



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105960440 A

(43)申请公布日 2016.09.21

(21)申请号 201580006688.7

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

(22)申请日 2015.01.30

代理人 江磊 朱黎明

(30)优先权数据

61/935,108 2014.02.03 US

61/944,088 2014.02.25 US

(51)Int.Cl.

G09D 11/52(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.07.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/013830 2015.01.30

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/116960 EN 2015.08.06

(71)申请人 E.I.内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72)发明人 W·B·法纳姆 D·辉

权利要求书3页 说明书14页

(54)发明名称

用于高速印刷用于电子电路型应用的导电材料的组合物及相关方法

(57)摘要

本发明涉及用于高速印刷用于电子电路型应用的导电材料的组合物。这些组合物是具有连续(例如溶剂)相和不连续相的分散体。所述不连续相包含多个用可热分解的稳定剂稳定的纳米颗粒。可热分解的稳定剂为 $\Phi$ -b- $\theta$ -Y嵌段共聚物或低聚物,其中i. $\Phi$ 为聚合物嵌段或聚合物嵌段系列,其溶胀并悬浮于连续相中;ii.b指示介于 $\Phi$ 和 $\theta$ 之间的共价键;iii. $\theta$ 包含至少一个选自叔胺、富电子芳族化合物、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、以及它们的组合的部分;并且iv.Y是二硫酯、黄原酸酯、二硫代氨基甲酸酯、三硫代碳酸酯或它们的组合。

1. 一种用于高速印刷用于电子电路型应用的导电材料的组合物,所述组合物基本上由下列组成:

分散体,所述分散体具有:

A. 连续相;以及

B. 不连续相,所述不连续相包含多个用可热分解的稳定剂稳定的纳米颗粒,其中:

a. 所述纳米颗粒包含:i. 在所述颗粒表面处至少20重量百分比的银;ii. 1-3:1的纵横比;以及iii. 1至100纳米的粒度;

b. 所述可热分解的稳定剂是通过可逆加成-断裂链转移(RAFT)合成的 $\Phi$ -b- $\theta$ -Y嵌段共聚物或低聚物,在下列条件的存在下将所述嵌段共聚物或低聚物施用于所述纳米颗粒或纳米颗粒前体:i. 足以导致在Y内还原的还原剂;ii. 足以导致在Y内水解的pH增加;iii. 在所述纳米颗粒或纳米颗粒前体上的弱表面活性剂;或者iv. i、ii、和iii中的两者或更多者的组合,

其中,

I.  $\Phi$ 是聚合物嵌段或聚合物嵌段系列,其在所述连续相中溶胀并悬浮, $\Phi$ 具有在1000至150,000范围内的重均分子量;

II. b指示 $\Phi$ 和 $\theta$ 之间的共价键;

III.  $\theta$ 包含至少一个具有选自下列的官能团的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯部分:叔胺、酰胺、杂环胺、吡啶、富电子芳族化合物以及它们的组合,其中 $\theta$ 占所述可热分解的稳定剂的5重量百分比至20重量百分比;

IV. Y是二硫酯、黄原酸酯、二硫代氨基甲酸酯、三硫代碳酸酯或它们的组合;并且

V. 在将所述不连续相加热至高于100°C的温度并持续在0.01至5分钟范围内的时间时,足够的键裂解在Y内或Y和 $\theta$ 之间进行从而导致至少20重量百分比的所述纳米颗粒从悬浮液脱落并附聚以形成具有小于100欧姆的电阻的纳米颗粒附聚物。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中在将所述不连续相加热至高于110°C的温度并持续在0.01至5分钟范围内的时间时,足够的键裂解在Y内或Y和 $\theta$ 之间进行从而导致至少50重量百分比的所述纳米颗粒从悬浮液脱落并附聚以形成具有小于100欧姆的电阻的纳米颗粒附聚物。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中在将所述不连续相加热至高于120°C的温度并持续在0.01至5分钟范围内的时间时,足够的键裂解在Y内或Y和 $\theta$ 之间进行从而导致至少50重量百分比的所述纳米颗粒从悬浮液脱落并附聚以形成具有小于100欧姆的电阻的纳米颗粒附聚物。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中在将所述不连续相加热至高于130°C的温度并持续在0.01至5分钟范围内的时间时,足够的键裂解在Y内或Y和 $\theta$ 之间进行从而导致至少50重量百分比的所述纳米颗粒从悬浮液脱落并附聚以形成具有小于100欧姆的电阻的纳米颗粒附聚物。

5. 根据权利要求1所述的组合物,其中在将所述不连续相加热至高于140°C的温度并持续在0.01至5分钟范围内的时间时,足够的键裂解在Y内或Y和 $\theta$ 之间进行从而导致至少50重量百分比的所述纳米颗粒从悬浮液脱落并附聚以形成具有小于100欧姆的电阻的纳米颗粒附聚物。

6. 根据权利要求1所述的组合物,其中在将所述不连续相加热至高于150°C的温度并持续在0.01至5分钟范围内的时间时,足够的键裂解在Y内或Y和θ之间进行从而导致至少50重量百分比的所述纳米颗粒从悬浮液脱落并附聚以形成具有小于100欧姆的电阻的纳米颗粒附聚物。

7. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述连续相包含选自下列的溶剂:水、具有选自下列的一个或多个官能团的有机溶剂:羟基(-OH)、酰胺、醚、酯、砜,以及它们的组合。

8. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述连续相包含醇官能团,任选地还包含水,并且所述可热分解的稳定剂占所述不连续相的总重量的0.1至10重量百分比的范围内。

9. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述连续相占所述连续相和所述不连续相的总重量的小于80重量%。

10. 根据权利要求1所述的组合物,其还包含表面活性剂以降低所述连续相与所述不连续相之间的界面张力。

11. 一种印刷导电特征结构的方法,所述方法包括:

a. 将根据权利要求1所述的组合物沉积到基板上;

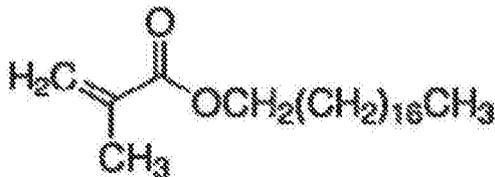
b. 将根据权利要求1所述的组合物的不连续相加热至在100°C至150°C范围内的温度并持续在0.1至30分钟范围内的时间段从而导致至少50重量%的所述纳米颗粒从悬浮液脱落以形成纳米颗粒附聚物;

c. 使用热能来移除所述连续相的至少一部分;以及

d. 任选地,加热所述纳米颗粒附聚物以进一步烧结所述纳米颗粒附聚物,从而降低所述纳米颗粒附聚物的电阻率。

12. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述可热分解的稳定剂包含或衍生自硬脂基-MA/MMA-b-DEAEMA-ttc,其中:

i. 硬脂基-MA为



ii. MMA为甲基丙烯酸甲酯

iii. MA为甲基丙烯酸酯;

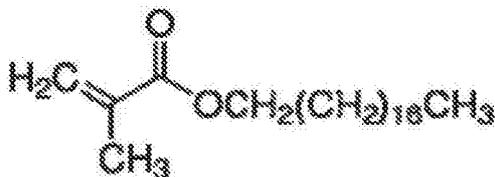
iv. 硬脂基为CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>CH<sub>2</sub>;并且

v. ttc为三硫代碳酸酯;并且

vi. DEAEMA为二乙基氨基乙基。

13. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述可热分解的稳定剂包含或衍生自硬脂基-MA/MMA-b-DMAEMA-ttc,其中:

i. 硬脂基-MA为



- ii. MMA为甲基丙烯酸甲酯
- iii. MA为甲基丙烯酸酯;
- iv. 硬脂基为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2$ ;并且
- v. ttc为三硫代碳酸酯;并且
- vi. DMAE为二甲基氨基乙基。

14. 根据权利要求12所述的组合物,其中所述可热分解的稳定剂包含或衍生自AA-b-PEA-ttc,其中:

- i. AA为丙烯酸;
- ii. PEA为苯氧基乙基丙烯酸酯;
- iii. MA为甲基丙烯酸酯;并且
- iv. ttc为三硫代碳酸酯。

15. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述聚合物嵌段或聚合物嵌段系列至少部分地可溶于所述连续相中。

## 用于高速印刷用于电子电路型应用的导电材料的组合物及相关方法

### 技术领域

[0001] 所述技术领域整体涉及导电纳米颗粒的分散体,所述分散体可利用应用相对低含量的热能或利用相对低含量电磁(例如紫外光或微波)辐射来去稳定以故意导致纳米颗粒从悬浮液脱落并形成期望的导电纳米颗粒附聚物特征结构。更具体地,本发明的组合物可用于高速印刷用于电子电路型应用等的导电材料。

### 背景技术

[0002] 存在对在电路板和其基板上廉价地加工成形导电电路特征结构的需要。通常使用高真空技术,诸如溅射、化学气相沉积(CVD)和原子层沉积(ALD)。此类技术一般能够实现高质量的导体沉积,但趋于遭受低沉积速度、高成本、有限的可扩展性、和/或高加工温度。

[0003] 授予Yuming Li等人的美国专利申请号2009/0181183A1涉及稳定化金属纳米颗粒和通过使金属纳米颗粒悬浮液特意去稳定化来沉积导电特征结构的方法。然而,存在对此类金属纳米颗粒悬浮液进行改善的需要,具体地讲存在对在使用之前在运输和储存期间更可靠的稳定性,以及更快速、更准确和更有效的去稳定化机制以获得高速生产技术的需要,诸如,卷对卷嵌入工艺,所述卷对卷嵌入工艺可包括在只有几秒或更短的过程中层合、固化和分层。

[0004] 授予McCormick等人的美国专利号7,138,468涉及产生硫代官能化过渡金属纳米颗粒的方法和通过由RAFT(可逆加成-断裂链转移合成)法合成的(共)聚合物改性的表面。McCormick专利的方法包括使用RAFT方法形成(共)聚合物的水溶液并且以使附聚最小化的方式形成胶态分散体的步骤。

### 发明内容

[0005] 本发明涉及用于高速印刷用于电子电路型应用的导电材料的组合物。这些组合物是具有连续相和不连续相的分散体。所述不连续相包含多个用可裂解稳定剂稳定的纳米颗粒。

[0006] 所述纳米颗粒包含:i.在所述颗粒表面处至少50重量百分比的银;ii.1-3:1的纵横比;以及iii.1至100纳米的粒度。可热分解的稳定剂是通过可逆加成-断裂链转移(RAFT)合成的 $\Phi$ -b- $\theta$ -Y嵌段共聚物或低聚物。在下列条件的存在下将所述嵌段共聚物或低聚物施用于纳米颗粒或纳米颗粒前体:i.足以导致在Y内还原的还原剂;ii.足以导致在Y内水解的pH值增加;iii.在银表面处的弱表面活性剂;或者iv.i、ii、和iii中两者或更多者的组合,

[0007]  $\Phi$ 是在连续相中溶胀并悬浮的聚合物嵌段或聚合物嵌段系列。在一个实施方案中,聚合物嵌段或聚合物嵌段系列可部分溶于连续相中。在另一个实施方案中,聚合物嵌段或聚合物嵌段系列可完全溶于连续相中。 $\Phi$ 具有在1000至150,000范围内的重均分子量。b指示介于 $\Phi$ 和 $\theta$ 之间的共价键。 $\theta$ 包含至少一个具有选自叔胺和富电子芳族化合物的侧基部分的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或它们的组合。 $\theta$ 占可热分解稳定剂的10、15、20、25或30重量

百分比至35、40、45、50、55或60重量百分比。富电子芳族化合物为具有供电子取代基的芳族化合物，所述供电子取代基将一个或多个电子供给环，使得环电子富裕，例如苯胺(氨基苯)、呋喃、噻吩、吡咯、噁唑、咪唑、卤代芳族化合物等。

[0008] Y是二硫酯、黄原酸酯、二硫代氨基甲酸酯、三硫代碳酸酯或它们的组合。在将不连续相加热至110、120、125、130、135、140、145、150、155、160、165、170、175或180℃的温度并持续在0.01、0.03、0.05、0.08、0.1、0.15、0.2、0.3、0.4、0.5、0.8、1、2、3、4至5分钟范围内的时间时，足够的键裂解在Y内或Y和 $\theta$ 之间进行，从而导致至少50、60、70、80、90、95或100重量百分比的纳米颗粒从悬浮液脱落并附聚。当施用于电路基板时，所得的附聚物一般具有作为在许多常规应用中可用的导体的足够低的电阻。附聚的纳米颗粒一般可在介于以下任两个之间的范围内并任选地包括这两个的温度下烧结以进一步减小电阻：100、110、120、125、130、135、140、150、160、170、180、190、200、250和300℃。

[0009] 在一个实施方案中，连续相包含溶剂，所述溶剂选自水、醇(具体地包括：甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、二醇类等)、醚(具体地包括四氢呋喃)、酯、取代的脂族酰胺和芳族酰胺(具体地包括N,N-二甲基甲酰胺(DMF))、以及它们的组合。在一个实施方案中，可热分解的稳定剂占不连续相的总重量的以下重量百分比：在介于以下任两个之间的范围内并任选地包括这两个值：0.01、0.02、0.05、0.08、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14和15重量百分比。在一个实施方案中，连续相占连续相和不连续相的总重量的小于40、45、50、55、60、65或70重量%。在一个实施方案中，分散体还包含表面活性剂以降低连续相和不连续相之间的界面张力；取决于选定的具体实施方案，大量表面活性剂中的任一种是可能的，其包括阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂或两性离子表面活性剂，例如黄原胶或任何天然树胶或天然树胶衍生物表面活性剂。

[0010] 本发明还涉及印刷导电特征结构的方法。根据本方法，将如上所述的分散体沉积到基板上。此后或同时，将不连续相加热至在介于以下任两个之间范围内并包括这两个的温度：100、110、120、125、130、135、140、145、150和160℃并持续在介于以下任两个之间的范围内并任选地包括这两个的时间段：0.01、0.05、0.1、0.5、1、2、3、5、7、8、9或10分钟以使得至少30、40、50、60、70、80、90、95或100重量%的纳米颗粒从悬浮液脱落以形成纳米颗粒附聚物。此后，移除连续相的至少一部分，并且可任选地将纳米颗粒附聚物加热至高于100、110或120℃的温度以任选地进一步烧结纳米颗粒附聚物，从而降低纳米颗粒附聚物的电阻率，在一些情况下，大于5、10、15、20、25、30、40或50%。

[0011] 定义

[0012] 如本文所用，“链转移剂”(CTA)是指可用于聚合物反应的那些化合物，其具有添加单体单元以继续聚合过程的能力。

[0013] 如本文所用，“自由基引发剂”(引发剂)是指包含带不稳定基团的大量有机化合物中的任一种的物质，所述不稳定基团可通过加热或辐射(例如紫外线、 $\gamma$ 射线等)容易地分解并具有引发自由基链反应的能力。

[0014] 如本文所用，“单体”是指可聚合的烯丙基、乙烯基或丙烯酸类化合物，其可以是阴离子、阳离子、非离子或两性离子的。

[0015] 如本文所用，“阴离子共聚物”是指具有净负电荷的那些(共)聚合物。

[0016] 如本文所定义的，“阴离子单体”是指具有净负电荷的单体。阴离子单体的代表性

示例包括丙烯酸、丙烯酸磺基丙基酯、甲基丙烯酸酯的金属盐、或者这些或其它可聚合的羧酸或磺酸的其它水溶性形式等。

[0017] 如本文所定义的，“阳离子(共)聚合物”是指具有净正电荷的那些(共)聚合物。

[0018] 如本文所定义的，“阳离子单体”是指具有净正电荷的那些单体。代表性阳离子单体包括丙烯酸二烷基氨基烷基酯和甲基丙烯酸二烷基氨基烷基酯的季盐、N,N-二烯丙基二烷基卤化铵(诸如DADMAC)、N,N-二甲氨基乙基丙烯酸酯甲基氯化物季盐等。

[0019] 如本文所定义的，“中性”或“非离子(共)聚合物”是指电中性的且不具有净电荷的那些(共)聚合物。

[0020] 本文所定义的，“非离子单体”是指电中性的单体。代表性非离子或中性单体是丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-乙基甲酰胺、和N,N-二甲基丙烯酰胺,以及亲水性单体诸如甲基丙烯酸乙二醇酯、具有聚(E0)或聚(P0)片段的(甲基)丙烯酸酯(其中E0是指环氧乙烷片段并且P0是指环氧丙烷片段)。

[0021] 如本文所用,“甜菜碱”是指盐化合物,尤其是两性离子化合物的大类,并且包括聚甜菜碱。可与本发明一起使用的甜菜碱的代表性示例包括:N,N-二甲基-N-丙烯酰氧乙基-N-(3-磺基丙基)-铵甜菜碱、N,N-二甲基-N-丙烯酰胺丙基-N-(2-羧甲基)-铵甜菜碱、N,N-二甲基-N-丙烯酰胺丙基-N-(3-磺基丙基)铵甜菜碱、N,N-二甲基-N-丙烯酰胺丙基-N-(2-羧甲基)-铵甜菜碱、2-(甲硫基)乙基甲基丙烯酰基-S-(磺基丙基)-脲甜菜碱、2-[(2-丙烯酰氧乙基)二甲基铵]乙基2-甲基磷酸盐、2-(丙烯酰氧乙基)-2'-(三甲基铵)乙基磷酸盐、[(2-丙烯酰氧乙基)二甲基铵]甲基膦酸、2-甲基丙烯酰氧乙基磷酰胆碱(MPC)、2-[(3-丙烯酰胺丙基)二甲基铵]乙基2'-异丙基磷酸盐(AAPI)、1-乙基-3-(3-磺基丙基)咪唑鎓氢氧化物、(2-丙烯酰氧乙基)羧甲基甲基脲氯化物、1-(3-磺基丙基)-2-乙基吡啶鎓甜菜碱、N-(4-磺基丁基)-N-甲基-N,N-二烯丙基胺基铵甜菜碱(MDABS)、N,N-二烯丙基-N-甲基-N-(2-磺基乙基)铵甜菜碱等。

[0022] 如本文所定义的,“两性离子”是指包含阳离子和阴离子取代基或电荷两者的分子。此类分子可具有净中性总体电荷,或可具有净正总体电荷或净负总体电荷。

[0023] 如本文所定义的,“两性离子(共)聚合物”是指衍生自两性离子单体、带阴离子和阳离子电荷的单体的组合的共(聚合物)或衍生自包括甜菜碱在内的两性离子单体,连同衍生自其它甜菜碱单体、离子单体和一种或多种非离子单体,诸如疏水性和/或亲水性单体的一种或多种组分的那些。合适的疏水性、亲水性和甜菜碱单体是本领域中已知的那些中任一种。代表性两性离子共(聚合物)包括均聚物、三元共聚物和(共)聚合物。在聚甜菜碱中,所有聚合物链和那些链内的片段必定是电中性的。因此,聚甜菜碱代表聚两性离子的子集,其由于在相同单体内引入阴离子电荷和阳离子电荷两者而必定在所有聚合物链和片段中保持电荷中性(参见,例如,Lowe A.B.等人,Chemical Reviews 2002,第102卷,第4177-4189页,其以引用方式并入本文)。

[0024] “两性离子单体”是指以相等比例包含阳离子和阴离子(因此,带电的)官能团的可聚合分子,所述分子通常但不总是总体上电中性的。在相同单体上包含电荷的那些单体被称为“聚甜菜碱”。

[0025] 如本文所定义的,“过渡金属络合物”或“过渡金属溶胶”是指金属胶态溶液/络合物,其中金属是包括元素周期表中的d区部分的金属中的任一种,其作为元素在其通常出现

的氧化态中任一种下具有部分填充的d壳体,从而构成第一、第二和第三过渡系列中的那些元素,如由IUPAC定义的。

[0026] 如本文所用,“活性聚合”是指通过大部分链由此在整个聚合过程中继续生长的机制继续进行,并且其中单体的进一步加成导致继续聚合的过程。分子量通过反应的化学计量控制

[0027] “自由基离去基团”是指通过能够在反应期间进行均裂,从而形成自由基的键连接的基团。

[0028] “稳定化”是指本发明的过渡金属稳定化的纳米颗粒,并且是指胶体在空气气氛下抵抗制备后数周的附聚的能力。

[0029] 如本文所用,“表面”是指物体或主体的外部、外面、上部或外边界,并且旨在包括平面或点的弯曲的二维轨迹作为三维区域的边界,例如平面。

[0030] “GPC数均分子量”,( $M_n$ )是指通过尺寸排阻色谱法(SEC)确定的数均分子量。

[0031] “GPC重均分子量”,( $M_w$ )是指通过利用凝胶渗透色谱法测量的重均分子量。

[0032] “多分散性”( $M_w/M_n$ )是指GPC重均分子量除以GPC数均分子量的值。

[0033] 除非另外指明,烷基基团是指在该说明书中可以是支化或非支化的并且包含1至20个碳原子。烯烷基团可类似地是支化或非支化的,并且包含2至20个碳原子。饱和或不饱和的碳环或杂环可包含3至20个碳原子。芳族碳环或杂环可包含5至20个碳原子。

[0034] 如本文所用,“取代的”是指基团可被独立地选自下列的一个或多个基团取代:烷基、芳基、环氧基、羟基、烷氧基、氧、酰基、酰氧基、羧基、羧酸根、磺酸、磺酸根、烷氧基-或芳氧基-羰基、异氰酸根、氰基、甲硅烷基、卤素、二烷基氨基和酰胺。选择所有取代基使得在实验条件下不存在实质上不利的相互作用。

[0035] 在描述某些聚合物时,应当理解,有时申请人通过用来制成它们的单体或用来制成它们的单体的量来提及聚合物。尽管此类描述可能不包括用于描述最终聚合物的具体命名或可能不含以方法限定物品的术语,但对单体和量的任何此类提及应被解释为是指聚合物由那些单体制成,除非上下文另外指明或暗示。

[0036] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其它变型均旨在涵盖非排它性的包括。例如,包括要素列表的方法、工艺、制品或设备不必仅仅限于那些要素而是可包括未明确列出的或此类方法、工艺、制品或设备固有的其它要素。此外,除非明确指明相反,“或”是指包含性的“或”而非排它性的“或”。例如,条件A或B满足下列中任一项:A为真实(或存在)的且B为虚假(或不存在的),A为虚假(或不存在的)的且B为真实(或存在)的,以及A和B均为真实(或存在)的。

[0037] 此外,冠词“一个”用来描述本发明的元件和组件。这样做仅是为了方便,并且说明本发明的一般意义。此描述应被理解为包括一个或至少一个、一种或至少一种,并且单数也包括复数,除非明显地另指它意。

## 具体实施方式

[0038] 本公开的组合物包含悬浮的金属纳米颗粒组合物,以及制备所述组合物的方法,所述悬浮的金属纳米颗粒组合物利用可分解稳定剂稳定。当需要时,可分解稳定剂可热分解和/或利用辐射分解,从而使得组合物能够将导电纳米颗粒快速沉淀成期望的附聚形状;

任选地此后,附聚物可优选在低温,例如低于约110、120、130、140、150、160、170或180℃下热退火,并因此本公开的组合物可用于形成高速加工,诸如卷对卷嵌入加工、喷墨印刷、丝网印刷等时的导电特征结构。根据本发明的任选的低温热退火一般是可能的,这是由于导电纳米颗粒的有效去稳定化使得金属表面与金属表面接触形成附聚物,所述附聚物一般在比可预期的更低温度下容易地烧结或退火。

[0039] 本公开的导电纳米颗粒组合物包含利用可热分解稳定剂稳定化的金属纳米颗粒,在一些实施方案中,已经发现所述可热分解稳定剂还至少部分地使用电磁辐射,诸如紫外线或微波辐射来分解。

[0040] 在其它实施方案中,通过下列方法在基板上提供导电特征结构:提供包含导电纳米颗粒与根据本公开的稳定剂的溶液;并且将溶液液相沉积到基板上,其中在沉积期间或在将溶液沉积到基板上之后,在低于约180、170、160、150、140、130或120℃的温度下,通过热处理和/或紫外线或微波处理除去稳定剂以在基板上形成导电特征结构。

[0041] 一般来讲,本公开描述了用于制备悬浮纳米颗粒的廉价且有效的方法,所述悬浮纳米颗粒具有基本上银表面,在需要时,通过施加热或电子辐射能可快速、准确且有效地使所述悬浮纳米颗粒从悬浮液中脱落。本公开的可分解稳定剂是使用可逆加成-断裂链转移(“RAFT”)方法制备的(共)聚合物。在一个实施方案中,本公开的纳米颗粒可通过在还原剂的存在下或在驱动水解反应的高pH的存在下,使银络合物诸如银盐、胶体、或溶胶(例如硝酸银)与硫代羰基硫化合物的水溶液反应来合成。根据本公开的这方面,所述方法以一步法在原位同时将金属盐(或溶胶)转化成银导电纳米颗粒并将(可分解稳定剂的)硫代羰基硫基团转化成容易连接至银表面的硫醇。

[0042] 在一些实施方案中,硫代羰基硫基团不需要还原剂或不需要通过pH值增加的水解反应,反而能够置换银表面上的分散剂,其中所述分散剂是在完全或部分分散纳米颗粒或纳米颗粒前体时弱结合的表面活性剂(诸如,柠檬酸盐或其它类似类型的弱酸盐)。最初在导电纳米颗粒上提供至少一些分散能力的弱结合的表面活性剂旨在表示仅诸如通过很少(如果有的话)共价键弱结合到银表面,并且此外还具有以下结合机制中一种或多种的表面活性剂:偶极-偶极相互作用、氢键、离子-偶极键合、阳离子- $\pi$ 键合、 $\pi$ 堆叠和伦敦力。在一个实施方案中,硫代羰基硫基团是置换银表面处的弱表面活性剂,但不需要增加的pH(以导致水解)或不需要还原剂的三硫代羰基部分。

[0043] 适用于通过RAFT合成形成本公开的可分解稳定剂的 $\theta$ 部分的本发明的聚合单体和共聚单体包括但不限于,甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯(所有异构体)、甲基丙烯酸丁酯(所有异构体)、甲基丙烯酸2-乙基己基酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯腈、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯(所有异构体)、丙烯酸丁酯(所有异构体)、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸、丙烯酸苄酯、丙烯酸苯酯、丙烯腈、苯乙烯,选自下列的丙烯酸酯类和苯乙烯类:甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯(所有异构体)、甲基丙烯酸羟丁酯(所有异构体)、N,N-二甲氨基乙基甲基丙烯酸酯、N,N-二乙氨基乙基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸三甘醇酯、衣康酸酐、衣康酸、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸羟丙酯(所有异构体)、丙烯酸羟丁酯(所有异构体)、N,N-二甲氨基乙基丙烯酸酯、N,N-二乙氨基丙烯酸酯、丙烯酸三甘醇酯、乙烯基苯甲酸(所有异构体)、二乙氨基苯乙烯(所有

异构体)、 $\alpha$ -甲基乙烯基苯甲酸(所有异构体)、二乙氨基 $\alpha$ -甲基苯乙烯(所有异构体)、对乙烯基苯磺酸、对乙烯基苯磺酸钠盐、三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯、三乙氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯、三丁氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯、二甲氧基甲基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯、二乙氧基甲基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯、二丁氧基甲基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯、二异丙氧基甲基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯、二甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯、二乙氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯、二丁氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯、二异丙氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯、三甲氧基甲硅烷基丙基丙烯酸酯、三乙氧基甲硅烷基丙基丙烯酸酯、三丁氧基甲硅烷基丙基丙烯酸酯、二甲氧基甲基甲硅烷基丙基丙烯酸酯、二乙氧基甲基甲硅烷基丙基丙烯酸酯、二丁氧基甲基甲硅烷基丙基丙烯酸酯、二异丙氧基甲基甲硅烷基丙基丙烯酸酯、二甲氧基甲硅烷基丙基丙烯酸酯、二乙氧基甲硅烷基丙基丙烯酸酯、二丁氧基甲硅烷基丙基丙烯酸酯、二异丙氧基甲硅烷基丙基丙烯酸酯、丙烯酸乙酯、丁烯酸乙酯、苯甲酸乙酯、氯乙烯、氟乙烯、溴乙烯、马来酸酐、N-苯基马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺、N-乙基吡咯烷酮、N-乙基咪唑、甜菜碱、磺基甜菜碱、羧基甜菜碱、磷酸甜菜碱、丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、乙烯、丙烯、1,5-己二烯、1,4-己二烯、1,3-丁二烯、和1,4-戊二烯。

[0044] 另外的适用于通过RAFT合成形成本公开的可分解稳定剂的 $\theta$ 部分的可聚合单体和共聚单体包括但不限于丙烯酸、烷基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酸、马来酸酐、烷基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰胺、N-烷基丙酰胺、N-烷基甲基丙烯酰胺、氨基苯乙烯、二甲基氨基甲基苯乙烯、甲基丙烯酸乙酯三甲基铵、丙烯酸乙酯三甲基铵、二甲氨基丙基丙烯酰胺、丙烯酸乙酯三甲基铵、甲基丙烯酸乙酯三甲基铵、三甲基铵丙基丙烯酰胺、丙烯酸十二酯、丙烯酸十八酯、以及甲基丙烯酸十八酯。

[0045] 从常规用于自由基聚合的引发剂中选择本发明的自由基聚合引发剂、或自由基源,诸如偶氮化合物、过氧化氢、氧化还原体系、和还原糖。更具体地,适于与本发明一起使用的自由基源还可以为产生自由基的任何合适的方法,包括但不限于一种或多种合适的化合物的热引发的均裂[热引发剂包括过氧化物、过氧化酯、以及偶氮化合物],氧化还原引发体系,光化学引发体系,或高能辐射诸如电子束、X-射线、微波或 $\gamma$ -射线辐射紫外线。选择引发体系,使得在反应条件下,在程序条件下不存在引发剂、引发条件或引发的自由基与转移剂的实质上不利的相互作用。引发剂还应当具有在反应介质或单体混合物中的所需溶解度。

[0046] 将热引发剂选择成在聚合温度下具有合适的半衰期。这些引发剂可包括但不限于下列中的一种或多种:2,2'-偶氮双(异丁腈)、2,2'-偶氮双(2-氰基-2-丁烷)、二甲基2,2'-偶氮双二甲基异丁酸酯、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、1,1'-偶氮双(氰基己烷腈)、2-(叔丁基偶氮)-2-氰基丙烷、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(1,1)-双(羟乙基)]-丙酰胺、2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁基胺)、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟乙基)丙酰胺]、2,2'-偶氮双(异丁酰胺)二水合物、2,2'-偶氮双(2,2,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙烷、过氧化乙酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化辛酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔戊酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化2-乙基己酸叔丁酯、过氧化二碳酸二异丙基酯、过氧化二碳酸二环己基酯、二枯基过氧化物、过氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰、过二硫酸钾、过二硫酸铵、二叔丁基连二次硝酸盐、和二枯基连二次硝酸盐。

[0047] 可充当根据本公开的自由基引发剂的过氧化氢的示例包括但不限于,叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、过氧乙酸叔丁酯、过氧化月桂酰、过氧化新戊酸叔戊酯、过氧化新戊酸叔丁酯、二枯基过氧化物、过氧化氢、 $Bz_2O_2$ (过氧化二苯甲酰)、过硫酸钾、和过硫酸铵。

[0048] 将根据本公开的氧化还原引发剂体系选择成在反应介质、单体混合物或上述两者中具有必要溶解度,并且具有在具体聚合条件下的自由基产生的适当速率。适于本公开一起使用的此类引发体系可包括氧化剂诸如过二硫酸钾、过氧化氢、叔丁基过氧化氢,和还原剂诸如硫代亚硫酸铁(II)、硫代亚硫酸钛(III)、硫代亚硫酸钾、以及亚硫酸氢钾的组合。其它合适的引发体系描述于Moad and Solomon, "The Chemistry of Free Radical Polymerization", Pergamon, London, 1995; 第53-95页中, 其以引用方式并入本文。

[0049] 适于本公开一起使用的氧化还原体系的其它示例包括但不限于,过氧化氢或烷基过氧化物、过酸酯、过碳酸酯等与铁盐、钛盐、锌盐、甲醛次硫酸锌、钠盐或甲醛次硫酸钠中任一种的组合的混合物。

[0050] 本公开的反应(例如,聚合、表面改性/固定作用,和聚合物-稳定化金属胶体或其它合适表面,诸如硅、陶瓷、金属等的制备)可在任何合适的溶剂或它们的混合物中进行。合适的溶剂包括但不限于水、醇(例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇)、四氢呋喃(THF)、二甲基亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮、乙腈、六甲基磷酰胺(HMPA)、己烷、环己烷、苯、甲苯、二氯甲烷、醚(例如乙醚、丁醚或甲基叔丁基醚)、甲基乙基酮(MEK)、氯仿、乙酸乙酯、以及它们的混合物。优选地,溶剂包括水、水的混合物、或水和水混溶性有机溶剂诸如DMF的混合物。在一个实施方案中,水是溶剂。

[0051] 就非均相聚合而言,期望选择具有适当的溶解度特性的CTA。例如,就水性乳液聚合反应而言,CTA应当优选有利于有机(单体)相分配并且还足够的水溶解度使得其能够分配在单体液滴相和聚合位点之间。

[0052] 本公开的链转移剂(CTA)是与初级自由基或传播聚合物链反应,从而形成新的CTA并消除R自由基,从而重新引发聚合的化合物,诸如二硫酯化合物、水溶性二硫酯化合物、二硫化物、黄原酸酯二硫化物、硫代羰基硫化合物和二硫代氨基甲酸酯。本发明的CTA是可商购获得的,诸如羧甲基二硫代苯甲酸酯,或者容易使用已知的程序合成。适用于本发明的CTA的示例为二硫代苯甲酸枯酯、DTBA(4-氰基戊酸二硫代苯甲酸酯)、BDB(二硫代苯甲酸苄基酯)、CDB(枯基二硫代苯甲酸异丙基酯)、TBP(N,N-二甲基-s-硫代苯甲酰基硫代丙酰胺), TBA(N,N-二甲基-s-硫代苯甲酰基硫代乙酰胺)、三硫代碳酸酯、二硫代氨基甲酸酯、(磷酰基)二硫代甲酸酯和(硫代磷酰基)二硫代甲酸酯、双(硫代乙酰基)二硫化物、黄原酸酯、二硫代碳酸酯基团,其用于MADIX(经由黄原酸酯的互换的大分子设计),其可商购获得,根据良好构建的有机合成路径合成、或如先前所述在美国专利6,153,705中合成(所述专利文献可以引用方式并入本文),以及CTPNa(4-氰基戊酸二硫代苯甲酸钠)和相关的化合物,诸如描述于美国专利6,153,705和PCT国际申请W0 9801478 A1所描述的那些,它们以引用方式并入本文。

[0053] 聚合条件的选择也是重要的。反应温度一般应当被选择成使得其将以期望的方式影响速率。例如,较高的温度将通常增加断裂的速率。条件应被选择成使得由引发剂衍生的自由基所形成的链数最小化至与获得聚合的可接受的速率一致的范围。本发明的聚合方法在常规自由基聚合的典型条件下进行。采用上述CTA的聚合适当地在 $-20^{\circ}\text{C}$ 至 $160^{\circ}\text{C}$ 范围内,

优选地在10°C至150°C范围内的温度,并且最优选地在10°C至80°C范围内的温度下进行。

[0054] 在含水或半含水溶液中进行的聚合的pH可根据条件和反应物变化。然而,一般来讲,pH被选择成使得所选择的二硫酯稳定并且聚合物的接枝可进行。典型地,pH为约0至约9,优选地约1至约7,还更优选约2至约7。可使用本领域中已知方式中任一种调节pH。

[0055] 优选用于本发明的代表性过渡金属溶胶包括但不限于由银(Ag)和相关的盐(例如AgNO<sub>3</sub>)形成的络合物。

[0056] 可用作根据本发明的自由基引发剂的偶氮化合物的示例包括但不限于AIBMe(2,2'-偶氮双(异丁酸甲酯)、AIBN(2,2'-偶氮双((2-氰基丙烷)、ACP(4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、AB(2,2'-偶氮双(2-甲基丙烷)、2,2'-偶氮双(异丁腈)、2,2'-偶氮双(2-丁腈)、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(1,1)-双(羟甲基)-2-羟乙基]丙酰胺、以及2,2'-偶氮双(2-酰胺丙烷)二氯化物。

[0057] 合适的阴离子(共)聚合物包括PAMPS(聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸钠)、PAMBA、以及本领域中已知的其它合适的阴离子(共)聚合物。此类阴离子(共)聚合物的制备在本领域中是已知的,并且以引用方式并入本文(Sumerlin, B. 等人, *Macromolecules* 2001, 34, 6561)。

[0058] 合适的阳离子(共)聚合物包括PVBTA(聚(4-乙烯苄基)三甲基氯化铵)、以及可商购获得或通过已知的合成路径获得的其它相关的阳离子(共)聚合物。

[0059] 合适的非离子、或中性(共)聚合物包括代表性(共)聚合物,其包括但不限于PDMA(聚(N,N-二甲基丙烯酰胺)、以及可商购获得或通过已知的合成程序获得的其它相关中性(共)聚合物。

[0060] 合适的两性离子(共)聚合物包括PMAEDAPS-b-PDMA(聚(3-[2-N-甲基丙烯酰胺)-乙基二甲基丙烷磺酸铵-嵌段-N,N-二甲基丙烯酰胺)、以及可商购获得或通过已知的合成程序获得的其它两性离子(共)聚合物。优选地,可用于本发明的两性离子(共)聚合物包含衍生自两性离子单体(甜菜碱)的组分连同衍生自疏水性或亲水性单体的一种或多种组分或衍生自疏水性或亲水性单体的组分的混合物。

[0061] 合适的甜菜碱包括但不限于羧酸铵、磷酸铵、和磺酸铵。可利用的具体的两性离子单体为N-(3-磺基丙基)-N-甲基丙烯酰氧乙基-N,N-二甲基铵甜菜碱、和N-(3-磺基丙基)-N-烯丙基-N,N-二甲基铵甜菜碱。

[0062] 用于本公开的二硫酯封端的(共)聚合物可使用在含水介质中的受控合成来合成,其采用任何数的链转移剂,最优选地二硫代苯甲酸酯或如上所述的相关化合物,以及自由基引发剂。本发明的RAFT方法可在含水介质中,在本体、溶液、乳液、微乳液、细乳液、反相乳液、反相微乳液、或悬浮液中,以分批、半分批、连续或给料模式进行。引发剂是上述自由基引发剂,其中优选偶氮引发剂。(共)聚合物分子质量通过改变单体对CTA摩尔比来控制。CTA对引发剂的摩尔比为至少一千比一(1000:1)至一比一1:1。取决于电荷,可根据需要调节溶液pH以确保单体的完全离子化。

[0063] 现在转到根据本公开的示例性方法,合成由制备金属盐或溶胶的水溶液开始,例如在一个实施方案中,金属盐或溶胶的含量可以为约0.01重量%。然后可优先将此类金属胶态溶液加入容器中,所述容器可用二硫酯封端的(共)聚合物装填,如上所述。然后可搅拌混合物,以便确保均匀性,并且然后可缓慢添加还原剂的水溶液(1.0M)。然后,可在环境(约

1大气压)压力下,在室温下将混合物搅拌至多约48小时的时间。所得的产物可通过离心,或从本发明的产物除去反应溶液的任何其它合适的方式来回收。

[0064] 根据本公开,还原剂可以为硼氢化物和/或铝氢化物、或胂化合物。更具体地讲,还原剂可包括但不限于,碱金属硼氢化物、碱土金属硼氢化物、碱金属铝氢化物、二烷基铝氢化物和二硼烷等。这些可单独使用或它们中两种或更多种可以以合适的组合使用。还原剂中的成盐碱金属例如为钠、钾或锂并且碱土金属为钙或镁。在考虑容易处理的情况下和从其它观点来看,优选碱金属硼氢化物,并且可能特别优选硼氢化钠。

[0065] 适于与本公开一起使用的其它优选的还原剂可包括但不限于:硼氢化物诸如硼氢化锂、硼氢化钾、硼氢化钙、硼氢化镁、硼氢化锌、硼氢化铝、三乙基硼氢化锂[Super Hydride]、二均三甲苯硼氢化锂、三戊基硼氢化锂、以及氰基硼氢化钠;氢化锂铝、三氢化铝(AlH<sub>3</sub>·sub.3)、三氢化铝-N,N-二甲基乙基胺络合物、L-Selectride™。(三仲丁基硼氢化锂)、LS-Selectride™(三戊基硼氢化锂)、Red-Al®或Vitride®(双(2-甲氧基乙氧基)氢化铝钠;烷氧基氢化铝诸如二乙氧基氢化铝锂、三甲氧基氢化铝锂、三乙氧基氢化铝锂、三叔丁氧基氢化铝锂、以及乙氧基氢化铝锂;烷氧基和烷基硼氢化物,诸如三甲氧基硼氢化钠和三异丙氧基硼氢化钠;硼烷,诸如二硼烷、9-BBN、和Alpine Borane®;氢化铝,以及二异丁基氢化铝(Dibal);胂等。可将本领域中已知的合适的活化剂连同此类还原剂一起组合并且用于改善还原剂的还原能力。还原剂可以固体形式、与合适溶剂的溶液形式使用,或可附接到惰性载体,诸如聚苯乙烯、氧化铝等。待使用的还原剂应当大部分溶于溶剂,具体地水中(例如,NaBH<sub>4</sub>、LiBH<sub>4</sub>或胂),或另选地溶于与水混溶的有机溶剂中。例如,可预见本公开的方法使用有机溶剂诸如四氢呋喃(THF)或THF-水混合物与作为还原剂的LiBHEt<sub>3</sub>(Super Hydride®)来进行。

[0066] 还原剂的量不受特别限制,但优选为如下量,所述量使得还原剂以不小于相对于硫代羰基硫化合物量的化学计量量的量提供。例如,还原可用硼氢化钠来进行,其量为每摩尔硫代羰基硫化合物,不小于0.5摩尔,优选地不小于1.0摩尔。从经济的观点来看,还原剂的量为每摩尔硫代羰基硫化合物不超过10.0摩尔,并且优选地不超过2.0摩尔。

[0067] 在银被包含于本发明中,并因此被包含在本发明内的情况下,添加还原剂导致聚合物的二硫酯端基的还原,从而在(共)聚合物上产生相应的硫醇官能团并且同时将银离子还原成元素态。

[0068] 除了上述实施方案之外,通过使用RAFT合成的(共)聚合物稳定化或改性的银纳米颗粒或表面可使用多种反应条件,诸如试剂、时间和温度,在其末端官能端基处进一步改性。

[0069] 本发明的其它实施方案包括从表面,诸如从纳米颗粒、膜或晶片的聚合物的RAFT聚合。在此类情况下,自由基引发剂或CTA可通过本领域中已知的多种反应中的任一种附接到纳米颗粒或表面。在此类附接之后,可在各种溶剂,优选地水或水溶剂乳液中进行RAFT聚合。

[0070] 本公开也涉及制备方法和具有通过所述制备方法制成的导电金属化物的基板。所述制备方法包括以下步骤:

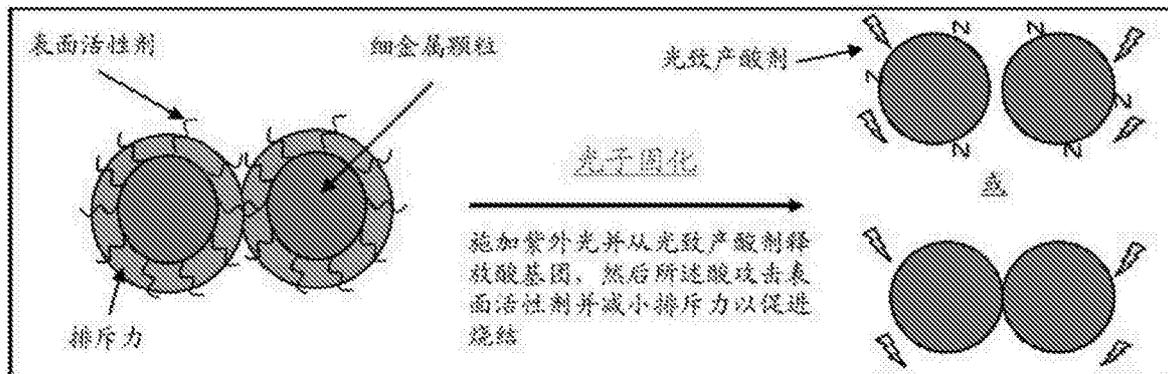
[0071] (1)提供基板,

[0072] (2)将本发明的导电组合物施加在基板上,以及

[0073] (3)使在步骤(2)中施加的导电组合物经历光子烧结以形成导电金属化物。

[0074] 就其中可分解稳定剂包含通过催化活性方法酸解的基团的实施方案而言,可借助于如下表1中所示的光致产酸剂来进行光子烧结:

[0075]

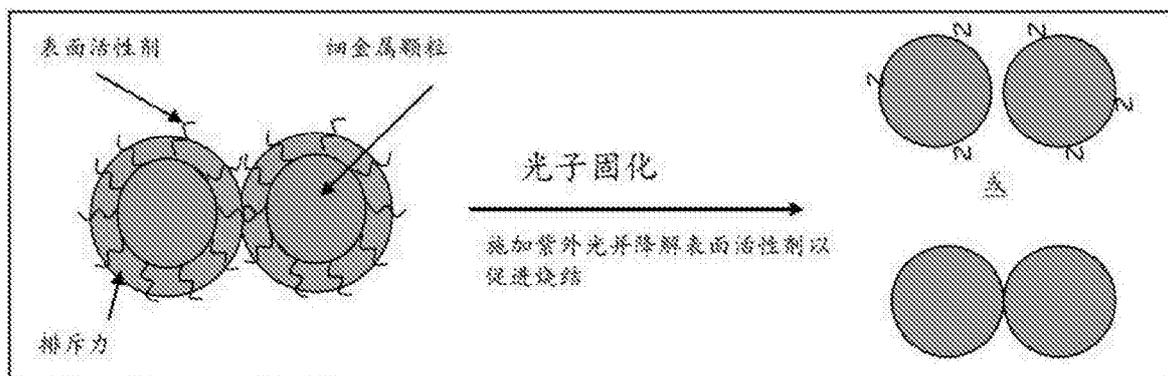


[0076] 表1

[0077] 表1中指示的“表面活性剂”旨在表示本公开的可热分解稳定剂,或另选地可表示除了可热分解稳定剂之外的辅助表面活性剂,其中除了或独立于光酸的存在,光子固化步骤的热或紫外线辐射也将使可热分解稳定剂去稳定化。表1中所指示的“细金属颗粒”旨在表示至少在纳米颗粒表面处包含银的纳米颗粒。

[0078] 在另选的实施方案中,光子固化可直接降解表面活性剂(不使用光致产酸剂),并且表面活性剂可以为辅助表面活性剂和/或本公开的可热分解稳定剂。该实施方案示于表2中。

[0079]



[0080] 表2

[0081] 在本发明的方法的步骤(1)中提供基板。基板可由一种材料或多于一种的材料构成。在本文的上下文中所用的术语“材料”主要是指构成基板的一种或多种本体材料。然而,如果基板由多于一种的材料构成,则术语“材料”不应被误解为排除被提供为某个层的材料。相反,由多于一种的材料构成的基板包括由多于一种的本体材料构成的基板而无任何薄层、以及由一种或多于一种本体材料构成的且提供有一个或多于一个薄层的基板。所述层的示例包括介电(电绝缘)层和有源层。

[0082] 介电层的示例包括如下无机介电材料的层:如二氧化硅、基于氧化锆的材料、氧化铝、氮化硅、氮化铝和氧化钨;以及有机介电材料的层:例如氟化聚合物如PTEE、聚酯和聚酰

亚胺。电介质层可以是实心或多孔的。

[0083] 在说明书和权利要求书中使用了术语“有源层”。其应当意指选自包括光敏层、光发射层、半导体层和非金属导电层的组的层。在一个实施方案中,其应当意指选自光敏层、光发射层、半导体层和非金属导电层的层。

[0084] 出于本公开的目的,本文所用术语“光敏的”应当是指将辐射能(例如,光)转换成电能的属性。

[0085] 光敏层的示例包括基于或包含如下材料的层:比如铜铟镓联硒化物、碲化镉、硫化镉、铜锌锡硫化物、非晶硅、有机光敏化合物或染色敏化光敏组合物。

[0086] 光发射层的示例包括基于或包含如下材料的层:比如聚(对亚苯基乙烯撑)、三(8-羟基喹啉)铝或聚芴(衍生物)。

[0087] 半导体层的示例包括基于或包含如下材料的层:比如铜铟镓联硒化物、碲化镉、硫化镉、铜锌锡硫化物、非晶硅或有机半导体化合物。

[0088] 非金属导电层的示例包括基于或包含如下有机导电材料的层,如聚苯胺、PEDOT:PSS(聚-3,4-乙烯二氧噻吩-聚苯乙烯磺酸)、聚噻吩或聚二乙炔;或者基于或包含如下透明导电材料的层,如氧化铟锡(ITO)、铝掺杂的氧化锌、氟掺杂的氧化锡、石墨烯或碳纳米管。

[0089] 在一个实施方案中,基板为热敏基板。这意指构成基板的材料或所述材料中的一种或多种为热敏的。为避免疑义,这包括如下情况,其中基板包括前述层中的至少一个,其中所述层或者一个、多个或所有层均为热敏的。

[0090] 本文所用的与“耐热的”相对的术语“热敏的”有关于基板、基板材料(=构成基板的本体材料或所述本体材料之一)或基板的层和其在暴露于热时的性质。因此,所用的“热敏的”涉及基板、基板材料或基板的层,其不耐受 $>130^{\circ}\text{C}$ 的高目标峰值温度,或换句话说讲在 $>130^{\circ}\text{C}$ 的高目标峰值温度下发生不期望的化学和/或物理改变。此类不期望的改变现象的示例包括降解、分解、化学转化、氧化、相变、熔化、结构改变、变形以及它们的组合。所述 $>130^{\circ}\text{C}$ 的目标峰值温度发生在例如常规干燥或焙烧过程中,所述常规干燥或焙烧过程通常用于制造由包含常规聚合物树脂粘结剂或玻璃质粘结剂的金属浆料施涂的金属化物。

[0091] 因此,本文所用术语“耐热的”涉及基板、基板材料或基板的层,其耐受 $>130^{\circ}\text{C}$ 的目标峰值温度。

[0092] 基板材料的第一组示例包括有机聚合物。有机聚合物可为热敏的。合适的有机聚合物材料的示例包括PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PEN(聚萘二甲酸乙二醇酯)、PP(聚丙烯)、PC(聚碳酸酯)和聚酰亚胺。

[0093] 基板材料的第二组示例包括除了有机聚合物之外的材料,具体地无机非金属材料 and 金属。无机非金属材料 and 金属通常为耐热的。无机非金属材料的示例包括无机半导体材料如单晶硅、多晶硅、碳化硅;以及无机介电材料,如玻璃、石英、基于氧化锆的材料、氧化铝、氮化硅和氮化铝。金属的示例包括铝、铜和钢。

[0094] 基板可采用各种形式,所述各种形式的示例包括膜形式、箔形式、片形式、面板形式和晶片形式。

[0095] 在本发明方法的步骤(2)中,将导电组合物施涂在基板上。在基板具有前述层中的至少一者的情况下,可将导电组合物施涂在此类层上。导电组合物可被施涂至例如0.1至 $100\mu\text{m}$ 的干膜厚度。导电组合物的施涂方法可为印刷,例如柔性版印刷、照相凹版印刷、喷墨

印刷、胶版印刷、丝网印刷、喷嘴/挤出印刷、气溶胶喷射印刷,或其可为笔写的。所述多种施涂方法使得导电组合物能够被施涂成覆盖基板的整个表面或者仅一个或多个部分。有可能例如以某种图案来施涂导电组合物,其中所述图案可包括细小结构比如点或细线,所述细线具有低至例如50或100纳米的干线宽度。

[0096] 在其施涂于基板上之后,导电组合物可在执行步骤(3)之前在额外的工艺步骤中干燥,或者其可直接(即不刻意拖延且不经历特别设计的干燥步骤)经受光子烧结步骤(3)。此类额外的干燥步骤将通常意指在50至 $\leq 130^{\circ}\text{C}$ 范围内的低目标峰值温度下的温和干燥条件。

[0097] 本文所用的术语“目标峰值温度”在所述任选的干燥环境下意指在由本发明的导电组合物施涂到基板上的导电金属化物的干燥期间所达到的基板峰值温度。

[0098] 所述任选干燥的主要目标是除去溶剂;然而,其还可支持金属化基质的压实。任选的干燥可在,例如,50至 $\leq 130^{\circ}\text{C}$ 的范围内,或在一个实施方案中,在80至 $\leq 130^{\circ}\text{C}$ 的范围内目标峰值温度下执行1至60分钟的时间段。技术人员将考虑乙基纤维素树脂和步骤(1)中提供的基板的热稳定性以及本发明的导电组合物中包含的稀释剂类型来选择目标峰值温度。

[0099] 任选的干燥可利用例如带式、旋转式或固定式干燥机或烘箱来进行。所述热可通过对流和/或利用IR(红外)辐射来施加。可通过鼓风来支持所述干燥。

[0100] 另选地,任选的干燥可使用如下方法来进行,所述方法在金属化物中比在作为整体的基板中引起更高的局部温度,即在此类情况下,基板的目标峰值温度在干燥期间可低至室温。此类干燥方法的示例包括光子加热(经由吸收高强度的光来加热)、微波加热和感应加热。

[0101] 在本发明方法的步骤(3)中,使在步骤(2)中施涂并任选在前述额外的干燥步骤中干燥的导电金属组合物经受光子烧结以形成导电金属化物。

[0102] 光子烧结(其也可被称为光子固化)使用光或更精确的高强度光以提供高温烧结。所述光具有在例如240至1000nm范围内的波长。闪光灯通常用于提供光源并以短时间的高功率和范围为几赫兹至几十赫兹的占空比进行操作。每个单独的闪光脉冲可具有在例如100至2000微秒范围内的持续时间和在例如30至2000焦耳范围内的强度。闪光脉冲持续时间可以例如5微秒的增量调节。每个单独的闪光脉冲的剂量可在例如4至15焦耳/ $\text{cm}^2$ 的范围内。

[0103] 整个光子烧结步骤(3)是短暂的,并且其仅包括少量闪光脉冲,例如至多5个闪光脉冲,或者在一个实施方案中,1或2个闪光脉冲。已经发现,本发明的导电组合物,不同于已知的现有技术导电组合物,能够使光子烧结步骤(3)在例如 $\leq 1$ 秒,例如0.1至1秒,或在一个实施方案中, $\leq 0.15$ 秒,例如0.1至0.15秒的异常短时间段内执行;即,从第一闪光脉冲开始并以最后闪光脉冲结束的整个光子烧结步骤(3)可短至例如 $\leq 1$ 秒,例如0.1至1秒,或者在一个实施方案中, $\leq 0.15$ 秒,例如0.1至0.15秒。

[0104] 根据本公开所形成的导电膜可作用于光伏应用的供体基板,并且本身可与受体基板相连使用。

[0105] 在本发明方法的步骤(3)结束之后获得的金属化基板可表示电子设备,例如印刷电子设备。然而,也有可能其在制备电子设备的过程中仅形成电子设备的部件或中间体。所

述电子设备的示例包括RFID(射频识别)设备;PV(光伏)或OPV(有机光伏)设备,具体地太阳能电池;光发射设备,例如显示器、LED(发光二极管)、OLED(有机发光二极管);智能包装设备;和触摸屏设备。如果金属化基板仅形成所述部件或中间体,则对其进行进一步加工。所述进一步加工的一个示例可为封装金属化基板以保护它免受环境影响。所述进一步加工的另一个示例可为向金属化物提供前述介电或有源层中的一者或多者;其中在有源层的情况下,在金属化物与有源层之间建立直接或间接的电触点。所述进一步加工的另一个示例为对金属化物进行电镀或光诱导电镀,所述金属化物随后用作品种金属化物。

[0106] 为展示本发明的另选的实施方案,本文包括了以下实施例。本领域的技术人员应认识到下文实施例中公开的技术代表本发明人发现的在本发明的实施中功能良好的技术,因此可认为其构成实施的优选模式。然而,本领域的技术人员应依据本发明理解的是,在不背离本发明实质和范围的情况下,可对所公开的具体实施方案进行许多更改并仍能获得相同或相似的结果。

#### [0107] 硬脂基甲基丙烯酸酯/甲基丙烯酸甲酯三硫代碳酸酯的制备

[0108] 用三硫代碳酸酯RAFT试剂 $C_{12}H_{25}SC(S)SC(CH_3)(CN)CH_2CH_2CO_2CH_3$ (4.40g = 10.55mmol)和MEK(180mL)装填配备有加料漏斗、冷凝器和氮气入口、热电偶+引发剂进料管和置顶式搅拌器组件的4-颈烧瓶。在室温下将MMA(166g)和硬脂基甲基丙烯酸酯(34.0g)加入容器中。用氮气吹扫反应器20min并且将温度升高至73°C。经过21小时逐步给料V-601溶液引发剂(420mg, 1.82mmol, 6.6mL)。继续加热22小时。

[0109] NMR( $CDCl_3$ )示出最终MMA转化率为98.5%。

[0110] 反应混合物用MEK(70mL)稀释,并冷却至室温。在5°C下将聚合物溶液缓慢加入甲醇(1.5L)中,并且在添加完成之后搅拌约45min。除去液相。加入甲醇(1.5L)并且将混合物搅拌1小时。过滤并干燥产生196.8g的固体。

[0111] NMR( $CDCl_3$ ): 3.9(m, a = 200, 100/H, 硬脂基MA), 3.67-3.5(m, 主峰在3.58处(a = 5489.2, 1829.7/H), 符合硬脂基MA/MMA = 5.2/94.8(mol%), 15.7/84.3重量%。

[0112] SEC: 数据(相对于PMMA标准):  $M_w = 26502$ ;  $M_n = 23932$ ;  $M_z = 29219$ ,  $MP = 26493$ ;  $PD = 1.11$ 。

#### [0113] 制备硬脂基MA/MMA-b-DEAEMA-TTC

[0114] 用硬脂基MA/MMA-ttc(93.5g)和MEK(150mL)装填配备有加料漏斗、冷凝器和氮气入口、热电偶+引发剂进料管和置顶式搅拌器组件的4-颈烧瓶。使用MEK作为溶剂,使用475mg/10.00mL, 0.207mmol/mL, 制备V-601溶液用于注射泵给料。反应器用氮气吹扫20min。并且将DEAEMA单体(46.8g, 0.253mol)装入注射器中。将5.0mL的DEAEMA加入容器中,并且使温度升高至73°C。经过16小时逐步给料V-601引发剂(289mg, 1.26mmol)。经过4小时时间段给料剩余的DEAEMA单体。加热持续19小时。

[0115] 反应混合物用MEK(150mL)稀释,搅拌直至均匀并冷却至室温。将反应混合物加入3L己烷中。搅拌之后,移除液相并且加入另外的一份2L己烷并继续搅拌1小时。过滤并干燥提供100g的固体,96.5g。液相加工产生具有相同SEC和NMR特征的附加的30g固体。

[0116] NMR( $CDCl_3$ ): 4.20-3.90(m, a = 65.73;  $OCH_2$ 基团的组合, 3.58( $OCH_3$ 信号, a = 300), 2.72和2.60( $m's$ , a = 173.9,  $NCH_2$ 基团)。符合硬脂基MA/MMA/DEAEMA = 4.0/73.7/22.2mol%, 或10.5/57.4/32.0重量%。

[0117] SEC(HFIP中的三重峰检测)示出 $M_w = 38.5\text{kDa}$ ,  $PDI = 1.04$ 。

[0118] 可制备并实施本文所公开并受权利要求书保护的所有方法而无需按照本公开进行过度实验。尽管本发明的组合物及方法已依据优选实施方案进行描述,但本领域的技术人员将显而易见的是可将变型应用于方法以及本文所述方法的步骤中或步骤序列中而不脱离本发明的概念、实质和范围。更具体地讲,将显而易见的是,化学相关的某些试剂可取代本文所述的试剂,同时实现相同或相似结果。对本领域的技术人员显而易见的所有此类相似替代品及变型被认为是在本发明的实质、范围及概念内。