



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102675965 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 11

(21) 申请号 201210057081. X

0004-0008, 0018-0032 段.

(22) 申请日 2012. 03. 06

US 5863319 A, 1999. 01. 26, 权利要求 1-7, 说明书第 1 栏第 34-38 行, 第 3 栏第 5-35 行.

(30) 优先权数据

13/042, 149 2011. 03. 07 US

CN 101845191 A, 2010. 09. 29, 说明书第 0006-0012, 0015-0025, 0031-0033, 0041-0044, 0047 段.

(73) 专利权人 施乐公司

地址 美国纽约

审查员 贺丽娜

(72) 发明人 吴贻良 J·埃利亚胡 柳平

胡南星

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

代理人 苏萌 钟守期

(51) Int. Cl.

C09D 11/52(2014. 01)

C09D 11/36(2014. 01)

(56) 对比文件

CN 101845191 A, 2010. 09. 29, 说明书第 0006-0012, 0015-0025, 0031-0033, 0041-0044, 0047 段.

CN 101747678 A, 2010. 06. 23, 说明书第 0004-0008, 0018-0032 段.

CN 101747678 A, 2010. 06. 23, 说明书第

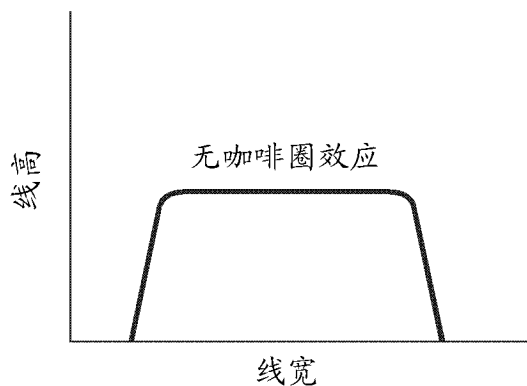
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

包含银纳米颗粒的溶剂型油墨

(57) 摘要

本发明提供了适于印刷(如通过喷墨印刷)的高效纳米颗粒组合物。具体来说,提供了一种包含银纳米颗粒的导电性油墨制剂,其具有最佳的性能,如降低的咖啡圈效应、改进的对基底的粘附以及延长的印刷头开盖时间或潜伏时间。该油墨制剂包含两种或多种溶剂和一种树脂。



1. 一种油墨组合物, 包含:
包含银的金属纳米颗粒;
一种树脂; 以及

两种或多种油墨载体, 所述两种或多种油墨载体包含十氢化萘和双环己烷, 所述两种或多种油墨载体以占油墨组合物的总重量的15至90重量%的量存在,

并且其中所述树脂以占油墨组合物的总重量的0.05至5重量%的量存在。

2. 权利要求1的油墨组合物, 其中所述金属纳米颗粒是包含一个金属纳米颗粒核和一个有机稳定剂壳层的被稳定的金属纳米颗粒。

3. 权利要求2的油墨组合物, 其中所述金属纳米颗粒具有至少65wt%的金属含量。

4. 权利要求1的油墨组合物, 具有至少5小时的在印刷头喷嘴处的延长的干燥时间。

5. 权利要求2的油墨组合物, 其中所述稳定剂具有式X-Y, 其中X是一个包含至少4个碳原子的烃基, 而Y是一个连接至金属纳米颗粒的表面的官能团并且选自羟基、胺、羧酸、硫醇、黄原酸、吡啶、吡咯烷酮、及其混合物。

6. 权利要求1的油墨组合物, 其中所述金属纳米颗粒还包含一种选自以下的金属或金属复合物: 金、铂、钯、铜、钴、铬、镍、银-铜复合物、银-金-铜复合物、银-金-钯复合物及其组合。

7. 权利要求1的油墨组合物, 其中纳米颗粒以占油墨组合物的总重量的10至85重量%的量存在。

8. 权利要求1的油墨组合物, 其中所述树脂选自萜烯、苯乙烯嵌段共聚物, 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐三元共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、聚烯烃、聚酰胺、聚乙烯醇缩丁醛及其混合物。

9. 权利要求8的油墨组合物, 其中所述聚烯烃为聚丁烯。

10. 一种油墨组合物, 包含:
银纳米颗粒, 和

两种或多种选自以下的油墨载体: 包含至少一个环己烷环的脂族烃、环状萜烯、环状萜品烯、萜品醇、甲基萘、环己醇、以及其混合物, 并且所述两种或多种油墨载体包含十氢化萘和双环己烷, 所述两种或多种油墨载体以占油墨组合物的总重量的15至90重量%的量存在, 其中所述油墨组合物具有5小时至1周的延长的印刷头开盖时间。

11. 权利要求10的油墨组合物, 其中所述组合物还包含一种树脂, 该树脂选自萜烯、苯乙烯嵌段共聚物, 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐三元共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、聚烯烃、聚酰胺、聚乙烯醇缩丁醛及其混合物。

12. 权利要求10的油墨组合物, 其中所述银纳米颗粒为被有机胺稳定的银纳米颗粒。

13. 权利要求10的油墨组合物, 其中至少一种油墨载体选自四氢化萘、苧烯、芹子烯、环癸烯、1-苯基-1-环己烯、1-叔丁基-1-环己烯、萜品油烯、 γ -萜品烯、 α -萜品烯、 α -蒎烯及其混合物。

14. 权利要求11的油墨组合物, 其中所述聚烯烃为聚丁烯。

包含银纳米颗粒的溶剂型油墨

技术领域

[0001] 本文在多个实施方案中公开的为适于印刷(如通过喷墨印刷)的稳定的、高性能纳米颗粒组合物。具体而言,提供了一种包含银纳米颗粒的导电性油墨制剂,其具有最佳的性能,如降低的咖啡圈效应(coffee ring effect)、改进的对基底的粘附以及延长的在印刷头的干燥时间。

背景技术

[0002] 最近发现了银纳米颗粒技术对于印刷电子应用的益处。例如,包含银纳米颗粒的油墨制剂已展示出极好的印刷效果。但是,由于银纳米颗粒粉末(尤其是那些大批量制备的那些)的批次间差异,印刷性能的不可再现性仍然是个问题。主要的差异是银含量。具体来说,对于具有90wt%银含量(其为银重量与银和有机稳定剂的总重量之比)的银纳米颗粒的一些批次,在印刷线中出现许多黑点(银纳米颗粒的聚集体)。因此,存在进一步开发可靠的油墨制剂的需要,所述油墨制剂能够保持银纳米颗粒粉末的批次间差异。

[0003] 此外,目前的金属纳米颗粒组合物当沉积在基底上时常常导致过宽的导电性金属油墨线,展现出很低的导电性,并且具有“咖啡圈效应”。咖啡圈效应在这里是指在给定液滴中的颗粒沿着具有极稀薄的中心(即液滴沉积在基底上的位置)的环的圆周上停止时的情况(即不均匀沉积)。在液滴的横截面上,在表面分布测量中观察到一个双峰曲线分布(两个峰)。展现出咖啡圈效应和/或过宽的导电金属线的沉积可能会限制油墨在某些应用中的使用。因此,存在进一步开发可降低咖啡圈效应的油墨制剂的需求。

[0004] 最后,还存在对于前述油墨制剂的一般性持续改进的需求,以提供更好的性能,包括但不限于改进对基底的粘附和/或延长在印刷头的干燥时间。

发明内容

[0005] 根据本文所述的实施方案,提供了包含银纳米颗粒和两种或多种溶剂的新型导电性油墨制剂。

[0006] 具体来说,本发明实施方案提供了一种油墨组合物,包含:包含银的金属纳米颗粒;一种任选的树脂;以及两种或多种油墨载体,其中至少一种油墨载体是在25°C具有小于4mm Hg的蒸汽压的脂族烃。优选地,所述两种或多种载体选自包含至少一个环己烷环的脂族烃、包括单环单萜和双环单萜的环状萜烯、环状萜品烯、萜品醇、甲基萜,及其混合物。

[0007] 在另一实施方案中,提供了一种油墨组合物,包含:银纳米颗粒,和两种或多种选自包含至少一个环己烷环的脂族烃、包括单环单萜和双环单萜的环状萜烯、环状萜品烯、萜品醇、甲基萜、及其混合物的油墨载体,其中油墨在印刷头具有约5小时至约1周的干燥时间。优选地,所述组合物还包含一种树脂,该树脂选自萜烯;苯乙烯嵌段共聚物,包括苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯共聚物和苯乙烯-乙烯/丙烯共聚物;乙烯-乙酸乙烯酯共聚物;乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐三元共聚物;乙烯-丙烯酸丁酯共聚物;乙烯-丙烯酸共聚物;聚烯烃;聚丁烯;聚酰胺;聚乙烯

醇缩丁醛；及其混合物。优选地，所述组合物中的至少一种油墨载体选自双环己烷、四氢化萘、环己醇、苧烯、芹子烯、环癸烯、1-苯基-1-环己烯、1-叔丁基-1-环己烯、萘品油烯、 γ -萘品烯、 α -萘品烯、 α -蒎烯、及其混合物。

[0008] 在另一实施方案中，提供了一种油墨组合物，包含：银纳米颗粒，和包含十氢化萘和双环己烷的油墨载体，其中油墨组合物在印刷头具有约5小时至约1周的干燥时间。

[0009] 在另一实施方案中，提供了一种导电性油墨，包含：银纳米颗粒；一种任选的树脂；以及两种或多种油墨载体，其中银纳米颗粒分散于油墨载体中，并且其中由所述导电性油墨制备的印刷品不显示出咖啡圈效应并且基本上不存在大的纳米颗粒聚集体。优选地，所述导电性油墨具有约5小时至约1周的延长的印刷头开盖时间。优选地，所述印刷品具有小于20nm的表面粗糙度。

附图说明

[0010] 为了更好地理解本发明实施方案，可参考附图。

[0011] 图1显示了咖啡圈效应的代表性参数；该参数通过比较边缘的测量高度与中心的测量高度($h_{\text{边缘}}/h_{\text{中心}}$)而测定。1.0的比例表示边缘的高度等于中心的高度，无咖啡圈效应；

[0012] 图2是显示当咖啡圈效应比大于1.0并因此中心与边缘相比更薄时 $h_{\text{边缘}}$ 和 $h_{\text{中心}}$ 的图；

[0013] 图3是显示当咖啡圈效应比小于1并因此中心与边缘相比更厚时 $h_{\text{边缘}}$ 和 $h_{\text{中心}}$ 的图；

[0014] 图4A是一张显示带有许多黑点的印刷线的照片；

[0015] 图4B是一张显示带有少许黑点的印刷线的照片；和

[0016] 图4C是一张显示不带黑点或几乎不带黑点(也即基本不存在大的纳米颗粒聚集体)的印刷线的照片。

具体实施方式

[0017] 在以下说明中，应理解为可采用其他实施方案并且可作出结构上和操作上的变动而不脱离本文公开的实施方案的范围。

[0018] 溶剂油墨技术拓宽了印刷能力和多个市场的客户群体，并且通过印刷头技术、印刷方法和油墨材料的有效结合将有助于印刷应用的多样性。如上文所论述的，虽然目前的油墨选择对于在多种基底上印刷而言很成功，但仍然存在对于包含银纳米颗粒的更可靠的溶剂油墨的需求。

[0019] 此处所述的为一种可用于印刷的包含具有银的金属纳米颗粒的油墨组合物。该油墨至少含有包含银的金属纳米颗粒、一种任选的树脂、和一种油墨载体的混合物(在某些情况下可指溶剂)。在印刷和烧结后，在油墨组合物中的银纳米颗粒可聚结以形成导电性部件。该组合物可印刷到基底上，然后退火以在基底上形成导电性部件。此处所述的油墨展现出改善的性质如降低的咖啡圈效应、降低的表面粗糙度、改进的粘附、延长的干燥时间和对于金属纳米颗粒的更好的分散能力。

[0020] 颜料型油墨必须从印刷头喷射，在印刷机的寿命期间可靠地用于多次单个喷射(firing event)。作为实例，一个典型的喷墨喷嘴可要求总共喷射超过 5×10^7 次、并且可最高多达 1×10^9 次单个喷射而不发生故障或停止喷射。这包括印刷头保持闲置或开盖很长时间然后再次启动以喷射油墨的情况。在某些情形下，闲置的印刷头喷嘴可被油墨组部分

堵塞或硬结,因此降低了印刷头正确喷射的能力。例如,由部分堵塞的喷嘴喷射的油墨可能失准或者液滴的速度可能会大大地降低。在某些情形下,喷嘴会永久性堵塞而在其他情形下可能需要漫长而昂贵的维护操作以使喷嘴恢复为可用的操作状态。这种现象在喷墨印刷的现有技术中已知为潜伏(latency)或开盖(de-cap)。本文所描述的本发明油墨通过展示出延长的在印刷头喷嘴处的干燥时间而降低潜伏或开盖的风险。

[0021] 本发明实施方案的油墨包含可实现该改善的性质的油墨载体或溶剂的特定混合物。例如,具有不同蒸发速率的混合溶剂使咖啡圈效应最小化而特定溶剂(一种或多种)的高沸点或低蒸汽压延长油墨的干燥时间。在实施方案中,本发明实施方案的油墨在印刷头的干燥时间为至少5小时,例如约5小时至约2周,包括约5小时至约1周或约5小时至约24小时。溶剂混合物也显示出对于银纳米颗粒的更好的分散能力,即使是对于具有最高达90wt%的极高银含量的批次也是这样,因此降低了批次间差异。最后,少量的树脂,例如少于银总重量的5重量%,或银总重量的约0.05至约5重量%,包括银总重量的约0.1至约3重量%或约0.5至约2重量%,结合到油墨中有效地增强了粘附。

[0022] 在“金属纳米颗粒”中所用的术语“纳米”是指,例如,小于约1000nm,如约0.5nm至约1000nm、约1nm至约500nm、约1nm至约100nm、约1nm至约25nm或约1nm至约10nm的颗粒尺寸。颗粒尺寸是指金属颗粒的平均直径,由TEM(透射电子显微镜)或其他合适的方法测定。通常,在由本文所述的方法得到的金属纳米颗粒中可存在多种颗粒尺寸。在实施方案中,不同尺寸的含银纳米颗粒的存在是可接受的。

[0023] 在实施方案中,油墨组合物包含金属纳米颗粒、一种任选的树脂以及两种或多种油墨载体。金属纳米颗粒还含有银。在其他实施方案中,金属纳米颗粒为包含一个金属纳米颗粒核和一个有机稳定剂壳层的被稳定的金属纳米颗粒。在一个具体实施方案中,银纳米颗粒为被有机胺稳定的银纳米颗粒。在实施方案中,金属纳米颗粒具有至少65wt%、85wt%或至少90wt%的金属含量。

[0024] 纳米颗粒的存在量可为油墨组合物的总重量的约10至约85重量%或为油墨组合物的总重量的约20至约60重量%。

[0025] 在实施方案中,至少一种油墨载体具有在25°C小于4mm Hg、或在25°C小于2mm Hg、或在25°C小于1mm Hg的蒸汽压。在一些实施方案中,至少一种油墨载体为脂族烃,并且在更具体的实施方案中,该脂族烃为环状烃。所述两种或多种载体可选自包含至少一个环己烷环(如双环己烷、十氢化萘、四氢化萘和环己醇)的脂族烃、包括单环单萜(如苧烯和芹子烯)和双环单萜的环状萜烯、环状萜品烯(如环癸烯、1-苯基-1-环己烯、1-叔丁基-1-环己烯、萜品油烯、 γ -萜品烯、 α -萜品烯、 α -蒎烯)、萜品醇、甲基萘,以及其混合物。在一个具体实施方案中,该两种或多种载体包含十氢化萘和双环己烷。在实施方案中,该两种或多种溶剂以占油墨组合物总重量的约15至约90重量%(包括占油墨组合物的约20至约80重量%或约30至约70重量%)的量存在。

[0026] 在实施方案中,银纳米颗粒可另外由(i)一种或多种金属或(ii)一种或多种金属复合物组成。除银以外的合适金属可包括,例如,Al、Au、Pt、Pd、Cu、Co、Cr、In和Ni,特别是过渡金属,例如,Au、Pt、Pd、Cu、Cr、Ni及其混合物。合适的金属复合物可包括Au-Ag、Ag-Cu、Ag-Ni、Au-Cu、Au-Ni、Au-Ag-Cu和Au-Ag-Pd。所述金属复合物也可包含非金属,例如,Si、C和Ge。所述金属复合物的多种组分可以例如约0.01至约99.9重量%,特别是约10至约90重量%范

围内的量存在。此外,本文所述组合物可以不包括任何金属氧化物纳米颗粒。

[0027] 在实施方案中,金属复合物是一种由银和一种、两种或多种其他金属组成的合金,其中含银量为,例如,纳米颗粒的至少约20重量%,特别是大于纳米颗粒的约50重量%。

[0028] 纳米颗粒在油墨中的重量百分比可为,例如,约5重量%至约80重量%、约10重量%至约60重量%或约15重量%至约50重量%。

[0029] 在本发明实施方案中,油墨包含两种或多种溶剂。溶剂的选择基于多种性质,例如,蒸发速率、沸点和与其他油墨组分(如纳米颗粒)的相互作用。在实施方案中,溶剂的混合物包含两种或多种具有不同蒸发速率的溶剂。在其他实施方案中,溶剂混合物包含一种或多种具有至少150°C、或约150°C至约380°C、或约180°C至约280°C的沸点的溶剂。

[0030] 溶剂也可通过其Hansen溶度参数表征,该参数为分散参数、溶解度参数和氢键参数(hydrogen bonding parameter)。此处的溶剂应具有约16MPa^{0.5}或更高的分散参数,并且极性参数和氢键参数之和为约8.0MPa^{0.5}或更小。更具体地,一种所选的溶剂的分散参数值为约16MPa^{0.5}或更高,例如约16MPa^{0.5}至约25MPa^{0.5},或约18MPa^{0.5}或更高,例如约18MPa^{0.5}至约25MPa^{0.5};并且极性参数和氢键参数之和为约8.0MPa^{0.5}或更小,包括5.5MPa^{0.5}或更小。理想地,极性参数为约1.5MPa^{0.5}至约0MPa^{0.5},包括约1.0MPa^{0.5}至约0MPa^{0.5},并且氢键参数为约1.5MPa^{0.5}至约0MPa^{0.5},包括约1.0MPa^{0.5}至约0MPa^{0.5}。

[0031] 因此溶剂的选择可基于参数值。一种处于所述Hansen溶度参数内的溶剂可与另一种溶剂混合,只要至少一种溶剂处于所述的Hansen溶度参数范围内。

[0032] 对于给定溶剂,各Hansen溶度参数均可在已知参考文献(如Hansen Solubility Parameters:A User's Handbook,by Charles Hansen,2007,第二版)中找到。另外,已知的模型软件,例如使用软件如SP2方法的Fedors Cohesive Energy Density,可用于计算基于溶剂的化学结构的Hansen溶度参数。计算可在溶剂温度为25°C下进行。

[0033] 在Hansen溶度参数中,氢键是一个氢原子与一个带负电的原子的吸引相互作用。因此,当溶剂具有约1.5MPa^{0.5}或更低的氢键参数时,该溶剂将不倾向于从纳米颗粒的表面分离有机胺稳定剂。

[0034] 极性是由电荷不同导致的吸引作用。因此,当溶剂具有约1.5MPa^{0.5}或更低的Hansen溶度极性参数时,该溶剂将不倾向于从纳米颗粒的表面分离有机胺稳定剂。

[0035] 分散是原子、分子和表面之间的吸引力。为确保被有机胺稳定的金属纳米颗粒良好的稳定性,溶剂应具有至少16MPa^{0.5}的分散参数。

[0036] 油墨的表面张力可为约25至约35mN/m,包括约28至约32mN/m。该组合物还可具有约3cps至约20cps、包括约5cps至约15cps的粘度。

[0037] 使用所述溶剂与其他不使用两种或多种这些溶剂的包含纳米颗粒的油墨相比,可改善油墨。该油墨展示出显著降低的咖啡圈效应、提高的对基底的粘附以及延长的在印刷头的干燥时间,例如约5小时至约1周。混合溶剂还提供了银纳米颗粒的更好的分散能力。用该导电性油墨制成的印刷品展示出令人满意的品质,如无咖啡圈效应和基本上不存在大的纳米颗粒聚集体。在实施方案中,印刷品具有小于20nm的表面粗糙度。

[0038] 油墨还可包括树脂以改进对基底的粘附。例如,油墨可包含选自萜烯、苯乙烯嵌段共聚物(如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯共聚物和苯乙烯-乙烯/丙烯共聚物)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙酸乙

烯酯-马来酸酐三元共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、聚烯烃、聚丁烯、聚酰胺、聚乙烯醇缩丁醛等及其混合物的树脂。在实施方案中,树脂以占油墨组合物的总重量的约0.05至约5重量%的量存在。在具体实施方案中,树脂以占油墨组合物的总重量的约0.1至约3重量%的量存在。

[0039] 通常,银纳米颗粒的稳定性(也即是,在组合物中存在最小的含银纳米颗粒的沉淀或聚集体的时间)为,例如,至少约5天至约1个月、约1周至约6个月、约1周至超过1年。稳定性可使用多种方法监测,例如,探测颗粒尺寸的动态光散射方法、采用确定的过滤孔尺寸(例如1微米)以评估过滤器上的固体的简单过滤方法。

[0040] 在实施方案中,本文所述油墨可含有稳定剂,其与银纳米颗粒的表面缔合并且直到在基底上形成金属部件过程中使银纳米颗粒退火时才被移除。稳定剂可以是有机。

[0041] 在实施方案中,稳定剂物理或化学地与金属纳米颗粒的表面缔合。以这种方式,纳米颗粒在液体溶液之外在其上具有稳定剂。也即是,在其上具有稳定剂的纳米颗粒可从用于形成纳米颗粒和稳定剂的络合物的反应混合物溶液中分离并回收。因此被稳定的纳米颗粒随后可很轻易地并均匀地分散于用于形成可印刷溶液的溶剂中。

[0042] 如此处所用的,在银纳米颗粒和稳定剂之间的表述“物理或化学地缔合”可以是化学键和/或其他物理连接。化学键可采用的形式为例如共价键、氢键、配位络合物键或离子键,或不同化学键的混合。物理连接可采用的形式为,例如,范德华力或偶极-偶极相互作用、或不同物理连接的混合。

[0043] 在“有机稳定剂”中的术语“有机”是指,例如,碳原子(一个或多个)的存在,但有机稳定剂可包括一种或多种非金属杂原子,如氮、氧、硫、硅、卤素等。有机稳定剂可以是有机胺稳定剂,如美国专利号7,270,694中所述的那些,该专利的全部内容以引用的方式纳入本说明书中。有机胺的实例为烷基胺,例如丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十六烷基胺、十一烷基胺、十二烷基胺、十三烷基胺、十四烷基胺、二氨基戊烷、二氨基己烷、二氨基庚烷、二氨基辛烷、二氨基壬烷、二氨基癸烷、二丙胺、二丁胺、二戊胺、二己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、甲基丙基胺、乙基丙基胺、丙基丁基胺、乙基丁基胺、乙基戊基胺、丙基戊基胺、丁基戊基胺、三丁胺、三己胺等,或其混合物。

[0044] 金属纳米颗粒用由式(I):X-Y组成的稳定剂稳定。X是一个包含至少四个碳原子、包括至少8个碳原子、或至少12个碳原子的烃基。Y是一个连接至金属纳米颗粒的表面的官能团。官能团Y的实例包括,例如,羟基、胺、羧酸、硫醇及其衍生物、-OC(=S)SH(黄原酸)、吡啶、吡咯烷酮等。有机稳定剂可选自聚乙二醇、聚乙烯基吡啶、聚乙烯基吡咯烷酮和其他有机表面活性剂。有机稳定剂可选自硫醇,例如丁硫醇、戊硫醇、己硫醇、庚硫醇、辛硫醇、癸硫醇和十二烷基硫醇;二硫醇,例如1,2-乙二硫醇、1,3-丙二硫醇和1,4-丁二硫醇;或硫醇与二硫醇的混合物。有机稳定剂可选自黄原酸,例如邻甲基黄原酸酯、邻乙基黄原酸酯、邻丙基黄原酸、邻丁基黄原酸、邻戊基黄原酸、邻己基黄原酸、邻庚基黄原酸、邻辛基黄原酸、邻壬基黄原酸、邻癸基黄原酸、邻十一烷基黄原酸、邻十二烷基黄原酸。可以稳定金属纳米颗粒的含有吡啶衍生物(例如,十二烷基吡啶)和/或有机膦的有机稳定剂也可用作此处的稳定剂。

[0045] 被有机稳定的金属纳米颗粒的其他实例可包括:羧酸-有机胺络合物稳定的金属纳米颗粒,记载于美国专利申请公开号2009/0148600;羧酸稳定剂金属纳米颗粒,记载于美

国专利申请公开号2007/0099357A1;以及可热移除的稳定剂和UV可分解稳定剂,记载于美国专利申请公开号2009/0181183,各文献的全部内容通过引用的方式纳入本说明书中。

[0046] 稳定剂在金属纳米颗粒表面上的覆盖程度可根据稳定剂稳定金属纳米颗粒的能力而改变,例如,从部分覆盖至完全覆盖。当然,稳定剂对于各金属纳米颗粒的覆盖程度也是可变的。

[0047] 有机稳定剂在金属纳米颗粒(仅包括金属颗粒和稳定剂,不包括溶剂)中的重量百分比可为,例如,约3重量%至约60重量%、约5重量%至约35重量%、约5重量%至约20重量%,或约5重量%至约10重量%。因此,金属在金属纳米颗粒中的重量百分比可为,例如,约40重量%至约97重量%、约65重量%至约95重量%、约80至约95重量%,或约90至约95重量%。

[0048] 为定量描述组合物的咖啡圈效应,使用了一个参数 $h_{\text{边缘}}/h_{\text{中心}}$ (也称为 h_e/h_c 并在此处定义为边缘高度与中心高度之比)。采用一个装有10pL墨盒(cartridge)的DMP-2800喷墨印刷机将所公开的金属纳米颗粒组合物和比较组合物均印刷于一个基底上。在印刷后使用一个表面轮廓曲线仪表征其曲线轮廓。可得到边缘的高度($h_{\text{边缘}}$)和中心的高度($h_{\text{中心}}$)。 $h_{\text{边缘}}/h_{\text{中心}}$ 之比将显示是否存在咖啡圈效应。(见图1)。如图1中所示,当 $h_{\text{边缘}}/h_{\text{中心}}$ 为1.0时,没有咖啡圈效应并且印刷曲线的表面将会完全平整。如图2中所示,当 $h_{\text{边缘}}/h_{\text{中心}}$ 大于1.0时,中心的高度小于边缘的高度,显示出咖啡圈效应,当比例从1.0增加时该效应变得更加明显。最后,如图3所示,当 $h_{\text{边缘}}/h_{\text{中心}}$ 小于1.0时,中心的高度大于边缘的高度。对于大多数应用这也是可接受的。在实施方案中,用本发明的金属纳米颗粒组合物印刷的部件具有1.0左右(例如约0.8至约1.2)的 $h_{\text{边缘}}/h_{\text{中心}}$ 。在其他实施方案中, $h_{\text{边缘}}/h_{\text{中心}}$ 为小于1.5至约1.0。

[0049] 为定量描述黑点(其可能是银纳米颗粒的聚集体),对由组合物在印刷后在基底上形成的部件的表面粗糙度进行测量。应该注意的是基底的粗糙度最小。实施了与上文相同的印刷方法。通过测量组合物的印刷部件的表面粗糙度,例如 R_a ,来进行测量。应该注意的是在测量过程中应该排除印刷部件的波状纹和/或咖啡圈效应(如果有的话)。表面粗糙度可通过多种方法测量,例如通过使用表面轮廓曲线仪。黑点越多、越大,表面就越粗糙。具有符合Hansen溶度参数的溶剂的组合物具有小于15nm的表面粗糙度(R_a),并且是约1nm至10nm。因此,组合物在印刷后具有非常平整的外观。发现,比较组合物具有15nm或更大的表面粗糙度(R_a),并且可最高达30nm至60nm。如果表面粗糙度很高,印刷线将有多个黑点存在,因此存在的黑点越多,印刷组合物越粗糙。存在和不存在黑点的印刷品的实例可见于图4A-4C。

[0050] 本文所述的油墨进一步阐释于以下实施例中。所有份数和百分比均以重量计,除非另有指明。

[0051] 应认识到多种上文公开的和其特征和功能,或其替代方案,可有利地与许多其他不同的系统和应用组合。另外,之后本领域技术人员可对其做出多种目前无法预见到的或无法预期的替代方案、改动、变动或改进,并且也将包括在下文的权利要求中。

[0052] 虽然上文的描述涉及具体的实施方案,但可以理解的是在不偏离其主旨的情况下可做出多种改动。所附权利要求意欲覆盖这些改动,如同落入本文的实施方案的实际范围和主旨之内。

[0053] 因此本文所公开的实施方案在所有方面都应被认为是说明性的而不是限制性的,

实施方案的范围由所附权利要求而不是前述说明书说明。所有落入权利要求的等价物的含义和范围之内的改动都包括在其中。

[0054] 实施例

[0055] 实施例陈述于下文中并且阐明了可用于实施本发明的实施方案的不同组合物和条件。所有比例为重量比,除非另有指明。但是,很显然,根据上文所公开的和下文所指出的,本发明的实施方案可用多种类型的组合物实施并且可具有许多不同的用途。

[0056] 实施例1

[0057] 在实施例中使用了具有约90wt%银含量的高通量(throughput)银纳米颗粒。评价实施例的前提是:如果油墨制剂可以维持具有90wt%银含量的银纳米颗粒的变化,该制剂对于不同批次而言都应该是可靠的。银纳米颗粒的制备按之前在美国专利号7,494,608(以引用的方式纳入本说明书中)中所公开的进行,其中十六烷基胺与乙酸银的摩尔比为5:1。

[0058] 使用银纳米颗粒在不同的溶剂或溶剂混合物中制备了三种不同的油墨。油墨制备如下:在溶剂或溶剂混合物中负载50wt%的银纳米颗粒,并在溶剂或溶剂混合物中晃动银纳米颗粒过夜(大约16小时)。用于所述的三种油墨的三种溶剂为十氢化萘、双环己烷、和十氢化萘/双环己烷的混合物(重量比为1:1)(来自Sigma-Aldrich(St.Louis, Missouri))。过滤后,油墨用一个喷墨印刷机(DMP-2800,装有10pL的墨盒)测试以评价其喷射能力、在喷嘴的干燥时间以及印刷线的性能如咖啡圈效应和线外观。

[0059] 表1总结了其结果。在140°C下退火10分钟之后所有的印刷线都是高度导电的。但是,由仅具有十氢化萘溶剂的油墨印刷的线显示出咖啡圈效应以及许多黑点。此外,油墨在印机刷喷嘴处快速干燥。油墨在室温下在工作台上停留1小时后,喷嘴被堵塞了。对于仅具有双环己烷溶剂的油墨,该溶剂显著地延长了干燥时间。但是,该油墨显示出很差的喷射能力。经常观察到很长的拖尾并且方向性很差。具有最佳性能的油墨由十氢化萘和双环己烷二者的混合物制得。这种油墨展示出良好的喷射能力、合理的良好在喷嘴处的干燥时间、无咖啡圈效应以及极好的线外观而无黑点。

[0060] 表1

[0061]

溶剂	油墨干燥时间 (hr)	喷射能力	观察到的咖啡圈效应	线外观
十氢化萘	~1	良好	有	许多黑点 (见图4A)
双环己烷	~20	差, 长拖尾, 没有直的液滴	无	少量黑点 (见图 4B)
十氢化萘/双环己烷(1:1)混合物	~5	良好	无	没有或几乎没有黑点(见图4C)

[0062] 实施例2

[0063] 为进一步改善印刷银线的粘附, 将萘烯树脂(来自Arizona Chemicals (Jacksonville, Florida))以1.2wt%加入到油墨制剂中。这种油墨的配方展示于表2中。

[0064] 表2

[0065]

油墨组分	重量(g)	重量百分比(%)
双环己烷	0.4391	26.3
十氢化萘	0.5087	30.4
萘烯	0.0203	1.2

[0066]

银纳米颗粒	0.7012	42.0
总计	1.6693	100.0

[0067] 在印刷并在140°C退火10分钟之后, 通过以下措施对印刷线进行粘附测试: 将Scotch Magic Tape(3M)粘至玻璃上的导电线的表面, 然后从该表面上剥下该Scotch Magic Tape(3M)。没有银或几乎没有银从基底上被剥下。与之相比, 当在油墨制剂中未用树脂时, 粘附很弱并且大量的线可被剥下。

[0068] 权利要求——如最初所呈现的以及如其所修改的——包括了本文所公开的实施方案和教导的变化、替代方案、修正、改进、等价方案和实质上等价的方案, 这些方案包括了目前未预见或未认识到的方案, 以及例如, 可由申请人/专利权人和其他人提出的方案。除非在一项权利要求中有具体陈述, 权利要求的步骤或组成中关于任何具体的顺序、数量、位置、尺寸、形状、角度、颜色或材料不应从说明书或任何其他权利要求暗示或引入。

[0069] 所有在本文中提到的专利和申请均特别地并且完全地以其全部内容以引用的方式纳入本说明书中。

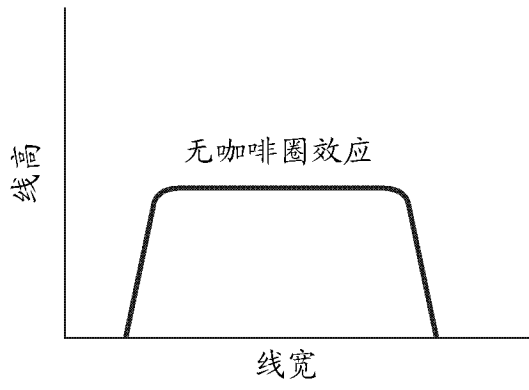


图1

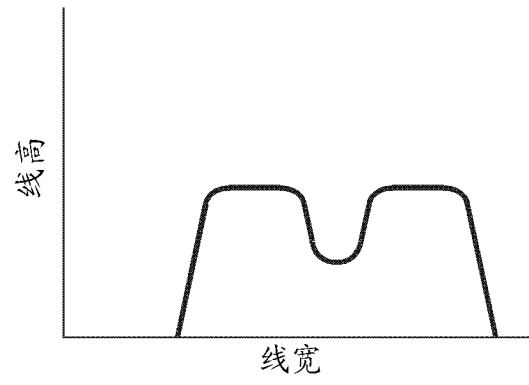


图2

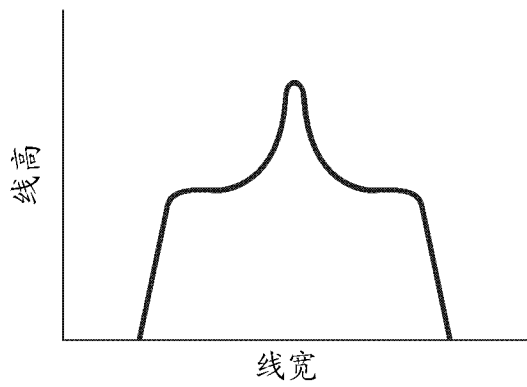


图3

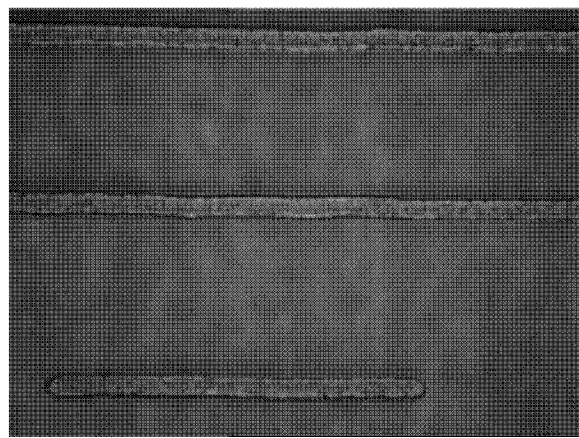


图4A

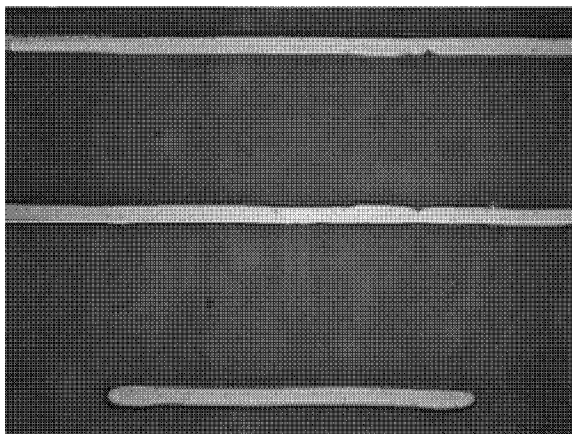


图4B

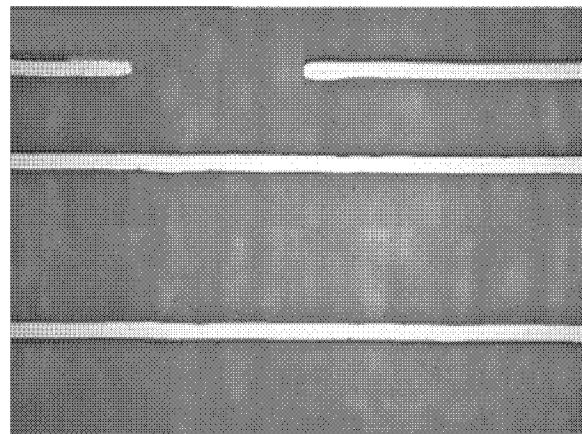


图4C