基底上制备得到具有多个沉积周期的厚度为 0.2 ~ 3.0 微米超薄导电胶;

其中,导电物质为金、银、铜、铝的线或片、碳纳米管、石墨、聚 3-己基噻吩、聚 4-己基噻吩、聚苯胺、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸或聚乙炔中的一种;阳离子构筑基元为聚烯丙基胺盐酸盐、聚烯丙基胺盐酸盐-葡聚糖微凝胶、枝化聚乙烯基亚胺、聚二烯丙基二甲基胺盐酸盐中的一种或几种;阴离子构筑基元为透明质酸、聚丙烯酸、聚苯乙烯磺酸钠中的一种或几种;阳离子构筑基元和阴离子构筑基元单体的摩尔比为 1:9 ~ 9:1,导电物质与阳离子构筑基元或导电物质与阴离子构筑基元的质量比为 1 ~ 20:100。

2. 一种环保超薄导电胶制备方法,其步骤如下:

A、将阳离子构筑基元和阴离子构筑基元分别溶于水,配成浓度为 0.5 ~ 20mg/mL、pH 值为 1 ~ 12 的阳离子构筑基元溶液和阴离子构筑基元溶液;

B、将基底分别浸入阳离子构筑基元和阴离子构筑基元,并真空干燥,在空气中晾干或气体吹干;

C、将导电物质分散于水或有机溶剂,滴涂、喷涂或者旋涂在步骤 B 得到的基底表面,并真空干燥、在空气中晾干或气体吹干;

D、多次重复步骤 B、C,从而在基底上制备得到不同沉积周期的厚度为 0.3 ~ 2.2 微米超薄导电胶;

其中,导电物质为金、银、铜、铝的线或片、碳纳米管、石墨、聚 3-己基噻吩、聚 4-己基噻吩、聚苯胺、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸或聚乙炔中的一种;阳离子构筑基元为聚烯丙基胺盐酸盐、聚烯丙基胺盐酸盐-葡聚糖微凝胶、枝化聚乙烯基亚胺、聚二烯丙基二甲基胺盐酸盐中的一种或几种;阴离子构筑基元为透明质酸、聚丙烯酸、聚苯乙烯磺酸钠中的一种或几种;阳离子构筑基元和阴离子构筑基元单体的摩尔比为 1:9 ~ 9:1,导电物质与阳离子构筑基元或导电物质与阴离子构筑基元的质量比为 1 ~ 20:100。

3. 一种环保超薄导电胶制备方法,其步骤如下:

A、将导电物质、阳离子构筑基元和阴离子构筑基元分别溶解于水,配成浓度为 0.5 ~ 20mg/mL、pH 值为 1 ~ 12 的溶液;

B、将基底分别浸入步骤 A 中的导电物质溶液、阳离子构筑基元溶液和 / 或阴离子构筑基元溶液中,水洗,并真空干燥,在空气中晾干或气体吹干,或者不经过水洗和吹干的步骤;

C、多次重复步骤 B,从而在基底上制备得到不同沉积周期的厚度为 0.2 ~ 5.0 微米超薄导电胶;

其中,导电物质为金、银、铜、铝的线或片、碳纳米管、石墨、聚 3-己基噻吩、聚 4-己基噻吩、聚苯胺、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸或聚乙炔中的一种;阳离子构筑基元为聚烯丙基胺盐酸盐、聚烯丙基胺盐酸盐-葡聚糖微凝胶、枝化聚乙烯基亚胺、聚二烯丙基二甲基胺盐酸盐中的一种或几种;阴离子构筑基元为透明质酸、聚丙烯酸、聚苯乙烯磺酸钠中的一种或几种;阳离子构筑基元和阴离子构筑基元单体的摩尔比为 1:9 ~ 9:1,导电物质与阳离子构筑基元或导电物质与阴离子构筑基元的质量比为 1 ~ 20:100。

4. 如权利要求 1 ~ 3 任何一项所述的一种环保超薄导电胶制备方法,其特征在于:阳离子构筑基元溶液和阴离子构筑基元溶液的浓度为 0.5 ~ 5mg/mL, pH 值为 3 ~ 11。

5. 如权利要求 4 所述的一种环保超薄导电胶制备方法,其特征在于:阳离子构筑基元溶液和阴离子构筑基元溶液的浓度为 0.5 ~ 1.5mg/mL,阴离子构筑基元溶液的 pH 值为 3 ~ 5,阳离子构筑基元溶液的 pH 值为 8 ~ 11。

6. 如权利要求 1 ~ 3 任何一项所述的一种环保超薄导电胶制备方法,其特征在于:基底每次从一种构筑基元溶液中取出后,水洗后再浸入到下一种构筑基元溶液中;或基底每次从一种构筑基元溶液中取出后,水洗、空气中晾干或气体吹干后再浸入到下一种构筑基元溶液中;或基底每次从一种构筑基元溶液中取出后,水洗、真空干燥和空气中晾干或气体吹干后再浸入到下一种构筑基元溶液中。

## 一种环保超薄导电胶的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于导电胶制备技术领域,具体涉及一种在不锈钢、铜等金属表面,ITO 玻璃、FTO 玻璃、氧化锌等金属氧化物表面,以及导电塑料等任意形状基底上制备水溶性的环保超薄导电胶的方法。

### 背景技术

[0002] 导电胶能实现电子元件和载体间电路和力学上的连接,一般用于电视、计算机等行业,汽车工业、移动通信等方面,微电子封装、电磁屏蔽等电子领域,以及其他不易焊接又要求具有导电性的粘接。

[0003] 相对于传统的金属焊接和热压连接技术,导电胶具有操作简单、条件温和、相对安全等特点,目前正逐渐取代传统的电子连接技术,成为工业领域重要的器件连接方式之一(J. Adh. Sci. & Tech. 2008, 22, 1593-1630)。按照导电基体组成的不同,可将导电胶分为结构型和填充型两大类。结构型是指作为导电胶基体的高分子材料本身即具有导电性的导电胶;填充型是指通常胶粘剂作为主体材料,而依靠添加导电性填料使胶液与填料整体具有导电性的导电胶。

[0004] 目前导电高分子材料的制备原理与工艺十分复杂,离实际应用尚有较大距离,因此广泛使用的均为填充型导电胶。在填充型导电胶中,一般需要加入助剂、固化剂等,使导电胶和待粘结样品一同固化。然而,由于结构的限制,导电填料、固化剂和填料之间的均匀分散一直是实际应用中的难点。并且在实际应用中,可能出现局部胶液施加不均匀。局部缺少可能导致整体强度下降,而且导电效果也会降低。局部的胶液过多会导致浪费,过厚的胶层反而会导致胶结强度的降低。过厚的导电层一般需要更高的压力才能达到理想的电阻值(Advanced adhesives in electronics, Woodhead Publishing Limited, 2011; 电子工艺技术, 2011, 32, 268-271)。同时由于电子元件的小型化、微型化,以及印刷电路板的高密度化、高度集成化的迅速发展,越来越需要一种可以在很薄的厚度范围内发挥作用的导电胶,这也有利于提高电路板的线分辨率。

[0005] 层层组装技术是制备功能涂层的重要方法之一。通过将待修饰基底在两种或多种分子之间进行交替沉积,可在基底表面修饰一层组成、厚度及结构可控的功能涂层。同时,由于可以将过程简化为简单的浸泡、漂洗,这种方法可在任意形状、大小的基底上进行沉积(J. Colloid Sci., 1966, 21, 569-594; Adv. Mater., 2004, 16, 1271-1293)。对层层组装完成了再发现(Science, 1997, 227, 1232-1237)的 Decher 也在其专利中提及层层组装涂层的粘合功能(PCT/JP2005/021173, 2005; WO/2006/054668, 2006; CN200580043241.3, 2005)。然而,最近对于层层组装制备粘合涂层,特别是多功能粘合涂层的关注较少(Langmuir 2009, 25, 9824-9830)。有的工作条件苛刻,如需加热等(Bioresources 2010, 5, 1530-1541)。由于可以在层层组装过程中方便的调节涂层的物质组成和结构,我们向其中引入具有纳米级别结构的导电填料,制备导电粘合涂层。并在水和压力的温和条件下,将两个带有导电涂层的基底粘接在一起,就实现了电路和力学上的连接,这样的连接可以作为超薄导电胶

来使用。并且由于条件温和、环保、不需加热等,使得待粘结物质可以更好的保持其物理化学性质。现有商业化超薄导电胶厚度在 80-100 微米,甚至达到 200 微米。传统导电胶厚度一般最低可以控制在 50 微米,同时由于一般的填料粒子粒径范围为 2-10 微米,很少有可以在小于 5 微米的厚度上发挥作用而且表现很平整的超薄导电胶(Proceeding of 4th International Conference on Adhesive Joining and Coating Technology in Electronics Manufacturing,2000,129-135 ;J. Adh. Sci. & Tech. 2008, 22, 1593-1630)。如何简便、环保的制备兼具粘合性、导电性的厚度小于 5 微米的超薄导电胶正是现阶段需要迫切解决的问题。

## 发明内容

[0006] 本发明的目的是利用层层组装技术,提供一种制备水溶性的环保超薄导电胶的方法。本发明包括基底的前期处理、导电物质的制备与引入、超薄导电胶的制备与厚度控制、轻微压力和水的作用下粘合等步骤。这种环保超薄导电胶具有制备和使用方便、制备过程不受基底大小和形状限制、使用过程不需有机溶剂、不需高温加热、高剪切强度等优点,而且由于胶层很薄,在垂直于胶层平面方向上电阻很小。同时本发明所用方法简单、材料易得、成本低廉、过程环保,使得本发明适用于导电粘结、抗静电连接、防静电涂层、太阳能电池封装、计算机制造、无铅印刷电路板、倒装芯片、微电机机械系统、电磁屏蔽、防静电包装、汽车工业、移动通信等领域。

[0007] 本发明所述的环保超薄导电胶的制备方法之一,其步骤如下:

[0008] A. 将含有导电物质的阳离子构筑基元和含有导电物质的阴离子构筑基元分别溶于水,配成浓度为 0.5 ~ 20mg/mL、pH 值为 1 ~ 12 的阳离子构筑基元溶液和阴离子构筑基元溶液;

[0009] B. 将经过清洁处理的基底浸入到含有导电物质的阳离子构筑基元溶液中 1 ~ 40 分钟,然后将基底从中取出;

[0010] C. 将步骤 B 得到的基底浸入到含有导电物质的阴离子构筑基元溶液中 1 ~ 40 分钟,然后将基底从中取出,从而完成一个沉积周期涂层的制备;

[0011] D. 重复步骤 B、C,从而在基底上制备得到具有多个沉积周期的厚度为 0.2 ~ 3.0 微米超薄导电胶。

[0012] 本发明所述的环保超薄导电胶的制备方法之二,其步骤如下:

[0013] A. 将阳离子构筑基元和阴离子构筑基元分别溶于水,配成浓度为 0.5 ~ 20mg/mL、pH 值为 1 ~ 12 的阳离子构筑基元溶液和阴离子构筑基元溶液;

[0014] B. 将基底分别浸入阳离子构筑基元和阴离子构筑基元,并真空干燥,在空气中晾干或气体吹干;

[0015] C. 将导电物质分散于水或有机溶剂,滴涂、喷涂或者旋涂在步骤 B 得到的基底表面,并真空干燥、在空气中晾干或气体吹干;

[0016] D. 多次重复步骤 B、C,从而在基底上制备得到不同沉积周期的厚度为 0.3 ~ 2.2 微米超薄导电胶。

[0017] 本发明所述的环保超薄导电胶的制备方法之三,其步骤如下:

[0018] A. 将导电物质、聚阳离子构筑基元、聚阴离子构筑基元分别溶解与水,配成浓度为

0.5 ~ 20mg/mL、pH 值为 1 ~ 12 的溶液；

[0019] B. 将基底分别浸入步骤 A 中的导电物质溶液、聚阳离子构筑基元溶液和 / 或聚阴离子构筑基元溶液中；

[0020] C. 多次重复步骤 B, 从而在基底上制备得到不同沉积周期的厚度为 0.2 ~ 5.0 微米超薄导电胶。

[0021] 上述方法中, 阳离子构筑基元和阴离子构筑基元之间通过静电力、 $\pi-\pi$  相互作用、氢键、配位键、电荷转移、主-客体相互作用、范德华力等相互结合, 两种构筑基元单体的摩尔比为 1:9 ~ 9:1; 导电物质与阳离子构筑基元或导电物质与阴离子构筑基元的质量比为 1 ~ 20:100;

[0022] 上述方法, 基底每次从一种构筑基元溶液中取出后, 水洗后再浸入到下一种构筑基元溶液中; 或基底每次从一种构筑基元溶液中取出后, 水洗、空气中晾干或气体吹干后再浸入到下一种构筑基元溶液中; 或基底每次从一种构筑基元溶液中取出后, 水洗、真空干燥和空气中晾干或气体吹干后再浸入到下一种构筑基元溶液中。

[0023] 在两个生长有导电胶的基底表面滴加、喷涂水, 或将生长有导电胶的基底浸入水中, 将两个基底在压力下 (0.01KPa ~ 100MPa) 紧紧重叠, 并在压力下静置 1 ~ 200 分钟, 从而可以进行导电胶拉伸强度等性能的研究。

[0024] 为了进一步调控环保超薄导电胶的性质, 可以调节环保超薄导电胶的组成涂层物质的量, 比如将方法二中 C 步骤进行多次重复。

[0025] 有机溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、戊烷、己烷、辛烷、环戊烷、环己烷、环辛烷、醋酸甲酯、乙酸乙酯、石油醚、乙醚、环氧丙烷、苯、甲苯、对二甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、乙腈、吡啶、苯酚、汽油中的一种或几种。

[0026] 气体吹干中所使用的气体为空气、氮气、二氧化碳、氦气、氧气中的一种或几种。

[0027] 1. 基底的清洁处理

[0028] 本发明用来制备环保导电胶的基底是各种常用的固体基底, 如玻璃、塑料、金属、氧化锌、氧化钛、ITO 导电玻璃或 FTO 导电玻璃等。基底大小和形状任意, 可以为平面、曲面和不规则表面。其中, 玻璃依次用乙醇、水超声清洗并用浓硫酸和双氧水的混合溶液 (v:v=7:3) 加热至不再产生气泡; 金属、ITO 或 FTO 导电玻璃用乙醇擦拭, 冲洗并吹干。塑料、氧化锌、氧化钛基底依次用乙醇、水超声清洗以除去表面杂质。另外一种常用的基底清洁方式是将基底放在等离子体清洗机中进行清洗至亲水性增加。不同的基底经过处理后, 均可以除去表面的有机污染物等杂质, 有利于层层组装涂层在基底表面的稳定均匀生长。

[0029] 2. 导电物质的制备与引入

[0030] 本发明可以很方便的制备并在阳离子构筑基元和阴离子构筑基元中引入各种导电物质。常见的导电物质, 如碳纳米管 (亲水处理后使用), 石墨, 金、银、铜、铝的纳米线或纳米片 (线的直径为 5 ~ 200 纳米, 长度为 1 ~ 500 微米; 片的厚度为 5 ~ 1000 纳米), 聚 3- 己基噻吩, 聚 4- 己基噻吩, 聚苯胺, 聚 (3,4- 乙烯二氧噻吩) - 聚苯乙烯磺酸, 聚乙炔等都可以被引入, 而且可以是其中的一种或几种。比如, 可以通过化学方法合成微观结构的银纳米线, 也可以通过对现有物质的表面物理或化学修饰来进行导电物质的引入。

[0031] 导电物质引入的方法有多种。可以直接将导电物质与聚阳离子和聚阴离子构筑基元混合 (方法一), 并通过层层组装的方式在基底表面直接生长; 可以将导电基元分散于有

机溶剂(方法二),滴涂、喷涂或者旋涂在欲制备的超薄导电胶表面,并真空干燥、在空气中晾干或气体吹干;也可以将导电基元本身作为构筑基元直接与其他构筑基元进行层层组装(方法三)。构筑基元甚至不局限于微观领域。由于层层组装涂层可以在各种基底上进行生长(J. Mat. Chem. 2010, 20, 6125-6130 ;Adv. Mat. 2008, 20, 1619-1623),如直接在铝箔表面生长层层组装涂层,则可以作为屏蔽涂层使用。其中超薄、均匀的层层组装涂层作为粘合层,铝箔作为导电层。

[0032] 3. 超薄导电胶的制备与厚度控制

[0033] 1) 构筑基元的选择:

[0034] 本发明使用的聚阳离子构筑基元为聚烯丙基胺盐酸盐(PAH)、聚烯丙基胺盐酸盐-葡聚糖微凝胶(PAH-D) (Langmuir 2008, 24, 1902-1909)、聚苯乙烯磺酸钠、枝化聚乙烯基亚胺(bPEI)、枝接有多巴胺的聚乙烯亚胺(Adv. Mater. 2008, 20, 1619-1623)、聚二烯丙基二甲基胺盐酸盐(PDDA)中的一种或几种。

[0035] 本发明使用的聚阴离子构筑基元为透明质酸(HA)、枝接有多巴胺的透明质酸、聚丙烯酸(PAA)、枝接有多巴胺的聚丙烯酸、聚苯乙烯磺酸钠(PSS)中的一种或几种。

[0036] 进一步地,聚阳离子构筑基元溶液和聚阴离子构筑基元溶液的浓度为 0.5 ~ 5mg/mL, pH 值为 3 ~ 11;

[0037] 更进一步地,聚阳离子构筑基元溶液和聚阴离子构筑基元溶液的浓度为 0.5 ~ 1.5mg/mL, 聚阴离子构筑基元溶液 pH 值为 3 ~ 5, 聚阳离子构筑基元溶液 pH 值为 8 ~ 11。

[0038] 2) 超薄导电胶的制备:

[0039] 聚阳离子,例如 bPEI,由于其特定的物质结构和化学组成(J. Colloid. Interf. Sci. 2007, 305, 46-56),可以在各种基底上直接沉积而不需要表面修饰,或只需简单的表面修饰来增加沉积效率。此外,聚阳离子还含有大量的自由的功能性基团,便于与其他功能性物质进行混合(Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 6129-6133),在 pH 值的较大范围内仍带有大量的正电荷,这样就可以方便的通过层层组装技术进行下一步的阴离子的沉积。

[0040] 进一步地,基底在阳离子构筑基元溶液和阴离子构筑基元溶液中浸泡的时间为 3 ~ 30 分钟。阳离子构筑基元和阴离子构筑基元单体摩尔比为 1 : 4 ~ 4 : 1;

[0041] 更进一步地,为了减少涂层制备过程的时间,层层组装过程的除第一层之外,浸泡时间可以缩短为 3 ~ 15 分钟。

[0042] 4. 轻微压力和水的作用下粘合

[0043] 当基底首先浸泡在聚阳离子中,例如 bPEI,通过静电等相互作用力,在液固界面(溶液和基底)之间进行一次界面组装,水洗可以除去物理吸附的分子。经过前述界面组装过程的玻璃片表面带有正电荷,这样的玻璃片在浸泡到聚阴离子溶液后,例如 PAA,仍然进行聚阴离子与基底表面 bPEI 的液固界面组装,使得基底表面带有负电荷,这样的负电荷使得其可以不间断的进行界面组装。层层组装就是这样的界面组装串联的过程。在层层组装涂层的表面滴加分散有导电物质的有机溶剂,随着有机溶剂的挥发,导电物质就均匀的分布在了层层组装涂层内部。有机溶剂的引入与挥发并不影响涂层的组装行为。通过多次循环以上沉积过程,即可在基底上制备出层层组装导电涂层。层层组装导电涂层在基底表面的生长过程中,通过分子链的吸附和重新排布,使得粘合涂层本体和基底之间具有很高的结合力。这是因为在每一个沉积周期中,高分子链是在分子层面相互作用,使得制备出的层

层组装涂层没有任何空隙。同时由于粘合涂层是水溶性的,在粘合涂层制备后重新在表面滴加水滴则可以使得涂层在水中溶胀,这样的过程使得水溶性的高分子链得以重新具有高的流动性。再通过空气中水分子的蒸发和构成粘合涂层的高分子链的固化,使得两个基底可以紧紧地结合在一起。进一步的,由于粘合涂层表面带有大量的羧基、氨基、羟基、磺酸基、醛基等极性基团,并且在水的作用下使得粘合涂层具有更好的流动性(Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 11378-11381)从而更容易浸润亲水基底,这样粘合涂层可以通过与其他亲水基底表面特异性或非特异性的相互作用得到很好的机械连接。

[0044] 本发明通过层层组装技术制备了环保超薄导电胶。通过在水溶液中组装,并再次向体系中引入水,提高了涂层的流动性。这种流动性保证了生长有涂层的基底的可靠机械连接和有效电子连接,水分的挥发过程保证了体系的重新稳定固化。整个组装与粘合过程的条件温和、过程环保、成本低廉、用料少,并且制备的超薄导电胶可以在粘合后在空气中放置一年以上而无明显强度降低和电导变化。本发明制备的超薄导电胶,有望在太阳能电池封装、无铅印刷电路板、倒装芯片(Flip Chip),微电机机械系统(MEMS),微电子封装、电磁屏蔽等电子领域,计算机、汽车行业等方面得到广泛的应用。

#### 附图说明

[0045] 图 1:合成的纳米银线的透射电子显微镜照片,对应实施例 1;

[0046] 图 2:bPEI/PAA/Ag 层层组装超薄导电胶的厚度随着周期增加而增大的曲线

[0047] (a),8 周期层层组装超薄导电胶的表面电子显微镜照片(b),对应实例 1;

[0048] 图 3:粘合前样品的剖面扫描电子显微镜图片(a)和粘合后样品的剖面扫描电子显微镜图片(b),对应实施例 1;

[0049] 图 4:搭接剪切拉伸强度随着基底上单侧涂层周期的增加而增加,对应实例 1;

[0050] 图 5:环保超薄导电胶将两片 ITO 玻璃粘合在一起(a)并承受一个灭火器的重量,局部放大图(b)可以看出 LED 发光,证明有电流通过,对应实施例 1;

[0051] 图 6:在 PAA/PAH 层层组装涂层中未添加(a)和添加碳纳米管(b)的表面扫描电子显微镜照片,对应实施例 2;

[0052] 图 7:PAA/PAH 层层组装涂层中每 100mL 溶液添加 0mg 和 10mg 碳纳米管的厚度随周期变化(a)和搭接剪切拉伸强度随周期变化(b),对应实施例 2;

[0053] 图 8:在每 100mL 溶液中加入碳纳米管的质量与电导率的关系,对应实施例 2;

[0054] 图 9:在每 100mL 溶液中加入碳纳米管的质量与透过率的关系,对应实施例 2。

#### 具体实施方式

[0055] 以下通过一些实例来进一步阐明本发明的具体实施和结果,而不是要用这些实例来限制本发明。

[0056] 实施例 1:导电物质为纳米银线的超薄导电胶

[0057] 图 1 中,按照文献方法(Nano Lett. 2003, 3, 1229-1233)合成直径为 110 纳米、长度在 2 ~ 20 微米之间的纳米银线(1),如图 2 (a) 所示。

[0058] 将清洁后的 ITO 玻璃分别浸泡在 100mL bPEI (1mg/mL, pH=10.0)和 100mL PAA 溶液(1mg/mL, pH=4.0)中各 5 分钟,取出后各水洗 1 分钟,用氮气吹干。



[0059] 将银线(1)均匀分散在乙醇溶液中(分散后浓度为 0.3mg/mL),然后将 10mL 分散有纳米银线的乙醇溶液滴涂在 bPEI/PAA 表面,真空干燥后于空气中晾干至乙醇挥发完全。

[0060] 当纳米银线的乙醇溶液浓度低于 0.1mg/mL 时(即导电物质与阳离子构筑基元和阴离子构筑基元的质量比为 1:100),每次滴涂过程引入的纳米银线的量会较少,会降低电导率。当纳米银线的乙醇溶液浓度高于 2mg/mL 时(即导电物质与阳离子构筑基元和阴离子构筑基元的质量比为 20:100),每次滴涂过程引入的纳米银线的量较多,会导致纳米银线之间的聚集而降低拉伸强度。

[0061] 上述浸泡、滴涂过程为一个周期。

[0062] 图 2(a)为 8 周期的超薄导电胶表面扫描电子显微镜照片,可以清楚的观察到纳米银线(1)的均匀分布。

[0063] 图 2(b)为利用表面轮廓仪跟踪监测涂层的厚度随沉积周期数变化的过程。导电粘合涂层的厚度随着沉积周期数的增加而快速增加,5 周期即可达到约 1 微米。

[0064] 图 3(a)为在 ITO 玻璃(21)表面制备 8 周期的超薄导电胶后的剖面扫描电子显微镜照片,在超薄导电胶表面滴加水后,将另外一个 ITO 玻璃(22)压在 21 表面,并用砝码给一个持续的压力,在空气中放置 1 小时。这时两个 ITO 玻璃(21、22)通过超薄导电胶紧紧的贴合在一起,其剖面扫描电子显微镜照片如图 3(b)所示。需要说明的是,由于图 3(b)的样品制备过程中,需要在很大的瞬间压力进行断裂。这会导致部分银线无法继续保存在高分子基质中,实际银线的量比电镜照片显示的结果要多。

[0065] 图 4 具体给出了图 3 中粘合的 ITO 玻璃的搭接剪切拉伸强度。拉伸结果表明,3 个周期的涂层可以粘合,厚度为 0.3 微米,但是由于粘合的强度过小而无法测量。4 周期测量出了一个相对小的强度。5~8 周期强度基本不变,8 周期厚度为 2.2 微米。更多的周期会耗时耗力。适合的沉积周期为 5~8 周期。

[0066] 图 5(a)给出了超薄导电胶的应用实例。由于 ITO 玻璃很难在其上钻孔以承受重量,两个粘合后的 ITO 玻璃(21、22)分别通过商业化的氰基丙烯酸胶水与钻孔后的铁片(31、32)粘合在一起。粘合后的 ITO 玻璃可以轻松承受一个 7.2 千克重的灭火器(5),其中超薄导电胶的面积为 2\*2 平方厘米。图 5(b)给出了局部放大图。两节干电池(4)提供了 3 伏特的稳定电压,使得与超薄导电胶串联的 LED 灯(6)可以稳定发光。

[0067] 此实例中,bPEI 和 PAA 溶液的浓度均为 1mg/mL,构筑基元单体摩尔比为 1:1.7,pH 值分别均为 10.0 和 4.0。在 0.5mg/mL 和 1.5mg/mL 范围内改变溶液浓度不会对涂层的构筑产生显著影响。如果溶液浓度低于 0.5mg/mL,溶质过少,则需要增加溶液的量或频繁更换溶液,以保证在溶液中有足够的溶质;如果浓度高于 1.5mg/mL,会加速涂层构筑的过程,但可能会导致溶质的浪费,特别是在生长周期较少的情况下。

[0068] 实验是在室温下进行的。如果温度偏低,会增加阴离子构筑基元和阳离子构筑基元的饱和吸附的时间,以及乙醇挥发的时间。如果温度低到 0℃,使溶解有构筑基元的水溶液结冰,则不能进行超薄导电胶的构筑。如果温度偏高,则构筑过程会加快但不明显。通过水和压力粘合的过程会加快。如果温度高到 100℃,使溶解有构筑基元的水溶液快速挥发或沸腾,则不能进行超薄导电胶的构筑。改变溶液的 pH 值会对涂层的构筑产生直接的影响。实验表明,pH 小于 1 或大于 12 时,功能性基团会不带电荷或带电量很少,不能制备出涂层,或制备出的涂层没有粘合的能力。

[0069] 实施例 2 :导电物质为碳纳米管的超薄导电胶

[0070] 碳纳米管由于其质量轻,较高的长径比,可以媲美导电高分子的导电率等优点,一直被广泛作为导电胶的导电填充物。然而,碳纳米管的亲水性较差,很难均匀分散在水中。

[0071] 通过亲水化处理,可以在碳纳米管表面引入大量的羟基、醛基、羧基等亲水基团 (Acc. Chem. Res. 2009, 42, 1161-1171)。将一定量(5 ~ 15mg 不等)亲水处理后的碳纳米管溶解于 20mL 水,超声处理 1 小时,亲水的碳纳米管均匀的分散在水溶液中。将 20mL 碳纳米管水分散液与 80mL 聚阴离子构筑基元溶液 PAA 和 80mL 聚阳离子构筑基元 PAH 溶液分别混合,得到 100mL 含碳纳米管的聚阴离子构筑基元 PAA 溶液和 100mL 含碳纳米管的聚阳离子构筑基元 PAH 溶液。将清洁处理后的基底在上述分散有碳纳米管的聚阳离子和聚阴离子溶液中交替沉积,可以制备出含有碳纳米管的超薄导电胶。

[0072] 如将清洁后的 ITO 玻璃分别浸泡在 100mL PAH 溶液(1mg/mL, pH=9.0, 其中加入 10mg 碳纳米管)和 100mL PAA 溶液(1mg/mL, pH=9.0, 其中加入 10mg 碳纳米管)中各 15 分钟,取出后水洗 3 次,每次水洗 1 分钟,制备过程中不用氮气吹干。

[0073] 如果加入 0mg 碳纳米管,可以制备不含有碳纳米管的涂层。即将清洁后的 ITO 玻璃分别浸泡在 100mL PAH 溶液(1mg/mL, pH=9.0)和 100mL PAA 溶液(1mg/mL, pH=9.0)中各 15 分钟,取出后水洗 3 次,每次水洗 1 分钟,制备过程中不用氮气吹干。

[0074] 图 6 (a) 为 0mg 碳纳米管与 PAA 和 PAH 混合后生长的 35 周期的超薄导电胶表面扫描电子显微镜照片。可以看出 PAA/PAH 涂层(7)表面平整。

[0075] 图 6 (b) 为 10mg 碳纳米管与 PAA 和 PAH 混合后生长的 35 周期的超薄导电胶表面扫描电子显微镜照片,可以明显看到大量碳纳米管(8)的存在,而且分散均匀。

[0076] 如图 7 (a)、图 7 (b) 所示,在每 100mL 溶液中加入 0mg 碳纳米管和 10mg 碳纳米管的超薄导电胶的厚度和拉伸强度随着周期的增加的变化曲线和柱状图。拉伸结果表明,15 个周期的涂层可以粘合,厚度为 0.2 微米,但是由于粘合的强度过小而无法测量。20 周期测量出了一个相对小的强度。25 ~ 35 周期强度基本不变,35 周期厚度为 1.7 微米。继续增加生长周期会增加厚度,如生长至 50 周期厚度可达 3 微米,但生长更多周期会耗时耗力。碳纳米管的加入没有对拉伸强度产生影响。

[0077] 如图 8 所示,在每 100mL 溶液中加入不同量的碳纳米管,超薄导电胶的电阻随着碳纳米管加入量的增加而增加,并且在 10mg 位置产生了明显增加,与文献值相当 (Acc. Chem. Res. 2008, 41, 1831-1841)。这种现象的产生是由于所谓“渗阈效应”(J Mater. Sci. 2008, 43, 3072-3093),其趋势如图中虚线所示。

[0078] 图 9 考察了在每 100mL 溶液中加入 0、5、10、15mg 碳纳米管的超薄导电胶的光学透明性。可以看出,随着加入碳纳米管量的增加,样品的透过率减小至不透明。插图为每 100mL 溶液中加入 0、5、10、15mg 碳纳米管的超薄导电胶粘合 ITO 玻璃后的光学照片。通过插图可以明显看出,随着自上而下碳纳米管加入量的增加,透明性逐渐降低。与透过率的结果相一致。在没有加入碳纳米管时(0mg),粘合后的玻璃的透过性可以达到 80%,适合于需要透明粘合的领域。

[0079] 当碳纳米管的用量为 1mg 时(即导电物质与阳离子构筑基元和阴离子构筑基元的质量比为 1 :100),超薄导电胶中引入的碳纳米管的量过少,会导致超薄导电胶电导率较低。当碳纳米管的用量为 20mg(即导电物质与阳离子构筑基元和阴离子构筑基元的质量比

为 20 :100) 或更多时, 导电物质在溶液中相对过量, 会导致碳纳米管分散不均匀在溶液产生聚沉, 很难进行超薄导电胶的构筑。即使成功构筑, 由于此时超薄导电胶中碳纳米管的量相对较多, 使得超薄导电胶在滴加水的时候不能具有很好的流动性, 降低粘合强度。

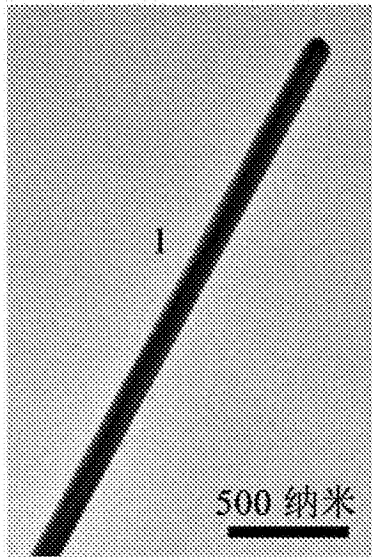


图 1

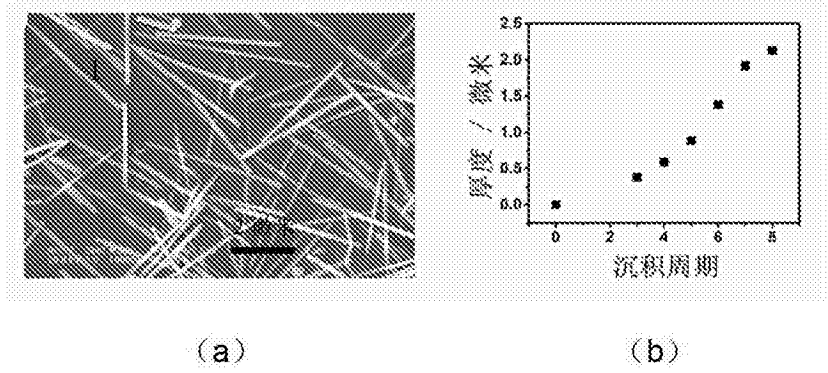


图 2

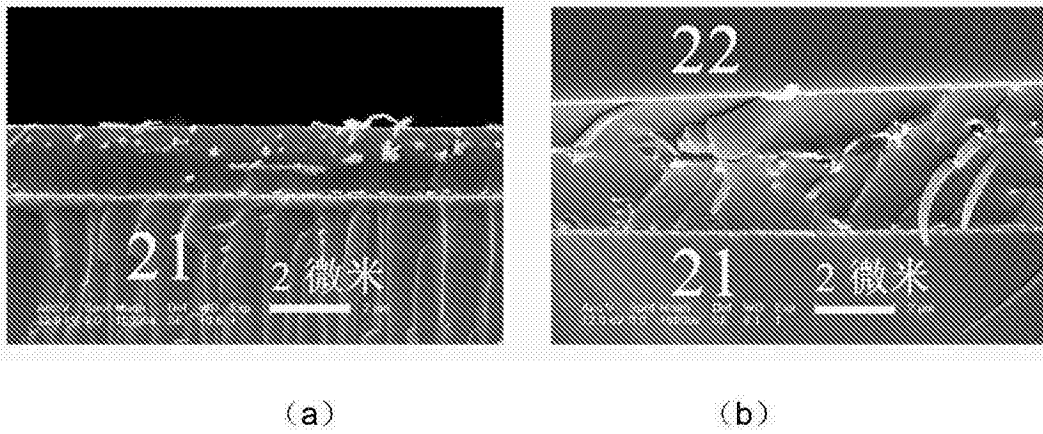


图 3

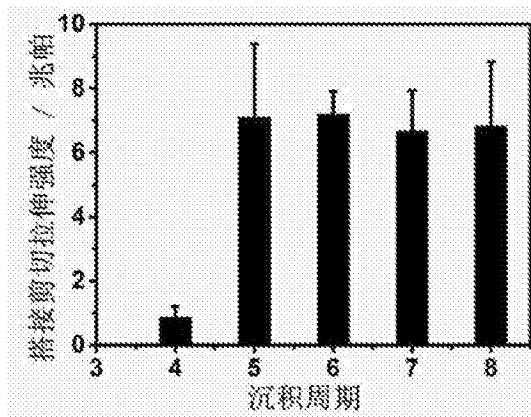


图 4

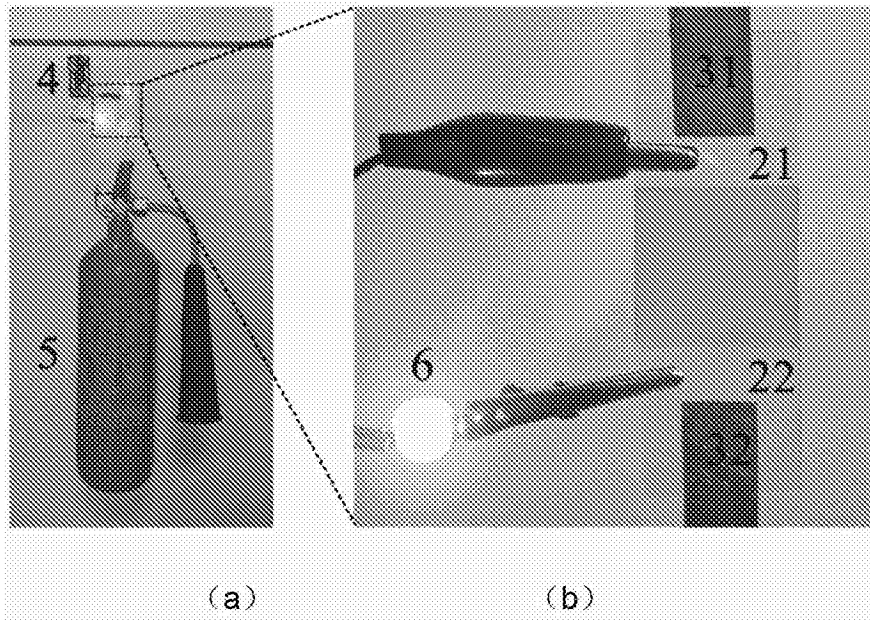


图 5

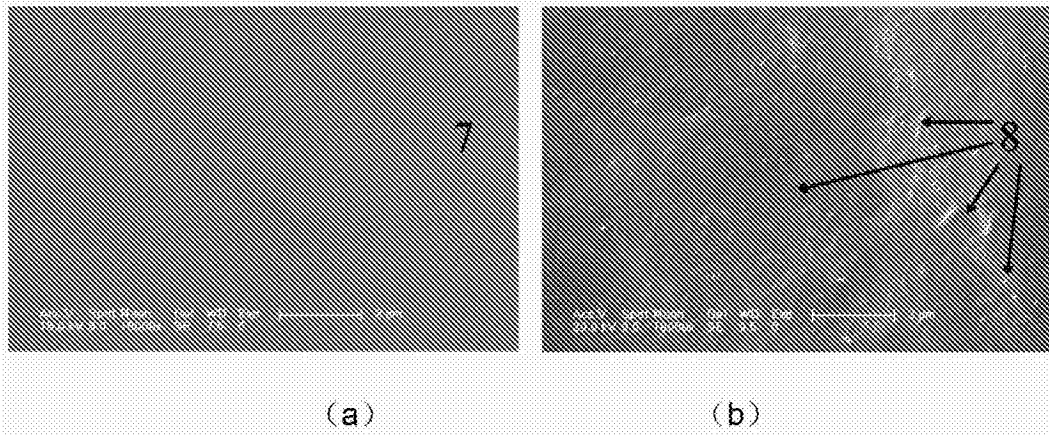


图 6

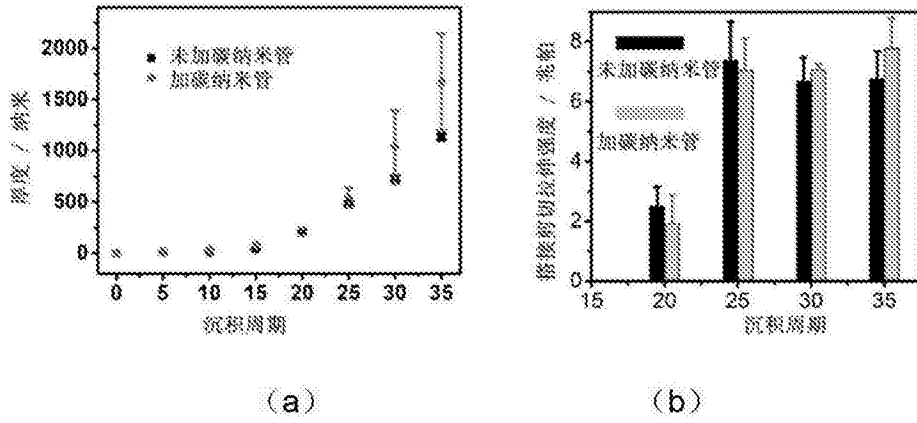


图 7

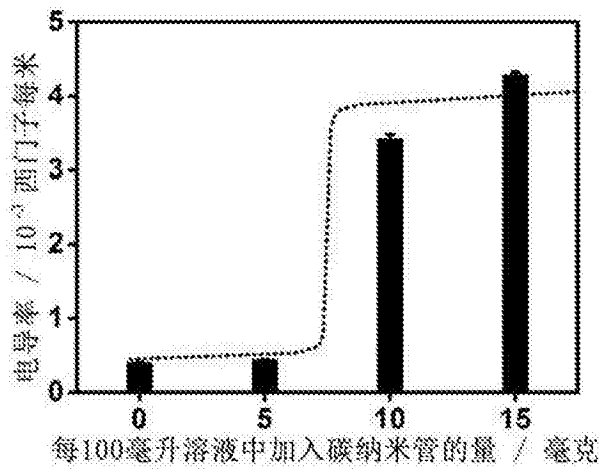


图 8

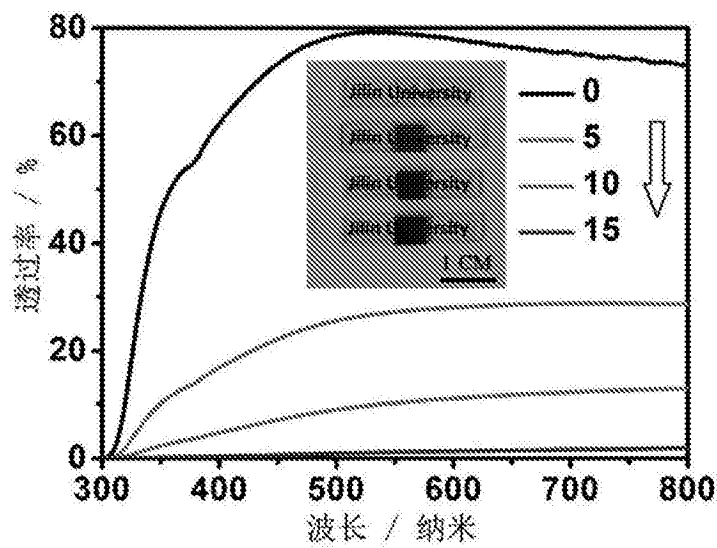


图 9