



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104540622 B

(45)授权公告日 2016.09.21

(21)申请号 201380041429.9

(72)发明人 井口由纪 冈本和树

(22)申请日 2013.07.31

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104540622 A

代理人 张涛

(43)申请公布日 2015.04.22

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

2012-175467 2012.08.07 JP

B22F 9/30(2006.01)

B22F 1/00(2006.01)

B22F 1/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.02.04

B82Y 30/00(2006.01)

B82Y 40/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/071296 2013.07.31

H01B 5/00(2006.01)

H01B 13/00(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/024901 EN 2014.02.13

审查员 毛秀

(73)专利权人 株式会社大赛璐

地址 日本大阪府

权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

用于生产银纳米粒子的方法、银纳米粒子、
涂覆的银纳米粒子、银涂覆组合物和银导电材料

(57)摘要

本发明提供银纳米粒子生产方法,其对于大规模工业级生产而言在所谓的热分解方法中也是安全的和简单的,在所谓的热分解方法中银-胺络合化合物热分解以形成银纳米粒子。生产银纳米粒子的方法,其包括:在具有3个或者更多碳原子的醇溶剂的存在下混合脂族胺和银化合物以形成包含银化合物和胺的络合化合物;和通过加热热分解所述络合化合物以形成银纳米粒子。

1. 生产银纳米粒子的方法,其包括:

在具有3个或者更多碳原子的醇溶剂的存在下将脂族烃胺和银化合物混合形成包含所述银化合物和所述胺的络合物;和

通过加热使所述络合物热分解形成银纳米粒子。

2. 根据权利要求1的生产银纳米粒子的方法,其中所述银化合物为草酸银。

3. 根据权利要求1或者2的生产银纳米粒子的方法,其中所述脂族烃胺包含脂族烃单胺A,所述脂族烃单胺A包含脂族烃基和一个氨基,所述脂族烃基总共具有6个或者更多碳原子,和

还包含脂族烃单胺B和脂族烃二胺C中的至少一种,其中所述脂族烃单胺B包含脂族烃基和一个氨基,所述脂族烃基总共具有5个或者更少的碳原子;所述脂族烃二胺C包含脂族烃基和两个氨基,所述脂族烃基总共具有8个或者更少的碳原子。

4. 根据权利要求3的生产银纳米粒子的方法,其中所述脂族烃单胺A为具有大于等于6个且小于等于12个碳原子的烷基单胺。

5. 根据权利要求3的生产银纳米粒子的方法,其中所述脂族烃单胺B为具有大于等于2个且小于等于5个碳原子的烷基单胺。

6. 根据权利要求4的生产银纳米粒子的方法,其中所述脂族烃单胺B为具有大于等于2个且小于等于5个碳原子的烷基单胺。

7. 根据权利要求3的生产银纳米粒子的方法,其中所述脂族烃二胺C为亚烷基二胺,其中两个氨基中的一个为伯氨基,和另一个为叔氨基。

8. 根据权利要求4至6中的任一项的生产银纳米粒子的方法,其中所述脂族烃二胺C为亚烷基二胺,其中两个氨基中的一个为伯氨基,和另一个为叔氨基。

9. 根据权利要求1-2或4-7中的任一项的生产银纳米粒子的方法,其中所述醇溶剂选自丁醇和己醇。

10. 根据权利要求3的生产银纳米粒子的方法,其中所述醇溶剂选自丁醇和己醇。

11. 根据权利要求8的生产银纳米粒子的方法,其中所述醇溶剂选自丁醇和己醇。

12. 根据权利要求1-2或4-7中的任一项的生产银纳米粒子的方法,其中所述醇溶剂的用量为每100重量份所述银化合物计120重量份或者更多。

13. 根据权利要求3的生产银纳米粒子的方法,其中所述醇溶剂的用量为每100重量份所述银化合物计120重量份或者更多。

14. 根据权利要求8的生产银纳米粒子的方法,其中所述醇溶剂的用量为每100重量份所述银化合物计120重量份或者更多。

15. 根据权利要求9的生产银纳米粒子的方法,其中所述醇溶剂的用量为每100重量份所述银化合物计120重量份或者更多。

16. 根据权利要求1-2或4-7中的任一项的生产银纳米粒子的方法,其中所述脂族烃胺的总用量为所述银化合物中每1摩尔的银原子计1至50摩尔。

17. 根据权利要求3的生产银纳米粒子的方法,其中所述脂族烃胺的总用量为所述银化合物中每1摩尔的银原子计1至50摩尔。

18. 根据权利要求8的生产银纳米粒子的方法,其中所述脂族烃胺的总用量为所述银化合物中每1摩尔的银原子计1至50摩尔。

19. 根据权利要求9的生产银纳米粒子的方法,其中所述脂族烃胺的总用量为所述银化合物中每1摩尔的银原子计1至50摩尔。

20. 根据权利要求12的生产银纳米粒子的方法,其中所述脂族烃胺的总用量为所述银化合物中每1摩尔的银原子计1至50摩尔。

21. 银纳米粒子,其通过权利要求1至20中的任一项的方法生产。

22. 涂覆的银纳米粒子,银纳米粒子表面涂覆有保护剂,其中所述的银纳米粒子通过根据权利要求1至20中的任一项的方法生产,并且所述保护剂包含所用的脂族胺。

23. 银涂覆组合物,其包含权利要求21的银纳米粒子和有机溶剂。

24. 根据权利要求23的银涂覆组合物,其中银纳米粒子以悬浮状态分散在所述有机溶剂中。

25. 根据权利要求23的银涂覆组合物,其中银纳米粒子以经捏合的状态分散在所述有机溶剂中。

26. 银导电材料,其包含:

基底,和

银导电层,其通过以下方法得到:将权利要求23的银涂覆组合物施用至基底上,和煅烧银涂覆组合物。

27. 根据权利要求26的银导电材料,其中所述银导电层可被图案化。

28. 根据权利要求26的银导电材料,其中所述煅烧在200℃或者更低的温度实施。

29. 根据权利要求28的银导电材料,其中煅烧温度为150℃或者更低。

30. 根据权利要求28的银导电材料,其中煅烧温度为120℃或者更低。

31. 根据权利要求26的银导电材料,其中所述煅烧持续2小时或者更低。

32. 根据权利要求31的银导电材料,其中煅烧时间为1小时或者更低。

33. 根据权利要求31的银导电材料,其中煅烧时间为30分钟或者更低。

34. 根据权利要求31的银导电材料,其中煅烧时间为15分钟或者更低。

35. 根据权利要求26的银导电材料,其中所述煅烧在90℃至120℃和10分钟至15分钟条件下实施。

用于生产银纳米粒子的方法、银纳米粒子、涂覆的银纳米粒子、银涂覆组合物和银导电材料

技术领域

[0001] 本发明涉及生产银纳米粒子的方法和银纳米粒子。本发明也适用于生产含有非银金属的金属纳米粒子的方法和金属纳米粒子。

背景技术

[0002] 银纳米粒子可甚至在低温烧结。通过利用这种性质,在多种电子设备的生产中将含有银纳米粒子的银涂覆组合物用于形成电极或者基底上的导电电路图案。银纳米粒子通常分散在有机溶剂中。银纳米粒子的平均初级颗粒直径为约数纳米至约数十纳米,和它们的表面通常涂覆有有机稳定剂(保护剂)。当基底为塑料膜或者片材时,银纳米粒子需要在低于塑料基底的耐热温度的低温(例如,在200℃或者更低)烧结。

[0003] 具体地,近来已经尝试过不仅在耐热聚酰亚胺基底(其已经作为基底用于柔性印刷电路板)上,而且在由各种塑料制成的基底(其具有比聚酰亚胺低的耐热性,但是可容易地加工和廉价)如PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)和聚丙烯上形成细金属线(例如,银线)。当使用具有低耐热性的塑料基底时,金属纳米粒子(例如,银纳米粒子)需要在较低温度烧结。

[0004] 银纳米粒子的平均初级颗粒直径为约数纳米至约数十纳米,和比微米(μm)尺寸粒子更容易团聚。因此,银化合物的还原反应(草酸银络合化合物的热分解反应)在有机稳定剂(保护剂如脂族胺或者脂族羧酸)的存在下进行,使得所得银纳米粒子的表面涂覆有有机稳定剂。

[0005] 同时,银纳米粒子用于银涂覆组合物(银墨或者银浆)中,其中所述粒子包含在有机溶剂中。为了发展导电性,涂覆银纳米粒子的有机稳定剂需要在将银涂覆组合物施用于基底上之后实施的煅烧以烧结银粒子期间除去。当煅烧温度低时,有机稳定剂不佳地除去。当银粒子未充分烧结时,不能实现低电阻值。即,存在于银纳米粒子表面上的有机稳定剂有利于银纳米粒子的稳定化,但是另一方面,干扰银纳米粒子的烧结(尤其是,通过低温煅烧烧结)。

[0006] 使用各自具有相对长链(例如,8个或者更多碳原子)的脂族胺化合物和/或脂族羧酸化合物作为有机稳定剂使得稳定银纳米粒子变容易,因为容易确保银纳米粒子之间的空隙。另一方面,当煅烧温度低时,长链脂族胺化合物和/或长链脂族羧酸化合物不佳地除去。

[0007] 如上所述,在由低温煅烧导致的银纳米粒子的稳定化和低电阻值的发展之间的关系是一种平衡。

[0008] 例如,JP-A-2008-214695公开了生产银超细粒子的方法,其包括使草酸银和油胺反应形成含有至少银、油胺和草酸根离子的络合化合物;和热分解形成的络合化合物(complex compound)以形成银超细粒子(权利要求1)。此外,JP-A-2008-214695公开在上面的方法中,除了草酸银和油胺之外,使总共具有1至18个碳原子的饱和脂族胺反应(权利要求2和3),使得络合化合物可容易地形成,可减少生产银超细粒子所需要的时间,和由这些胺保护的银超细粒子可以以较高收率形成(段[0011])。此外,同一文献公开当形成络合化

合物(段[0017])时,可添加溶剂如甲醇、乙醇,或者水。

[0009] JP-A-2010-265543公开生产涂覆的银超细粒子的方法,其包括第一步骤和第二步骤,所述第一步骤为混合银化合物,其通过加热而分解,产生金属银、沸点为100℃至250℃的中链至短链烷基胺,和沸点为100℃至250℃的中链至短链烷基二胺以制备含有银化合物、烷基胺和烷基二胺的络合化合物;和所述第二步骤为热分解络合化合物(权利要求3、段[0061]和[0062])。此外,同一文献公开对于使用反应溶剂如甲醇或者水以形成络合化合物没有限制(段[0068])。

[0010] 引文列表

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:JP-A-2008-214695

[0013] 专利文献2:JP-A-2010-265543

发明内容

[0014] 技术问题

[0015] JP-A-2008-214695公开了可添加溶剂如甲醇、乙醇或者水以形成络合化合物。然而,甲醇或者乙醇的使用不能提高热分解络合化合物的反应温度,因此,络合化合物未充分热分解,其对于形成银粒子具有不利影响。水的使用在形成银粒子后完全除去水时导致困难。

[0016] JP-A-2010-265543公开了对于使用反应溶剂如甲醇或者水以形成络合化合物没有限制。然而,甲醇的使用不能提高热分解络合化合物的反应温度,因此,络合化合物未充分热分解,其对于形成银粒子具有不利影响。水的使用在形成银粒子后完全除去水时导致困难。

[0017] 另一方面,当形成银化合物如草酸银和胺的络合化合物在不存在溶剂的情况下进行时,非常难以实施搅拌,因为银化合物为粉末形式。另外,在银化合物和胺之间的反应伴随有热的产生,因此,对于大规模工业级生产而言具有高安全风险。

[0018] 如上所述,关于所谓的热分解方法(其中银化合物如草酸银和胺的络合化合物热分解以形成银纳米粒子),迄今为止未开发出银纳米粒子生产方法,这种方法对于大规模工业级生产而言也是安全的,和能够生产可在低温烧结的银纳米粒子。

[0019] 因此,本发明的一个目的是提供银纳米粒子生产方法,其对于大规模工业级生产而言在所谓的热分解方法中也是安全的和简单的,在所谓的热分解方法中银-胺络合化合物热分解以形成银纳米粒子。本发明的另一目的是提供银纳米粒子生产方法,其对于大规模工业级生产而言也是安全和简单的,和能够在所谓的热分解方法中生产可在低温烧结的银纳米粒子,在所谓的热分解方法中银-胺络合化合物热分解以形成银纳米粒子。

[0020] 问题的解决方案

[0021] 本发明包括以下方面。

[0022] (1)生产银纳米粒子的方法,其包括:

[0023] 在具有3个或者更多碳原子的醇溶剂的存在下混合脂族烃胺和银化合物以形成包含银化合物和胺的络合化合物(complex compound);和

[0024] 通过加热热分解络合化合物以形成银纳米粒子。

[0025] (2)根据上面的(1)的生产银纳米粒子的方法,其中所述银化合物为草酸银。

[0026] (3)根据上面的(1)或者(2)的生产银纳米粒子的方法,其中所述脂族烃胺包含脂族烃单胺(A),所述脂族烃单胺(A)包含脂族烃基和一个氨基,所述脂族烃基总共具有6个或者更多碳原子,和

[0027] 还包含脂族烃单胺(B)和脂族烃二胺(C)中的至少一个,所述脂族烃单胺(B)包含脂族烃基和一个氨基,所述脂族烃基总共具有5个或者更少的碳原子;脂族烃二胺(C)包含脂族烃基和两个氨基,所述脂族烃基总共具有8个或者更少的碳原子。

[0028] (4)根据上面的(3)的生产银纳米粒子的方法,其中所述脂族烃单胺(A)为具有大于等于6个且小于等于12个碳原子的烷基单胺。

[0029] (5)根据上面的(3)或者(4)的生产银纳米粒子的方法,其中所述脂族烃单胺(B)为具有大于等于2个且小于等于5个碳原子的烷基单胺。

[0030] (6)根据上面的(3)至(5)中的任一项的生产银纳米粒子的方法,其中所述脂族烃二胺(C)为亚烷基二胺,其中两个氨基中的一个为伯氨基,和另一个为叔氨基。

[0031] (7)根据上面的(1)至(6)中的任一项的生产银纳米粒子的方法,其中所述醇溶剂选自丁醇和己醇。

[0032] (8)根据上面的(1)至(7)中的任一项的生产银纳米粒子的方法,其中所述醇溶剂的用量为每100重量份银化合物计120重量份或者更多。

[0033] (9)根据上面的(1)至(8)中的任一项的生产银纳米粒子的方法,其中所述脂族烃胺的总用量为银化合物中的每1摩尔银原子计1至50摩尔。

[0034] 草酸银分子含有两个银原子。根据上面的(1)至(8)中的任一项的生产银纳米粒子的方法,其中当银化合物为草酸银时,脂族烃胺的总用量为每1摩尔草酸银2至100摩尔。

[0035] • 根据上面中的任一项的生产银纳米粒子的方法,其中所述脂族烃胺包含脂族烃单胺(A)和脂族烃单胺(B)。

[0036] • 根据上面中的任一项的生产银纳米粒子的方法,其中所述脂族烃胺包含脂族烃单胺(A)和脂族烃二胺(C)。

[0037] • 根据上面中的任一项的生产银纳米粒子的方法,其中所述脂族烃胺包含脂族烃单胺(A)、脂族烃单胺(B),和脂族烃二胺(C)。

[0038] • 根据上面中的任一项的生产银纳米粒子的方法,其中在形成包含银化合物和胺的络合化合物的步骤中,除了脂族胺之外还使用脂族羧酸。

[0039] • 根据上面中的任一项的生产银纳米粒子的方法,其中在形成包含银化合物和胺的络合化合物的步骤中,除了脂族胺之外不使用脂族羧酸。

[0040] (10)银纳米粒子,其通过根据上面的(1)至(9)中的任一项的方法生产。

[0041] • 涂覆的银纳米粒子,其表面涂覆有保护剂,其中所述涂覆的银纳米粒子通过根据上面中的任一项的方法生产,和保护剂包含所用的脂族胺。

[0042] • 银涂覆组合物,其包含通过根据上面中的任一项的方法生产的银纳米粒子和有机溶剂。银涂覆组合物可采取任何形式而无任何限制。例如,银涂覆组合物,其中银纳米粒子以悬浮状态分散在有机溶剂(银墨)中,或者银涂覆组合物,其中银纳米粒子以经捏合的状态分散在有机溶剂(银浆)中。

[0043] • 银导电材料,其包含:

[0044] 基底,和

[0045] 银导电层,其通过以下方法得到:将包含通过根据上面中的任一项的方法生产的银纳米粒子和有机溶剂的银涂覆组合物施用至基底上,和煅烧银涂覆组合物。

[0046] 可将银导电层图案化。

[0047] 煅烧在200℃或者更低的温度实施,例如,150℃或者更低,优选120℃或者更低,持续2小时或者更低,例如,1小时或者更低,优选30分钟或者更低,更优选15分钟或者更低。更具体地,煅烧在约90℃至120℃和约10分钟至15分钟的条件下实施,例如,120℃和15分钟。

[0048] • 生产金属纳米粒子的方法,其包括:

[0049] 在具有3个或者更多碳原子的醇溶剂的存在下混合脂族烃胺和金属化合物以形成包含金属化合物和胺的络合化合物;和

[0050] 通过加热热分解络合化合物以形成金属纳米粒子。

[0051] • 产生金属纳米粒子的方法,其中所述脂族烃胺包含脂族烃单胺(A),所述脂族烃单胺(A)包含脂族烃基和一个氨基,所述脂族烃基总共具有6个或者更多碳原子,和

[0052] 还包含脂族烃单胺(B)和脂族烃二胺(C)中的至少一个,所述脂族烃单胺(B)包含脂族烃基和一个氨基,所述脂族烃基总共具有5个或者更少的碳原子;所述脂族烃二胺(C)包含脂族烃基和两个氨基,所述脂族烃基总共具有8个或者更少的碳原子。

[0053] • 涂覆的金属纳米粒子,其表面涂覆有保护剂,其中所述涂覆的金属纳米粒子通过上面的方法生产,且保护剂包含所用的脂族胺。

[0054] • 金属涂覆组合物,其包含通过上面的方法生产的金属纳米粒子和有机溶剂。金属涂覆组合物可采取任何形式而没有限制。例如,其中金属纳米粒子以悬浮状态分散在有机溶剂中(金属墨)的金属涂覆组合物,或者其中金属纳米粒子以经捏合的状态分散在有机溶剂中(金属浆)的金属涂覆组合物。

[0055] 发明的有利效果

[0056] 在本发明中,当包含银化合物和脂族烃胺的络合化合物形成时,将呈粉末形式的银化合物和脂族烃胺在具有3个或者更多碳原子的醇溶剂的存在下混合,以形成包含银化合物和胺的络合化合物。因此,在形成络合化合物的步骤中,搅拌可充分实施和通过形成络合化合物产生的反应热可释放至反应系统外。这使得提供对于大规模工业级生产而言也是安全的和简单的银纳米粒子生产方法成为可能。

[0057] 在本发明中,当使用总共具有5个或者更少的碳原子的脂族烃单胺(B)和总共具有8个或者更少的碳原子的脂族烃二胺(C)中的至少一个和总共具有6个或者更多碳原子的脂族烃单胺(A)作为充当复合物形成剂和/或保护剂的脂族胺化合物时,形成表面涂覆有这些脂族胺化合物的银纳米粒子。

[0058] 脂族烃单胺(B)和脂族烃二胺(C)各自具有短碳链,因此甚至通过在200℃或者更低,例如,150℃或者更低,优选120℃或者更低的温度的低温煅烧,容易在2小时或者更低,例如,1小时或者更低,优选30分钟或者更低的短时间内,从银粒子表面除去。另外,单胺(B)和/或二胺(C)的存在降低粘附至银粒子表面的脂族烃单胺(A)的量。这使得可甚至通过在如上所述的这种低温的低温煅烧,容易地在如上所述的这种短时间内从银粒子表面除去这些脂族胺化合物,由此允许银粒子充分烧结。

[0059] 如上所述,根据本发明,通过低温和短时煅烧,可提供具有优异稳定性和可发展优

异导电性(低电阻值)的银纳米粒子(甚至当具有以例如1 μ m或者更多的相对大的膜厚形成的银膜时)和生产这种银纳米粒子的方法。另外,根据本发明,还可提供银涂覆组合物,其包含在有机溶剂中的呈稳定分散状态的银纳米粒子。此外,本发明还适用于生产含非银金属的金属纳米粒子的方法和所述金属纳米粒子。根据本发明,可甚至在具有低耐热性的任何塑料基底如PET基底或者聚丙烯基底上形成导电膜或者导电线。

具体实施方式

[0060] 在本发明中,银纳米粒子通过以下方法生产:在具有3个或者更多碳原子的醇溶剂的存在下混合脂族烃胺和银化合物以形成包含银化合物和胺的络合化合物,然后通过加热热分解络合化合物以形成银纳米粒子。因此,根据本发明的生产银纳米粒子的方法主要包括络合化合物形成步骤和络合化合物的热分解步骤。

[0061] 在本说明书中,术语“纳米粒子”意味着初级粒子的粒度(平均初级颗粒直径)小于1,000nm。粒度是指不含(涂覆)在粒子表面上存在的保护剂(稳定剂)的粒子尺寸(即,是指银本身的尺寸)。在本发明中,银纳米粒子的平均初级颗粒直径为例如0.5nm至100nm,优选0.5nm至50nm,更优选0.5nm至25nm,甚至更优选0.5nm至20nm。

[0062] 在本发明中使用的银化合物是通过加热容易分解以产生金属银的银化合物。可使用的这种银化合物的实例包括:羧酸银如甲酸银、乙酸银、草酸银、丙二酸银、苯甲酸银,和邻苯二甲酸银;银卤化物如氟化银、氯化银、溴化银,和碘化银;硫酸银、硝酸银、碳酸银等。鉴于金属银容易通过分解而产生和非银杂质较不可能产生的事实,优选使用草酸银。草酸银是有利的,因为草酸银具有高银含量,且金属银通过热分解直接得到,而无需还原剂,因此,来自于还原剂的杂质较不可能残留。

[0063] 当生产含非银的其它金属的金属纳米粒子时,使用容易通过加热热分解以产生希望的金属的金属化合物替代银化合物。作为这种金属化合物,可使用对应于上述银化合物的金属盐。这种金属化合物的实例包括:金属羧酸盐;金属卤化物;和金属盐化合物如金属硫酸盐、金属硝酸盐,和金属碳酸盐。其中,鉴于金属容易通过分解而产生和非金属杂质较不可能产生的事实,优选使用金属草酸盐。其它金属的实例包括Al、Au、Pt、Pd、Cu、Co、Cr、In,和Ni。

[0064] 此外,为了得到具有银的复合材料,上述银化合物和上述非银的其它金属化合物可组合使用。其它金属的实例包括Al、Au、Pt、Pd、Cu、Co、Cr、In,和Ni。银复合材料包含银和一种或者更多其它金属,其实例包括Au-Ag、Ag-Cu、Au-Ag-Cu、Au-Ag-Pd等。银量占金属总量的至少20wt%,通常至少50wt%,例如,至少80wt%。

[0065] 在本发明中,将脂族烃胺和银化合物在具有3个或者更多碳原子的醇溶剂的存在下混合,以形成包含银化合物和胺的络合化合物[络合化合物形成步骤]。

[0066] 作为醇溶剂,可使用具有3至10个碳原子的醇,优选为具有4至6个碳原子的醇。这种醇的实例包括正丙醇(沸点(bp):97 $^{\circ}$ C)、异丙醇(bp:82 $^{\circ}$ C)、正丁醇(bp:117 $^{\circ}$ C)、异丁醇(bp:107.89 $^{\circ}$ C)、仲丁醇(bp:99.5 $^{\circ}$ C)、叔丁醇(bp:82.45 $^{\circ}$ C)、正戊醇(bp:136 $^{\circ}$ C)、正己醇(bp:156 $^{\circ}$ C)、正辛醇(bp:194 $^{\circ}$ C)、2-辛醇(bp:174 $^{\circ}$ C)等。其中,选自正丁醇、异丁醇、仲丁醇和叔丁醇的丁醇和己醇是优选的,这是因为考虑到以下事实:随后实施的络合化合物的热分解步骤的温度可提高,且在形成银纳米粒子后的后处理容易。特别地,优选正丁醇和正己

醇。

[0067] 为了充分搅拌银化合物-醇浆液,相对于100重量份银化合物,醇溶剂的用量为例如,120重量份或者更多,优选130重量份或者更多,更优选150重量份或者更多。基于醇的溶剂的量的上限无特别限制,相对于100重量份银化合物,例如为1,000重量份或者更低,优选800重量份或者更低,更优选500重量份或者更低。

[0068] 在本发明中,在具有3个或者更多碳原子的醇溶剂的存在下脂族烃胺和银化合物的混合可按数种方式实施。

[0069] 例如,混合可通过以下方法实施:首先混合固体银化合物和醇溶剂以得到银化合物-醇浆液[浆液形成步骤],然后将脂族烃胺添加至得到的银化合物-醇浆液。浆液表示混合物,其中固体银化合物分散在醇溶剂中。浆液可通过以下方法得到:将醇溶剂添加至反应容器中所含的固体银化合物。

[0070] 可选择地,可将银化合物-醇浆液添加至反应容器中所含的脂族烃胺和醇溶剂。

[0071] 在本发明中,作为充当复合物形成剂和/或保护剂的脂族烃胺,例如,使用这样的脂族烃胺:其含有具有总共具有6个或者更多碳原子的烃基的脂族烃单胺(A),和还含有脂族烃单胺(B)和脂族烃二胺(C)中的至少一个,所述脂族烃单胺(B)包含脂族烃基和一个氨基,所述脂族烃基总共具有5个或者更少的碳原子;所述脂族烃二胺(C)包含脂族烃基和两个氨基,所述脂族烃基总共具有8个或者更少的碳原子。这些各自的组分通常以液体胺混合物的形式使用,但是胺与银化合物(或其醇浆液)的混合不总是需要使用胺混合物实施。这些胺可一个接一个地添加至银化合物(或其醇浆液)。

[0072] 尽管已经确立,但是在本说明书中的“脂族烃单胺”是指包含1-3个单价脂族烃基和一个氨基的化合物。“烃基”是指仅包含碳和氢的基团。然而,如果需要,脂族烃单胺(A)和脂族烃单胺(B)中的每个可在烃基上具有取代基,所述取代基包含杂原子(非碳和氢的原子)如氧原子或者氮原子。这种氮原子不构成氨基。

[0073] 此外,“脂族烃二胺”是指这样的化合物:其包含二价脂族烃基(亚烷基)、其间插有所述脂族烃基的两个氨基,和如果需要的话,取代一个或者多个氨基上的一个或者多个氢原子的一个或者多个脂族烃基(烷基)。然而,如果需要的话,脂族烃二胺(C)可在烃基上具有取代基,所述取代基含有杂原子(非碳和氢的原子)如氧原子或者氮原子。这种氮原子不构成氨基。

[0074] 由于它的烃链,总共具有6个或者更多碳原子的脂族烃单胺(A)作为所得银粒子的表面上的保护剂(稳定剂)具有高性能。

[0075] 脂族烃单胺(A)包括伯胺、仲胺,和叔胺。伯胺的实例包括饱和脂族烃单胺(即,烷基单胺)如己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十一烷基胺、十二烷基胺、十三烷基胺、十四烷基胺、十五烷基胺、十六烷基胺、十七烷基胺,和十八烷基胺。不同于上述直链脂族单胺的饱和脂族烃单胺的实例包括支链脂族烃胺如异己胺、2-乙基己胺,和叔-辛胺。饱和脂族烃单胺的另一实例包括环己胺。伯胺的其它实例包括不饱和脂族烃单胺(即,烯基单胺)如油胺。

[0076] 仲胺的实例包括二烷基单胺如N,N-二丙基胺、N,N-二丁基胺、N,N-二戊基胺、N,N-二己胺、N,N-二庚基胺、N,N-二辛胺、N,N-二壬胺、N,N-二癸胺、N,N-双十一烷基胺、N,N-双十二烷基胺、N-甲基-N-丙基胺、N-乙基-N-丙基胺,和N-丙基-N-丁基胺。叔胺的实例包括三丁基胺、三己胺等。

[0077] 其中,优选具有6个或者更多碳原子的饱和脂族烃单胺。当碳原子数目为6个或者更多时,在银粒子之间的空隙可通过以下方法保护:将氨基吸附至银粒子表面,由此改善防止银粒子团聚的效果。碳原子数目的上限不特别限制,但是考虑到容易得到、在煅烧期间容易除去等,具有至多18个碳原子的饱和脂族单胺通常为优选的。具体地,优选使用具有6至12个碳原子的烷基单胺如己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十一烷基胺和十二烷基胺。上述脂族烃单胺(A)可单独使用或者它们中的两个或者更多组合使用。

[0078] 总共具有5个或者更少的碳原子的脂族烃单胺(B)具有比总共具有6个或者更多碳原子的脂族单胺(A)短的碳链,因此,脂族烃单胺(B)本身作为保护剂(稳定剂)的功能被认为低。然而,由于比脂族单胺(A)高的极性,脂族烃单胺(B)具有高的与银化合物中的银配位的能力,因此,被认为具有促进复合物形成的效果。另外,脂族烃单胺(B)具有短碳链,因此,可在30分钟或者更低,或者20分钟或者更低的短时间内从银粒子表面除去,甚至通过在例如120℃或者更低,或者约100℃或者更低的温度(其对于所得银纳米粒子的低温煅烧是有效的)的低温煅烧也可实现。

[0079] 脂族烃单胺(B)的实例包括具有2至5个碳原子的饱和脂族烃单胺(即,烷基单胺)如乙基胺、正丙基胺、异丙基胺、正丁基胺、异丁基基胺、仲-丁基胺、叔-丁基胺、戊基胺、异戊基胺,和叔-戊基胺。脂族烃单胺(B)的其它实例包括二烷基单胺如N,N-二甲基胺和N,N-二乙基胺。

[0080] 其中,优选正丁基胺、异丁基基胺、仲-丁基胺、叔-丁基胺、戊基胺、异戊基胺、叔-戊基胺等,特别优选上述丁基胺。上述脂族烃单胺(B)可单独使用或者它们中的两个或者更多组合使用。

[0081] 总共具有8个或者更少的碳原子的脂族烃二胺(C)具有高的与银化合物中的银配位的能力,因此,具有促进复合物形成的效果。通常,脂族烃二胺具有比脂族烃单胺高的极性,因此,具有高的与银化合物中的银配位的能力。此外,脂族烃二胺(C)具有在络合化合物的热分解步骤中促进更低温度和较短时间热分解的效果,因此,银纳米粒子的生产可更有效率地进行。此外,在银粒子上的含有脂族二胺(C)的保护膜具有高极性,其改善银粒子在包含高极性溶剂的分散介质中的分散稳定性。而且,脂族二胺(C)具有短碳链,因此,可甚至通过在例如120℃或者更低,或者约100℃或者更低的温度的低温煅烧,在30分钟或者更低,或者20分钟或者更低的短时间内从银粒子表面除去,其对于所得银纳米粒子的低温和短时煅烧有效。

[0082] 脂族烃二胺(C)无特别限制,其实例包括亚乙基二胺、N,N-二甲基亚乙基二胺、N,N'-二甲基亚乙基二胺、N,N-二乙基亚乙基二胺、N,N'-二乙基亚乙基二胺、1,3-丙二胺、2,2-二甲基-1,3-丙二胺、N,N-二甲基-1,3-丙二胺、N,N'-二甲基-1,3-丙二胺、N,N-二乙基-1,3-丙二胺、N,N'-二乙基-1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、N,N-二甲基-1,4-丁二胺、N,N'-二甲基-1,4-丁二胺、N,N-二乙基-1,4-丁二胺、N,N'-二乙基-1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,5-二氨基-2-甲基戊烷、1,6-己二胺、N,N-二甲基-1,6-己二胺、N,N'-二甲基-1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺等。它们均为总共具有8个或者更少的碳原子的亚烷基二胺,其中两个氨基中的至少一个为伯氨基或者仲氨基,和具有高的与银化合物中的银配位的能力,因此,具有促进复合物形成的效果。

[0083] 其中,优选N,N-二甲基亚乙基二胺、N,N-二乙基亚乙基二胺、N,N-二甲基-1,3-丙

二胺、N,N-二乙基-1,3-丙二胺、N,N-二甲基-1,4-丁二胺、N,N-二乙基-1,4-丁二胺、N,N-二甲基-1,6-己二胺等,其为总共具有8个或者更少的碳原子的亚烷基二胺,其中两个氨基中的一个为伯氨基($-\text{NH}_2$)和另一个为叔氨基($-\text{NR}^1\text{R}^2$)。这种优选的亚烷基二胺通过以下的结构式表示:

[0084] $\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$

[0085] 其中R表示二价亚烷基, R^1 和 R^2 可相同或者彼此不同,和各自表示烷基,和R、 R^1 和 R^2 的碳原子的总数为8或者更低。亚烷基通常不含杂原子(非碳和氢的原子)如氧原子或者氮原子,但是如果需要的话,可具有含有这种杂原子的取代基。此外,烷基通常不含杂原子如氧原子或者氮原子,但是如果需要的话,可具有含有这种杂原子的取代基。

[0086] 当两个氨基中的一个为伯氨基时,与银化合物中的银配位的能力是高的,其对于复合物形成是有利的,和当另一个为叔氨基时,防止所得复合物具有复杂的网络结构,因为叔氨基具有差的与银原子配位的能力。如果复合物具有复杂的网络结构,则存在复合物的热分解步骤需要高温的情况。在这些二胺中,鉴于可在短时间内甚至通过低温煅烧从银粒子表面除去的事实,优选总共具有6个或者更低碳原子的那些,和更优选总共具有5个或者更少的碳原子的那些。上述脂族烃二胺(C)可单独使用或者它们中的两个或者更多组合使用。

[0087] 在本发明中使用的总共具有5个或者更少的碳原子的脂族烃单胺(B)和总共具有8个或者更少的碳原子的脂族烃二胺(C)中的一个或者两个和总共具有6个或者更多碳原子的脂族烃单胺(A)之间的比率无特别限制。例如,

[0088] 脂族单胺(A)的量可为5mol%至65mol%;和

[0089] 脂族单胺(B)和脂族二胺(C)的总量可为35mol%至95mol%,

[0090] 基于胺的总量[(A)+(B)+(C)]。通过将脂族单胺(A)含量设定为5mol%至65mol%,组分(A)的碳链可容易地履行它的保护和稳定所得银粒子的表面的功能。如果组分(A)的含量小于5mol%,则存在保护和稳定功能发展不佳的情况。另一方面,如果组分(A)的含量超过65mol%,则保护和稳定功能足够,但是组分(A)通过低温煅烧除去不佳。

[0091] 当使用脂族单胺(A)并进一步使用脂族单胺(B)和脂族二胺(C)时,它们之间的使用比率不特别限制。例如,

[0092] 脂族单胺(A)的量可为5mol%至65mol%;

[0093] 脂族单胺(B)的量可为5mol%至70mol%;和

[0094] 脂族二胺(C)的量可为5mol%至50mol%,基于胺的总量[(A)+(B)+(C)]。

[0095] 在这种情况下,组分(A)含量的下限优选为10mol%或者更多,更优选20mol%或者更多。组分(A)含量的上限优选为65mol%或者更低,更优选60mol%或者更低。

[0096] 通过将脂族单胺(B)含量设定为5mol%至70mol%,促进复合物形成的效果容易地得到,脂族单胺(B)本身可有利于低温和短时煅烧,和促进在煅烧期间从银粒子表面除去脂族二胺(C)的效果容易地得到。如果组分(B)含量小于5mol%,则存在以下情况:促进复合物形成的效果不佳,或者组分(C)在煅烧期间从银粒子表面除去不佳。另一方面,如果组分(B)含量超过70mol%,则促进复合物形成的效果得到,但是脂族单胺(A)含量相对地降低,使得所得银粒子表面不佳地保护和稳定。组分(B)含量的下限优选为10mol%或者更多,更优选15mol%或者更多。组分(B)含量的上限优选为65mol%或者更低,更优选60mol%或者更低。

[0097] 通过将脂族二胺(C)含量设定为5mol%至50mol%，促进复合物形成的效果和促进复合物热分解的效果容易地得到，并且，银粒子在含有高极性溶剂的分散介质中的分散稳定性改善，因为在银粒子上的含有脂族二胺(C)的保护膜具有高极性。如果组分(C)含量小于5mol%，则存在以下情况：促进复合物形成的效果和促进复合物热分解的效果不佳。另一方面，如果组分(C)含量超过50mol%，则得到促进复合物形成的效果和促进复合物热分解的效果，但是脂族单胺(A)含量相对地降低，使得所得银粒子表面不佳地保护和稳定。组分(C)含量的下限优选为5mol%或者更多，更优选10mol%或者更多。组分(C)含量上限优选为45mol%或者更低，更优选40mol%或者更低。

[0098] 当使用脂族单胺(A)和脂族单胺(B)(不使用脂族二胺(C))时，它们之间的用量比率无特别限制。例如，考虑到这些组分的上述功能，

[0099] 脂族单胺(A)的量可为5mol%至65mol%；和

[0100] 脂族单胺(B)的量可为35mol%至95mol%，

[0101] 基于胺的总量[(A)+(B)]。

[0102] 当使用脂族单胺(A)和脂族二胺(C)(不使用脂族单胺(B))时，它们之间的用量比率无特别限制。例如，考虑到这些组分的上述功能，

[0103] 脂族单胺(A)的量可为5mol%至65mol%；和

[0104] 脂族二胺(C)的量可为35mol%至95mol%，

[0105] 基于胺的总量[(A)+(C)]。

[0106] 在使用的脂族单胺(A)和脂族单胺(B)和/或脂族二胺(C)之间的上面的比率为实施例并且可以多种方式改变。

[0107] 在本发明中，取决于它们的含量，各自具有高的与银化合物中的银配位的能力的脂族单胺(B)和/或脂族二胺(C)的使用使得降低粘附至银粒子表面的总共具有6个或者更多碳原子的脂族单胺(A)的量成为可能。因此，这些脂族胺化合物甚至通过上述低温和短时煅烧容易从银粒子表面除去，使得银粒子充分烧结。

[0108] 在本发明中，脂族胺[例如，(A)和(B)和/或(C)]总量不特别限制，但是可为每1摩尔作为起始原料的银化合物中的银原子约1至50摩尔。如果每1摩尔银原子胺组分[(A)和(B)和/或(C)]总量小于1摩尔，则存在以下可能性：在络合化合物形成步骤中部分的银化合物残留而没有转化成络合化合物，使得在随后的热分解步骤中，银粒子具有差的均一性和增大或者银化合物残留而没有热分解。另一方面，可以认为，甚至当每1摩尔银原子胺组分[(A)和(B)和/或(C)]总量超过约50摩尔时，存在很少的优点。通过将胺组分总量设定为约1至50摩尔，络合化合物的络合化合物形成步骤和热分解步骤可成功实施。每1摩尔银化合物中的银原子，胺组分总量下限优选为2mol或者更多，更优选6mol或者更多。应注意的是，草酸银分子含有两个银原子。

[0109] 在本发明中，脂族羧酸(D)可进一步用作稳定剂以进一步改善银纳米粒子在分散介质中的分散性。脂族羧酸(D)可与上述胺一起使用，和可通过添加至液体胺混合物使用。脂族羧酸(D)的使用可改善银纳米粒子稳定性，尤其是呈涂覆材料状态的银纳米粒子稳定性，其中银纳米粒子分散在有机溶剂中。

[0110] 作为脂族羧酸(D)，使用饱和或者不饱和脂族羧酸。脂族羧酸的实例包括具有4个或者更多碳原子的饱和脂族单羧酸如丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、

十二烷酸、十三烷酸、十四烷酸、十五烷酸、十六烷酸、十七烷酸、十八烷酸、十九烷酸、二十烷酸,和二十碳烯酸;和具有8个或者更多碳原子的不饱和脂族单羧酸如油酸、反油酸、亚油酸,和棕榈油酸。

[0111] 其中,优选具有8至18个碳原子的饱和或者不饱和脂族单羧酸。当碳原子数目为8个或者更多时,在银粒子之间的空隙可通过以下方法保护:将羧基吸附至银粒子表面,由此改善防止银粒子团聚的效果。考虑到容易得到、容易在煅烧期间除去等,具有至多18个碳原子的饱和或者不饱和脂族单羧酸化合物通常为优选的。特别地,优选使用辛酸、油酸等。上述脂族羧酸(D)可单独使用或者它们中的两个或者更多组合使用。

[0112] 当使用脂族羧酸(D)时,所用的脂族羧酸(D)的量可为每1摩尔作为起始材料的银化合物中的银原子例如约0.05至10摩尔,优选0.1至5摩尔,更优选0.5至2摩尔。如果组分(D)的量为每1摩尔银原子小于0.05摩尔,则通过添加组分(D)得到的改善分散稳定性的效果不佳。另一方面,如果组分(D)的量达到10摩尔,则改善分散稳定性的效果饱和并且组分(D)通过低温煅烧不佳地除去。应注意的是,脂族羧酸(D)不一定需要使用。

[0113] 在本发明中,通常制备含有脂族单胺(A)并进一步含有脂族单胺(B)和脂族二胺(C)中的一个或者两个的胺混合物液体[胺混合物液体的制备步骤]。

[0114] 胺混合物液体可通过以下方法制备:在室温以给定的比率搅拌胺组分(A)、胺组分(B)和/或胺组分(C),和如果使用的话,羧酸组分(D)。

[0115] 将含有相应的胺组分的脂族烃胺混合物液体添加至银化合物(或其醇浆液)以形成含有银化合物和胺的络合化合物[络合化合物形成步骤]。可将胺组分一个接一个地添加至银化合物(或其醇浆液),而不使用其混合物液体。

[0116] 当生产含有非银其它金属的金属纳米粒子时,使用含有希望的金属的金属化合物(或其醇浆液)替代银化合物(或其醇浆液)。

[0117] 将银化合物(或其醇浆液)或者金属化合物(或其醇浆液)和给定量的胺混合物液体混合。此时,混合可通过在室温搅拌它们实施,或者可通过以下方法实施:搅拌它们,同时将它们的混合物适当冷却至室温或者更低温度,因为胺与银化合物(或者金属化合物)的配位反应伴有热的产生。银化合物和胺混合物液体的混合在醇的存在下实施,因此,搅拌和冷却可成功地实施。醇和过量的胺用作反应介质。

[0118] 在热分解银-胺复合物的常规方法中,首先将液体脂族胺组分置于反应容器中,然后向其添加粉末银化合物(草酸银)。液体脂族胺组分为易燃的,因此,将粉末银化合物添加至液体脂族胺化合物是危险的。即,存在添加粉末银化合物产生的静电所引起的燃烧危险。此外,还存在通过添加粉末银化合物所引起的局部复合物形成反应导致的失控的放热反应的危险。根据本发明,可避免这种危险。

[0119] 当形成络合化合物时,形成的络合化合物通常呈现出与其组分相对应的颜色,因此,络合化合物形成反应的终点可通过以下方法测定:通过适当的光谱方法等检测反应混合物的颜色变化的终止。由草酸银形成的络合化合物通常为无色的(我们的眼睛看起来为白色),但是甚至在这种情况下,可基于反应混合物形式的变化如粘度变化测定络合化合物的形成状态。以此方式,在主要含有醇和胺的介质中获得银-胺复合物(或者金属-胺复合物)。

[0120] 然后,将得到的络合化合物通过加热热分解,以形成银纳米粒子[络合化合物的热

分解步骤]。当使用含有非银的其它金属的金属化合物时,形成希望的金属纳米粒子。银纳米粒子(金属纳米粒子)形成,而未使用还原剂。然而,如果需要的话,可在不损害本发明效果的情况下使用适当的还原剂。

[0121] 在这种金属-胺复合物分解方法中,胺通常在通过由金属化合物的分解产生的原子金属的团聚来控制微粒子的形成模式中,和在形成的金属微粒子的表面上形成膜以防止微粒再次团聚中发挥作用。即,可以认为,当将金属化合物和胺的络合化合物加热时,金属化合物热分解以产生原子金属,同时维持胺与金属原子的配位键,然后,与胺配位的金属原子团聚以形成涂覆有胺保护膜的金纳米粒子。

[0122] 此时,热分解优选通过以下方法实施:在主要含有醇和胺的反应介质中搅拌络合化合物。热分解可在形成涂覆的银纳米粒子(或者涂覆的金属纳米粒子)的温度范围内实施,但是从防止胺从银粒子表面(或者从金属粒子表面)消除的观点来看,热分解优选在这种温度范围内的尽可能低的温度实施。在络合化合物来自草酸银的情况中,热分解温度可为例如约80℃至120℃,优选约95℃至115℃,更尤其约100℃至110℃。在络合化合物来自草酸银的情况中,在约100℃加热允许发生银离子的分解和还原,使得可得到涂覆的银纳米粒子。此外,草酸银本身的热分解通常在约200℃发生。草酸银-胺络合化合物的热分解温度比草酸银本身的热分解温度低约100℃的原因不清楚,但是据估计,由纯草酸银形成的配位聚合物结构被草酸银与胺形成络合化合物破坏。

[0123] 此外,络合化合物的热分解优选在惰性气体气氛如氩气中实施,但是可在大气中实施。

[0124] 当络合化合物热分解时,得到呈现亮蓝色的悬浮液。然后,将醇溶剂、过量的胺等通过例如银纳米粒子(或者金属纳米粒子)的沉降和离心和用适当溶剂(水或者有机溶剂)洗涤从悬浮液除去,得到希望的稳定涂覆的银纳米粒子(或者涂覆的金属纳米粒子)[银纳米粒子后处理步骤]。在洗涤后,将涂覆的银纳米粒子干燥,得到希望的稳定涂覆的银纳米粒子(或者涂覆的金属纳米粒子)的粉末。

[0125] 离心和洗涤使用水或者有机溶剂实施。可使用的有机溶剂的实例包括脂族烃溶剂如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一碳烷、十二碳烷、十三碳烷,和十四碳烷;脂环族烃溶剂如甲基环己烷和环己烷;芳族烃溶剂如甲苯、二甲苯,和三甲苯;醇溶剂如甲醇、乙醇、丙醇,和丁醇;乙腈;和它们的混合溶剂。

[0126] 根据本发明的形成银纳米粒子的步骤不需要使用还原剂。因此,不形成来源于还原剂的副产物,涂覆的银纳米粒子容易地从反应体系分离,和得到高纯度涂覆的银纳米粒子。然而,如果需要的话,可在不损害本发明效果的情况下使用适当还原剂。

[0127] 以此方式,形成表面涂覆有所用的保护剂的银纳米粒子。保护剂包含例如脂族单胺(A),并进一步包含脂族单胺(B)和脂族二胺(C)中的一种或者两种,还包含羧酸(D)(如果使用羧酸(D)的话)。在保护剂中所含的它们之间的比率与在胺混合物液体中所用的它们之间的比率相同。这同样适用于金属纳米粒子。

[0128] 银涂覆组合物可使用得到的银纳米粒子制备。银涂覆组合物可采取任何形式而没有任何限制。例如,被称为“银墨”的银涂覆组合物可通过以下方法制备:将银纳米粒子以悬浮状态分散在适当有机溶剂(分散介质)中。可选择地,被称为“银浆”的银涂覆组合物可通过以下方法制备:将银纳米粒子以经捏合的状态分散在有机溶剂中。用于得到银涂覆组合

物的有机溶剂的实例包括：脂族烃溶剂如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一碳烷、十二碳烷、十三碳烷，和十四碳烷；脂环族烃溶剂如环己烷和甲基环己烷；芳族烃溶剂如甲苯、二甲苯和三甲苯；和醇溶剂如甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇，和正癸醇。用于得到作为银涂覆组合物的银浆的有机溶剂的实例包括基于萘烯的溶剂如萘品醇和二氢萘品醇。所用的有机溶剂的种类和量可取决于银涂覆组合物(银墨、银浆)的希望的浓度或者粘度而适当地确定。这同样适用于金属纳米粒子。

[0129] 在本发明中得到的银纳米粒子粉末和银涂覆组合物具有优异的稳定性。例如，银纳米粒子粉末在室温贮存期间稳定1个月或者更多时间。银涂覆组合物在例如50wt%的银浓度在室温稳定1个月或者更多时间，而不会发生团聚和熔融。

[0130] 将制备的银涂覆组合物施用至基底上，然后煅烧。

[0131] 所述施用可通过已知方法实施，例如旋涂、喷墨印刷、丝网印刷、分配器印刷、凸版印刷(苯胺印刷)、染料升华印刷、胶版印刷、激光打印机印刷(调色剂印刷)、凹版印刷(照相凹版印刷)、接触印刷，或者微接触印刷。通过使用这种印刷技术，得到图案化的银涂覆组合物层，并通过煅烧得到图案化的银导电层。

[0132] 煅烧可在200℃或者更低温度实施，例如，室温(25℃)或者更高且150℃或者更低，优选室温(25℃)或者更高且120℃或者更低。然而，为了通过短时煅烧完成银的烧结，煅烧可在60℃或者更高且200℃或者更低的温度实施，例如，80℃或者更高且150℃或者更低，优选90℃或者更高且120℃或者更低。煅烧时间可取决于施用的银墨量、煅烧温度等适当地确定，并可例如，数小时(例如，3小时，或者2小时)或者更低，优选1小时或者更低，更优选30分钟或者更低，甚至更优选10分钟至20分钟，更尤其为10分钟至15分钟。

[0133] 银纳米粒子具有如上所述的这种构造，因此，甚至通过这种低温和短时煅烧而充分烧结。结果，发展优异导电性(低电阻值)。具有低电阻值(例如， $15\mu\Omega\text{ cm}$ 或者更低，范围为7至 $15\mu\Omega\text{ cm}$)的银导电层形成。本体银的电阻值为 $1.6\mu\Omega\text{ cm}$ 。

[0134] 由于煅烧可在低温实施，所以不仅玻璃基底或者耐热塑料基底如基于聚酰亚胺的膜可适合地用作基底，而且具有低耐热性的通用塑料基底可适合地用作基底，如基于聚酯的膜，例如，聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜和聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)膜，或者基于聚烯烃的膜，例如，聚丙烯膜。此外，短时煅烧降低这种具有低耐热性的通用塑料基底上的载荷，并改善生产效率。

[0135] 可根据本发明的银导电材料施用至电磁波控制材料、电路板、天线、放热板、液晶显示器、有机EL显示器、场致发射显示器(FED)、IC卡、IC标签、太阳能电池、LED设备、有机晶体管、电容器(condensers)(电容器(capacitor))、电子纸、柔性电池、柔性传感器、薄膜开关、触摸面板、EMI护罩等。

[0136] 银导电层的厚度可取决于预期用途而适当确定。具体地，根据本发明的银纳米粒子的使用使得银导电层可具有高导电性，甚至当形成具有相对大的膜厚的银导电层时。银导电层的厚度可选自以下范围：例如，5nm至 $10\mu\text{m}$ ，优选100nm至 $5\mu\text{m}$ ，更优选300nm至 $2\mu\text{m}$ 。

[0137] 上面主要参照银纳米粒子描述了本发明，但是本发明也适用于生产含有非银金属的金属纳米粒子的方法和所述金属纳米粒子。

[0138] 实施例

[0139] 下面，将参照实施例更详细地描述本发明，但是本发明不限于这些实施例。

[0140] [煅烧的银膜的比电阻值]

[0141] 得到的煅烧的银膜的比电阻值通过四端子法(Loresta GP MCP-T610)测量。这种设备的测量极限为 $10^7 \Omega \text{ cm}$ 。

[0142] 在实施例和对比例中使用的试剂如下：

[0143] 正丁基胺(MW:73.14):由Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造的试剂；

[0144] 正-己胺(MW:101.19):由Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造的试剂；

[0145] 正-辛胺(MW:129.25):由Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造的试剂；

[0146] 十二烷基胺(MW:185.35):由Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造的试剂；

[0147] N,N-二甲基-1,3-丙二胺(MW:102.18):由Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造的试剂；

[0148] 甲醇:由Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造的特级试剂；

[0149] 1-丁醇:由Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造的特级试剂；

[0150] 叔-丁醇:由Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造的试剂；

[0151] 1-己醇:由Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造的试剂；

[0152] 萘烷:由Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造的试剂；

[0153] 癸烷:由Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造的试剂；和

[0154] 草酸银(MW:303.78):由硝酸银(由Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造)和草酸二水合物(由Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造)合成。

[0155] [实施例1]

[0156] (银纳米粒子的制备)

[0157] 在100-mL烧瓶中,放置3.0g(9.9mmol)草酸银,然后,添加4.5g 1-丁醇,并在室温搅拌所得混合物,以制备草酸银在1-丁醇中的浆液。

[0158] 在30℃,将8.67g(118.5mmol)正丁基胺、6.00g(59.3mmol)正-己胺、5.74g(44.4mmol)正-辛胺、2.75g(14.8mmol)十二烷基胺,和6.05g(59.3mmol)N,N-二甲基-1,3-丙二胺的胺混合物液体滴加至草酸银在1-丁醇中的浆液中。在完成滴加后,将所得混合物在30℃搅拌2小时,以进行草酸银与胺的复合物形成反应,由此形成白色物质(草酸银-胺复合物)。

[0159] 在形成草酸银-胺复合物后,将反应混合物在搅拌下加热,结果,在100℃达到回流状态,反应混合物的温度不再升高。草酸银-胺复合物在这种100℃的回流温度热分解,得到悬浮液,其中深蓝色银纳米粒子悬浮在胺混合物液体中。

[0160] 在复合物形成反应步骤和热分解步骤中,搅拌可非常成功地实施。

[0161] 然后,冷却得到的悬浮液,并在搅拌下向其添加30g甲醇,然后将银纳米粒子通过离心沉降以除去上清液。然后,再次将9g甲醇在搅拌下添加至银纳米粒子,然后将银纳米粒子通过离心沉降以除去上清液。以此方式,得到湿银纳米粒子。

[0162] (纳米银涂覆材料的制备和煅烧)

[0163] 然后,将1-己醇/萘烷(重量比率=1/1)的混合溶剂在搅拌下添加至湿银纳米粒子,使得银浓度为40wt%以制备银纳米粒子分散体液体。将这种银纳米粒子分散体液体通过旋涂施用至不含碱的玻璃板上,以形成涂覆膜,其膜厚度在煅烧后为约0.5 μm 至1.0 μm 。

[0164] 在形成后,立刻将涂覆膜在风扇干燥箱中在120℃的条件煅烧15分钟,形成厚度为

约 $0.8\mu\text{m}$ 的煅烧的银膜。得到的煅烧的银膜的比电阻值通过四端子法测量并且测量值为 $7.0\mu\Omega\text{cm}$ 。

[0165] (关于草酸银-胺复合物)

[0166] 在制备银纳米粒子的方法中得到的白色物质通过DSC(差示扫描热量计)分析,结果,它的热分解导致的平均放热起始温度为 102.5°C 。另一方面,作为起始材料的草酸银也通过DSC类似地分析,结果,它的热分解导致的平均放热起始温度为 218°C 。即,在制备银纳米粒子的方法中得到的白色物质具有比作为起始材料的草酸银低的热分解温度。结果表明,在制备银纳米粒子的方法中得到的白色物质是通过草酸银和烷基胺之间的键合得到的物质,白色物质估计是草酸银-胺复合物,其中烷基胺的氨基与草酸银中的银原子配位。

[0167] DSC分析在以下条件下实施:

[0168] 设备:DSC 6220-ASD2(由SII Nanotechnology Inc.制造);

[0169] 样品容器: $15\text{-}\mu\text{L}$ 镀金密封室(由SII Nanotechnology Inc.制造);

[0170] 升温速率: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (室温至 600°C);

[0171] 室内的氛围气体:以大气压填充的空气;和

[0172] 室外的氛围气体:氮气流($50\text{mL}/\text{min}$)。

[0173] 另外,测量在制备银纳米粒子的方法中得到的白色物质的IR光谱,结果,观察到来源于烷基胺的烷基的吸收(在约 $2,900\text{cm}^{-1}$ 和 $1,000\text{cm}^{-1}$)。结果还表明,在制备银纳米粒子的方法中得到的粘性白色物质是通过草酸银和烷基胺之间的键合得到的物质,白色物质估计是草酸银-胺复合物,其中氨基与草酸银中的银原子配位。

[0174] [实施例2]

[0175] 在银纳米粒子的制备中,草酸银在1-己醇中的浆液以与实施例1中的方式相同的方式制备,不同的是 4.5g 1-己醇替代1-丁醇用于 3.0g (9.9mmol)草酸银。然后,以与实施例1中相同的方式,将胺混合物液体滴加至所得的草酸银在1-己醇中的浆液中,形成白色物质(草酸银-胺复合物)。

[0176] 在形成草酸银-胺复合物后,将反应混合物在搅拌下加热,结果,在 102°C 达到回流状态,反应混合物的温度不再升高。草酸银-胺复合物在这种 102°C 的回流温度热分解,得到悬浮液,其中深蓝色银纳米粒子悬浮在胺混合物液体中。在复合物形成反应步骤和热分解步骤中,搅拌可非常成功地实施。

[0177] 然后,以与实施例1中相同的方式,银纳米粒子分散体液体使用得到的悬浮液制备,形成厚度为约 $0.6\mu\text{m}$ 的煅烧的银膜。得到的煅烧的银膜的比电阻值通过四端子法测量并且测量值为 $15.4\mu\Omega\text{cm}$ 。

[0178] [实施例3]

[0179] 在银纳米粒子的制备中,草酸银在叔-丁醇中的浆液以与实施例1中相同的方式制备,不同的是, 4.5g 叔-丁醇替代1-丁醇用于 3.0g (9.9mmol)草酸银。然后,以与实施例1中相同的方式,将胺混合物液体滴加至得到的草酸银在叔-丁醇中的浆液中,形成白色物质(草酸银-胺复合物)。

[0180] 在形成草酸银-胺复合物后,将反应混合物在搅拌下加热,结果,在 96°C 达到回流状态,反应混合物的温度不再升高。草酸银-胺复合物在这种 96°C 的回流温度热分解,得到悬浮液,其中深蓝色银纳米粒子悬浮在胺混合物液体中。在复合物形成反应步骤和热分解

步骤中,搅拌可非常成功地实施。

[0181] 然后,以与实施例1中相同的方式,银纳米粒子分散体液体使用得到的悬浮液制备,形成厚度为约0.7 μm 的煅烧的银膜。得到的煅烧的银膜的比电阻值通过四端子法测量并且测量值为12.9 $\mu\Omega\text{ cm}$ 。

[0182] [对比例1]

[0183] 在银纳米粒子的制备中,草酸银在甲醇中的浆液以与实施例1中相同的方式制备,不同的是,4.5g甲醇替代1-丁醇用于3.0g(9.9mmol)草酸银。然后,以与实施例1中相同的方式,将胺混合物液体滴加至得到的草酸银在甲醇中的浆液中,形成白色物质(草酸银-胺复合物)。

[0184] 在形成草酸银-胺复合物后,将反应混合物在搅拌下加热,结果,在86 $^{\circ}\text{C}$ 达到回流状态,反应混合物的温度不再升高。草酸银-胺复合物在这种86 $^{\circ}\text{C}$ 的回流温度热分解,得到悬浮液,其中深蓝色银纳米粒子悬浮在胺混合物液体中。

[0185] 然后,得到的悬浮液以与实施例1中相同的方式处理,但是,银纳米粒子不悬浮在1-己醇/萘烷(重量比率=1/1)的混合溶剂中(即,银纳米粒子不经过0.45- μm 过滤器),因此,涂覆膜不能形成。