



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112635103 B

(45) 授权公告日 2022.07.29

(21) 申请号 202011511567.7

H01B 13/00 (2006.01)

(22) 申请日 2020.12.18

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112635103 A

CN 106297966 A, 2017.01.04

CN 101351405 A, 2009.01.21

CN 110722151 A, 2020.01.24

(43) 申请公布日 2021.04.09

CN 102391737 A, 2012.03.28

CN 1993725 A, 2007.07.04

(73) 专利权人 深圳先进技术研究院

CN 101185027 A, 2008.05.21

地址 518055 广东省深圳市南山区西丽大
学城学苑大道1068号

CN 110980631 A, 2020.04.10

(72) 发明人 吴天准 王昊 沙拉·卡黛美
基尤马尔斯·贾利利

CN 104221481 A, 2014.12.17

CN 106298071 A, 2017.01.04

(74) 专利代理机构 深圳市铭粤知识产权代理有
限公司 44304

CN 110709447 A, 2020.01.17

US 2010247892 A1, 2010.09.30

专利代理师 孙伟峰 黄进

JP 2017188378 A, 2017.10.12

JP 2007220883 A, 2007.08.30

(51) Int. Cl.

审查员 高文达

H01B 5/14 (2006.01)

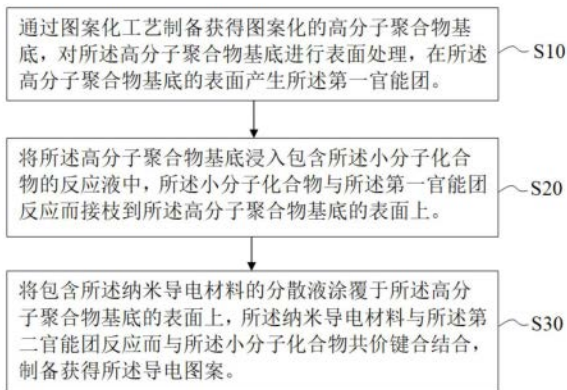
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

导电图案及其制备方法、柔性电子设备

(57) 摘要

本发明提供了一种导电图案及其制备方法，其包括：图案化的高分子聚合物基底，所述高分子聚合物基底经由表面处理工艺产生第一官能团；通过与所述第一官能团反应而接枝到所述高分子聚合物基底的表面上的小分子化合物，所述小分子化合物具有第二官能团；通过与所述第二官能团反应而与所述小分子化合物共价键合结合的纳米导电材料。本发明还提供了一种包含如上所述的导电图案的柔性电子设备。本发明将纳米导电材料是通过共价键合选择性地结合到图案化的高分子聚合物基底上形成导电图案，不仅提升了导电图案的图案化精度，并且也提高了纳米导电材料与聚合物基底之间的结合力。



1. 一种导电图案的制备方法,其特征在于,包括:

步骤S10、通过图案化工艺制备获得图案化的高分子聚合物基底,对所述高分子聚合物基底进行表面处理,在所述高分子聚合物基底的表面产生第一官能团;所述第一官能团包括-COO-基团、-C=O基团、-COOH基团以及-OH基团中的一种或两种以上;

步骤S20、将所述高分子聚合物基底浸入包含小分子化合物的反应液中,所述小分子化合物与所述第一官能团反应而接枝到所述高分子聚合物基底的表面上,所述小分子化合物具有第二官能团;

步骤S30、将包含纳米导电材料的分散液涂覆于所述高分子聚合物基底的表面上,所述纳米导电材料与第二官能团反应而与所述小分子化合物共价键合结合,制备获得所述导电图案;所述第二官能团包括-SH基团、-CN基团和-NH₂基团中的一种或两种以上。

2. 根据权利要求1所述的导电图案的制备方法,其特征在于,所述步骤S10中,通过等离子表面体处理工艺使所述高分子聚合物基底的表面产生所述第一官能团。

3. 根据权利要求1所述的导电图案的制备方法,其特征在于,所述步骤S20中,将所述高分子聚合物基底浸入包含所述小分子化合物的反应液中,并且对所述高分子聚合物基底和反应液进行微波辐射处理。

4. 根据权利要求1-3任一所述的导电图案的制备方法,其特征在于,所述步骤S30包括:将包含所述纳米导电材料的分散液涂覆于所述高分子聚合物基底的表面上,然后对所述高分子聚合物基底进行加热,在使用热轧层压机对所述高分子聚合物基底进行热压。

5. 根据权利要求1所述的导电图案的制备方法,其特征在于,所述高分子聚合物基底的材料为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、聚苯乙烯、聚四氟乙烯或聚偏氟乙烯。

6. 根据权利要求1所述的导电图案的制备方法,其特征在于,所述小分子化合物为巯基化合物、氰化物或氨基酸。

7. 根据权利要求6所述的导电图案的制备方法,其特征在于,所述小分子化合物为极性小分子化合物。

8. 根据权利要求1所述的导电图案的制备方法,其特征在于,所述纳米导电材料为碳基纳米材料或金属纳米材料。

导电图案及其制备方法、柔性电子设备

技术领域

[0001] 本发明属于柔性电子设备技术领域,具体涉及一种导电图案及其制备方法,还涉及包含所述导电图案的柔性电子设备。

背景技术

[0002] 氧化铟锡(ITO)同时具备高光学透明度和良好电导率的特性,被广泛应用于作为透明电子设备的电极材料。对于柔性显示器、可穿戴电子器件以及柔性太阳能电池等柔性电子设备,由于ITO比较硬而脆,缺乏延展性等,传统的ITO电极越来越难以满足要求。因此,人们寻找了许多材料来代替ITO以应用于未来的柔性电子设备。其中比较有可能代替的是纳米导电材料,包括碳基纳米材料和金属纳米材料,碳基纳米材料例如是碳纳米管(CNT)和石墨烯,金属纳米材料例如是金属纳米颗粒(NPS)和金属纳米线(NWS)。

[0003] 在柔性电子设备中,导电材料与基底的粘附力以及精确的图形化是至关重要的,提高导电材料与基底间的粘附性能是提高器件柔韧性的关键,而对于高分辨率的柔性电子设备,需要在一个精确的位置上获得所需的导电图案。到目前为止,许多研究小组已经研究了柔性电子设备中的纳米导电材料的图案化工艺,最具代表性的是银纳米线图案化,目前已使用的图案化工艺包括光刻工艺、激光烧蚀工艺,喷涂或滴涂工艺等,这些工艺因其缺点而受到限制:例如,在光刻工艺和激光烧蚀工艺过程中,聚合物基底容易受到酸湿腐蚀和高激光功率的损伤而受到限制;喷涂或滴涂工艺则会导致导电材料与基底的粘附力不佳。

发明内容

[0004] 鉴于现有技术存在的不足,本发明提供一种导电图案及其制备方法,以提高纳米导电材料与基底的粘附力以及实现更加精确的图形化。

[0005] 为实现上述发明目的,本发明的一方面是提供了一种导电图案,其包括:

[0006] 图案化的高分子聚合物基底,所述高分子聚合物基底经由表面处理工艺产生第一官能团;

[0007] 通过与所述第一官能团反应而接枝到所述高分子聚合物基底的表面上的小分子化合物,所述小分子化合物具有第二官能团;

[0008] 通过与所述第二官能团反应而与所述小分子化合物共价键合结合的纳米导电材料。

[0009] 优选地,所述第一官能团包括-COO-基团、-C=O基团、-COOH基团以及-OH基团中的一种或两种以上。

[0010] 优选地,所述高分子聚合物基底的材料为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、聚苯乙烯、聚四氟乙烯或聚偏氟乙烯。

[0011] 优选地,所述第一官能团包括-SH基团、-CN基团和-NH₂基团中的一种或两种以上。

[0012] 优选地,所述小分子化合物为巯基化合物、氰化物或氨基酸。

[0013] 优选地,所述小分子化合物为极性小分子化合物。

[0014] 优选地,所述纳米导电材料为碳基纳米材料或金属纳米材料。

[0015] 本发明的另一方面是提供一种如上所述的导电图案的制备方法,其包括:

[0016] 步骤S10、通过图案化工艺制备获得图案化的高分子聚合物基底,对所述高分子聚合物基底进行表面处理,在所述高分子聚合物基底的表面产生所述第一官能团;

[0017] 步骤S20、将所述高分子聚合物基底浸入包含所述小分子化合物的反应液中,所述小分子化合物与所述第一官能团反应而接枝到所述高分子聚合物基底的表面上;

[0018] 步骤S30、将包含所述纳米导电材料的分散液涂覆于所述高分子聚合物基底的表面上,所述纳米导电材料与所述第二官能团反应而与所述小分子化合物共价键合结合,制备获得所述导电图案。

[0019] 优选地,所述步骤S10中,通过等离子体表面处理工艺使所述高分子聚合物基底的表面产生所述第一官能团。

[0020] 优选地,所述步骤S20中,将所述高分子聚合物基底浸入包含所述小分子化合物的反应液中,并且对所述高分子聚合物基底进行微波辐射处理。

[0021] 优选地,所述步骤S30包括:将包含所述纳米导电材料的分散液涂覆于所述高分子聚合物基底的表面上,然后对所述高分子聚合物基底进行加热,在使用热轧层压机对所述高分子聚合物基底进行热压。

[0022] 本发明还提供了一种柔性电子设备,包括如上所述的导电图案。

[0023] 本发明实施例提供的导电图案及其制备方法,纳米导电材料是通过共价键合选择性地结合到图案化的高分子聚合物基底上:一方面,导电图案的图案化精度是由高分子聚合物基底的图案化精度决定,基于已有的图案化工艺,相比于对纳米导电材料薄膜直接进行图形化,对高分子聚合物薄膜进行图案化工艺的限制条件更少,工艺也更加成熟,可以获得更高精度的图案;另一方面,纳米导电材料是通过化学反应共价键合到图案化的高分子聚合物基底上,纳米导电材料与高分子聚合物基底具有很好的结合力。

附图说明

[0024] 图1是本发明实施例提供的导电图案的制备方法的工艺流程图;

[0025] 图2是本发明实施例1中导电图案的制备工艺过程的示例性图示;

[0026] 图3是本发明实施例1中的等离子体处理后的PI基底的AFM形貌图;

[0027] 图4是本发明实施例1中的接枝半胱胺后的PI基底的AFM形貌图;

[0028] 图5和图6是本发明实施例1中制备获得的导电图案的SEM图。

具体实施方式

[0029] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面结合附图对本发明的具体实施方式进行详细说明。这些优选实施方式的示例在附图中进行了例示。附图中所示和根据附图描述的本发明的实施方式仅仅是示例性的,并且本发明并不限于这些实施方式。

[0030] 在此,还需要说明的是,为了避免因不必要的细节而模糊了本发明,在附图中仅仅示出了与根据本发明的方案密切相关的结构和/或处理步骤,而省略了与本发明关系不大的其他细节。

[0031] 本发明实施例首先提供了一种导电图案,所述导电图案包括:图案化的高分子聚

合物基底、接枝在聚合物基底表面的小分子化合物以及与小分子化合物共价键合结合的纳米导电材料。

[0032] 其中,所述图案化的高分子聚合物基底经由表面处理工艺产生第一官能团;所述小分子化合物通过与所述第一官能团反应而接枝到所述高分子聚合物基底的表面上,所述小分子化合物具有第二官能团;所述纳米导电材料通过与所述第二官能团反应而共价键合结合到所述小分子化合物。

[0033] 基于以上的思路,纳米导电材料是通过共价键合选择性地结合到图案化的高分子聚合物基底上:一方面,导电图案的图案化精度是由高分子聚合物基底的图案化精度决定,基于已有的图案化工艺,相比于对纳米导电材料薄膜直接进行图形化,对高分子聚合物薄膜进行图案化工艺的限制条件更少,工艺也更加成熟,可以获得更高精度的图案;另一方面,纳米导电材料是通过化学反应共价键合到图案化的高分子聚合物基底上,纳米导电材料与高分子聚合物基底具有很好的结合力。

[0034] 在具体地的方案中,所述第一官能团包括-COO-基团、-C=O基团、-COOH基团以及-OH基团中的一种或两种以上。优选地,所述高分子聚合物基底的材料为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚酰亚胺(PI)、聚苯乙烯(PS)、聚四氟乙烯(PTFE)或聚偏氟乙烯(PVDF)。

[0035] 在具体地的方案中,所述第一官能团包括-SH基团、-CN基团和-NH₂基团中的一种或两种以上,所述小分子化合物为巯基化合物、氰化物或氨基酸。最为优选的方案中,所述小分子化合物为极性小分子化合物,例如巯基化合物中的半胱胺。

[0036] 在具体地的方案中,所述纳米导电材料为碳基纳米材料或金属纳米材料,碳基纳米材料例如是碳纳米管(CNT)和石墨烯,金属纳米材料例如是金属纳米颗粒(NPS)和金属纳米线(NWS),包括金纳米颗粒、金纳米线、银纳米颗粒和银纳米线等。最为优选的方案中,所述金属纳米材料选自为银纳米线(AgNWs)。

[0037] 本发明实施例提供了如上所述的导电图案的制备方法,参阅图1,所述制备方法包括以下步骤:

[0038] 步骤S10、通过图案化工艺制备获得图案化的高分子聚合物基底,对所述高分子聚合物基底进行表面处理,在所述高分子聚合物基底的表面产生所述第一官能团。

[0039] 其中,所述图案化工艺可以现在为现有的任意一种图案化工艺,例如光刻工艺、电子印刷工艺等。对高分子聚合物薄膜进行图案化工艺,图案的线宽可以很容易地控制,从而可以得到更加精细的图形。

[0040] 在优选的方案中,通过等离子体表面处理工艺使所述高分子聚合物基底的表面产生所述第一官能团。更优选是使用O₂等离子体表面处理工艺。

[0041] 步骤S20、将所述高分子聚合物基底浸入包含所述小分子化合物的反应液中,所述小分子化合物与所述第一官能团反应而接枝到所述高分子聚合物基底的表面上。

[0042] 为了使得小分子化合物精确地选择性接枝到聚合物基底的图案线条上,通常在图案化工艺制备获得图案化的高分子聚合物基底之后,保留光刻胶掩膜版,仅暴露出聚合物基底的图案线条部分,然后将图案化的聚合物基底连同光刻胶掩膜版一起浸入包含所述小分子化合物的反应液中。在常温条件下进行接枝反应时,需要较长的时间(通常需要几个小时)才能使得接枝反应完全进行,长时间的浸泡有可能会使得光刻胶掩膜版从聚合物基底上脱离,导致小分子化合物有可能接枝到聚合物基底的图案线条之外,影响最终导电图案

的线宽。为了解决这样的问题,本发明优选的方案中,将所述高分子聚合物基底浸入包含所述小分子化合物的反应液中,并且对所述聚合物基底进行微波辐射(MW)处理。

[0043] 微波作为电磁辐射,对聚合物基底的接枝界面以及反应物都进行加热,可以加快反应速度,大大缩短反应时间,从几个小时加快到几分钟,由此可以避免长时间的浸泡导致光刻胶掩膜版从聚合物基底上脱离。此外,提高反应收率、消除副产物生成、提高重现性也是微波的主要优点。在微波辐射中,极性化合物更能有效地吸附微波,将电磁波转化为热,因此,在优选的方案中,所述小分子化合物为极性小分子化合物,例如半胱胺。另外,半胱胺具有良好的生物相容性,当所述导电图案应用于生物检测领域的器件时,所述小分子化合物也优选为半胱胺。

[0044] 其中,在一些小批量的生产过程中,微波辐射例如是可以由家用的微波炉提供。

[0045] 进一步地,在接枝完成所述小分子化合物之后,依次使用乙醇和水冲洗高分子聚合物基底,去除未反应的化合物,然后用氮气干燥。

[0046] 步骤S30、将包含所述纳米导电材料的分散液涂覆于所述高分子聚合物基底的表面上,所述纳米导电材料与所述第二官能团反应而与所述小分子化合物共价键合结合,制备获得所述导电图案。

[0047] 其中,将所述纳米导电材料于分散剂中搅拌混合分散,为了使得纳米导电材料分散更加均匀,可在加热时搅拌或者使用磁力搅拌或者是添加一些助剂。分散剂可以使用任意一种已有的分散剂,最常用的是水。

[0048] 其中,导电图案中纳米导电材料的密度对其光学和电学性质有很大的影响,通过改变分散液中纳米导电材料的浓度可以很容易地调节导电图案中纳米导电材料的密度。在此,分散液中纳米导电材料的浓度不做具体限定,可以根据实际需要进行配制。

[0049] 其中,涂覆工艺优选是使用旋涂工艺。

[0050] 其中,将包含所述纳米导电材料的分散液涂覆于所述高分子聚合物基底的表面上之后,优选对所述高分子聚合物基底进行加热,以加快所述小分子化合物的接枝反应,例如是将所述高分子聚合物基底置于加热板上加热。

[0051] 在优选的方案中,在使用热轧层压机对所述高分子聚合物基底进行热压。通过商用热轧层压机热压,除了可以改善纳米导电材料的连接节点之外,还可以完成表面官能团与纳米导电材料的键合反应更加完全,并且增强它们之间的界面性能。

[0052] 基于以上思路的导电图案的制备方法,有可能将极性小分子接枝到各种高分子材料上,并随后固定任意金属导电材料或碳基导电材料。该方法还可以应用于聚合物泡沫等复杂的聚合物基底、微流控器件中的微通道、聚合物膜等需要固定无机材料的三维结构,可以促进许多应用的发展的

[0053] 本发明实施例还提供了一种柔性电子设备,其中包括本发明如上所述的导电图案,该导电图案可以是作为柔性电子设备中的信号传输功能层。本发明提供的导电图案中,导电图案的图案化精度高且其中的导电材料层与聚合物基底之间具有很好的结合力,提高了柔性电子设备柔韧性。

[0054] 实施例1

[0055] 本实施例中以高分子聚合物基底的材料选择为聚酰亚胺(PI)、小分子化合物为半胱胺、纳米导电材料选择为银纳米线(AgNWs)对本发明的技术方案进行更加具体的说明。

[0056] 参阅图2,本实施例按照以下工艺步骤制备导电图案:

[0057] (1)、使用光刻工艺对PI薄膜进行图案化,获得图案化的PI基底。

[0058] (2)、参阅图2- (a),通过等离子体处理工艺,使图案化的PI基底的表面产生自由基和官能团,特别是-C=O基团、-COOH基团以及-OH基团。

[0059] 原子力显微镜 (AFM) 是利用探针与样品之间的相互作用力,从材料表面形貌获得高分辨率的图像。图3是本实施例中等离子体处理后的PI基底的AFM形貌图。

[0060] (3)、参阅图2- (b) 和参阅图2- (c),将等离子体处理后的图案化的PI基底浸入半胱胺分散液中进行接枝反应,同时对PI基底和反应液进行微波辐射 (MW) 处理1min。微波辐射由家用的微波炉提供,反应完成后依次使用乙醇和水冲洗所述PI基底,然后用氮气干燥。

[0061] 图4是本实施例中接枝半胱胺后的PI基底的AFM形貌图。对比图4和图3可知,经过以上步骤,小分子化合物半胱胺均匀地接枝在图案化的PI基底的表面。

[0062] (4)、参阅图2- (d),在接枝半胱胺后的PI基底上涂覆AgNWs分散液使得AgNWs与半胱胺反应后共价键合。

[0063] 具体地,用旋涂机以300转/分的速度在PI基底上旋涂AgNWs分散液(0.1%wt分散在水中),旋涂时间为30s。为了蒸发水,并使AgNWs与-SH官能团反应,将PI基底置于100℃的热板上5分钟。需要说明的是,加热时间和加热温度可以根据实际需要进行适当调整。

[0064] (5)、参阅图2- (e),将步骤(4)得到的样品使用热轧层压机进行热压,热压温度为100℃。需要说明的是,热压温度、速率等工艺参数可以根据实际需要进行适当调整。

[0065] 基于以上步骤(1)~(5)制备获得导电图案,该导电图案包括:图案化的PI基底、接枝在PI基底的小分子化合物半胱胺以及与半胱胺共价键合结合的纳米导电材料AgNWs。

[0066] 图5和图6是本实施例制备获得的导电图案的SEM图。如图5所示,AgNWs附着在PI基底上。如图6可以看出,AgNWs仅选择性地结合到图案化的PI基底的线条上(如图6中区域A),图案化的PI基底的线条之外(如图6中区域B)则没有AgNWs。基于已有的图案化工艺,对高分子聚合物薄膜进行图案化工艺的限制条件更少,工艺也更加成熟,可以获得更高精度的图案,由此,我们可以确定,本发明提供的导电图案的制备方法,可以实现对纳米导电材料进行精确的图案化,具有很好的应用前景。

[0067] 综上所述,本发明将纳米导电材料是通过共价键合选择性地结合到图案化的高分子聚合物基底上形成导电图案,不仅提升了导电图案的图案化精度,并且也提高了纳米导电材料与聚合物基底之间的结合力。

[0068] 以上所述仅是本申请的具体实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本申请的保护范围。

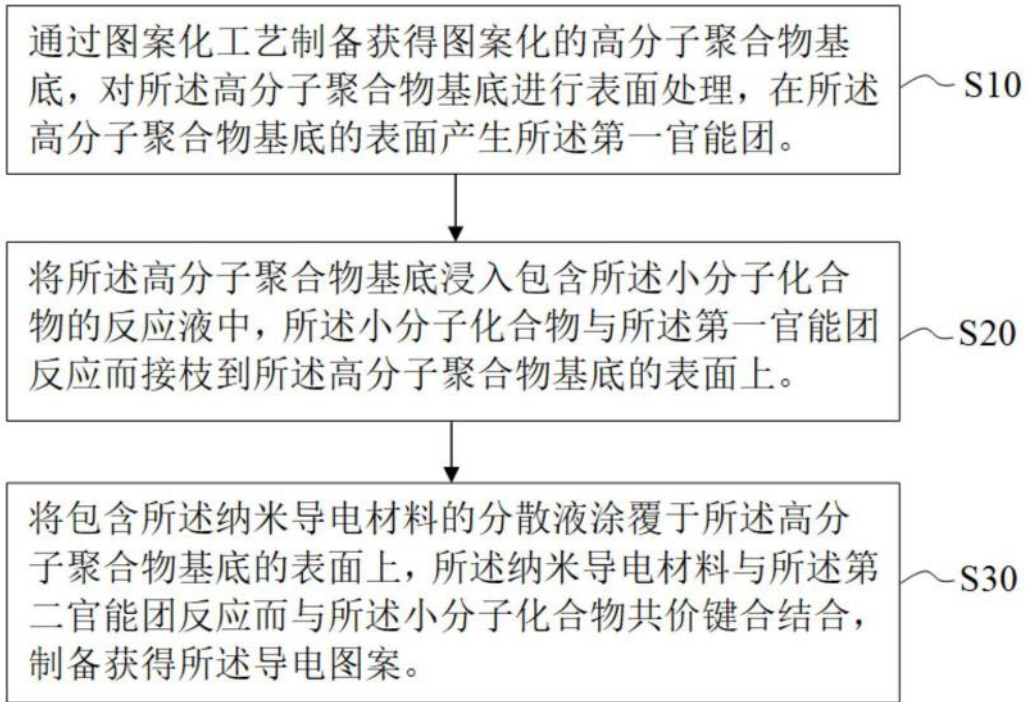


图1

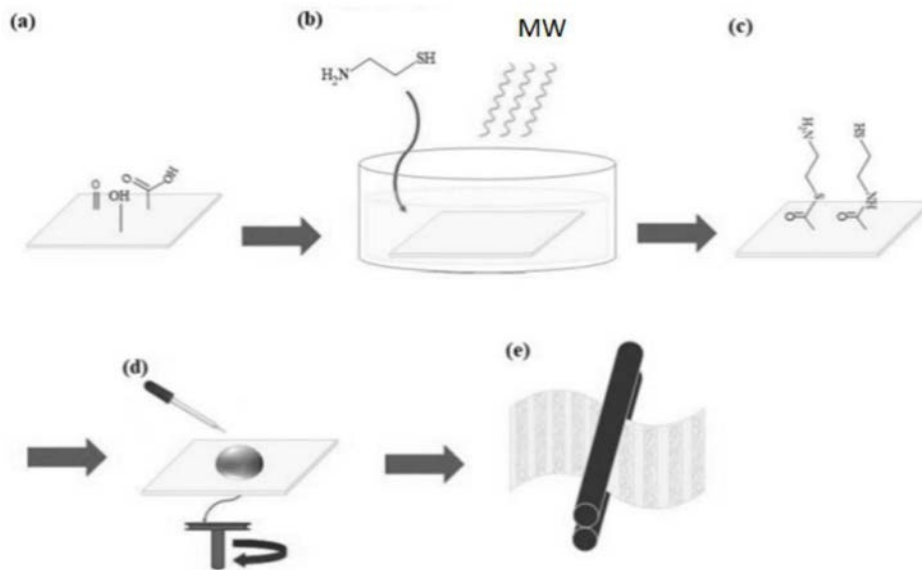


图2

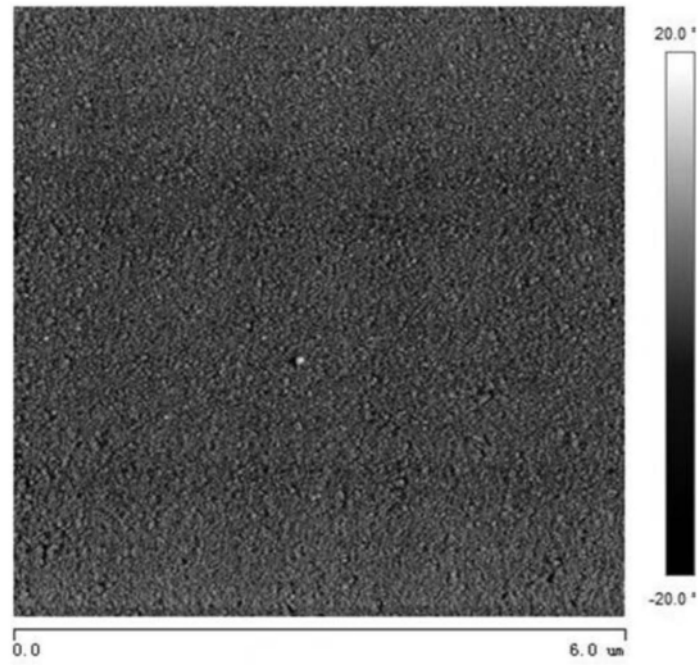


图3

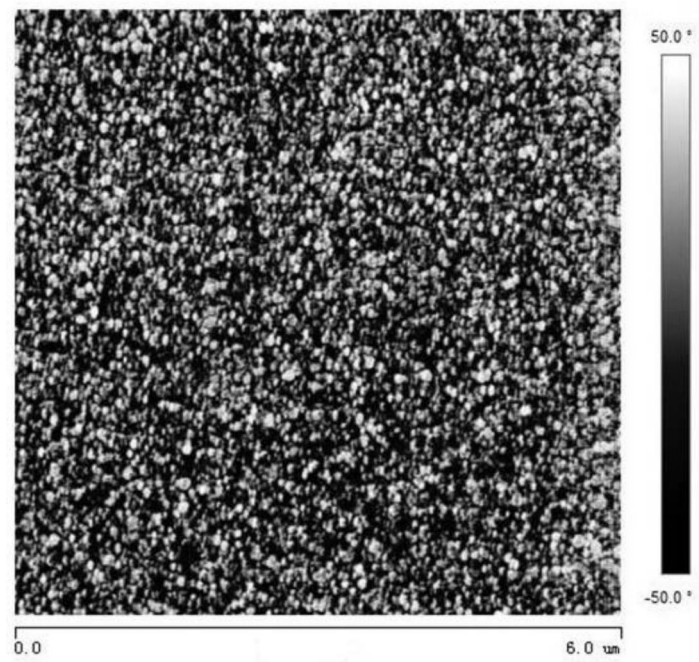


图4

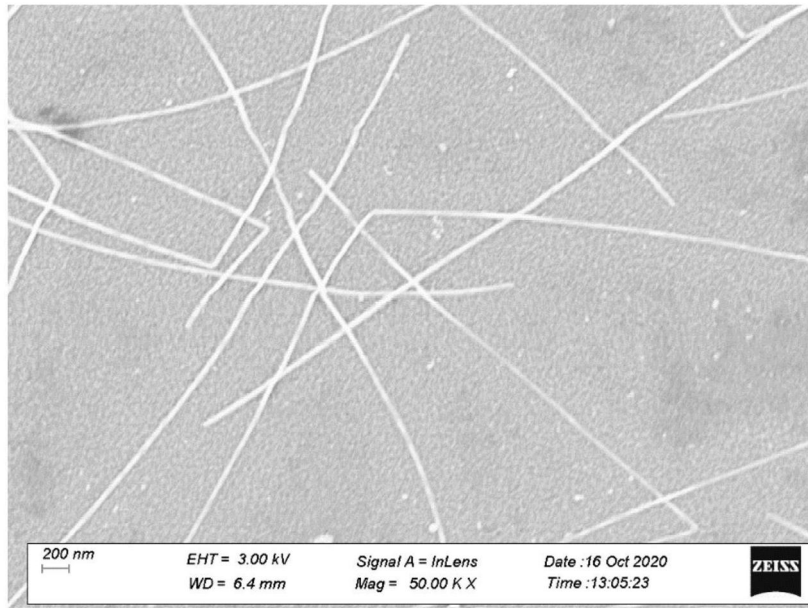


图5

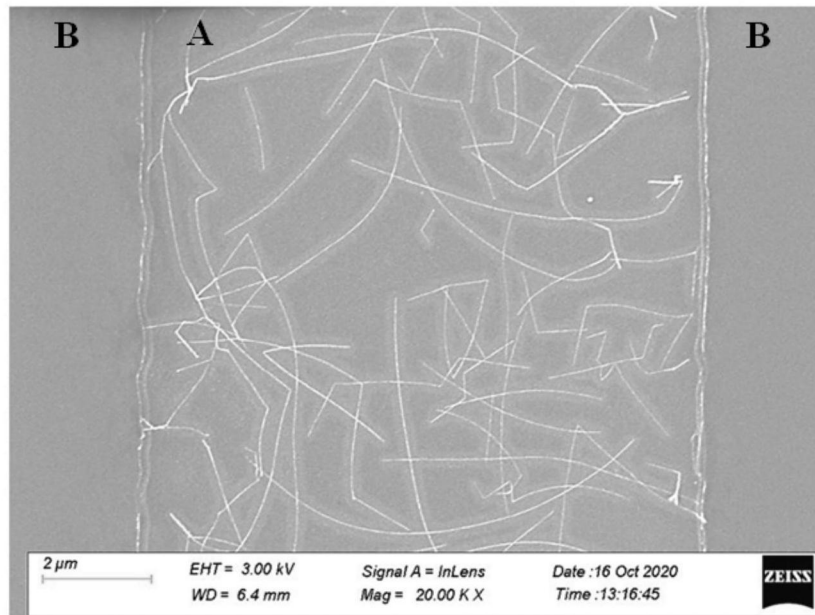


图6