



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103443214 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 11

(21) 申请号 201280013647. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 03. 14

C09D 11/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09D 11/02 (2006. 01)

10-2011-0023068 2011. 03. 15 KR

H01B 1/22 (2006. 01)

B41M 1/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 09. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2012/001840 2012. 03. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02012/124979 KO 2012. 09. 20

(71) 申请人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 成知珉 金姝延 卞煥昌 徐姪贤

李承宪

(74) 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理

有限公司 11225

代理人 朱梅 张皓

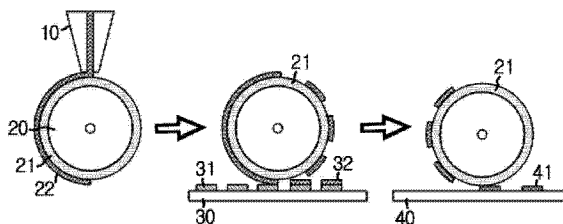
权利要求书2页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

导电墨水组合物, 使用该导电墨水组合物的印刷方法及由该导电墨水组合物制备的导电图案

(57) 摘要

本发明涉及一种导电墨水组合物, 所述导电墨水组合物包括金属颗粒、具有 25°C 时 3 托以下蒸气压的第一溶剂、具有 25°C 时超过 3 托的蒸气压的第二溶剂和金属羧酸盐。本发明还涉及使用所述墨水组合物的印刷方法以及使用该组合物形成的导电图案。



1. 一种导电墨水组合物,包括:  
金属颗粒;  
具有 25°C 时 3 托以下蒸气压的第一溶剂;  
具有 25°C 时大于 3 托的蒸气压的第二溶剂;和  
金属羧酸盐。
2. 根据权利要求 1 所述的导电墨水组合物,其中所述导电墨水组合物不包含聚合物粘合剂或脱模剂。
3. 根据权利要求 1 所述的导电墨水组合物,其中所述金属颗粒的金属类型与金属羧酸盐的金属类型彼此相同。
4. 根据权利要求 1 所述的导电墨水组合物,其中所述金属颗粒为银颗粒,并且金属羧酸盐为银羧酸盐。
5. 根据权利要求 1 所述的导电墨水组合物,其中所述第二溶剂的表面张力小于 26dyn/cm,而所述第一溶剂的表面张力为 26dyn/cm 以上。
6. 根据权利要求 1 所述的导电墨水组合物,其中所述金属颗粒具有 5 至 400 纳米的平均粒径。
7. 根据权利要求 1 所述的导电墨水组合物,其中所述导电墨水组合物的初始粘度为 20cps 以下。
8. 根据权利要求 1 所述的导电墨水组合物,其中所述导电墨水组合物的初始粘度为 1cps 以上和 10cps 以下。
9. 根据权利要求 1 所述的导电墨水组合物,其中所述导电墨水组合物的初始表面能为 24dyn/cm 以下。
10. 根据权利要求 1 所述的导电墨水组合物,其中所述组合物的初始表面能为 21.1 至 23.9dyn/cm 以下。
11. 根据权利要求 1 所述的导电墨水组合物,进一步包括:  
表面活性剂。
12. 根据权利要求 1 所述的导电墨水组合物,其中金属羧酸盐的碳原子数为 2 至 10。
13. 根据权利要求 1 至 12 中任意一项所述的导电墨水组合物,其中所述导电墨水组合物中除了金属颗粒、金属羧酸盐和表面活性剂之外的组分的分子量小于 800。
14. 根据权利要求 1 至 12 中任意一项所述的导电墨水组合物,其中所述导电墨水组合物中除了金属颗粒和金属羧酸盐之外的组分在常温下为液体。
15. 根据权利要求 1 至 12 中任意一项所述的导电墨水组合物,其中所述组合物是用于滚印法的物质。
16. 根据权利要求 1 至 12 中任意一项所述的导电墨水组合物,其中所述组合物是用于反向胶印法的物质。
17. 根据权利要求 1 至 12 中任意一项所述的导电墨水组合物,其中所述组合物是用于低温烧结的物质。
18. 一种导电图案,其采用权利要求 1 至 12 中任意一项所述的导电墨水组合物制备。
19. 根据权利要求 18 所述的导电图案,其中线宽分别为 3 至 80  $\mu\text{m}$ 。
20. 根据权利要求 18 所述的导电图案,其中在 200°C 以下的低温下进行烧结。

21. 根据权利要求 18 所述的导电图案,其中线高小于  $1\ \mu\text{m}$ 。
22. 一种电极基板,包括:  
权利要求 18 所述的导电图案。
23. 一种印刷方法,包括:  
印刷权利要求 1 至 12 中任意一项所述的导电墨水组合物;和  
烧结所述导电墨水组合物。
24. 根据权利要求 23 所述的印刷方法,其中所述印刷方法为滚印法。
25. 根据权利要求 23 所述的印刷方法,其中所述印刷方法为反向胶印法。
26. 根据权利要求 23 所述的印刷方法,其中所述烧结在  $200^\circ\text{C}$  以下进行。

## 导电墨水组合物,使用该导电墨水组合物的印刷方法及由 该导电墨水组合物制备的导电图案

### 技术领域

[0001] 本申请要求于 2011 年 3 月 15 日向韩国知识产权局提交的第 10-2011-0023068 号韩国专利申请的优先权及利益,通过参考将其全部内容并入本文。

[0002] 本发明涉及一种导电墨水组合物以及使用该导电墨水组合物的印刷方法。更具体而言,本发明涉及一种用于印刷精细图案的导电墨水组合物以形成精细图案,以及使用该导电墨水组合物的印刷方法。

### 背景技术

[0003] 在例如触摸屏、显示器和半导体的电子二极管中使用例如电极的导电部件。随着电子二极管性能的提升,在导电部件中需要更精细的导电图案。

[0004] 根据其目的,已有许多形成导电图案的已知方法,其代表性的例子包括光刻法、丝网印刷法、喷墨印刷法等。

[0005] 例如,光刻法为如下的方法:在其上沉积了金属的玻璃或膜上形成蚀刻保护层,选择性地曝光并显影蚀刻保护层以实现图案化,通过使用图案化的蚀刻保护层选择性地蚀刻金属,以及剥离蚀刻保护层。

[0006] 但是,光刻法使用蚀刻保护层材料和去膜溶液,而这些不是图案本身的构成元素,因此由于蚀刻保护层材料和去膜溶液的成本及其处置的费用造成工艺成本增加。而且还有由上述材料处理导致的环境污染问题。由于该方法有很多过程并且复杂,因此需要大量时间和较高的成本,并且当蚀刻保护层材料不能被充分剥离时,会有在最终产品中产生缺陷的问题。

[0007] 丝网印刷法是通过采用基于具有从数百纳米至数十微米尺寸的导电颗粒的墨水进行丝网印刷并随后进行烧结(firing)来实施的。

[0008] 丝网印刷法和喷墨法在实现具有数十微米尺寸的精细图案时有局限。

### 发明内容

#### 技术问题

[0009] 做出本发明以致力于提供一种导电墨水组合物以及使用该导电墨水组合物的印刷方法,所述导电墨水组合物适合于印刷方法,尤其是滚印(roll printing)法和尤其是反向胶印法,可以实现具有极佳导电性的导电图案和精细导电图案,具有对基板良好的粘合性能,并且能够通过低温烧结实现导电性。

#### [0010] 技术方案

[0011] 本发明的一个示例性实施方式提供了一种导电墨水组合物,包括:金属颗粒;具有 25℃时 3 托以下蒸气压的第一溶剂;具有 25℃时大于 3 托的蒸气压的第二溶剂;和金属羧酸盐。

[0012] 本发明采用使用所述导电墨水组合物的印刷方法。所述印刷方法可以为滚印法或反向胶印法。可以在反向胶印法中使用橡胶材料的印刷胶板。

[0013] 本发明的另一个示例性实施方式提供了一种使用所述导电墨水组合物形成的导电图案,和包含该导电图案的电极基材。优选在 200°C 以下的低温烧结导电图案。在此情况中,已确定可以形成超细图案,其中导电图案的最小线宽为 6 μm 以下,并且线之间的最小间隔为 3 μm 以下。

[0014] 有益效果

[0015] 根据本发明的导电墨水组合物适合于印刷方法,尤其是滚印法和尤其是反向胶印法,可以实现具有极佳导电性的导电图案和精细导电图案,具有对基板良好的粘合性能,并且能够通过低温烧结实现导电性。因此,根据本发明,可以提供一种对基板具有良好粘合性和良好导电性的超细导电图案。特别是,甚至即使在低温进行烧结且导电墨水组合物不包含聚合物粘合剂或脱模剂的情况下,根据本发明的导电墨水组合物也可以提供良好的导电性和精细图案。

#### 附图说明

[0016] 图 1 为表示反向胶印法的工艺模拟图;

[0017] 图 2 为表示在实施例 2 中制备的导电图案的照片;

[0018] 图 3 为表示在对比实施例 5 中制备的导电图案的照片;

[0019] 图 4 为表示在实施例 3 中制备的导电图案的照片。

#### 具体实施方式

[0020] 下面,将更详细地说明本发明。

[0021] 本发明涉及一种导电墨水组合物,并且所述导电墨水组合物包括金属颗粒,具有 25°C 时 3 托以下蒸气压的第一溶剂,具有 25°C 时大于 3 托的蒸气压的第二溶剂,和金属羧酸盐。根据本发明的导电墨水组合物基本不包含聚合物粘合剂或脱模剂。

[0022] 根据本发明的导电墨水组合物适用于印刷方法,且由于如下所述的原因,特别适用于滚印法和使用滚印法的橡胶材料的印刷胶板的反向胶印法。

[0023] 反向胶印法包括:i) 在辊上施加导电墨水组合物;ii) 使其上刻有与要形成的导电图案对应的图案的底板(cliche)与所述辊接触,从而在辊上形成对应导电图案的墨水组合物的图案;和 iii) 将辊上的墨水组合物图案转移至基板上。在此情况中,辊的圆周部分由弹性的橡胶材料的印刷胶版构成。反向胶印法如图 1 中所示。

[0024] 向已知墨水中添加聚合物粘合剂,这样在将墨水施加到辊上之后,膜不会破裂,不会形成针孔,并且形成均匀的膜。但是如果加入聚合物粘合剂,由于当在 200°C 以下的低温进行烧结时电阻率过度提高,即使在低温进行了烧结,墨水也不能被用于需要良好导电性的情况。同时,如果不含有聚合物粘合剂,则在印刷后在膜上形成裂痕或针孔,或者,存在图案的转移缺陷或线性(straightness property)缺陷的问题。

[0025] 在本发明的导电墨水组合物中金属羧酸盐起到两种以上的作用。首先,金属羧酸盐可以在烧结处理中还原成金属以有助于改善导电性。其次,金属羧酸盐可以代替已知墨水的聚合物粘合剂以改善墨水的涂覆性能并提高图案的转移性和线性性能。

[0026] 优选的是,根据本发明的导电墨水组合物中除了金属颗粒、金属羧酸盐和加入的表面活性剂(如果需要)以外的组分的分子量小于 800。优选地,根据本发明的导电墨水组合物中除了金属颗粒和金属羧酸盐以外的组分在常温下为液体。

[0027] 只要金属羧酸盐可以溶解在适当的有机溶剂中,金属羧酸盐并不特别受到烷基链长度、是否存在支链、是否存在取代基等的限制。

[0028] 优选基于 100 重量份的金属颗粒含量,金属羧酸盐的用量为 0.1 至 20 重量份。当基于 100 重量份的金属颗粒含量,金属羧酸盐的用量为 0.1 重量份以下时,对改善图案的线性或导电性的作用不明显。如果基于 100 重量份的金属颗粒含量,金属羧酸盐的用量高于 20 重量份时,则难以均匀地混合金属颗粒和金属羧酸盐,因此在印刷后,不容易形成稳定且均匀的涂层。

[0029] 金属羧酸盐的金属可以与金属颗粒的金属种类相同或不同,并且优选与金属颗粒的金属种类相同。考虑到导电性,银是最优选的。金属羧酸盐的碳原子数优选为 2 至 10。

[0030] 导电墨水组合物还包括两种以上的溶剂。第一溶剂为具有相对低挥发性的溶剂,其蒸气压在 25°C 时为 3 托以下,并且直至进行印刷和烧结,其作为墨水组合物的分散介质。第二溶剂为具有 25°C 时大于 3 托的蒸气压和高挥发性的溶剂,并且第二溶剂为与第一溶剂一起保持墨水组合物的低粘度和对辊的良好涂布性能的组分,直至墨水组合物被用于基板或辊上,并通过蒸发除去,因此提高了墨水组合物的粘度,并能够在辊上良好地进行图案的形成和保持。

[0031] 第一溶剂和第二溶剂的用量可以根据目的、操作环境等确定。当快速形成墨水涂层时,为了降低整个工艺的节拍时间,优选提高第二溶剂(高挥发性溶剂)的用量;并且为了通过降低墨水涂层的形成率以确保所述方法的利润优选降低第二溶剂的用量。优选地,第一溶剂可以控制在 0.1 至 60wt% 的范围内,并且第二溶剂可以控制在 1 至 80wt% 的范围内。

[0032] 可被用作第一溶剂的低挥发性溶剂的例子包括二甲基乙酰胺、 $\gamma$ -丁内酯、羟基甲苯、丙二醇单丁醚、丙二醇单丙醚、丁基溶纤剂、甘油、苯氧乙醇、丁基卡必醇、甲氧基丙氧基丙醇、卡必醇、萘品醇、三甘醇单乙基醚、三甘醇单甲基醚、N-甲基吡咯烷酮、碳酸丙烯酯、二甲亚砜、二甘醇、三乙醇胺、二乙醇胺、三甘醇、乙二醇等,可通过混合两种或更多种来使用,但并不限于此。具有高挥发性的第二溶剂的实例可包括二甲基乙二醇(dimethylglycol)、三甲基氯甲烷、甲醇、乙醇、异丙醇、丙醇、己烷、庚烷、辛烷、1-氯丁烷、甲基乙基酮、环己烷等,可通过混合两种或更多种来使用,但并不限于此。

[0033] 优选具有高挥发性的第二溶剂的表面张力小于 26 达因/厘米(dyn/cm),从而具有对图 1 中步骤 i) 中辊的良好的涂布性能。由于在图 1 中的步骤 ii) 之前通过蒸发除去大部分第二溶剂,在步骤 ii) 和 iii) 中主要保留具有低挥发性的第一溶剂。为了提高步骤 ii) 和 iii) 中墨水的脱模性能,优选第一溶剂的表面张力为 26dyn/cm 以上。

[0034] 为了实现精细图案,优选在墨水组合物中提供导电性的金属颗粒具有纳米尺寸的平均粒径。例如,为了实现具有小于 6 微米的线宽和小于 3 微米的线间隔的超精细图案,优选确保纳米尺寸的平均粒径和优选 5 至 400nm 的平均粒径。考虑到高导电性,银或铜颗粒优选作为金属颗粒。块体银的电阻率为  $1.59 \mu \Omega \cdot m$ ,其仅相当于具有次级低电阻率的金的 65%。因此,当为了形成电极并印刷,通过颗粒化(particularization)制造墨水时,即使除银颗粒之外的添加剂的量较大,与其它金属相比,也可相对容易地在烧结后实现希望的

导电性。在金属中,银的电阻率低于铜的电阻率,并且即使不设置单独的惰性气氛或还原气氛,银也可以实现导电性而无需氧化,因此特别优选采用银颗粒作为制备墨水的金属颗粒。

[0035] 金属颗粒的用量范围没有特殊限制,但优选为 10 至 50wt%。当金属颗粒的用量大于 50wt% 时,不容易控制墨水的初始粘度至 20cps 以下,并且墨水的成本增加。当金属颗粒的用量小于 10wt% 时,实现墨水的导电功能的功能组分的量无益地减少,而没有效果。墨水的初始粘度可以控制在 1cps 以上。

[0036] 当象已知的常规墨水那样使用聚合物粘合剂时,即使金属颗粒的用量小于 10wt%,使用适当的聚合物粘合剂,在墨水应用于辊上时可以形成均匀的膜,但如本发明一样,在没有单独加入聚合物粘合剂组分的情况下,如果金属颗粒的用量小于 10wt%,不容易通过施用的墨水形成无缺陷(如针孔或裂痕)的均匀的膜。

[0037] 本发明的墨水组合物不使用聚合物粘合剂,而使用金属羧酸盐,因此即使在低温下进行烧结也具有良好的导电性。在金属羧酸盐与金属颗粒一起使用的情况中,优点在于在烧结过程中金属羧酸盐被还原成金属以填补金属颗粒之间的空隙,从而改善导电性。

[0038] 优选地,导电墨水组合物的初始粘度为 20cps 以下,并且更优选初始粘度为 10cps 以下。有利的是,考虑到涂布性质,初始粘度在前面所述范围内。

[0039] 导电墨水组合物的初始表面能优选为 24dyn/cm 以下,并且优选为 21.1 至 23.9dyn/cm。有利的是,考虑到涂布性质,初始表面能前面所述范围内。

[0040] 根据本发明的导电墨水组合物可以进一步包含表面活性剂。作为表面活性剂,可以使用常规的匀染剂(leveling agent),例如基于硅的、基于氟的或基于聚醚的表面活性剂。优选表面活性剂的含量为 0.01 至 5wt%。

[0041] 可以通过混合前述各个组分并用过滤器过滤组分(如果需要)可以制备根据本发明的导电墨水组合物。

[0042] 通过采用所述导电金属墨水组合物利用滚印法的反向胶印法可以在基底上有利地形成更精细的导电图案。特别是,如果导电墨水组合物被用于反向胶印法,可以有利地形成精细导电图案,例如具有数微米至数十微米,具体约 3 至 80  $\mu\text{m}$ ,且优选为约 3 至 40  $\mu\text{m}$  的线宽和线间隔的导电图案,其是无法通过以前采用的喷墨印刷法等形成的。特别是,通过使用所述导电墨水组合物和滚印法,可以有利地形成具有约 3 至 10  $\mu\text{m}$  的线宽和约 3 至 10  $\mu\text{m}$  的线间隔的精细导电图案。

[0043] 由于在本发明中不存在聚合物粘合剂,即使在 200°C 以下,优选 110 至 200°C,更优选 130 至 200°C 的相对低温进行烧结,可以形成具有良好导电性的导电图案。因此,通过应用根据本发明的导电墨水组合物和形成导电图案的方法可以提供在低温显示出良好导电性的精细导电图案。其可以用作例如柔性显示二极管和平板显示二极管的电极图案等,因此极大地有助于提高可视性或扩大柔性显示二极管和平板显示二极管的面积。

[0044] 当烧结根据本发明的导电墨水组合物时,可以根据组合物的组分和构成选择烧结时间,并且例如烧结可以进行 3 至 60 分钟。

[0045] 本发明提供了一种使用所述导电墨水组合物的印刷方法。该方法包括印刷所述导电墨水组合物并烧结墨水组合物。印刷方法优选为滚印法并且更优选为反向胶印法。印刷后,烧结温度和时间如上所述。

[0046] 本发明还提供了一种通过使用导电墨水组合物形成的导电图案,以及包含该导电

图案的电极基板。

[0047] 即使在 200°C 以下的低温烧结根据本发明的导电图案的情况下, 导电图案可以具有小于  $25 \mu \Omega \cdot m$  的电阻率。所述导电图案可以对基板具有良好的粘合强度, 并具有 3 至  $80 \mu m$ , 优选约 3 至  $40 \mu m$  且更优选约 3 至  $10 \mu m$  的线宽和线间隔。由于电阻率低, 不需要提高线高度, 二极管的可视性得到改善并且优势在于更纤细。合适的线高可以根据印刷线宽和线间隔而改变, 但通过小于  $1 \mu m$  的线高可以实现希望的导电性。在本发明中, 如果需要, 线高可以控制在 100nm 以上。

[0048] 例如, 根据本发明的导电图案的电阻率可以为  $30 \mu \Omega \cdot m$  以下, 优选为  $20 \mu \Omega \cdot m$  以下, 并且更优选为  $10 \mu \Omega \cdot m$  以下。根据本发明的导电图案可以具有 90% 以上的开口率, 并且即使当具有小于  $1 \mu m$ , 优选 500nm 以下, 且更优选 200nm 以下的线高时, 提供具有  $15 \Omega / \square$  以下, 优选  $10 \Omega / \square$  以下, 更优选为  $5 \Omega / \square$  以下的表面电阻的透明导电膜。

[0049] 其具体的例子为通过使用根据本发明的导电墨水组合物实现的应用例之一, 并且其具体的例子包括能够用于触摸屏等的透明导电膜。在用于已知触摸屏的为透明导电膜的 ITO/PET 膜的情况下, 表面电阻为 50 至  $300 \Omega / \square$ 。但是在根据将随后说明的本发明的示例性实施方式的实施例 1 中建议的墨水组合物印刷到基板上以在 150°C 进行烧结 30 分钟的情况下, 由于电阻率小于  $10 \mu \Omega \cdot m$ , 即使膜厚度小于 200nm, 也可以使用具有 90% 以上开口率的图案制备具有约  $5 \Omega / \square$  的表面电阻并同时提高了透明性的透明导电膜。因此, 可以制造导电性高于已知透明导电膜的透明导电膜, 其整个表面都被涂布, 如 ITO 膜, 其优点在于扩大了触摸屏面板的面积。导电图案的形状可以根据最终目的确定。图案可以是规则图案(如丝网图案)或不规则图案。

[0050] 由于根据本发明的导电墨水组合物可以在低温下烧结, 导电墨水组合物可以用于柔性显示器或透明导电膜。

[0051] 电极基板可以为包括基板和置于所述基板上的导电图案的结构。所述基板可以根据对象目的进行选择, 并且可以为玻璃或塑料基板或膜。

[0052] 电极基板可以用于各种电子二极管, 例如显示二极管、触摸面板等。

[0053] 下面, 将参考实施例和对比实施例详细说明本发明。但是, 这些实施例和对比实施例仅用于说明本发明, 而本发明的范围并不限于此。

[0054] 实施例 1

[0055] 混合具有 120nm 平均粒径的 30g 银纳米颗粒、1.7g 新癸酸银(银-新癸酸盐)、0.6g 基于硅的表面活性剂、作为第一溶剂的 4g 萘品醇(25°C 时蒸气压为 0.042 托, 表面张力为 33.2mN/m) 和 36g 丙基溶纤剂(25°C 时蒸气压为 0.98 托, 表面张力为 26.3mN/m)、以及作为第二溶剂的 33g 乙醇(25°C 时蒸气压为 59.3 托, 表面张力为 22.1mN/m), 搅拌 24 小时, 并用 1 微米的过滤器过滤, 以制备墨水组合物。

[0056] 所述墨水组合物的表面能为 22.0dyn/cm。

[0057] 将所述墨水组合物用于辊的 PDMS 胶版上后, 通过使凹刻有所需导电图案的底板与胶版接触, 在辊上形成墨水组合物的图案。然后, 通过使辊与玻璃基板接触而在玻璃基板上形成图案。得到的基板在炉中烧结 30 分钟以形成导电图案。在此情况下, 炉的温度为 130°C、150°C 和 200°C。

[0058] 然后用光学显微镜观察图案的形状。通过用 4 点探针测量表面电阻、测量距表面



轮廓的厚度(探针式台阶仪(alpha step)),将两个测量值相乘并调整单位计算得到电阻率。

#### [0059] 实施例 2

[0060] 混合具有 70nm 平均粒径的 25g 银纳米颗粒,1g 丁酸银(银-丁酸盐),0.6g 基于硅的表面活性剂,作为第一溶剂的 5g 丁基溶纤剂(25℃时蒸气压为 0.76 托,表面张力为 27.4mN/m)、37g 丙基溶纤剂(25℃时蒸气压为 0.98 托,表面张力为 26.3mN/m)和 1g 乙醇胺(25℃时蒸气压为 0.4 托,表面张力为 48.3mN/m),以及作为第二溶剂的 34g 乙醇(25℃时蒸气压为 59.3 托,表面张力为 22.1mN/m),搅拌 24 小时,并用 1 微米的过滤器过滤,以制备墨水组合物。

[0061] 所述墨水组合物的表面能为 22.1dyn/cm。

[0062] 随后,以与实施例 1 中相同的方法进行印刷/烧结,从而形成导电图案,并用相同方法进行评价。图 2 为表示在实施例 2 中形成的图案的形狀的例子。

#### [0063] 对比实施例 1

[0064] 混合具有 120nm 平均粒径的 30g 银纳米颗粒、1.2g 基于聚氨酯的聚合物粘合剂、0.6g 基于硅的表面活性剂、作为第一溶剂的 2g 丁基溶纤剂(25℃时蒸气压为 0.76 托,表面张力为 27.4mN/m)和 36g 丙基溶纤剂(25℃时蒸气压为 0.98 托,表面张力为 26.3mN/m)、以及作为第二溶剂的 33g 乙醇(25℃时蒸气压为 59.3 托,表面张力为 22.1mN/m),搅拌 24 小时,并用 1 微米的过滤器过滤,以制备墨水组合物。

[0065] 随后,以与实施例 1 中相同的方法进行印刷/烧结,从而形成导电图案,并用相同方法进行评价。

#### [0066] 对比实施例 2

[0067] 混合具有 120nm 平均粒径的 30g 银纳米颗粒、1.7g 新癸酸银(银-新癸酸盐)、0.6g 表面活性剂、和作为第一溶剂的 73g 萘品醇(25℃时蒸气压为 0.042 托,表面张力为 33.2mN/m),搅拌 24 小时,并用 1 微米的过滤器过滤,以制备墨水组合物。没有使用第二溶剂。

[0068] 随后,以与实施例 1 中相同的方法将墨水组合物用于辊的 PDMS 胶版上,胶版上观察到许多可见的针孔,因此不能进行印刷。

#### [0069] 对比实施例 3

[0070] 混合具有 120nm 平均粒径的 30g 银纳米颗粒、1.7g 三氟乙酸银(银-三氟乙酸盐)、0.6g 表面活性剂、和作为第二溶剂的 73g 乙醇(25℃时蒸气压为 59.3 托,表面张力为 22.1mN/m),搅拌 24 小时,并用 1 微米的过滤器过滤,以制备墨水组合物。没有使用第一溶剂。

[0071] 随后,以与实施例 1 中相同的方法将墨水组合物用于辊的 PDMS 胶版上,在将墨水施加到胶版上后,墨水立即干燥,因此不能将图案转移至作为基板的玻璃上。

#### [0072] 对比实施例 4

[0073] 混合 30g 丁酸银(银-丁酸盐)、0.6g 表面活性剂、作为第一溶剂的 25g 二亚乙基三胺(25℃时蒸气压为 0.569 托,表面张力为 43.8mN/m)、和作为第二溶剂的 55g 乙醇(25℃时蒸气压为 59.3 托,表面张力为 22.1mN/m),搅拌 24 小时,并用 1 微米的过滤器过滤,以制备墨水组合物。

[0074] 随后, 以与实施例 1 中相同的方法将墨水组合物用于辊的 PDMS 胶版上, 甚至在 1 小时后, 也无法将胶版的墨水涂层清晰地转移至玻璃上。

[0075] 对比实施例 5

[0076] 混合具有 70nm 平均粒径的 25g 银纳米颗粒, 0.6g 表面活性剂, 作为第一溶剂的 5g 丁基溶纤剂(25℃时蒸气压为 0.76 托, 表面张力为 27.4mN/m) 和 35g 丙基溶纤剂(25℃时蒸气压为 0.98 托, 表面张力为 26.3mN/m), 作为第二溶剂的 35g 乙醇(25℃时蒸气压为 59.3 托, 表面张力为 22.1mN/m) 以及 1g 丙二醇单甲醚乙酸酯(25℃时蒸气压为 3.8 托, 表面张力为 26.9mN/m), 搅拌 24 小时, 并用 1 微米的过滤器过滤, 以制备墨水组合物。不加入羧酸银。

[0077] 随后, 以与实施例 1 中相同的方法形成墨水组合物图案, 但由于图案的直线性不好, 不能形成精细图案。图 3 为在对比实施例 5 中形成的图案形状的例子。

[0078] 实施例 3

[0079] 混合具有 70nm 平均粒径的 25g 银纳米颗粒, 1g 异丁酸银(银-异丁酸盐), 0.7g 表面活性剂, 作为第一溶剂的 5g 丁基溶纤剂(25℃时蒸气压为 0.76 托, 表面张力为 27.4mN/m)、37g 丙基溶纤剂(25℃时蒸气压为 0.98 托, 表面张力为 26.3mN/m) 和 0.7g 乙醇胺(25℃时蒸气压为 0.4 托, 表面张力为 48.3mN/m), 以及作为第二溶剂的 34g 甲基溶纤剂(25℃时蒸气压为 9.5 托, 表面张力为 31.34mN/m), 搅拌 24 小时, 并用 1 微米的过滤器过滤, 以制备墨水组合物。

[0080] 随后, 以与实施例 1 中相同的方法在玻璃基板上形成墨水组合物图案, 在一些区域观察到许多可见针孔, 但在图案形成区域的情况中(如图 4 所示), 印刷了良好的图案。

[0081] 对比实施例 6

[0082] 混合具有 70nm 平均粒径的 25g 银纳米颗粒, 0.7g 表面活性剂, 作为第一溶剂的 7g 丁基溶纤剂(25℃时蒸气压为 0.76 托, 表面张力为 27.4mN/m) 和 34g 丙基溶纤剂(25℃时蒸气压为 0.98 托, 表面张力为 26.3mN/m)、作为第二溶剂的 34g 乙醇(25℃时蒸气压为 59.3 托, 表面张力为 22.1mN/m), 以及 0.3g 硝酸银(代替羧酸银), 搅拌 24 小时, 并用 1 微米的过滤器过滤, 以制备墨水组合物。不加入羧酸银。

[0083] 随后, 以与实施例 1 中相同的方法形成墨水组合物的图案, 但由于发生图案堆墨, 而不能进行印刷。

[0084] 对比实施例 7

[0085] 除了使用 0.3g 氯化铍代替硝酸银以外, 制备具有与对比实施例 6 相同组分的墨水组合物。在此情况中, 通过与实施例 1 相同的方法形成墨水组合物的图案, 但由于图案的直线性不好, 不能形成精细图案。

[0086] 在对比实施例 6 和 7 中, 使用其他金属盐代替金属羧酸盐, 相比较使用金属羧酸盐的情况, 其表现出非常差的效果。

[0087] 对比实施例 8

[0088] 混合具有 70nm 平均粒径的 25g 银纳米颗粒, 1g 丁酸银(银-丁酸盐), 0.6g 基于硅的表面活性剂, 作为第一溶剂的 5g 丁基溶纤剂(25℃时蒸气压为 0.76 托, 表面张力为 27.4mN/m)、36g 丙基溶纤剂(25℃时蒸气压为 0.98 托, 表面张力为 26.3mN/m) 和 1g 乙醇胺(25℃时蒸气压为 0.4 托, 表面张力为 48.3mN/m), 作为第二溶剂的 34g 乙醇(25℃时蒸气压为 59.3 托, 表面张力为 22.1mN/m), 以及 0.01g 作为脱模剂的 KF-96L-100cs, 搅拌 24 小时,

并用 1 微米的过滤器过滤,以制备墨水组合物。

[0089] 所述墨水组合物的表面能为 22.0dyn/cm。

[0090] 随后,以与实施例 1 中相同的方法进行印刷,甚至在将墨水用在印刷胶版上 10 分钟或更长时间之后,墨水潮湿,仍不能适当干燥,因此在基板上进行转移时发生堆墨。应用墨水后表面可见不均匀且为灰色,因此判断银纳米颗粒分散较差。

[0091] 对比实施例 9

[0092] 混合具有 70nm 平均粒径的 25g 银纳米颗粒,1g 丁酸银(银-丁酸盐),0.6g 基于硅的表面活性剂,作为第一溶剂的 5g 丁基溶纤剂(25℃时蒸气压为 0.76 托,表面张力为 27.4mN/m)、36g 丙基溶纤剂(25℃时蒸气压为 0.98 托,表面张力为 26.3mN/m)和 1g 乙醇胺(25℃时蒸气压为 0.4 托,表面张力为 48.3mN/m),作为第二溶剂的 34g 乙醇(25℃时蒸气压为 59.3 托,表面张力为 22.1mN/m),以及 0.2g 作为聚合物粘合剂的具有 40000 分子量的聚乙烯吡咯烷酮,搅拌 24 小时,并用 1 微米的过滤器过滤,以制备墨水组合物。

[0093] 所述墨水组合物的表面能为 22.0dyn/cm。

[0094] 随后,以与实施例 1 中相同的方法进行印刷和烧结以形成导电图案,并按照相同的方法进行评价。

[0095] 对比实施例 10

[0096] 混合具有 70nm 平均粒径的 25g 银纳米颗粒,1g 丁酸银(银-丁酸盐),0.3g 基于氟的表面活性剂,作为第一溶剂的 5g 丁基溶纤剂(25℃时蒸气压为 0.76 托,表面张力为 27.4mN/m)、37g 丙基溶纤剂(25℃时蒸气压为 0.98 托,表面张力为 26.3mN/m)和 1g 乙醇胺(25℃时蒸气压为 0.4 托,表面张力为 48.3mN/m),作为第二溶剂的 34g 乙醇(25℃时蒸气压为 59.3 托,表面张力为 22.1mN/m),以及 0.2g 作为聚合物粘合剂的具有 40000 分子量的聚乙烯吡咯烷酮,搅拌 24 小时,并用 1 微米的过滤器过滤,以制备墨水组合物。

[0097] 所述墨水组合物的墨水的表面能为 17.0dyn/cm。

[0098] 随后,以与实施例 1 中相同的方法进行印刷,在印刷胶版上形成很多具有 1mm 以上直径的针孔,并且应用了墨水的部分不能从胶版上脱除,因此不能转移至基板上。

[0099] 在实施例 1、实施例 2、对比实施例 1 和对比实施例 9 中制备的导电图案的电阻率在下表 1 中列出。

[0100] [表 1]

		对于烧结温度的电阻率( $\mu\Omega\cdot m$ )		
烧结温度		130°C	150°C	200°C
[0101]	实施例 1	10.87	9.95	8.61
	实施例 2	34.7	16.7	19.3
	对比实施例 1	范围以外	范围以外	17.87
	对比实施例 9	范围以外	范围以外	22.18

[0102] 如表 1 所示,可以确认在实施例 1 和实施例 2 中,即使烧结温度低,电阻率低;但由于在对比实施例 1 和对比实施例 9 中使用了粘合剂,当在低温进行烧结时,电阻率会大大提高。

[0103] 本领域技术人员显然可以理解,不偏离本发明的范围和实质的情况下可以做出各种改进和变化。

[0104] 因此,应该理解上述实施例并非限制性的,而是展示各个方面。本发明的范围由所附的权利要求限定,而不受说明书的限制,因此落入权利要求范围内的各种变化和改进,或权利要求范围的等效范围均被包含在权利要求中。

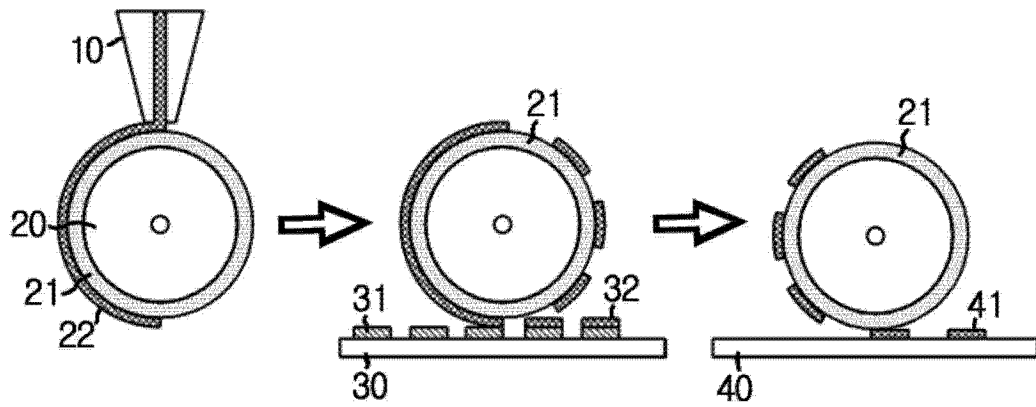


图 1

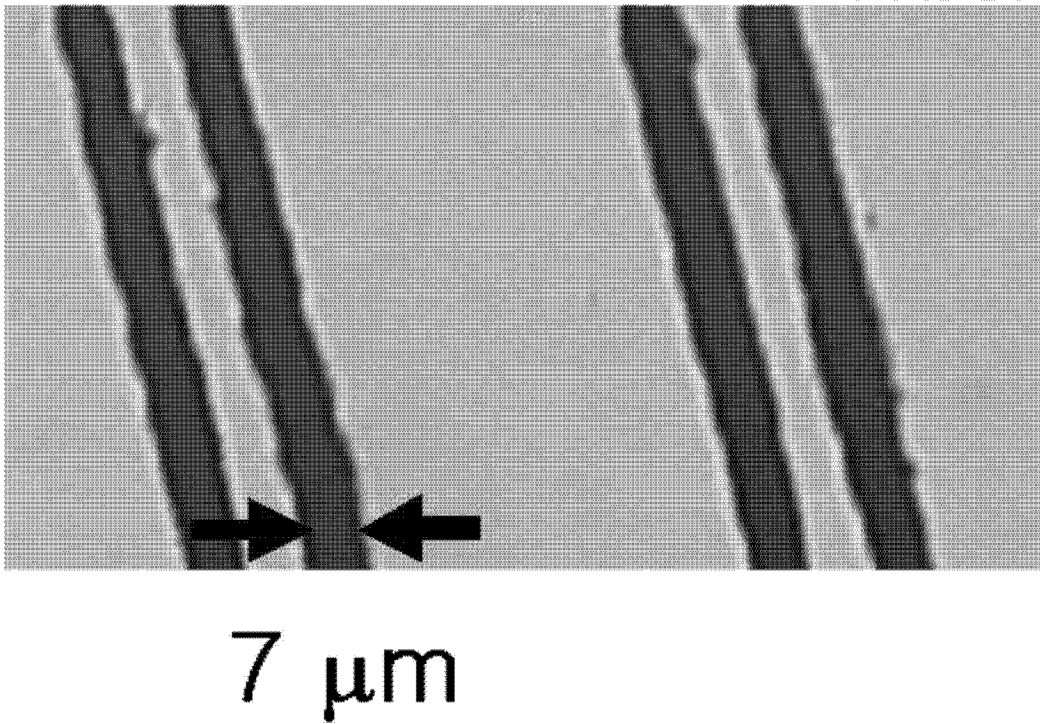


图 2

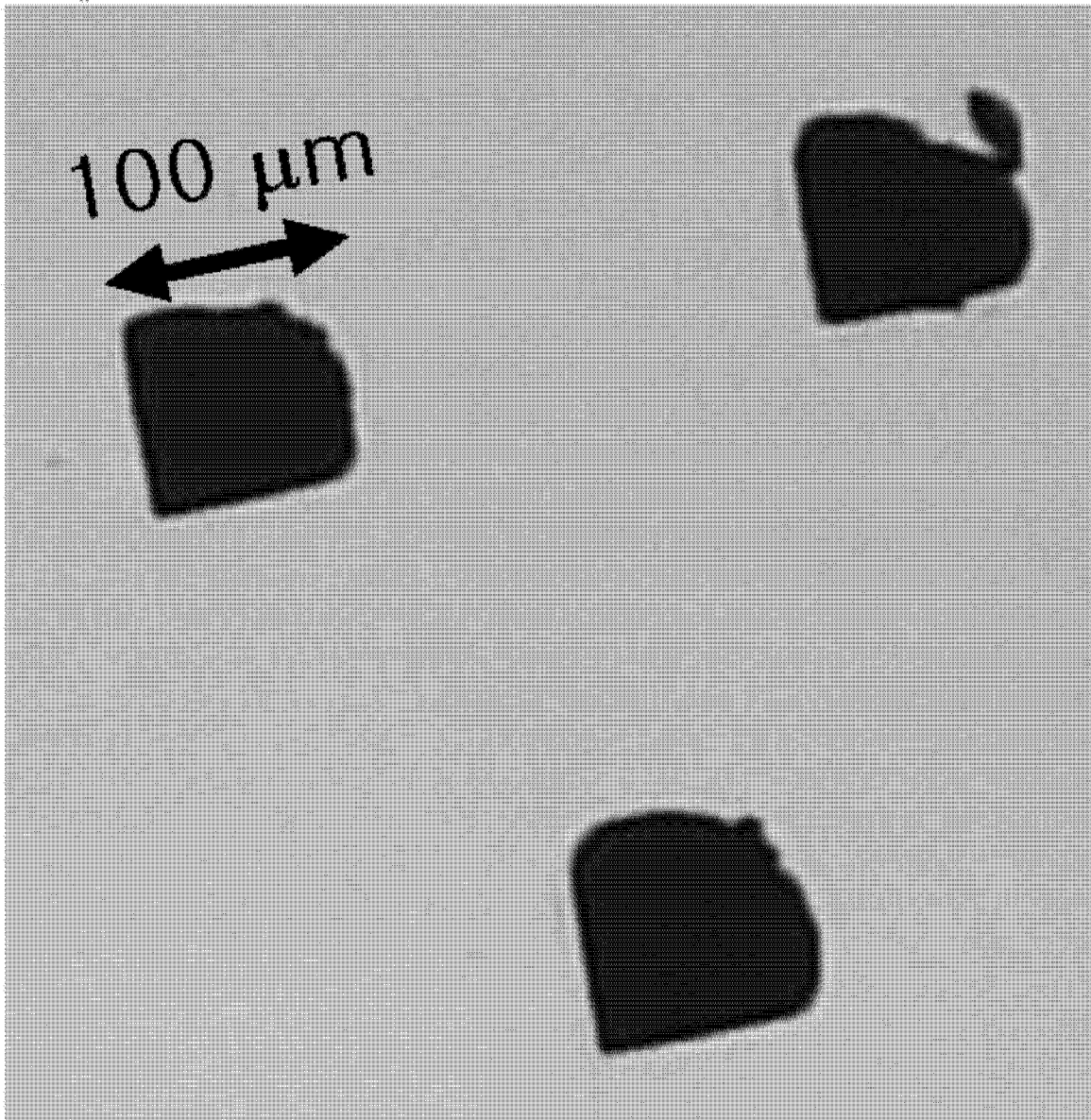


图 3

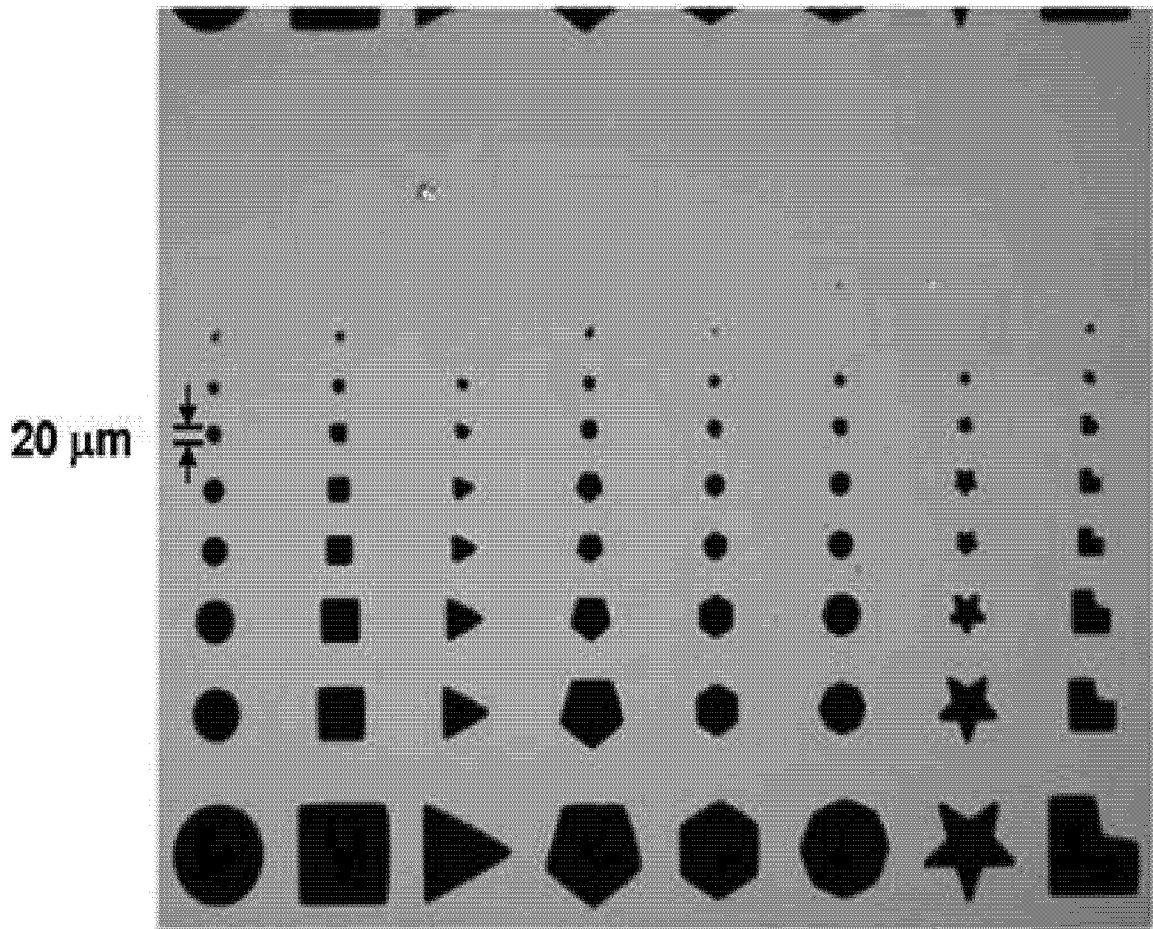


图 4