

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016 年 9 月 15 日 (15.09.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/141632 A1

- (51) 国际专利分类号:
H05K 3/02 (2006.01) C23C 18/14 (2006.01)
C09D 11/52 (2014.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/079343
- (22) 国际申请日: 2015 年 5 月 20 日 (20.05.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510100841.4 2015 年 3 月 8 日 (08.03.2015) CN
- (71) 申请人: 北京化工大学 (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。
- (72) 发明人: 朱晓群 (ZHU, Xiaoqun); 中国北京市北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。王博文 (WANG, Bowen); 中国北京市北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。聂俊 (NIE, Jun); 中国北京市北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。

(74) 代理人: 北京思海天达知识产权代理有限公司 (BEIJING SHTD IP AGENCY LTD.); 中国北京市北京市朝阳区平乐园 100 号北京工业大学旧图东配楼 302 室, Beijing 100124 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING COPPER AND SILVER METAL CONDUCTING FILM AND USE THEREOF IN PRINTED CIRCUIT BOARD

(54) 发明名称: 铜@银金属导电膜的制备方法及其在印制电路板上的应用

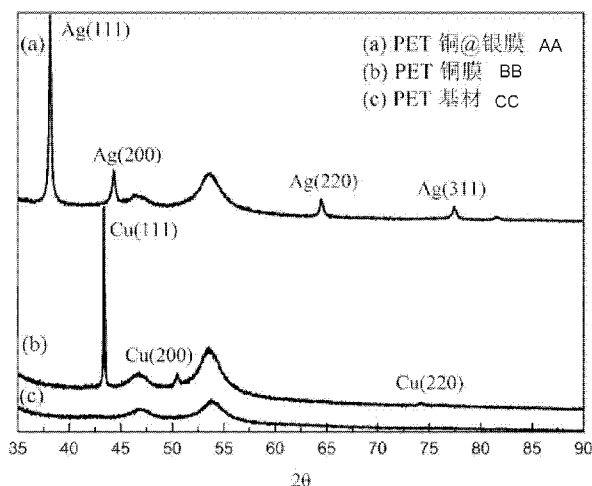


图 3

AA (A) PET COPPER AND SILVER FILM CC (C) PET SUBSTRATE
BB (B) PET COPPER FILM

(57) Abstract: A method for manufacturing a copper and silver metal conducting film and use thereof in a printed circuit board, which belongs to the technical field of materials. The manufacturing method comprises the following steps of adding a copper salt and a photo-initiator into a solvent for being dissolved under dark conditions, and placing the resulting homogeneous solution into a reaction vessel; placing a transparent substrate on the reaction vessel to bring the transparent substrate in contact with the homogeneous solution; irradiating the reaction system by a light source matching the absorption wavelength of the photo-initiator to generate a photo-reduction reaction, and allowing reduced copper particles to attach to the surface of the transparent substrate; performing a silver salt solution immersion treatment on the substrate with copper attached, and finally obtaining the copper and silver metal conducting film on the transparent substrate. When a mask is used, a patterned copper and silver metal conducting film can be obtained. Good conductivity can be realized without high temperature annealing and other complex post-treatments in the present application, and thus the manufacturing method can be widely applied to various transparent substrates and is especially advantageous to heat-sensitive substrates which have difficulty in withstanding a thermal treatment, simplifying the manufacturing process of the circuit board, and reducing the costs

[见续页]

and the environmental pollution.

(57) 摘要:

**本国际公布:**

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

铜@银金属导电膜的制备方法及其在印制电路板上的应用，属于材料技术领域。该制备方法包括：在避光条件下，将铜盐和光引发剂加入溶剂中溶解，所得均相溶液放入反应容器中；将透明基材放于反应容器上，使透明基材与均相溶液接触；用与光引发剂吸收波长匹配的光源照射反应体系，发生光还原反应，被还原的铜粒子附着在透明基材表面；对附有铜的基材进行银盐溶液浸渍处理，最终在透明基材上得到铜@银金属导电膜。当使用掩膜时，可以得到图案化的铜@银金属导电膜。本申请无需高温退火等复杂后处理，就可达到优良的导电性能，可广泛应用于各种透明基材，尤其是对于难以承受热处理的热敏感基材更具优势，简化了电路板的制作过程，降低了成本及环境污染。

铜@银金属导电膜的制备方法及其在印制电路板上的应用

技术领域

本发明属于材料技术领域，具体涉及一种在透明基材表面上制备铜@银金属导电膜的方法，尤其涉及一种透明基材上图案化铜@银金属导电膜的制备方法及其在印制电路板上的应用。

背景技术

随着电子产业的发展，制备导电图层特别是柔性基材上的导电图层越来越重要。目前印制电路板主要采用减成法工艺来制作，即在覆铜箔层压板表面上，有选择性地刻蚀部分铜箔来获得导电图层。我们知道，传统的印刷电路板（PCB）制造工艺需要经过 20 多道制作工序，产生大量的有机溶剂和废水废液，耗用高额能量，成为能耗大户。国家已经充分意识到 PCB 行业的高污染和排放问题，国家环保局已于 2008 年 11 月 21 日发布了行业标准——《清洁生产标准印制电路板制造业》（HJ450-2008），并于 2009 年 2 月 1 日开始实施。政府已明确提出并要坚决落实不能以牺牲环境的代价来促进我国经济发展。显而易见，我国 PCB 工业的发展必将受到环境保护方面的政策限制。因此，PCB 工业如果想要获得可持续发展，必须先要跨过环境保护的新门槛，否则无法生存。

近年来，贵金属导电油墨打印在电子产业上得到了广泛的应用，但贵金属导电油墨仍存在很多无法避免的缺点，诸如：贵金属纳米粒子在油墨中的分散问题、氧化问题、油墨长时间储存问题以及喷头堵塞问题等。并且喷墨打印制备导电图层对设备、油墨要求较高，设备价格昂贵、维护成本高。更重要的是，在喷墨打印制备导电图层的过程中，为了保证贵金属油墨的稳定性，贵金属导电油墨普遍采用非极性溶剂以及有机稳定剂。有机稳定剂在油墨成型后会残留在金属粒子表面，严重影响了材料的导电性。传统方法通常采用高温退火的处理方法，不仅增加了制备成本及流程，更

会破坏热敏感柔性基材，因此大大限制了其在柔性电路板中的应用。且导电油墨打印后的非极性溶剂挥发，产生大量挥发性有机化合物（VOC）排放不符合环保及绿色化学的要求，并且在日趋严格的环境保护政策要求下，将严重限制金属导电油墨打印技术的应用。

基于上述原因，近年来出现了一种低成本、操作简单、环境友好的导电图层制备方法，即光化学还原法。它是建立在光化学基础上的一种新型环保的制备方法，此方法可以在基材表面上得到图案化的铜膜。

中国专利 CN201210041508.7《基材表面的铜膜、其制备方法及应用》，公开了一种基材表面金属铜膜的制备方法，可以使非导体基材表面铜金属化，并且通过选择性曝光使铜膜图案化，省略了传统 PCB 制造中的曝光、显影、刻蚀等步骤。但是此方法需要在无氧条件下进行热压处理，无氧条件和热压处理使得制备条件相对苛刻，增加了制备工艺的复杂性。此外，热压过程需要 100~300℃ 的高温，以及 1-10MPa 的压力，难以应用在热塑性的柔性基材以及玻璃等脆性基材上。

发明内容

针对现有图案化导电膜的制备流程中的过程繁琐、性能差、成本高与不环保等问题，优化光化学法制备导电金属膜的制备条件，本发明旨在提供一种在透明基材表面上制备可图案化铜@银金属导电膜的方法，及其在制备电路板中的应用。基于“光化学还原与化学氧化还原联动法制备铜@银金属导电膜”的概念，该方法先通过光化学还原法在透明基材表面制备铜膜，经过银盐溶液浸渍后处理，原位得到铜@银金属导电膜。并且可以通过选择性曝光，得到图案化的铜@银金属导电膜。由于铜单质与银离子溶液发生置换反应时，铜与银盐的化学计量比为 1:2，即 1 个铜原子原位还原银盐后可以产生两个银原子，且银原子半径比铜原子半径大，因此，当浸渍处理后，产生的金属银因为其成倍的数量增加和更大的体积可以充满金属膜上铜粒子之间的空隙，得到连续的导电结构。

利用该方法制备的图案化铜@银金属导电膜性能优异，具有导电率高、

化学稳定性优良等优点；制备工艺简单，条件温和，反应过程容易控制，可以通过控制辐照量、光还原体系组成及浓度，以及浸渍条件等变量，实现即开即停，调控铜@银金属导电膜的厚度与性能。此方法制备的图案化铜@银金属导电膜无需高温退火等复杂后处理，就可达到优良的导电性能，可以广泛应用于各种透明基材，尤其是对于难以承受热处理的热敏感基材具有更大的优势。此方法大大简化了电路板的制作过程，降低了电路板制作成本及环境污染，本方法有望取代传统的印制电子线路板及柔性电路板的制备技术。

为实现上述目的，本发明采用如下技术方案。

一种在透明基材表面制备铜@银金属导电膜的方法，其特征在于包括如下步骤：

(1) 在避光条件下，将铜盐和光引发剂加入溶剂中溶解，所得均相溶液放入反应容器中；

(2) 将透明基材放于反应容器上，使透明基材与所得均相溶液接触；

(3) 用与光引发剂吸收波长相适应的光源照射透明基材，在透光处发生光还原反应，被还原的金属铜粒子附着在透明基材表面；

(4) 对步骤(3)中得到的附有铜的基材进行银盐溶液浸渍处理，金属铜与银盐原位发生氧化还原反应，最终在透明基材上得到铜@银金属导电膜。

进一步，所述铜盐为无机盐、有机盐和络合盐中的一种或多种的组合。

进一步，所述铜盐为氯化铜、硫酸铜、硝酸铜、溴化铜、高氯酸铜、乙酸铜、甲酸铜、硬脂酸铜或亚油酸铜；铜的络合盐通式为 $\text{Cu}(\text{R})_n^{2+}$ ，其中 R 为含氮化合物、羰基化合物、磺酸基化合物或柠檬酸化合物， $n=1-3$ 。

进一步，步骤(1)当铜盐不是络合盐时还加入助剂，助剂与铜离子的摩尔比为 1-6；助剂的化学通式为： $\text{N}(\text{R}_1)_n$ ，其中 R_1 为烷基， n 为 1-3；或者助剂的化学通式为： $\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_3$ 或 $\text{R}_4-\text{SO}_3\text{H}$ 其中 R_2 , R_3 和 R_4 为烷基、烷氧基或羟基。

进一步，所述光引发剂是自由基裂解型光引发剂、夺氢型光引发剂、阳离子型光引发剂或其他光致自由基物质，光引发剂与铜离子的摩尔比为 1-3。

进一步，光引发剂为苯偶姻及其衍生物、苯偶酰衍生物、二烷基氧基苯乙酮、 α -羟烷基苯酮、 α -胺烷基苯酮、二苯甲酮/叔胺、蒽醌/叔胺、硫杂蒽酮/叔胺、樟脑醌/叔胺、二苯甲酮/环缩醛、硫杂蒽酮/环缩醛、芳基重氮盐、二芳基碘鎓盐、三芳基硫鎓盐、芳茂铁盐、二氧化钛、氮化石墨烯中的一种或多种。进一步，步骤（3）中，所述光源波长范围为 200-900 nm，光照时间从 1 秒钟到 1 小时，反应温度为 10-40℃。

进一步，需要得到图案化的导电图层，则将带有图案的掩膜置于透明基材与光源之间。

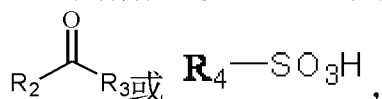
进一步，银盐为无机盐、有机盐和络合盐中的一种或几种的组合。包括：硝酸银、氟化银、硫酸银、雷酸银、高氯酸银、乙酸银、甲酸银、硬脂酸银、亚油酸银、和络合盐 $[\text{Ag}(\text{R}_5)_n]^+$ （如： $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 等）， $n=1-5$ ，其中 R_5 为含氮化合物、羰基化合物、磺酸基化合物和柠檬酸化合物。

进一步，银盐溶液浓度为 0.001-10mol/L，浸渍处理的时间为 1 秒到 60 分钟。

本发明的上述方法中，优选步骤（3）和（4）在惰性气体条件下进行，无氧的环境更有利于光化学还原的进行与置换反应的发生，制得的铜@银膜具有更好的导电性。

上述制备方法中，所述铜盐为无机盐、有机盐和络合盐中的一种或多种的组合，优选氯化铜、硫酸铜、硝酸铜、溴化铜、高氯酸铜、乙酸铜、甲酸铜、硬脂酸铜或亚油酸铜；铜的络合盐通式为 $\text{Cu}(\text{R})_n^{2+}$ ，其中 R 为含氮化合物、羰基化合物、磺酸基化合物或柠檬酸化合物， $n=1-3$ 。

所述助剂是可以和铜盐形成络合物的化合物，其作用主要在于促进铜盐的溶解。优选地，助剂的化学通式为： $\text{N}(\text{R}_1)_n$ ，其中 R_1 为烷基， n 为 1-3；



R_2 , R_3 和 R_4 为烷基、烷氧基或羟基。助剂与铜离子的摩尔比为 1-6, 该比值范围内助剂用量的增加可导致光照下反应速度相应提高。如果摩尔比超出 6, 将会造成助剂过量; 若比值小于 1, 则反应难以顺利进行。另外, 如果使用的铜盐本身就是铜的络合盐且能够完全溶于有机溶剂中, 则不需要加入助剂, 此时反应仍会进行。

所述光引发剂可以是自由基裂解型光引发剂、夺氢型光引发剂、阳离子型光引发剂或其他光致自由基物质, 优选苯偶姻及其衍生物、苯偶酰衍生物、二烷基氧基苯乙酮、 α -羟烷基苯酮、 α -胺烷基苯酮、二苯甲酮/叔胺、蒽醌/叔胺、硫杂蒽酮/叔胺或樟脑醌/叔胺、芳基重氮盐、二芳基碘鎓盐、三芳基硫鎓盐、芳茂铁盐中的一种或多种。光引发剂与铜离子的摩尔比为 1-3, 在该比值范围内光引发剂用量的增加可以加快反应速度, 但如果比值大于 3 则会造成光引发剂过量, 而若比值小于 1 则会影响反应顺利进行。

所述溶剂作为反应体系的载体, 只要能够有效溶解反应原料即可, 本发明的制备方法中溶剂优选水、醇类溶剂、酮类溶剂、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷中的一种或几种。其中醇类溶剂为甲醇、乙醇、乙二醇、丙醇、丙二醇、丙三醇、1, 2-丙二醇、丁醇、丁二醇中的一种或几种。

本发明的制备方法中, 所述透明基材包括塑料、玻璃、或其他透光材料, 其适用种类对本领域技术人员而言是容易想到的。

步骤(3)中, 所述光源波长范围为 200-900 nm, 包括可见光源(氙灯、钨灯等)、紫外光源(汞灯、LED 灯等); 光照时间不超过 1 小时, 反应温度为 10-40°C。

步骤(4)中, 银盐为无机盐、有机盐和络合盐中的一种或几种的组合。包括: 硝酸银、氟化银、硫酸银、雷酸银、高氯酸银、乙酸银、甲酸银、硬脂酸银、亚油酸银、和络合盐 $[\text{Ag}(\text{R}_5)_n]^+$ (如: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 等), $n=1-5$, 其中 R_5 为含氮化合物、羰基化合物、磺酸基化合物和柠檬酸化合物。

为获得铜@银金属导电膜, 浸润过程所需的银盐溶液为均相液体, 浓度可为 0.001-1mol/L。基于银盐溶液的不同浓度, 可灵活调整浸渍处理的时间。

间。一般来说,根据不同的浸渍浓度,浸渍处理的时间可以是5秒到60分钟不等。光化学还原得到的铜膜厚度,银盐浓度与浸渍时间将共同决定铜@银金属导电膜的性能。若铜膜过薄、银盐浓度过小或处理时间短,则不能完全形成银网状导电结构;而银盐浓度过大或处理时间长则会形成单纯银膜,增加成本。

银盐溶液在反应结束后,通过添加溶质可以重复再利用,实现节约成本,降低污染的绿色化学。

在上述制备方法的基础上,本发明还涉及由该制备方法制备而成的透明基材表面上的图案化金属铜@银金属导电膜,以及该制备方法在制备复合导电材料或电路板中的应用。

本发明的工艺原理是:光引发剂在光的照射下裂解产生自由基(或达到激发态),铜离子夺取自由基(或吸收激发态引发剂的能量)被还原成铜纳米粒子。此反应以光照作为反应开关,体系受光照部分的铜离子发生光还原反应,因此掩膜透光处的基材表面首先反应生成铜纳米粒子。由于铜纳米粒子具有很高的表面能,其吸附性很强,因而纳米粒子形成后吸附到基材表面,最终在表面形成图案化铜膜。单质铜与银离子可以在室温下快速发生氧化还原反应,且由于透明基材表面的铜膜是图案化的,所以经过银盐溶液浸渍处理后,透明基材表面形成的铜@银金属导电膜也拥有与掩膜透光处一样的图案。

利用该技术可以在透明基材表面形成完整的铜@银金属导电膜,同时由于该反应受光照条件的限制,因此配合图案掩膜的使用,通过选择性曝光,可制备出具有设定图案的铜@银金属导电膜(如导线,光刻电路板等)。此外,由于该反应通过化学氧化还原实现铜@银金属导电膜表面结构连续化,避免了高温退火等处理过程,因此可以将此技术推广至更多的热敏感柔性基材。

此方法可在常温常压下直接制备出图案化的铜@银金属导电膜,无需任何退火等后处理过程,可以广泛应用于各种透明基材上;所制备的铜@银金属导电膜性能良好、化学稳定性高;可以通过控制辐照、光还原体系,及

浸渍条件等变量，实现即开即停，调控铜@银金属导电膜的厚度与性能。本制备方法省略了曝光、显影、刻蚀、清洗等步骤，工艺简单、可操作性强、加工成本低、且环境友好。本方法可以在透明基材表面制备图案化铜@银金属导电图层，特别是可以应用在热敏感柔性基材表面，有望替代传统的电路板印制技术。

附图说明

图 1 为实施例 2 玻璃基材上制备的铜@银金属导电膜的 X 射线衍射图谱。

图 2 为实施例 3 玻璃基材上制备的铜膜(a)，以及铜@银金属导电膜(b)的扫描电子显微镜图， $\times 5K$ 。

图 3 为实施例 7 PET 基材上制备的铜@银金属导电膜，光照与浸渍处理后的 X 射线衍射图谱；其中，(a)为步骤(4)中 PET 基材上得到的铜@银金属导电膜；(b)为步骤(3)在 PET 基材上得到的铜膜；(c)为 PET 基材。

图 4 为实施例 9 PET 基材上制备的铜@银金属导电膜，光照与浸渍处理后的电子能谱；其中，上图为步骤(3)中 PET 基材上铜膜；下图为步骤(4)中 PET 基材上的铜@银金属导电膜。

具体实施方式

下面通过具体实施例对本发明的技术方案做进一步说明，但不应将其理解为对本发明保护范围的限制。

实施例1

(1) 将 0.190 克硝酸铜和助剂 0.41 克二乙醇胺溶解于 10mL 乙醇中，铜离子与胺类助剂的摩尔比为 1:4，混合均匀后，避光条件下加入光引发剂 1173 (2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮) 0.32 克，铜离子与光引发剂的摩尔比为 1:2，混合均匀后将反应溶液注入圆形聚四氟乙烯制的凹槽中，充满整个凹槽；

(2) 紧贴溶液覆上透光玻璃；

(3) 在室温下用 365nm 波长的 LED 点光源照射 10min, 光照强度为 $10\text{mW}/\text{cm}^2$, 紧贴液面侧的玻璃上附上了一层金属铜膜;

(4) 将附着有铜膜的玻璃基材在 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 的硝酸银溶液中浸渍处理 10s 最终在玻璃上制备了铜@银金属导电膜。

玻璃基材上铜@银金属导电膜的电阻为 $2.32 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, 台阶仪测得膜厚为 $1.8 \mu\text{m}$ 。

实施例2

(1) 将 0.16 克硫酸铜和助剂 0.53 克二乙醇胺溶解于 10mL 乙醇中, 铜离子与胺类助剂的摩尔比为 1:5。混合均匀后, 避光条件下加入光引发剂 1173 (2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮) 0.32 克, 铜离子与光引发剂的摩尔比为 1:2, 混合均匀。将反应溶液注入聚四氟乙烯制的凹槽中, 并充满整个凹槽;

(2) 紧贴溶液覆上透光玻璃;

(3) 在室温下用 365nm 波长的 LED 面光源照射 10min, 光照强度为 $50\text{mW}/\text{cm}^2$, 紧贴液面侧的玻璃上附上了一层金属铜膜;

(4) 将附着有铜膜的玻璃基材在 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 的硝酸银溶液中浸渍处理 20s, 最终在玻璃上制备了铜@银金属导电膜。

图 1 为玻璃基材上的铜@银金属导电膜的 X 射线衍射谱图。参照 XRD 卡片 PDF 01-087-0717, $2\theta = 38.1^\circ$ 为银的 (111) 晶面, $2\theta = 44.09^\circ$ 为银的 (200) 晶面, $2\theta = 64.36^\circ$ 为银的 (220) 晶面, $2\theta = 77.45^\circ$ 为银的 (311) 晶面说明经过步骤 (4) 银盐溶液浸渍处理后, 在玻璃基材表面存在一层单质银。

玻璃基材上铜@银金属导电膜的电阻为 $2.15 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, 台阶仪测得膜厚为 $2.1 \mu\text{m}$ 。

实施例3

(1) 将 0.179 克硝酸铜和助剂 0.41 克二乙醇胺溶解于 10mL 乙醇中,

铜离子与胺类助剂的摩尔比为 1:4。混合均匀后，避光条件下加入光引发剂 1173 (2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮) 0.24 克，铜离子与光引发剂的摩尔比为 1:1.5，混合均匀。将反应溶液注入聚四氟乙烯制的凹槽中，并充满整个凹槽；

(2) 紧贴溶液覆上透光玻璃，并在玻璃与光源之间放置一片拥有图案的掩膜；

(3) 在室温下用 365nm 波长的 LED 点光源照射 10min，光照强度为 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ ，紧贴液面侧的玻璃上附上了一层图案化的金属铜膜；

(4) 将附着有图案化铜膜的基材在 0.1mol/L 的硝酸银溶液中浸渍处理 100s 最终在玻璃上制备了具有相同图案的铜@银金属导电膜。

图 2(a) 为玻璃基材表面经过过程 (3) 处理后，铜膜的扫描电子显微镜图；图 2(b) 为玻璃基材表面经过过程 (4) 处理后，铜@银金属导电膜的扫描电子显微镜图。可以看出，经过过程 (4) 处理后，银在表面形成了一种微米级网状导电结构。

图案化的铜@银金属导电膜的电阻为 $1.73 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ ，台阶仪测得膜厚为 $3.0 \mu\text{m}$ 。

实施例4

(1) 将 0.140 克氯化铜和助剂 0.41 克二乙醇胺溶解于 10mL 乙醇中，铜离子与胺类助剂的摩尔比为 1:4。混合均匀后，避光条件下加入光引发剂 1173 (2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮) 0.32 克，铜离子与光引发剂的摩尔比为 1:2，混合均匀。将反应溶液注入聚四氟乙烯制的凹槽中，并充满整个凹槽；

(2) 随后紧贴溶液覆上一层聚丙烯 (PP) 膜；

(3) 在室温下用 365nm 波长的 LED 面光源照射 10min，光照强度为 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ ，紧贴液面侧的 PP 形成了一层金属铜膜；

(4) 将附着有铜膜的 PP 基材在 0.1mol/L 的硝酸银溶液中浸渍处理 60s 最终在 PP 上制备了铜@银金属导电膜。

PP 基材上的铜@银金属导电膜的电阻为 $1.75 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ ，台阶仪测得膜厚为 $2.4 \mu m$ 。

实施例5

(1) 将 0.179 克硝酸铜和助剂 0.41 克二乙醇胺溶解于 10mL 甲醇中，铜离子与胺类助剂的摩尔比为 1:4。混合均匀后，避光条件下加入光引发剂 2959 (2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮) 0.44 克，铜离子与光引发剂的摩尔比为 1:2，混合均匀。将反应溶液注入聚四氟乙烯制的凹槽中，并充满整个凹槽；

(2) 随后紧贴溶液覆上一层聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜，并在 PET 与光源之间放置一片拥有图案的掩膜；

(3) 在室温下用 365nm 波长的 LED 面光源照射 5min，光照强度为 $50mW/cm^2$ ，紧贴液面侧的 PET 上附上了一层图案化的金属铜膜；

(4) 将附着有图案化铜膜的 PET 基材在 0.1mol/L 的硝酸银溶液浸渍处理 30s 后。最终在 PET 表面上制备了一层图案化的铜@银金属导电膜。

PET 基材上图案化的铜@银金属导电膜的电阻为 $2.23 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ ，台阶仪测得膜厚为 $2.1 \mu m$ 。

实施例6

(1) 将 0.188 克硝酸铜和助剂 0.41 克二乙醇胺溶解于 10mL 乙醇中，铜离子与胺类助剂的摩尔比为 1:4。混合均匀后，避光条件下加入光引发剂 2959 (2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮) 0.44 克，铜离子与光引发剂的摩尔比为 1:2，混合均匀。将反应溶液注入聚四氟乙烯制的凹槽中，并充满整个凹槽；

(2) 随后紧贴溶液覆上一层聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜，并在 PET 上方放置一片拥有图案的掩膜；

(3) 在室温下用 365nm 波长的 LED 面光源照射 5min，光照强度为 $50mW/cm^2$ ，紧贴液面侧的 PET 上附上了一层图案化的金属铜膜；

(4) 将附着有图案化铜膜的 PET 基材在 0.1mol/L 的硝酸银溶液浸渍处理 20s 后。最终在 PET 表面上制备了一层图案化的铜@银金属导电膜。

PET 基材上图案化的铜@银金属导电膜的电阻为 $2.34 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ ，台阶仪测得膜厚为 $2.0 \mu m$ 。

实施例7

(1) 将 0.130 克氯化铜和助剂 0.40 克二乙醇胺溶解于 10mL 乙醇中，铜离子与胺类助剂的摩尔比为 1:4。混合均匀后，避光条件下加入光引发剂 1173 (2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮) 0.32 克，铜离子与光引发剂的摩尔比为 1:2，混合均匀。将反应溶液注入聚四氟乙烯制的凹槽中，并充满整个凹槽；

(2) 随后紧贴溶液覆上聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜；

(3) 在室温下用高压汞灯光源照射 15min，光照强度为 $40mW/cm^2$ ，紧贴液面侧的 PET 膜上附上了一层金属铜膜；

(4) 将附着有铜膜的 PET 基材在 0.1mol/L 的硝酸银溶液浸渍处理 50s 后，最终在 PET 表面形成一层铜@银金属导电膜。

图 3 为 PET 基材上制备的铜@银膜中，不同反应阶段的 X 射线衍射图谱。

(c) 为 PET 基材 XRD 谱图。(b) 为经过过程 (3) 处理后 PET 基材上铜膜的 XRD 谱图，参照 XRD 卡片 PDF 00-001-1242， $2\theta = 43.36^\circ$ 为铜的 (111) 晶面， $2\theta = 50.48^\circ$ 为铜的 (200) 晶面。(a) 为经过过程 (4) 处理后 PET 基材上铜@银金属导电膜的 XRD 谱图，参照 XRD 卡片 PDF 01-087-0717， $2\theta = 38.1^\circ$ 为银的 (111) 晶面， $2\theta = 44.3^\circ$ 为银的 (200) 晶面， $2\theta = 64.4^\circ$ 为银的 (220) 晶面， $2\theta = 77.4^\circ$ 为银的 (311) 晶面。

结果说明，经过过程 (3) 的光化学还原反应，可以在 PET 基材表面形成一层铜膜；经过过程 (4) 的银盐浸渍处理，可以在 PET 基材上形成一层铜@银金属导电膜。

PET 基材上图案化的铜@银金属导电膜的电阻为 $1.95 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ ，台阶仪测得膜厚为 $2.2 \mu m$ 。

实施例8

(1) 将 0.129 克氯化铜和助剂 0.24 克乙醇胺溶解于 20mL 乙醇中，铜离子与胺类助剂的摩尔比为 1:4。混合均匀后，避光条件下加入光引发剂 1173 (2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮) 0.32 克，铜离子与光引发剂的摩尔比为 1:2，混合均匀。将反应溶液注入聚四氟乙烯制的凹槽中，并充满整个凹槽；

(2) 随后紧贴溶液覆上聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)；

(3) 在室温下用 365nm 波长的 LED 面光源照射 5min，光照强度为 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ ，紧贴液面侧的 PET 膜上附上了一层金属铜膜；

(4) 将附着有铜膜的 PET 基材在 0.1mol/L 的硝酸银溶液浸渍处理 20s 后，在 PET 基材上得到了一层铜@银金属导电膜

PET 基材上的铜@银金属导电膜的电阻为 $2.56 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ ，台阶仪测得膜厚为 $1.6 \mu\text{m}$ 。

实施例9

(1) 将 0.185 克硝酸铜和助剂 0.24 克乙醇胺溶解于 10mL 乙醇中，铜离子与胺类助剂的摩尔比为 1:4。混合均匀后，避光条件下加入光引发剂 1173 (2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮) 0.32 克，铜离子与光引发剂的摩尔比为 1:2，混合均匀。将反应溶液注入聚四氟乙烯制的凹槽中，并充满整个凹槽；

(2) 随后紧贴溶液覆上聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)；

(3) 在室温下用 365nm 波长的 LED 面光源照射 5min，光照强度为 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ ，紧贴液面侧的 PET 膜上附上了一层金属铜膜；

(4) 将附着有铜膜的 PET 基材在 0.01mol/L 的硝酸银溶液浸渍处理后 200s 后，在 PET 基材上得到了一层铜@银金属导电膜。

图 4 为 PET 基材上制备的铜@银金属导电膜，光照及浸渍处理后的电子能谱。结果说明，经过过程 (3) 的反应，可以在基材表面形成一层铜；经

过过程（4）的浸渍处理，可以在基材表面形成一层铜@银金属导电膜，且在反应后仍有金属铜剩余（5.32%）。

PET 基材上的铜@银金属导电膜的电阻为 $1.77 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ ，台阶仪测得膜厚为 $2.3 \mu m$ 。

实施例10

（1）将 0.180 克硝酸铜和助剂 0.41 克二乙醇胺溶解于 10mL 甲醇中，铜离子与胺类助剂的摩尔比为 1:4。混合均匀后，避光条件下加入光引发剂 1173（2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮）0.32 克，铜离子与光引发剂的摩尔比为 1:2，混合均匀。将反应溶液注入聚四氟乙烯制的凹槽中，并充满整个凹槽；

（2）随后紧贴溶液覆上聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）膜；

（3）在室温下用 365nm 波长的 LED 面光源照射 15min，光照强度为 $50mW/cm^2$ ，紧贴液面侧的 PET 上形成了一层金属铜膜；

（4）将附着有铜膜的 PET 基材在 0.1mol/L 的硝酸银溶液中浸渍处理 40s。最终在 PET 上制备了铜@银金属导电膜。

PET 基材上铜@银金属导电膜的电阻为 $1.77 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ ，台阶仪测得膜厚为 $2.3 \mu m$ 。

将 PET 基材上的柔性铜@银金属导电膜应用于电路中（4.5V 直流电源，小灯泡，电线），电路形成通路，小灯泡亮起。

实施例11

（1）将 0.195 克硝酸铜和助剂 0.32 克二乙醇胺溶解于 10mL 乙醇中，铜离子与胺类助剂的摩尔比为 1:3。混合均匀后，避光条件下加入光引发剂 1173（2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮）0.32 克，铜离子与光引发剂的摩尔比为 1:2，混合均匀。将反应溶液注入聚四氟乙烯制的凹槽中，并充满整个凹槽；

（2）随后紧贴溶液覆上玻璃，在玻璃与光源之间放置拥有两个透光矩

形的掩膜；

(3) 在室温下用 365nm 波长的 LED 面光源照射 15min，光照强度为 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ ，紧贴液面侧的玻璃上形成了两个矩形的金属铜膜；

(4) 将附着有铜膜的玻璃在 0.1mol/L 的硝酸银溶液中浸渍处理 10s。最终在玻璃上制备了两个矩形的铜@银金属导电膜。

玻璃基材上图案化的铜@银金属导电膜的电阻为 $1.70 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ ，台阶仪测得膜厚为 $2.8 \mu\text{m}$ 。

将玻璃基材上图案化的铜@银金属导电膜应用于电路中（一个 3V 直流电源，两个并联 LED 灯，电线若干），电路形成通路，因为玻璃基材上的铜@银金属导电膜拥有两条线路，所以在 4.5V 电压下两个不同颜色的 LED 小灯泡亮起。

实施例12

(1) 将 0.130 克氯化铜和助剂 0.42 克二乙醇胺溶解于 10mL 乙醇中，铜离子与胺类助剂的摩尔比为 1:4。混合均匀后，避光条件下加入光引发剂 1173（2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮）0.24 克，铜离子与光引发剂的摩尔比为 1:1.5，混合均匀。将反应溶液注入聚四氟乙烯制的凹槽中，并充满整个凹槽；

(2) 随后紧贴溶液覆上聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）；

(3) 在室温下用氙灯照射 10min，光照强度为 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ ，紧贴液面侧的 PET 膜上附上了一层金属铜膜；

(4) 将附着有铜膜的 PET 基材在 0.1mol/L 的硝酸银溶液中浸渍处理 10s，最终在 PET 上制备了铜@银金属导电膜。

PET 基材上的铜@银金属导电膜的电阻为 $2.21 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ ，台阶仪测得膜厚为 $2.1 \mu\text{m}$ 。

实施例13

(1) 将 0.150 克氯化铜和助剂 0.42 克二乙醇胺溶解于 10mL 乙醇中，

铜离子与胺类助剂的摩尔比为 1:4。混合均匀后，避光条件下加入光引发剂 1173 (2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮) 0.24 克，铜离子与光引发剂的摩尔比为 1:2，混合均匀。将反应溶液注入聚四氟乙烯制的凹槽中，并充满整个凹槽；

(2) 随后紧贴溶液覆上聚碳酸酯 (PC) 膜；

(3) 在室温下用氙灯照射 10min，光照强度为 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ ，紧贴液面侧的 PC 膜上附上了一层金属铜膜；

(4) 将附着有铜膜的 PC 基材在 0.1mol/L 的硝酸银溶液中浸渍处理 10s 最终在 PC 上制备了铜@银金属导电膜。

PC 基材上的铜@银金属导电膜的电阻为 $2.23 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ ，台阶仪测得膜厚为 $2.1 \mu\text{m}$ 。

实施例14

(1) 将 0.129 克氯化铜和助剂 0.42 克二乙醇胺溶解于 10mL 丙醇中，铜离子与胺类助剂的摩尔比为 1:4。混合均匀后，避光条件下加入光引发剂 1173 (2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮) 0.32 克，铜离子与光引发剂的摩尔比为 1:2，混合均匀。将反应溶液注入聚四氟乙烯制的凹槽中，并充满整个凹槽；

(2) 随后紧贴溶液覆上聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)；

(3) 在室温下用 365nm 波长的 LED 面光源照射 15min，光照强度为 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ ，紧贴液面侧的 PET 膜上附上了一层金属铜膜；

(4) 将附着有铜膜的 PET 在 0.1mol/L 的硝酸银溶液中浸渍处理 10s 最终在 PET 上制备了铜@银金属导电膜。

PET 基材上的铜@银金属导电膜的电阻为 $2.05 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ ，台阶仪测得膜厚为 $2.3 \mu\text{m}$ 。

实施例15

(1) 将 0.149 克氯化铜和助剂 0.42 克二乙醇胺溶解于 10mL 乙醇中，

铜离子与胺类助剂的摩尔比为 1:4。混合均匀后，避光条件下加入光引发剂 651（苯偶酰双甲醚）0.38 克，铜离子与光引发剂的摩尔比为 1:1.5，混合均匀。将反应溶液注入聚四氟乙烯制的凹槽中，并充满整个凹槽；

（2）随后紧贴溶液覆上聚丙烯（PP）膜，并在 PP 与光源之间放置一片拥有图案的掩膜；

（3）在室温下用 365nm 波长的 LED 点光源照射 10min，光照强度为 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ ，紧贴液面侧的 PP 上附上了一层图案化的金属铜膜；

（4）将附着有图案化铜膜的 PP 在 0.1mol/L 的硝酸银溶液中浸渍处理 20s 最终在 PP 上制备了具有相同图案的铜@银金属导电膜。

PP 基材上图案化的铜@银金属导电膜的电阻为 $2.35 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ ，台阶仪测得膜厚为 $1.9 \mu\text{m}$ 。

实施例16

（1）将 0.262 克高氯酸铜和助剂 0.12 克乙醇胺溶解于 10mL 乙醇中，铜离子与胺类助剂的摩尔比为 2。混合均匀后，避光条件下加入光引发剂 1173（2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮）0.16 克，铜离子与光引发剂的摩尔比为 1:1，混合均匀。将反应溶液注入聚四氟乙烯制的凹槽中，并充满整个凹槽；

（2）紧贴溶液覆上透光玻璃；

（3）在室温下用 365nm 波长的 LED 面光源照射 10min，光照强度为 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ ，紧贴液面侧的玻璃上附上了一层金属铜膜；

（4）将附着有铜膜的玻璃基材在 0.1mol/L 的硝酸银溶液中浸渍处理 10s 最终在玻璃上制备了铜@银金属导电膜。

玻璃基材上的铜@银金属导电膜的电阻为 $1.97 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ ，台阶仪测得膜厚为 $2.05 \mu\text{m}$ 。

实施例17

（1）将 0.262 克高氯酸铜和助剂 0.41 克二乙醇胺溶解于 10mL 乙醇中，

铜离子与胺类助剂的摩尔比为 1:4。混合均匀后，避光条件下加入光引发剂硫杂蒽酮（0.212 克）/N,N-二甲基甲酰胺（0.073 克），铜离子与光引发剂的摩尔比为 1:1，混合均匀。将反应溶液注入聚四氟乙烯制的凹槽中，并充满整个凹槽；

（2）紧贴溶液覆上透光玻璃；

（3）在室温下用高压汞灯照射 15min，光照强度为 $40\text{mW}/\text{cm}^2$ ，紧贴液面侧的玻璃上附上了一层金属铜膜；

（4）将附着有铜膜的玻璃基材在 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 的硝酸银溶液中浸渍处理 10s 最终在玻璃上制备了铜@银金属导电膜。

玻璃基材上的铜@银金属导电膜的电阻为 $2.05 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ ，台阶仪测得膜厚为 $2.3 \mu\text{m}$ 。

实施例18

（1）将 0.129 克氯化铜和助剂 0.42 克二乙醇胺溶解于 10mL 乙醇中，铜离子与胺类助剂的摩尔比为 1:4。混合均匀后，避光条件下加入光引发剂二苯甲酮 0.36 克/N,N-二甲基甲酰胺（0.146 克），铜离子与光引发剂的摩尔比为 1:2，混合均匀。将反应溶液注入聚四氟乙烯制的凹槽中，并充满整个凹槽；

（2）随后紧贴溶液覆上聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）；

（3）在室温下用 365nm 波长的 LED 点光源照射 10min，光照强度为 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ ，紧贴液面侧的 PET 上附上了一层金属铜膜；

（4）将附着有铜膜的 PET 基材在 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 的硝酸银溶液中浸渍处理 300s 最终在 PET 上制备了铜@银金属导电膜。

PET 基材上的铜@银金属导电膜的电阻为 $1.87 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ ，台阶仪测得膜厚为 $2.9 \mu\text{m}$ 。

实施例19

（1）将 0.129 克氯化铜和助剂 0.42 克二乙醇胺溶解于 10mL 乙醇中，

铜离子与胺类助剂的摩尔比为 1:4。混合均匀后，避光条件下加入光引发剂 1173 (2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮) 0.32 克，铜离子与光引发剂的摩尔比为 1:2，混合均匀，对溶液进行充氮处理 20min。将反应溶液在氮气环境下注入聚四氟乙烯制的凹槽中，并充满整个凹槽；

(2) 随后紧贴溶液覆上聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)；

(3) 在室温下用 365nm 波长的 LED 面光源照射 20min，光照强度为 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ ，紧贴液面侧的 PET 上附上了一层金属铜膜；

(4) 将附着有铜膜的 PET 基材在 0.1mol/L 的硝酸银溶液中氮气氛围下浸渍处理 300s 最终在 PET 上制备了铜@银金属导电膜。

PET 基材上的铜@银金属导电膜的电阻为 $1.81 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ ，台阶仪测得膜厚为 $3.8 \mu\text{m}$ 。

权 利 要 求 书

1. 铜@银金属导电膜的制备方法，其特征在于包括如下步骤：

(1) 在避光条件下，将铜盐和光引发剂加入溶剂中溶解，所得均相溶液放入反应容器中；

(2) 将透明基材放于反应容器上，使透明基材与所得均相溶液接触；

(3) 用与光引发剂吸收波长相适应的光源照射透明基材，在透光处发生光还原反应，被还原的金属铜粒子附着在透明基材表面；

(4) 对步骤(3)中得到的附有铜的基材进行银盐溶液浸渍处理，金属铜与银盐原位发生氧化还原反应，最终在透明基材上得到铜@银金属导电膜。

2. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：

所述铜盐为无机盐、有机盐和络合盐中的一种或多种的组合；具体铜盐为氯化铜、硫酸铜、硝酸铜、溴化铜、高氯酸铜、乙酸铜、甲酸铜、硬脂酸铜或亚油酸铜；铜的络合盐通式为 $\text{Cu}(\text{R})_n^{2+}$ ，其中 R 为含氮化合物、羰基化合物、磺酸基化合物或柠檬酸化合物， $n=1-3$ 。

3. 根据权利要求2所述的方法，其特征在于：步骤(1)铜盐不是络合盐时还加入助剂，助剂与铜离子的摩尔比为 1-6；助剂的化学通式为：

$\text{N}(\text{R}_1)_n$ ，其中 R_1 为烷基， n 为 1-3；或者助剂的化学通式为： 或 $\text{R}_4-\text{SO}_3\text{H}$ ，其中 R_2, R_3 和 R_4 为烷基、烷氧基或羟基。

4. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：所述光引发剂是自由基裂解型光引发剂、夺氢型光引发剂或阳离子型光引发剂，光引发剂与铜离子的摩尔比为 1-3。光引发剂为苯偶姻及其衍生物、苯偶酰衍生物、二烷基氧基苯乙酮、 α -羟烷基苯酮、 α -胺烷基苯酮、二苯甲酮/叔胺、蒽醌/叔胺、硫杂蒽酮/叔胺、樟脑醌/叔胺、二苯甲酮/环缩醛、硫杂蒽酮/环缩醛、芳基重氮盐、二芳基碘鎓盐、三芳基硫鎓盐、芳茂铁盐、二氧化钛、氮化石墨烯中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：步骤(3)中，所述光源波长范围为 200-900 nm，光照时间从 1 秒钟到 1 小时，反应温度为 10-40℃。

6. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：需要得到图案化的导电图层，则将带有图案的掩膜置于透明基材与光源之间。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 步骤(4)中, 银盐为无机盐、有机盐和络合盐中的一种或几种的组合; 具体包括: 硝酸银、氟化银、硫酸银、雷酸银、高氯酸银、乙酸银、甲酸银、硬脂酸银、亚油酸银、或络合盐 $[\text{Ag}(\text{R}_5)_n]^+$, $n=1-5$, 其中 R_5 为含氮化合物、羰基化合物、磺酸基化合物和柠檬酸化合物。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 银盐溶液浓度为 0.001-10mol/L, 浸渍处理的时间为 1 秒到 1 小时。

9. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 所述溶剂是水、醇类溶剂、酮类溶剂、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷中的一种或几种。

10. 应用权利要求 1 所述的制备方法所制备的材料在制备导电复合材料、导电油墨或性线路板印制中的应用。

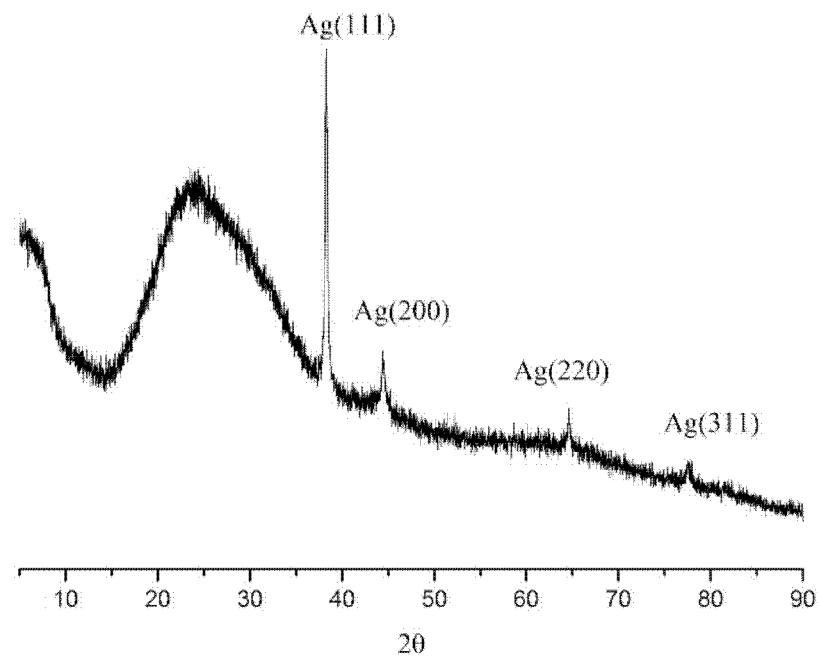


图 1

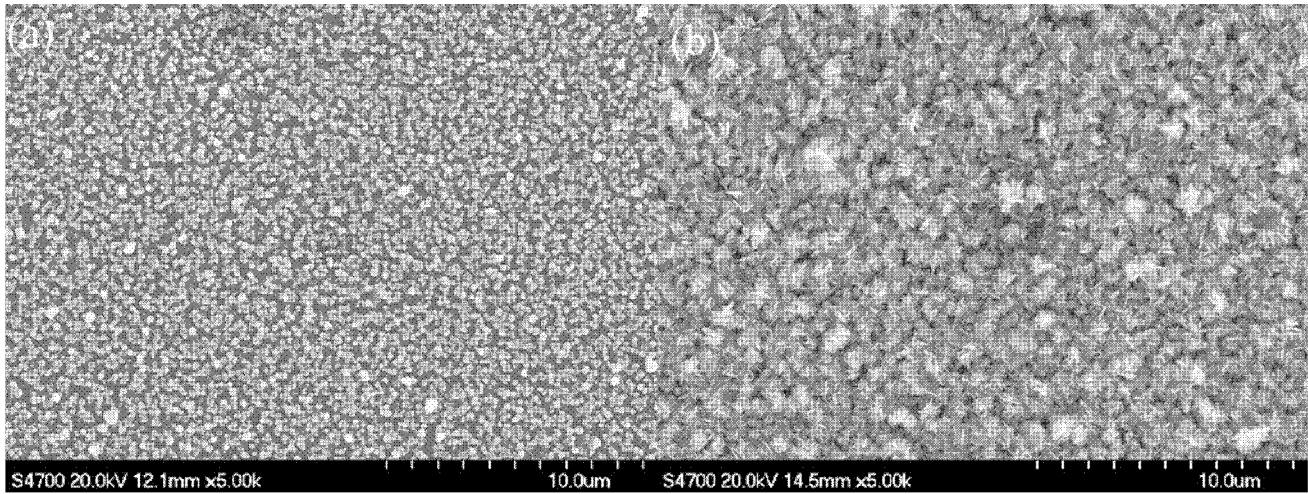


图 2

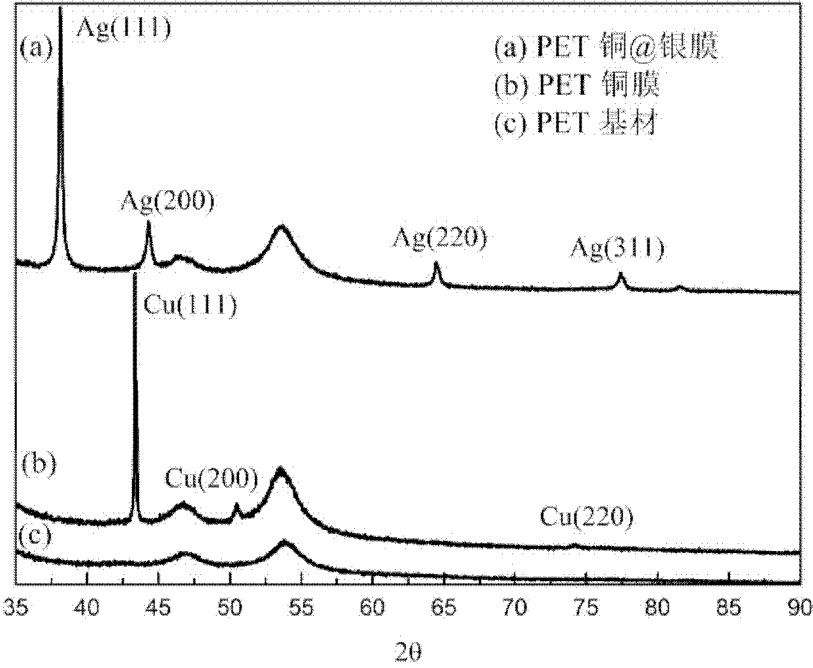


图 3

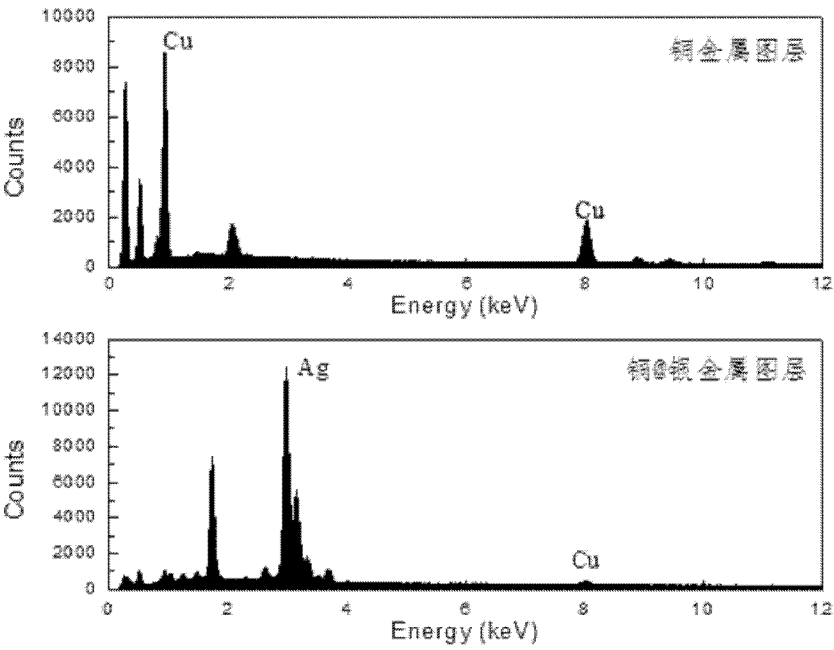


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/079343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05K 3/02 (2006.01) i; C09D 11/52 (2014.01) i; C23C 18/14 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05K; C09D; C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; DWPI: base board, base, board, argentine, light, copper

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102605355 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY), 25 July 2012 (25.07.2012), description, paragraphs [0004]-[0020]	1-10
Y	CN 103464779 A (TIANJIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 25 December 2013 (25.12.2013), description, paragraphs [0003]-[0011]	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 25 November 2015 (25.11.2015)	Date of mailing of the international search report 02 December 2015 (02.12.2015)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer CHAI, Chunying Telephone No.: (86-10) 62419122

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/079343

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102605355 A	25 July 2012	WO 2013123731 A1	29 August 2013
		CN 102605355 B	02 July 2014
CN 103464779 A	25 December 2013	CN 103464779 B	03 June 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/079343

A. 主题的分类

H05K 3/02(2006.01)i; C09D 11/52(2014.01)i; C23C 18/14(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H05K; C09D; C23C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS;DWPI:基板, 银, 光, 铜, base, board, argentine, light, copper

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 102605355 A (北京化工大学) 2012年 7月 25日 (2012 - 07 - 25) 说明书第[0004]-[0020]段	1-10
Y	CN 103464779 A (天津理工大学) 2013年 12月 25日 (2013 - 12 - 25) 说明书第[0003]-[0011]段	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2015年 11月 25日

国际检索报告邮寄日期

2015年 12月 2日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

授权官员

柴春英

电话号码 (86-10)62419122

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2015/079343

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	102605355	A	2012年 7月 25日	WO	2013123731	A1	2013年 8月 29日
				CN	102605355	B	2014年 7月 2日
CN	103464779	A	2013年 12月 25日	CN	103464779	B	2015年 6月 3日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)