



(10) **DE 10 2015 206 065 B4** 2022.08.04

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 206 065.9**
(22) Anmeldetag: **02.04.2015**
(43) Offenlegungstag: **29.10.2015**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **04.08.2022**

(51) Int Cl.: **C09D 5/24 (2006.01)**
C09D 11/52 (2014.01)
H05K 7/02 (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:
14/260,126 23.04.2014 US

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

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

(72) Erfinder:
**Liu, Ping, Mississauga, Ontario, CA; Wu, Yiliang,
Mississauga, Ontario, CA; Gardner, Sandra J.,
Oakville, Ontario, CA**

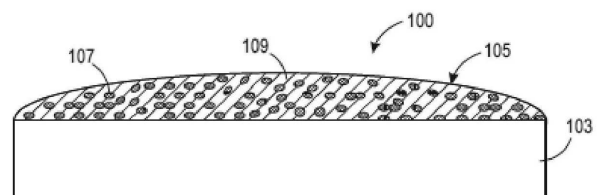
(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	2009 / 0 258 241	A1
US	2012 / 0 070 570	A1
US	2012 / 0 279 766	A1
US	2012 / 0 286 502	A1
EP	2 591 912	A1

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Herstellungsgegenstands mit einem dehnbaren, leitfähigen Film auf Silber-Nanoteilchen-Basis**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung eines Herstellungsgegenstands, umfassend die folgenden Schritte: Dispergieren von Silber-Nanoteilchen in einem Lösungsmittel zum Bilden einer Druckfarbe, wobei die Druckfarbe zwei oder mehr Lösungsmittel und einen Stabilisator umfasst, wobei eines der zwei oder mehr Lösungsmittel Decalin ist, wobei eines der zwei oder mehr Lösungsmittel Phenylcyclohexan ist, wobei der Stabilisator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem Organoamin, einem Thiol und Derivaten davon, einer Xanthinsäure, einem Pyridin-Derivat, einem Organophosphin und Carbon säure-Organoaminkomplexen, wobei der Gewichtsanteil des organischen Stabilisators in den Silbernanoteilchen, einschließlich nur der Silbernanoteilchen und des Stabilisators, aber ausschließlich des Lösungsmittels, von 3 bis 80 Gewichtsprozent beträgt, wobei der Gewichtsanteil des Silbers in den Silbernanoteilchen, einschließlich nur des Silbers und des Stabilisators, von 60% bis 95% beträgt, wobei der Gewichtsanteil der Silbernanoteilchen in der Silbernanoteilchen-Druckfarbenzusammensetzung, einschließlich des Lösungsmittels, von 10 Gewichtsprozent bis 80 Gewichtsprozent beträgt, und wobei das Lösungsmittel in der Silber-Druckfarbenzusammensetzung in einer Menge von 10 Gewichtsprozent bis 90 Gewichtsprozent der Zusammensetzung vorliegt; Abscheiden einer Schicht der Druckfarbe auf einer Sub-

stratoberfläche eines dehnbaren Substrats, das ein Polyurethan oder polyestermodifiziertes Polyurethan umfasst; Glühen der Schicht durch Erhitzen der abgeschiedenen Zusammensetzung auf eine Temperatur von 80°C bis 200°C zum Bilden eines dehnbaren, leitfähigen Films, der geglühte Silber-Nanoteilchen umfasst, und Strecken des dehnbaren, leitfähigen Films zum Erlangen einer zweiten Leitfähigkeit, wobei der leitfähige Film eine erste Leitfähigkeit umfasst, die mit einer „Wie-geglüht“-Form des leitfähigen Films assoziiert ist, und wobei der Film eine zweite Leitfähigkeit nach dem Strecken in mindestens eine Richtung über die „Wie-geglüht“-Form hinaus umfasst.



Beschreibung**HINTERGRUND**

[0001] Dehnbare Elektronikgeräte haben Interesse sowohl in der Wissenschaft als auch Wirtschaft geweckt. Diese neue Klasse von Elektronikgeräten weist mögliche Anwendungen in vielen Bereichen auf, wie z. B. dehnbare Cyber-Häute für Robotervorrichtungen, tragbare Elektronikgeräte für Funktionskleidung, dehnbare Sensoren und flexible elektronische Anzeigen. Die Dehnbarkeit von Materialien wird insbesondere bei elektronischen Vorrichtungen gewünscht, die mit dem menschlichen Körper in Kontakt stehen oder die sich an gekrümmte Oberflächen anpassen müssen. Herkömmliche elektronische Vorrichtungen sind jedoch gewöhnlich aus steifen Materialien hergestellt und können nicht gestreckt, gefaltet oder verdreht werden.

[0002] Silber ist als leitfähiges Element für elektronische Vorrichtungen von besonderem Interesse, weil Silber sehr viel kostengünstiger als Gold ist und Silber eine sehr viel bessere Umweltstabilität als Kupfer besitzt. Lösungsbasierte Leiter sind für die Verwendung in solchen elektronischen Anwendungen von großem Interesse. Druckfarben auf Silbernanoteilchen-Basis sind eine vielversprechende Klasse von Materialien für elektronische Anwendungen. Die meisten Silber- (und Gold-) Nanoteilchen erfordern jedoch oftmals Stabilisatoren mit hohem Molekulargewicht, um eine angemessene Löslichkeit und Stabilität in der Lösung sicherzustellen. Diese Stabilisatoren mit hohem Molekulargewicht lassen unvermeidlich die Glühtemperaturen der Silber-Nanoteilchen auf über 200 °C ansteigen, um die Stabilisatoren abzubrennen. Diese höheren Temperaturen sind mit den meisten kostengünstigen Kunststoffsubstraten wie Polyethylen-Terephthalat (PET) und Polyethylen-Naphthalat (PEN), auf welche die Lösung beschichtet werden kann, nicht vereinbar und können diese beschädigen.

[0003] US 7.270.694 B2 offenbart ein Verfahren, welches das Umsetzen einer Silberverbindung mit einem Reduktionsmittel, das eine Hydrazinverbindung in Gegenwart eines wärmeentfernenden Stabilisators in einem Reaktionsgemisch umfasst, das die Silberverbindung, das Reduktionsmittel, den Stabilisator und wahlweise ein Lösungsmittel umfasst, um mehrere silberhaltige Nanoteilchen mit Molekülen des Stabilisators auf der Oberfläche der silberhaltigen Nanoteilchen zu bilden.

[0004] US 7.494.608 B2 offenbart eine Zusammensetzung, die eine Flüssigkeit und mehrere silberhaltige Nanoteilchen mit einem Stabilisator umfasst, wobei die silberhaltigen Nanoteilchen ein Reaktionsprodukt einer Silberverbindung mit einem Reduktionsmittel sind, das eine Hydrazinverbindung in

Gegenwart eines wärmeentfernenden Stabilisators in einem Reaktionsgemisch umfasst, das die Silberverbindung, das Reduktionsmittel, den Stabilisator und ein organisches Lösungsmittel umfasst, wobei die Hydrazinverbindung ein Hydrocarbyl-Hydrazin, ein Hydrocarbyl-Hydrazinsalz, ein Hydrazid, ein Carbazat, ein Sulfonylhydrazid oder eine Mischung daraus ist und wobei der Stabilisator ein Organoamin einschließt.

[0005] Die Silber-Nanoteilchen können auch, wie z. B. in der US 2007/0099357 A1 hergestellt werden, durch Verwenden von 1) aminstabilisierten Silber-Nanoteilchen und 2) Ersetzen des Aminstabilisators durch einen Carbonsäure-Stabilisator.

[0006] US 2012/0286502 A1 offenbart ein Verfahren zur Erhaltung von Aufzeichnungen, umfassend den Schritt des Kontaktierens einer Tinte auf einer oder mehreren Oberflächen eines Mediums, um eine Aufzeichnung zu bilden, wobei die Tinte ein oder mehrere Metallnanopartikel umfasst, die einen Metallkern enthalten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Edelmetallen, einem Übergangsmetall, einem Metalloid, einer Metalllegierung und Kombinationen davon, außerdem ein Vehikel und ein optionales Adhäsiv, gefolgt vom Schritt des Sinterns der Metallnanopartikel an einer von mehreren kontaktierten Oberflächen des Mediums und optional das Auftragen einer Beschichtung auf das gesinterte Metall auf der einen oder mehreren Oberfläche, wobei das resultierende Sintermetall die Integrität der Platte gegen physikalische und chemische Beanspruchung schützt.

[0007] US 2012/0070570 A1 offenbart ein Verfahren zur Bildung leitender Merkmale auf einem Substrat, umfassend das Befüllen eines flexiblen Stempels mit einer Metallnanopartikelzusammensetzung, Auftragen der Metallnanopartikelzusammensetzung auf ein Substrat und anschließendes Erhitzen, wodurch leitende Merkmale geformt werden.

[0008] US 2012/0279766 A1 offenbart eine Zusammensetzung, umfassend Metallnanopartikel, einen Stabilisator, ein erstes und ein zweites Lösungsmittel, wobei das erste Lösungsmittel einen Siedepunkt aufweist, der mindestens 50° höher ist als der Siedepunkt des zweiten Lösungsmittels und mindestens 100°C höher als die minimale Sintertemperatur der Metallnanopartikel ist.

[0009] US 2009/0258241 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines leitfähigen Beschichtungsfilms, bei dem ein leitfähiges Material, welches mit einem Schutzmaterial bedeckt ist, mit einem Material mit Anionenaustauschfähigkeit in Kontakt gebracht wird.

[0010] EP 2 591 912 A1 offenbart einen Mehrschichtaufbau mit einer Basis und einer porösen Schicht,

die auf mindestens einer Oberfläche der Basis angeordnet ist. Die poröse Schicht hat eine große Anzahl von kontinuierlichen Mikroporen mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 0,01 bis 10 µm, wobei der Mehrschichtaufbau keine Grenzflächendelaminierung zwischen der Basis und der porösen Schicht aufweist, wenn der Mehrschichtaufbau einem Bandabziehtest unterzogen wird.

[0011] Es besteht ein großer Bedarf an der Entwicklung neuer Materialien, welche diese Einschränkungen der derzeit in steifen, herkömmlichen elektronischen Vorrichtungen verwendeten überwinden.

KURZDARSTELLUNG

[0012] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Herstellungsgegenstands gemäß Hauptanspruch 1 welcher ein Substrat und einen dehnbaren, leitfähigen Film umfasst. Der mit dem Verfahren hergestellte dehnbare, leitfähige Film weist mehrere gegläute Silber-Nanoteilchen auf, die auf dem Substrat angeordnet sind. Der leitfähige Film wird aus einer Flüssigkeitszusammensetzung gebildet, die zwei oder mehr Lösungsmittel und einen Stabilisator umfasst, wobei eines der zwei oder mehr Lösungsmittel Decalin ist, wobei eines der zwei oder mehr Lösungsmittel Phenylcyclohexan ist, wobei der Stabilisator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem Organoamin, einem Thiol und Derivaten davon, einer Xanthinsäure, einem Pyridin-Derivat, einem Organophosphin und Carbonsäure-Organookomplexen, wobei der Gewichtsanteil des organischen Stabilisators in den Silbernanoteilchen, einschließlich nur der Silbernanoteilchen und des Stabilisators, aber ausschließlich des Lösungsmittels, von 3 bis 80 Gewichtsprozent beträgt, wobei der Gewichtsanteil des Silbers in den Silbernanoteilchen, einschließlich nur des Silbers und des Stabilisators, von 60% bis 95% beträgt, wobei der Gewichtsanteil der Silbernanoteilchen in der Silbernanoteilchen-Druckfarbenzusammensetzung, einschließlich des Lösungsmittels, von 10 Gewichtsprozent bis 80 Gewichtsprozent beträgt, und wobei das Lösungsmittel in der Silber-Druckfarbenzusammensetzung in einer Menge von 10 Gewichtsprozent bis 90 Gewichtsprozent der Zusammensetzung vorliegt. Der leitfähige Film weist ferner eine erste Leitfähigkeit auf, die mit einer „Wie-geglüht“-Form des leitfähigen Films assoziiert ist, und der Film weist eine zweite Leitfähigkeit auf, nachdem er in mindestens eine Richtung über die „Wie-geglüht“-Form hinaus gestreckt wurde.

Figurenliste

[0013] Es zeigen: **Fig. 1A** eine Druckfarbenschicht, umfassend Silber-Nanoteilchen, die auf eine Oberfläche eines Substrats angeordnet sind;

Fig. 1B bis **Fig. 1C** einen Herstellungsgegenstand, umfassend einen dehnbaren, leitfähigen Film, umfassend Nanoteilchen, die auf einem Substrat angeordnet sind, wobei der Herstellungsgegenstand in einem nicht gestreckten Zustand (**Fig. 1B**) und in einem gestreckten Zustand (**Fig. 1C**) dargestellt ist;

Fig. 2A ein SEM-Bild einer Draufsicht auf einen dehnbaren, leitfähigen Silber-Nanoteilchenfilm nach dem Strecken;

Fig. 2B ein SEM-Bild eines Querschnitts des dehnbaren, leitfähigen Silber-Nanoteilchen-Films aus **Fig. 2A** und des darunter liegenden Substrats, auf dem dieser angeordnet ist.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

[0014] Die vorliegenden Ausführungsformen stellen ein Verfahren zur Herstellung eines Herstellungsgegenstands, umfassend einen leitfähigen Film, bereit. Der leitfähige Film umfasst Silber-Nanoteilchen, z. B. Silber-Nanoteilchen, die aus einer Nanoteilchen-Druckfarbenzusammensetzung abgeschieden werden und als ein Film auf einem dehnbaren Substrat ausgebildet werden. Die Druckfarbenzusammensetzung kann aus einer Silber-Nanoteilchen-Lösung bestehen, die Silber-Nanoteilchen, einen Stabilisator und ein Lösungsmittel enthalten kann. Die Silber-Nanoteilchen-Druckfarbenzusammensetzung kann ausgewählt sein aus einer Silber-Nanoteilchen-Druckfarbenzusammensetzung wie die in der US 2012/0043512 A1 beschriebene und/oder einer Nanoteilchen-Druckfarbenzusammensetzung wie die in der US 2011/0135808 A1 offenbarten.

[0015] Nach Glühen der Druckfarbenschicht können die Silber-Nanoteilchen gegläut werden, um einen leitfähigen Film zu bilden. Der leitfähige Film kann im Wesentlichen eine Oberfläche des Substrats bilden, auch wenn das Substrat gestreckt wird, und leitfähig bleiben. Der leitfähige Film kann eine ursprüngliche Form, wie z. B. eine Form, die der Film nach adäquatem Glühen erlangt, aufweisen, und eine erste Leitfähigkeit, die der anfänglichen Form entspricht. Danach kann der Film gestreckt werden, z. B. während dieser mit der Oberfläche des darunter liegenden Substrats verbunden bleibt und das Substrat 5 % bis 10 % in mindestens eine Richtung gestreckt wird. Nach dem Strecken, z. B. bei Erreichen eines gestreckten Zustands oder bei Erreichen eines darauffolgenden ungestreckten Zustands kann die Filmleitfähigkeit eine zweite Leitfähigkeit sein. In einer Ausführungsform ist die zweite Leitfähigkeit nicht geringer als die erste Leitfähigkeit. In einer Ausführungsform ist die zweite Leitfähigkeit größer als die erste Leitfähigkeit.

Silber-Nanoteilchen

[0016] Der Ausdruck „Nano“, wie in „Silber-Nanoteilchen“ verwendet, bezieht sich z. B. auf eine Teilchengröße von weniger als 1000 nm, wie z. B. von 0,5 nm bis 1000 nm, zum Beispiel von 1 nm bis 500 nm, von 1 nm bis 100 nm, von 1 nm bis 25 nm oder von 1 nm bis 10 nm. Die Teilchengröße bezieht sich auf den durchschnittlichen Durchmesser der Metallteilchen, wie per TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) oder einem anderen geeigneten Verfahren bestimmt. Allgemein können mehrere Teilchengrößen in den Silber-Nanoteilchen, die aus dem hierin beschriebenen Verfahren erhalten werden, vorliegen. In Ausführungsformen ist das Vorliegen von Silber-Nanoteilchen mit unterschiedlicher Größe zulässig.

[0017] Die Silber-Nanoteilchen können eine Stabilität (d. h., der Zeitraum, in dem ein minimaler Niederschlag oder Aggregation der Silber-Nanoteilchen in der Druckfarbenzusammensetzung vorliegt) von z. B. mindestens 5 Tagen bis 1 Monat, von 1 Woche bis 6 Monaten, von 1 Woche bis über 1 Jahr besitzen. Die Stabilität kann mithilfe verschiedener Verfahren überwacht werden, z. B. mithilfe des dynamischen Lichtstreuverfahrens, das die Teilchengröße sondiert, eines einfachen Filtrationsverfahrens, das eine bestimmte Filterporengröße verwendet, z. B. 1 Mikrometer, um den Feststoff auf dem Filter zu bewerten.

[0018] Außerdem können Metall-Nanoteilchen anstelle von oder zusammen mit Silber-Nanoteilchen, wie z. B. Al, Au, Pt, Pd, Cu, Co, Cr, In, und Ni, insbesondere die Übergangsmetalle wie z. B. Au, Pt, Pd, Cu, Cr, Ni und Mischungen davon verwendet werden. Des Weiteren kann die Druckfarbenzusammensetzung auch einen Silber-Nanoteilchenverbundstoff oder einen Metall-Nanoteilchenverbundstoff aufweisen, wie z. B. Au-Ag, Ag-Cu, Ag-Ni, Au-Cu, Au-Ni, Au-Ag-Cu und Au-Ag-Pd. Die verschiedenen Komponenten der Verbundstoffe können in einer Menge in einem Bereich von z. B. 0,01 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 90 Gew.-% vorliegen.

[0019] Die Silber- und/oder anderen Metall-Nanoteilchen können aus der chemischen Reduktion einer Metallverbindung hergestellt werden. Jede geeignete Metallverbindung kann für das hierin beschriebene Verfahren verwendet werden. Beispiele der Metallverbindung schließen Metalloxid, Metallnitrat, Metallnitrit, Metallocarboxylat, Metallacetat, Metallocarbonat, Metallperchlorat, Metallsulfat, Metallchlorid, Metallbromid, Metalliodid, Metalltrifluoroacetat, Metallphosphat, Metalltrifluoroacetat, Metallbenzoat, Metalllactat, Metallhydrocarbysulfonat oder Kombinationen davon ein.

[0020] Der Gewichtsanteil der Silber-Nanoteilchen in der Druckfarbenzusammensetzung beträgt 10 Gewichtsprozent bis 80 Gewichtsprozent, insbesondere 30 Gewichtsprozent bis 60 Gewichtsprozent oder von 40 Gewichtsprozent bis 70 Gewichtsprozent. Die hierin beschriebene Druckfarbenzusammensetzung enthält einen Stabilisator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem Organamin, einem Thiol und Derivaten davon, einer Xanthinsäure, einem Pyridin-Derivat, einem Organophosphin und Carbonsäure-Organaminkomplexen, der mit der Oberfläche der Silber-Nanoteilchen verbunden ist und nicht entfernt wird, bis das Glühen der Silber-Nanoteilchen während der Formation der Metallmerkmale auf einem Substrat abgeschlossen ist. Der Stabilisator kann organisch sein.

[0021] In Ausführungsformen ist der Stabilisator physisch oder chemisch mit der Oberfläche der Silber-Nanoteilchen assoziiert. Auf diese Weise weisen die Silber-Nanoteilchen den Stabilisator darauf außerhalb einer flüssigen Lösung auf. Das heißt, die Nanoteilchen werden mit dem Stabilisator darauf isoliert und aus einer Reaktionsgemischlösung, die zum Bilden des Nanoteilchen- und Stabilisatorkomplexes verwendet wird, zurückgewonnen. Die stabilisierten Nanoteilchen können daraufhin leicht und gleichmäßig in einem Lösungsmittel zum Bilden einer druckbaren Flüssigkeit dispergiert werden.

[0022] Wie hierin verwendet, bedeutet die Phrase „physisch und chemisch assoziiert“, dass zwischen den Silber-Nanoteilchen und dem Stabilisator eine chemische Verbindung und/oder eine andere physische Befestigung vorhanden sein kann. Die chemische Verbindung kann in Form einer z. B. kovalenten Verbindung, Wasserstoffbindung, Koordinationskomplexbindung oder ionischen Bindung vorliegen, oder einer Mischung der unterschiedlichen chemischen Bindungen. Die physische Befestigung kann z. B. in Form von van-der-Waals-Kräften oder der Dipolwechselwirkung vorliegen, oder einer Mischung unterschiedlicher physischer Befestigungen.

[0023] Der Ausdruck „organisch“ in „organischer Stabilisator“ bezeichnet z. B. das Vorkommen von Kohlenstoffatom(en), der organische Stabilisator kann jedoch auch eines oder mehrere nicht metallische Heteroatome aufweisen, wie z. B. Stickstoff, Sauerstoff, Halogen und dergleichen. Der organische Stabilisator kann ein Organamin-Stabilisator sein, wie der in der US 7.270.694 B2 beschriebene. Beispiele des Organamins sind ein Alkylamin, wie z. B. Butylamin, Pentylamin, Hexylamin, Heptylamin, Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Hexadecylamin, Undecylamin, Dodecylamin, Tridecylamin, Tetracyclamin, Diaminopentan, Diaminohexan, Diaminoheptan, Diaminooctan, Diaminononan, Diaminodecan, Diaminooctandipropylamin, Dibutylamin, Dipentylamin, Dihexylamin, Diheptylamin, Dioctyla-

min, Dinonylamin, Didecylamin, Methylpropylamin, Ethylpropylamin, Propylbutylamin, Ethylbutylamin, Ethylpentylamin, Propylpentylamin, Butylpentylamin, Tributylamin, Trihexylamin und dergleichen, oder Mischungen davon.

[0024] Beispiele für andere organische Stabilisatoren umfassen z. B. Thiol und seine Derivate, -OC (S) SH (Xanthogensäure) und andere organische Tenside. Der organische Stabilisator kann ausgewählt werden aus der Gruppe, bestehend aus einem Thiol, wie z. B. Butanthiol, Pentanthiol, Hexanthiol, Heptanthiol, Octanthiol, Decanthiol, Dodecanthiol; und einem Dithiol, wie z. B. 1,2-Ethandithiol, 1,3-Propandithiol und 1,4-Butandithiol; oder einer Mischung aus einem Thiol und einem Dithiol. Der organische Stabilisator kann ausgewählt werden aus der Gruppe, bestehend aus einer Xanthinsäure wie z. B. O-Methylxanthat, O-Ethylxanthat, O-Propylxanthinsäure, O-Butylxanthinsäure, O-Pentylxanthinsäure, O-Hexylxanthinsäure, O-Heptylxanthinsäure, O-Octylxanthinsäure, O-Nonylxanthinsäure, O-Decylxanthinsäure, O-Undecylxanthinsäure, O-Dodecylxanthinsäure.

[0025] Weitere Beispiele stabilisierter Silber-Nanoteilchen können einschließen: Carbonsäure-Organaminkomplex stabilisierte Silber-Nanoteilchen, die in der US 2009/0148600 A1 beschrieben werden; die Carbonsäure-Stabilisator-Silber-Nanoteilchen, die in der US 2007/0099357 A1 beschrieben werden, und wärmeentfernbarer Stabilisator und UVzersetzbare Stabilisatoren, wie die in der US 2009/0181183 A1 beschriebenen.

[0026] Der Gewichtsanteil des organischen Stabilisators im Silber-Nanoteilchen (der nur die Silber-Nanoteilchen und den Stabilisator einschließt, exklusive Lösungsmittel) beträgt von 3 Gewichtsprozent bis 80 Gewichtsprozent, insbesondere 5 Gewichtsprozent bis 60 Gewichtsprozent, von 10 Gewichtsprozent bis 50 Gewichtsprozent oder von 10 Gewichtsprozent bis 30 Gewichtsprozent.

[0027] In Ausführungsformen ist das Silber-Nanoteilchen ein organoaminstabilisiertes Silber-Nanoteilchen. Der Gewichtsanteil von Silber in dem Silber-Nanoteilchen (nur Silber und Stabilisator) beträgt von 60 % bis 95 % oder von 70 % bis 90 %. Der Gewichtsanteil der Silber-Nanoteilchen in der Silber-Nanoteilchen-Druckfarbenzusammensetzung (einschl. Lösungsmittel) beträgt von 10 % bis 80 %, einschließl. von 30 % bis 80 %, von 30 % bis 70 % und von 40 % bis 60 %.

Lösungsmittel

[0028] Das Lösungsmittelgemisch sollte die Dispersion der stabilisierten Silber-Nanoteilchen und der Polyvinyl-Alkoholderivat-Harze erleichtern. Zwei

oder mehr Lösungsmittel werden verwendet, wobei eines der zwei oder mehr Lösungsmittel Decalin ist, wobei eines der zwei oder mehr Lösungsmittel Phenylcyclohexan ist. Zwei oder mehr Lösungsmittel werden verwendet, und jedes Lösungsmittel kann in einem beliebigen geeigneten Volumen- bzw. Gewichtsverhältnis vorliegen, wie zum Beispiel von 99 (erstes Lösungsmittel): 1 (zweites Lösungsmittel) bis 1 (erstes Lösungsmittel): 99 (zweites Lösungsmittel), einschließlich des Volumenverhältnisses und oder Gewicht-Molverhältnisses von 80 (erstes Lösungsmittel): 20 (zweites Lösungsmittel) bis 20 (erstes Lösungsmittel): 80 (zweites Lösungsmittel).

[0029] Das Lösungsmittel liegt in der Silber-Druckfarbenzusammensetzung in einer Menge von 10 Gewichtsprozent bis 90 Gewichtsprozent, von 20 Gewichtsprozent bis 80 Gewichtsprozent, von 30 Gewichtsprozent bis 70 Gewichtsprozent und von 40 Gewichtsprozent bis 60 Gewichtsprozent der Zusammensetzung vor.

[0030] In Ausführungsformen kann das Lösungsmittel das Substratmaterial, wenn dies auf der Substratoberfläche bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur abgeschieden wurde, wie z. B. 30 °C bis 90 °C, einschl. von 30 °C bis 60 °C, angreifen. Der Ausdruck „Angriff“ oder „Lösungsmittelangriff“ wie hierin verwendet kann ein Verfahren bezeichnen, in dem ein Lösungsmittel, z. B. ein Lösungsmittel in einer Druckfarbenzusammensetzung, die ein Lösungsmittel und Nanoteilchen umfasst, wie Silber-Nanoteilchen, mindestens einen Abschnitt eines darunter liegenden Substratmaterials auflöst, auf das die Nanoteilchen-Druckfarbenzusammensetzung abgeschieden wird oder zumindest bewirken, dass ein Abschnitt des darunter liegenden Substratmaterials, auf dem die Nanoteilchen-Druckfarbenzusammensetzung abgeschieden wurde, anschwillt, z. B. bei einer geringen Schwellrate. Obschon nicht auf eine bestimmte Theorie beschränkt, wird angenommen, dass ein „Lösungsmittelangriff“ über einen kurzen Zeitraum die Adhäsion der leitfähigen Schicht auf dem Substrat, auf der sie ausgebildet ist, verbessert.

Herstellungsgegenstand und Verfahren zum Herstellen des Herstellungsgegenstands

[0031] Die Herstellung eines Herstellungsgegenstands 100 gemäß Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung ist in **Fig. 1A** bis **Fig. 1C** dargestellt. Die Herstellung kann z. B. durch Abscheiden einer Schicht einer Druckfarbenzusammensetzung 105 ausgeführt werden, wie einer Druckfarbenzusammensetzung, die ein Lösungsmittel 109 und Silber-Nanoteilchen 105 umfasst, auf ein Substrat 103, wie in **FIG: 1A** dargestellt.

[0032] Die Druckfarbenabscheidung kann mithilfe jeder geeigneten Flüssigkeitsabscheidungstechnik

zu jeder Zeit vor oder nach der Bildung einer anderen oder mehrerer anderer Schichten auf dem Substrat erreicht werden.

[0033] Die Phrase „Flüssigabscheidungstechnik“ bezieht sich z. B. auf die Abscheidung einer Zusammensetzung unter Verwendung eines Flüssigverfahrens wie Drucken oder Flüssigbeschichtung, bei denen die Flüssigkeit eine homogene oder heterogene Dispersion der Silber-Nanoteilchen in dem Lösungsmittel ist. Die Silber-Nanoteilchen-Zusammensetzung kann als eine Druckfarbe bezeichnet werden, wenn sie in einem Tintenstrahldrucker oder einer ähnlichen Druckvorrichtung zum Abscheiden auf ein Substrat verwendet wird. Beispiele von Flüssigbeschichtungsverfahren können z. B. Schleuderbeschichtung, Schaufelbeschichtung, Stangenbeschichtung, Tauchbeschichtung und dergleichen einschließen. Beispiele für Drucktechniken können z. B. Lithografie- oder Offset-Drucken, Gravur, Flexografie, Siebdrucken, Stanzendruck, Tintenstrahldrucken, Stempeln (wie Mikrokontaktdruck) und dergleichen einschließen. Die Flüssigabscheidung scheidet eine Schicht oder eine Linie der Zusammensetzung mit einer Dicke in dem Bereich von 5 Nanometer bis 5 Millimeter, wie von 10 Nanometer bis 1000 Mikrometer auf das Substrat ab. Die abgeschiedene Silber-Nanoteilchen-Zusammensetzung kann zu diesem Zeitpunkt eine wahrnehmbare elektrische Leitfähigkeit aufweisen oder nicht.

[0034] Die Silber-Nanoteilchen können von der Silber-Nanoteilchen-Druckfarbenzusammensetzung schleuderbeschichtet werden, z. B. für 10 Sekunden bis 1000 Sekunden, für 50 Sekunden bis 500 Sekunden, für 100 Sekunden bis 150 Sekunden, auf ein Substrat bei einer Drehzahl von z. B. 100 Umdrehungen pro Minute (U/min) bis 5000 U/min, von 500 U/min bis 3000 U/min und von 500 U/min bis 2000 U/min.

[0035] Das Substrat, auf das die Silber-Nanoteilchen-Druckfarben abgeschieden werden, kann jedes geeignete Substrat sein, einschließlich z. B. Silicium, Glasscheiben, Kunststoffolie, Platten, Stoff oder Papier. Bei strukturell flexiblen Vorrichtungen können Kunststoffsubstrate wie z. B. Polyester, polyesterbasiertes Polyurethan, Polycarbonat, Polyimidplatten und dergleichen verwendet werden. In anderen Ausführungsformen kann eine Oberfläche, auf welche die Silber-Nanoteilchen-Druckfarben zum Bilden eines flexiblen, leitfähigen Films abgeschieden werden, ausgewählt sein aus der Gruppe, bestehend aus einer Metalloberfläche, einer Kunststoffoberfläche, einer Kautschukoberfläche, einer Keramikoberfläche und einer Textiloberfläche, z. B. einer flexiblen Metalloberfläche, einer flexiblen Kunststoffoberfläche, einer flexiblen Kautschukoberfläche, einer flexiblen Keramikoberfläche und einer flexiblen Textiloberfläche. Die Dicke des Substrats

kann von 10 Mikrometer bis über 10 Millimeter betragen, mit einer beispielhaften Dicke von 50 Mikrometer bis 2 Millimeter, insbesondere für ein flexibles Kunststoffsubstrat. In einer Ausführungsform kann das Substrat gestreckt, gefaltet und verdreht werden (z. B. elastisch). In einem Beispiel können das Substrat und/oder die Substratoberfläche elastische Eigenschaften aufweisen, die das Strecken davon in mindestens eine Richtung um 5 % bis 100 % ermöglichen, z. B. um 10 % bis 50 % über die ungestreckte oder natürliche Form hinaus, ohne beschädigt zu werden, und können zu ihrer ungestreckten oder natürlichen Form zurückkehren.

[0036] Die abgeschiedene Zusammensetzung wird auf eine Temperatur von 80 °C bis 200, insbesondere 80 °C bis 180, von 80 °C bis 160 °C, von 100 °C bis 140 °C, und insbesondere von 100 °C bis 120 °C, 110 °C erwärmt, was dazu führt dass die Silber-Nanoteilchen glühen und so eine elektrisch leitfähige Schicht bilden, die sich für die Verwendung als dehnbarer, leitfähiger Film 106 eines Herstellungsgegenstands 101, wie z. B. elektronische Vorrichtungen, eignet. Bei der Erwärmungstemperatur handelt es sich um eine, die keine Nebenwirkungen auf die Eigenschaften der zuvor abgeschiedenen Schicht(en) oder das Substrat hat (egal ob Einzelschichtsubstrat oder Mehrschichtsubstrat). Auch kann die oben beschriebene Erwärmungstemperatur die Verwendung von kostengünstigen Kunststoffsubstraten ermöglichen, die Glühtemperaturen von unter 200 °C besitzen.

[0037] Die Erwärmung kann für eine Zeitdauer in dem Bereich von z. B. 0,01 Sekunden bis 10 Stunden und von 10 Sekunden bis 1 Stunde, z. B. 40 Minuten durchgeführt werden. Die Erwärmung kann in Luft, in einer inerten Atmosphäre, z. B. unter Stickstoff oder Argon, oder in einer reduzierenden Atmosphäre, z. B. unter Stickstoff, der von 1 bis 20 Volumenprozent Wasserstoff enthält, durchgeführt werden. Die Erwärmung kann auch bei normalem Luftdruck oder bei reduziertem Druck durchgeführt werden, z. B. von 1000 mbar bis 0,01 mbar.

[0038] Wie hierin verwendet, umfasst der Ausdruck „Erwärmen“ jede/alle Technik(en), die ausreichend Energie für das erwärmte Material oder Substrat bereitstellen kann/können, um (1) die Silber-Nanoteilchen zu glühen und/oder (2) den optionalen Stabilisator von den Silber-Nanoteilchen zu entfernen. Beispiele für Erwärmungstechniken können thermisches Erwärmen (z. B. eine heiße Platte, ein Ofen, ein Brenner), Infrarot-Strahlung (IR), Laserstrahl, Blitzlicht, Mikrowellenstrahlung oder UV-Strahlung oder eine Kombination davon einschließen.

[0039] Das Erwärmen erzeugt eine Reihe von Auswirkungen. Vor dem Erwärmen kann die Schicht aus abgeschiedenen Silber-Nanoteilchen elektrisch iso-

lieren oder eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, aber das Erwärmen führt zu einem dehnbaren, elektrisch leitfähigen Film 106, der aus geglähten Silber-Nanoteilchen besteht, was die Leitfähigkeit erhöht. In Ausführungsformen können die geglähten Silber-Nanoteilchen koaleszierte oder teilweise koaleszierte Silber-Nanoteilchen sein. In Ausführungsformen kann es möglich sein, dass bei den geglähten Silber-Nanoteilchen die Silber-Nanoteilchen einen ausreichenden Teilchenkontakt erreichen, um die elektrisch leitende Schicht ohne Koaleszenz auszubilden.

[0040] In Ausführungsformen weist nach dem Erwärmen ein resultierender elektrisch leitfähiger Film 106 eine Dicke in dem Bereich von z. B. 30 Nanometer bis 10 Mikrometer auf, von 50 Nanometer bis 2 Mikrometer, von 60 Nanometer bis 300 Nanometer, von 60 Nanometer bis 200 Nanometer und von 60 Nanometer bis 150 Nanometer auf.

[0041] Eine erste Leitfähigkeit des resultierenden dehnbaren Films 106, der durch Erwärmen der abgetrennten Silber-Nanoteilchen-Druckfarbenzusammensetzung hergestellt wurde, beträgt z. B. 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. Die erste Leitfähigkeit kann einer Leitfähigkeit des Films 106 in einer ursprünglichen, ungestreckten Form entsprechen, z. B. einer „Wie-geglüht“-Form (mit „L“ in **Fig. 1B** angezeigt).

[0042] Danach kann der dehnbare, leitfähige Film gestreckt werden, z. B. indem dieser weiterhin an einer Oberfläche des Substrats haftet, während das Substrat gestreckt wird 103', um einen gestreckten leitfähigen Film 106' zu bilden. Zum Beispiel kann der dehnbare, leitfähige Film in mindestens eine Richtung (wie durch „L+ΔL“ in **Fig. 1C** angezeigt) von 5 % bis 50 %, z. B. 5% bis 20% über die „Wie-geglüht“-Form hinaus gestreckt werden, ohne beschädigt zu werden, wie z. B. ohne das Ausbilden bedeutender Risse oder Brüche, welche die Leitfähigkeit über eine vorbestimmte Menge hinaus beeinträchtigen könnten, wie z. B. Abfallen unter eine zulässige Leitfähigkeitsänderungstoleranz. Nach dem Strecken des leitfähigen Films kann die Leitfähigkeit davon eine zweite Leitfähigkeit erlangen, die anders als die erste Leitfähigkeit ist. Die zweite Leitfähigkeit des dehnbaren, leitfähigen Films nach Strecken ist z. B. größer als die erste Leitfähigkeit. Die zweite Leitfähigkeit beträgt mehr als 3000 S/cm, mehr als 5000 S/cm oder mehr als 10.000 S/cm.

[0043] In einigen Ausführungsformen kann eine Adhäsionskraft zwischen dem leitfähigen Film, der die Silber-Nanoteilchen und die darunter liegende Substratoberfläche umfasst, größer als die kohäsive Kraft des leitfähigen Films selbst sein. Daher kann

nach dem Strecken der Film aufgrund der oben beschriebenen starken Adhäsion auf dem Substrat verbleiben, sogar in dem Fall, in dem sich Mikrorisse in dem leitfähigen Film bilden (d. h. sogar in dem Fall, bei dem eine Durchgängigkeit des Nanoteilchen-Leitfilms aufgrund der kohäsiven Kraft versagt).

[0044] Beispiel 1 - Synthese von Organoamin-Silber-Nanoteilchen:

20 Gramm Silberacetat und 112 Gramm Dodecylamin wurden in eine 1 Liter-Reaktionsschale gegeben. Die Mischung wurde erwärmt und 10 bis 20 Minuten bei 65 °C gerührt, bis sich Dodecylamin und Silberacetat aufgelöst hatten. 7,12 Gramm Phenylhydrazin wurde der obigen Flüssigkeit tropfenweise unter starkem Rühren bei 55 °C zugegeben. Die Farbe der Flüssigkeit wechselte von klar zu dunkelbraun und zeigte die Bildung von Silber-Nanoteilchen an. Die Mischung wurde eine Stunde bei 55 °C weiter gerührt und dann auf 40 °C abgekühlt. Nach Erreichen der Temperatur von 40 °C wurde 480 Milliliter Methanol zugegeben und die resultierende Mischung 10 Minuten lang gerührt. Die Ausfällung wurde gefiltert und kurz mit Methanol gespült. Die Ausfällung wurde unter Vakuum über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet und ergab 14,3 Gramm Silber-Nanoteilchen mit 86,6 Gew.-% Silbergehalt.

Vergleichsbeispiel 2 - Silber-Nanoteilchen-Druckfarbenherstellung

[0045] Die Silber-Nanoteilchen-Druckfarbe, die für die Herstellung eines dehnbaren, leitfähigen Films verwendet wurde, wurde hergestellt. Zuerst wurden die organoaminstabilisierten Silber-Nanoteilchen aus Beispiel 1 (17,2 g) in Toluol (4,55 g) durch Rühren unter Argon für 4 Stunden zum Bilden einer Silber-Nanoteilchen-Lösung gelöst. Eine Druckfarbe wurde durch Zugabe einer Mischung aus organischen Lösungsmitteln mit Decalin, Toluol und Hexadecan (15/84/1 Gew.-%) zu der Silber-Nanoteilchen-Lösung hergestellt. Die resultierende Mischung wurde durch Walzen für 24 Stunden zum Bilden einer Silber-Nanoteilchen-Druckfarbe gemischt. Die resultierende Silber-Nanoteilchen-Druckfarbe enthielt einen hohen Silbergehalt von 65 Gew.-%, der durch Entfernen aller Lösungsmittel und organischen Stabilisatoren in einer kleinen Menge Silber-Nanoteilchen-Druckfarbenprobe (~0,5 g) bei hoher Temperatur mit einer heißen Platte (250-260°C) für ~5 min bestimmt wurde.

Formation des dehnbaren, leitfähigen Films

[0046] Ein dehnbare, leitfähige Film wurde durch Schleuderbeschichten der Silber-Nanoteilchen-Druckfarbe, die in Beispiel 2 hergestellt wurde, auf ein flexibles polyesterbasiertes Polyurethan-Substrat

(2,5x5 cm (1x2 Inch)) erzeugt. Die Silber-Nanoteilchen-Druckfarbenbeschichtung wurde dann in einem Ofen bei 110 °C für 40 min gegläht, um einen leitfähigen Film zu bilden. Der resultierende Film wies eine Leitfähigkeit von $6,8 \times 10^3$ S/cm vor Strecken auf, wie mit der 4-Punkt-Sondenleitfähigkeitsmessung beurteilt. Der Film/das Substrat wurde dann per Hand in unterschiedliche Richtungen gestreckt, bis 5 bis 10 Prozent über die ursprüngliche Form hinaus, und war immer noch leitfähig. Noch interessanter war, dass die Leitfähigkeit nach dem Strecken leicht höher war ($\sim 8,1 \times 10^3$ S/cm). Der Silberfilm weist eine ausgezeichnete Adhäsion an das Substrat auf - und keine oder nur geringe Beschädigungen nach dem Reibtest.

[0047] Kennzeichnung des dehnbaren, leitfähigen Films:

Ein gestreckter, leitfähiger Film wurde per SEM beurteilt. Die Draufsicht und Querschnittsansicht sind in **Fig. 2A** bis **Fig. 2B** dargestellt. Große Bereiche des Silberfilms 106' sind rissfrei nach dem Strecken und zeigen einige elastische Eigenschaften in dem Silberfilm an. Die Dicke des gestreckten leitfähigen Films betrug 1 μ m, wie in **Fig. 2B** dargestellt. Der Silberfilm ist sehr dicht, mit „klebeähnlichem“ Material in dem Film. Obwohl auf keine Theorie beschränkt, nimmt man an, dass das klebeartige Material, das in dem Silberfilm 106' aus **Fig. 2B** zu beobachten ist, Polymermaterial aufweist, das in den Silberfilm von der Substratoberfläche als Resultat des Lösungsmittelangriff während der Abscheidung der Silber-Nanoteilchen-Zusammensetzung aufgenommen wurde, das zum Bilden der Substratoberfläche verwendet wurde. Entsprechend, obwohl auf keine Theorie beschränkt, glaubt man, dass das klebeartige Material, das Abschnitte des Substratmaterials umfasst, den geglähten Silber-Nanoteilchen-Film eine elastische Eigenschaft bereitstellt, wodurch ein dehnbare, leitfähiger Film bereitgestellt wird. Daher kann in einer Ausführungsform der Silber-Nanoteilchen-Film 106' ein Polymer umfassen, das über den Film verteilt ist, und das Polymer kann den Silber-Nanoteilchen vom Substrat bereitgestellt werden.

[0048] Ungeachtet dessen, dass die Zahlenbereiche und Parameter, die einen breiten Umfang der Offenbarung vorstellen, Annäherungen sind, werden die Zahlenwerte, die in den spezifischen Beispielen vorgestellt werden, so präzise wie möglich vorgestellt. Jeder Zahlenwert enthält jedoch inhärent gewisse Fehler, die notwendigerweise aus der Standardabweichung aus den zugehörigen Testmessungen resultieren. Des Weiteren sind alle hierin offenbarten Bereiche als jeden und alle Unterbereiche umfassend, die darin zusammengefasst sind, zu verstehen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Herstellungsgegenstands, umfassend die folgenden Schritte: Dispergieren von Silber-Nanoteilchen in einem Lösungsmittel zum Bilden einer Druckfarbe, wobei die Druckfarbe zwei oder mehr Lösungsmittel und einen Stabilisator umfasst, wobei eines der zwei oder mehr Lösungsmittel Decalin ist, wobei eines der zwei oder mehr Lösungsmittel Phenylcyclohexan ist, wobei der Stabilisator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem Organoamin, einem Thiol und Derivaten davon, einer Xanthinsäure, einem Pyridin-Derivat, einem Organophosphin und Carbonsäure-Organoaminkomplexen, wobei der Gewichtsanteil des organischen Stabilisators in den Silbernanoteilchen, einschließlich nur der Silbernanoteilchen und des Stabilisators, aber ausschließlich des Lösungsmittels, von 3 bis 80 Gewichtsprozent beträgt, wobei der Gewichtsanteil des Silbers in den Silbernanoteilchen, einschließlich nur des Silbers und des Stabilisators, von 60% bis 95% beträgt, wobei der Gewichtsanteil der Silbernanoteilchen in der Silbernanoteilchen-Druckfarbenzusammensetzung, einschließlich des Lösungsmittels, von 10 Gewichtsprozent bis 80 Gewichtsprozent beträgt, und wobei das Lösungsmittel in der Silber-Druckfarbenzusammensetzung in einer Menge von 10 Gewichtsprozent bis 90 Gewichtsprozent der Zusammensetzung vorliegt; Abscheiden einer Schicht der Druckfarbe auf einer Substratoberfläche eines dehnbaren Substrats, das ein Polyurethan oder polyestermodifiziertes Polyurethan umfasst; Glühen der Schicht durch Erhitzen der abgeschiedenen Zusammensetzung auf eine Temperatur von 80°C bis 200°C zum Bilden eines dehnbaren, leitfähigen Films, der geglähte Silber-Nanoteilchen umfasst, und Strecken des dehnbaren, leitfähigen Films zum Erlangen einer zweiten Leitfähigkeit, wobei der leitfähige Film eine erste Leitfähigkeit umfasst, die mit einer „Wie-geglüht“-Form des leitfähigen Films assoziiert ist, und wobei der Film eine zweite Leitfähigkeit nach dem Strecken in mindestens eine Richtung über die „Wie-geglüht“-Form hinaus umfasst.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die zweite Leitfähigkeit nicht geringer als die erste Leitfähigkeit ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die erste Leitfähigkeit mehr als 10.000 S/cm beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der dehnbare, leitfähige Film in mindestens eine Abmessung von mindestens 5 % seiner ursprünglichen Form gestreckt werden kann.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Substrat ein Abschnitt einer elektronischen Vorrichtung ist.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

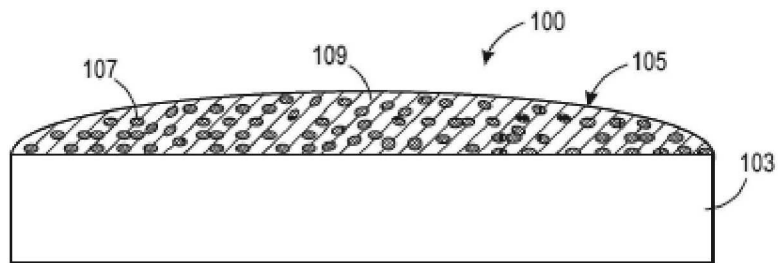


FIG. 1A

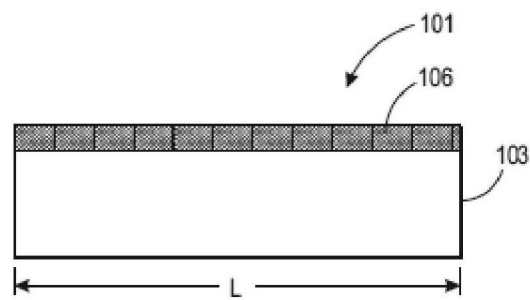


FIG. 1B

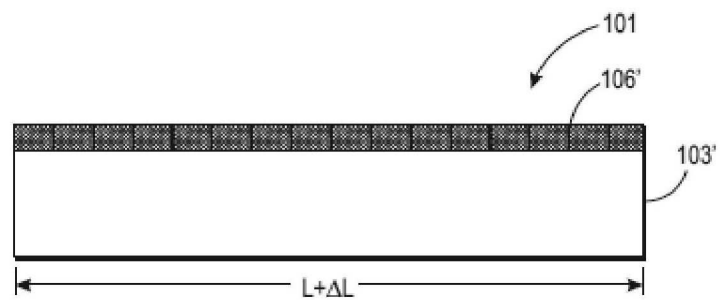


FIG. 1C

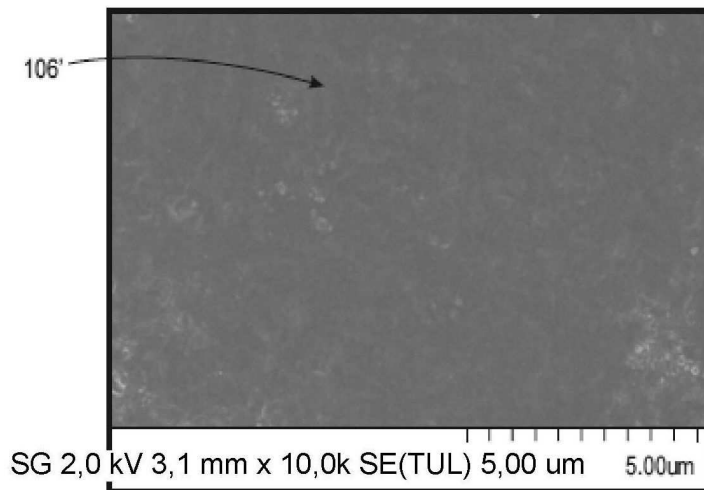


FIG. 2A

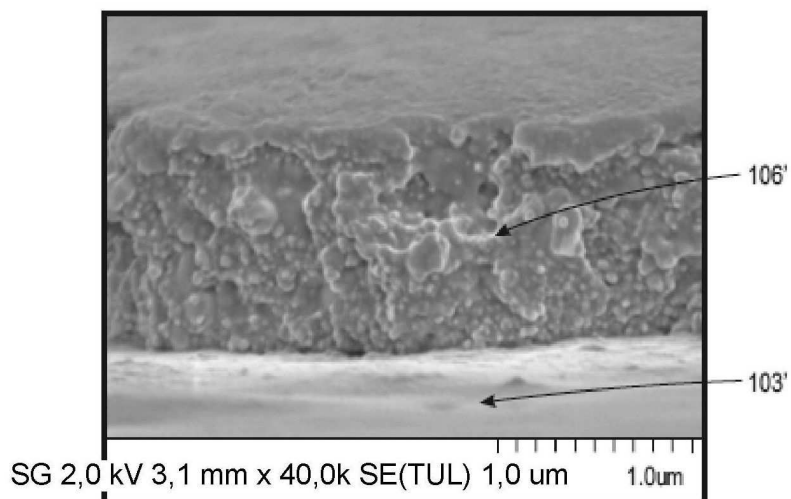


FIG. 2B