



(10) **DE 10 2013 201 920 B4 2018.12.20**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 201 920.3**
(22) Anmelddatum: **06.02.2013**
(43) Offenlegungstag: **29.08.2013**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **20.12.2018**

(51) Int Cl.: **B01J 13/00 (2006.01)**
H05K 1/09 (2006.01)
H01B 1/02 (2006.01)
H01L 21/288 (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
13/404,128 24.02.2012 US

(73) Patentinhaber:
Xerox Corp., Norwalk, Conn., US

(74) Vertreter:
Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG mbB, 80802 München, DE

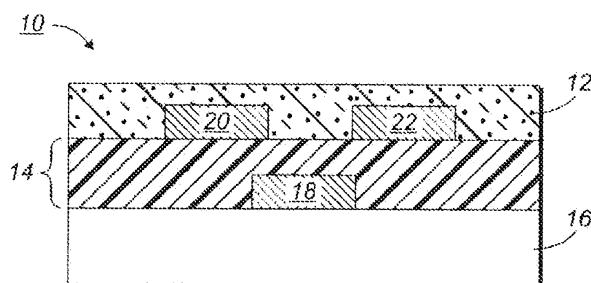
(72) Erfinder:
Liu, Ping, Mississauga, Ontario, CA; Wu, Yiliang, Oakville, Ontario, CA; Hu, Nan-Xing, Oakville, Ontario, CA; Wigglesworth, Anthony James, Oakville, Ontario, CA

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	6 878 184	B1
US	2008 / 0 000 382	A1
US	2009 / 0 159 121	A1
US	2011 / 0 059 233	A1
US	2012 / 0 043 512	A1
JP	2008- 138 243	A

(54) Bezeichnung: **Verfahren für die Herstellung von Palladiumnanopartikeltinten**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Herstellen einer Palladiumnanopartikeltinte, umfassend das Reagieren eines Reaktionsgemisches, das ein Palladiumsalz, einen Stabilisator, ein Reduktionsmittel und ein optionales Lösungsmittel umfasst, um die Palladiumnanopartikeltinte direkt zu bilden, wobei die Bildung der Palladiumnanopartikeltinte ohne Isolation der Palladiumnanopartikel vom Reaktionsgemisch erfolgt.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Offenbarung bezieht sich auf Verfahren für die Herstellung von Palladiumnanopartikeln und Palladiumnanopartikeltinten. Die Palladiumnanopartikel und - tinten sowie Verfahren zum Herstellen von leitfähigen Elementen aus den Palladiumnanopartikeln werden ebenfalls offenbart.

[0002] Die Herstellung von elektronischen Schaltelementen unter Verwendung von Flüssigabscheidungsverfahren können vorteilhaft sein, da solche Verfahren potenziell kostengünstige Alternativen zu herkömmlichen, gängigen Technologien mit amorphem Silicium für elektronische Anwendungen sind, beispielsweise Dünnschichttransistoren (TFTs), lichtemittierende Dioden (LEDs), RFID-Tags, Photovoltaik usw. Allerdings stellen die Abscheidung und/oder Strukturierung von funktionellen Elektroden, Pixel-Pads und leitfähige Spuren, Leitungen und Leiterbahnen, die die Anforderungen in Bezug auf Leitfähigkeit, Verarbeitung und Kosten für praktische Anwendungen erfüllen, eine große Herausforderung dar. Das Edelmetall Palladium (Pd) ist von besonderem Interesse, da Palladium viele spezielle Eigenschaften aufweist und über viele spezifische Anwendungen in vielen Industrien verfügt. Wie Gold ist Palladium äußerst leitfähig und wird bei elektronischen Geräten, Brennstoffzellen, chirurgischen Instrumenten, elektrischen Kontakten usw. weitgehend verwendet. Palladiumstrukturen werden bei solchen Geräten für gewöhnlich durch Galvanisieren, Sputtern oder chemische Dampfphasenabscheidung (CVD) gebildet.

[0003] US 2009/0159121 A1 betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Vorrichtung, umfassend eine Tinte oder Paste auf einem auf silikonbasierenden Halbleitermaterial, wobei die Tinte oder Paste eine Mischung eines anorganischen leitfähigen Materials und Nanopartikeln umfasst.

[0004] US 2011/0059233 A1 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von stabilisierten Metallnanopartikeln, umfassend den Schritt der Reaktion einer Metallverbindung mit einem Reduktionsmittel in Gegenwart eines Stabilisators in einer Reaktionsmischung, umfassend die Metallverbindung, das Reduktionsmittel und den Stabilisator, wobei die Reaktionsmischung im Wesentlichen frei von Lösungsmittel ist, um eine Vielzahl von metallenthaltenden Nanopartikel zu bilden, wobei die Moleküle des Stabilisators auf der Oberfläche der metallenthaltenden Nanopartikel angeordnet sind.

[0005] US 2008/0000382 A1 betrifft eine Zusammensetzung, umfassend eine Flüssigkeit und eine Vielzahl an Silber enthaltenden Nanopartikeln zusammen mit einem Stabilisator, wobei die Silber enthaltenden Nanopartikel ein Produkt der Reaktion einer Silberverbindung mit einem Reduktionsmit-

tel sind, wobei das Reduktionsmittel eine Hydrazinverbindung in Gegenwart eines thermisch entfernbarer Stabilisators umfasst, und wobei die Reaktionsmischung die Silberpartikel, das Reduktionsmittel, den Stabilisator und ein anorganisches Lösungsmittel umfasst.

[0006] US 6878184 B1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln, umfassend den Schritt der Kombination eines ersten molekularen Metallvorläufers mit einem Reaktionsmedium, wobei das Reaktionsmedium eine Vielzahl von Carboxylatverbindungen umfasst, gefolgt vom Schritt der Addition eines Aldehyds zum Metallvorläufer und dem Reaktionsgemisch, um die Nanopartikel zu bilden.

[0007] JP 2008/138243 A betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fe/Pd Kompositnanopartikeln, umfassend die Schritte des Auflösens von Eisensalzen und Palladiumsalzen in einem Lösungsmittel, Zufügung eines Reduktionsmittels und Erhitzen der Mischung, um Nanopartikel zu bilden.

[0008] US 2012/0043512 A1 betrifft eine leitfähige Tintenzusammensetzung, umfassend organisch stabilisierte Silbernanopartikel, ein Lösungsmittel und ein auf Polyvinylalkohol basierendes Harz.

[0009] Um die Kosten zu verringern und die Ergebnisse zu verbessern, wäre es wünschenswert, effiziente Verfahren zur Herstellung von Palladiumnanopartikeln zu entwickeln. Es besteht ein Bedarf für lösungsverarbeitbare Zusammensetzungen, die für die Palladiumabscheidung verwendet werden können.

[0010] Die vorliegende Anmeldung offenbart in verschiedenen beispielhaften Ausführungsformen Verfahren zur direkten Herstellung von Tinten, die Palladiumnanopartikel umfassen, wobei die Bildung der Palladiumnanopartikeltinte ohne Isolation der Palladiumnanopartikel vom Reaktionsgemisch erfolgt. Diese Palladiumnanopartikeltinten ermöglichen eine kostengünstige Lösungsabscheidung für viele industrielle Anwendungen. Solche Flüssigabscheidungsverfahren können Spin-Coating, Tauchbeschichtung und Tintenstrahldruck umfassen. Vorrichtungen, bei denen Palladiumnanopartikeltinten verwendet werden, beispielsweise Dünnschichttransistoren, werden ebenfalls offenbart.

[0011] Es folgt eine kurze Beschreibung der Zeichnungen, die zur Veranschaulichung der hier offenbarten beispielhaften Ausführungsformen angeführt sind und diese nicht einschränken sollen.

Fig. 1 zeigt eine erste Ausführungsform eines nanopartikelhaltigen Dünnschichttransistors der vorliegenden Offenbarung.

Fig. 2 zeigt eine zweite Ausführungsform eines nanopartikelhaltigen Dünnschichttransistors der vorliegenden Offenbarung.

Fig. 3 zeigt eine dritte Ausführungsform eines nanopartikelhaltigen Dünnschichttransistors der vorliegenden Offenbarung.

Fig. 4 zeigt eine vierte Ausführungsform eines nanopartikelhaltigen Dünnschichttransistors der vorliegenden Offenbarung.

Fig. 5 ist ein schematisches Diagramm, das den Prozess des Beschichtens eines Drahtes der vorliegenden Offenbarung zeigt.

Fig. 6 ist eine Querschnittsansicht eines Drahtes mit einem Silbermantel und einer Mantelschicht oben auf dem Silbermantel.

Fig. 7 ist eine Farbphotographie einer Kupferfeder.

Fig. 8 ist eine Farbphotographie einer Kupferfeder, die teilweise mit Palladiumnanopartikeltinte der vorliegenden Offenbarung beschichtet wurde.

[0012] Die vorliegende Offenbarung bezieht sich auf Verfahren zum Bilden von Palladiumnanopartikeln. Im Allgemeinen wird ein Reaktionsgemisch, das ein Palladiumsalz, einen Stabilisator, ein Reduktionsmittel und ein Lösungsmittel umfasst, reagiert, um die stabilisierten Palladiumnanopartikel zu bilden, wobei die Bildung der Palladiumnanopartikeltinte ohne Isolation der Palladiumnanopartikel vom Reaktionsgemisch erfolgt. Die Palladiumnanopartikel können dann verwendet werden, um Palladiumnanopartikeltinten zur Lösungsabscheidung zu bilden.

[0013] Beispielhafte Palladiumsalze, die im Reaktionsgemisch verwendet werden können, sind Palladiumcarboxylat, Palladiumacetat, Palladiumchlorid, Palladiumbromid, Palladiumiodid, Palladiumnitrat, Palladiumsulfat, Palladiumcyanid, (Ethylendiamin)palladiumchlorid, Bis(ethylendiamin)palladiumchlorid, Tetraaminpalladiumbromid, Tetraaminpalladiumbromidmonohydrat, Tetraaminpalladiumchlorid, Tetraaminpalladiumchloridmonohydrat, Bis(acetylacetato)palladium und Diamin-Dinitro-Palladium. Die Palladiumsalzpartikel weisen wünschenswerterweise eine feine Partikelgröße für eine homogene Dispersion in der Lösung auf, wodurch eine effiziente Reaktion unterstützt wird. Bei spezifischen Ausführungsformen wird Palladiumacetat verwendet.

[0014] Es sei angemerkt, dass das Palladiumsalz eine molekulare Verbindung ist. Pd-Pd-Bindungen können in der molekularen Verbindung vorhanden sein. Allerdings sollte das Palladiumsalz nicht als Nano-

partikel oder ähnliches Material angesehen werden. Das Palladiumatom im Salz ist nicht nullwertig, Palladiumatome in der Nanopartikelform sind hingegen nullwertig.

[0015] Der Stabilisator hat die Funktion, das Aggregieren der Nanopartikel zu minimieren oder zu verhindern, und sorgt für die Löslichkeit oder Dispergierbarkeit der entstehenden Nanopartikel im Lösungsmittel oder verbessert diese. Der Stabilisator kann ein Organoamin sein.

[0016] Bei spezifischeren Ausführungsformen enthalten das eine oder die mehreren Organoamine im Reaktionsgemisch zumindest 6 Kohlenstoffatome pro Amingruppe. Bei bestimmten Ausführungsformen weist das Organoamin nur ein Stickstoffatom (d. h. ein Monoorganoamin) auf. Beispielhafte Monoorganoamine sind primäre aliphatische Amine, sekundäre aliphatische Amine und tertiäre aliphatische Amine mit den Formeln $\text{NH}_2\text{-R}^3$, NHR^4R^5 bzw. $\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8$, wobei R^3 Alkyl mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, insbesondere jene, wobei R^3 eine lineare Alkylkette ist; R^4 und R^5 unabhängig Alkyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind; und R^6 , R^7 und R^8 unabhängig Alkyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen sind.

[0017] Der Stabilisator kann auch eine Carboxylsäure sein. Die Carboxylsäure kann 4 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen. Die Carboxylsäure kann aus der Gruppe ausgewählt sein, bestehend aus Buttersäure, Pentansäure, Hexansäure, Heptansäure, Octansäure, Nonansäure, Decansäure, Undecansäure, Dodecansäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Heptadecansäure, Stearinäure, Ölsäure, Nonadecansäure, Isonansäure, Eicosansäure, Elaidinsäure, Linoelinsäure und Palmitoleinsäure.

[0018] Andere geeignete Stabilisatoren können beispielsweise Thiol und dessen Derivate, $-\text{OC}(\text{=S})\text{SH}$ (Xanthogensäure), Polyethylenglykole, Polyvinylpyridin, Polyninylpyrrolidon und andere organische Tenside umfassen.

[0019] Das Reduktionsmittel kann eine Hydrazinverbindung, eine Boranverbindung oder ein Gemisch aus Hydrazin- und Boranverbindungen sein.

[0020] Bei gewissen Ausführungsformen kann das Reduktionsmittel eine Hydrazinverbindung und/oder -derivat mit der folgenden Formel sein: $\text{R}^1\text{R}^2\text{N-NR}^3\text{R}^4$ wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig aus Wasserstoff, Alkyl- und Arylgruppe ausgewählt sind, wie Methylethyl, Propyl, Butyl, Hydroxyethyl, Phenyl, Benzyl, Tollyl, Bromphenyl, Chlorphenyl, Nitrophenyl, Xylyl und dergleichen.

[0021] Bei einigen Ausführungsformen ist die Hydrazinverbindung ein Organohydrazin, d. h. wobei zu-

mindest eines von R¹, R², R³ und R⁴ nicht Wasserstoff ist. Bei spezifischeren Ausführungsformen hat die Hydrazinverbindung die Formel R¹R²N-NH₂, wobei zumindest eines von R¹ und R² nicht Wasserstoff ist.

[0022] Bei Ausführungsformen umfasst das Reduktionsmittel ein Boranreagens. Beispiele für ein Boranreagens sind Methylaminboran, Dimethylaminboran, Diethylaminboran, Diethylmethylaminboran, Ethylendiaminboran, Triethylendiaminboran, Dimethylsulfidboran und Tetrahydrofuranboran.

[0023] Es können ein, zwei, drei oder mehr Reduktionsmittel verwendet werden. Bei Ausführungsformen, bei denen zwei oder mehr Reduktionsmittel verwendet werden, kann jedes Reduktionsmittel ein beliebiges geeignetes Gewichtsverhältnis oder Molverhältnis aufweisen, beispielsweise 99 (erstes Reduktionsmittel): 1 (zweites Reduktionsmittel) bis 1 (erstes Reduktionsmittel):99 (zweites Reduktionsmittel). Bei einigen Ausführungsformen beträgt die Menge an Reduktionsmittel 0,25 molares Äquivalent oder mehr pro Mol Palladiumverbindung.

[0024] Das Lösungsmittel kann ein Alkan mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, ein Alkohol mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, ein Isoparaffinkohlenwasserstoff, Toluol, Mesitylen, Xylolethylbenzol, Diethylbenzol, Trimethylbenzol, Methylethylbenzol, Tetrahydronaphthalen, Mesitylen, Ethylbenzol, Diethylbenzol, Benzol, Cyclohexan, Decalin, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, Nitrobenzol, Cyanobenzol; oder eine Mischung davon sein.

[0025] Das Lösungsmittel sollte die Dispersion der stabilisierten Metallnanopartikel erleichtern. Beispiele für das Lösungsmittel können ein Alkan oder ein Alkohol mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen oder 10 bis 14 Kohlenstoffatomen sein.

[0026] Bei Ausführungsformen, bei denen zwei oder mehr Lösungsmittel verwendet werden, kann jedes Lösungsmittel in einem geeigneten Volumenverhältnis vorhanden sein, beispielsweise 99 (erstes Lösungsmittel): 1 (zweites Lösungsmittel) bis 1 (erstes Lösungsmittel):99 (zweites Lösungsmittel), 80 (erstes Lösungsmittel):20 (zweites Lösungsmittel) bis 20 (erstes Lösungsmittel):80 (zweites Lösungsmittel).

[0027] Das Lösungsmittel im Reaktionsgemisch kann ein beliebiges geeignetes Lösungsmittel sein, wobei sich die anderen Inhaltsstoffe (Palladiumsalz, Stabilisator bzw. Reduktionsmittel) auflösen oder dispergiert werden können. Bei Ausführungsformen weist das Lösungsmittel einen Polaritätsindex von 3,0 oder weniger auf und kann ein Kohlenwasserstoff, eine heteroatomhaltige aromatische Verbindung, ein Alkohol und dergleichen sein.

[0028] Bei spezifischen Ausführungsformen ist das im Reaktionsgemisch verwendete Lösungsmittel ein Kohlenwasserstofflösungsmitel. Bei einigen Ausführungsformen kann ein weiteres organisches Lösungsmittel mit einem Polaritätsindex von 3,5 oder höher verwendet werden. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und Isobutanol; Glykole, Aceton, Methylethylketon (MEK), Ethylacetat, Tetrahydrofuran (THF), Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO), Essigsäure, Acetonitril, Dioxan und Mischungen davon.

[0029] Bei bestimmten Ausführungsformen sollte das Reaktionsgemisch kein Wasser enthalten. Anders ausgedrückt ist das Reaktionsgemisch im Wesentlichen frei von Wasser. Allerdings sei angemerkt, dass dies kein absolutes Fehlen von Wasser erfordert. Es kann ein gewisses Restwasser in der Vorstufenzusammensetzung aus den diversen Inhaltsstoffen oder aus Umgebungs-/atmosphärischen Bedingungen vorhanden sein. Beispielsweise ist Octylamin für gewöhnlich flüssig, mit einer Spezifikation von maximal 0,1 Gew.-% Wassergehalt, oder Tributylamin ist für gewöhnlich fest, mit einer Spezifikation von maximal 0,3 Gew.-% Wassergehalt. Diese Wassermengen sollten als Restmengen angesehen werden, und Reaktionsgemische, die solche Wassermengen enthalten, sollten als im Wesentlichen frei von Wasser angesehen werden.

[0030] Das Palladiumsalz macht für gewöhnlich 5 bis 80 Gewichtsprozent (Gew.-%) des Reaktionsgemischs aus. Bei spezifischeren Ausführungsformen macht das Palladiumsalz 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% des Reaktionsgemischs aus.

[0031] Bei Ausführungsformen beläuft sich das Molverhältnis des Stabilisators zum Palladiumsalz auf 1:1 bis 10:1. Bei spezifischeren Ausführungsformen beträgt das Molverhältnis von Stabilisator zu Palladiumsalz 1:1 bis 5:1 oder 2:1 bis 5:1 oder 2:1 bis 3:1. Bei einigen Ausführungsformen ist das Molverhältnis des Stabilisators zum Palladiumsalz zumindest 2:1.

[0032] Nach Wunsch kann das Reaktionsgemisch ferner weitere Metallarten enthalten, beispielsweise Silber (Ag), Gold (Au), Kupfer (Cu), Nickel (Ni), Rhodium (Rh), Kobalt (Co), Zink (Zn), Platin (Pt) und dergleichen. Die anderen Metallarten können als weiterer Ausgangsbestandteil hinzugefügt werden, beispielsweise in Form eines Metallsalzes. Beispielsweise kann Silberacetat in Kombination mit Palladiumacetat verwendet werden, um eine Ag-Pd-Legierung zu bilden. Das zusätzliche Metallsalz in der Zusammensetzung kann in einer Menge von beispielsweise 0,1 Gew.-% bis 40 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, der Vorstufenzusammensetzung vorhanden sein. Allerdings sollte das zusätzliche Me-

tallsalz in geringeren Mengen als das Palladiumsalz vorhanden sein.

[0033] Bei Ausführungsformen beläuft sich das Molverhältnis des Reduktionsmittels zum Palladiumsalz auf 1:1 bis 5:1. Bei spezifischeren Ausführungsformen beträgt das Molverhältnis von Reduktionsmittel zu Palladiumsalz 1:1 bis 4:1 oder 2:1 bis 4:1 oder 2:1 bis 3:1.

[0034] Bei Ausführungsformen kann ein Ausgangsgemisch vor Zugabe des Reduktionsmittels aus dem Palladiumsalz, Stabilisator und Lösungsmittel gebildet werden. Das Ausgangsgemisch kann agitiert werden, um Homogenität zu erzielen, bevor das Reduktionsmittel hinzugefügt wird. Das Reduktionsmittel wird dann hinzugefügt, um das Reaktionsgemisch zu bilden.

[0035] Das Reaktionsgemisch wird dann durch Erhitzen des Reaktionsgemischs auf eine erste erhöhte Temperatur für einen ersten Zeitraum reagiert. Die erste erhöhte Temperatur ist größer als die Ausgangstemperatur mit Raumtemperatur. Bei Ausführungsformen ist die erste erhöhte Temperatur 20 °C bis 70 °C, beispielsweise auf einer Temperatur von 40 °C. Der erste Zeitraum kann 30 min bis 24 h sein.

[0036] Das Erhitzen des Reaktionsgemischs muss nicht über die gesamte Reaktion hinweg bei einer konstanten Temperatur erfolgen. Beispielsweise kann das Erhitzen ein Erhitzen bei einer ersten erhöhten Temperatur für einen ersten Zeitraum, ein Erhitzen bei einer zweiten erhöhten Temperatur für einen zweiten Zeitraum und ein Erhitzen für eine dritte erhöhte Temperatur für einen dritten Zeitraum darstellen.

[0037] Die zweite erhöhte Temperatur ist höher als Raumtemperatur, muss aber nicht notwendigerweise höher als die erste erhöhte Temperatur sein. Die zweite erhöhte Temperatur kann 30 °C bis 65 °C betragen. Der zweite Zeitraum kann 30 min bis 24 h sein.

[0038] Die dritte erhöhte Temperatur ist höher als Raumtemperatur, muss aber nicht notwendigerweise höher als die erste erhöhte Temperatur oder die zweite erhöhte Temperatur sein. Die dritte erhöhte Temperatur kann 30 °C bis 65 °C betragen. Der dritte Zeitraum kann 30 min bis 24 h sein.

[0039] Bei bestimmten Ausführungsformen ist die zweite erhöhte Temperatur niedriger als die erste erhöhte Temperatur, und die dritte erhöhte Temperatur ist höher als die zweite erhöhte Temperatur. Bei bestimmten Ausführungsformen ist der zweite Zeitraum länger als der erste Zeitraum, und der dritte Zeitraum ist kürzer als der zweite Zeitraum.

[0040] Palladiumnanopartikel werden somit aus dem Reaktionsgemisch gebildet. Die resultierenden Palladiumnanopartikel bestehen aus elementarem Palladium oder einem Palladiumverbund, in Abhängigkeit davon, ob eine weitere Metallart hinzugefügt wurde. Somit kann der Palladiumverbund neben Palladium eines oder beides von (i) einem oder mehreren anderen Metallen und (ii) einem oder mehreren Nicht-Metallen enthalten. Geeignete andere Metalle sind beispielsweise Ag, Al, Au, Pt, Cu, Co, Cr, In und Ni, insbesondere die Übergangsmetalle wie Ag, Au, Pt, Cu, Cr, Ni und Mischungen davon. Ein beispielhafter Metallverbund ist Au-Ag-Pt. Geeignete Nicht-Metalle in dem Metallverbund sind beispielsweise Si, C und Ge. Die verschiedenen Komponenten des Palladiumverbunds können in einer Menge im Bereich von beispielsweise 0,01 Gew.-% bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 90 Gew.-%, vorhanden sein. Bei Ausführungsformen ist der Palladiumverbund eine Metalllegierung, die aus Palladium und einem, zwei oder mehreren anderen Metallen zusammengesetzt ist, wobei Palladium beispielsweise zumindest 50 Gew.-% der Nanopartikel umfasst, beispielsweise 50 Gew.-% bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 60 Gew.-% bis 95 Gew.-% oder 70 Gew.-% bis 95 Gew.-%. Somit kann das erste Gemisch nach Wunsch auch andere Metallsalze enthalten, die zur Bildung des Palladiumverbunds erforderlich sind.

[0041] Die Partikelgröße der Palladiumnanopartikel wird anhand des durchschnittlichen Durchmessers der Partikel bestimmt. Die Palladiumnanopartikel können einen durchschnittlichen Durchmesser von 100 nm oder weniger, vorzugsweise 20 nm oder weniger, aufweisen.

[0042] Nach dem Reagieren oder Erhitzen des Reaktionsgemischs wird das Reaktionsgemisch wieder auf Umgebung gebracht (d. h. Raumtemperatur). Nach der Reaktion sollte das Reaktionsgemisch eine dunkle Farbe aufweisen, was die Bildung von Palladiumnanopartikeln indiziert. Diese Kombination aus Lösungsmittel und Palladiumnanopartikeln, die nach der Reaktion gebildet wurden, kann als Palladiumnanopartikeltinte angesehen werden. Nach Wunsch kann ein weiteres Lösungsmittel zur Palladiumnanopartikeltinte hinzugefügt werden. Die Palladiumnanopartikeltinte ist mit einem Flüssigabscheidungsverfahren kompatibel (beispielsweise für die Herstellung eines elektronischen Geräts). Bei Ausführungsformen enthält die Palladiumnanopartikeltinte 5 Gewichtsprozent bis 80 Gewichtsprozent (Gew.-%) der Palladiumnanopartikel, beispielsweise 5 Gewichtsprozent bis 60 Gewichtsprozent des Palladiumnanopartikels oder 8 Gew.-% bis 40 Gew.-% oder 10 Gew.-% bis 20 Gew.-%. Man bemerke, dass die Palladiumnanopartikel nicht vom Reaktionsgemisch isoliert oder getrennt sind.

[0043] Die Palladiumnanopartikeltinte kann filtriert werden, beispielsweise mit einem Spritzenfilter. Der Spritzenfilter kann ein 25-mm-Spritzenfilter mit einer 1- μm -Glasfasermembran sein.

[0044] Wünschenswerterweise ist das in der Palladiumnanopartikeltinte verwendete Lösungsmittel ein Lösungsmittel mit niedriger Oberflächenspannung. In dieser Hinsicht kann die Oberflächenspannung in Krafteinheiten pro Einheitslänge (Newton pro Meter), Energie pro Einheitsfläche (Joules/Quadratmeter) oder Kontaktwinkel zwischen dem Lösungsmittel und einer Glasoberfläche gemessen werden. Ein Lösungsmittel mit einer niedrigen Oberflächenspannung hat eine Oberflächenspannung von weniger als 35 mN/m, beispielsweise weniger als 33 mN/m, weniger als 30 mN/m oder weniger als 28 mN/m. Bei spezifischen Ausführungsformen ist das in der Palladiumnanopartikeltinte verwendete Lösungsmittel Decalin, Dodecan, Tetradecan, Hexadecan, Bicyclohexan, Toluol, ein isoparaffinischer Kohlenwasserstoff oder dergleichen.

[0045] Bei Ausführungsformen weist die flüssige Palladiumnanopartikeltinte, die die Palladiumnanopartikel umfasst, eine geringe Oberflächenspannung auf, beispielsweise von weniger als 32 mN/m, beispielsweise weniger als 30 mN/m oder weniger als 28 mN/m oder weniger als 25 mN/m. Bei spezifischen Ausführungsformen weist die Flüssigzusammensetzung eine Oberflächenspannung von 22 mN/m bis 28 mN/m, beispielsweise 22 mN/m bis 25 mN/m, auf. Die niedrige Oberflächenspannung kann durch Verwenden von Palladiumnanopartikeln mit einer geringen Polaritätsfläche, durch Auflösen/Dispergieren von Palladiumnanopartikeln in einem Lösungsmittel mit niedriger Oberflächenspannung oder durch Hinzufügen eines Zusatzstoffs mit niedriger Oberflächenspannung wie ein Verlaufsmittel oder Kombinationen davon erzielt werden.

[0046] Einige Zusatzstoffe mit niedriger Oberflächenspannung können zur Palladiumnanopartikeltinte hinzugefügt werden, um deren Oberflächenspannung für eine einheitliche Beschichtung zu senken. Bei einigen Ausführungsformen ist der Zusatzstoff mit niedriger Oberflächenspannung ein modifiziertes Polysiloxan. Das modifizierte Polysiloxan kann ein polyethermodifiziertes acrylisches funktionelles Polysiloxan, ein polyetherpolyestermodifiziertes funktionelles Hydroxylpolysiloxan oder ein polyacrylatmodifiziertes funktionelles Hydroxylpolysiloxan sein. Die Menge des Zusatzstoffes mit niedriger Oberflächenspannung kann 0,0001 Gew.-% bis 3 Gew.-%, beispielsweise 0,001 Gew.-% bis 1 Gew.-% oder 0,001 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% betragen.

[0047] Ein Vorteil der Verfahren der vorliegenden Offenbarung für die Herstellung der Palladiumnanopartikeltinten besteht darin, dass die Tinte am Ende der

Nanopartikelbildungsreaktion direkt formuliert wird. Palladiumnanopartikelpulver sind in der Luft entzündlich und dies kann zu Sicherheitsbedenken führen. Da die Palladiumnanopartikel nicht vom Reaktionsgemisch isoliert sind, liegen hier solche Sicherheitsbedenken nicht vor.

[0048] Es sei angemerkt, dass Palladium bei der organischen Synthese manchmal als Katalysator verwendet wird. Dies unterscheidet sich von den Reaktionsgemischen und den Palladiumnanopartikeltinten der vorliegenden Offenbarung in mehreren Aspekten. Erstens agiert das Palladium in einer Synthesereaktion als Katalysator, während das Palladium im Reaktionsgemisch und in der Tinte eine Metallquelle für eine Palladiumschicht liefert und nicht als Katalysator agiert. Zweitens agiert das Organoamin in einer Synthesereaktion als Reaktionsmittel, während das Organoamin im Reaktionsgemisch und in der Tinte als Stabilisator und/oder Lösungsmittel agiert. Drittens wird Palladium in solchen Synthesereaktionen in katalytischen Mengen verwendet, während das Palladiumsalz lediglich eine der vorherrschenden Komponenten des Reaktionsgemischs ist. Im Allgemeinen sind das Reaktionsgemisch und die Tinte hier nicht-katalytisch. Der Ausdruck „nicht-katalytisch“ bezieht sich auf die Tatsache, dass das Palladium im Reaktionsgemisch und in der Tinte nicht als Katalysator agiert.

[0049] Die Palladiumnanopartikeltinten der vorliegenden Offenbarung können verwendet werden, um eine Palladiumbeschichtung oder -schicht mittels Lösungsabscheidung auf ein beliebiges Substrat oder Objekt aufzutragen. Die Palladiumnanopartikeltinte kann mittels Lösungsabscheidung auf das Substrat aufgetragen werden. „Lösungsabscheidung“ und „Lösungsverarbeitung“ bezieht sich auf einen Prozess, wobei eine Flüssigkeit auf dem Substrat abgeschieden wird, um eine Struktur zu bilden. Dies steht im Gegensatz zu Vakumbeschichtungsverfahren. Die vorliegenden Verfahren zur Bildung einer Palladiumstruktur unterscheiden sich auch von anderen lösungsbasierten Verfahren, beispielsweise Galvanisieren, wobei eine Platte in eine Lösung eingetaucht bleiben muss und auch die Exposition gegenüber elektrischem Strom erforderlich ist, um eine Metallbeschichtung auf der Platte zu bilden. Die vorliegenden Verfahren bieten auch mehrere Vorteile gegenüber dem stromlosen Galvanisieren. Beim stromlosen Galvanisieren erfolgt die Abscheidung des Palladiums langsam, so dass der gesamte Beschichtungsprozess viel länger als die Lösungsabscheidungsverfahren der vorliegenden Offenbarung dauert. Das stromlose Galvanisieren erzeugt aufgrund der Restmetallmenge in der Lösung auch eine große Menge an Abfall. Bäder oder Lösungen zum stromlosen Galvanisieren enthalten häufig auch ein Reduktionsmittel. Darüber hinaus ermöglichen die vorliegenden Verfahren eine Feinsteuerung in Bezug darauf,

wo das Palladium beispielsweise mittels Tintenstrahldruck abgeschieden wird. Anders ausgedrückt ist es mit den vorliegenden Verfahren einfach, die Palladiumnanopartikelte an einem bestimmten Ort abzuscheiden, um ein gewünschtes Muster oder eine gewünschte Struktur zu bilden. Im Gegensatz dazu erfolgt die Metallabscheidung beim stromlosen Galvanisieren über alle Oberflächen, die in die Lösung eingetaucht sind. Das Abdecken von Flächen, die nicht galvanisiert werden sollen, ist ein komplexer und zeitaufwendiger Vorgang. Allerdings können die vorliegenden Verfahren bei Bedarf in Kombination mit Galvanisieren oder stromlosen Galvanisieren verwendet werden. Beispielsweise kann die mithilfe der vorliegenden Verfahren gebildete Palladiumschicht als Basisschicht für das Galvanisieren verwendet werden. Das stromlose Galvanisieren von Palladium und anderen Metallen wie Kupfer kann ferner oben auf der Palladiumschicht durchgeführt werden, die mit den vorliegenden Verfahren gebildet wurde, beispielsweise um die Dicke einer leitfähigen Schicht zu erhöhen, da Palladium eine gute Beimpfungsschicht für das stromlose Galvanisieren ist.

[0050] Beispielhafte Lösungsabscheidungsverfahren sind Tauchbeschichtung, Spin-Coating, Sprühbeschichtung, flexographischer Druck, Offset-Druck oder Tintenstrahldruck (wobei die Palladiumnanopartikelte mithilfe eines Tintenstrahldruckkopfs auf das Substrat ausgestoßen wird). Gewisse Verfahren umfassen die Lösungsabscheidung des Substrats mit der Palladiumnanopartikelte, um eine Struktur oder einen Film auf dem Substrat zu bilden. Bei Ausführungsformen weist die Struktur oder der Film eine Dicke von 10 nm bis 50 µm auf, beispielsweise 10 nm bis 30 µm oder 50 nm bis 5 µm oder 80 nm bis 1 µm.

[0051] Beispielsweise können leitfähige Elemente aus den Palladiumnanopartikelteinen hergestellt werden. Die abgeschiedenen Palladiumnanopartikel können in dieser Stufe elektrisch leitfähig sein oder auch nicht.

[0052] Die Palladiumnanopartikelte, die zuvor abgeschieden wurde, wird dann erhitzt (d. h. annealiert), um eine leitfähige Palladiumschicht auf dem Substrat zu bilden. Das Erhitzen kann bei einer Temperatur von 80 °C bis 350 °C durchgeführt werden. Bei anderen Ausführungsformen wird das Erhitzen bei einer Temperatur von mehr als 100 °C oder 120 °C bis 300 °C oder 180 °C bis 250 °C oder bei einer Temperatur von weniger als 200 °C oder einer Temperatur von weniger als 150 °C durchgeführt. Unabhängig vom verwendeten Substrat verändert die Erhitzungstemperatur wünschenswerterweise die Eigenschaften zuvor abgeschiedener Schichten oder des Substrats (ob einschichtiges oder mehrschichtiges Substrat) nicht nachteilig. Das Erhitzen kann für einen Zeitraum von bis zu 30 min durchgeführt werden und könnte für einen Zeitraum von

nicht mehr als 5 s andauern, je nach Größe der Palladiumschicht und Erhitzungsverfahren. Das Erhitzen kann auch unter normalem atmosphärischem Druck oder bei verringertem Druck von beispielsweise 1000 mbar bis 0,01 mbar durchgeführt werden. Beispiele für Erhitzungsverfahren können das thermische Erhitzen (beispielsweise eine Heizplatte, ein Ofen und ein Brenner), Infrarotstrahlung (IR-Strahlung), einen Laserstrahl, Blitzlicht, Mikrowellenstrahlung oder UV-Strahlung oder eine Kombination davon umfassen.

[0053] Die hier beschriebenen Abscheidungsverfahren können wiederholt werden, um eine dicke Palladiumschicht auf dem Objekt zu bilden. Beispielsweise können mehrere Lösungsabscheidungsschritte durchgeführt werden, mit einem darauffolgenden Erhitzen zur Bildung der Endschicht. Alternativ können die Schritte der Lösungsabscheidung und des Erhitzen wiederholt werden, um eine dicke Schicht aus mehreren dünneren Schichten zu bilden.

[0054] Die entstehende Palladiumschicht kann elektrisch leitfähig sein. Die Leitfähigkeit der Palladiumschicht kann beispielsweise mehr als 100 Siemens/Zentimeter (S/cm), mehr als 1000 S/cm, mehr als 2000 S/cm, mehr als 5000 S/cm oder mehr als 10.000 S/cm oder mehr als 50.000 S/cm sein.

[0055] Die entstehenden leitfähigen Elemente können als leitfähige Elektroden, leitfähige Pads, leitfähige Leitungen, Leiterbahnen und dergleichen bei elektronischen Vorrichtungen wie Dünnschichttransistoren, organische lichtemittierende Dioden, RFID-(Radio Frequency Identification)Tags, photovoltaische Geräte oder andere elektronische Geräte verwendet werden, bei denen leitfähige Elemente oder Komponenten erforderlich sind. Bei einigen Ausführungsformen werden die leitfähigen Elemente bei Dünnschichttransistoren verwendet.

[0056] Die **Fig. 1** bis **Fig. 4** zeigen einige unterschiedliche Konfigurationen von Dünnschichttransistoren. Die Palladiumnanopartikelteinen könnten beispielsweise zur Bildung der Elektroden (Gate, Source, Drain) im Transistor verwendet werden.

[0057] In **Fig. 1** ist schematisch eine Dünnschichttransistor-(TFT)Konfiguration 10 gezeigt, die aus einem stark n-dotierten Siliciumwafer **18**, der sowohl als Substrat als auch als Gate-Elektrode agiert, einer thermisch gezüchteten dielektrischen Siliciumoxidisolierschicht **14**, auf der zwei Metallkontakte abgelagert sind, einer Source-Elektrode **20** und einer Drain-Elektrode **22** besteht. Über und zwischen den Metallkontakten **20** und **22** ist eine Halbleiterschicht **12** vorgesehen, wie hier gezeigt.

[0058] **Fig. 2** zeigt eine schematische Darstellung einer weiteren TFT-Konfiguration **30**, die aus einem Substrat **36**, einer Gate-Elektrode **38**, einer Sour-

ce-Elektrode **40** und einer Drain-Elektrode **42**, einer dielektrischen Isolierschicht **34** und einer Halbleiterschicht **32** besteht.

[0059] **Fig. 3** ist eine schematische Darstellung einer weiteren TFT-Konfiguration **50**, die aus einem stark n-dotierten Siliciumwafer **56**, der sowohl als Substrat als auch als Gate-Elektrode agiert, einer thermisch gezüchteten dielektrischen Siliciumoxidisolierschicht **54** und einer Halbleiterschicht **52** besteht, auf der eine Source-Elektrode **60** und eine Drain-Elektrode **62** abgelagert sind.

[0060] **Fig. 4** zeigt eine schematische Darstellung einer weiteren TFT-Konfiguration **70**, die aus einem Substrat **76**, einer Gate-Elektrode **78**, einer Source-Elektrode **80**, einer Drain-Elektrode **82**, einer Halbleiterschicht **72** und einer dielektrischen Isolierschicht **74** besteht.

[0061] Ein Dünnschichttransistor enthält zusätzlich zur Source-Elektrode, Drain-Elektrode und optionalen Gate-Elektrode im Allgemeinen ein Substrat, eine dielektrische Schicht und eine halbleitende Schicht.

[0062] Das Substrat kann aus Materialien wie Silicium, Glasplatte, Kunststofffilm oder -bögen und verschiedenen Metallen hergestellt sein, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Bei baulich flexiblen Vorrichtungen können Kunststoffsubstrate wie beispielsweise Polyester-, Polycarbonat- und Polyimidböden und dergleichen bevorzugt sein. Die Dicke des Substrats kann 10 µm bis mehr als 10 mm betragen, mit einer beispielhaften Dicke 50 µm bis 100 µm, insbesondere für ein flexibles Kunststoffsubstrat, und 0,5 mm bis 10 mm für ein steifes Substrat wie Glas oder Silicium.

[0063] Die dielektrische Schicht kann im Allgemeinen ein anorganischer Materialfilm, ein organisches Polymerfilm oder ein organisch-anorganischer Verbundfilm sein. Beispiele für anorganische Materialien, die sich als dielektrische Schicht eignen, sind Siliciumoxid, Siliciumnitrid, Aluminiumoxid, Bariumtitantat, Bariumzirkoniumtitat und dergleichen. Beispiele für geeignete organische Polymere sind Polyester, Polycarbonate, Poly(vinylphenol), Polyimide, Polystyrol, Polymethylacrylate, Polyacrylate, Epoxidharz und dergleichen. Die Dicke der dielektrischen Schicht hängt von der dielektrischen Konstante des verwendeten Materials ab und kann beispielsweise 10 nm bis 500 nm betragen. Die dielektrische Schicht kann eine Leitfähigkeit von beispielsweise weniger als 10^{-12} Siemens pro Zentimeter (S/cm) aufweisen. Die dielektrische Schicht wird mithilfe herkömmlicher Verfahren gebildet, die auf dem Gebiet bekannt sind, beispielsweise unter Verwendung der im Kontext der Bildung der Gate-Elektrode beschriebenen.

[0064] Die dielektrische Schicht kann mit einem Oberflächenmodifikator oberflächenmodifiziert sein. Beispielhafte Oberflächenmodifikatoren sind Organosilane wie Hexamethyldisilazan (HMDS), Octyltrichlorsilan (OTS-**8**), Octadecyltrichlorsilan (OD-TS-**18**) und Phenyltrichlorsilan (PTS). Die halbleitende Schicht kann direkt mit dieser modifizierten Oberfläche der dielektrischen Schicht in Kontakt stehen. Der Kontakt ganz vollständig oder teilweise sein. Diese Oberflächenmodifikation kann auch als eine Grenzflächenschicht zwischen der dielektrischen Schicht und der halbleitenden Schicht bildend angesehen werden.

[0065] Die halbleitende Schicht ist im Allgemeinen aus einem organischen halbleitenden Material hergestellt. Beispiele für organische Halbleiter sind Acene wie Anthracen, Tetracen, Pentacen und substituierte Pentacene, Perylene, Fullerene, Oligothiophene, Polythiophene und deren substituierte Derivate, Polypyrrrol, Poly-p-phenylene, Poly-p-phenylvinylene, Naphthalendicarboxyldianhydride, Naphthalenbisimide, Polynaphthalene, Phthalocyanine wie Kupferphthalocyanine oder Zinkphthalocyanine und deren substituierte Derivate, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Der Halbleiter kann auch ein anorganischer Halbleiter wie ZnO, ZnS, Siliciumnanodrähte und dergleichen sein.

[0066] Bei spezifischen Ausführungsformen sind die Halbleiter Polythiophene. Polythiophene umfassen beispielsweise in Regionen reguläre („regioregular“) und in Regionen zufällige („regiorandom“) Poly(3-alkylthiophene), Polythiophene, umfassend substituierte und unsubstituierte Thienylengruppen, Polythiophene, umfassend optional substituiertes Thieno[3,2-b]thiophen und/oder optional substituierte Thieno[2,3-b]thiophengruppen, Polythiophene, umfassend aromatische Gruppen mit fusioniertem Ring, Polythiophene, umfassend heteroatomhaltige aromatische Gruppen mit fusioniertem Ring und Polythiophene, umfassend aromatische Gruppe auf Nicht-Thiophenbasis wie Phenylen, Fluoren, Furan und dergleichen.

[0067] Die halbleitende Schicht ist 5 nm bis 1000 nm tief, beispielsweise 20 nm bis 100 nm. Bei gewissen Konfigurationen, beispielsweise bei den in **Fig. 1** und **Fig. 4** gezeigten, bedeckt die halbleitende Schicht die Source- und Drain-Elektroden vollständig. Die halbleitende Schicht hat eine Kanallänge, die durch den Abstand zwischen den Source- und Drain-Elektroden definiert wird.

[0068] Die halbleitende Schicht kann durch Molekularstrahlabscheidung, Vakuumverdampfung, Sublimierung, Spin-on-Coating, Tauchbeschichtung, Druck (z. B. Tintenstrahldruck, Siebdruck, Schablonendruck, Mikrokontaktdruck und flexographischer Druck) und andere herkömmliche Verfahren gebildet

werden, die auf dem Gebiet bekannt sind, beispielsweise die im Kontext der Bildung der Gate-Elektrode beschriebenen.

[0069] Im Hinblick auf die elektrischen Leistungscharakteristika hat der organische Halbleiter für gewöhnlich eine Leitfähigkeit im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-4} S/cm. Es können auch verschiedene auf dem Gebiet bekannte Dotiermaterialien hinzugefügt werden, um die Leitfähigkeit zu ändern. Der organische Halbleiter kann ein p-Typ- oder n-Typ-Halbleiter sein. In Bezug auf den p-Typ hat der Halbleiter für gewöhnlich einen Energieniveau (HOMO-Level) von mehr als 4,5 eV. Bei spezifischen Ausführungsformen hat der p-Typ-Halbleiter einen HOMO-Level von 5,1 eV. In Bezug auf den n-Typ hat der Halbleiter für gewöhnlich einen Energieniveau (LUMO-Level) von weniger als 4,5 eV. Bei spezifischen Ausführungsformen hat der n-Typ-Halbleiter einen LUMO-Level von 4,0 eV. Bei spezifischen Ausführungsformen ist der Halbleiter ein p-Typ-Halbleiter. Bei spezifischen Ausführungsformen ist der organische Halbleiter Polythiophen. Polythiophene weisen im Allgemeinen einen HOMO-Level von 4,7 eV bis 5,5 eV auf.

[0070] Die Source-, Drain- und optionalen Gate-Elektroden können auch aus anderen elektrisch leitfähigen Materialien hergestellt sein. Sie können beispielsweise ein dünner Metallfilm, ein leitender Polymerfilm, ein leitender Film aus leitfähiger Tinte oder Paste oder im Fall der Gate-Elektrode das Substrat selbst, beispielsweise stark dotiertes Silicium, sein. Weitere Beispiele für Elektrodenmaterialien sind Aluminium, Gold, Silber, Chrom, Zink, Indium, leitfähige Metalloxide wie Zinkgalliumoxid, Indiumzinnoxid, Indiumantimonoxid, leitfähige Polymere wie polystyrolsulfonatdotiertes Poly(3,4-ethylenoxythiophen) (PSS-PEDOT) und leitfähige Tinte/Paste aus Ruß/Graphit, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Die Elektroden können mithilfe von Vakuumverdampfung, Sputtern von Metallen oder leitfähigen Metalloxiden, herkömmlichen Lithographie- und Ätzverfahren, chemischen Dampfphasenabscheidungsverfahren, Spin-Coating, Guss oder Druck oder anderen Abscheidungsverfahren hergestellt werden. Die Dicke der Gate-Elektrode liegt beispielsweise im Bereich von 10 nm bis 200 nm für Metallfilme und 1 μm bis 10 μm für leitfähige Polymere. Typische Dicken für Source- und Drain-Elektroden sind beispielsweise 40 nm bis 1 μm , einschließlich der spezifischeren Dicken von 100 nm bis 400 nm.

[0071] Auf Wunsch kann auch eine Barriereforschicht oben auf den TFT abgeschieden werden, um diesen vor Umwelteinflüssen zu schützen, beispielsweise Licht, Sauerstoff, Feuchtigkeit usw., die dessen elektrische Eigenschaften verschlechtern können. Solche Barriereforschichten sind auf dem Gebiet bekannt und können einfach aus Polymeren bestehen.

[0072] Die verschiedenen Komponenten des TFT können in beliebiger Reihenfolge am Substrat abgelagert werden. Im Allgemeinen jedoch sollten die Gate-Elektrode und die halbleitende Schicht jeweils mit der dielektrischen Gate-Schicht in Kontakt stehen. Darüber hinaus sollten die Source- und Drain-Elektroden jeweils mit der halbleitenden Schicht in Kontakt stehen. Der Ausdruck „in einer beliebigen Reihenfolge“ umfasst sequenzielle und gleichzeitige Bildung. Beispielsweise können die Source-Elektrode und die Drain-Elektrode gleichzeitig oder sequenziell gebildet werden. Der Ausdruck „am“ oder „auf dem“ Substrat bezieht sich auf diversen Schichten und Komponenten hinsichtlich des Substrats, die den Boden oder Träger für die Schichten und Komponenten, die darauf vorgesehen sind, bilden. Anders ausgedrückt sind alle Komponenten auf dem Substrat, auch wenn sie nicht direkt mit dem Substrat in Kontakt stehen. Beispielsweise sind sowohl die dielektrische Schicht als auch die halbleitende Schicht am Substrat vorgesehen, auch wenn eine Schicht näher am Substrat vorgesehen ist als die andere.

[0073] Die vorliegende Offenbarung bezieht sich auch auf Verfahren zum Beschichten eines Objekts mit einem Palladiummantel. Im Allgemeinen wird das Objekt durch die Palladiumnanopartikeltinte (die eine niedrige Oberflächenspannung aufweist) gezogen. Die auf dem Objekt gebildete Palladiumnanopartikelbeschichtung wird dann anisiert, um einen Mantel am Objekt zu bilden. Im Allgemeinen kann das Objekt flexibel sein oder anders ausgedrückt ohne Brechen gebogen werden. Das Objekt kann eine beliebige Form aufweisen. Beispielhafte Objekte hier umfassen Drähte, Fasern und Filamente, Feinblech, Siebe und andere ähnliche Elemente.

[0074] Insbesondere werden Drähte in Betracht gezogen. Ein Draht hat im Allgemeinen einen kleinen Querschnitt relativ zu seiner Länge; das Verhältnis des Querschnitts zur Länge beläuft sich auf 2 oder weniger, beispielsweise 1 oder weniger oder 0,1 oder weniger oder 0,001 oder weniger. Allerdings kann jeder Draht mit der Palladiumnanopartikeltinte beschichtet werden, unabhängig von Durchmesser, Form oder Länge des Drahtes. Sowohl organische Materialien (z. B. Kunststoff) als auch anorganische Materialien (z. B. Kupfer) können als Substrat für den Draht verwendet werden. Der Draht kann nackt (d. h. nicht mit anderen Schichten bedeckt) oder durch die Zugabe von anderen Schichten um einen Kern herum isoliert sein. Der Draht kann eindrähtig (d. h. ein Volldraht), mehrdrähtig und/oder verdrillt sein. Beispiele für anorganische Materialien sind Metalle wie Kupfer, Aluminium, Wolfram, Zinkoxid, Silicium und dergleichen. Beispielhafte Kunststoffdrähte umfassen Drähte aus Polyimid, Polyester, Polyamid (Nylor), Polycarbonat, Polyethylen, Polyacrylat und dergleichen.

[0075] Optional kann eine Aufnahmeschicht aufgetragen werden, bevor das Objekt (z. B. der Draht) durch die Palladiumnanopartikelinté gezogen wird. Die Aufnahmeschicht kann die Anhaftung der Tinte auf dem Objekt verbessern. Es kann jede geeignete Aufnahmeschicht verwendet werden. Beispielhaft Aufnahmeschichten können beispielsweise aus einem Silan gebildet sein, insbesondere einem Silan, das eine Aminogruppe umfasst.

[0076] Nachdem das Objekt durch die Tinte gezogen wurde, wird die Beschichtung erhitzt, um die Palladiumnanopartikel zu annelieren. Dieses Annelieren bewirkt, dass die Palladiumnanopartikel koaleszieren, um einen soliden Mantel aus reinem Palladium zu bilden. Bei Ausführungsformen wird die Beschichtung der Palladiumnanopartikel bei einer niedrigen Temperatur von 250 °C oder weniger anisiert, beispielsweise bei 200 °C oder weniger oder 180 °C oder weniger, beispielsweise bei 180 °C bis 250 °C. Unabhängig vom verwendeten Substrat verändert die Erhitzungstemperatur wünschenswerterweise die Eigenschaften zuvor abgeschiedener Schichten oder des Substrats (ob einschichtiges oder mehrschichtiges Substrat) nicht nachteilig. Das Annelieren kann für einen Zeitraum von beispielsweise 0,001 min bis 10 h, insbesondere 0,01 min bis 60 min oder 5 min bis 35 min, beispielsweise 10 min, durchgeführt werden. Das Annelieren kann an der Luft, in einer inerten Atmosphäre (beispielsweise unter Stickstoff oder Argon) oder in einer Reduktionsatmosphäre (beispielsweise unter Stickstoff, enthaltend 1 bis 20 Vol.-% Wasserstoff) durchgeführt werden. Das Erhitzen kann auch unter normalem atmosphärischem Druck oder bei verringertem Druck von beispielsweise 1000 mbar bis 0,01 mbar durchgeführt werden. Der Ausdruck „Erhitzen“ umfasst jedes Verfahren, das ausreichend Energie bereitstellen kann, um (1) die Metallnanopartikel zu annelieren und/oder (2) den Stabilisator aus den Metallnanopartikeln zu entfernen. Beispiele für Erhitzungsverfahren können das thermische Erhitzen (beispielsweise eine Heizplatte, ein Ofen und ein Brenner), Infrarotstrahlung (IR-Strahlung), einen Laserstrahl, Blitzlicht, Mikrowellenstrahlung oder UV-Strahlung oder eine Kombination davon umfassen.

[0077] Wie zuvor angemerkt, verfügt Palladium über einige attraktive Eigenschaften, beispielsweise hohe Leitfähigkeit, Stabilität in Umgebungsluft, hohe Dichte, antimikrobielle Aktivität usw. Drähte mit einem Palladiummantel können in einigen Anwendungen verwendet werden, bei denen diese Eigenschaften vorteilhaft genutzt werden, beispielsweise bei medizinischen Geräten, Elektronikverdrahtung und anderen Konsumartikeln. Beispielsweise könnte ein Kupferdraht mit Palladiummantel verwendet werden, um Volldrähte aus Palladium in elektronischen Schaltungen und Verbindungen, die eine hohe Leitfähigkeit und einen geringen Kontaktwiderstand erfordern, zu

ersetzen. Der Palladiummantel kann auch verwendet werden, um das Gewicht des Objekts zu erhöhen, so dass das Objekt mit Palladiummantel aufgrund der unterschiedlichen Dichte eine drastisch unterschiedliche akustische Wirkung hat. Der Palladiummantel bietet auch ein ästhetischeres Erscheinungsbild oder eine ästhetischere optische Wirkung. Dieses einfache Lösungsbeschichtungsverfahren ist auch günstiger und aus Herstellungssicht einfacher durchzuführen, was einen Vorteil gegenüber herkömmlichen Galvanisierungsverfahren darstellt.

[0078] Nach Wunsch können zusätzliche Schichten auf die Palladiumschicht aufgetragen werden (die zusätzlichen Schichten können als Mantelschichten bezeichnet werden). Es kann jede auf dem Gebiet bekannte Schicht aufgetragen werden, insbesondere Materialien mit guter Kratzfestigkeit. Bei Ausführungsformen umfassen Materialien, die zur Bildung einer Mantelschicht verwendet werden können, Epoxidharz, Polyurethan, Phenolharz, Melaminharz, Polysiloxan, Poly(silsesquioxan) und dergleichen. Polysiloxan- und Poly(silsesquioxan)vorläufer (beispielsweise Sol-Gel-Ansatz) können verwendet werden, um eine stark vernetzte Polysiloxan- oder Poly(silsesquioxan)mantelschicht zu bilden. Bei spezifischen Ausführungsformen ist die Mantelschicht eine vernetzte Polysiloxanschicht, eine vernetzte Poly(silsesquioxan)schicht oder eine vernetzte Schicht, die Poly(vinylphenol) und ein Melaminformaldehydharz umfasst. Die Dicke der Mantelschicht kann beispielsweise 10 nm bis 10 µm, beispielsweise 10 nm bis 5 µm oder 50 nm bis 1 µm betragen. Bei Ausführungsformen ist die Mantelschicht gegenüber sichtbarem Licht transparent. Anders ausgedrückt ist die Mantelschicht farblos. Dadurch wird die Sichtbarkeit der Palladiumschicht sichergestellt.

[0079] **Fig. 5** ist ein schematisches Diagramm, das die hier beschriebenen Verfahren zeigt. In Schritt **100** ist eine Palladiumnanopartikelbeschichtungslösung **112** in einem Gefäß **114** dargestellt. Ein Draht **120** wird durch die Beschichtungslösung gezogen, um eine Beschichtung **122** auf dem Draht zu bilden. Es sei angemerkt, dass dadurch die kontinuierliche Produktion des Drahtes ermöglicht wird. Dann wird die Beschichtung **122** im Schritt **200** durch Hitzeexposition anisiert. Das Ergebnis ist ein Draht **130** mit einem Palladiummantel **132**. Der ursprüngliche Draht **120** dient als Substrat, auf dem sich der Mantel befindet.

[0080] **Fig. 6** ist eine Querschnittsansicht des finalen Drahtes **130**. In der Mitte befindet sich der ursprüngliche Draht **120**. Wie oben angemerkt, kann der ursprüngliche Draht **120** einen Kern **121** und andere Schichten umfassen, bevor er den Palladiummantel aufnimmt. Beispielsweise kann der ursprüngliche Draht eine Aufnahmeschicht **123** enthalten. Der Palladiummantel **132** deckt den Draht **120** ab. Ei-

ne Mantelschicht 134 kann den Palladiummantel 132 umgeben.

[0081] Es kann wünschenswert sein, den Draht zu reinigen, bevor er durch die Palladiumnanopartikelzusammensetzung gezogen wird. Dies kann beispielsweise durch Abwischen des Drahts mit Isopropanol oder mithilfe einer Plasmabehandlung auf der Oberfläche des Drahtes erfolgen. Dadurch wird der Erhalt einer einheitlichen Beschichtung und die Gewährleistung eines 100%igen Palladiummantels unterstützt.

[0082] Die folgenden Beispiele bieten eine weitere Veranschaulichung der vorliegenden Offenbarung. Die Beispiele sind lediglich veranschaulichend und sollen die Vorrichtungen, die gemäß dieser Offenbarung hergestellt werden, nicht auf die hier angeführten Materialien, Bedingungen oder Verfahrensparameter beschränken.

BEISPIELE

[0083] Palladiumacetat (Trimer) (1 g, 4,5 mmol), Octylamin (0,66 g, 5 mmol) und Decalin (3,5 ml, 3,1 g) wurden zu einem Reaktionskolben (50 ml) hinzugefügt, um ein Ausgangsgemisch zu bilden. Das Ausgangsgemisch wurde für 30 min bei Raumtemperatur unter Stickstoff gerührt. Phenylhydrazin (0,4 g, 4 mmol) wurde zum Ausgangsgemisch hinzugefügt, um ein Reaktionsgemisch zu bilden. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 40 °C erhitzt und für 2 h gerührt, über Nacht bei 30 °C weiter gerührt und danach für weitere 3 h bei 40 °C gerührt. Es wurde eine schwarze Palladiumnanopartikelinté erhalten. Die schwarze Palladiumnanopartikelinté wurde auf Raumtemperatur gekühlt und mit Decalin (6 ml) verdünnt. Die Tinte wurde unter Verwendung einer Spritze (25 ml) mit einer Glasfasermembran (1 µm) filtriert. Danach wurde die Tinte einem Spin-Coating auf einen Glasobjekträger unterzogen, um eine einheitlich dünne Filmschicht ohne Kristallisation oder Präzipitation zu bilden. Der Film wurde für ungefähr 10 min bei 180 bis 250 °C annealiert. Der Film veränderte seine Färbung von schwarz zu metallischglänzend. Der Palladiumdünnfilm hatte eine Dicke von ungefähr 85 nm und wurde in zwei Sondenmessungen als äußerst leitfähig befunden.

[0084] Kupferdrähte wurden mit der Palladiumnanopartikelinté beschichtet, indem sie in die Tinte getaucht und danach langsam entfernt wurden. Die beschichteten Kupferdrähte wurden danach für ungefähr 5 min bei einer Temperatur von ungefähr 200 °C in einem Ofen annealiert. Es wurden metallischglänzende weiße Drähte erhalten. Die unbeschichteten Bereiche der Kupferdraht zeigten keine farblichen Veränderungen. Die beschichtete Dünnschicht war mechanisch gegen Abrieb robust und zeigte Bestän-

digkeit gegenüber einer Waschung mit Lösungsmitteln wie Isopropylalkohol (IPA), Methanol und Toluol.

[0085] **Fig. 7** ist eine Photographie eines Kupferdrahtes. **Fig. 8** ist eine Photographie eines Kupferdrahtes, der teilweise mit der Palladiumnanopartikelinté beschichtet wurde. Die beschichteten Bereiche des Drahtes von **Fig. 8** zeigten eine farbliche Veränderung von kupferfarben zu metallisch-silberähnlich.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer Palladiumnanopartikelinté, umfassend das Reagieren eines Reaktionsgemischs, das ein Palladiumsalz, einen Stabilisator, ein Reduktionsmittel und ein optionales Lösungsmittel umfasst, um die Palladiumnanopartikelinté direkt zu bilden, wobei die Bildung der Palladiumnanopartikelinté ohne Isolation der Palladiumnanopartikel vom Reaktionsgemisch erfolgt.

2. Verfahren zum Herstellen einer Palladiumnanopartikelinté, umfassend: Herstellen eines Ausgangsgemischs, das ein Palladiumsalz, einen Stabilisator und ein optionales Lösungsmittel umfasst; Hinzufügen eines Reduktionsmittels zum Ausgangsgemisch, um ein Reaktionsgemisch zu bilden; Mischen des Reaktionsgemischs, um zumindest einen Teil des Palladiumsalzes zu reduzieren, um die Palladiumnanopartikelinté zu erhalten; und optional Verdünnen der Tinte durch Zugeben von weiterem Lösungsmittel, wobei die Bildung der Palladiumnanopartikelinté ohne Isolation der Palladiumnanopartikel vom Reaktionsgemisch erfolgt.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

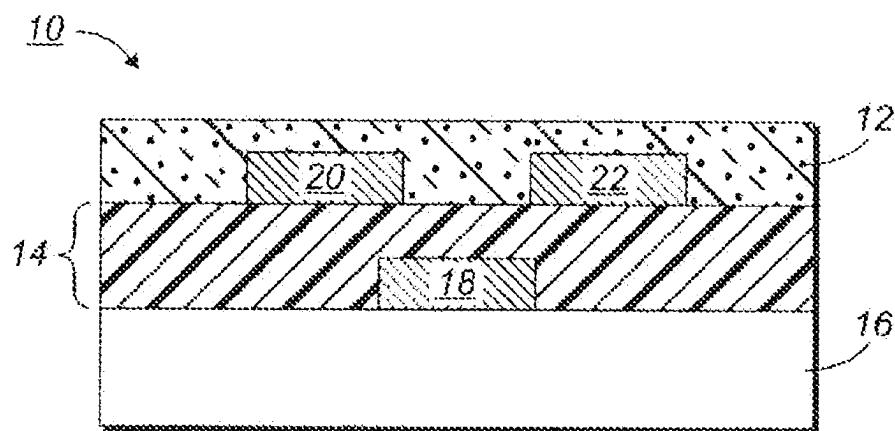


FIG. 1

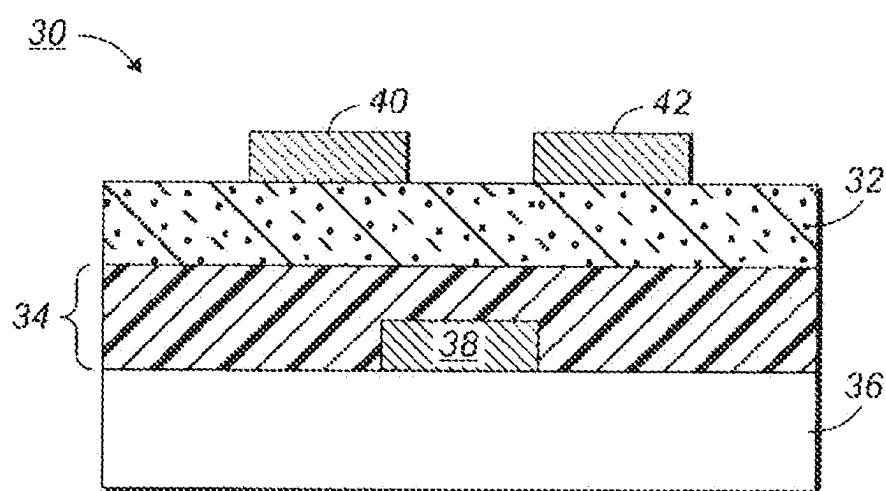


FIG. 2

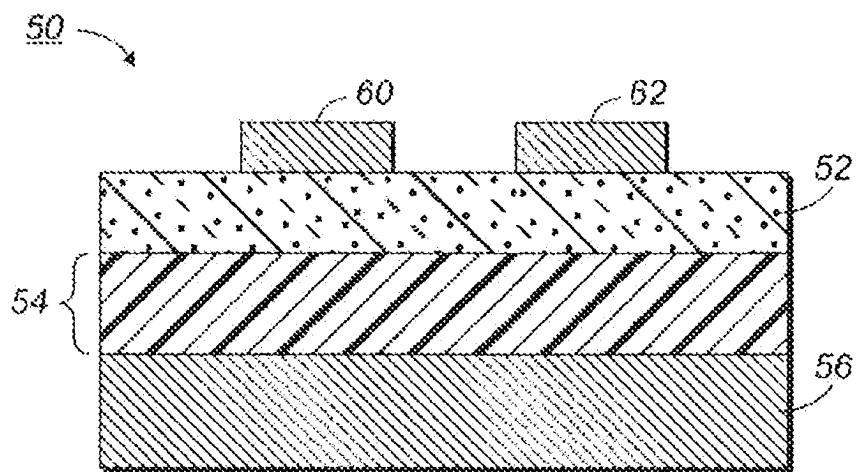


FIG. 3

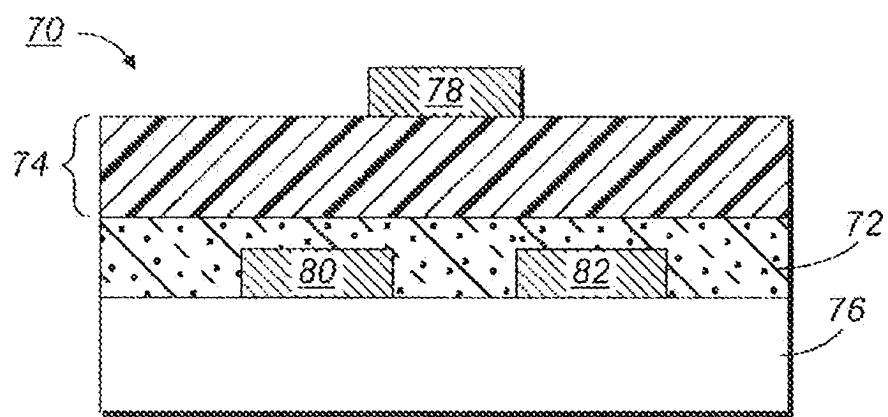


FIG. 4

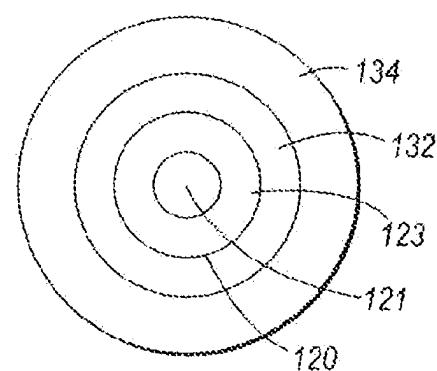
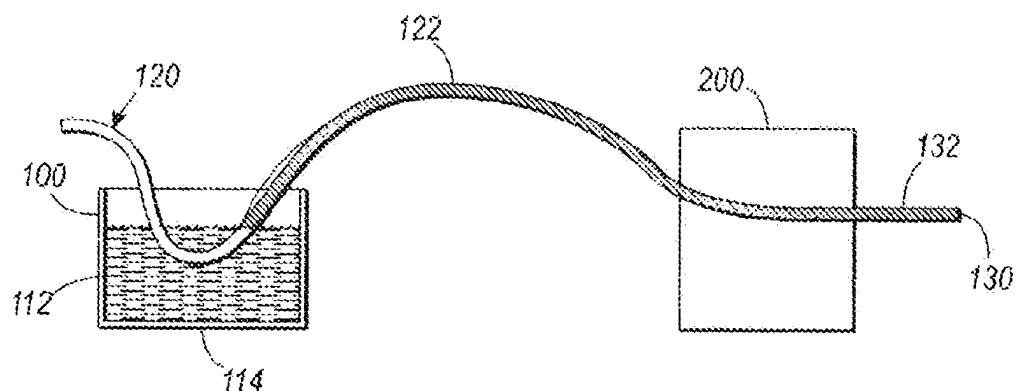


FIG. 7

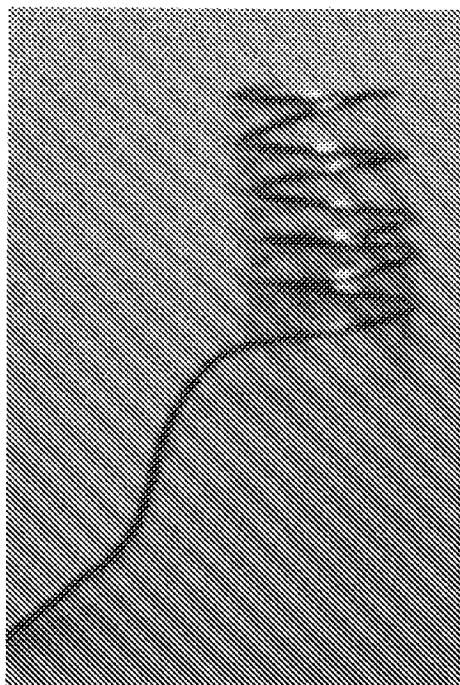


FIG. 8

