

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580042480.7

[51] Int. Cl.

C09D 11/00 (2006.01)

C09D 5/24 (2006.01)

H01B 1/22 (2006.01)

H05K 1/09 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 11 月 21 日

[11] 公开号 CN 101076572A

[22] 申请日 2005.11.9

[21] 申请号 200580042480.7

[30] 优先权

[32] 2004.12.11 [33] GB [31] 0427164.9

[86] 国际申请 PCT/GB2005/004310 2005.11.9

[87] 国际公布 WO2006/061557 英 2006.6.15

[85] 进入国家阶段日期 2007.6.11

[71] 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 J·温克尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 段晓玲 韦欣华

权利要求书 4 页 说明书 26 页 附图 7 页

[54] 发明名称

导电性银分散体及其用途

[57] 摘要

提供在制备导电油墨、导电填料和/或导电涂层中使用的具有控制的和预定的尺寸、形貌和尺寸分布性质的银颗粒，其通过在载体介质例如明胶中形成卤化银颗粒分散体和处理该分散体以使卤化银颗粒转化成想要的银颗粒来进行。

1. 制备导电油墨、导电填料和/或导电涂层的方法，其中导电油墨、导电填料和/或导电涂层包括单独的用于赋予导电性的银颗粒或与另一种导电材料的组合，所述方法包括如下步骤：

提供卤化银颗粒在载体介质中的分散体；

处理所述卤化银颗粒分散体以使卤化银颗粒转化成银颗粒，从而形成在载体介质中的银颗粒分散体；和

进一步加工银颗粒在载体介质中的分散体，以形成导电油墨、导电填料和/或导电涂层。

2. 如权利要求1所述的方法，其中卤化银颗粒包括氯化银。

3. 如权利要求2所述的方法，其中卤化银颗粒包括量为至少90%的氯化银。

4. 如权利要求3所述的方法，其中卤化银颗粒包括量为至少99.5%的氯化银。

5. 如前述任一项权利要求所述的方法，其中银颗粒分散体包括在一个方向的尺寸为0.03至10 μm 的银颗粒。

6. 如权利要求5所述的方法，其中银颗粒分散体包括在一个方向的尺寸为0.25至5 μm 的银颗粒。

7. 如前述任一项权利要求所述的方法，其中卤化银颗粒为板状晶粒。

8. 如权利要求7所述的方法，其中银颗粒为具有基本上与卤化银板状晶粒的形貌相应的形貌的板状颗粒。

9. 如权利要求7或8所述的方法，其中板状晶粒具有的长宽比为至少3:1。

10. 如权利要求9所述的方法，其中板状晶粒具有的长宽比为至少5:1。

11. 如权利要求10所述的方法，其中板状晶粒具有的长宽比为从10:1至50:1。

12. 如前述任一项权利要求所述的方法，其中对卤化银颗粒分散体的处理包括雾化所述卤化银颗粒和用显影剂组合物还原所述雾化的卤化银颗粒。

13. 如权利要求12所述的方法，其中所述卤化银颗粒的所述雾化

通过如下方式来实现：通过用还原剂处理、通过将卤化银颗粒暴露于它们对其敏感的辐射、通过调节卤化银分散体的 pH、和/或通过银离子或银离子源引入卤化银颗粒分散体中。

14. 如前述任一项权利要求所述的方法，其中载体介质为明胶。

15. 如权利要求 14 所述的方法，其进一步包括将银颗粒分散体的载体介质替换为不同于所述载体介质的第二载体介质。

16. 如权利要求 15 所述的方法，其中第二载体介质适用作油墨分散剂。

17. 如前述任一项权利要求所述的方法，其为制备导电油墨的方法。

18. 如权利要求 17 所述的方法，其中导电油墨适用于喷墨印刷、苯胺印刷、平版印刷、凹雕印刷、凹版印刷和丝网印刷的一种或多种。

19. 如权利要求 18 所述的方法，其中导电油墨适于喷墨印刷，进一步加工的步骤包括配制用于喷墨印刷的银颗粒分散体，其中银颗粒分散体包括具有最大尺寸为至多 $1\mu\text{m}$ 并具有立方体形貌或板状形貌的银颗粒，所述分散体具有变异系数至多为 0.5 的尺寸分布。

20. 如权利要求 17 所述的方法，其中导电油墨适于平版印刷，进一步加工的步骤包括配制用于平版印刷的银颗粒分散体，其中银颗粒分散体包括具有最大尺寸为至多 $10\mu\text{m}$ 并具有长宽比为至少 5:1 的板状形貌的银颗粒。

21. 如权利要求 1 至 17 中任一项所述的方法，其为制备导电填料的方法，其中银颗粒分散体的进一步加工包括将银颗粒分散体和组合物混合，由其制备部件，在所述部件中所述银分散体将被用作导电填料。

22. 如权利要求 1 至 17 中任一项所述的方法，其为制备导电涂层的方法，其中银颗粒分散体的进一步加工步骤包括将所述银颗粒分散体涂覆在支撑体上，其中银颗粒的沉积足够提供导电涂层。

23. 如权利要求 22 所述的方法，其中导电涂层为限定导电性迹线的图案化导电涂层，其中所述方法进一步包括在将所述银颗粒分散体涂覆至支撑衬底上之前处理所述支撑衬底的步骤，以产生限定所需的导电性迹线图案的亲液性和疏液性区域，由此银颗粒的导电性迹线根据所需的图案来形成。

24. 通过权利要求 1 至 23 中任一项的方法可获得的导电油墨、导电填料或导电涂层。

25. 用于喷墨印刷的导电油墨，所述导电油墨包括具有立方体或板状形貌的银颗粒的银颗粒分散体，所述分散体具有变异系数至多为 0.5 的尺寸分布。

26. 用于平版印刷的导电油墨，所述导电油墨包括银颗粒分散体，所述银颗粒分散体包括最大尺寸为至多 $10\ \mu\text{m}$ 且具有长宽比为至少 5:1 的板状形貌的银颗粒。

27. 导电填料，包括具有最大尺寸为至多 $10\ \mu\text{m}$ 且长宽比为至少 5:1 的板状形貌的银颗粒分散体。

28. 导电涂层，包括具有最大尺寸为至多 $10\ \mu\text{m}$ 且长宽比为至少 5:1 的板状形貌的银颗粒分散体。

29. 制备用作导电油墨、导电填料和/或导电涂层或用于导电油墨、导电填料和/或导电涂层的制备中的银分散体的方法，所述方法包括步骤：

提供卤化银颗粒在载体介质中的分散体；和

处理所述卤化银颗粒分散体以使卤化银颗粒转化成银颗粒，从而形成银颗粒在载体介质中的分散体；

所述方法的特征在于银颗粒分散体具有一个或多个下述特征：

A) 由电阻率至多 1000 欧姆每平方表示的涂覆后的导电率；

B) 至少 50%板状银颗粒具有至少 3:1 的长宽比；和

C) 具有变异系数为至多 0.4 的颗粒尺寸分布。

30. 如权利要求 29 所述的方法，其进一步的特征在于在权利要求 7 至 11、15 和 16 中定义的任一项特征。

31. 如权利要求 29 或权利要求 30 所述的方法，所述方法的进一步的特征在于在权利要求 2 至 6 和 12 至 14 中任一项定义的特征。

32. 用作导电油墨、导电填料和/或导电涂层或用于导电油墨、导电填料和/或导电涂层的制备中的银颗粒分散体，所述银颗粒分散体包括分散在载体介质中的银颗粒，其浓度为能给予由其形成的油墨、填料和/或涂层由 1000 欧姆每平方或更少的电阻率表示的导电率，其中银颗粒具有板状形貌，长宽比为至少 3:1，和/或银分散体具有变异系数至多为 0.5 的银颗粒的尺寸分布。

33. 制备电子线路的方法，包括将根据权利要求 32 的银颗粒分散体按照所需的导电性迹线图案施加于衬底上。

34. 如权利要求 33 所述的方法，其包括将根据权利要求 24 至 26 中任一项的导电油墨施加到衬底上。

35. 如权利要求 33 所述的方法，其包括经由喷墨印刷将根据权利要求 24 或 25 中的导电油墨施加到衬底上。

36. 如权利要求 33 所述的方法，其包括经由平版印刷将根据权利要求 26 的导电油墨施加到衬底上。

37. 如权利要求 33 所述的方法，其包括处理所述衬底以产生限定待形成的导电性迹线的所需图案的亲液性和疏液性区域，和用银分散体涂覆所述图案化衬底，由此银颗粒的导电性迹线根据所需的图案来形成。

38. 如权利要求 37 所述的方法，其中银分散体经由连续离散涂覆来涂覆。

39. 卤化银颗粒在制备导电油墨、导电填料和/或导电涂层中的用途，其通过如下进行：处理卤化银颗粒分散体，以使卤化银颗粒转化成银颗粒而形成银颗粒分散体，从而由其形成导电油墨、导电填料或导电涂层。

40. 在形成卤化银颗粒分散体中对卤化银颗粒的尺寸、尺寸分布和/或形貌进行控制的因素在控制银颗粒分散体中的银颗粒的各自尺寸、尺寸分布和/或形貌上的用途，通过处理卤化银颗粒分散体以使其转变成银颗粒分散体来进行。

41. 如权利要求 40 所述的用途，其中处理卤化银颗粒分散体以使其转化成银颗粒分散体是在相对于化学显影更有利于物理显影的条件下进行的。

42. 控制雾化的卤化银物理和化学显影的各自程度的因素在控制形成的银颗粒形貌上的用途，其通过处理卤化银颗粒以使它们经受雾化步骤和显影步骤来进行。

导电性银分散体及其用途

发明领域

本发明涉及银分散体及其作为导电材料特别是导电油墨、导电性迹线和使用所述导电性油墨和导电性迹线的电子线路板及器件中的用途和其制备方法。本发明特别涉及所述银分散体的制备方法，由此可以有益地控制所述银分散体的导电性、颗粒尺寸、尺寸分布、形貌和其它特性。

发明背景

在成像、照明、显示和电子工业中，为满足消费者需求和受工业竞争的刺激，可以预见电子产品需要更加耐用、薄、轻和低成本。在一个不断扩大的市场中，消费者对便携式电子设备和显示器，例如移动电话、笔记本电脑等要求会更苛刻，所以显示器和电子设备具有消除传统平板显示器和电子产品的刚性束缚的潜力。在显示器和电子器件方面的目标是以最低成本制造出薄、轻、电力要求可以实现的柔性设备和显示器。

印刷工业的最新进展导致功能性油墨尤其是导电油墨越来越被关注，具有在 RFID 标签形式的电子元件、印刷电路、光电和显示设备的背板结构和电子装置的制造方面等的潜在应用。采用印刷方法将导电油墨施加到基体进一步增大了使用柔性基体的可能性，在所述柔性基体上可以印刷上导电性迹线从而生产出具有高容量和低成本的电子元件。

在油墨中可用的导电颗粒分散体可包括高导电颗粒或薄片的混合物，所述颗粒或薄片特别包括铜、镀银铜、银、铂和金，这是只需使用同传统电子方法相比较少量的导电材料就能达到所需导电率所必需的。特别是，银颗粒或薄片可用在导电油墨、导电粘结剂、和用于塑料和可涂覆的导体中的 RF/EM 屏蔽添加剂中。

将银分散体用于待施加到柔性或者刚性基体上的导电油墨和可涂覆的导体中的数个方法已经被公知。

US-B-6379745 公开了一种可印刷组合物，用于施加到温度敏感性

基体上并在所述基体(包括用于柔性电路的刚性、玻璃强化的环氧树脂层压板和聚酰亚胺薄膜)可以承受的温度下固化形成高导电率的迹线。组合物可使用任意方便的印刷技术施加,包括丝网印刷、镂空版印刷、凹版印刷、压印、胶印和喷墨印刷。所述组合物包括金属粉末混合物和反应性有机介质。金属粉末混合物是至少两种金属粉末的混合物,所述类型的金属粉末是:主直径大约 5 μm 、厚径比为 10 或更大的金属薄片;平均直径小于大约 100nm、不再团聚到任何更大程度的胶态或者半胶态金属粉末。金属通常是铜或者银。反应性有机介质可由任何金属有机化合物组成,所述任何金属有机化合物很容易分解成相应的金属,比如金属皂。

US-B-6797772 涉及可以稳定存储并填充银的有机硅氧烷组合物,其能形成在延长的时间内维持其电特性的固化导电高弹体。该组合物通过在将所述细分银颗粒和可固化有机硅氧烷组合物的其它成分结合之前用有机硅化合物对所述细分银颗粒进行处理,克服了现有技术的问题,比如导电硅树脂橡胶组合物较差的固化性以及固化的硅树脂高弹体与银颗粒之间附着力和亲和力的不断降低。形成的导电硅树脂橡胶组合物包含每个分子中至少含有两个链烯基的聚有机硅氧烷、每个分子中至少含有两个和硅成键的氢的有机氢硅氧烷、细分银颗粒以及用以促进所述组合物固化的含铂的硅氢化催化剂。

US -B -6322620 描述了一种可丝网印刷的热固性导电油墨,其用于通孔连接或类似电子应用。描述的热固性导电油墨包括热可固化树脂系统、有机溶剂和约 50 -90 wt%导电材料的混合物,其中所述热可固化树脂系统具有环氧树脂、交联剂和催化剂,所述导电材料例如银、铜、银涂覆的铜,但尤其是银薄片。报道热固性导电油墨具有高导电性,一旦固化后在高温下短时间稳定,具有良好粘合强度和良好溶剂抗性。

US-B-6558746 涉及一种用于制备电子器件的电磁屏蔽(EMI 屏蔽)用导电涂层的涂覆组合物,所述电子器件例如个人计算机和携带式电话以及其它,该组合物包括一种或多种导电颜料和有机粘结剂和水溶剂,所述有机粘结剂为可分散在水中且基于(甲基)丙烯酸酯和甲硅烷基化的不饱和单体的共聚物。可获得具有优良粘合强度、机械抗性和耐溶剂性的导电涂层。优选的导电颜料为银薄片和铜薄片。

WO-A-03/068874 公开了一种用于在包装等上凹版印刷或胶版印刷 RFID 标签的导电油墨, 其中导电油墨包括羧酸或酸酐官能性芳香乙烯基聚合物和可以是颗粒或薄片材料的导电材料, 尤其是具有长宽比为至少 5:1 的导电薄片材料。导电颗粒材料可以是导电金属氧化物例如氧化铟锡或氧化铌锡, 或者可以是金属例如银、铝或铜。油墨优选地也包括导电薄片材料, 所述薄片材料通常为石墨、碳纤维、涂覆有氧化铟锡或氧化铌锡的云母、金属薄片例如长宽比至少为 5:1, 优选 10:1 至 50:1 的银、铜或铝片。

US-B-6517931 描述了一种使用用于多层陶瓷电容器(MLC)器件制造的导电油墨的方法。描述的银油墨典型地包括至少具有平均粒子尺寸至多 $1\mu\text{m}$ 的高纯度银粉; 抑制剂例如钛酸钡基材料; 和包括树脂(例如乙基纤维素)和溶剂(例如甲苯/乙醇混合物)的混合物的载体。根据 US-B-6517931, 将油墨以想要的图案丝网印刷在经过后续处理的电解质带上, 所述带层叠形成排列体(registry), 在加压下层压, 然后烧制形成 MLC 器件。

WO-A-97/48257 描述了在各种电子元件例如电阻器、电容器和特别是具有复杂性低的电路的电路板(作为常规覆铜电路板的替代品)的制造中, 将导电油墨平版印刷在基体上。根据 WO-A-97/48257 优选的导电油墨包括悬浮在有机树脂例如醇酸树脂中的约 $1\mu\text{m}$ 的金属银(例如约 80% w/w)。将油墨通过平版印刷约 5 微米的层施加到基体例如光泽铜版纸、粘合纸或半合成或合成纸上。使用描述的导电油墨可达到足够的机械特性和电特性。据建议为了适应如此小的油墨沉积, 油墨必须显示出高导电率。

使用现有技术的银分散体存在的特殊问题包括需要施加到基体上以获得必要程度导电率的银的量, 其可能是令人望而却步的成本, 因为在柔性电子部分中基体和其它元件的总成本已经减少了。其他这样的问题包括难于获得高分辨率的导电性迹线, 尤其是通过印刷导电油墨, 这限制了导电油墨在制备用于低复杂电路等电子器件中的应用。

本发明解决的问题

理想的是提供具有高度受控颗粒大小、形状和尺寸分布的银颗粒

分散体，以满足预期应用在导电率、分辨率、稠度和成本方面的特定要求。

理想的是提供一种制备银颗粒或银粉分散体的方法，其中颗粒的尺寸、形貌和尺寸分布可被精确地控制以满足那些要求。

进一步理想的是提供包括银颗粒的导电油墨，其具有改善的导电率，且能够在相对低的银沉积下并因此在降低了的成本下提供改善的分辨率。

发明概述

根据本发明的第一个方面，提供制备导电油墨、导电填料和/或导电涂层的方法，其中导电油墨、导电填料和/或导电涂层包括单独给予导电性的银颗粒或者与另一种导电材料的组合，所述方法包括提供在载体介质中的卤化银颗粒分散体的步骤；处理所述卤化银颗粒分散体，以使卤化银颗粒转化成银颗粒，从而形成银颗粒在载体介质中的分散体；和进一步加工在载体介质中的银颗粒分散体，以形成导电油墨、导电填料和/或导电涂层。

在本发明的第二个方面，提供通过上述方法可获得的导电油墨、导电填料或导电涂层。

在本发明的第三个方面，提供用于喷墨印刷的导电油墨，所述导电油墨包括具有立方体形貌或板状形貌的银颗粒的银颗粒分散体，所述分散体具有变异系数至多为 0.5 的尺寸分布。

在本发明的第四个方面，提供用于平版印刷的导电油墨，所述导电油墨包括具有最大尺寸为至多 $10\ \mu\text{m}$ 并具有长宽比为至少 5:1 的板状形貌的银颗粒的银颗粒分散体。

在本发明第五个方面，提供导电填料，其包括最大尺寸为至多 $10\ \mu\text{m}$ 并具有长宽比为至少 5:1 的板状形貌的银颗粒的分散体。

在本发明的第六个方面，提供导电涂层，其包括具有最大尺寸为至多 $10\ \mu\text{m}$ 并具有长宽比为至少 5:1 的板状形貌的银颗粒的分散体。

在本发明的第七个方面，提供制备用作导电油墨、导电填料和/或导电涂层或用于导电油墨、导电填料和/或导电涂层的制备中的银分散体的方法，所述方法包括提供在载体介质中卤化银颗粒分散体的步骤；和处理所述卤化银颗粒的分散体，以使卤化银颗粒转化为银颗

粒，从而形成在载体介质中的银颗粒的分散体，所述方法的特征在于银颗粒的分散体具有一个或多个下述特征：

- A) 由电阻率至多 1000 欧姆每平方表示的的涂料导电率；
- B) 至少 50%具有至少 3:1 的长宽比的板状银颗粒；和
- C) 具有变异系数为至多 0.4 的颗粒尺寸分布。

在本发明的第八个方面，提供用作导电油墨、导电填料和/或导电涂层或用于导电油墨、导电填料和/或导电涂层的制备中的银颗粒分散体，所述银颗粒分散体包括分散在载体介质中的银颗粒，其浓度为能给予由此形成的油墨、填料和/或涂料由 1000 欧姆每平方或更少的电阻率表示的导电率的浓度，其中银颗粒具有板状形貌和至少 3:1 的长宽比，和/或银分散体具有变异系数为至多 0.5 的银颗粒的尺寸分布。

在本发明第九个方面，提供制备电子线路的方法，包括将如上定义的银颗粒的分散体以想要的导电性迹线的图案施加到基体上的步骤。

在本发明的第十个方面，提供卤化银颗粒在制备导电油墨、导电填料和/或导电涂层中的用途，其通过处理卤化银颗粒的分散体以使卤化银颗粒转化成银颗粒从而形成银颗粒的分散体，并且由其形成导电油墨、导电填料或导电涂层。

在本发明的第十一个方面，提供在卤化银颗粒分散体的制备中对卤化银颗粒的尺寸、尺寸分布和/或形貌进行控制的因素在控制银颗粒分散体中银颗粒的各自尺寸、尺寸分布和/或形貌中的用途，这是通过对卤化银颗粒分散体进行处理使其转变成银颗粒分散体来进行的。

在本发明的第十二个方面，提供对雾化的卤化银的物理和化学显影的各自程度进行控制的因素在控制形成的银颗粒形貌中的用途，其是通过处理卤化银颗粒以使它们经受雾化步骤和显影步骤来进行的。

本发明的有益效果

本发明制备银和导电材料的分散体的方法使得可以特定地配制银分散体，具体取决于想要的用途、物理需求和成本敏感性。根据为了最大化例如在最少银沉积下导电油墨的导电性的需求，该方法可用于严格地控制颗粒大小、尺寸分布、维度和形貌。

附图说明

图 1 显示了 100%氯化银立方体颗粒在 5000 倍放大下的 SEM 图；

图 2 显示了由图 1 的氯化银颗粒形成的立方体银颗粒在 5000 倍放大下的 SEM 图；

图 3 显示 100%氯化银板状 [100]颗粒在 10,000 倍放大下的 SEM 图；

图 4 显示了由图 3 的氯化银板状[100]颗粒形成的板状银颗粒在 10,000 倍放大下的 SEM 图；

图 5 显示了 100%氯化银板状[111]颗粒在 10,000 倍放大下的 SEM 图；

图 6 显示了由图 5 的氯化银板状[111]颗粒形成的板状银颗粒在 10,000 倍放大下的 SEM 图；

图 7 显示了由图 5 的氯化银板状[100]颗粒形成的银颗粒在 5000 倍放大下的 SEM 图，所述氯化银颗粒已经用 SnCl_2 雾化。

发明详述

本发明的方法包括制备在载体介质中的银分散体，其可以用于制备通常用于电子、显示器和印刷工业等中的各种部件。例如，根据本发明的方法制备的银分散体可用于制备在电路板衬底或其它电子器件上印刷导电性迹线中使用的导电油墨、用作在各种电子器件例如移动电话和笔记本电脑中的 RF 屏蔽中使用的导电填料、和用作其中银分散体被涂覆在支撑体上形成导电层或导电性迹线（例如，在电路板或者光电背板中）的可涂覆导体。

根据本发明的方法，提供卤化银颗粒在载体介质中的分散体，该分散体经处理以使卤化银颗粒转化成银颗粒，从而形成在载体介质中的银颗粒分散体。然后，银颗粒分散体可以接受一种或多种进一步的步骤，以便于将所述银分散体用作导电油墨、导电填料或形成导电涂层，如下所述。

载体介质可使用如下的任意适宜的载体：卤化银颗粒可在其中形成分散体，并且在其中将卤化银转化成银颗粒是可行的。优选地，载体介质适于从银离子和卤化物离子沉淀卤化银颗粒。典型地，使用的

载体介质为在照射领域中使用的、于其中形成照相卤化银乳液的任意载体介质。适宜的载体介质可包括，例如，一种或多种天然存在的亲液性胶体和树脂例如明胶(例如碱处理的明胶，比如牛骨或牛皮明胶，或酸处理的明胶例如猪皮明胶)、白蛋白、瓜尔胶、黄原胶、阿拉伯胶和壳聚糖及其衍生物、官能化的蛋白质、官能化的树脂和淀粉、纤维素醚、酯及其衍生物例如羟乙基纤维素、羟丙基纤维素和羧甲基纤维素、磺化聚酯、聚乙烯基噁唑啉和聚乙烯基甲基噁唑啉、多氧化物、聚醚、聚(乙烯亚胺)、聚(丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸)、正乙烯基酰胺包括丙烯酰胺聚合物和聚乙烯基吡咯烷酮、聚氧化乙烯、聚乙烯醇、聚(乙烯基内酰胺)、聚乙烯醇缩醛、烷基和磺烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸的聚合物例如取代的和未取代的聚(羟烷基(甲基)丙烯酸酯)、水解性聚醋酸乙烯酯、聚酰胺、甲基丙烯酰胺共聚物比如取代的和未取代的聚(羟烷基(甲基)丙烯酰胺)和聚(甲基)丙烯酸酯和聚(甲基)丙烯酰胺(任选地载有聚(烯烃氧化物)取代基)、胶乳共聚物、聚乙二醇、聚缩水甘油(polyglycidols)和/或上述任意的组合。适宜的载体介质优选地包括亲液性胶体，比如，例如水溶性聚合物或共聚物，包括但不限于聚(乙烯醇)、部分水解的聚(醋酸乙烯酯-共-乙烯醇)、羟乙基纤维素、聚(丙烯酸)、聚(1-乙烯基吡咯烷酮)、聚(苯乙烯磺酸钠)、聚(2-丙烯酰基氨基-2-甲磺酸)和聚丙烯酰胺、或这些聚合物与疏液性单体的共聚物，但更优选明胶或改性的明胶例如乙酰化明胶、邻苯二甲酰化明胶、氧化明胶或二胺衍生的明胶。明胶可以是碱处理的例如石灰处理的明胶，或可以是酸处理的例如酸处理的骨胶原明胶。更优选的载体介质为明胶。

卤化银可以是任一种卤化银或其组合。卤化银分散体可包括氯化银、溴化银和碘化银的一种或多种，但优选地，其包括单独的氯化银或与溴化银和/或碘化银的组合。更优选地，卤化银分散体包括至少50%的氯化银。更优选至少80%氯化银，更优选至少90%氯化银，例如95%至98%，更优选至少99.5%，最优选其基本上由氯化银组成，更优选包括100%氯化银。

根据本发明，处理提供在载体介质，优选为明胶，中的卤化银分散体，以使卤化银颗粒转化为银颗粒。这一转化可通过任意适宜的方法实现，通过该方法卤化银转化成银，但是优选地通过高效率的方

法转化，所述高效率的方法为其中大多数的颗粒可以在相对短时间内但以受控方式转化，如此可以对银颗粒的尺寸和形貌进行一定程度的控制。

典型地，卤化银颗粒向银颗粒的转化包括两步方法。首先，"雾化(fogged)"卤化银颗粒产生其中某些卤化银分子还原为银原子的卤化银颗粒。其次，利用显影剂组合物使雾化的颗粒“显影”，以便于将卤化银颗粒转化成银颗粒。

雾化卤化银颗粒的步骤可以按任意适宜的方式进行，其中存在大量的方式。例如，卤化银颗粒的雾化可通过用一种或多种还原剂处理卤化银颗粒、通过将卤化银颗粒暴露于它们敏感的辐射、通过调节卤化银分散体的 pH 和/或通过将银离子或银离子源引入卤化银分散体中进行。

在雾化卤化银颗粒中使用的适宜还原剂包括，例如氯化亚锡和 DMAB (二甲基硼烷)

当卤化银颗粒为通过暴露于辐射源雾化时，优选使用颗粒对此敏感的一定波长的光源。该雾化方法可以通过使用已经用光谱敏化的卤化银颗粒进行效率会更高。可使用在照相卤化银乳液中常见的任意适宜的光谱敏化 (spectral sensitisation)。适宜的这样的光谱敏化方法为在例如 Research Disclosure, Item 37038, 1995 年 2 月，部分 I 至 V 中描述的。

银离子可用于雾化卤化银乳液，通过例如在沉淀卤化银颗粒期间加入过量的银离子或通过将适宜的银离子源加入到卤化银分散体中来实现。

当通过提高卤化银颗粒分散体的 pH 来雾化卤化银颗粒时，优选的是将 pH 提高至至少 9，典型地为 9-14，优选为约 12。任选地，pH 可以在该水平保持短时间以足够引起至少一定程度的雾化，或者其可保持更长时间以保证颗粒普遍雾化。

典型地，通过将碱例如氢氧化钠溶液加入到卤化银分散体中来提高 pH。

显影雾化的卤化银颗粒的步骤可包括任意适宜的显影方法。显影剂组合物包括能引起已经雾化的卤化银颗粒转变成银颗粒的组分。典型地，显影步骤包括用显影剂组合物处理雾化的卤化银颗粒或活化体

眠的显影剂(dormant developer)组合物。适宜的这种显影剂组合物包括在照相(彩色或白色和黑色)显色方法中使用的已知显影剂,优选地包括例如抗坏血酸、异抗坏血酸钠、对苯二酚及其衍生物中的一种或多种。优选的显影剂组合物包括抗坏血酸、抗坏血酸的糖类衍生物、这些酸的立体异构体、非对映体、前体及其盐,优选抗坏血酸本身。

休眠的显影剂组合物(或加入的显影剂)为一旦活化就能够引起雾化的卤化银颗粒转化成银颗粒的显影剂组合物。适宜的这种休眠的显影剂组合物包括,例如,在 pH 小于 7 的溶液中保存的抗坏血酸。这种休眠的显影剂组合物可通过提高组合物的 pH 来活化。

在显影开始时,常见的是颗粒分散体的 pH 暂时降低(例如至小于 pH 9),之后又回复到较高的 pH。任选地,例如,为了保持高速的显影(尤其是当使用在某最小 pH 下活化的休眠显影剂组合物时),分散体可以例如用碱例如氢氧化钠溶液处理,以对抗分散体 pH 的下降和限制分散体 pH 的下降、或者维持或者提高分散体的 pH,特别是在显影的开始几分钟期间。

在一个优选的实施方案中,处理卤化银颗粒的雾化和显影步骤是在单个包括提高卤化银分散体的 pH 的步骤中进行的,其包括可以通过提高 pH 来活化的休眠的显影剂组合物。提高卤化银分散体 pH 的步骤具有雾化卤化银颗粒和活化显影剂组合物的效果。

任选地,显影剂组合物进一步包括共显影剂或显影促进剂。适宜的这种共显影剂为在 EP-A-0758646、EP-A-0528480 和 US-A-4753869 中公开的,其包括,例如氨基酚例如甲基对氨基苯酚硫酸盐和苯基-3-吡咯烷酮,或菲尼酮类例如 1-苯基-3-吡唑烷酮、1-苯基-4-甲基-3 吡唑烷酮、1-苯基-4,4'-二甲基-3-吡唑烷酮和 1-苯基-4-甲基-4'-羟甲基-3-吡唑烷酮(HMMP)。优选的共显影剂为 HMMP。苯基-3-吡咯烷酮或菲尼酮类共显影剂,尤其是 HMMP,发现与显影剂例如抗坏血酸、抗坏血酸的糖类衍生物、这些酸的立体异构体、非对映体、前体及其盐一起使用特别有效。当想要卤化银颗粒形成假晶银颗粒的物理显影时,共显影剂特别有用。假晶银颗粒意思指大部分保留它们从其中形成的卤化银颗粒的形貌的银颗粒。

卤化银颗粒向银颗粒的转化或显影可由物理显影的特征和/或化学显影的特征构成。主要是物理显影的显影易于获得假晶银颗粒,而

化学显影引起银颗粒形貌的改变(同卤化银颗粒相比较时)。

任选地,也为了有助于卤化银颗粒的物理显影并因而对通过该方法形成的银颗粒的尺寸和形貌的更多控制,显影剂组合物可包括固定剂。发现当通过提高卤化银颗粒分散体的 pH 雾化卤化银颗粒时,在显影剂组合物中采用固定剂对于控制得到的银颗粒的形貌特别有效。可使用任意适宜的固定剂,但优选使用亚硫酸钠。

固定剂可以在加入到雾化的卤化银分散体之前加入到显影剂组合物中,或者,如果休眠的(或加入的)显影剂组合物存在于卤化银分散体中,那么通过在活化显影剂组合物时(例如当提高包含抗坏血酸的卤化银分散体的 pH 时)将固定剂加入到卤化银分散体中。

根据本发明形成的银颗粒分散体中的银颗粒的特征可优选地通过在制备银颗粒分散体涉及的每一步中选择适宜的措施来控制。例如,可控制形成的银颗粒的形貌、在分散体中形成的颗粒的尺寸和尺寸分布、和分散体的导电性。

尺寸、形貌和尺寸分布可通过控制提供的卤化银颗粒的形貌和/或控制卤化银颗粒向银颗粒的转化来控制。

为了控制形成的分散体中银颗粒的形貌,例如为了制备大的板状颗粒例如板状银颗粒(或银小板状颗粒),可提供其已经具有想要的形貌的卤化银分散体,即,提供具有大的板状或板状结构的卤化银颗粒。然后,可选择用于改变或保持如上讨论的颗粒的尺寸和形状的转化方法。

如上所述,控制形成的银颗粒形貌的另一个方面是控制卤化银颗粒向银颗粒的转化。优选地,例如为了在银颗粒中很大程度地保持卤化银颗粒的形貌(为了形成假晶银颗粒),最小化卤化银颗粒在显影形成银颗粒中的形貌改变,从而银颗粒的尺寸和形貌的控制可仅仅通过控制它们从其中制备的卤化银颗粒的尺寸和形貌来实现。

因此,优选有利于物理显影而不是化学显影的条件,凭借此物理条件形成与卤化银颗粒相应的很大程度上假晶的银颗粒。

特别是,优选地是利用高氯化物的卤化银颗粒,优选 100%氯化银颗粒,其更倾向于物理显影;优选采用共显影剂例如 HMMP,尤其是当抗坏血酸或衍生物为显影剂并且尤其当 pH 用于雾化卤化银颗粒时;优选使用固定剂例如亚硫酸钠帮助物理显影。这些有利于物理显

影的条件——高氯化物的卤化银颗粒、共显影剂、固定剂——可单独使用或优选地组合使用，并且最优选利用所有这些条件。

因此，可利用本发明的方法控制银颗粒想要的大小与形貌，具体取决于它们将投入的使用。描述的变量可以改变以形成例如 T-晶粒、立方体、细丝或棒状形式的银颗粒。T-晶粒、立方体或棒状形式优选是通过如下方式形成的：控制卤化银颗粒的形成，以产生具有想要的形貌的卤化银颗粒，然后，控制卤化银颗粒的转化，以最小化形貌的改变。细丝和在某种程度上的棒状可以通过如下方式形成：控制卤化银颗粒的形成以促进在想要的维度上的晶体生长，和控制卤化银颗粒向银颗粒的转化以使颗粒进一步发生维度生长以形成细丝和/或棒状，例如通过利用促进化学显影的条件。

上述因素(和下述那些)可单独用于或者优选组合用于对从卤化银颗粒形成银颗粒时的物理显影和化学显影的各自程度进行控制，和/或控制银颗粒的尺寸、尺寸分布和/或形貌。

优选地，在根据本发明的方法中，提供在载体介质中的卤化银颗粒分散体包括产生在载体介质中的卤化银颗粒分散体，优选通过从银离子(例如，硝酸银)和卤化物离子沉淀卤化银颗粒(或晶粒)。

在下述对在本文中描述的卤化银分散体中使用的适宜材料的讨论中，参照了 Research Disclosure, 1994 年 9 月, Item 36544, (Kenneth Mason Publications, Ltd., Dudley Annex, 12a North Street, Emsworth, Hampshire P010 7DQ, ENGLAND 出版)，下文中将其记为词语 "Research Disclosure"。Research Disclosure 的内容，包括其中引用的专利和出版物，都通过引用结合到本文中，下文中所指的 Sections 就是 Research Disclosure 的 Sections。

在 Sections I 至 V 中描述了适宜的卤化银分散体(在照相领域称为卤化银乳液)和它们的制备。其它可用于本发明的添加剂，例如化学和光谱敏化剂、防雾化剂和涂覆助剂等也都描述在 Research Disclosure 中。

如上所述，可使用任意的卤化银组合，例如氯化银、氯溴化银、氯溴碘化银、溴化银、溴碘化银或氯碘化银。在其中组合物包括混合的卤化物的情况下，微量的组分可以在晶体形成过程中加入，或者在晶体形成之后在任选的敏化步骤中加入。卤化银颗粒或晶粒的形状可

以是立方体、拟立方体(pseudo-cubic)、八面体、十四面体或板状, 根据需要或根据得到的银颗粒将投入的特别应用的要求来确定。可以沉淀颗粒以形成所需的在任意适宜环境中的分散体, 所述环境例如熟化环境、还原环境或氧化环境。

有关制备不同卤化物比例和形貌的分散体或乳液的特定参考为 EP-A-1321812、US-A-3618622、US-A-4269927、US-A-4414306、US-A-4400463、US-A-4713323、US-A-4804621、US-A-4738398、US-A-4952491、US-A-4493508、US-A-4820624、US-A-5264337、US-A-5275930、US-A-5320938、US-A-5550013、EP-A-0718679、US-A-5726005 和 US-A-5736310, 在本文中将其公开的内容通过引用结合进来。

在存在银离子、卤化物离子的情况下和在通常包含胶溶剂(至少在颗粒或晶粒生长期间)的含水分散介质中, 进行卤化银颗粒沉淀成分散体(或乳液)。颗粒或颗粒结构和性质可通过控制在分散介质中的沉淀温度、pH 和银与卤化物离子的相对比例来选择。在制备照相卤化银乳液中, 沉淀通常在等当点(在该点, 银和卤化物离子活性相等)的卤化物侧进行, 以避免雾化。为了本发明的目的, 沉淀可在等当点或者在卤化物侧或银侧进行。这些基本参数的操作可通过包括照相乳液沉淀说明的引证来阐述, 并且可进一步通过 US-A-4497895、US-A-4728603、US-A-4755456、US-A-4847190、US-A-5017468、US-A-5166045、EP-A-0328042 和 EP-A-0531799 来阐述。在本发明的一个实施方案中, 沉淀可在等当点的银侧进行, 以便于在形成的卤化银颗粒中产生雾。

还原剂可在沉淀期间加入分散介质中, 使用其以增加卤化银颗粒的敏化性, 如在 US-A-5061614、US-A-5079138、EP-A-0434012、US-A-5185241、EP-A-0369491、EP-A-0371338、EP-A-0435270、EP-A-0435355 和 EP-A-0438791 中阐述的。相反, 氧化剂可在沉淀期间加入, 用作分散介质(明胶)的预处理, 或在卤化银颗粒形成后将其加入分散体, 以减少卤化银雾化的倾向或最小化残余熟化, 如在 JP 56 - 167393、JP 59 - 195232、EP - A - 0144990 和 EP - A - 0166347 中阐述的。化学敏化的核晶可以起用于沉淀壳的宿主的作用, 如在 US-A-3206313、US-A-3327322、US-A-3761276、US-A-4035185 和 US-A-4504570 中阐述的。

附加物例如防雾化剂、化学敏化剂和光谱敏化染料可吸附到卤化银颗粒或晶粒表面，因此，其可用于控制或抑制沉淀期间或沉淀后来自卤化银颗粒一个或多个表面的颗粒生长，或者用于控制显影对形貌的影响；这些附加物可在沉淀期间或之后加入到卤化银分散体。

在光谱敏化染料存在的情况下的沉淀为在 US-A-4183756、US-A-4225666、US-A-4683193、US-A-4828972、US-A-4912017、US-A-4983508、US-A-4996140、US-A-5077190、US-A-5141845、US-A-5153116、EP-A-0287100 和 EP-A-0301508 中阐述的。非染料附加物为在 US-A-4705747、US-A-4868102、US-A-5015563、US-A-5045444、US-A-5070008 和 EP-A-0392092 中阐述的。水溶性的二硫化物为在 US-A-5418127 中举例说明的。

用于该目的的有效化学敏化剂包括硫、硫加金或单独的金敏化剂。典型的金敏化剂为氯金酸盐、二硫代硫酸亚金、含水胶态硫化金或二(1, 4, 5-三甲基-1, 2, 4-三唑鎓-3-硫醇盐)四氟硼酸亚金(例如美国专利 No. 5,049,485)。硫敏化剂可包括硫代硫酸盐、硫代氰酸盐、N,N'-羰硫基(carbothieryl)-二(N-甲基甘氨酸)或 1,3-二羧甲基-1,3-二甲基-2-硫脲钠盐。

如上所述，可在本发明中使用板状卤化银颗粒分散体以形成板状银颗粒的分散体。特别考虑的板状颗粒分散体为其中大于颗粒总投影面积的 50% 被认为是由厚度小于 $0.5\ \mu\text{m}$ 、优选 $0.3\ \mu\text{m}$ 并且平均板状度(T)大于 25(优选大于 100)的板状晶粒所占据的分散体，其中本领域(照相卤化银乳液)应用的术语“板状度”认可如下用法：

$$T = \text{ECD}/t^2$$

其中

ECD 为板状晶粒的平均等价圆直径(equivalent circular diameter)，以微米计，和

t 为板状晶粒的平均厚度，以微米计。

照相乳液的平均有用 ECD 可以为至多约 $10\ \mu\text{m}$ ，并可以低至能有用获取的最低值。板状晶粒的厚度可以为低至约 $0.02\ \mu\text{m}$ 。然而，也可以考虑更低的板状晶粒厚度。例如，Daubendiek 等在美国专利 No. 4,672,027 报告了具有 3 摩尔%碘化物的板状晶粒溴碘化银乳液，其具有 $0.017\ \mu\text{m}$ 的晶粒厚度。超薄的板状晶粒高氯化物乳液为由

Maskasky 在美国专利 No. 5,217,858 中公开的。

如上所述, 小于特定厚度的板状颗粒占分散体总颗粒投影面积的至少百分之 50。为了最大化高板状度的优点, 通常优选满足规定的厚度标准的板状晶粒占分散体的总晶粒投影面积的最便于得到的百分数。例如, 在优选的板状颗粒分散体中, 满足上述规定的厚度标准的板状颗粒占总颗粒投影面积的至少百分之 70。在更优选的板状颗粒分散体中, 满足上述厚度标准的板状颗粒占总颗粒投影面积的至少百分之 90。

适宜的板状晶粒乳液可以选自各种常规教导, 所述教导例如下述那些: Research Disclosure, Item 22534, 1983 年 1 月 (Kenneth Mason Publications, Ltd., Emsworth, Hampshire P010 7DD, England 出版)、US-A-4439520、US-A-4414310、US-A-4433048、US-A-4643966、US-A-4647528、US-A-4665012、US-A-4672027、US-A-4678745、US-A-4693964、US-A-4713320、US-A-4722886、US-A-4755456、US-A-4775617、US-A-4797354、US-A-4801522、US-A-4806461、US-A-4835095、US-A-4853322、US-A-4914014、US-A-4962015、US-A-4985350、US-A-5061069 和 US-A-5061616。

卤化银分散体优选为表面敏化的, 即, 主要在卤化银颗粒的表面上雾化。

可包括在卤化银颗粒分散体和/或银颗粒分散体中的其它组分包括成核剂、电子迁移剂、显影促进剂和表面活性剂。

成核剂、电子迁移剂和显影促进剂可用于在显影速率(这是自身控制的一种形式)和/或显影中形貌变化方面控制卤化银颗粒显影形成银颗粒, 例如促进显影优先地在卤化银颗粒上或中的某一个位点发生和阻止在颗粒其它部分的优先显影。

适宜的成核剂、电子迁移剂和显影促进剂包括, 例如在 GB-A-2097140、GB-A-2131188、US-A-4859578 和 US-A-4912025 中描述的那些, 在本文中将其公开的内容通过引用结合进来。

银颗粒分散体中银的浓度可根据载体材料和由卤化银颗粒形成银颗粒的方法改变。当银颗粒为由在明胶中的卤化银颗粒形成时, 优选银与明胶的比例为使得存在 60g 或更少每摩尔银, 更优选地 40g 或更少, 仍更优选 20g 或更少, 尤其是对于用于作为导电涂层的涂料或

有助于除去载体介质的情况。

而且，尽管银颗粒的尺寸、形状和尺寸分布可通过本发明的方法控制，但是根据想要的用途和通常处理银颗粒的装置的限制（并不暗示有不适当的限制），优选按下述控制银颗粒形貌的各种特征。优选具有的大维度尺寸为至多 $10\text{ }\mu\text{m}$ ，例如 0.1 至 $10\text{ }\mu\text{m}$ ，更优选 0.25 至 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。当颗粒形状可以如上讨论的被控制时，提供具有板状形貌的银颗粒是有益的，其可以是，例如板状[100]颗粒(大致长方形)或板状[111] (大致六边形)或其混合物。板状 [100]和[111]银颗粒意思指以假晶的方式从板状[100]和[111]卤化银颗粒中形成的或具有与板状[100]和[111]卤化银颗粒类似形貌的银颗粒。优选地，板状银颗粒具有长宽比为至少 3:1，更优选至少 5:1，仍更优选 10:1 至 50:1。根据本发明的板状银颗粒也优选为至多 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 厚，更优选至多 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 厚，从而当在各种应用中使用使用时促进颗粒间的大量重叠。

本发明的特别的优点为能够控制形成的银颗粒的尺寸分布，无论是立方体的、板状或其它形貌，不需要笨拙的颗粒过滤器来筛选颗粒尺寸。例如，为了使最大可能的银颗粒能够作为经由喷墨印刷的导电油墨(从而提供最大导电率)，同时使大颗粒阻断喷墨头的危险最小，则有利的做法是控制银颗粒在某些参数内形成。根据本发明达到的最有吸引力的方法是产生了狭窄尺寸分布的卤化银颗粒，并且利用最有助于物理显影或假晶态转化的条件将它们转化成银颗粒。

优选地，根据本发明，银颗粒分散体被控制为具有变异系数(COV)至多 0.5、优选至多 0.4、更优选至多 0.25，更优选至多 0.2 且最优选至多 0.15 的尺寸分布。在理想的环境中，可以预见 0.1 的 COV 将是最优选的。

COV 为分布属性，可用标准偏差除以平均值来计算(有时以百分数引用)。在这种情况下，尺寸分布的 COV 是基于颗粒根据它们的体积的相对计数。在这点上，COV 不仅考虑了颗粒尺寸的变化，而且考虑了体积的变化，因此，均匀的尺寸和形状获得低 COV。

银颗粒的各种可能的优选物理特征可以适当的单独存在或优选组合存在，取决于银颗粒将被投入的应用，但是这可在下述讨论的不同实施方案中详述。

在本发明的一个实施方案中，导电银分散体可被用作可涂覆的导

体，用于以产生导电层状涂层的层状形式或者以产生导电图案化涂层的图案形式涂覆在衬底上。这种导电涂层的应用包括用于电子器件例如印刷电路板或电子显示设备的导电背板、用于设备例如移动电话和笔记本电脑的射频(RF)或电磁屏蔽、和在印刷电路板或柔性印刷电路上的电路。

用于形成导电涂层的银颗粒分散体可包括作为载体材料的聚合物粘合剂材料，合适的所述粘合剂材料包括那些上述作为适宜载体材料的聚合物粘合剂。优选地，为了形成导电层状涂层或者导电图案化涂层，分散体包括能引起涂料一旦在衬底上干燥就会硬化的硬化剂，尤其当使用明胶或类似的聚合物粘合剂时。适宜的这种硬化剂为在照相材料中常见的和在上述 Research Disclosure 中描述的那些。

可选择的，载体介质包括优选在水中的部分甲硅烷化的(甲基)丙烯酸酯聚合物，或更优选地基本上由其组成，例如在 US-B2-6558746 中描述的那些，以便在干燥比如上述共聚物时提供具有优良的粘合强度、机械抗性和溶剂抗性的涂层。典型的甲硅烷基化的共聚单体包括，例如甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和乙烯基三甲氧基硅烷。优选地，共聚物具有 0.05 - 50% 的甲硅烷基化度，且在水中是容易可分散的。典型的共聚物包括例如 45% 甲基丙烯酸甲酯、50% 丙烯酸正丁酯和 5% 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

任选地，在形成导电涂层中使用的银分散体包括其它导电颜料，例如银薄片粉、铜薄片粉、金属化无机薄片颜料和导电无机氧化物粉末，所述导电无机氧化物粉末例如掺有氟化物的氧化锡或氧化铟/锡。

可任选地加入银颗粒分散体的其它添加剂包括润湿剂、消泡剂、粘合促进剂、交联剂及其组合，如需确定。

优选地，根据该实施方案的银颗粒分散体的组成包括 2.5 至 10% 的载体材料、25% 至 75% 的银颗粒和任选另外的导电颜料、13 至 72.5% 的水、0 至 3% 的其它添加剂和 0 至 0.5% 的有机溶剂。

根据本发明的其中银颗粒分散体被用作导电涂层的实施方案中使用的银颗粒的形貌可以为任意形状和任意尺寸和尺寸分布，所述形状例如板状、立方体、细丝、棒状。然而，优选地，对于层状的和图案化的导电涂层而言，都使用板状银颗粒。对于层状的导电涂层，据信改善的导电率和提供薄层状材料的能力是有益的。对于图案化的导

电涂层，尤其用作导电性迹线而言，人们相信，板状银颗粒沿着想要的导电性迹线图案的排列能够通过较大导电银颗粒以及所述颗粒彼此邻接和覆盖来有效提高接触的能力来提供改善的导电率，并因此在相对低的银沉积下提供改善的导电率。

优选地，根据该实施方案优选的板状银颗粒的长宽比为至少 3:1，更优选为至少 5:1，最优选从 10:1 至 50:1。板状银颗粒更优选地具有从 0.1 至 10 μm ，更优选从 0.25 至 5 μm 的较大尺寸。仍更优选地，板状银颗粒为最多 0.5 μm 厚度，仍更优选地至多 0.05 μm 厚。

在形成导电层状涂层中，可通过任意适宜的方法将银分散体施加到衬底，所述方法例如通过喷雾、将衬底浸入分散体的浴或辊对辊式涂覆，包括珠涂、帘涂的。

在该实施方案的优选的方面，可利用导电银分散体作为图案化导电涂层，以例如在衬底上提供导电性迹线。为了产生导电银分散体的图案，可以按形成图案的方式将分散体涂在衬底上。例如，导电银分散体的图案化涂层可通过利用我们的共同未决的专利申请的方法来实现，该方法针对连续的离散涂覆，描述在国际专利申请 No.PCT/GB2004/002591 中。根据其中银分散体可以按形成例如导电性迹线的图案方式涂覆的实施方案的这一优选特征，对在其上将涂覆银分散体的衬底，优选是柔性衬底，进行处理，以产生相应于想要的图案的限定了亲液性(亲溶剂)和疏液性(憎溶剂)区域的表面图案，使得当施加在选择的载体介质中的银分散体的涂料时，分散体从疏液性区域退回至亲液性区域以产生相应于想要的图案的图案化导电性迹线。

在另一个实施方案中，可利用银分散体作为导电油墨。所述导电油墨适于喷墨印刷、苯胺印刷、平版印刷、凹版印刷和丝网印刷中的一种或多种。导电油墨可以适于任意适宜的导电油墨应用，包括例如电子元件的制造、在印刷电路板中的导电性迹线、半导体、通孔连接体、多层陶瓷电容器、导电带、柔性电子元件、RFID 标记天线、用于显示技术的触点阵列、用于生物学和电化学传感器的电极、智能织物等。

对用于导电性迹线形成和在电子学中大多数其它导电油墨应用而言，优选地利用板状银颗粒。据信采用板状银颗粒而获得的改善导电率源自具有更少的颗粒间连接以及因为板状银颗粒易于重叠至一

定程度而带来的好的、有效的颗粒间连接。

优选的油墨组合物在某种程度上取决于印刷方法和应用。

例如，在例如电子线路的平版印刷中使用的导电油墨优选地包括板状银颗粒，其可具有从 1 至 10 μm ，优选 4 至 6 μm 的平均粒子尺寸。优选地，板状银颗粒的长宽比为至少 3:1，更优选至少 5:1，最优选从 10:1 至 50:1。板状银颗粒可以至多 0.5 μm 厚，仍更优选至多 0.05 μm 厚。任选地，这样的导电油墨可进一步包括一种或多种同样或不同形貌例如立方体的较小的银颗粒，以改善颗粒间连接性。板状颗粒对其中具有低银沉积的高导电性是有吸引力的平版印刷特别有益。

对于喷墨印刷，使用的银颗粒的尺寸和形貌取决于想要的应用等，但是受到墨喷印刷头的尺寸的限制。虽然对于某些应用，大的扁平的板状颗粒可能是有益的，但是其可能难于经由利用小孔喷墨头的喷墨法实现这种颗粒的沉积。因此，优选的是，对于颗粒的尺寸为根据喷墨头的尺寸选择的导电油墨而言，例如，在导电喷墨油墨中使用较小的板状颗粒(例如具有至多 1 μm 的最大维度尺寸)，但是优选立方颗粒，尺寸为根据应用和所述喷墨头的孔的尺寸来选择。本发明的方法可有利地在喷墨导电油墨中使用，其通过准确地控制颗粒的尺寸分布，从而增加了可被使用的银颗粒的平均尺寸且从而增加了导电率，而没有增加阻塞喷墨头的危险。尺寸分布可以通过选择有利于如上讨论的卤化银颗粒物理显影的参数和通过利用用于在制备卤化银颗粒分散体中控制尺寸分布的熟知方法来控制。优选地，用于该目的，在根据本发明的银颗粒分散体中颗粒尺寸的变异系数为至多 0.5，更优选至多 0.25，仍更优选至多 0.2 或更少。

可以预料，虽然其中使用导电油墨的电子元件的制造成本通常相当高，但很可能通过改善柔性电子元件的生产技术和大规模生产来减少所述器件的成本。在这种情况下，银沉积的成本(目前其相对不重要)将变得重要，通过本发明的方法提供用较低的银沉积来改善导电率的能力将是重要的优点。而且，在较低银沉积下的改善的导电率和尺寸分布控制等的结合，将能够利用导电油墨例如利用喷墨印刷来制备更复杂的器件和电路。

导电油墨可通过将银颗粒分散在适宜的油墨分散剂中制备。这可通过在适用作油墨分散剂的载体介质中将卤化银颗粒转化成银颗粒

来获得，其利用了当与另一种材料共分散时能形成适宜的油墨分散剂的载体介质，或者用油墨分散剂替换其中卤化银颗粒转化成银颗粒的载体介质。任选地，由卤化银颗粒制备银颗粒可在也用作油墨分散剂的载体介质中进行。

适宜的油墨分散剂取决于应用，但可包括作为两种或多种独立的组分或者作为单组分的高沸点溶剂和粘合剂。在导电油墨中使用的其它组分包括，例如抗氧化剂、干燥剂、减粘剂、增稠剂、硬化剂和表面活性剂。

粘合剂可以，例如在平版印刷中，为包含醇酸树脂（包括苯乙烯性醇酸树脂）的烃树脂、用于在苯胺印刷或凹板印刷中使用的羧酸或酸酐官能化芳香乙烯基聚合物（例如在 WO -A -03/068874 中描述的）、用于作为热固性导电油墨的热固化树脂系统（例如在 US -B -6332620）中描述的，所述热固化树脂系统包括例如环氧树脂、交联剂和催化剂的混合物。

根据本发明的导电油墨的配制可以为导电油墨领域的典型配制，并且在本领域技术人员的正常能力内。

在另一个实施方案中，可利用银分散体作为导电填料材料。银分散体可用作在聚合物材料中的导电填料材料，以为例如下列物体提供电磁(EMI)和射频(RF)屏蔽、导电性和热传递能力：例如，用于大量应用的高弹体、密封剂、粘合剂、涂料、条和 EMI 衬垫，所述应用包括例如电子元件外壳、计算机外壳、蜂窝式电话、手持型设备、网状路由器、医学诊断和分析装备、航天航空和汽车装置、导电片材、航天航空密封剂、导电油脂、导电粘合剂和环氧树脂、各向异性连接体和各向异性粘合剂。

用作导电填料的本发明的银颗粒可以是根据上述方法的要求控制的任意想要的尺寸、形貌和尺寸分布。银颗粒可以在可替换的载体中再分散，取决于导电填料将投入的应用。例如，银颗粒可以分散在有机硅化合物例如聚有机硅氧烷或有机氢硅氧烷中，其实例可以发现于 US-B2 -6797772 中。

在其上施加包含银颗粒的导电油墨和/或导电涂层的衬底取决于目标应用。可将油墨和涂料施加到任意适宜的衬底，所述衬底是预先涂覆的或者其它情况，所述衬底可以是刚性的或柔性的，但优选柔性

的。适宜的这样的衬底包括刚性的、玻璃强化的环氧树脂层压板、金属垫和半导体元件、粘合剂涂覆的聚合物衬底、包括聚合物基 PCB 的印刷电路板(PCB)衬底、陶瓷衬底、聚合物带(例如用于多层陶瓷设备的未经过处理的电介质带)、纸、光铜版纸、粘合纸、半合成纸(例如聚酯纤维)、合成纸(例如 Polyart™)、树脂涂覆的纸、聚合物衬底和复合材料。用作聚合物衬底的适宜聚合物包括聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚砷及其混合物。为了改善将油墨粘附至衬底表面,可处理衬底尤其聚合物衬底。例如,衬底可以用聚合物粘合层涂覆,或者表面可以用化学处理或者接受电晕处理。

为了在制备柔性电子器件或元件中涂覆或印刷在衬底上,所述支撑体优选为柔性的,其有助于快速辊对辊式施加。任选地,根据本发明优选的实施方案,支撑体为多孔衬底,其可以是纸、合成纸、树脂涂覆的纸或多孔聚合物衬底例如喷墨纸,其中多孔衬底具有将涂料组合物或油墨吸到支撑衬底中的优点,从而改善了银颗粒之间的接触,增加了导电率。

本发明现在将参照下述实施例和图更详细地描述,但不限于此。

实施例 1

一种 100% AgCl 立方颗粒的乳液(分散体)如下制备:在控制流动和 pAg 条件下,通过双喷法将 3M AgNO₃ 和 NaCl 溶液沉淀入保持在 75℃ 的、包含 240 g 普通骨明胶、1.5 ml PLURONIC® 31R1 (环氧乙烷,甲基-, 聚合物)且用软化水添加至 6.9 升的反应容器中。用 KCl 调节该溶液的 pAg 为 6.8。初始 AgNO₃ 溶液流速为 32 ml /分钟,保持 2.5 分钟,然后,在 25 分钟期间,升高至 200 ml/分钟。然后,流速保持在 200 ml /分钟,直到耗尽 4 升的 AgNO₃ 溶液为止。得到的颗粒具有 0.54 μm 的边长和窄的尺寸分布(变异系数 0.22),如通过电解晶粒分析测定。

UF 洗涤得到的乳液/分散体,以除去不需要的反应副产物,得到溶液导电率<10mS、pAg 为 6.8 和 pH 为 5.6(UF =通过膜超滤)。在洗涤步骤后,加入另外 20g 量的明胶每摩尔当量银。

使用分散体的稀释样品获得立方体氯化银颗粒分散体的 SEM (扫描电子显微照相)图像,显示在图 1 中。

如下制备显影剂组合物(1升):

50.0 g 异抗坏血酸钠(显影剂)

3.0 g HMMP(显影剂)

8.0 g 硫代硫酸钠(固定剂)

20 g K_2CO_3 (缓冲剂)

加入 900 ml 软化水, 用 BAS -2013 调节 pH 至 11.5

用软化水加满至 1000 ml

用氢氧化钠处理保持在 40℃ 的明胶中的氯化银乳液/分散体的一部分(包括 2 摩尔氯化银), 以调节乳液的 pH 至 12, 以便于雾化氯化银颗粒。将雾化的乳液立即加入(快速, 在红灯下约两秒内)也保持在 40℃ 的釜中, 所述釜包含 15 升的显影剂组合物, 并且使用螺旋桨搅拌器高速搅拌。釜的内容物在两至三秒内变成灰色。在雾化的氯化银显影初期(约 3 分钟)期间, 通过细心地加入氢氧化钠溶液来保持 pH 高于 10, 然后, 调节 pH 返回 11 达到另一个 10 分钟。UF 洗涤得到的银颗粒, 利用超滤设备浓缩至溶液的导电率 < 20mS。通过 ICP(感应耦合等离子体光谱学)测定得到的银分散体的银浓度为 0.80 Agmol/kg。

获得形成的银分散体的稀释样品的 SEM 图像, 显示在图 2 中。在图 1 和 2 的定量比较上, 显然银颗粒由假晶(显影)过程形成(即, 它们大部分保持它们从其中形成的氯化银颗粒的形状)。

实施例 2

利用双喷法沉淀 100% AgCl 板状 [100] 颗粒的乳液(分散体), 从 1 M $AgNO_3$ 和 NaCl 溶液开始, 在控制的 pAg 条件下以 78 ml/min 将其泵入反应容器中, 所述反应容器包含 195 g 氧化的明胶和 4373 g 软化水, 在 35℃ 和 7.6 的 pAg 下保持 1.6 分钟。在这一点上, 将在 35℃ 且包含 2.25 g NaCl 和 0.57 g KI 且加满至 9.285 升的溶液加入到反应容器中, 保持 5 分钟。在这一点上, 在控制的 pAg 条件下, 使用以 15 ml/分钟加入的 4M $AgNO_3$ 和 NaCl 溶液使生长继续。在 40 分钟内, 温度从 35℃ 线性增加至 70℃。然后, 终止流动 15 分钟, 恢复流动 45 分钟, 在期间流速从 15ml/分钟线性增加至 42.3 ml/分钟, 在该时间点, 消耗了 8 摩尔的银。保留乳液, 放置在 70℃ 另一个 30 分钟, 之后冷却至 40℃, 洗涤。

UF 洗涤得到的乳液/分散体，除去不需要的反应副产物，得到导电率 $<10\text{mS}$ 、 pAg 为 6.8 和 pH 为 5.6 的溶液。在洗涤步骤后，加入另外 20g 量明胶每摩尔当量的银。

形成的[100]板状卤化银颗粒在获得的并在图 3 中显示的 SEM 图像中很明显。

制备如下显影剂组合物：

50.0 g 异抗坏血酸钠(显影剂)

3.0 g HMMP (显影剂)

8.0 g 硫代硫酸钠(固定剂)

20 g K_2CO_3 (缓冲剂)

加入 900 g 软化水，用 BAS -2013 调节 pH 至 11.5

用软化水加满至 1000ml

用氢氧化钠处理保持在 40°C 的明胶中的氯化银乳液/分散体的一部分(包括 2 摩尔氯化银)，调节乳液的 pH 至 12，以便雾化氯化银颗粒。将雾化的乳液立即加入(快速，在红灯下约两秒内)也保持在 40°C 的釜中，所述釜包含 15 升的显影剂组合物，并且使用螺旋桨搅拌器高速搅拌。釜的内容物在两至三秒内变成灰色。使 pH 在第一个 3 分钟内下降至 9.7，然后，调节返回 11 达到另一个 10 分钟。UF 洗涤得到的银颗粒，利用超滤设备浓缩至溶液的导电率 $<20\text{mS}$ 。通过 ICP(感应耦合等离子体光谱学)测定得到的银分散体的银浓度为 0.83Agmol/kg 。

图 4 显示了形成的银颗粒的 SEM 图像，其清楚地为板状[100]银颗粒。再次与在图 3 中显示的氯化银颗粒相比，显然银颗粒大部分保持它们从其中形成的氯化银颗粒的形状。通过将在实施例 2 中形成的银颗粒(图 4)与在实施例 1 (图 2)中形成的那些比较，显而易见地是形成的银颗粒的尺寸和形状可以通过控制它们从其中形成的氯化银颗粒的尺寸和形状来准确地控制。而且，可以控制性地获得相当分散的尺寸与形状特征。在实施例 1 中，形成边长为 0.5 至 $1\mu\text{m}$ (定性)——测量为 $0.54\mu\text{m}$ 的立方体银颗粒(图 2)，而在实施例 2 中，形成具有 $3-4\mu\text{m}$ (定性)的更长边长的[100]板状银颗粒(图 4)。

实施例 3

在存在腺嘌呤的情况下, 利用在 US -A -5176991 (C.GJones 等) 的实施例 1 中描述的方法 (去掉凝结洗涤步骤), 沉淀 100%AgCl 板状 [111] 颗粒的乳液 (分散体)。

UF 洗涤得到的乳液/分散体, 以除去不需要的反应副产物, 得到导电率 <10mS、pAg 为 6.8 和 pH 为 5.6 的溶液。

SEM 图像 (图 5) 显示获得了大致六边形 [111] 板状氯化银颗粒的样品。

制备如下显影剂组合物:

50.0 g 异抗坏血酸钠 (显影剂)

3.0 g HMMP (显影剂)

4.0 g 硫代硫酸钠 (固定剂)

20g K_2CO_3 (缓冲剂)

加入 900g 软化水, 用 BAS-2013 调节 pH 至 11.5

用软化水加满至 1000ml

用氢氧化钠处理保持在 40℃ 的明胶中的氯化银乳液/分散体的一部分 (包括 0.07 摩尔氯化银), 以调节乳液的 pH 至 12, 保持 pH 12 共 10 分钟, 以便于雾化氯化银颗粒。将保持在 40℃ 下包括 240 ml 显影剂组合物和 70 ml 的 100 g/L 氢氧化钠溶液的组合物加入氯化银乳液中, 以便于保持显影期间的高 pH。在 5 分钟后, pH 降低至 5.3, 加入 0.2 ml 的 SurfonylTM CT131 表面活性剂, 以帮助得到的银颗粒的分散。银分散体放置 24 小时, 倾析出 90% 的上层清液。

图 6 显示了形成的 [111] 板状银颗粒的 SEM 图像, 如与图 5 比较可见, 所述银颗粒是通过本发明的方法由氯化银颗粒进行假晶还原得到的。

实施例 4

根据在上述实施例 2 中描述的方法制备 100% 氯化银板状 [100] 颗粒的乳液 (分散体)。

制备如下显影剂组合物:

50.0 g 异抗坏血酸钠 (显影剂)

3.0 g HMMP (显影剂)

4.0 g 硫代硫酸钠 (固定剂)

20 g K_2CO_3 (缓冲剂)

加入 900 g 软化水, 用 BAS-2013 调节 pH 至 11.5

用软化水加满至 1000ml

用 0.2ml 在 0.6 M HCl 中的 $SnCl_2$ (10 g/l) 溶液处理保持在 40℃ 的明胶中的氯化银乳液/分散体的一部分(包括 0.1 摩尔氯化银), 保持 10 分钟, 以便于雾化氯化银颗粒。将 240 ml 显影液和用于在显影过程中保持高 pH 的 70 ml 100 g /L 氢氧化钠溶液加入 40℃ 的乳液中。在 5 分钟后, pH 降低至 5.3, 加入 0.2 ml 的 SurfonylTM CT131 表面活性剂, 以帮助得到的银颗粒的分散。然后, 离心银分散体几次, 以便洗涤和浓缩所述分散体。

图 7 显示了形成的银颗粒的 SEM 图像, 可清楚地被辨认为 [100] 板状颗粒, 其同样大部分保持它们从其中形成的氯化银颗粒的形状(参见图 3)。

实施例 5

使用 RK 自动棒式涂布机, 利用 24 μm 和 40 μm 涂棒, 在多种支撑体比如 Estar[®] 聚乙烯基底、喷墨介质以及其它纸类型的支撑体上涂覆根据实施例 1-4 制备的银分散体样品(分别为分散体 1-4)。所述多孔喷墨介质由于在涂棒横过试样时吸收液体, 所以具有更大的涂覆银沉积(使用 XRF 测定)。

对每个涂覆的试样, 测量横跨 31mm 片的电阻率(横跨不同的轴重复测定四次, 算平均数)。每个试样的银沉积和电阻率(欧姆每平方)显示在表 1 中。

表 1: 分散体 1-4 涂覆的样品的银沉积和电阻率

涂层	衬底	分散体	涂棒 (μm 沉积)	Ag 沉积 (mg/m ²)	电阻率 (欧姆/平方)
A	ESTAR [®]	2	40	5225	11.5
B	多孔接受体	2	24	3281	23.5
C	多孔接受体	2	40	4387	16.5
D	微孔 IJ 纸	1	24	2528	390
E	多孔接受体	1	40	4379	38.5

F	ESTAR®	3	刃涂	8894	18
G	光铜版纸	3	手涂	7994	10.4
H	多孔接受体	4	24	8745	8.1

"微孔 IJ 纸"为 Kodak 瞬间干燥照相喷墨纸, 具有 30 nm 孔径大小的微孔氧化铝基接收体。

"多孔接收体"包括在多孔纸上涂覆的 PVA 和表面活性剂和碳酸钙颗粒(平均直径 0.7 μm)。

这证实了多种银分散体可用于在大量支撑体上形成导电涂层。可预测地, 较多的银沉积可显示出赋予较好的导电性(参见涂层 B 和 C)。比较涂层 C 和 E, 显而易见的是较大的、较平的[100]板状银颗粒和用于类似沉积的立方体银颗粒相比, 赋予多孔支撑体更好的导电性。

实施例 6 - 苯胺印刷

通过在 40℃ 以 3000 RPM 在离心机中旋转 10 分钟, 进一步浓缩 60 g 在上述实施例 2 中制备的银分散体的样品。除去 45g 上层清液, 剩下大约 3.33 Agmol/kg 的物质。通过手动搅拌和使用超声探针 5 分钟再分散样品, 然后, 使用具有 anilox 辊的 RK Flexo proofer 在 200 lpi 下将其印刷在多种衬底上。使用带图案的和不带图案的辊。带图案的辊的结果显示出所述物质可用于苯胺印刷。不带图案的辊的结果提供 XRF 和电阻测量值(横跨 31 mm 片), 如下述表 2 中详述的。如某些市售获得的导电苯胺油墨一样, 需要沉积超过一层的油墨以获得满意的导电率, 所述表突出显示了重叠印刷 2 次和 3 次的导电率。

表 2

涂层	衬底	印刷次数	银沉积 (mg/m ²)	电阻率 (ohms/平方)
I	ESTAR®	2	2388	3100
J	ESTAR®	3	3173	312.5
K	光铜版纸	2	1962	12500
L	光铜版纸	3	3446	335.5
M	普通纸	3	3577	622,000

实施例 7 - 喷墨印刷

用 2%体积的表面活性剂溶液处理根据在实施例 1 中的方法制备的银分散体,在印刷前即刻于 30℃将其混合,所述表面活性剂溶液包括 71.8g/kg 乙磺酸、2-(2-(2-(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯氧基)乙氧基)乙氧基)钠盐。使用阀-喷射设备,例如在 US-A-2004/0110101 中描述的,将分散体喷射在多种衬底上。验证了使用该方法印刷点线以及块区域。对于每个衬底上的各种喷嘴直径,测定了块印刷的银的银沉积和导电率(如横跨 31 mm 片的电阻率)。结果列在表 3 中。

表 3: 喷墨施加后的银沉积和电阻率

涂层	印刷的衬底	喷嘴直径 (μm)	印刷的银 (mg/m^2)	电阻率 (欧姆/平方)
N	微孔 IJ 纸	150	4369	53
O	微孔 IJ 纸	300	5028	193
P	树脂涂覆纸	150	7654	44
Q	树脂涂覆纸	200	6005	345
R	树脂涂覆纸	300	6521	142

结果显示银导电层可通过根据本发明制造的银分散体的喷墨印刷制备。

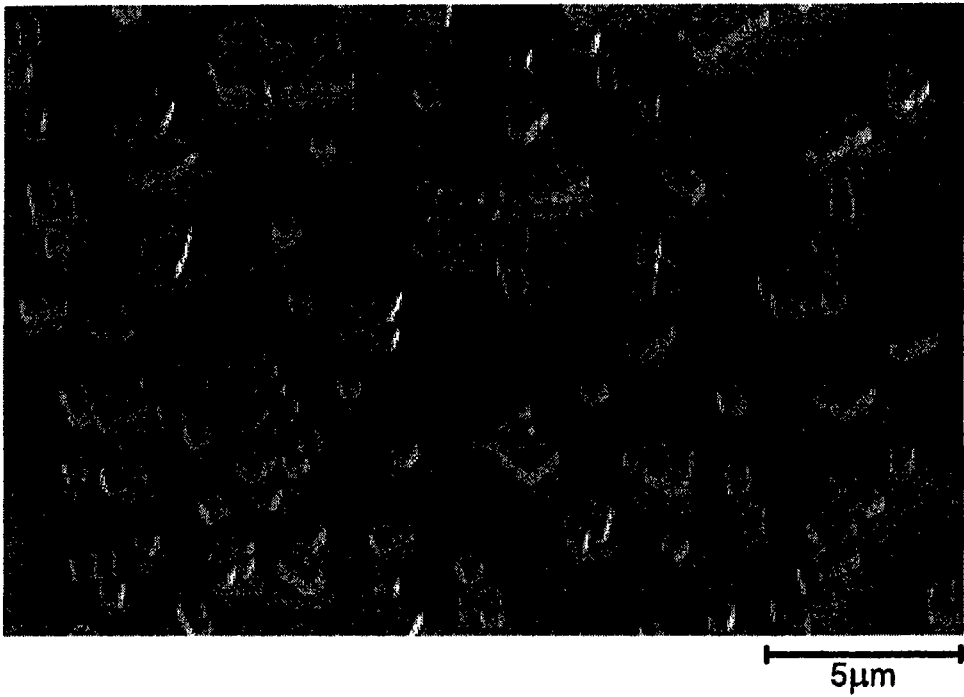


图 1

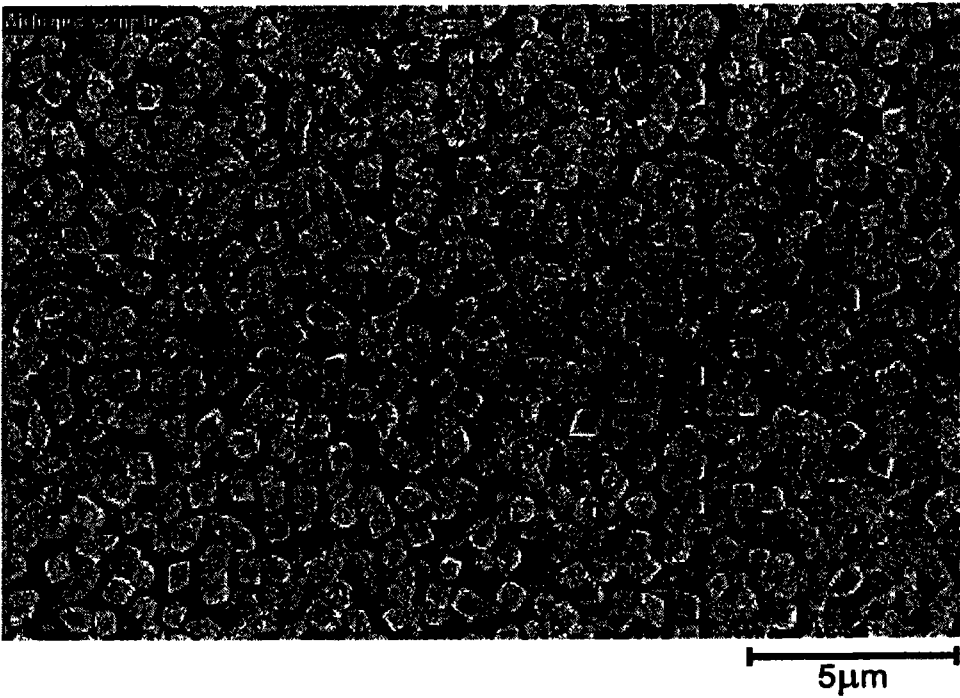


图 2

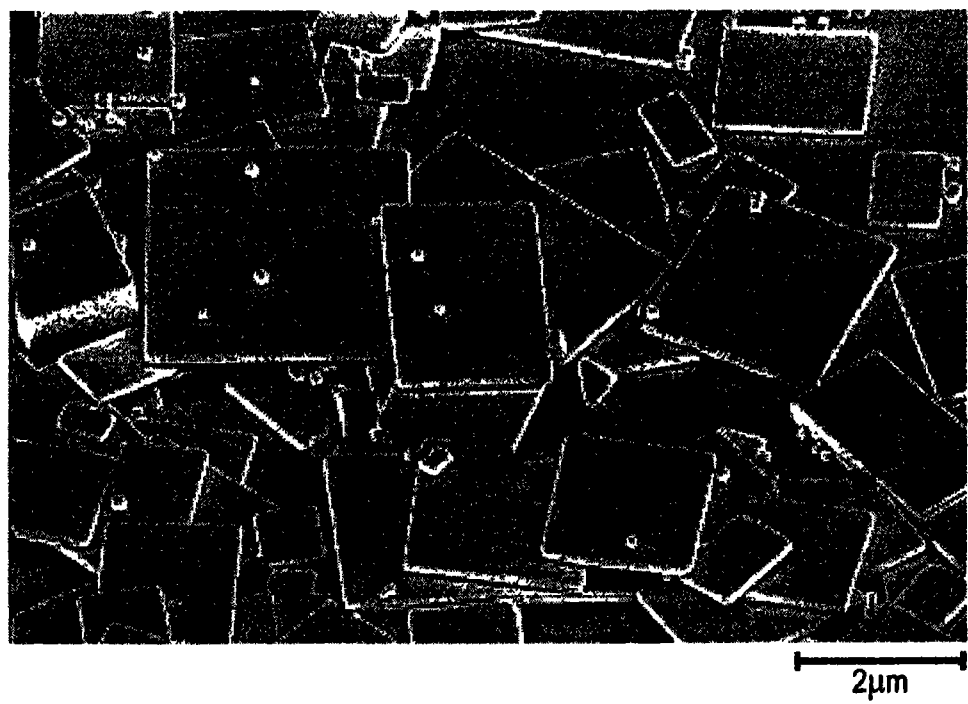


图 3

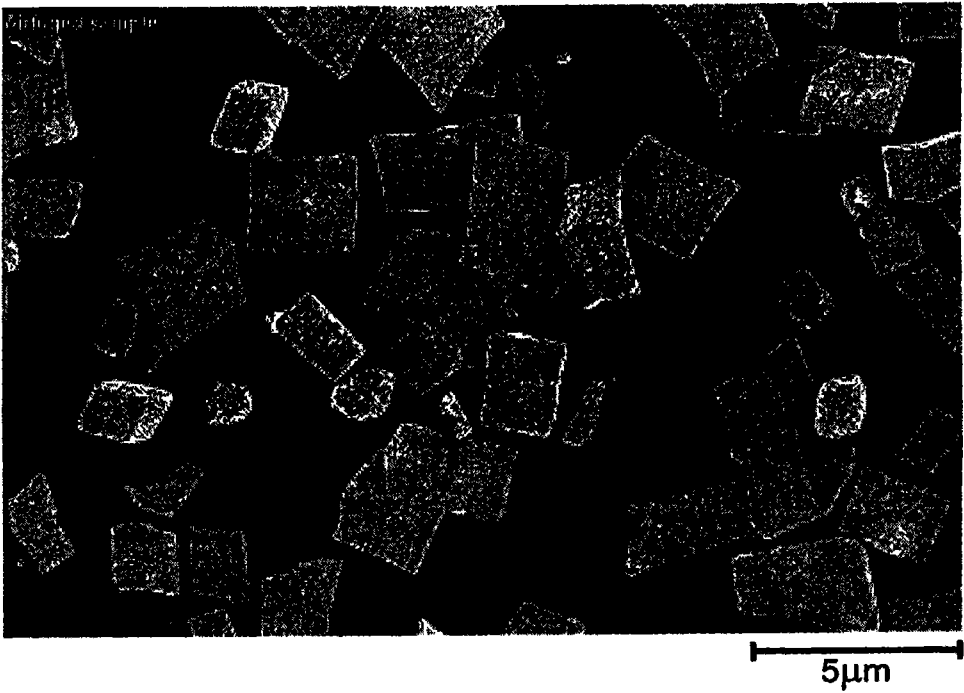


图 4

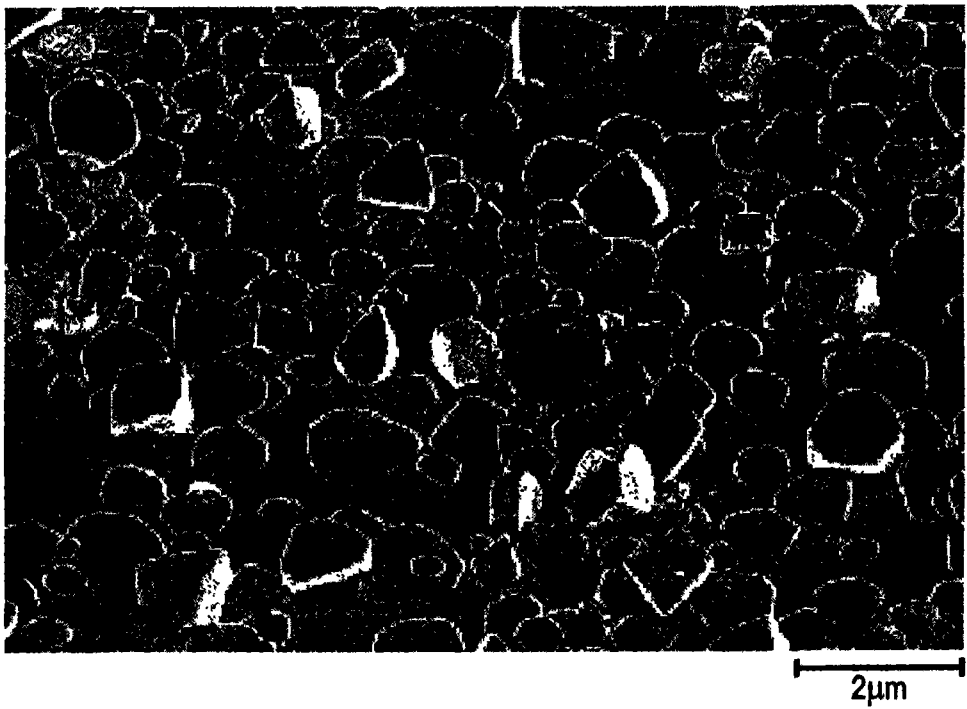


图 5

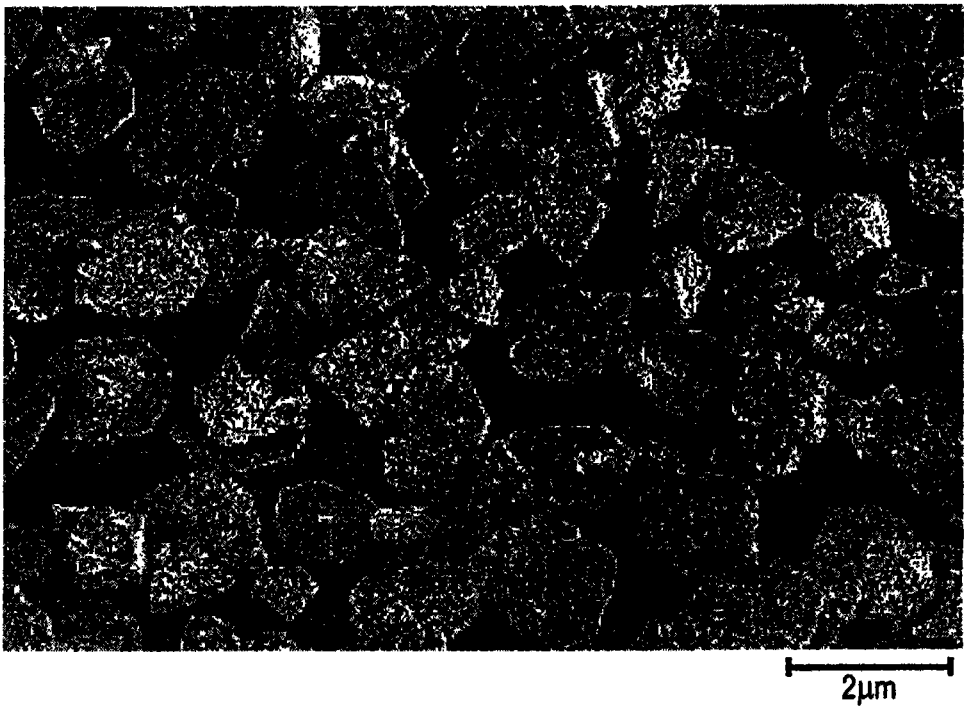


图 6



图 7