



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101835624 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 10

(21) 申请号 200880112842. 9 *H05K 9/00* (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 10. 23 (56) 对比文件

(30) 优先权数据 US 6207268 B1, 2001. 03. 27, 全文 .
11/877, 637 2007. 10. 23 US EP 0761463 A1, 1997. 03. 12, 全文 .
EP 1553212 A1, 2005. 07. 13, 说明书【0001】
【0009】- 【0017】【0032】- 【0039】.
(85) PCT申请进入国家阶段日 CN 1668783 A, 2005. 09. 14, 说明书第 3 页第
2010. 04. 22 17 行至第 6 页第 27 行 .
(86) PCT申请的申请数据 CN 1747611 A, 2006. 03. 15, 全文 .
PCT/US2008/080851 2008. 10. 23 JP 特开 2002-185184 A, 2002. 06. 28, 全文 .
(87) PCT申请的公布数据 审查员 张忠俊
W02009/055515 EN 2009. 04. 30

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州

(72) 发明人 F·高 L·K·约翰逊
R·L·科伊泽延 D·E·基斯
I·马拉乔维奇 R·S·希菲诺
F·C·小宗斯特希

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001
代理人 段晓玲 林毅斌

(51) Int. Cl.
B41M 5/382 (2006. 01)
B41M 5/392 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 33 页 附图 2 页

(54) 发明名称
提供具有高导电性的图案化金属层的组合物
和方法

(57) 摘要
本发明公开了用于制备具有高导电性的金属
图案的方法, 所述方法包括通过热成像法提供包
含在底部基板上图案化的催化剂层的图案化基
板, 随后通过镀覆提供金属图案。所提供的金属图
案适用于电气器件, 包括电磁干扰屏蔽罩和触摸
板传感器。

1. 用于制备具有高导电性的图案化金属层的方法,所述方法包括:

提供图案化基板,所述图案化基板包含在底部基板上图案化的催化剂层;所述图案化基板通过热成像法制备,所述热成像法包括:

(a) 提供包含基膜和催化剂转移层的热转移供体,其中所述催化剂转移层包含:(i) 催化剂部分;任选的(ii) 粘附促进剂部分;以及任选并且独立的,(iii) 聚合物粘合剂部分;

(b) 使所述热转移供体与接收体接触,其中所述接收体包含基层;以及

(c) 通过热转移将所述催化剂转移层的至少一部分转移到所述接收体上,以提供作为所述图案化基板的图案化接收体;并且将金属镀在所述图案化基板上以提供连接所述图案化催化剂层的所述图案化金属层。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述催化剂转移层和图案化催化剂层具有粘附促进剂部分,所述粘附促进剂部分选自玻璃料、金属氧化物、金属氢氧化物和醇盐、硅酸盐氢氧化物和醇盐、以及有机多元醇。

3. 根据权利要求1的方法,其中所述催化剂部分包含一种或多种催化剂,所述催化剂选自:(1) 金属颗粒;(2) 金属氧化物;(3) 有机金属络合物;(4) 有机金属盐;(5) 涂覆有金属盐、金属氧化物、金属络合物、金属或碳的陶瓷以及其它非导体粉末;和(6) 所有导电形式的碳;(1)至(5)中的每种金属选自:银、铜、金、铁、镍、铝、钯、铂、钌、铑、钐、锡以及它们的合金。

4. 根据权利要求1的方法,其中所述催化剂转移层和图案化催化剂层包含1.0至99重量%的催化剂部分;0.5至10重量%的粘附促进剂部分;和0.5至98.5重量%的聚合物粘合剂部分。

5. 根据权利要求1的方法,其中所述转移是通过激光介导的转移来实现的,并且所述激光具有350至1500nm的工作波长。

6. 根据权利要求1的方法,其中所述热转移供体还包含位于所述基膜和所述催化剂转移层之间的LTHC层,所述LTHC层包含一种或多种辐射吸收剂,所述辐射吸收剂选自:选自铬和镍的金属膜、炭黑、石墨、和在所述LTHC层中吸收最大值在600至1200nm范围内的近红外染料。

7. 根据权利要求1的方法,其中所述热成像法还包括:

(d) 将所述图案化基板加热至退火温度以一段退火时间来提供所述退火的图案化基板;并且

所述金属镀包括镀覆所述退火的图案化基板。

8. 根据权利要求1的方法,其中所述接收体还包含具有界限的图案化抗反射层;并且至少一部分的所述催化剂转移层向所述接收体上的所述转移是在所述图案化抗反射层的界限内的。

9. 根据权利要求1的方法,其中所述热转移供体还包含在所述基膜对面的所述催化剂转移层上的粘附促进剂层;并且所述转移还包括转移所述粘附促进剂层的对应的紧邻部分,以提供所述图案化基板,所述图案化基板具有按所述接收体上的层序列的图案化粘附促进剂层和所述图案化催化剂层。

10. 根据权利要求1的方法,其中所述接收体还包含粘附促进剂层;并且所述转移包括将所述催化剂转移层的至少一部分向所述接收体上的粘附促进剂层上的转移。

11. 热转移供体,所述热转移供体包含基膜、催化剂转移层(A)、以及介于所述基膜和所述催化剂转移层(A)之间的LTHC层,所述催化剂转移层(A)包含:

(i) 按所述催化剂转移层的总重量计 1.0 至 99 重量%的催化剂部分(A),所述催化剂部分包含选自银、铜、以及它们的合金的金属颗粒;

(ii) 0.5 至 10 重量%的粘附促进剂部分,所述粘附促进剂部分选自金属氢氧化物和醇盐;

(iii) 0.5 至 98.5 重量%的聚合物粘合剂。

12. 根据权利要求 11 的供体,其中所述 LTHC 层包含一种或多种辐射吸收剂,所述辐射吸收剂选自:选自铬和镍的金属膜、炭黑、石墨、以及在 LTHC 层中吸收最大值在 600 至 1200nm 范围内的近红外染料。

13. 热转移供体,所述热转移供体包含按层序列的基膜、催化剂转移层(B)和粘附促进剂层,所述催化剂转移层(B)包含:

(i) 按所述催化剂转移层的总重量计 1.0 至 99 重量%的催化剂部分,所述催化剂部分包含选自银、铜、以及它们的合金的金属颗粒;

(ii) 1.0 至 99 重量%的聚合物粘合剂;并且

其中所述粘附促进剂层包含选自玻璃料、以及金属氢氧化物和醇盐的材料。

14. 在基板上具有图案化金属层的电子器件,所述基板对可见光基本上是透明的;所述图案化金属层包含按所述基板上的层序列的:粘附促进剂层、催化剂层、和镀覆金属层;并且所述图案化金属层具有至少一条宽 1 毫米或更细的线条,其中所述粘附促进剂层包含选自玻璃料、以及金属氢氧化物和醇盐的材料;并且所述催化剂层包含按所述催化剂层的总重量计 (i) 1.0 至 99 重量%的催化剂部分,所述催化剂部分包含选自银、铜、和它们的合金的金属颗粒;以及 (ii) 1.0 至 99 重量%的聚合物粘合剂。

15. 根据权利要求 14 的电子器件,其中所述粘附促进剂层还包含抗反射剂部分;并且所述图案化金属层还包含在所述粘附促进剂层对面的所述金属层上的抗反射层。

16. 根据权利要求 14 的电子器件,所述电子器件为电磁干扰屏蔽罩或触摸板传感器。

提供具有高导电性的图案化金属层的组合物和方法

发明领域

[0001] 本发明涉及提供用于电应用的导电金属图案的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 用于透光表面的电磁干扰屏蔽和触摸屏如显示器通常包括安装在基板上的导电金属网。所述网让大部分可见光通过,同时屏蔽其它的电磁辐射。有多种可获得的方法来制造此类金属网制品。例如,US 6,717,048 公开了一种电磁屏蔽板,其具有玻璃基板和以胶版印刷工艺形成在基板上的几何图案。

[0004] 需要可用于提供导电性金属图案的新方法,所述方法允许将要形成的图案具有高分辨度,并且可精确地数字控制;例如能够制备具有低至 10 微米线宽的线条的网。此外,希望使通常用于常规光刻方法中的湿加工步骤和溶剂、蚀刻剂及掩模的使用最少化。除去湿加工步骤和溶剂将得到一个总方法,其显著比用于金属网制备中的常规方法更加环境友好。

[0005] 发明简述

[0006] 一个实施方案是制备具有高导电性的图案化金属层的方法,所述方法包括:

[0007] 提供图案化基板,所述基板包含在底部基板上图案化的催化剂层;所述图案化基板通过热成像法制备,所述热成像法包括:

[0008] (a) 提供包含基膜和催化剂转移层的热转移供体,其中所述催化剂转移层包含:
(i) 催化剂部分;任选地(ii) 粘附促进剂部分;以及任选并且独立地,(iii) 聚合物粘合剂部分;

[0009] (b) 使所述热转移供体与接收体接触,其中所述接收体包含基层;并且

[0010] (c) 通过热转移将所述催化剂转移层的至少一部分转移到所述接收体上,以提供作为所述图案化基板的图案化接收体;并且

[0011] 将金属镀在所述图案化基板上以提供连接所述图案化催化剂层的所述图案化金属层。

[0012] 另一个实施方案是热转移供体,所述热转移供体包含基膜、催化剂转移层(A)、和介于所述基膜和所述催化剂转移层(A)之间的LTHC层,所述催化剂转移层(A)包含:

[0013] (i) 按所述催化剂层的总重量计约 1.0 至约 99 重量%的催化剂部分

[0014] (A),所述催化剂部分包含选自银、铜、以及它们的合金的金属颗粒;

[0015] (ii) 约 0.5 至约 10 重量%的粘附促进剂部分,所述粘附促进剂部分选自玻璃料、以及金属氢氧化物和醇盐;以及

[0016] (iii) 约 0.5 至约 98.5 重量%的聚合物粘合剂。

[0017] 另一个实施方案是热转移供体,所述热转移供体包含按层序列的基膜、催化剂转移层(B)、和粘附促进剂层,所述催化剂转移层(B)包含:

[0018] (i) 按所述催化剂层的总重量计约 1.0 至约 99 重量%的催化剂部分,所述催化剂部分包含选自银、铜、以及它们的合金的金属颗粒;

[0019] (iii) 约 1.0 至约 99 重量%的聚合物粘合剂;并且其中所述粘附促进剂层包含选

自玻璃料、以及金属氢氧化物和醇盐的材料。

[0020] 另一个实施方案是在基板上具有图案化金属层的电子器件,所述基板对可见光基本上是透明的;所述图案化金属层包含按所述基板上的层序列的:粘附促进剂层、催化剂层、和镀覆金属层;并且所述图案化金属层具有至少一条宽约 1 毫米或更细的线条。

[0021] 附图概述

[0022] 图 1A 和 B 是根据本发明的实施方案的各种热成像供体 100 的剖面图。

[0023] 图 2A 是具有接收体基层 202 的热成像接收体 200 的剖面图。

[0024] 图 2B 是具有图案化黑色层 204 的接收体 200 的剖面图。

[0025] 图 3 示出了制备图案化基板的激光介导的转移方法。

[0026] 图 4A 和 B 示出了图案化催化剂层热转移之后用过的热转移供体与接收体元件的分离。

[0027] 图 5 是本发明的一个实施方案提供的图案化金属层的侧视图。

[0028] 图 6 是图案化金属层的显微照片。

[0029] 图 7 示出了本发明的方法提供的图案化黑色层界限内的镀覆图案显微照片。

[0030] 发明详述

[0031] 本文中,所有商标均用大写字母标示。

[0032] 本文中术语“丙烯酸类”、“丙烯酸类树脂”、“(甲基)丙烯酸类树脂”、以及“丙烯酸类聚合物”是意思相同的,除非另外具体规定。这些术语涉及普通种类有加聚物,所述加聚物得自烯键式不饱和单体的常规聚合,所述单体衍生自异丁烯酸和丙烯酸以及它们的烷基酯和取代的烷基酯。这些术语包括均聚物和共聚物。这些术语具体包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的均聚物和共聚物。除非另外具体规定,本文中术语共聚物包括得自两种或更多种单体聚合的聚合物。术语(甲基)丙烯酸包括甲基丙烯酸和丙烯酸两者。术语(甲基)丙烯酸酯包括甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯。

[0033] 术语“苯乙烯丙烯酸类聚合物”、“丙烯酸类苯乙烯”和“苯乙烯丙烯酸类树脂”是意思相同的,并且包括上述“丙烯酸类树脂”与苯乙烯和取代的苯乙烯单体(例如 α -甲基苯乙烯)的共聚物。

[0034] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“涵盖”、“具有”、“含有”或其任何其他变型旨在包括非排他性的包括。例如,包括要素列表的工艺、方法、制品或设备不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的或该工艺、方法、制品或设备所固有的其他要素。此外,除非有相反的确切说明,“或”是指包含性的“或”,而不是指排他性的“或”。例如,以下任何一种情况均满足条件 A 或 B:A 是真的(或存在的)且 B 是假的(或不存在的)、A 是假的(或不存在的)且 B 是真的(或存在的)、以及 A 和 B 都是真的(或存在的)。

[0035] “一个”或“一种”也被用于描述本文所述的要素或组分。这仅仅是为了方便并且给出本发明范围的一般含义。这种描述应被理解为包括一个或至少一个,并且该单数也包括复数,除非很明显地另指他意。

[0036] 除非另外规定,本文所用的所有技术和科学术语的含义与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。尽管与本文所述方法和材料类似或等同的方法和材料也可用于本发明的实施方案的实践或测试,但是下文描述了合适的方法和材料。如发生矛盾,以本说

说明书及其所包括的定义为准。此外,所述材料、方法和实例仅仅是例证性的并且不旨在进行限制。

[0037] 在本文未描述的范围,许多关于具体材料、加工操作和电路的细节是常规的,并且可见于有机发光二极管显示器、光电探测器、光电部件和半导电部件范围内的教科书和其它来源。

[0038] 本文中术语“网”是指网状图案或构造。网包括例如自立式筛网和粘附或安装在基底层上的网状图案。

[0039] 术语“热成像供体”和“热转移供体”在本文中可互换使用,并且旨在是意思相同的。

[0040] 本发明的一个实施方案是制备具有高导电性的图案化金属层的方法。所述方法需要提供包含在底部基板上图案化的催化剂层的图案化基板。所述实施方案需要由热成像方法制得的图案化基板,所述方法包括:

[0041] (a) 提供包含基膜和催化剂转移层的热转移供体,其中所述催化剂层包含:(i) 催化剂部分;任选地(ii) 粘附促进剂部分;以及任选并且独立地,(iii) 聚合物粘合剂部分;

[0042] (b) 使所述供体与接收体接触,其中所述接收体包含基底层;并且

[0043] (c) 通过热转移将所述催化剂层的至少一部分转移到所述接收体上,以提供为所述图案化基板形式的图案化接收体;然后将金属镀在所述图案化基板上,以提供连接所述图案化催化剂层的图案化金属层。通过所述方法提供的图案化金属层可以是粘附在所述基板上的(如果需要,可从基板上分离)金属网的形式。

[0044] 本文首先公开了热成像方法所需的热转移供体详情;然后公开了热成像方法详情;以及镀覆步骤详情;以提供具有高导电性的图案化金属层。

[0045] 热转移供体

[0046] 本发明的一个实施方案是多层热转移供体。在各种实施方案中,所述热转移供体按层序列包括基膜、和任选的 LTHC 层、催化剂转移层和任选的可剥离的保护性覆盖层。其它实施方案可包括一个或多个介于所述基膜和所述催化剂转移层之间和/或位于金属转移层上的附加层。因此,一个或多个其它常规的热转移供体元件层可包括在热成像供体中,包括但不限于夹层、底漆层、剥离层、排出层、隔热层、衬层、粘合剂层、湿润剂层、以及光衰减层。

[0047] 图 1A 是根据本发明的一个实施方案的热成像供体 100 的剖面图。热成像供体 100 包含基膜 102 和在基膜 102 表面上的催化剂层 106。基膜 102 提供对热成像供体 100 的其它层的支撑。基膜 102 包括柔韧性聚合物膜,其优选是透明的。基膜 102 的合适厚度为约 25 μm 至约 200 μm ,虽然可使用更厚或更薄的支撑层。所述基膜可通过本领域已知的标准工艺拉伸以制备取向的薄膜,并且一种或多种其它层如光热转换(LTHC)层可在拉伸工艺完成前被涂覆在基膜上。优选的基膜包含选自以下的材料:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、三乙酰纤维素、和聚酰亚胺。

[0048] 光衰减剂(吸收剂或弥散剂)可以分立的层形式存在,或可掺入到热转移供体的一个其它功能层中,诸如基膜、LTHC 层或催化剂层。在一个实施方案中,所述基膜包含少量(通常按所述基膜的重量计 0.2% 至 0.5%)的光衰减剂如染料,其可有助于热成像步骤期间辐射源聚焦于 LTHC 层中的辐射吸收剂上,从而提高热转移的效率。US-6645681 描述了这

种和其它的方法,其中可将基膜改性以有助于激光辐射源的聚焦,其中所述设备包括成像激光和非成像激光,并且其中所述非成像激光具有光检测器,其与成像激光连通。所述成像激光和非成像激光操作的波长范围(通常在约 350nm 至约 1500nm 的范围内)决定吸收剂和/或弥散剂有活性和无活性的波长范围。例如,如果非成像激光在约 670nm 区域操作而成像激光在 830nm 操作,所述吸收剂和/或弥散剂优选在 670nm 区域进行吸收或弥散光,而不是在 830nm 区域。在本文中,所述光衰减剂优选在可见区域吸收或弥漫光,并且在实施方案中在 670nm 附近吸收。合适的光衰减剂在本领域为人们所熟知并且包括可商购获得的分散蓝 60 和溶剂绿 28 染料及炭黑。光衰减剂的量优选是足够的以在约 400 至约 750nm 的某个波长实现 0.1 或更大,更优选约 0.3 至约 1.5 的光密度(OD)。

[0049] 光热转换层(LTHC)

[0050] 所述热成像供体可任选具有光热转换层(LTHC),其如图 1B 所示被插在基膜和其它层之间。热成像供体 100 包括插在基膜 102 和催化剂层 106 之间的 LTHC 层 108。LTHC 层 108 作为热成像供体 100 的一部分被包括,用于辐射诱导的热转移以将从发光源发出的光的能量接入热转移供体中。所述 LTHC 层(或其它层)中的辐射吸收剂通常吸收电磁波谱的红外线、可见光、和/或紫外线区域中的光,并且将吸收的光转化成热。所述辐射吸收剂通常是高吸收性的,在成像辐射的波长处提供 0.1 至 3 或更高并且优选 0.2 至 2 的 OD。合适的辐射吸收材料可包括例如染料(例如可见光染料、紫外线染料、红外线染料、荧光染料、以及辐射偏光染料)、颜料、金属、金属化合物、金属化膜、以及其它合适的吸收材料。

[0051] 用于 LTHC 层的合适的辐射吸收剂和粘合剂在本领域为人们所熟知,并且目录和参考文献可在以下文献中查到:例如 PCT/US05/38010 ;PCT/US05/38009 ;US6,228,555B1 ;Matsuoka, M., "Infrared Absorbing Materials" (Plenum Press, New York, 1990); 以及 Matsuoka, M., Absorption Spectra of Dyes for Diode Lasers (Bunshin Pubshing Co., Tokyo, 1990)。

[0052] 用于 LTHC 层的优选种类的近红外染料是花菁化合物,其选自:吡啶菁、酞菁和部花菁,所述酞菁包括多取代的酞菁和含金属的酞菁。合适的红外线吸收染料的来源包括 H. W. Sands Corporation (Jupiter, FL, US)、American Cyanamid Co. (Wayne, NJ)、Cytec Industries (West Paterson, NJ)、Glendale Protective Technologies, Inc. (Lakeland, FL) 以及 Hampford Research Inc. (Stratford, CT)。优选用于 LTHC、载体层和转移层的染料为与三氟甲磺酸所形成的 3H-吡啶鎓盐(1:1), 2-[2-[2-氯-3-[(1,3-二氢-1,3,3-三甲基-2H-吡啶-2-亚基)亚乙基]-1-环戊烯-1-基]乙烯基]-1,3,3-三甲基-, 其 CAS 号为 [128433-68-1], 并且分子量为约 619 克每摩尔,可以商品名 TIC-5c 得自 Hampford Research Inc (Stratford, CT); 2-(2-(2-氯-3-(2-(1,3-二氢-1,1-二甲基-3-(4-磺基丁基)-2H-苯并[e]吡啶-2-亚基)亚乙基)-1-环己烯-1-基)乙烯基)-1,1-二甲基-3-(4-磺基丁基)-1H-苯并[e]吡啶鎓内盐,游离酸,其具有的 CAS 号为 [162411-28-1], 可以商品名 SDA 4927 得自 H. W. Sands Corp; 以及吡啶菁染料 SDA 2860 和 SDA 4733, 得自 H. W. Sands Corp.。SDA 4927 为用于 LTHC 层的尤其优选的染料。

[0053] LTHC 层可在粘合剂中包括粒状辐射吸收剂。合适颜料的实例包括炭黑和石墨。

[0054] 根据 LTHC 层中所用的具体的辐射吸收剂和粘合剂,所述层中辐射吸收剂的重量百分比(将溶剂排除在重量百分比计算之外)一般为 1 重量%至 85 重量%,优选 3 重量%

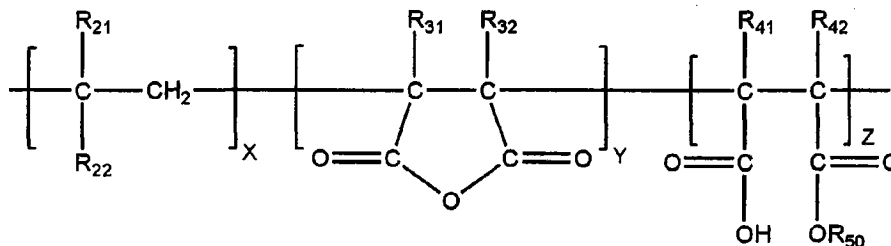
至 60 重量%，并且最优选 5 重量%至 40 重量%。

[0055] 用于所述 LTHC 层中的合适的粘合剂包括成膜聚合物，例如酚醛树脂（例如热塑性酚醛树脂和甲阶酚醛树脂）、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇缩乙醛、聚偏 1,1-二氯乙烯、聚丙烯酸酯、以及苯乙烯聚丙烯酸类树脂。所述 LTHC 层的透射百分比受辐射吸收剂的特性和量以及所述 LTHC 层的厚度影响。所述 LTHC 层在用于热转移成像方法中的成像辐射波长处优选显示出约 20%至约 80%，更优选约 40%至约 50%的辐射透射率。当存在粘合剂时，辐射吸收剂对粘合剂的重量比率一般为按重量计约 5 : 1 至约 1 : 1000，优选按重量计约 2 : 1 至约 1 : 100。将聚合的或有机的 LTHC 层涂覆至 0.05 μm 至 20 μm，优选 0.05 μm 至 10 μm，并且更优选 0.10 μm 至 5 μm 的厚度。

[0056] 在本发明优选的实施方案中，如以上所引用的 PCT/US05/38010 和 PCT/US05/38009 中所公开的，所述 LTHC 层可包括许多种水溶性或水分散性的聚合物粘合剂。优选地，在其含水相中的水分散性粘合剂的平均粒度小于 0.1 微米，并且更优选小于 0.05 微米，并且优选具有窄的粒度分布。用于本发明中使用的 LTHC 层的优选的水溶性或水分散性聚合物粘合剂是选自以下的那些：丙烯酸类树脂和亲水性聚酯，并且更优选选自如以上所引用的 PCT/US05/38009 中所述的磺化聚酯。

[0057] 用于 LTHC 层的其它优选的聚合物粘合剂是马来酸酐聚合物和共聚物，包括含有通过用醇、胺和碱金属氢氧化物处理马来酸酐聚合物和 / 或共聚物所提供的官能团的那些。具体类别的基于马来酸酐的共聚物包含由式 (III) 表示的结构

[0058]



(III)

[0059] 其中 x 和 z 为任何正整数；

[0060] 其中 y 为零或任何正整数；

[0061] R_{21} 和 R_{22} 可以是相同的或不同的，并且各自为氢、烷基、芳基、芳烷基、环烷基、以及卤素，前提条件是 R_{21} 和 R_{22} 中的一个为芳基；

[0062] R_{31} 、 R_{32} 、 R_{41} 和 R_{42} 是相同或不同的基团，其可以是氢或具有一至约五个碳原子的烷基；并且

[0063] R_{50} 为选自以下的官能团：

[0064] a) 包含一至约二十个碳原子的烷基、芳烷基、烷基取代的芳烷基；

[0065] b) 在每个氧化烯基团中包含约二至约四个碳原子的烷基、芳烷基、烷基取代的芳烷基的烷氧基化衍生物，其可具有一至约二十个重复单元；

[0066] c) 在每个氧化烯基团中包含约二至约四个碳原子的烷基、芳烷基、烷基取代的芳烷基的烷氧基化衍生物，其可具有一至约六个重复单元；

- [0067] d) 至少一个不饱和部分；
[0068] e) 至少一个杂原子部分；
[0069] f) 选自锂、钠、钾和 NH_4^+ 的能够成盐的碱性分子；以及
[0070] g) 它们的组合。

[0071] 优选的用于 LTHC 层的马来酸酐聚合物包含式 (III) 的共聚物，其中 R_{21} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 各自为氢， R_{22} 为苯基，并且 R_{50} 为 2-(正-丁氧基)乙基。用于 LTHC 层中的马来酸酐共聚物的一个具体实例是苯乙烯马来酸酐共聚物如 SMA 1440H，其为 Sartomer Corporation (Exton, PA) 的产品。

[0072] 在本发明的一个实施方案中，优选的 LTHC 层包含一种或多种水溶性或水分散性的辐射吸收花菁化合物和一种或多种水溶性或水分散性的聚合物粘合剂，所述花菁化合物选自：吡啶菁、酞菁（包括多取代的酞菁和含金属酞菁）和部花菁；所述聚合物粘合剂选自：丙烯酸类树脂、亲水性聚酯、磺化聚酯、以及马来酸酐均聚物和共聚物。最优选的 LTHC 层还包含一种或多种脱模调节剂，其选自：季铵阳离子化合物；磷酸根阴离子化合物；膦酸根阴离子化合物；包含一至五个酯基和二至十个羟基的化合物；烷氧基胺化合物；以及它们的组合。

[0073] 还可将金属辐射吸收剂以颗粒形式或者作为薄膜用作 LTHC 层，所述薄膜如 US 5, 256, 506 中所公开的通过各种技术如热蒸发、电子束加热和溅射而被沉积。镍和铬是优选用于 LTHC 层 108 的金属，尤其优选铬。可使用适用于加热层的任何其它金属。所述金属加热层的优选厚度取决于所用金属的光学吸收性。就铬、镍 / 钒合金或镍而言，优选 80 至 100 埃的层。

[0074] 优选的用于本文所用 LTHC 层的辐射吸收剂选自：选自铬和镍的金属膜；炭黑；石墨；并且尤其优选 LTHC 层中吸收最大值在约 600 至 1200nm 范围内的近红外染料。

[0075] 催化剂转移层

[0076] 通过热转移提供的催化剂转移层和图案化催化剂层包含：(i) 催化剂部分；任选地 (ii) 粘附促进剂部分；以及任选并且独立地，(iii) 聚合物粘合剂部分。所述催化剂转移层可以是非导电层或导电层。催化剂转移层任一处的厚度可以为约 5nm 至约 5 μm ，并且更优选约 100nm 至约 3 μm 。

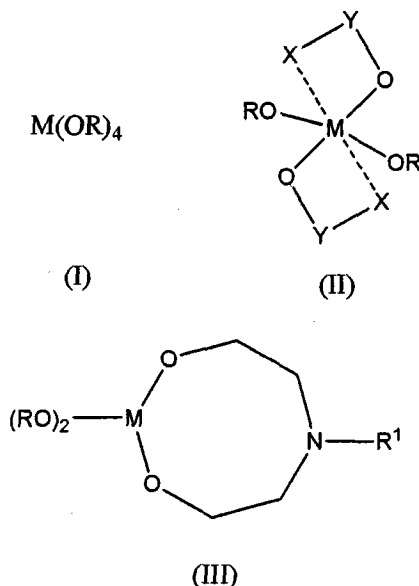
[0077] 所述催化剂部分可以是导电材料或非导电材料，这取决于图案化催化剂层所需的性质、处理条件、镀覆方法等。所述催化剂部分包含一种或多种催化剂，当应用至基板时可提供镀覆，或者当经历电镀或化学浸镀条件时可提供金属沉积。

[0078] 用于化学浸镀的普通催化剂论述于“Electroless Nickel Plating”Wolfgang Riedel, Finishing Publications Ltd, (1991), Stevenage, UK 中，并且具体是在第 34 至 36 页。用于电镀的普通催化剂是导电材料，包括金属和导电形式的碳，如“Fundamentals of Electrochemical Deposition, 第二版”，Milan Paunovic 和 Mordechai Schlesinger, John Wiley & Sons, Inc., (2006) 中所述。

[0079] 在一个实施方案中，所述催化剂部分包含选自以下的一种或多种催化剂：(1) 金属颗粒，包括粉末和胶体；(2) 金属氧化物；(3) 有机金属络合物；(4) 金属盐；(5) 涂覆有金属盐、金属氧化物、金属络合物、金属或碳的陶瓷以及其它非导体粉末；和 (6) 所有导电形式的碳；(1) 至 (5) 中的每种金属选自：银、铜、金、铁、镍、铝、钡、铂、钨、铈、铉、铪、铟以及它

[0090] 用作粘附促进剂的金属氢氧化物和醇盐包括周期表的 IIIa 至 VIIIa、Ib、IIb、IIIb 和 IVb 族以及镧系元素的那些。具体的粘附促进剂是选自钛、锆、锰、铁、钴、镍、铜、锌、铝和硼的金属的金属氢氧化物和醇盐。优选的金属氢氧化物和醇盐是钛和锆的那些。具体的金属醇盐粘附促进剂是钛酸盐和锆酸盐原酸酯和螯合物,包括式 (I)、(II) 和 (III) 的化合物:

[0091]



[0092] 其中

[0093] M 为钛或锆;

[0094] R 为一价的 C₁-C₈ 直链或支链的烷基;

[0095] Y 为选自 -CH(CH₃)-、-C(CH₃)=CH₂-、或 -CH₂CH₂- 的二价基团;

[0096] X 选自 OH、-N(R¹)₂、-C(O)OR³、-C(O)R³、-CO₂⁻A⁺; 其中

[0097] R¹ 为任选被羟基取代或被醚氧间插的 -CH₃ 或 C₂-C₄ 直链或支链烷基; 前提条件是不超过一个杂原子被键合至任何一个碳原子;

[0098] R³ 为 C₁-C₄ 直链或支链的烷基;

[0099] A⁺ 选自 NH₄⁺、Li⁺、Na⁺、或 K⁺。

[0100] 在一个实施方案中,当金属氢氧化物和醇盐用作粘附促进剂部分时,所述粘附促进剂部分为基于所述催化剂层的总重量计约 0.5 至约 20 重量%,优选约 0.5 至约 5.0 重量%。可商购获得的用作粘附促进剂的钛酸盐和锆酸盐原酸酯和螯合物为得自 E. I. DuPont de Nemours, Inc., Wilmington, DE 的 TYZOR[®] 有机钛酸盐和锆酸盐。具体的有机锆酸盐为 TYZOR[®] 212、217、TEAZ、以及 C1-24 有机锆酸盐。具体的有机钛酸盐是 TYZOR[®] TE 和 LA 有机钛酸盐。

[0101] 用作粘附促进剂的硅酸盐氢氧化物和醇盐包括式 (IV) 的那些

[0102] $(R^{11}O)_{4-m}Si(R^{12})_m$

[0103] 其中

[0104] m 为等于 0、1、2 或 3 的整数;

[0105] R¹¹ 为氢或 C₁-C₆ 直链或支链烷基; 并且

[0106] R^{12} 为任选具有 1 或 2 个碳-碳双键并且任选被 $-NH_2$ 、 $-CN$ 、 $-NCO$ 、或 $-OC(O)-CR^{13} = CH_2$ 取代的 C_1-C_{12} 直链或支链烷基；其中 R^{13} 为氢或 C_1-C_4 烷基。

[0107] 可用于本发明的烷氧基硅酸盐的具体实例为四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷、三甲氧基甲基硅烷、三乙氧基甲基硅烷、三甲氧基乙烯基硅烷、三乙氧基乙烯基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸丙基三乙氧基硅烷、和 3-氰基丙基三甲氧基硅烷。

[0108] 在一个实施方案中，当硅酸盐氢氧化物和醇盐用作粘附促进剂部分时，所述粘附促进剂部分为基于所述催化剂层的总重量计约 0.5 至约 20 重量%，优选约 0.5 至约 5.0 重量%。

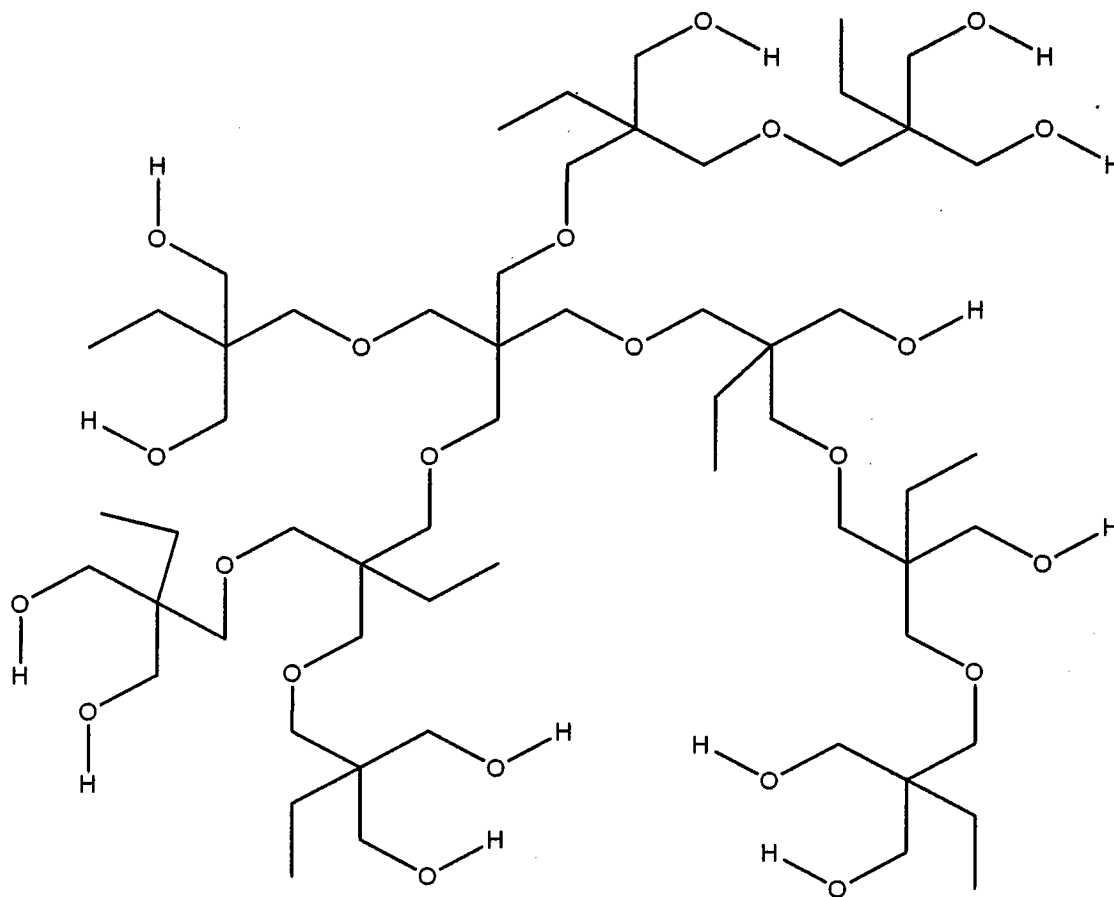
[0109] 用作粘附促进剂的有机多元醇包括每分子具有两个或更多个羟基并且具有约 30 至约 200g/当量，优选约 30 至约 100g/当量，并且更优选约 30 至约 60g/当量的羟基当量的有机多元醇。在一个更具体的实施方案中，可用作粘附促进剂的有机粘合剂是有机多元醇，其选自分别任选被一个或多个 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OC(O)-$ 和 $-NR^{11}C(O)-$ 间插的 C_2-C_{60} 直链或支链烷基、 C_5-C_{60} 脂环基、以及由直链或支链烷基和脂环基的组合构成的 C_6-C_{60} 基团；其中 R^{11} 为氢或 C_1-C_6 直链或支链烷基。在一个实施方案中，所述粘附促进剂部分可包含至少一种多元醇，所述多元醇选自乙二醇、二醇衍生物、甘油和甘油衍生物、季戊四醇 (CAS[115-77-5])、三羟甲基丙烷 (CAS[77-99-6])、二季戊四醇 (CAS[126-58-9])、双(三羟甲基)丙烷 (CAS[23235-61-2])、山梨醇 (CAS 50-70-4)、脱水山梨糖醇单油酸酯 (CAS[1338-43-8])、脱水山梨糖醇单月桂酸酯 (CAS[1338-39-2])、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇 (CAS 115-84-4)、2-甲基-1,3-丙二醇 (CAS[2163-42-0])、新戊二醇 (CAS[126-30-7])、1,4-丁二醇 (CAS[110-63-4])、以及 1,6-己二醇 (CAS[629-11-8])。

[0110] 在一个实施方案中，用作粘附促进剂部分的有机粘合剂可包含至少一种乙氧基化的或丙氧基化的化合物，如乙氧基化季戊四醇 (CAS[42503-43-7])、丙氧基化季戊四醇 (CAS[9051-49-4])、乙氧基化三羟甲基丙烷加合物（例如折合成每摩尔成分用 3 至 8 摩尔环氧乙烷来乙氧基化的那些）(CAS[50586-59-9])、乙氧基化三羟甲基丙烷环氧丙烷加合物（折合成每摩尔成分用 3 至 9 摩尔当量环氧丙烷）(CAS[25723-16-4])、乙氧基化脱水山梨糖醇单油酸酯（折合成每摩尔成分用 20 至 80 摩尔环氧乙烷的环氧乙烷加合物）(CAS[9005-65-6])、以及乙氧基化脱水山梨糖醇单月桂酸酯 (CAS[9005-64-5])。

[0111] 在一个实施方案中，用作粘附促进剂部分的有机粘合剂可包含超支化多元醇，例如树枝状的超支化多元醇、超支化的树枝状聚醚或聚酯、超支化聚醚或聚酯、树枝醇、树枝状或瀑布状的超分子及它们的超支化类似物、或具有一个或多个反应性羟基的聚酯型树枝状高分子。此类超支化多元醇描述于例如名称为“Dendritic Macromolecule and Process for Preparation Thereof”转让给 Perstorp AB 的 Hult 等人的美国专利 5,418,301、名称为“Hyperbranched Macromolecule from Epoxide Nucleus and Hydroxy-functional Carboxylic Acid Chain Extenders”转让给 Perstorp AB 的 Sorensen 等人的美国专利 5,663,247、名称为“Hyperbranched Dendritic Polyether and Process for Manufacture Thereof”转让给 Perstorp AB 的 Magnusson 等人的美国专利 6,617,418、以及名称为“Method for Producing Highly-Branched Glycidol-based Polyols”转让给

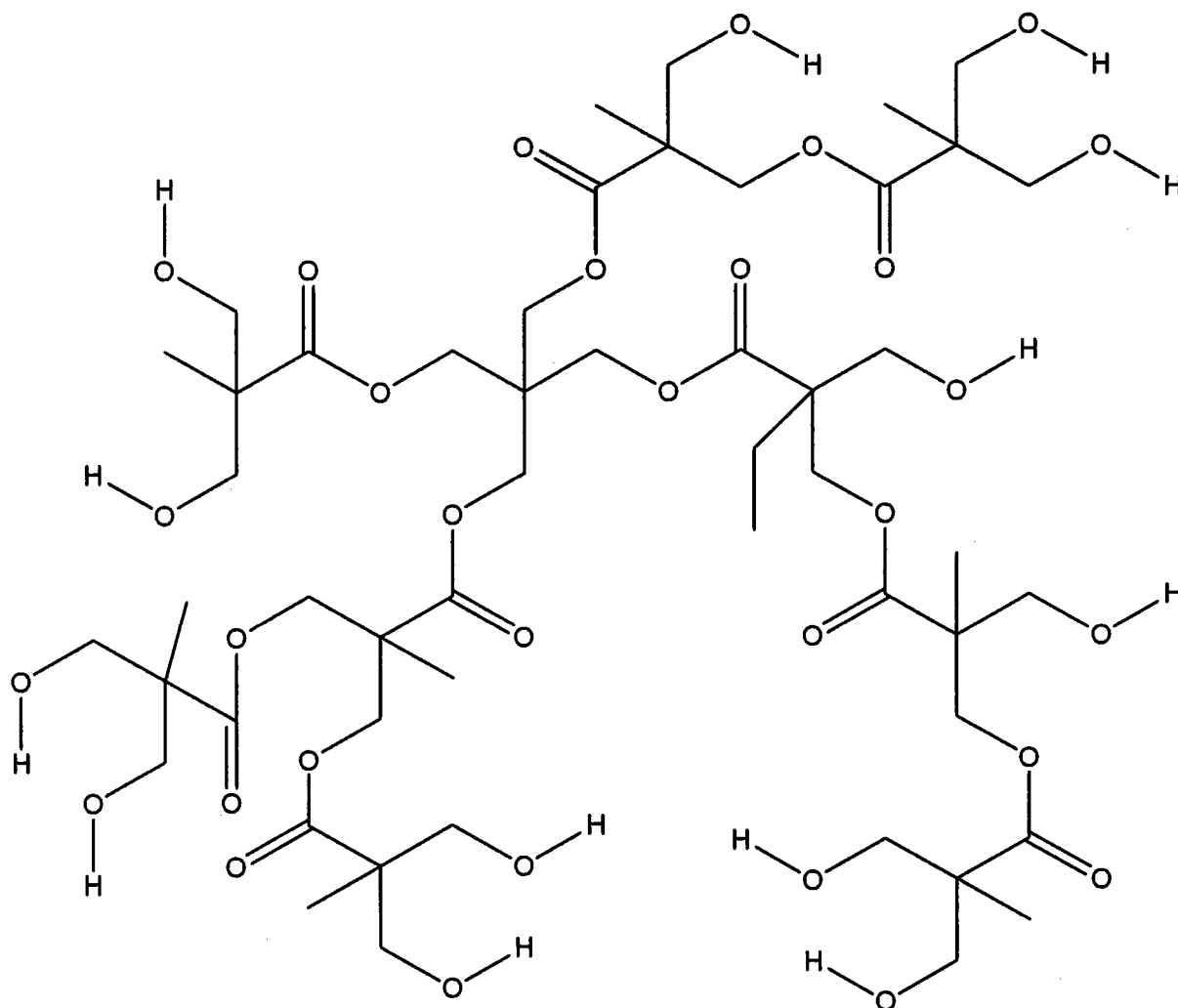
BayerAktiengesellschaft 的 Sunder 等人的美国专利 6,765,082 中。可商购获得的超支化多元醇产品包括 Perstorp 的那些,例如 Boltorn H20、H2003、H2004、H30、H40、P1000、以及 H311,它们每分子各自平均具有 16、12、6.4、32、64、14、以及未指明个数的 OH 官能团,并且各自具有 2100、2500、3200、3500、5400、1500、以及未指明的平均相对分子量。超支化多元醇的实例包括基于季戊四醇的聚醚结构 (V) 和聚酯结构 (VI) :

[0112]



(V)

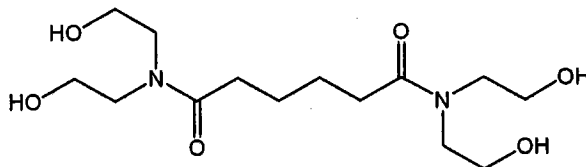
[0113]



(VI)。

[0114] 在一个实施方案中,用作粘附促进剂部分的有机粘合剂可包含间插有 -O-、-S-、-OC(O)-、以及 -NR¹¹C(O)- 的支链烷基。以上列出了间插有 -OC(O)- 的多元醇的具体实例。间插有 -NR¹¹C(O)- 的多元醇的一个具体实例涉及式 (VII) 的酰胺多元醇,其可以 PRIMID[®] XL552 多元醇商购自 EMSChemie, Domat/Ems, Switzerland。

[0115]



(VII)

[0116] 在一个实施方案中,当有机多元醇用作粘附促进剂部分时,所述粘附促进剂部分为基于所述催化剂层的总重量计约 0.5 至约 20 重量%,优选约 0.5 至约 5.0 重量%。

[0117] 聚合物粘合剂部分

[0118] 无论是否存在粘附促进剂,所述催化剂层任选并且独立地具有聚合物粘合剂部分。在一个实施方案中,所述催化剂层具有聚合物粘合剂部分,并且所述聚合物粘合剂优选选自:一种或多种导电(共)聚合物/(共)低聚物,其选自:聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚杂

芳基次乙烯、以及它们的衍生物；一种或多种非导电性（共）聚合物 /（共）低聚物，其选自：丙烯酸类、苯乙烯类和苯乙烯丙烯酸类胶乳；基于溶液的丙烯酸类、苯乙烯类和苯乙烯丙烯酸类聚合物；以及它们的组合；乙烯与一种或多种单体的共聚物，所述单体选自：（甲基）丙烯酸烷基酯（其中所述烷基为 C1 至 C18 直链或支链烷基）、降冰片、乙酸乙烯酯、一氧化碳、（甲基）丙烯酸；和聚乙酸乙烯酯及其共聚物；包含重复单元的乙烯基（共）聚合物或（共）低聚物，所述重复单元选自：乙酸乙烯酯、氯乙烯、乙烯基丁醛、乙烯醇和乙烯基吡咯烷酮；杂原子取代的苯乙烯聚合物，其选自：聚（4- 乙烯基）吡啶、聚（4- 羟基）苯乙烯、部分氢化的聚（4- 羟基）苯乙烯、以及它们的共聚物；酚 - 醛（共）聚合物和（共）低聚物；以及它们的组合。

[0119] 在一个实施方案中，聚合物粘合剂部分包含选自下列的聚合物：丙烯酸类和苯乙烯丙烯酸类胶乳以及基于溶液的丙烯酸类和苯乙烯丙烯酸类（共）聚合物，包括无规和接枝共聚物；以及它们的组合；乙烯与一种或多种单体的共聚物，所述单体选自：（甲基）丙烯酸酯、乙酸乙烯酯、一氧化碳和（甲基）丙烯酸；聚乙酸乙烯酯及其共聚物；以及聚乙烯吡咯烷酮及其共聚物，包括聚乙烯吡咯烷酮乙酸乙烯酯共聚物。所述胶乳优选具有小于约 150nm，更优选小于约 100nm 的平均粒度。优选的基于溶液的丙烯酸类、苯乙烯类和苯乙烯丙烯酸类聚合物具有小于约 100,000，优选小于 50,000，并且更优选小于 30,000 的分子量。在一个实施方案中，所述聚合物粘合剂部分具有约 10 至约 300 的酸值。所述酸值为毫当量 KOH/g，其通过标准滴定技术测定，是中和胶乳或溶液聚合物中的酸性官能团所需的。所述酸性官能团一般通过烯键式不饱和羧酸（如丙烯酸、甲基丙烯酸等）的共聚作用被掺入到丙烯酸类和苯乙烯丙烯酸类聚合物中。用作聚合物粘合剂的基于溶液的丙烯酸类和苯乙烯丙烯酸类聚合物的商业实例包括 Carboset[®] GA2300 (Noveon)、Joncryl[®] 63 (Johnson Polymer)、以及 Elvacite[®] 2028 (Lucite International)。用作聚合物粘合剂的丙烯酸类和苯乙烯丙烯酸类胶乳的商业实例包括 Joncryl[®] 95、538 和 1915（共）聚合物 (Johnson Polymer)。用于合成合适的胶乳聚合物的方法已报道在 WO 03/099574 中。

[0120] 在一个实施方案中，所述催化剂层和图案化催化剂层包含约 1.0 至 99 重量%的催化剂部分；约 0.5 至 10 重量%的粘附促进剂部分；和约 0.5 至 98.5 重量%的聚合物粘合剂部分。

[0121] 另一个实施方案包括催化剂转移层，所述催化剂转移层包含由有机多元醇构成的粘附促进剂部分，和由丙烯酸类和苯乙烯丙烯酸类胶乳以及基于溶液的丙烯酸类和苯乙烯丙烯酸类（共）聚合物构成的聚合物粘合剂部分，所述聚合物粘合剂部分具有小于约 250，优选小于约 100 的酸值。所述有机多元醇优选是如上所述的酰胺多元醇。

[0122] 抗反射剂部分

[0123] 当由本发明提供的图案化金属层用于显示器应用时（例如用作显示装置的前滤光器），所述催化剂层任选并且优选具有抗反射剂部分，其被设计用于降低催化剂层和镀覆在其上的金属层的反射率。在具体的实施方案中，所述抗反射剂为黑色颜料，选自钨、锰、镍、铬、铁、钴、铜、它们的合金；它们的氧化物；以及它们的混合物。优选的抗反射剂包括 RuO₂、Cr₃O₄、Co₂O₃ 和镍。非导电性抗反射剂的实例是基于陶瓷的黑色物质，包括铁 - 钴铬铁矿、铬 - 铁 - 镍尖晶石、以及铜 - 铬铁矿。当所述催化剂层包含抗反射剂部分时，所述催化剂层的电导率通常降低。因此，希望控制抗反射剂的量。在另一个实施方案中，所述抗反射

剂可以是反应前体,其在处理后提供抗反射剂。抗反射剂的反应前体的实例包括金属诸如钪、锰、镍、铬、铁、钴、或铜;醇盐衍生物;与 β -二酮的络合物、与 β -酮酸酯的络合物、以及这些金属的有机羧酸酯。它们在烘烤后被转化成相应的氧化物以显示出黑色和抗反射特性。当金属本身被用作抗反射剂的反应前体时,其可能不同于用作催化剂部分的金属粉,或者一种金属可具有双重功能。例如,当铜粉被用作催化剂部分时,一部分铜粉在烘烤时可变成黑色的氧化铜。

[0124] 本发明的另一个实施方案是热转移供体,所述热转移供体包含基膜、催化剂层(A)、和介于所述基膜和所述催化剂层(A)之间的LTHC层,所述催化剂层(A)包含:

[0125] (i) 按所述催化剂层的总重量计约1.0至约99重量%的催化剂部分,所述催化剂部分包含选自银、铜、以及它们的合金的金属颗粒;

[0126] (ii) 约0.5至约10重量%的粘附促进剂部分,所述粘附促进剂部分选自玻璃料、以及金属氢氧化物和醇盐;

[0127] (iii) 约0.5至约98.5重量%的聚合物粘合剂。

[0128] 另一个实施方案是如上所述的热转移供体,其中所述催化剂层(A)基本上由如上所述的组分(i)、(ii)和(iii)构成;其中所述聚合物粘合剂选自:一种或多种导电(共)聚合物/(共)低聚物,其选自:聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚杂芳基次乙烯、以及它们的衍生物;一种或多种非导电性(共)聚合物/(共)低聚物,其选自:丙烯酸类、苯乙烯类和苯乙烯丙烯酸类胶乳;基于溶液的丙烯酸类、苯乙烯类和苯乙烯丙烯酸类聚合物;以及它们的组合;乙烯与一种或多种单体的共聚物,所述单体选自:(甲基)丙烯酸烷基酯(其中所述烷基为C1至C18直链或支链烷基)、降冰片、乙酸乙烯酯、一氧化碳、(甲基)丙烯酸;和聚乙酸乙烯酯及其共聚物;包含重复单元的乙烯基(共)聚合物或(共)低聚物,所述重复单元选自:乙酸乙烯酯、氯乙烯、乙烯基丁醛、乙烯醇和乙烯基吡咯烷酮;杂原子取代的苯乙烯聚合物,其选自:聚(4-乙烯基)吡啶、聚(4-羟基)苯乙烯、部分氢化的聚(4-羟基)苯乙烯、以及它们的共聚物;酚-醛(共)聚合物和(共)低聚物;以及它们的组合。

[0129] 另一个实施方案是热转移供体,其中所述LTHC层包含一种或多种辐射吸收剂,所述辐射吸收剂选自:选自铬和镍的金属膜;炭黑;石墨;和在LTHC层中吸收最大值在约600至1200nm范围内的近红外染料。

[0130] 另一个实施方案是热转移供体,其中所述LTHC层包含:一种或多种水溶性或水分散性辐射吸收花菁化合物以及一种或多种水溶性或水分散性聚合物粘合剂,所述花菁化合物选自:吡啶菁、酞菁和卟吩菁;所述聚合物粘合剂选自:丙烯酸类树脂、亲水性聚酯、磺化聚酯、以及马来酸酐均聚物和共聚物。

[0131] 所述热转移供体可具有一个或多个位于与所述基膜相对的催化剂转移层面上的附加转移层,上文将其定义为金属转移层。附加转移层任一处的厚度可以为约5nm至约5 μ m,并且更优选约100nm至约3 μ m。所述附加转移层可以是功能层,用作例如导电层、半导体层、绝缘层、粘合层、平面化层、光衰减层或保护层,并且在热转移过程中与金属转移层一起被转移。转移后,所述附加转移层将位于接收体的图案化催化剂层和基底层之间。

[0132] 另一个实施方案是热转移供体,所述热转移供体包含按层序列的基膜、催化剂转移层(B)和粘附促进剂层,所述催化剂转移层(B)包含:

[0133] (ii) 按所述催化剂层的总重量计约1.0至约99重量%的催化剂部分,所述催化剂

部分包含选自银、铜、以及它们的合金的金属颗粒；

[0134] (iii) 约 1.0 至约 99 重量%的聚合物粘合剂；并且

[0135] 其中所述粘附促进剂层包含选自玻璃料、以及金属氢氧化物和醇盐的材料。

[0136] 另一个实施方案是热转移供体，所述热转移供体包含按层序列的基膜、催化剂转移层 (B) 和粘附促进剂层，所述催化剂层 (B) 基本上由如上所述的组分 (i) 和 (iii) 组成；其中所述聚合物粘合剂选自：一种或多种导电（共）聚合物 /（共）低聚物，其选自：聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚杂芳基次乙烯、以及它们的衍生物；一种或多种非导电性（共）聚合物 /（共）低聚物，其选自：丙烯酸类、苯乙烯类和苯乙烯丙烯酸类胶乳；基于溶液的丙烯酸类、苯乙烯类和苯乙烯丙烯酸类聚合物；以及它们的组合；乙烯与一种或多种单体的共聚物，所述单体选自：（甲基）丙烯酸烷基酯（其中所述烷基为 C1 至 C18 直链或支链烷基）、降冰片、乙酸乙烯酯、一氧化碳、（甲基）丙烯酸；和聚乙酸乙烯酯及其共聚物；包含重复单元的乙烯基（共）聚合物或（共）低聚物，所述重复单元选自：乙酸乙烯酯、氯乙烯、乙烯基丁醛、乙烯醇和乙烯基吡咯烷酮；杂原子取代的苯乙烯聚合物，其选自：聚（4- 乙烯基）吡啶、聚（4- 羟基）苯乙烯、部分氢化的聚（4- 羟基）苯乙烯、以及它们的共聚物；酚 - 醛（共）聚合物和（共）低聚物；以及它们的组合。

[0137] 如上所述，上文所述实施方案中的粘附促进剂层优选包含选自玻璃料、以及金属氢氧化物和醇盐的材料。在另一个实施方案中，所述粘附促进剂层还包含聚合物粘合剂，其选自：一种或多种（共）聚合物 /（共）低聚物，其选自：丙烯酸类、苯乙烯类和苯乙烯丙烯酸类胶乳；基于溶液的丙烯酸类、苯乙烯类和苯乙烯丙烯酸类聚合物；以及它们的组合；乙烯与一种或多种单体的共聚物，所述单体选自：（甲基）丙烯酸烷基酯（其中所述烷基为 C1 至 C18 直链或支链烷基）、降冰片、乙酸乙烯酯、一氧化碳、（甲基）丙烯酸；和聚乙酸乙烯酯及其共聚物；包含重复单元的乙烯基（共）聚合物或（共）低聚物，所述重复单元选自：乙酸乙烯酯、氯乙烯、乙烯基丁醛、乙烯醇和乙烯基吡咯烷酮；杂原子取代的苯乙烯聚合物，其选自：聚（4- 乙烯基）吡啶、聚（4- 羟基）苯乙烯、部分氢化的聚（4- 羟基）苯乙烯、以及它们的共聚物；酚 - 醛（共）聚合物和（共）低聚物；以及它们的组合。

[0138] 另一个实施方案是包含如上所述的粘附促进剂层的热转移供体，其中所述粘附促进剂层还包含如上所公开的设计用于降低所述粘附促进剂层反射率的抗反射剂部分。包含抗反射剂部分的粘附促进剂层可作为附加转移层被设置在所述催化剂转移层上。

[0139] 可剥离的保护性覆盖片任选存在于热转移供体的最外层上。所述覆盖片保护下方的转移层并且易于去除。

[0140] 包含催化剂转移层的热成像供体可通过将催化剂转移层组合物的流体分散体施加到基膜或 LTHC 层（如果存在的话）的表面上并且挥发掉载液来制备。施加流体分散体可通过任何方法来实施，所述方法得到均匀的层，或者如果需要，得到图案化的或不均匀的催化剂转移层。可使用涂覆（包括棒涂和旋涂）、喷雾、印刷、刮涂或刮刀涂布。涂覆和喷雾是用于施加所述流体分散体以提供均匀的催化剂转移层的优选方法。使所述载液挥发以提供催化剂转移层或者可通过任何常规的干燥方法包括应用加热和 / 或真空将所述层干燥。

[0141] 接收体

[0142] 所述热成像方法需要存在热成像接收体来接收图案化催化剂层。图 2A 是具有接收体基底层 202 的热成像接收体 200 的剖面图。所述接收体基底层 202 是如用于热转移供

体的基膜所定义的尺寸上稳定的薄片材料。此外,所述接收体基底层可以是不透明材料,诸如填充有白色颜料诸如二氧化钛的聚对苯二甲酸乙二醇酯;象牙纸;或合成纸诸如 Tyvek® 纺粘聚烯烃。所述基底层材料还可以是玻璃。用于接收体的优选的基底层是聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺(例如 Kapton® 聚酰胺)、以及玻璃。

[0143] 在另一个实施方案中,所述热成像接收体可包含一个或多个任选附加层,诸如粘合剂层、抗反射层等,它们可以是基底层或图案化层上的连续层。尤其可用的接收体还包含图案化抗反射层 204,如图 2B 中所示。可使用如下公开的类似热成像方法,制得所述图案化抗反射层。适宜的抗反射层包括一种或多种选自下列的非导电性材料:RuO₂、氧化钴、氧化镍、亚铬酸铁钴、亚铬酸铜、和非导电性炭黑。

[0144] 接触

[0145] 使所述热转移供体与热成像接收体接触。可与供体的催化剂转移层、或与覆盖所述催化剂转移层的任何任选层发生接触。所谓“接触”是指所述供体紧密靠近接收体,优选在若干个微米内。所述接收体可通过例如先前印刷的层、纤维或颗粒偏离所述供体,所述先前印刷的层、纤维或颗粒用作垫片以提供介于供体和接收体之间的可控间隙。可使用真空和/或压力以将供体元件 100 和接收体元件 200 保持在一起。作为一种选择,可通过将层熔合在所述组合的周边将供体元件 100 和接收体元件 200 保持在一起。作为另外一种选择,供体元件 100 和接收体元件 200 可捆在一起并且捆到成像装置上。还可使用插销系统。作为另外一种选择,可将所述供体元件层压到接收体元件上。如果供体元件 100 和接收体元件 200 是有韧性的,可将所述组合方便地安装到转筒上以有利于激光成像。

[0146] 转移

[0147] 热转移可通过如图 3 中所示的激光介导的转移方法来实现。在一个实施方案中,按照要在接收体上形成的所需图案的图像的曝光图案,使供体 100 和接收体 200 的组合选择性地暴露在热下,所述热优选是激光辐射(R)的形式。激光辐射或激光束(R)大约聚焦在催化剂转移层 106 和 LTHC 层 108(如果存在的话)之间的接触面处,否则大约聚焦在 106 和基膜 102 之间的接触面处。施加足量的辐射,以实现催化剂层向接收体的转移。

[0148] 可使用多种发光源来将热转移供体元件进行加热。对于类似的技术(例如通过掩模曝光),高功率光源(例如氙闪光灯和激光)是有用的。对于数字成像技术,红外线激光、可见光激光和紫外线激光是尤其有用的。除了别的以外,基于供体元件构造、转移层材料、热转移方式、以及其它此类因素,其它光源和照射条件可以是适合的。

[0149] 辐射优选通过基膜 102 的背面即不含催化剂转移层的面施加。优选以最多约 600mJ/cm²,并且更优选约 75 至 440mJ/cm² 的激光能流来提供激光辐射。具有约 350nm 至约 1500nm 工作波长的激光是优选的。尤其有利的是二极管激光器,例如在约 750 至约 870nm 并且最多 1200nm 区域内发光的那些,其从它们的小尺寸、低成本、稳定性、可靠性、坚固性和易调制性方面来说提供很大的优势。此类激光可得自例如 Spectra Diode Laboratories(San Jose, CA)。用于将图像施加到接收体上的一种装置是 Creo SpectrumTrendsetter 3244F,其利用在 830nm 附近发射的激光。该装置利用空间光调制器分束并且由约 830nm 的激光二极管阵列调制出 5 至 50 瓦的输出功率。附连的光学器件将这束光聚焦在可成像的元件上。这在供体元件上产生 0.1 至 30 瓦的成像光,其聚焦成 50 至 240 单独光束的阵列,每束具有 10 至 200mW 的大约 10×10 至 2×10 微米焦点的光。同样的曝

光可通过焦点用单独的激光获得,例如 US 4,743,091 中所公开的。在这种情况下,每束激光发射 50 至 300mW 的 780 至 870nm 的电调制光。其它选择包括发射 500 至 3000mW 的光纤耦合激光,并且各自分别调制并且聚焦在介质上。这样的激光器可得自 Opto Power (Tucson, AZ)。

[0150] 用于热成像的合适激光器包括例如高功率 (> 90mW) 单模激光二极管、光纤耦合的激光二极管、以及二极管泵浦固体激光器(例如钕:钇铝石榴石和钕:氟化钇锂)。激光曝光保压时间可从例如百分之几微秒至几十微秒或更长时间的大范围内变化,并且激光能流可在例如约 0.01 至约 5J/cm² 或更多的范围内。

[0151] 所述热成像方法需要通过热转移将催化剂转移层的至少一部分转移到热成像接收体上,以在接收体基膜上提供图案化催化剂层。在移除已用的热成像供体后,接收体基膜上的图案化催化剂层变成镀覆步骤所需的图案化基板。

[0152] 在所述方法的另一个实施方案中,所述供体还包含在基膜对面的催化剂转移层上的粘附促进剂层;并且所述转移还包括转移粘附促进剂层的对应的紧邻部分,以提供所述图案化基板,所述基板包含按接收体上的层序列的图案化粘附促进剂层和所述图案化催化剂层。优选的粘附促进剂层包含选自玻璃料、金属氢氧化物和金属醇盐的材料。术语“同时转移粘附促进剂层的对应的紧邻部分”是指,将曝光的催化剂转移层转移到接收体上包括将位于邻近所述催化剂转移层的曝光的粘附促进剂层同时匹配转移到接收体上。在其中催化剂转移层包含一个以上层或附加转移层存在于催化剂转移层上的实施方案中,将这些层以类似的方式转移。

[0153] 在所述方法的另一个实施方案中,所述粘附促进剂层还包含如上所公开的抗反射剂部分。

[0154] 曝光后,如图 4A 和 B 所示,供体元件 100 与接收体元件 200 分离,剩下供体元件 100 上未转移的催化剂转移层 106 部分和接收体元件 200 上的图案化催化剂层。通常通过简单地将两个元件剥离开来实现所述供体与接收体的分离。这一般需要非常小的剥离力,并且通过简单地使供体元件与接收体元件分离来实现。这可使用任何常规的分层技术完成并且可以是手动的或自动的。

[0155] 另一个实施方案是热成像方法,其中所述接收体还包含具有界限的图案化抗反射层;并且至少一部分的催化剂转移层向所述接收体上的所述转移是在图案化抗反射层的界限内的。这是可使图案化催化剂层颜色加深的另一种可用方法。在预成像过程中,所述图案化抗反射层可被设置在接收体基底层上;然后以与图案化抗反射层对准的方式来转移图案化催化剂层。

[0156] 所转移的转移层部分通常对应于暴露在激光辐射下的那些转移层部分。在某些情况下,根据所述供体和接收体元件的性质以及转移工艺参数,当供体元件 100 与接收体元件 200 分离时,所述接收体元件可包含一个或多个转移层的曝光部分和未曝光部分。在热成像接收体的表面上包含一种或多种热转移层的曝光部分和未曝光部分的热成像接收体上图案分辨率增强方法包括:(a) 使所述热成像接收体的表面接触粘合剂表面以提供临时性层压体;并且(b) 从所述临时性层压体上移除所述粘合剂表面,以提供热成像接收体,所述接收体的表面基本上不含一个或多个转移层的所述未曝光部分。用于进行此方法的合适粘合剂表面是商业粘合带,例如得自 3M 公司的那些 Scotch[®]牌粘合带。发粘滚筒例如以

除尘系统-1(红色)的形式得自SDI(Systems Division, Inc., Irvine, CA 92618-2005)的中等粘性滚筒是用于所述方法的合适粘合剂表面。以上所述用作LTHC层的铬膜也可制备用于在非常柔和的条件下移除转移层的未曝光部分的有用的低粘性粘合剂层。

[0157] 所述热成像方法的另一个实施方案还包括：

[0158] (d) 将图案化基板加热至退火温度以一段退火时间来提供退火的图案化基板；并且所述金属镀覆包括将所述退火的图案化基板镀覆。热成像方法的此方面可用于将存在于图案化催化剂层中或者与之邻近的粘附促进剂固定到接收体上。所述图案化基板的退火在处理中尤其有用，其中旨在使由镀覆步骤提供的图案化金属层与基底层保持粘合。通常如以上所公开的将玻璃料加热至软化或熔融温度。其它粘附促进剂如与聚羧酸酯、金属氢氧化物和醇盐结合的多元醇也能够加热至退火温度后形成改善的对基板的粘附性。就聚合物基底层而言，所述退火温度一般介于80°C和150°C之间；就玻璃基底层而言，所述退火温度可以更高，通常为150°C至550°C，这取决于聚合物粘合剂是否存在于所述图案化催化剂层中，以及所述粘附促进剂的具体特性。

[0159] 镀覆

[0160] 所述方法还包括将金属镀在所述图案化基板上以提供连接所述图案化催化剂层的图案化金属层。本文中术语“镀覆”是指由于图案化催化剂层的存在，因此可向所述图案化催化剂层上提供选择性金属沉积的任何方法。湿镀覆是优选的，因为可将金属层选择性地形成在图案化催化剂层上。湿镀覆包括化学浸镀和电镀、或者它们的组合，并且根据图案化催化剂层所需的电导率恰当选择。电镀是电化工艺，其需要电流通过包含能够被还原的金属离子的电解质溶液。最常见的电镀体系涉及作为阳极的导电基板（所述基板经历镀覆）；包含离子形式的待镀金属的化学溶液；和提供电子从而可产生金属膜的阴极。化学浸镀是无电流镀覆，其涉及水溶液中若干个同时进行的化学反应，其在不使用外部电能的情况下进行。电镀体系通常具有能够被还原成金属的金属离子；和能够向所述金属离子递送电子的化学还原剂。最常见的化学浸镀方法是镍化学浸镀，其使用次磷酸钠作为还原剂和镍(II)离子作为金属离子。这两种镀覆方法可组合使用。当所述图案化催化剂层是导电的时，可从一开始就施用电镀。当图案导电性不足时，可通过化学浸镀形成厚度较薄的第一导电层；然后通过电镀形成第二导电层；从而形成图案化金属层。本发明的一个实施方案为其中所述镀覆金属选自镍、铜、铁、铬、锡、锰、钼、银、金、钨、锌、以及它们的合金。优选的镀覆金属是镍和铜。

[0161] 所述镀覆方法还可包括镀覆领域已知的任何处理工艺，其在金属沉积至图案化催化剂层上的整个过程中可能是有益的。例如，所述图案化基板可在金属沉积之前用感光剂、清洁剂等预处理。

[0162] 通过镀覆工艺所提供的图案化金属层可以是单层或者具有两个、三个或更多个亚层的多层。所述图案化金属层的厚度通常为约0.1至约20微米，优选约0.1至约5微米。在一个实施方案中，使用HP 3478A万用表的4探头电阻功能测得所述图案化金属层具有小于0.2欧姆每方块的电阻率。所述图案化金属层优选是形成网的几何线条图案形式，所述网具有150至500微米范围的节距和约10至80微米的线宽。

[0163] 颜色加深剂

[0164] 在另一个实施方案中，所述方法还包括用颜色加深剂处理所述图案化金属层，以

提供颜色加深的图案化金属层,从而降低金属层反射率,如通过肉眼检验所证实的。所述颜色加深剂可以是氧化剂,其氧化金属如铜、镍以及它们的合金。例如,EBONOL[®]-C 氧化剂是由 Cookson Electronics (Providence, RI) 市售的铜和铜合金的专用颜色加深剂;其可在图案化金属层处理中用作颜色加深剂。

[0165] 图 5 是涉及接收体 200 的一个实施方案的侧视图,所述接收体 200 包含接收体基层 202、图案化抗反射层 204、图案化催化剂层 106、图案化金属层 210、和颜色加深的图案化金属层 212。

[0166] 电子器件

[0167] 另一个实施方案为在基板上具有图案化金属层的电子器件,所述基板对可见光是基本上透明的;所述图案化金属层按所述基板上的层序列包含粘附促进剂层、催化剂层、和镀覆的金属层;并且所述图案化金属层具有图案,所述图案具有至少一条宽度为约 1 毫米或更细的线条。所述图案化金属层优选具有至少一条宽度为约 200 微米或更细的线条。在其它实施方案中,所述图案化金属层具有至少一条宽度为约 150 微米或更细,100 微米或更细,50 微米或更细,20 微米或更细,以及 10 微米或更细的线条。在电子器件的另一个实施方案中,所述粘附促进剂层包含选自玻璃料、以及金属氢氧化物和醇盐的材料;并且所述催化剂层包含 (i) 按所述催化剂层的总重量计约 0.5 至约 99 重量%的催化剂部分,所述催化剂部分包含选自银、铜、和它们的合金的金属颗粒;和 (ii) 约 0.5 至约 99 重量%的聚合物粘合剂。

[0168] 另一个实施方案是如上所公开的电子器件,其中所述粘附促进剂层还包含抗反射剂部分。优选的抗反射剂是如上所公开的抗反射剂。

[0169] 另一个实施方案是如上所公开的电子器件,其中所述粘附促进剂层还包含抗反射剂部分;并且所述图案化金属层还包含在粘附促进剂层对面的金属层上的抗反射层。

[0170] 如上所公开的电子器件的优选实施方案包括触摸板传感器和电磁干扰 (EMI) 屏蔽罩。

[0171] 包含如上所述图案化金属层的触摸板传感器还包括介电层,通常是具有合适介电性能的有机高分子。在一个实施方案中,所述触摸板传感器包含具有第一图案化金属层的第一基层;具有第二图案化金属层的第二基层;和位于所述第一和第二图案化金属层之间的介电层。在另一个实施方案中,所述触摸板传感器包含具有两个相对表面的第一基层、位于所述两个相对表面每一个上的图案化金属层;和位于每个图案化金属层上的介电层。

[0172] 本发明的各种实施方案具有比用于制备金属图案的其它方法更优越的若干优点,包括对所形成图案的精确数字控制;制备具有线条的网的能力,所述线条具有低至 10 微米的线宽;以及将其它层诸如抗反射层、粘合剂层、介电层等相对于金属图案精确放置的能力。此外,制造所述图案化催化剂层的步骤是干法步骤,即它们不需要溶剂、蚀刻剂、以及掩模的使用,这些通常用于常规光刻法中。需要常规“湿”处理的唯一步骤是镀覆步骤。因此,总的方法可以比金属网制造中所用的常规方法更加环境友好。

[0173] 材料、设备和方法

[0174] 除非另外指明,化学药品如所收到那样使用而不进一步纯化。聚合物、增塑剂、红外染料、以及表面活性剂得自本说明书中所列来源或者购自 Aldrich。颜料如炭黑分散体得

自 Penn Color, Inc. (Doylestown, PA)。银纳米颗粒购自 Ferro Co. -Electronic Material Systems (Cleveland, Ohio); Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.; 和 Mitsui Co.。

[0175] 平板印制机可用于将催化剂转移层转移到玻璃基板上。所用成像头为由 Creo/Kodak (Vancouver, Canada) 制造的 SQUAREspot [®] 热成像头。所述成像头安装在平面扫描器上, 如文章“Thermal Transfer for Flat Panel Display Manufacturing” (Eran Elizur 和 Dan Gelbart, “Journal of the Society for Information Display” 第 11 卷第 1 期, 第 199 至 202 页) 中所述。

[0176] 将 Creo Trendsetter [®] 800 (Creo/Kodak, Vancouver, Canada) 用于对柔性基板的成像。所述 Creo Trendsetter [®] 800 是一种改进的转筒式成像器, 其使用改进的 Thermal 1.7 Head, 在 830nm 的波长处具有 12.5 瓦的最大平均操作功率, 具有 5080dpi 的分辨率。所述 800 Trendsetter 在具有约 68°C 的平均温度和约 40-50% 的平均相对湿度的受控的温度/湿度环境下操作。对于每个印刷实验, 将热成像接收体的一部分置于转筒上。加载热转移供体, 使得涂覆有催化剂转移层的供体元件侧面朝着接收体的活动侧。成像组合通过供体膜基底从背面曝光。使用真空将薄膜安装在标准的塑料或金属载体板上, 所述载体板机械地夹在转筒上。在某些实验中, 利用 Creo Trendsetter [®] 800 热印版照排机, 使用非标准转筒作为标准转筒/载体板组合的替代, 所述非标准转筒具有直接设置在转筒上的真空孔以匹配一般的供体和接收体尺寸。通过约 600mm 汞柱的真空压力, 建立供体与接收体之间的接触。激光输出在计算机控制下以建构目标像图。激光功率和转筒速率是可控的, 并且可以迭代的方式调节以优化图像, 这可通过对接收表面上转移图案的检视来判断。

[0177] 方法 1: 热转移到刚性基板上

[0178] 使用由 International Products, Corp. (Burlington, NJ) 生产的清洁溶液 Micro 90 来清洁用作接收体基底层的玻璃面板, 用 UVO (UVO 是在空气的存在下, 使表面暴露于强度为约 30mJ/sec cm² 的远紫外光 (185nm 至 254nm) 下的方法) 处理约 5min, 然后在 DI 水中漂洗。将热转移供体放置在平面扫描器上, 与接收体真空接触, 如文章“Thermal Transfer for Flat Panel Display Manufacturing” (Eran Elizur 和 Dan Gelbart, “Journal of the Society for Information Display” 第 11 卷第 1 期, 第 199 至 202 页) 中所述。使用由 Creo/Kodak (Vancouver, Canada) 制造的 SQUARESPOT 热成像头, 首先从背面开始直至供体基膜, 以所需图案对热成像供体和玻璃面板组合件曝光。快速移动的成像头配备有 830nm 红外线激光器, 使 21.5 瓦特输出能量集中于供体基膜上尺寸为约 5 μm × 5 μm 的点上, 或当存在 LTHC 层时, 则使输出能量集中于基膜和 LTHC 层界面上。扫描速率通常在 0.5m/sec 至 1.3m/sec 范围内。在计算机控制下进行激光输出, 以构建所需的图案。激光功率和扫描速率是可控的, 并且可以迭代的方式调节以优化图像, 这可通过对接收体上图案化催化剂层的检视来判断。在可控的温度/湿度环境下运行平面成像器, 平均温度为约 70° F, 而平均相对湿度为约 45-55%。

[0179] 表征方法

[0180] 电阻率 - 使用 HP 3478A 万用表 (Hewlett-Packard) 的四探头电阻功能测量电阻率。通常一方块的网, 在一侧测量约 15mm。

[0181] 厚度 - 使用 KLA Tencor P-15 分析器, 测定镀覆 C 铜并且颜色加深的转移催化剂

层的厚度。

[0182] 粘附力 - 通过采用下列标准评定是否发生粘附力变化,来进行粘附力的定性评定。当使用小型尖探针压在所述图案的金属线条上时,在观察到下列现象时,给出 1 至 5 的评分:

[0183] 1 金属线条不从基板上脱落或仅脱落一片小碎片,并且需要较大的力。

[0184] 2 在施用较大力时金属线条以多片小片形式从基板上脱落。

[0185] 3 在极小作用力下金属线条从基板上脱落,并且邻近的片沿着边缘松动。

[0186] 4 在极小作用力下可将金属线条从基板上揭下,并且拉下小部分邻近的网。

[0187] 5 无需接触就可使金属线条脱离基板,或者当接触时,将基板作为单一件拉下。

[0188] 表 1

[0189] 材料术语表

[0190]

描述符	属名/结构	来源
Amertech Polyester Clear®	聚酯粘合剂, 30% 水溶液	American Inks and Coatings Corp (Valley Forge, PA)
BYK®-025	硅氧烷消泡剂	BYK-Chemie USA, Inc., Wallingford, CT
CARBOSET GA 2300	苯乙烯丙烯酸类聚合物	Noveon, Cleveland, Ohio
Cymel™ 350	三聚氰胺甲醛树脂	Cytec Industries Inc. West Paterson, NJ
DuPont P2449	RuO ₂	DuPont Electronics-Microcircuit Materials (Research Triangle Park, NC)
DEGDB	二甘醇二苯甲酸酯	Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
EG2922SMZ,	玻璃料, d50 = 0.83微米	Ferro Corporation (Cleveland, OH)
EBONOL®-C	亚氯酸钠/氢氧化钠溶液	Cookson Electronics (Providence, RI)
ELVACITE® 2028	丙烯酸类聚合物	Lucite International,

[0191]

Glass-B = R3838	玻璃料, d50 = 0.48微米 米, d90 = 0.83微米	DuPont Electronics- Microcircuit Materials (Research Triangle Park, NC)
JONCRYL® 538	丙烯酸类聚合物乳液	Johnson Polymer (Racine, WI)
MELINEX® ST504	聚酯膜	DuPont Teijin Film, Hopewell, VA
PRIMID® XL552	乙氧基化二酰胺 (VII)	EMS Chemie (Domat/Ems, Switzerland)
SDA 4927	近红外染料	H. W. Sands Co. (Jupiter, FL)
TegoWet™ 251(4)	聚醚改性的聚硅氧烷共聚 物	Degussa, Hopewell, Va
ZONYL FSA	阴离子含氟表面活性剂	E. I. DuPont de Nemours, Inc. (Wilmington, DE)

[0192] 有机 LTHC 层 如以上所引用的 PCT/US05/38009 的实施例的制剂 L 中所报道来制备有机 LTHC 层:

[0193] LTHC 涂料制剂由以下材料制备:(i) 去矿物质水:894g;(ii) 二甲基氨乙醇:5g;(iii) Hampford 染料 822(Hampford Research;配方符合 SDA 4927):10g;(iv) 聚酯粘合剂(Amertech Polyester Clear;American Inks and Coatings Corp(Valley Forge, PA)):65g 30%的水溶液;(v) TegoWet™ 251(4) 聚硅氧烷共聚物:2.5g;(vi) 二甲基氨乙醇乙基磷酸钾:14g 的 11.5%水溶液 [所述 11.5%水溶液通过以下步骤制备:将三份水和 0.5 份乙基磷酸 (Stauffer Chemical Company, Westport, CT:Lubrizol, Wickliffe, OH) 与足量的 45%氢氧化钾水溶液混合以使 pH 达到 4.5, 然后加入足量的二甲基氨乙醇以使 pH 达到 7.5, 最后用水稀释以获得共五份具有 11.5 相对质量%无水化合物的最终水溶液。];(vii) 交联剂 Cymel™ 350 三聚氰胺甲醛树脂 (Cytec Industries Inc., West Paterson, NJ):10g 20%溶液;和 (viii) 对甲苯磺酸铵:2g 的 10%水溶液。

[0194] 将成分 (ii) 和 (iii) 加至水中, 并且在按所示顺序添加其它成分之前搅拌最多 24 小时。不需要将该制剂过滤。所述制剂以如下的在线涂布技术施用:将聚对苯二甲酸乙二醇酯基膜组合物熔融挤出, 浇铸在冷却的旋转的转筒上并且在 75°C 的温度下朝挤出方向拉伸至大约 3 倍其初始尺寸。然后用 LTHC 涂料组合物涂覆在冷却后的拉伸膜的一侧以得到大约 20 至 30 μm 厚的湿涂层。使用直接凹版涂布系统将所述涂料施加到薄膜幅材上。60QCH

凹版辊（由 Pamarco 提供）在溶液中旋转，将溶液带到凹版辊表面。所述凹版辊朝所述薄膜幅材的相反方向旋转，并且将涂料施加到接触点处的幅材上。使涂覆膜进入 100 至 110℃ 温度的拉幅炉中，其中所述薄膜被干燥并且朝侧向拉伸至大约 3 倍其初始尺寸。通过常规装置，在约 190℃ 的温度下将所述双轴拉伸的涂覆膜热固化。然后将所述涂覆聚酯膜绕在辊上。最终薄膜的总厚度为 50 μm；辅助转移的涂层干燥厚度为 0.07 μm。所述聚对苯二甲酸乙二醇酯基膜包含溶剂绿 28 染料以得到按所述基膜的聚合物的重量计通常 0.2% 至 0.5% 的最终染料浓度。包含溶剂绿 28 染料（按重量计 0.40%）的基膜在 670nm 处具有 1.2 的吸光度，并且在 830nm 处具有 < 0.08 的吸光度。本文中所述供体基板将被称作：有机 LTHC 绿色聚对苯二甲酸乙二醇酯供体基板。

[0195] 实施例 1

[0196] 该实施例示出，使用玻璃料作为粘附促进剂，形成颜色加深的铜镀覆的网。

[0197] 使用以下步骤首先制备包含基膜和催化剂层的热转移供体。将银粉 (26.244g, 粒度 $d_{50} = 220\text{nm}$, 并且 $d_{90} = 430\text{nm}$)、DI 水 (10.358g)、CARBOSET GA 2300 苯乙烯丙烯酸类聚合物 (13.404g, 28 重量%水溶液)、ZONYL FSA 表面活性剂 (0.523g)、BYK-025 消泡剂 (0.299g) 和玻璃料 (0.529g, EG2922SMZ, Ferro Corporation (Cleveland, Ohio)) 的混合物用超声波降解探头 (Dukane Co. Model 40TP200, Transducer Model 141C28) 处理 15min, 在此期间用刮刀以 5min 的间隔时间搅拌该混合物。将含有所述混合物的容器置于水浴中, 超声波降解 1h, 在此期间用刮刀以 0.5-h 的间隔时间搅拌该混合物。然后在室温下在水浴中将所述混合物用探头再超声波降解 15min, 在此期间用刮刀以 5 分钟的间隔时间温和地搅拌该混合物。用 2.0 微米 WHATMAN GFM-150 注射器 - 盘式过滤器 (Whatman Inc., Clifton, New Jersey) 将所得分散体过滤两次。

[0198] 在涂覆前, 用加压氮气流来直接清洁有机 LTHC 绿色聚对苯二甲酸乙二醇酯热转移供体基膜。利用 WATERPROOF Color Versatility 涂布系统 (E. I. DuPont De Nemours, Inc., Wilmington, DE), 使用 CN# 5 棒 (Buschman Corporation, Cleveland, Ohio) 以 5.8ft/min 将以上分散体铺展在基膜上。在 48℃ 下将湿膜干燥 20min 以提供包含基膜和银催化剂层的热转移供体。

[0199] 将热转移供体置于与玻璃面板 (硼铝硅玻璃, 约 0.7mm 厚) 真空接触中。将该玻璃接收体安装在如上所述的平面扫描器上。通过使用在 0.5 至 1.3m/sec 之间变化的扫描速率, 以约 5mm 的直线图案形式, 使供体暴露于来自成像头的成像辐射, 从而将热转移预成形, 图像平面上的总激光功率为约 20.5W。

[0200] 在转移图案化催化剂层之后, 从玻璃上移除已用的供体, 获得图案化基板。然后在 Fisher Scientific ISOTEMP 650 型程序化马弗炉 (Muffle Furnace) 中, 将所述图案化玻璃基板在退火温度下加热, 以 10℃/min 速率加热至 525℃, 并且在此温度下保持 15min。然后通过关闭马弗炉的电源, 使样本冷却至室温 (RT) 附近。退火后, 所述样本网具有 110Ω/方块的电阻率, 并且难以通过用探针刮擦去除。

[0201] 然后通过沿着银图案周边施用具有导电性粘合剂的 1/2" 宽的铜带材, 制备供电镀的图案化基板。在 Technic, Inc. 的 "Mini Plating Plant 3" 电镀系统中进行电镀。所述铜镀槽电解质为具有增白剂 "PC 65B" 的 "PC-65", 所述增白剂按 1 体积% 添加。两者均由 Technic Inc., Cranston RI 制造。在镀覆期间, 将镀槽保持在 22℃。将约 118Amp/m² 的电

流密度在图案化基板上施加 400 秒,在所述银图案上沉积约 $8\ \mu\text{m}$ 铜,获得电阻率 $< 0.2\ \Omega/\text{方块}$ 的图案化铜层。图 6 是图案化金属层的显微照片。

[0202] 通过将镀覆的图案化基板在加热至 100°C 的 50 重量% EBONOL-C 溶液中浸没 120 秒,实施图案化铜层的颜色深化。所得颜色加深的铜镀覆网具有 $< 0.2\ \Omega/\text{方块}$ 的电阻率和低反射率。

[0203] 实施例 2

[0204] 该实施例示出,使用作为粘附促进剂加入的 TYZOR[®] 212 有机锆酸盐,形成颜色加深的铜镀覆网。

[0205] 采用与实施例 1 所述相同的一般方法以及表 2 和 3 中所列的成分和工艺参数,来制备供体片。在前述平板成像器中,使供体片在玻璃板上成像。成像速率为 $0.5\text{m}/\text{sec}$ 。成像后,将供体片从玻璃上取下,获得具有银成像图案的图案化基板。然后在 Fisher Scientific ISOTEMP 650 型程序化马弗炉中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率将图案化基板热处理至 230°C ,并且在此温度下保持 15min。然后通过关闭加热元件电源,使图案化基板冷却至 RT。

[0206] 以与实施例 1 所述相同的方式进行热处理后图案化基板的电镀,不同的是将约 $248\text{Amp}/\text{m}^2$ 的电流密度在所述样本上施用 300 秒,以获得具有约 $5.7\ \mu\text{m}$ 铜厚度的图案化铜层。铜镀覆网的电阻率 $< 0.2\ \Omega/\text{方块}$ 。

[0207] 通过将镀覆的图案化基板在加热至 100°C 的 100 重量% EBONOL-C 溶液中浸没 7 秒,进行图案化铜层的颜色深化。所得网具有良好的电导率和低反射率。

[0208] 表 2

[0209] 实施例 2-5 的催化剂组成

[0210]

材料	实施例编号			
	2	3	4	5
银粉, g	26.246	26.255	22.551	22.510
水, g	10.370	10.368	-	-
二甲苯, g	-	-	14.999	15.012
CARBOSET GA 2300, g	12.393	13.422		
ELVACITE 2028	-	-	12.518	12.506
ZONYL FSA	0.530	0.524	-	-
BYK-025	0.308	0.302	-	-
DEGDB			0.053	0.053
TYZOR 212	1.160	-	-	-
PRIMID XL552	-	0.608	-	-
玻璃B				0.448

[0211] 银粉粒度 $d_{50} = 220\text{nm}$, 并且 $d_{90} = 430\text{nm}$; 银片 $F =$ 薄片的当量球面直径, $d_{50}/d_{90} = 870/1780$; 玻璃 B = R3838。

[0212] 表 3

[0213] 实施例 2-5 的催化剂共混和涂层参数

[0214]

参数	实施例编号			
	2	3	4	5
第 1 次超声波降解探查 时间, min	15	15	15	15
搅拌频率, min	5	5	5	5
超声波浴时间, min	60	60	60	60
搅拌频率, min	30	30	30	30
第 2 次超声波降解探查 时间, min	15	15	15	15
搅拌频率, min	5	5	5	5
过滤器尺寸, 微米	2	2	2	2
过滤次数	2	2	2	2
涂棒	CN5	CN5	CN4	CN7
涂覆速率, m/min	1.77	1.77	1.77	1.77
干燥时间, min	20	20	20	20
干燥温度, °C	48	48	45	46

[0215] 实施例 3

[0216] 该实施例示出,使用作为粘附促进剂加入的有机多元醇 PRIMID®XL552 多元醇,形成颜色加深的铜镀覆网。

[0217] 采用与实施例 1 所述相同的一般方法以及表 2 和 3 中所列的成分和工艺参数,来制备供体片。在前述平板成像器中,使供体片在玻璃板上成像。成像速率为 0.5m/sec。

[0218] 成像后,将供体片从玻璃上取下,获得具有银成像图案的图案化基板。然后在 Fisher Scientific ISOTEMP 650 型程序化马弗炉中,以 10°C /min 速率将图案化基板热处理至 230°C,并且在此温度下保持 15min。然后通过关闭加热元件电源,使图案化基板冷却至 RT。热处理过的银网的电阻率为 144 Ω / 方块。

[0219] 以与实施例 1 所述相同的方式进行热处理后图案化基板的电镀,不同的是将约 248Amp/m² 的电流密度在所述样本上施用 300 秒,以获得具有约 5.7 μ m 铜厚度的图案化铜层。铜镀覆网的电阻率 < 0.2 Ω / 方块。

[0220] 通过将镀覆的图案化基板在加热至 100°C 的 100 重量% EBONOL-C 溶液中浸没 7 秒,进行图案化铜层的颜色深化。所得网具有 < 0.2 Ω / 方块的电阻率和低反射率。

[0221] 实施例 4

[0222] 该实施例示出,在无粘附促进剂的情况下,形成铜镀覆网。

[0223] 采用与实施例 1 所述相同的一般方法以及表 2 和 3 中所列的成分和工艺参数,来

制备供体片。在前述平板成像器中,使供体片在玻璃板上成像。成像速率为 0.9m/sec。

[0224] 以与实施例 1 所述相同的方式进行图案化基板的电镀,不同的是将约 $124\text{Amp}/\text{m}^2$ 的电流密度在所述样本上施用 480 秒,沉积约 $7\ \mu\text{m}$ 铜。所得网具有 $< 0.2\ \Omega/\text{方块}$ 的电阻率。

[0225] 实施例 5

[0226] 该实施例示出了颜色加深的铜镀覆网的形成。

[0227] 采用与实施例 1 所述相同的一般方法以及表 4 和 5 中所列的成分和工艺参数,来制备供体片。在前述平板成像器中,使供体片在玻璃板上成像。成像速率为 0.6m/sec。

[0228] 成像后,将供体片从玻璃上取下,获得具有银成像图案的图案化基板。在马弗炉中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率将图案化基板热处理至 525°C ,并且在此温度下保持 15min。然后通过关闭加热元件电源,使图案化基板冷却至 RT。热处理获得对所述基板具有良好粘附力的银图案。

[0229] 以与实施例 1 所述相同的方式进行电镀,不同的是将约 $124\text{Amp}/\text{m}^2$ 的电流密度在所述样本上施用 200 秒,在所述图案化催化剂层上沉积约 $1.4\ \mu\text{m}$ 铜。镀覆图案在图案边缘处显示出轻微的分层。

[0230] 通过将图案化金属层在加热至 100°C 的 50% Ebonol-C 溶液中浸没 60 秒,进行铜镀覆图案的颜色深化。所得网具有良好的电导率和低反射率。颜色深化的样本对所述玻璃具有不良粘附力,并且易于从玻璃板上移去。

[0231] 实施例 6

[0232] 该实施例示出,使用玻璃料作为粘附促进剂,形成铜镀覆网。

[0233] 采用与实施例 1 所述相同的一般方法以及表 4 和 5 中所列的成分和工艺参数,来制备供体片。使用前述 CREO TRENDSETTER®800,使供体片成像于 MELINEX®ST504 片材上。用 60rpm 的转筒旋转速度和 6.9W、7.0W、7.1W 及 7.2W 的激光功率进行成像。

[0234] 以与实施例 1 所述相同的方式进行图案化基板的电镀,不同的是将约 $226\text{Amp}/\text{m}^2$ 的电流密度在所述样本上施用 480 秒,沉积约 $7\ \mu\text{m}$ 铜。所得网具有 $< 0.2\ \Omega/\text{方块}$ 的电阻率。

[0235] 表 4

[0236] 实施例 6-9 的催化剂组成

[0237]

材料	实施例编号			
	6	7	8	9
银粉, g	-	26.261	-	-
银薄片, g	27.108	-	26.247	32.397
水, g	16.346	15.410	10.372	19.605
CARBOSET GA 2300, g	-	-	13.411	
JONCRYL 538	6.697	8.342	-	8.007
ZONYL FSA	0.546	0.525	0.523	0.648
BYK-025	0.310	0.501	0.309	0.466
TYZOR 212	-	-	1.160	-

[0238] 银粉粒度 $d_{50} = 220\text{nm}$, 并且 $d_{90} = 430\text{nm}$; 银片 $F =$ 薄片的当量球面直径, $d_{50}/d_{90} = 870/1780$; 玻璃 $B = R3838$ 。

[0239] 表 5

[0240] 实施例 6-9 的催化剂共混和涂层参数

[0241]

参数	实施例编号			
	6	7	8	9
第 1 次超声波降解探查时间, min	15	15		15
搅拌频率, min	5	5		5
超声波浴时间, min	60	60		60
搅拌频率, min	30	30		30
第 2 次超声波降解探查时间, min	15	15		15
搅拌频率, min	5	5		5
过滤器尺寸, 微米	12, 8	2	12, 8	12, 8
过滤次数	1 次	2	1 次	1 次
涂棒	CN4	CN5	CN5	CN4
涂覆速率, m/min	1.77	1.77	1.77	1.77
干燥时间, min	20	20	20	20
干燥温度, °C	44	46	46	46

[0242] 实施例 7

[0243] 该实施例示出了铜镀覆网的形成。

[0244] 采用与实施例 1 所述相同的一般方法以及表 4 和 5 中所列的成分和工艺参数, 来制备供体片。在前述平板成像器中, 使供体片在玻璃板上成像。成像速率为 0.9m/sec。

[0245] 采用与实施例 1 所述相同的技术来进行电镀。在所有镀覆条件下, 图案化金属层均从基板上层离。

[0246] 实施例 8

[0247] 该实施例示出在玻璃板上形成铜镀覆的网。

[0248] 采用与实施例 1 所述相同的一般方法以及表 4 和 5 中所列的成分和工艺参数, 来制备供体片。在前述平板成像器中, 使供体片在玻璃板上成像。成像速率为 0.8m/sec。

[0249] 以与实施例 1 所述相同的方式进行电镀, 不同的是将约 248Amp/m² 的电流密度在所述样本上施用 200 秒, 沉积 1.5 μm 铜。铜的沉积是不规则的, 表明由于图案中的裂纹或由于图案中其它非导电元件, 致使部分原始图像与镀覆电极分离。所得网镀覆区域具有约 0.5 Ω / 方块的电阻率。

[0250] 实施例 9

[0251] 该实施例示出在三乙酰纤维素膜上形成铜镀覆网。

[0252] 采用与实施例 1 所述相同的一般方法以及表 4 和 5 中所列的成分和工艺参数,来制备供体片。使用前述 CREO TRENDSETTER®800,使供体片成像于 TAC 膜片上。用 40rpm 的转筒旋转速度和 4.0W 激光功率进行成像。

[0253] 以与实施例 1 所述相同的方式进行电镀,不同的是将约 $344\text{Amp}/\text{m}^2$ 的电流密度在所述样本上施用 180 秒,沉积约 $5\ \mu\text{m}$ 铜。所得网具有 $< 0.2\ \Omega/\text{方块}$ 的电阻率。

[0254] 实施例 10

[0255] 该实施例示出,使用玻璃料作为粘附促进剂,形成颜色加深的铜镀覆网。

[0256] 采用与实施例 1 所述相同的一般方法以及表 6 和 7 中所列的成分和工艺参数,来制备供体片。在前述平板成像器中,使供体片在玻璃板上成像。成像速率为 $0.6\text{m}/\text{sec}$ 。

[0257] 成像后,将供体片从玻璃上取下,获得具有银成像图案的图案化基板。然后在马弗炉中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率将图案化基板热处理至 525°C ,并且在此温度下保持 15min。然后通过关闭加热元件电源,使样本冷却至 RT 附近。热处理获得对所述基板具有良好粘附力的银图案。

[0258] 以与实施例 1 所述相同的方式进行电镀,不同的是将约 $516\text{Amp}/\text{m}^2$ 的电流密度在所述样本上施用 111 秒。所得镀覆网具有 $< 0.2\ \Omega/\text{方块}$ 的电阻率,并且对基板具有良好的粘附力。

[0259] 通过将镀覆样本在加热至 100°C 的 50% Ebonol-C 溶液中浸没 60 秒,进行铜镀层的颜色深化。所得网具有 $< 0.2\ \Omega/\text{方块}$ 的电阻率和低反射率。颜色加深的样本对玻璃基板具有良好的粘附力。

[0260] 表 6

[0261] 实施例 10-12 的催化剂组成

[0262]

材料 (g)	实施例编号		
	10	11	12
银粉,	22.527	19.246	22.501
二甲苯,	15.005	15.007	15.001
ELVACITE® 2028	12.530	12.519	12.508
DEGDB	0.056	0.049	0.048
EG2922SMZ	0.448	0.591	
DuPont R3838	-	-	0.452
RuO ₂ DuPont P2449	-	2.665	-

[0263] 表 7

[0264] 实施例 10-12 的催化剂共混和涂层参数

[0265]

参数	实施例编号		
	10	11	12
第 1 次超声波降解探查时间, min	15	15	15
搅拌频率, min	5	5	5
超声波浴时间, min	60	60	60
搅拌频率, min	30	30	30

[0266]

第 2 次超声波降解探查时间, min	15	15	15
搅拌频率, min	5	5	5
过滤器尺寸, 微米	2	2	45
过滤次数	2	2	1
涂棒	CN4	CN5	CN7
涂覆速率, m/min	5.8	5.8	5.8
干燥时间, min	20	20	20
干燥温度, °C	47	46	47

[0267] 实施例 11

[0268] 该实施例示出, 使用玻璃料作为粘附促进剂, 并且使用 RuO_2 作为图案化催化剂层的颜色加深剂, 来形成颜色加深的铜镀覆网。

[0269] 采用与实施例 1 所述相同的一般方法以及表 6 和 7 中所列的成分和工艺参数, 来制备供体片。在前述平板成像器中, 使供体片在玻璃板上成像。成像速率为 0.6m/sec。

[0270] 成像后, 将供体片从玻璃上取下, 获得具有银成像图案的图案化基板。然后在马弗炉中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率将图案化基板热处理至 525°C , 并且在此温度下保持 15min。然后通过关闭加热元件电源, 使样本冷却至 RT 附近。热处理获得对所述基板具有良好粘附力的银图案。

[0271] 以与实施例 1 所述相同的方式进行电镀, 不同的是将约 $516\text{Amp}/\text{m}^2$ 的电流密度在所述样本上施用 111 秒。所得网具有 $< 0.5 \Omega / \text{方块}$ 的电阻率。所得镀覆图案表现出对基板的良好粘附力。

[0272] 实施例 12

[0273] 该实施例示出在其上具有图案化黑色层的图案化基板上形成图案化金属层。

[0274] 使用下列成分, 依照与实施例 1 中所述相同的一般方法制备包含 Cr_3O_4 的第一供体片。二甲苯 (12.018g), ELVACITE® 2028 (21.264g), DEGDB (0.082g), 玻璃料 (EG 2922 SMZ, 8.612g), 和 DuPont I-2218 Cr_3O_4 粉末 (12.161g)。采用与实施例 1 所述相同的一般方法以及表 6 和 7 中所列的成分和工艺参数, 来制备包含催化剂层的第二供体片。

[0275] 在前述平板成像器中, 使第一供体片在玻璃板上成像。成像速率为 0.7m/sec。移

除第一成像供体片,获得其上具有图案化黑色层的图案化基板。不改变图案化基板的位置,采用 0.7m/sec 的成像速率,在所述图案化黑色层界限内使第二供体片在所述图案化基板上成像。

[0276] 成像后,移除第二成像供体片,获得图案化基板,所述基板按层序列具有银催化剂层、黑色层和玻璃基板。然后在马弗炉中以 10°C /min 速率将图案化基板热处理至 525°C,并且在此温度下保持 15min。然后通过关闭加热元件电源,使样本冷却至 RT 附近。热处理获得对所述基板具有良好粘附力的银图案。

[0277] 以与实施例 1 所述相同的方式进行电镀,不同的是将约 190Amp/m² 的电流密度在所述样本上施用 40 秒,沉积约 4 微米铜。所得镀覆图案显示出良好的电导率。图 7 示出了图案化黑色层界限内的镀覆图案显微照片。

[0278] 表 6

[0279] 实施例 10-12 的催化剂组成

[0280]

材料 (g)	实施例编号		
	10	11	12
银粉,	22.527	19.246	22.615
二甲苯,	15.005	15.007	15.000
ELVACITE® 2028	12.530	12.519	12.502
DEGDB	0.056	0.049	0.052
EG2922SMZ	0.448	0.591	
EG2888SMZ	-	-	0.901
RuO ₂ DuPont P2449	-	2.665	-

[0281] 表 7

[0282] 实施例 10-12 的催化剂共混和涂层参数

[0283]

参数	实施例编号		
	10	11	12
第 1 次超声波降解探查时间, min	15	15	15
搅拌频率, min	5	5	5
超声波浴时间, min	60	60	60
搅拌频率, min	30	30	30
第 2 次超声波降解探查时间, min	15	15	15
搅拌频率, min	5	5	5
过滤器尺寸, 微米	2	2	2
过滤次数	2	2	2
涂棒	CN4	CN5	CN4
涂覆速率, m/min	5.8	5.8	5.8
干燥时间, min	20	20	20
干燥温度, °C	47	46	47

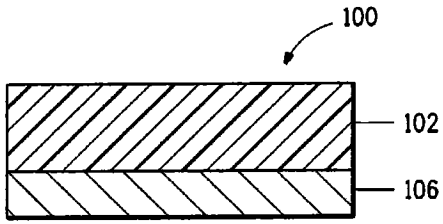


图 1A

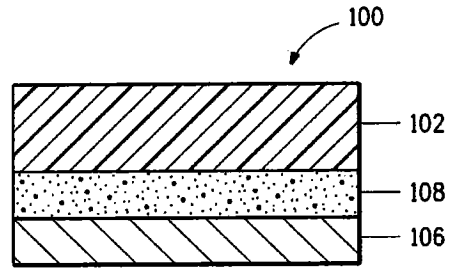


图 1B

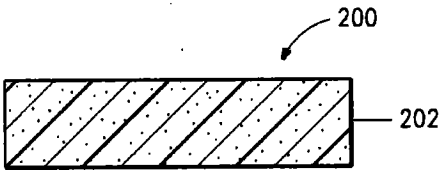


图 2A

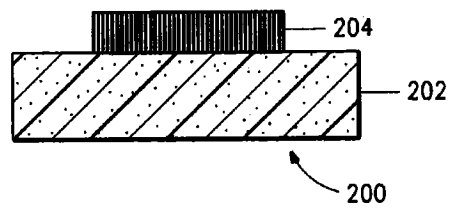


图 2B

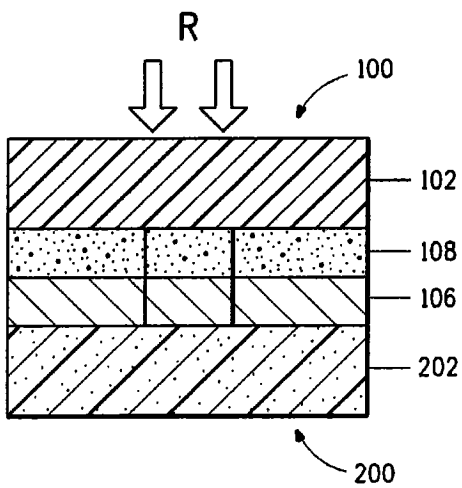


图 3

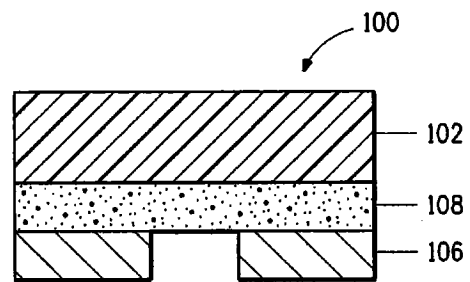


图 4A

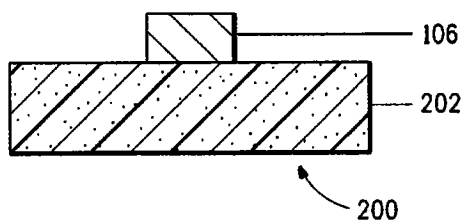


图 4B

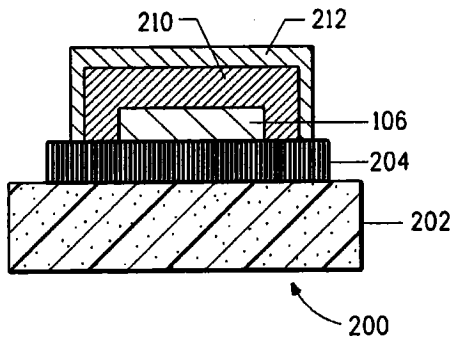


图 5

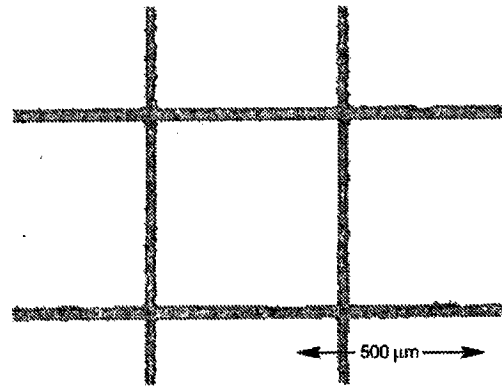


图 6

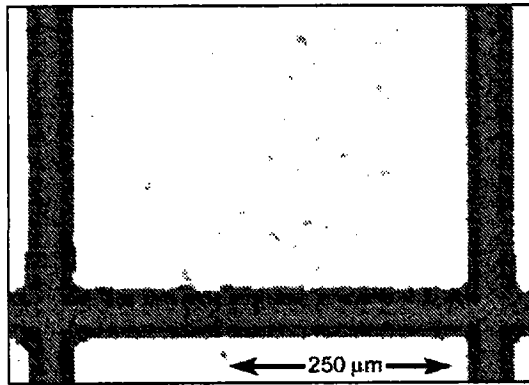


图 7