



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02825551.8

[43] 公开日 2005 年 4 月 13 日

[11] 公开号 CN 1606481A

[22] 申请日 2002.12.16 [21] 申请号 02825551.8

[30] 优先权

[32] 2001.12.18 [33] JP [31] 384573/2001

[32] 2002.4.1 [33] JP [31] 98604/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2002/013141 2002.12.16

[87] 国际公布 WO2003/051562 日 2003.6.26

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.18

[71] 申请人 旭化成株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 丸山睦弘

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 28 页

[54] 发明名称 金属氧化物分散体

[57] 摘要

本发明涉及一种金属氧化物分散体，包含分散介质和分散于其中的粒径小于 200nm 的金属氧化物且可以通过低温加热在基材上形成金属薄膜。当将该分散体施于基材上并随后加热时，形成金属薄膜。

1. 一种包含粒径小于 200nm 的金属氧化物和分散介质的金属氧化物分散体，其中该金属氧化物分散介质包含多元醇和/或聚醚化合物。
2. 根据权利要求 1 的金属氧化物分散体，其中多元醇具有 10 个或 10 个以下的碳原子。
3. 根据权利要求 1 或 2 的金属氧化物分散体，其中多元醇为糖醇。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项的金属氧化物分散体，其中聚醚化合物为具有 2-8 个碳原子的直链或环状氧化烯基团的重复单元的脂族聚醚。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项的金属氧化物分散体，其中聚醚化合物的分子量为 150-6000。
6. 根据权利要求 5 的金属氧化物分散体，其中聚醚化合物为分子量为 250-1500 的聚乙二醇和/或聚丙二醇。
7. 根据权利要求 1-6 中任一项的金属氧化物分散体，其中通过还原金属氧化物得到的金属的体积电阻率为 $1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 或更低。
8. 根据权利要求 1-7 中任一项的金属氧化物分散体，其中金属氧化物为铜氧化物或银氧化物。
9. 根据权利要求 8 的金属氧化物分散体，其中金属氧化物为氧化亚铜。
10. 根据权利要求 1-9 中任一项的金属氧化物分散体，其中金属氧化物的含量基于金属氧化物分散体的总重量为 5-90 重量%。
11. 根据权利要求 1-10 中任一项的金属氧化物分散体，其中该金属氧化物分散体以金属粉末和金属氧化物细颗粒的总重量基于该金属氧化物分散体的总重量为 5-95 重量% 的量包含金属粉末。
12. 根据权利要求 11 的金属氧化物分散体，其中该金属粉末包括选自金、银、铜、钯、铂、镍、铬、铝、锡、锌、钛、钨、钽、钡、铑、钌、锇、铱、铱、钴、铟、铁和铅中的至少一种金属。
13. 根据权利要求 1-12 中任一项的金属氧化物分散体，其中该金属氧化物分散体包含基于该金属氧化物分散体的总重量为 0.1-20 重量% 的热固性树脂。

14. 根据权利要求 1-13 中任一项的金属氧化物分散体，其中该金属氧化物分散体包含基于该金属氧化物分散体的总重量为 0.1-70 重量% 的还原剂，该还原剂可以还原该金属氧化物且不为多元醇和聚醚化合物。

15. 根据权利要求 1-14 中任一项的金属氧化物分散体，其中多元醇的含量基于该金属氧化物分散体的总重量为 0.1-95 重量%。

16. 根据权利要求 1-15 中任一项的金属氧化物分散体，其中聚醚化合物的含量基于该金属氧化物分散体的总重量为 0.1-70 重量%。

17. 根据权利要求 1-15 中任一项的金属氧化物分散体，其中聚醚化合物的含量基于该金属氧化物分散体的总重量低于 0.1 重量%。

18. 一种金属薄膜，通过将多个初级直径小于 200nm 的聚集金属细颗粒的接触部分熔合而形成，所述颗粒通过烘烤根据权利要求 16 的金属氧化物分散体而得到。

19. 一种具有多孔结构的金属薄膜，通过将多个初级直径小于 200nm 的聚集金属细颗粒的接触部分熔合而形成，所述颗粒通过烘烤根据权利要求 17 的金属氧化物分散体而得到。

20. 一种生产金属薄膜的方法，包括将根据权利要求 1-16 中任一项的金属氧化分散体施加于基材上，然后进行热处理。

21. 根据权利要求 20 的生产金属薄膜的方法，包括在非氧化性气氛中进行热处理。

22. 根据权利要求 20 的生产金属薄膜的方法，包括将金属氧化分散体施加于基材上，然后在惰性气氛中加热并烘烤该分散体，然后在还原气氛下加热并烘烤。

23. 根据权利要求 20-22 中任一项的生产金属薄膜的方法，其中热处理温度为 50-500°C。

金属氧化物分散体

技术领域

本发明涉及一种适于形成金属薄膜的金属氧化物分散体以及一种使用该分散体在基材上形成金属薄膜的方法。本发明还涉及一种生产多孔金属薄膜的方法。

背景技术

作为在基材上形成金属薄膜的方法，通常已知有诸如真空蒸发、溅射、CVD、电镀和金属糊方法。在这些方法中，真空蒸发、溅射和 CVD 均存在要求昂贵的真空室且膜沉积速率低的问题。

电镀方法可以较容易地在导电的基材上形成金属薄膜。然而，当在绝缘基材上形成薄膜时，电镀要求首先形成导电层，这使该方法变得复杂。电镀方法的另一问题在于，因为它们依赖于溶液中的反应，因而产生大量废液，这需要花费许多努力和成本来清除。

金属糊方法是一种涉及将金属颗粒分散于其中的溶液施加于基材上、然后热处理而得到金属薄膜的方法。该方法的优点在于不要求特殊的设备如真空蒸发设备等且该方法简单。然而，为了熔合金属颗粒，该方法通常要求 1000°C 或更高的高温。因此，基材仅限于具有耐热性的那些，如陶瓷基材，而且仍然存在基材易于受热或由加热引起的剩余应力损害的问题。

另一方面，对于通过降低金属颗粒的粒径而降低金属糊的烘烤温度存在已知技术。例如，JP-B-2561537 公开了一种使用其中分散有粒径为 100nm 或更小的金属细颗粒的分散体形成金属薄膜的方法。然而，因为该生产粒径为 100nm 或更小的必需金属颗粒的方法是一种涉及快速冷却在低压下蒸发的金属蒸气的方法，因此该方法存在难以大规模生产且金属颗粒的成本非常高的问题。也已知一种涉及使用其中分散有金属氧化物颗粒的金属氧化物糊形成金属薄膜的方法。JP-A-05-98195 公开了一种涉及加热含有结晶性聚合物的金属氧化物糊的方法，该金属氧化物糊中分散有粒径为

300nm 或更小的金属氧化物颗粒，从而分解该结晶性聚合物，得到金属薄膜。然而，该方法要求将 300nm 或更小的金属氧化物预先分散在结晶性聚合物中，这除了要求付出很多努力之外，还要求 400-900°C 的温度以分解该结晶性聚合物。因此，该方法存在的问题是可用基材需要具有高于该温度的耐热性，这对可以使用的基材产生限制。

由以上分析可见，通过将其中分散有金属颗粒或金属氧化物颗粒的分散体施加于基材上、然后进行热处理而得到金属薄膜的方法具有低工艺成本。然而，使用金属颗粒的方法存在的缺点是颗粒成本非常昂贵。此外，使用金属氧化物颗粒的方法要求颗粒事先分散在结晶性聚合物中，其问题在于为了烧掉该结晶性聚合物，加热温度高。因此，目前这类方法在实践中并未使用。具体而言，目前难以使用这些方法在用于商业领域中的树脂基材上形成金属薄膜。同时难以通过在较低温度下热处理而得到多孔金属薄膜。

电镀和淤浆方法也已知为生产金属氧化物多孔膜的方法。电镀是一种通过如下方式得到金属多孔体的方法：将碳粉等粘附于泡沫树脂如聚氨酯泡沫的骨架结构表面上以对其提供导电性、通过电镀在其上沉积金属层、然后烧掉该泡沫树脂和碳粉以得到金属多孔体。然而，该方法的缺点在于其生产步骤复杂。另一方面，淤浆方法需要通过如下方式得到金属多孔体：将金属粉末或金属纤维浸渍或施加于泡沫树脂如聚氨酯泡沫的骨架结构表面上、然后通过加热烧掉树脂组分以烧结金属粉末并得到金属多孔体。该方法要求作为原料的金属粉末或金属纤维是小颗粒以浸渍多孔树脂。通常使用直径为几十微米到几百微米的颗粒。然而，生产小粒径金属粉末要求复杂的生产步骤如用于喷雾熔融金属的方法或粉化方法中所用的步骤。因此，该方法的缺点在于原料昂贵。还因具有大表面积的小粒径金属粉末而存在着火或爆炸的危险，这可能引起生产设备的成本过高的问题。此外，因为所得多孔体的孔径是被浸渍泡沫树脂的孔径的反映，因此孔径为几十微米或更高。

还已知一种通过如下方式得到金属多孔体的方法(JP-A-05-195110)：将金属氧化物粉末而不是金属粉末与树脂粘合剂混合、使用模具将该混合物

成型为预定的形状、然后在氧化性气氛中加热该产品以烧掉树脂粘合剂并得到多孔金属氧化物烧结体、然后将该烧结体在还原性气氛下烘烤而得到金属多孔体。然而，尽管该方法的优点是允许由低成本的金属氧化物原料生产约1微米的小孔径的金属多孔体，但该方法的缺点在于该生产方法因要求加压步骤而复杂。此外，可以用作树脂粘合剂的树脂是亲水性树脂如聚乙烯醇树脂、丁醛树脂和丙烯酸系树脂。要求1000°C或更高的高温以完全烧掉这些处于加压状态的粘合剂。因此，该方法在其生产设备上存在问题，其中要求能够承受高温的烘烤设备。

将金属氧化物粉末与有机粘合剂混合、然后在还原性环境不加压模塑而烘烤确实允许当将聚乙烯醇用作粘合剂时在较低温度如700°C下除去粘合剂，因为有机粘合剂并不处于加压环境(见JP-A-2000-500826)。然而，因为未对金属氧化物颗粒加压，通过还原而得到的金属颗粒没有发生熔合，从而仅得到颗粒化的金属粉末，而不能获得金属多孔体。

因此，目前并不已知使用金属氧化物作为在低温下获得具有1微米或更小的小孔径的金属多孔薄膜的原料而不经过复杂的步骤如加压的方法。

因此，本发明所要解决的问题是要提供一种可以形成对基材具有高粘附性的薄膜的金属氧化物分散体以及一种使用该金属氧化物分散体以低成本并使用低温热处理而在基材上生产金属薄膜的方法。本发明所要解决的另一问题是提供获得多孔金属薄膜的生产方法。

发明内容

本发明的发明人在广泛研究之后实现了解决上述问题的本发明。

即，本发明如下所述。

1. 一种包含粒径小于200nm的金属氧化物和分散介质的金属氧化物分散体，其中该金属氧化物分散介质包含多元醇和/或聚醚化合物。
2. 根据上面第1项的金属氧化物分散体，其中多元醇具有10个或10个以下的碳原子。
3. 根据上面第1或2项的金属氧化物分散体，其中多元醇为糖醇。
4. 根据上面第1-3项中任一项的金属氧化物分散体，其中聚醚化合物为具有2-8个碳原子的直链或环状氧化烯基团的重复单元的脂族聚醚。

5. 根据上面第 1-4 项中任一项的金属氧化物分散体，其中聚醚化合物的分子量为 150-6000。
6. 根据上面第 5 项的金属氧化物分散体，其中聚醚化合物为分子量为 250-1500 的聚乙二醇和/或聚丙二醇。
7. 根据上面第 1-6 项中任一项的金属氧化物分散体，其中通过还原金属氧化物得到的金属的体积电阻率为 $1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 或更低。
8. 根据上面第 1-7 项中任一项的金属氧化物分散体，其中金属氧化物为铜氧化物或银氧化物。
9. 根据上面第 8 项的金属氧化物分散体，其中金属氧化物为氧化亚铜。
10. 根据上面第 1-9 项中任一项的金属氧化物分散体，其中金属氧化物的含量基于金属氧化物分散体的总重量为 5-90 重量%。
11. 根据上面第 1-10 项中任一项的金属氧化物分散体，其中该金属氧化物分散体以金属粉末和金属氧化物细颗粒的总重量基于该金属氧化物分散体的总重量为 5-95 重量% 的量包含金属粉末。
12. 根据上面第 11 项的金属氧化物分散体，其中该金属粉末包括选自金、银、铜、钯、铂、镍、铬、铝、锡、锌、钛、钨、钽、钡、镁、钌、锇、铱、镓、钴、铟、铁和铅中的至少一种金属。
13. 根据上面第 1-12 项中任一项的金属氧化物分散体，其中该金属氧化物分散体包含基于该金属氧化物分散体的总重量为 0.1-20 重量% 的热固性树脂。
14. 根据上面第 1-13 项中任一项的金属氧化物分散体，其中该金属氧化物分散体包含基于该金属氧化物分散体的总重量为 0.1-70 重量% 的还原剂，该还原剂可以还原该金属氧化物且不为多元醇和聚醚化合物。
15. 根据上面第 1-14 项中任一项的金属氧化物分散体，其中多元醇的含量基于该金属氧化物分散体的总重量为 0.1-95 重量%。
16. 根据上面第 1-15 项中任一项的金属氧化物分散体，其中聚醚化合物的含量基于该金属氧化物分散体的总重量为 0.1-70 重量%。
17. 根据上面第 1-15 项中任一项的金属氧化物分散体，其中聚醚化合物的含量基于该金属氧化物分散体的总重量低于 0.1 重量%。

18. 一种金属薄膜，通过将多个初级直径小于 200nm 的聚集金属细颗粒的接触部分熔合而形成，所述颗粒通过烘烤根据上面第 16 项的金属氧化物分散体而得到。

19. 一种具有多孔结构的金属薄膜，通过将多个初级直径小于 200nm 的聚集金属细颗粒的接触部分熔合而形成，所述颗粒通过烘烤根据上面第 17 项的金属氧化物分散体而得到。

20. 一种生产金属薄膜的方法，包括将根据上面第 1-16 项中任一项的金属氧化物分散体施加于基材上，然后进行热处理。

21. 根据上面第 20 项的生产金属薄膜的方法，包括在非氧化性气氛中进行热处理。

22. 根据上面第 20 项的生产金属薄膜的方法，包括将金属氧化物分散体施加于基材上，然后在惰性气氛中加热并烘烤该分散体，然后在还原气氛下加热并烘烤。

23. 根据上面第 20-22 项中任一项的生产金属薄膜的方法，其中热处理温度为 50-500°C。

实施本发明的最佳方式

现在详细描述本发明。

如上所述，根据本发明的金属氧化物分散体包含作为基本成分的粒径为 200nm 或更小的金属氧化物和分散介质。根据本发明的氧化物分散体的特征还在于分散介质包含多元醇和/或聚醚化合物。这些成分将在下文中描述。

用于本发明中的金属氧化物的粒径小于 200nm，优选小于 100nm，更优选小于 30nm。粒径是指初级粒径，其可以通过使用电子显微镜等进行形态观察而测定。当粒径小于 200nm 时，据信因为通过还原金属氧化物得到的金属细颗粒的粒径小，它们的表面能变大，因而它们的熔点降低，这样金属颗粒在低温下相互熔合形成金属薄膜。金属氧化物颗粒的粒径越小，金属氧化物颗粒越容易还原。因此，就还原的容易性来讲，优选较小的金属氧化物颗粒。当金属氧化物的粒径大于 200nm 时，通过还原处理得到的金属颗粒的熔合不足，因而不能获得致密和稳固的结构。另一方面，当粒

径小于 100nm 时，这些颗粒可以用作通过挤出细滴形成细丝的喷墨方法的导电油墨，这在不使用蚀刻法形成细间距电路是优选的。

可以使用任何金属氧化物，只要它能够通过热处理还原。单个的金属氧化物颗粒可以由单一金属氧化物组成或可以为由多种金属氧化物组成的复合金属氧化物。通过还原金属氧化物得到的金属的体积电阻率优选为 $1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 或更低，更优选为 $1 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ 或更低。优选使用该金属氧化物，因为所得金属薄膜的导电性高。该类金属氧化物包括例如银氧化物、铜氧化物、钯氧化物、镍氧化物、铅氧化物和钴氧化物。其中特别优选铜氧化物和银氧化物，因为它们可以容易地还原且在还原后具有高导电性。银氧化物包括氧化银(I)、氧化银(II)和氧化银(III)。尽管对银的氧化态没有任何限制，但对粉末稳定性而言，更优选氧化银(I)。铜氧化物包括氧化亚铜和氧化铜。尽管对铜的氧化态没有任何限制，但就还原成金属铜的容易性而言，特别优选氧化亚铜。

这些金属氧化物可以是市购产品，或者可以使用已知合成方法合成。市购产品包括购自 C. I. Kasei Co., Ltd. 且平均粒径为约 30nm(公称)的氧化亚铜细颗粒。合成粒径小于 200nm 的氧化亚铜的已知方法包括涉及在约 200°C 下在多元醇溶剂中加热乙酰丙酮合铜配合物的合成方法 (Angewandte Chemie International Edition, No. 40, Vol. 2, p. 359, 2001) 和涉及在约 300°C 的高温下在惰性气氛中于保护试剂如十六烷基胺存在下加热有机铜化合物(铜-N-亚硝基苯基羟胺配合物)的方法 (Journal of American Chemical Society 1999, Vol. 121, p. 11595)。

用于本发明中的金属氧化物具有的粒径为 200nm 或更小，而且只要不阻止颗粒在热处理过程中的熔合，可以用可还原的金属氧化物以外的材料替换部分金属氧化物颗粒。这里的“可还原的金属氧化物以外的材料”例如是金属或在 500°C 或更低温度下加热时不被还原的金属氧化物或有机化合物。其实例包括核/壳型金属-金属氧化物复合细颗粒，其中核部分为金属且其表面被金属氧化物覆盖。

用于本发明中的金属氧化物细颗粒可以在该金属氧化物分散体中相互弱附聚。然而，当用于丝网印刷等中时，优选能够在印刷之前再分散，因

而附聚物不会在丝网上引起堵塞。对于诸如通过喷墨方法施用的用途，附聚物直径优选小于 100nm。这些附聚物已知为次级附聚物，它们的粒径可以通过激光散射法测定。

金属氧化物的重量基于金属氧化物分散体的总重量为 5-95 重量%，优选 10-80 重量%。当其量低于 5 重量% 时，由一次施加并烘烤得到的金属薄膜的膜厚度薄。另一方面，当该重量大于 95 重量% 时，分散体的粘度变得太高，这使得难以施加到基材上。

用于本发明中的分散介质是有机溶剂和/或水。有机分散介质的实例包括液态醇溶剂、酮溶剂、酰胺溶剂、酯溶剂和醚溶剂。

醇溶剂的实例包括一元醇如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正戊醇、异戊醇、2-甲基丁醇、仲戊醇、叔戊醇、3-甲氧基丁醇、正己醇、2-甲基戊醇、仲己醇、2-乙基丁醇、仲庚醇、3-庚醇、正辛醇、2-乙基己醇、仲辛醇、正壬醇、2,6-二甲基庚醇-4、正癸醇、仲十一烷醇、三甲基壬醇、仲十四烷醇、仲十七烷醇、苯酚、环己醇、甲基环己醇、3,3,5-三甲基环己醇、苄醇和双丙酮醇；多元醇如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,5-己二醇、2,4-庚二醇、2-乙基-1,3-己二醇、二甘醇、二丙二醇、己二醇、辛二醇、三甘醇、三丙二醇和甘油；以及多元醇的部分醚，如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单己醚、乙二醇单苯基醚、乙二醇单 2-乙基丁基醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇单丙醚、二甘醇单丁醚、二甘醇单己醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚和二丙二醇单丙醚。这些醇溶剂可以单独使用或以其中的两种或更多种组合使用。

酮溶剂的实例包括丙酮、甲基·乙基酮、甲基·正丙基酮、甲基·正丁基酮、二乙基酮、甲基·异丁基酮、甲基·正戊基酮、乙基·正丁基酮、甲基·正己基酮、二异丁基酮、三甲基壬酮、环己酮、2-己酮、甲基环己酮、2,4-戊二酮、丙酮基丙酮和苯乙酮。其实例进一步包括 β -二酮如乙酰基丙酮、2,4-己二酮、2,4-庚二酮、3,5-庚二酮、2,4-辛二酮、3,5-辛二酮、2,4-壬二酮、3,5-壬二酮、5-甲基-2,4-己二酮、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮和

1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-庚二酮。

酰胺溶剂的实例包括甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-乙基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、乙酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-乙基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N-甲基丙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-甲酰基吗啉、N-甲酰基哌啶、N-甲酰基吡咯烷、N-乙酰基吗啉、N-乙酰基哌啶和N-乙酰基吡咯烷。

酯溶剂的实例包括碳酸二乙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、乙酸正丙基酯、乙酸异丙基酯、乙酸正丁基酯、乙酸异丁基酯、乙酸仲丁基酯、乙酸正戊基酯、乙酸仲戊基酯、乙酸3-甲氧基丁基酯、乙酸甲基戊基酯、乙酸2-乙基丁基酯、乙酸2-乙基己基酯、乙酸苄基酯、乙酸环己基酯、乙酸甲基环己基酯、乙酸正壬基酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酸乙二醇单甲醚酯、乙酸乙二醇单乙醚酯、乙酸二甘醇单甲醚酯、乙酸二甘醇单正丁基醚酯、乙酸丙二醇单甲醚酯、乙酸丙二醇单乙醚酯、乙酸丙二醇单丙醚酯、乙酸丙二醇单丁醚酯、乙酸二丙二醇单甲醚酯、乙酸二丙二醇单乙醚酯、乙二醇二乙酸酯、乙酸甲氧基三甘醇酯、丙酸乙酯、丙酸正丁酯、丙酸异戊酯、草酸二乙酯、草酸二正丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丁酯、乳酸正戊酯、丙二酸二乙酯、邻苯二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸二乙酯。这些酯溶剂可以单独使用或以其中的两种或更多种组合使用。

醚溶剂的实例包括二丙醚、二异丙醚、二噁烷、四氢呋喃、四氢吡喃、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丙醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、丙二醇二丙醚、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚和二甘醇二丙醚。

这些分散介质可以单独使用或以其中的两种或更多种组合使用。具体对于喷墨应用而言，优选均匀分散粒径小于200nm的金属氧化物且金属氧化物具有低粘度。

本发明的金属氧化物分散体必须在其分散介质中包含多元醇和/或聚醚化合物。多元醇和/或聚醚化合物可以是固体或液体。当金属氧化物分散体中所含多元醇和/或聚醚化合物为固体时，可以通过将其溶于上述有机溶剂和/或水的分散介质中而使用。另一方面，当金属氧化物分散体中所含多

元醇和/或聚醚化合物为液体时，其本身可以用作分散介质。

在本发明中，“多元醇”是指具有 2 个或更多个羟基的化合物，而“聚醚化合物”是指具有 2 个或更多个醚键的化合物。具有 2 个或更多个羟基和 2 个或更多个醚键的化合物根据下列标准分类到这两种中的一种：(i)当主题化合物具有的羟基(下文称为“n1”)多于醚键(下文称为“n2”)时，即当 $n1 > n2$ 时，该主题化合物被分类到多元醇中，和(ii)当 $n1 < n2$ 或 $n1 = n2$ 时，该主题化合物被分类到聚醚化合物中。例如，根据这些标准，为一类三糖的麦芽三糖在其骨架结构上具有 11 个羟基和 5 个醚键。因此，根据上述标准，它被分类到多元醇中。作为另一实例，在其骨架结构上具有 2 个羟基和 2 个醚键的三甘醇被分类为聚醚化合物。

在金属氧化物分散体中具有多元醇改进了金属氧化物颗粒在相同分散体中的分散性。这类多元醇的实例包括乙二醇、二甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2-丁烯-1,4-二醇、2,3-丁二醇、戊二醇、己二醇、辛二醇、1,1,1-三羟甲基乙烷、2-乙基 2-羟甲基-1,3-丙二醇、1,2,6-己三醇、1,2,3-己三醇和 1,2,4-丁三醇。此外，也可以使用糖醇如甘油、苏糖醇、赤藓醇、季戊四醇、戊糖醇和己糖醇，其中戊糖醇包括木糖醇、核糖醇和阿糖醇。此外，己糖醇包括甘露糖醇、山梨糖醇和半乳糖醇。也可以使用糖类如甘油醛、二羟基丙酮、苏糖、赤藓酮糖、赤藓糖、阿拉伯糖、核糖、核酮糖、木糖、木酮糖、来苏糖、葡萄糖、果糖、甘露糖、艾杜糖、山梨糖、古洛糖、塔罗糖、塔格糖、半乳糖、阿洛糖、阿卓糖、乳糖、木糖、阿拉伯糖、异麦芽糖、葡庚糖、庚糖、麦芽三糖、二蔗酮糖和海藻糖。因为这些多元醇是还原性的，它们在还原金属氧化物时是优选的。

特别优选的多元醇是具有 10 个或 10 个以下碳原子的那些。其中优选为液态且具有低粘度的那些醇，因为如上所述它们本身可以用作分散介质。这类多元醇的实例包括乙二醇、二甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、戊二醇、己二醇和辛二醇。

在多元醇中，优选糖醇如甘油、苏糖醇、赤藓醇、季戊四醇、戊糖醇和己糖醇，因为它们尤其改进金属氧化物分散体中金属氧化物细颗粒的耐

附聚性。

多元醇优选基于金属氧化物分散体的总重量以 0.1-95 重量%，更优选 1-90 重量% 的量加入。若该量低于 0.1 重量%，则金属氧化物颗粒的分散性增加小。大于 95% 的量也是不优选的，因为金属氧化物在分散体中的量变小，因此难以形成具有良好质量的金属薄膜。这些多元醇可以单独使用或以其中的两种或更多种组合使用。

在金属氧化物分散体中具有聚醚化合物改进了通过烘烤相同分散体得到的金属薄膜的致密性，同时也改进了对基材的粘附性。聚醚化合物是在其骨架结构中具有醚键的化合物。优选将其均匀分散于分散介质中。金属薄膜的微观结构可能因衍生于金属氧化物分散体的聚醚化合物是否含于金属氧化物分散体中而不同。当聚醚化合物在金属氧化物分散体中的量基于该金属氧化物分散体的总重量低于 0.1 重量% 时，所得薄膜为具有孔径为 1 微米或更小的孔结构的多孔金属薄膜。另一方面，当聚醚化合物在金属氧化物分散体中的量基于该金属氧化物分散体的总重量为 0.1-70 重量% 时，所得金属薄膜仅具有几个孔，而且这些孔小，因此改进了致密性。

并不清楚为什么通过烘烤得到的金属薄膜的致密性和粘附性会通过将聚醚化合物加入金属氧化物分散体中而改进。然而，据信这可能是由于金属氧化物颗粒的局部颗粒化在烘烤过程中被抑制而引起，而且很少量的聚醚化合物本身仍以粘合剂保留，或被还原成碳而作为金属薄膜中的粘合剂或作为薄膜和基材之间的边界处的粘合剂。

此外，聚醚化合物容易通过由金属氧化物还原得到的金属分解。具体而言，在其中还原性气体如氢气共存的气氛中，聚醚化合物是优选的，因为它倾向于在低温下催化分解，从而易于消失。因为聚醚化合物本身是还原性的，因此它们在还原金属氧化物时是优选的。

无定形聚醚化合物就金属氧化物细颗粒在分散介质中的分散性而言是优选的。其中优选的脂族聚醚是其中重复单元尤其为具有 2-8 个碳原子的直链或环状氧化烯基团的那些。具有 2-8 个碳原子的直链或环状氧化烯基团的重复单元的脂族聚醚的分子结构可以是环、直链或支链结构，且可以为二元或更高级的聚醚共聚物或可以为二元或更高级的聚醚嵌段共聚物。

其具体实例包括聚醚均聚物，如聚乙二醇、聚丙二醇和聚丁二醇；二元共聚物，如乙二醇/丙二醇共聚物和乙二醇/丁二醇共聚物，以及直链三元共聚物，如乙二醇/丙二醇/乙二醇三元共聚物、丙二醇/乙二醇/丙二醇三元共聚物和乙二醇/丁二醇/乙二醇三元共聚物，但聚醚并不限于此。聚醚嵌段共聚物包括二元嵌段共聚物，如聚乙二醇/聚丙二醇和聚乙二醇/聚丁二醇，以及直链三元嵌段共聚物，如聚乙二醇/聚丙二醇/聚乙二醇、聚丙二醇/聚乙二醇/聚丙二醇和聚乙二醇/聚丁二醇/聚乙二醇。

用于本发明中的聚醚化合物可以在其分子结构中包含其他官能基团，如醇基、酯基、缩水甘油基、酰亚胺基、烷基、酰胺基、酯基、氨基、苯基、醛基、碳酸酯基、异氰酸酯基和磷酸基。聚醚化合物还可以包含结合这些基团的取代基，如烷基酯基、烷基酰胺基和碳酸烷基酯基，但它们并不限于此。它们还可以包括包含这些基团的可聚合乙烯基、偏亚乙烯基、亚乙烯基、缩水甘油基、烯丙基和丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基。在分子中可以存在许多这些官能基团。例如，该分子可以包含多元醇基团如糖或糖醇。

与含于糖醇中的羟基键合的聚合物链的结构实例包括甘油聚乙二醇聚丙二醇和赤藓醇聚乙二醇聚丙二醇聚乙二醇，其中聚合物链与含于甘油、苏糖醇、赤藓醇、季戊四醇、戊糖醇、己糖醇等中的羟基键合。糖链的具体实例包括甘油醛、二羟基丙酮、苏糖、赤藓酮糖、赤藓糖、阿拉伯糖、核糖、核酮糖、木糖、木酮糖、来苏糖、葡萄糖、果糖、甘露糖、艾杜糖、山梨糖、古洛糖、塔罗糖、塔格糖、半乳糖、阿洛糖、阿卓糖、乳糖、木糖、异麦芽糖、葡庚糖、庚糖、麦芽三糖、二蔗酮糖和海藻糖等。

用于本发明中的脂族聚醚的端基并不特别受限，而且可以包括通过羟基、直链、支化或环状烷基醚、烷基酯基团、烷基酰胺基团、碳酸烷基酯基团、氨基甲酸酯基团或三烷基甲硅烷基等改性的具有1-8个碳原子的基团。这类已改性脂族聚醚端基的具体实例在下面描述。

至少一个端基的烷基醚化合物的实例包括诸如甲醚、乙醚、丙醚和缩水甘油醚的醚类。其具体实例包括聚乙二醇单甲醚、聚乙二醇二甲醚、聚丙二醇二甲醚、聚异丁二醇二甲醚、聚乙二醇二乙醚、聚乙二醇单乙醚、

聚乙二醇二丁醚、聚乙二醇单丁醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇聚丙二醇二甲醚、甘油聚乙二醇三甲醚、季戊四醇聚乙二醇四甲醚、戊糖醇聚乙二醇五甲醚、山梨糖醇聚乙二醇六甲醚等。

其中至少一个端基被酯改性的具有酯端基的脂族聚醚的实例包括用乙酸酯、丙酸酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或苯甲酸酯改性的那些。还优选亚烷基二醇的端基被羧甲基醚改性且该端基的羧基被烷基醚改性。这类脂族聚醚的具体优选实例包括聚乙二醇单乙酸酯、聚乙二醇二乙酸酯、聚丙二醇单乙酸酯、聚丙二醇二乙酸酯、聚乙二醇二苯甲酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二羧甲基醚二甲基酯、聚丙二醇二羧甲基醚二甲基酯、甘油聚乙二醇三乙酸酯、季戊四醇聚乙二醇四乙酸酯、戊糖醇聚乙二醇五乙酸酯和山梨糖醇聚乙二醇六乙酸酯。

具有酰胺端基的脂族聚醚的实例包括通过一种包括用羧甲基醚改性至少一个端基、然后酰胺化的方法得到的那些以及通过一种包括用氨基改性羟基端基、然后酰胺化的方法得到的那些。这类脂族聚醚的具体优选实例包括聚乙二醇二(羧甲基醚二甲基酰胺)、聚丙二醇二(羧甲基醚二甲基酰胺)、聚乙二醇二(羧甲基醚二乙基酰胺)、甘油聚乙二醇三(羧甲基醚二甲基酰胺)、季戊四醇聚乙二醇四(羧甲基醚二甲基酰胺)、戊糖醇聚乙二醇五(羧甲基醚二甲基酰胺)和山梨糖醇聚乙二醇六(羧甲基醚二甲基酰胺)。

具有碳酸烷基酯端基的脂族聚醚的实例包括通过将甲酰基酯基键合于例如上述聚亚烷基二醇的至少一个端基得到的那些。这类脂族聚醚的具体实例包括二(甲氧基羰基)聚乙二醇、二(乙氧基羰基)聚乙二醇、二(乙氧基羰基)聚丙二醇和二(叔丁氧基羰基)聚乙二醇。

也可以使用用氨基甲酸酯基或三烷基甲硅烷基对端基进行改性的脂族聚醚。对于使用三烷基甲硅烷基进行的改性，尤其优选使用三甲基甲硅烷基进行改性。该改性可以通过使用三甲基氯硅烷、三甲基氯甲硅烷基乙酰胺、六甲基二硅氮烷等进行。

对金属氧化物细颗粒在分散介质中的溶解性和分散性而言，脂族聚醚的最优先端基是羟基。具有低分子量且呈液态的聚醚化合物本身可以用作

分散介质。

为了通过烘烤包含聚醚化合物的金属氧化物分散体获得具有高导电性的金属薄膜，优选通过将该分散体在低温下烘烤而烧掉该聚醚化合物，其分子量优选为 150-6000，更优选的分子量为 250-1500。若所用聚醚化合物的分子量太高，则难以在烘烤过程中烧掉，因而大量聚醚化合物残留在金属薄膜中。若大量聚醚化合物残留在金属薄膜中，则可能出现金属薄膜的体积电阻率增加等问题。此外，并不优选分子量太大的聚醚化合物，因为在分散介质中的分散性不够。若分子量太小，成膜性能和通过热处理得到的金属薄膜的致密性降低，这也是不优选的。

聚醚化合物在金属氧化物分散体中的加入量基于该金属氧化物分散体的总重量为 0.1-70 重量%，更优选 1-50 重量%。当聚醚化合物的加入量低于 0.1 重量% 时，通过还原金属氧化物得到的金属薄膜的致密性变低，而且对基材的粘附性也倾向于降低。当聚醚化合物的加入量超过 70 重量% 时，金属氧化物分散体的粘度倾向于增加，这是不优选的。

可以使用将粉末分散到液体中的常规方法来将金属氧化物分散体分散到分散介质中。该方法的实例包括超声方法、混合器方法、三辊混合器方法、两辊混合器方法、超微磨碎机、班伯里密炼机、涂料摇动器、捏合机、均化机、球磨机和砂磨机。通常使用这些分散装置中的多种进行分散。当多元醇(和/或聚醚化合物)为液体时，可以将多元醇(和/或聚醚化合物)和金属氧化物同时加入分散介质中进行分散。当多元醇(和/或聚醚化合物)为固体时，优选首先将多元醇(和/或聚醚化合物)溶于分散介质中，然后将金属氧化物加入该溶液中进行分散。这些分散处理可以在室温下进行且也可以进行加热以降低溶剂粘度。金属氧化物分散处理可以通过在用于本发明中的分散介质中合成粒径小于 200nm 的金属氧化物而省略。

特别优选的是在金属氧化物分散体中使用具有 10 个或 10 个以下碳原子的多元醇作为分散介质且在该分散介质中包括上述聚醚化合物。

除了金属氧化物颗粒外，优选将金属粉末掺入金属氧化物分散体中，因为通过热处理得到的金属接合层的特性得以改进，而且可以降低金属氧化物细颗粒的用量。对可以使用的金属粉末没有特殊限制且其实例包括金、

银、铜、钯、铂、镍、铬、铝、锡、锌、钛、钨、钽、钡、铑、钌、锇、铱、铂、铱、钴、钢、铁和铅等。取决于目标可以选择一种或多种金属粉末。当需要高导电性时，尤其优选使用银、镍和铜，因为它们在工业上可以便宜地得到。银也是优选的，因为它具有对金属薄膜提供高耐氧化性的效果。此外，当在金属接合层处需要耐迁移性能时，可以加入大量铜，因为它具有强烈的耐迁移性。

对这些金属粉末的粒径没有特殊限制，因而取决于应用可以使用具有优选直径的金属粉末。当通过烘烤得到金属薄膜时，金属粉末的优选直径为 100 微米或更小，更优选为 10 微米或更小。当金属粉末的直径大于 100 微米时，金属粉末和金属氧化物细颗粒之间的尺寸差异太大。这是不优选的，因为金属接合层的光滑度降低。当将金属氧化物分散体用于喷墨油墨时，金属粉末直径优选为 200nm 或更小，更优选 100nm 或更小。

金属粉末在金属氧化物分散体中的加入量优选应使金属粉末和金属氧化物细颗粒的总含量基于金属氧化物分散体的总重量为 5-95 重量%。金属粉末与金属氧化物细颗粒之间的重量比优选为 9: 1-1: 9。当待加入的金属粉末和金属氧化物细颗粒的总含量低于 5 重量% 时，加合效应小，而当它超过 95 重量% 时，金属氧化物分散体的粘度增加，这是不优选的，因为难以施加和填充该分散体。当金属粉末与金属氧化物细颗粒之间的重量比偏离 9: 1-1: 9 的范围时，混合这两种类型的颗粒的效应变小，这是不优选的。

优选在上述金属氧化物分散体中加入热固性树脂，因为与金属表面的粘附性通过热固化而改进，而且强度增加。可以使用的热固性树脂并不特别受限，只要它们能溶于待使用的分散介质中且对金属氧化物分散体的分散性无害即可。其实例包括环氧树脂、酚树脂、可熔酚醛树脂、聚酰亚胺、聚氨酯、蜜胺树脂、脲树脂和聚酰亚胺树脂等。

环氧树脂的实例包括双酚 A 环氧树脂、双酚 F 环氧树脂、(间甲酚)酚醛清漆环氧树脂、卤代双酚环氧树脂、间苯二酚环氧树脂、四羟基苯基乙烷环氧树脂、多元醇聚乙二醇环氧树脂、甘油三乙基环氧树脂、聚烯烃环氧树脂、环氧化大豆油、环戊二烯二氧化物、乙烯基环己烯二氧化物等。

液体环氧树脂优选具有低粘度。其实例包括苯氧基烷基单缩水甘油醚、双酚 A 缩水甘油醚、丙二醇缩水甘油醚、聚丙二醇缩水甘油醚、己二醇缩水甘油醚、氢化双酚 A 缩水甘油醚、新戊二醇缩水甘油醚、甘油缩水甘油醚、N,N-缩水甘油基苯胺、N,N-缩水甘油基甲苯胺、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚和这些液体的相应聚硅氧烷缩水甘油醚。

在液体环氧树脂中，优选使用可以在多元醇分散介质中良好分散的醇环氧树脂。其实例包括聚乙二醇缩水甘油醚、聚丙二醇缩水甘油醚、1,4-丁二醇缩水甘油醚等。

在本发明中，可以将常规环氧固化剂用作环氧固化剂。其实例包括脂族多胺如三亚乙基四胺和间二甲苯二胺；芳族胺如间苯二胺和二氨基二苯基砜；叔胺如苄基二甲基胺和二甲氨基甲基苯酚；酸酐如邻苯二甲酸酐和六氢邻苯二甲酸酐；以及三氟化硼/氨配合物如 BF_3 -哌啶配合物。此外，还可以使用双酚化合物如双酚 A。也可以使用双氰胺、2-乙基-4-甲基咪唑或三(甲氨基)硅烷。树脂固化剂的实例包括由亚麻酸二聚体和乙二胺制备的聚酰胺树脂等；在两端具有巯基的聚硫化物树脂；酚醛清漆树脂等。这些固化剂可以单独使用或以其中的两种或更多种组合使用。

固化剂的加入量取决于固化剂而不同。当固化剂与缩水甘油基以化学计算量反应时，例如对于酸酐而言，最佳的加入量由环氧当量决定。当固化剂以催化方式反应时，典型的加入量为 3-30 重量%。当这些固化剂的室温反应性高时，可以将含有该引发剂的液体在刚好使用之前混入粘合剂中，或者该固化剂可以是包封在约 100 微米明胶胶囊等中的微胶囊。

作为热固性树脂的另一实例的聚酰亚胺树脂可以通过为其前体的聚酰胺酸溶液的热缩合得到。可以用于本发明中的聚酰胺酸可以由四羧酸二酐和二氨基化合物制备。四羧酸二酐的实例包括 1,2,4,5-苯四酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-联苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酸酐和 2,2-双[5-(3,4-二羧基苯基)苯基]丙烷二酸酐。二氨基

基化合物的实例包括间苯二胺、对苯二胺、2,4-甲苯二胺、3,3'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯基砜、3,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基硫醚、3,3'-二氨基二苯基酮、4,4'-二氨基二苯基酮、3,4'-二氨基二苯基酮、2,2'-双(4-氨基苯基)丙烷等。

在本发明中，热固性树脂在金属氧化物分散体中的加入量优选基于分散介质、聚醚化合物和热固性树脂的总重量为 0.1-20 重量%，更优选 1-10 重量%。若热固性树脂的量低于 0.1 重量%，则加合效果小。此外，超过 20% 的量不适合作为形成金属薄膜的材料，因为金属接合层的导电性显著降低。

在本发明中，均为还原剂的多元醇和聚醚化合物具有还原金属氧化物的效果。然而，优选除该多元醇和聚醚化合物外还向金属氧化物分散体中加入能够还原金属氧化物的还原剂，因为金属氧化物可以甚至更容易地被还原。该还原剂并不特别受限，可以是有机还原剂或无机还原剂，只要能够还原金属氧化物即可。无机还原剂的实例包括氯化物如硼氢化钠和硼氢化锂；硫化合物如二氧化硫；低级氧化物的盐如亚硫酸盐；碘化氢；碳等。

多元醇或聚醚化合物以外的有机还原剂的实例包括醛类、肼类、二酰亚胺类和草酸类。醛类的实例包括脂族饱和醛类如甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、异丁醛、戊醛、异戊醛、新戊醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛、十一烷醛、月桂醛、十三烷醛、肉豆蔻醛、十五烷醛、棕榈醛、十七烷醛和硬脂醛；脂族二醛如乙二醛和丁二醛；脂族不饱和醛类如丙烯醛、巴豆醛和丙炔醛；芳族醛如苯甲醛、邻甲苯甲醛、间甲苯甲醛、对甲苯甲醛、水杨醛、肉桂醛、 α -荼甲醛和 β -荼甲醛；以及杂环醛类如糠醛。

二酰亚胺可以通过热分解偶氮二羧酸酯、羟胺-O-磺酸、N-丙二烯磺酰肼或 N-酰基磺酰肼而得到。N-丙二烯磺酰肼或 N-酰基磺酰肼的实例包括对甲苯磺酰肼、苯磺酰肼、2,4,6-三异丙基苯磺酰肼、氯乙酰肼、邻硝基苯磺酰肼、间硝基苯磺酰肼和对硝基苯磺酰肼。

多元醇或聚醚化合物以外的有机还原剂的含量基于金属氧化物分散体

的总重量为 0.1-70 重量%，优选 0.1-50 重量%，更优选 0.1-20 重量%，进一步优选 1-10 重量%。

在本发明中，可以将金属氧化物前体如金属醇盐化合物加入金属氧化物分散体中以改进通过烘烤得到的金属薄膜的强度并改进与基材的粘附性。金属醇盐由通式 $M(OR^1)_n$ 表示，其中 M 为金属元素， R^1 为烷基且 n 为金属的氧化数。M 的实例包括硅、钛、锆、铝等。烷基的实例包括甲基、乙基、异丙基、正丁基、叔丁基等。金属醇盐化合物的代表性实例包括硅化合物如四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四(正丙氧基)硅烷、四(异丙氧基)硅烷、四(正丁氧基)硅烷、四仲丁氧基硅烷和四叔丁氧基硅烷；以及钛化合物如四乙氧基钛、四(正丙氧基)钛、四(异丙氧基)钛、四(正丁氧基)钛、四仲丁氧基钛和四叔丁氧基钛。优选这些化合物的液态化合物，因为它们可以容易地分散在金属氧化物分散体中。此外，也可以使用具有直接加入金属中的有机基团 R^2 的化合物如 $(R^2)_x(M)(OR^1)_{n-x}$ 所示的金属醇盐，其中 $n-x$ 为 1 或更大。有机基团 R^2 例如为甲基、乙基、丙基、苯基和丁基。

可以将常规方法用作将诸如金属粉末、热固性树脂、还原剂、醇盐的材料分散到金属氧化物分散液中的方法，如超声方法、混合器方法、三辊混合器方法、两辊混合器方法、超微磨碎机、班伯里密炼机、涂料摇动器、捏合机、均化机、球磨机和砂磨机。这些材料的分散可以在将多元醇(和/或聚醚化合物)以及金属氧化物分散到分散介质中的同时进行。

接下来解释使用本发明的金属氧化物分散体在基材上形成金属薄膜的方法(形成包含基材和金属薄膜的层合体的方法)。

无机或有机基材可以用作基材。可以使用的无机基材的实例包括半导体基材如玻璃基材、硅和锗以及复合半导体基材如镓-砷和铟-锑。这些半导体基材可以与在其上形成的另一材料的薄膜一起使用。形成该薄膜的材料的实例包括金属，如铝、钛、铬、镍、铜、银、钽、钨、铼、铂和金；无机化合物，如二氧化硅、氟化玻璃、磷酸盐玻璃、硼磷酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、多晶硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氮化硅、氮化钛、氮化钽、氮化硼、氢倍半硅氧烷和 ITO(氧化铟锡)；甲基倍半硅氧烷；无定形碳、氟化无定形碳和聚酰亚胺。

对可以使用的有机基材没有特殊限制，只要它不在金属氧化物分散体的加热温度下发生热损害即可。例如可以使用诸如聚酰亚胺基材、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材、芳族聚酰胺基材、环氧树脂基材和氟树脂基材的基材。

在形成薄膜之前，基材的表面可以用物理程序如等离子处理或电子束处理进行处理，以改进粘附性等，或用化学程序如粘附促进剂进行处理。粘附促进剂的实例包括用作所谓的硅烷偶联剂的物质，或铝的螯合化合物。粘附促进剂的尤其优选实例包括 3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基甲基二氯硅烷、3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氯丙基甲基二乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷、六甲基二硅氮烷、(乙酰乙酸乙酯)合二异丙醇铝、三(乙酰乙酸乙酯)合铝、双(乙酰乙酸乙酯)合单乙酰丙酮铝和三(乙酰丙酮)合铝。若需要，当将粘附促进剂施加于基材上时，可以向该促进剂中加入其他添加剂并可以用溶剂稀释该促进剂。通过粘附促进剂处理可以由已知方法进行。

为了改进对有机基材的粘附性，可以将有机基材浸渍于碱水溶液中，然后加热。例如，对于聚酰亚胺树脂，已知通过在约 5M 氢氧化钾溶液中处理约 5 分钟，通过裂开酰亚胺环产生的羧基提供了锚固效果。

为了使用本发明的金属氧化物分散体在基材上形成金属薄膜，首先将该金属氧化物分散体施加于基材上。施加方法可以是常用于将分散体施加于基材上的方法，如丝网印刷方法、浸涂方法、喷雾施加方法、旋涂方法和喷墨方法。当将分散体施加于基材上时，施加厚度优选为 0.1-100 微米，更优选 1-30 微米。

一旦将分散体施加于基材上，将其上施加有分散体的基材在足以将金属氧化物还原成金属的温度下进行热处理，从而在基材上形成金属薄膜。当所得金属薄膜易于氧化时，优选在非氧化性气氛中进行热处理。当金属

氧化物仅通过金属氧化物分散体中的还原剂(多元醇、聚醚化合物和任何额外加入的多元醇和聚醚化合物以外的还原剂)不易还原时，优选在还原性气氛下烘烤。还优选在惰性气氛下烘烤之后在还原性气氛下进行烘烤，因为所得金属薄膜的致密性进一步增加。非氧化性气氛为不含氧化性气体如氧气的气氛，因而存在惰性气氛和还原性气氛。惰性气氛为充满惰性气体如氩气、氮气、氖气或氦气的气氛。还原性气氛是指其中存在还原性气体如氢气或一氧化碳的气氛。烘烤可以通过用这些气体填充烘烤炉而以封闭体系进行，或可以在使这些气体流入烘烤炉中的同时以流动体系进行。当在非氧化性气氛中烘烤时，优选首先使烘烤炉呈真空，以从烘烤炉中除去氧气，然后用非氧化性气体交换。烘烤可以在加压气氛下进行，或在减压气氛下进行。

在这些还原处理过程中的优选加热温度为 50-500°C，更优选 80-400°C，进一步优选 100-350°C。为本发明金属氧化物分散体的必要成分的聚醚化合物和/或多元醇可以在该较低温度下烧掉(或降解)。当在低于 50°C 的温度下还原金属氧化物时，金属氧化物分散体的储存稳定性倾向于变坏，这是不优选的。大于 500°C 的温度超过了很多有机基材的耐热性，这是不优选的，因为有机基材无法使用。热处理所需时间受金属氧化物种类、加热气氛和温度以及待热处理的分散体的形态和尺寸影响。当将铜氧化物用作金属氧化物时，1-2 小时就足够了，此时薄膜呈微米级，氢气不加稀释用作还原性气体且加热温度设定为约 200-300°C。

甚至对于相同的金属氧化物也存在仅通过在惰性气氛下烘烤就可还原小直径金属氧化物，而大直径金属氧化物需要在还原性气氛下烘烤的情形。这是因为具有小粒径的金属氧化物比具有大粒径的金属氧化物更易还原。在这些情形下，可以通过在惰性气氛下烘烤而没有任何实际问题地形成金属薄膜。

通过烘烤本发明的金属氧化物分散体得到的金属薄膜以粒径小于 200nm 的金属氧化物细颗粒为原料。这意味着薄膜的微观结构为其中通过还原作为原料的金属氧化物细颗粒得到的初级粒径小于 200nm 的金属细颗粒已经熔合在一起的结构。对于更多的结构详情，初级粒径小于 200nm

的金属细颗粒熔合在一起，形成颗粒，这些颗粒随后接触或熔合形成薄膜。这可以使用电子显微镜在烘烤的金属薄膜上观察到。

由通过还原金属氧化物细颗粒得到的金属细颗粒熔合在一起形成的金属颗粒的尺寸受热处理气氛和温度以及处理时间的影响。通过高温长时间热处理形成的金属颗粒更大。若通过在还原性气氛下进行热处理而形成，金属颗粒倾向于变得更大。金属颗粒的尺寸越大、紧密堆积在一起的金属颗粒之间的孔结构越小以及孔数越少，金属薄膜越适合作为导电薄膜，因为金属薄膜的导电性更接近金属本体的值。

正如下面将要解释的那样，通过烘烤金属氧化物分散体得到的金属薄膜的结构取决于聚醚化合物在金属氧化物分散体中的含量。

在通过烘烤聚醚化合物含量基于金属氧化物分散体的总重量为 0.1-70 重量% 的金属氧化物分散体得到的金属薄膜中的金属颗粒紧密堆积在一起，因而金属薄膜的体积电阻率接近其金属本体值。因此，例如这类膜可以优先在仪器领域用作要求低体积电阻率的布线材料或连接材料。

然而，通过烘烤聚醚化合物含量基于金属氧化物分散体的总重量低于 0.1 重量% 的金属氧化物分散体得到的金属薄膜具有多孔结构，这使其表面体积大且因此可以优先用于诸如电极的应用中。根据本发明的生产方法，可以生产孔径为 1 微米或更小的多孔金属薄膜。

根据本发明的金属薄膜的生产方法为使通过还原金属氧化物细颗粒而产生的金属细颗粒进行颗粒间熔合而得到金属薄膜的方法。不需要加压步骤，因为该方法依赖于在通过还原得到的颗粒间起作用的自熔合吸引力。如上所述，因为金属氧化物细颗粒的初级粒径非常小，小于 200nm，而且因为聚醚化合物和多元醇本身是还原性的，因此认为更容易发生金属氧化物细颗粒之间的自熔合。此外，因为不使用要在高温下烧掉的有机粘合剂，因此可以通过在较低温度下的热处理而生产金属薄膜。多元醇或聚醚化合物本身将通过在较低温度下烘烤而氧化和降解并蒸发，因而该绝缘成分难以保留在金属薄膜中，因此不会导致金属薄膜的体积电阻率降低。也如上所述，多孔金属薄膜可以通过调节聚醚化合物在金属氧化物分散体中的含量而容易地得到。此外，通过控制金属氧化物分散体在基材上的施加厚度，

所得金属薄膜的厚度可以随意控制。这对于诸如粘附于树脂上的金属箔的应用而言是特别优选的，因为其优点是能够容易地形成尤其在形成细间距电路时所要求的超薄金属层。

当金属氧化物分散体包含金属粉末时，可以通过烘烤得到其中通过还原金属氧化物细颗粒产生的金属细颗粒在金属粉末之间熔合的金属薄膜。因此，按照本发明得到的金属薄膜的金属成分由可以通过还原金属氧化物得到的金属以及作为金属粉末加入的金属组成。通过还原金属氧化物得到的金属和作为金属粉末加入的金属可以相同或不同。可以构成金属薄膜的金属的实例包括金、银、铜、钯、铂、镍、铬、铝、锡、锌、钛、钨、钽、钡、镁、钌、锇、铋、镓、钴、铟、铁和铅，其中金属薄膜包含这些金属中的至少一种。

根据本发明的金属薄膜的生产方法为一种通过在较低温度下烘烤而就地产生金属细颗粒、然后将颗粒熔合在一起形成金属薄膜而生产金属薄膜的方法。该方法的优点在于金属薄膜可以低成本生产，因为其使用的原料为低成本的金属氧化物，而不是昂贵的金属细颗粒。还不需要将金属氧化物细颗粒事先分散到特定的介质(要求高温降解)如结晶性聚合物中。这意味着金属薄膜可以通过在 500°C 或更低的较低温度下进行热处理而形成，因此具有工艺成本便宜的优点。换言之，根据本发明的金属薄膜的生产方法是一种允许通过使用低成本原料在低温下的烘烤方法生产金属薄膜的方法。

实施例

本发明现通过实施例进行详细说明。然而，本发明并不限于这些实施例。

根据本发明的铜氧化物的初级粒径以及通过烘烤得到的金属薄膜的表面形态通过使用 Hitachi High-Technologies Corporation 制造的扫描电子显微镜(S-4700)观察其表面而测定。金属氧化物分散体中金属氧化物的平均次级粒径使用 Horiba, Ltd. 制造的激光散射粒度分布分析器(LA-920)测量。所得金属薄膜的体积电阻率使用低电阻率计 Loresla-GP(Mitsubishi Chemical Corporation 制造)通过 4 针孔方法测定。

实施例 1：制备氧化铜细颗粒分散体并生产多孔铜薄膜

将 5g 氧化铜纳米颗粒(粒径为 10-100nm, 公称平均粒径为 30nm, 由 C. I. Kasei Co., Ltd. 制造)加入 5g 二甘醇中, 使用 Keyence Corporation 制造的分散-消泡机(HM-500)将混合物以搅拌模式分散处理 10 分钟并以消泡模式分散处理 5 分钟, 得到氧化铜细颗粒分散体。将得到的氧化铜分散体以 2cm 长、1cm 宽和 20 微米厚施加于载玻片上。将该载玻片放入烘烤炉中, 在通过真空泵排空炉内部后, 以 1 升/分钟的流速供入氢气。在 1 小时内将烘烤炉的温度由室温升至 250°C。一旦达到 250°C, 继续加热另一小时以烘烤。在冷却后, 取出载玻片。当观察载玻片时, 发现得到的铜薄膜为厚 4 微米且孔径约 0.3 微米的多孔薄膜。该薄膜容易使用透明胶带从载玻片上剥离且该膜的体积电阻率为 $5 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ 。

实施例 2：制备氧化铜细颗粒分散体并生产多孔铜薄膜

使用与实施例 1 所用相同的分散方法制备氧化铜细颗粒分散体, 其中分散介质变为乙二醇。将氧化铜分散体在与实施例 1 相同的条件下于氢气下烘烤, 不同的是烘烤温度变为 200°C。该薄膜容易使用透明胶带从载玻片上剥离且该膜的体积电阻率为 $6 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ 。在冷却后, 取出载玻片并观察载玻片, 发现形成厚 4 微米且孔径约 0.2 微米的多孔铜薄膜。

实施例 3：制备氧化铜细颗粒分散体并生产多孔铜薄膜

使用与实施例 1 所用相同的分散方法制备氧化铜细颗粒分散体, 其中分散介质变为二甘醇和水的 1:1 混合分散介质。将烘烤气氛变为氩气、烘烤温度变为 350°C 并将烘烤炉制成封闭体系, 其中在 1 小时内将烘烤炉的温度由室温升至 350°C。一旦达到 350°C, 继续加热另一小时以烘烤。在冷却后, 取出载玻片。当观察载玻片时, 发现得到的铜薄膜为厚 5 微米且孔径约 0.5 微米的多孔薄膜。该薄膜容易使用透明胶带从载玻片上剥离且该膜的体积电阻率为 $5 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ 。

实施例 4：制备氧化铜细颗粒分散体并生产铜薄膜

将 5g 氧化铜纳米颗粒(粒径为 10-100nm, 公称平均粒径为 30nm, 由 C. I. Kasei Co., Ltd. 制造)、1g 聚乙二醇(平均分子量为 600, 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造)和 4g 乙二醇(Wako Pure Chemical

Industries, Ltd.制造)的混合物置于与实施例 1 相同的分散条件下，得到氧化铜细颗粒分散体。将得到的氧化铜分散体以 5cm 长、1cm 宽和 10 微米厚施加于载玻片上。将该载玻片放入烘烤炉中，在通过真空泵排空炉内部后，以 1 升/分钟的流速供入氮气。在 1 小时内将烘烤炉的温度由室温升至 250°C。一旦达到 250°C，继续加热另一小时以烘烤。在冷却后，证实在载玻片上形成厚 8 微米的均匀铜薄膜。该薄膜对载玻片的粘附性高，其中在使用透明胶带的剥离试验下该薄膜不能剥离。该膜的体积电阻率为 $1.5 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ 。

实施例 5-7：制备氧化铜细颗粒分散体并生产铜薄膜

将 5g 氧化铜纳米颗粒(粒径为 10-100nm，公称平均粒径为 30nm，由 C. I. Kasei Co., Ltd.制造)、4.5g 乙二醇(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造)和 0.5g 平均分子量各自为 400、600 和 1000 的聚乙二醇(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造)的混合物置于与实施例 1 相同的分散条件下，得到氧化铜细颗粒分散体。使用与实施例 4 相同的程序得到铜薄膜。所得铜薄膜均对载玻片具有高粘附性，其中在使用透明胶带的剥离试验下没有一种薄膜发生剥离。这些膜的体积电阻率低至 $2-3 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ 。

实施例 8：制备氧化铜细颗粒分散体并生产铜薄膜

将 4g 氧化铜纳米颗粒(粒径为 10-100nm，公称平均粒径为 30nm，由 C. I. Kasei Co., Ltd.制造)、2g 水和 2g 平均分子量为 400 的聚乙二醇(由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造)的混合物置于与实施例 1 相同的分散条件下，得到氧化铜细颗粒分散体。使用与实施例 4 相同的程序得到铜薄膜。所得铜薄膜易于使用透明胶带从载玻片上剥离且体积电阻率为 $4 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ 。

实施例 9：制备氧化亚铜细颗粒分散体并生产铜薄膜

在三颈玻璃烧瓶中将 2.7g 乙酸铜(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造)和 0.9g 纯水加入 90ml 二甘醇中。将所得混合物在油浴中加热到 190°C 并在该温度下继续加热 2 小时。在 2 小时后终止反应，并在冷却至室温后通过使用离心分离器(Hitachi Koki Co., Ltd.制造)由离心沉降得到产物，其中丢弃残留在上层清液中的未反应乙酸铜。向离心分离的沉降物

中加入 100ml 二甘醇并超声分散，然后使用 20,000G 的力进行离心分离，使大于 100nm 的氧化亚铜颗粒沉降。然后再次通过 35,000G 的力进行离心分离而沉降残留在上层清液中的 100nm 或更小的氧化亚铜颗粒，从而以沉降物得到 100nm 或更小的氧化亚铜颗粒。将一部分得到的颗粒置于载玻片上，然后在 85°C 下真空干燥，使用电子显微镜观察表面形态。氧化亚铜初级粒径为 30-100nm，其中其平均粒径为 80nm。使用激光散射方法观察到的平均次级粒径为 120nm。

向 0.3g 氧化亚铜中加入 0.12g 聚乙二醇(平均分子量为 400, Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造)和 0.18g 二甘醇，将所得混合物进行超声分散，得到氧化亚铜分散体。将得到的氧化亚铜分散体以 5cm 长、1cm 宽和 30 微米厚施加于载玻片上。将该载玻片放入烘烤炉中，在通过真空泵排空炉内部后，以 0.1 升/分钟的流速供入氢气。在 1 小时内将烘烤炉的温度由室温升至 300°C。一旦达到 300°C，继续加热另一小时以烘烤。在冷却后，证实在载玻片上形成厚 8 微米的均匀铜薄膜。所得铜薄膜对载玻片的粘附性高，其中在使用透明胶带的剥离试验下该薄膜不能剥离。该薄膜的体积电阻率为 $4 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ 。

实施例 10: 制备氧化亚铜细颗粒分散体并生产铜薄膜(混合的分散介质实施例)

向 0.3g 实施例 9 中所得氧化亚铜颗粒中加入 0.12g 聚乙二醇(平均分子量为 400, 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造)、0.05g 乙二醇和 0.13g 乙醇。使所得混合物进行超声分散，得到氧化亚铜分散体。以与实施例 9 相同的方式将该分散体施加于载玻片上，然后烘烤，得到厚 9 微米且体积电阻率为 $6 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ 的铜薄膜。所得铜薄膜对载玻片的粘附性高，其在使用透明胶带的剥离试验下不剥离。

实施例 11: 制备氧化亚铜细颗粒分散体并生产铜薄膜(其中在惰性气氛和还原性气氛下进行两步烘烤的实施例)

在实施例 9 中所得氧化亚铜细颗粒分散体的烘烤步骤中并不直接在 300°C 下进行氢气还原处理，而是首先将载玻片置于热板上。在使氮气流过整个热板的同时，将热板温度由室温升至 250°C 并在 250°C 下烘烤 1 小

时。冷却之后将初步烘烤的载玻片移到烘烤炉中。在通过真空泵对烘烤炉充分排气之后，使氢气流入该炉中以在 300°C 下进行 1 小时的还原烘烤，得到膜厚为 5 微米的铜薄膜。该铜薄膜的体积电阻率极低，为 $3 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ 。所得铜薄膜对载玻片的粘附性高，其在使用透明胶带的剥离试验下不剥离。

实施例 12：制备包含糖醇的氧化亚铜细颗粒分散体并生产铜薄膜

将 0.1g 在实施例 9 中得到的粒径为 100nm 或更小的氧化亚铜颗粒、0.1g 聚乙二醇(平均分子量为 400, Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造)和 0.1g 山梨糖醇加入 0.7g 乙二醇中。将所得混合物进行超声分散，得到含有 10 重量% 氧化亚铜的氧化亚铜分散体。在刚好分散之后，该氧化亚铜分散体中的氧化亚铜的平均次级粒径为 120nm。在进行超声分散之后，将该分散体静置过夜。氧化亚铜在分散体中的平均次级粒径没有发生变化。

当使用具有 30 微米线/空间特征的丝网(由 Sonocom Co., Ltd. 制造)将所得分散体丝网印刷于聚酰亚胺膜上时，显示出优异的可印性。将上述载玻片放入烘烤炉中并在通过真空泵排空该炉内部后以 1 升/分钟的流速供入氢气。烘烤炉的温度在 1 小时内由室温升至 250°C 。一旦达到 250°C ，继续加热另一小时以烘烤。在冷却后，取出聚酰亚胺膜。当通过电子显微镜观察该膜的表面时，证实没有任何中断地形成铜布线。

实施例 13：制备包含糖醇的氧化亚铜细颗粒分散体并生产铜薄膜

以与实施例 12 相同的重量比和程序制备氧化亚铜分散体，不同的是将赤藓醇用作糖醇。将所得氧化亚铜分散体进行超声分散并静置过夜，但氧化亚铜在分散体中的平均次级粒径 120nm 没有发生变化。当以与实施例 12 相同的方式使用具有 30 微米线/空间特征的丝网将相同的分散体丝网印刷到聚酰亚胺膜上时，显示出优异的可印性。以与实施例 12 相同的方式进行加热处理，其中在冷却后取出聚酰亚胺膜。当通过显微镜观察该膜的表面时，证实没有任何中断地形成铜布线。

实施例 14：制备包含金属颗粒的氧化铜细颗粒分散体并生产铜薄膜

以与实施例 1 相同的方式将 5g 氧化铜细颗粒(粒径为 10-100nm，公称平均粒径为 30nm，由 C. I. Kasei Co., Ltd. 制造)、4g 乙二醇(由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造)、聚乙二醇(平均分子量为 600)和 0.5g 银颗

粒(平均粒径 2.5 微米, Sigma-Aldrich Co. 制造)的混合物分散, 得到含有银颗粒的氧化铜细颗粒分散体, 将该分散体以与实施例 1 相同的方式烘烤。所得含银颗粒的铜薄膜的体积电阻率为 $7 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ 。与不含银颗粒的铜薄膜相比, 所得薄膜具有强抗氧化性。此外, 该薄膜对载玻片具有强粘附性且在使用透明胶带的剥离试验中不剥离。

实施例 15: 制备包含金属颗粒的氧化铜细颗粒分散体并生产铜薄膜

以与实施例 1 相同的方式将 5g 氧化铜细颗粒(粒径为 10-100nm, 公称平均粒径为 30nm, 由 C. I. Kasei Co., Ltd. 制造)、4.5g 乙二醇(由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造)、0.1g 1,4-丁二醇二缩水甘油醚和 0.4g 聚乙二醇(平均分子量为 600)的混合物分散。在分散之后, 将 0.03g 微胶囊固化剂(Novacure HX-3088; Asahi Kasei Epoxy Co., Ltd. 制造)作为环氧固化剂加入并用刮铲混合。然后将该混合物烘烤并以与实施例 1 相同的方法测量体积电阻率。体积电阻率为 $7 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ 。与不含环氧树脂的分散体相比, 所得铜薄膜与载玻片之间的粘附性非常高。

实施例 16: 制备包含聚酰亚胺树脂的氧化铜细颗粒分散体并生产铜薄膜

在 100g N-甲基吡咯烷酮(NMP)中溶解 10.0g 双(4-氨基苯基)乙烷和 10.9g 1,2,4,5-苯四酸酐并室温搅拌 1 小时以得到聚酰胺酸的 NMP 溶液。向 2g 该聚酰胺酸溶液中加入 5g 氧化铜细颗粒(粒径为 10-100nm, 公称平均粒径为 30nm, 由 C. I. Kasei Co., Ltd. 制造)和 3g 乙二醇(由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造)并以与实施例 1 相同的方式分散。将该分散体施加于聚酰亚胺膜(Dupont-Toray Co., Ltd. 制造的 Kapton 膜, 膜厚 50 微米)上, 切割成 3cm×cm 的尺寸并在 350°C 下在氢气气氛中还原处理 1 小时, 在聚酰亚胺膜上形成含聚酰亚胺的铜薄膜。该铜薄膜具有导电性且其体积电阻率为 $9 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ 。与不使用聚酰胺酸在聚酰亚胺膜上形成的薄膜相比, 其粘附性非常高。

实施例 17: 制备包含还原剂的氧化铜细颗粒分散体并生产多孔铜薄膜

向 0.5g 丙醛(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造)中加入 5g 氧化铜纳米颗粒(粒径为 10-100nm, 公称平均粒径为 30nm, 由 C. I. Kasei Co., Ltd. 制造)和 4.5g 二甘醇(由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造)并

以与实施例 1 相同的方式分散，得到氧化铜细颗粒分散体。以与实施例 4 相同的方式将该分散体施加于载玻片上。在以 0.1 升/分钟的流速使氩气流入烘烤炉中的同时，温度在 1 小时内由室温升至 350°C。一旦达到 350°C，继续加热另一小时。所得铜薄膜的体积电阻率为 $3 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ 。

实施例 18：在硅片上生产铜薄膜

向 0.5g 聚乙二醇(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造)中加入 5g 氧化铜纳米颗粒(粒径为 10-100nm, 公称平均粒径为 30nm, 由 C. I. Kasei Co., Ltd.制造)和 4.5g 乙二醇(由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造)并以与实施例 1 相同的方式分散，得到氧化铜细颗粒分散体。将已经事先通过表面处理剂(LS-3150)进行表面处理且由 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.制造的 5 英寸硅片安装到 Mikasa Co., Ltd.制造的旋涂机(1H-D7)上。将上述分散体滴加到硅片上，并在 1000rpm 下预旋转 10 秒后在 3000rpm 下进行 30 秒旋涂。涂敷的硅片以与实施例 1 相同的方式烘烤。在硅片上得到的铜薄膜的膜厚为 0.6 微米且体积电阻率低，为 $6 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ 。

实施例 19：制备氧化亚铜分散体并生产铜薄膜

向 60ml 纯水中加入 8g 无水乙酸铜(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造)，然后向其中加入一水合肼(由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造)，同时在 25°C 搅拌以进行还原反应，得到初级粒径为 10-30nm 的氧化亚铜细颗粒。向 0.5g 氧化亚铜细颗粒中加入 0.1g 二甘醇和 0.4g 聚乙二醇(平均分子量为 200, 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造)，将所得混合物进行超声分散，以制备氧化亚铜分散体。将该分散体以 5cm 长、1cm 宽和 20 微米厚施加于载玻片上。将该载玻片放入烘烤炉中并在通过真空泵排空该炉内部后用氩气置换。烘烤炉的温度在 1 小时内由室温升至 350°C。一旦达到 350°C，继续加热另一小时以烘烤。在冷却后，得到厚 7 微米且体积电阻率为 $4.0 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ 的均匀铜薄膜。所得铜薄膜对载玻片的粘附性高，其中使用透明胶带不能剥离该薄膜。

对比例 1：金属氧化物细颗粒的粒径

通过将 5g 平均粒径为 2.8 微米的氧化铜粉末(由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造)和 5g 二甘醇的混合物进行与实施例 1 相同的分散处

理制备氧化铜分散体并将施加了分散体的膜在载玻片上以与实施例 1 相同的方式烘烤。在该载玻片上得到的金属铜表面上形成大量细裂纹，使得铜薄膜不完整。当通过 SEM 观察时，铜粉末之间的颗粒熔合不够。

对比例 2：金属氧化物细颗粒的粒径

通过将 5g 平均粒径为 2.8 微米的氧化铜粉末(由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造)、4.5g 二甘醇和 0.5g 聚乙二醇(平均分子量为 600)的混合物进行与实施例 1 相同的分散处理制备氧化铜分散体并将施加了分散体的膜在载玻片上以与实施例 1 相同的方式烘烤。在该载玻片上得到的金属铜表面上形成大量细裂纹，使得铜薄膜不完整。当通过 SEM 观察时，铜粉末之间的颗粒熔合不够。

工业应用性

根据本发明，可以通过使用低成本金属氧化物作为原料在较低温度下处理而在基材上形成金属薄膜。通过控制金属氧化物分散体在基材上的施加厚度，可以随意控制金属薄膜厚度。此外，还可以通过喷墨施加方法直接形成布线，因此该方法允许以低成本和较少资源形成布线，因为可以省略金属薄膜的照相平版印刷和蚀刻步骤，而这些步骤在常规布线形成方法中是必需的。所得金属薄膜可以优先用于诸如电极、布线和电路的金属布线材料的应用中或用作导电材料。此外，所得具有均匀细孔结构且孔径为 1 微米或更小的多孔金属薄膜可以优先用于诸如催化剂载体、无机过滤器、导电材料、导热材料等的应用中，而且也可优先用于诸如要求大表面积的电极的应用中。