



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109790409 B

(45) 授权公告日 2022. 03. 04

(21) 申请号 201780059065.5

(22) 申请日 2017.07.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109790409 A

(43) 申请公布日 2019.05.21

(30) 优先权数据
62/367,810 2016.07.28 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.03.25

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/CA2017/050870 2017.07.19

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/018136 EN 2018.02.01

(73) 专利权人 加拿大国家研究委员会
地址 加拿大安大略

(72) 发明人 巴瓦纳·代奥雷 昌塔尔·帕克特
刘向阳 派翠克·马朗方

(74) 专利代理机构 成都超凡明远知识产权代理
有限公司 51258
代理人 魏彦 洪玉姬

(51) Int.Cl.
C09D 11/52 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 103382327 A, 2013.11.06
审查员 黄建

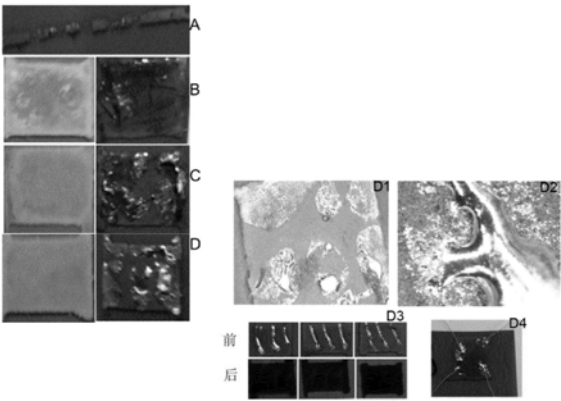
权利要求书2页 说明书16页 附图2页

(54) 发明名称

铜油墨和由其制成的导电可焊接铜迹线

(57) 摘要

一种油墨,含有铜纳米颗粒、铜前体分子(例如,铜-胺二醇配合物)以及聚合物粘结剂的混合物,聚合物粘结剂含有聚酯、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺或其任何混合物,其具有表面5种官能团使得聚合物粘结剂与二醇相容和/或可溶于二醇。油墨可以沉积在基体上以提供导电且可以直接焊接的迹线,并且迹线具有的机械强度优于含有其他类型聚合物粘结剂的铜油墨。



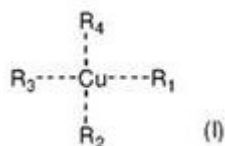
1. 一种油墨,包括以下的混合物:

(a) 铜纳米颗粒;

(b) 铜前体分子,其中,所述铜前体分子包括铜-胺二醇配合物;以及

(c) 聚合物粘结剂,所述聚合物粘结剂包括羟基和/或羧基封端的聚酯。

2. 根据权利要求1所述的油墨,其中,所述铜-胺二醇配合物包括式(I)的化合物:



其中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 相同或不同,并且为 $NR_5R_6(R'(OH)_2)$ 或 $-O-(CO)-R''$,并且, R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 中至少一个为 $NR_5R_6(R'(OH)_2)$,其中: R_5 和 R_6 独立地为H, C_{1-8} 直链、支链或环状烷基, C_{2-8} 直链、支链或环状烯基,或 C_{2-8} 直链、支链或环状炔基; R' 是 C_{2-8} 直链、支链或环状烷基;并且, R'' 是H或 C_{1-8} 直链、支链或环状烷基。

3. 根据权利要求2所述的油墨,其中, R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 中的两个是 $NR_5R_6(R'(OH)_2)$ 。

4. 根据权利要求2所述的油墨,其中, R_5 和 R_6 独立地为H或 C_{1-4} 直链烷基,并且 R'' 是H或 C_{1-4} 直链烷基。

5. 根据权利要求2所述的油墨,其中, R'' 是H。

6. 根据权利要求2所述的油墨,其中,给定的 R' 取代基上的OH基团不与相同的碳原子键合。

7. 根据权利要求1所述的油墨,其中,所述铜前体分子包括无水甲酸铜(II):3-二甲基氨基-1,2-丙二醇($CuF:DMAPD$)、无水甲酸铜(II):3-二乙基氨基-1,2-丙二醇($CuF:DEAPD$)、无水甲酸铜(II):3-甲基氨基-1,2-丙二醇($CuF:MAPD$)、无水甲酸铜(II):3-氨基-1,2-丙二醇($CuF:APD$)、 $Cu(OH)_2$:乙醇胺、 $Cu(OH)_2$:二乙醇胺或 $Cu(OH)_2$:三乙醇胺。

8. 根据权利要求1所述的油墨,其中,基于所述油墨的总重,所述铜纳米颗粒存在的范围为0.25-5wt%。

9. 根据权利要求1所述的油墨,其中,基于所述油墨的总重,所述聚合物粘结剂存在的范围为0.25-1wt%。

10. 根据权利要求1所述的油墨,其中,基于所述油墨的总重,所述铜前体分子存在的范围为84wt%或更多。

11. 一种在基体上产生导电可焊接铜迹线的方法,所述方法包括将根据权利要求1至10中任一项限定的油墨沉积在基体上,并烧结所述基体上的所述油墨以在所述基体上产生导电可焊接铜迹线。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述沉积包括将所述油墨印刷至所述基体上。

13. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述沉积包括将所述油墨丝网印刷至所述基体上。

14. 一种基体,所述基体包括通过如权利要求11限定的方法产生的导电可焊接铜迹线。

15. 根据权利要求14所述的基体,所述基体包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚烯烃、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酰亚胺、织物、热塑性聚氨酯、纸张、玻璃、金属或介电涂层。

16. 根据权利要求14所述的基体,所述基体包括硅树脂膜。
17. 根据权利要求14所述的基体,所述基体包括聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚酰亚胺。
18. 一种电子器件,所述电子器件包括如权利要求14限定的基体。
19. 根据权利要求18所述的电子器件,所述电子器件包括电路、导电汇流条、传感器、天线、薄膜晶体管、二极管或智能包装。

铜油墨和由其制成的导电可焊接铜迹线

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2016年7月28日提交的美国临时专利申请USSN62/367,810的权益，其全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及油墨，特别是可印刷铜油墨。

背景技术

[0004] 目前还没有已知的增材工艺能够形成可以使用传统无铅焊料直接焊接的印刷铜迹线。市场上没有铜油墨能够提供最终用户寻求的所需的电性能、机械性能和可焊性。

[0005] 在铜迹线上无铅焊接失败的主要原因是由于铜迹线表面的氧化引起的薄层电阻率高、粘附强度差和润湿性降低。而且，由于不均匀性（铜金属和空隙的混合）、表面粗糙度高和机械强度差，良好的润湿性受到限制。

[0006] 根据现有技术水平，使用包括镀银铜片、有机或无机粘结剂（例如，聚合物、金属氧化物）和适当的润湿剂的导电厚膜来获得适于焊接的导电铜迹线。具有金属氧化物粘结剂的厚膜的缺点是需要高于500℃的较高的加工温度。由金属片和有机聚合物制备的厚膜对于焊接不总是稳定的，并且一般在250℃至300℃之间的温度下难以无铅焊接。

[0007] 此外，大多数铜油墨由片/纳米颗粒或金属-有机化合物（MOD）制成，并且这两种类型的油墨都有局限性。相对于传统片/纳米颗粒油墨，MOD油墨的主要优点是MOD化合物允许在低温烧结光滑的膜提供较小的性能。然而，这些油墨是金属盐和有机组分的混合物，其中，油墨配方中铜负载量低，并且可能导致印刷迹线的较低的导电率。而且，铜迹线对大气氧的反应性（即，氧化）缓慢引起迹线的电导率随时间降低。

[0008] 美国专利4,248,921描述了一种用于制备用于电路板等的导电可焊接结构的糊料组合物。该组合物包括金属颗粒、金属盐和聚合物粘结剂。该糊料优选通过丝网印刷施加于基体。

[0009] 美国专利7,211,205描述了包括反应性有机介质、金属粉末和促进粘附添加剂的导电油墨组合物。反应性有机介质可以是金属-有机分解化合物。促进粘附添加剂可以是聚合物。金属粉末可以是铜金属。

[0010] 仍然需要提高从增材工艺（诸如印刷）获得的铜迹线的导电率、机械强度和表面润湿性以及抗氧化性能，以实现直接可焊接性。

发明内容

[0011] 在一方面，提供了包括铜纳米颗粒、铜前体分子和聚合物粘结剂的混合物的油墨，聚合物粘结剂包括聚酯、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺或其任何混合物，其具有使得聚合物粘结剂与二醇相容和/或可溶于二醇的表面官能团。

[0012] 在另一方面，提供了用于在基体上制备导电可焊接铜迹线的方法，该方法包括将

油墨沉积在基体上并且烧结基体上的油墨以在基体上产生可焊接铜迹线。

[0013] 在另一方面,提供了包括通过该方法制备的导电可焊接铜迹线的基体。

[0014] 在另一方面,提供了包括该基体的电子器件。

[0015] 将在以下具体实施方式中描述其它特征,或者,其它特征将在以下具体实施方式中变得显而易见。应当理解,本文描述的每个特征可以与任何一个或多个其他描述的特征组合使用,并且除非对于本领域技术人员显而易见,否则每个特征不一定依赖于其它特征的存在。

附图说明

[0016] 为了更清楚地理解,现在将参考附图通过示例详细描述优选实施方式,其中:

[0017] 图1描绘了由含有铜前体分子的油墨形成的铜迹线在焊接前和焊接后的光学显微镜图。A无铜纳米颗粒且无聚合物粘结剂;B具有0.4wt%铜纳米颗粒且无聚合物粘结剂;C无铜纳米颗粒且具有0.3wt%Rokrapol™7075聚酯粘结剂;以及D具有0.4wt%铜纳米颗粒且具有0.3wt%Rokrapol™7075聚酯粘结剂,所有的wt%基于油墨的总重。

[0018] 图2描绘了扫描电子显微镜图(SEM),其以20μm、10μm和6μm的比例尺(上排至下排)示出了在图1中描绘的未焊接铜迹线的形貌。

[0019] 图3描绘了扫描电子显微镜图(SEM),其示出了在图1中描绘的由分子油墨D产生的焊接铜迹线的形貌。

具体实施方式

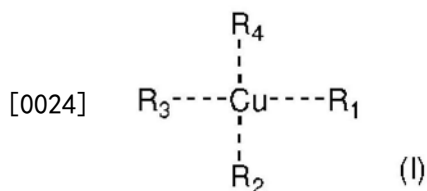
[0020] 油墨包括铜纳米颗粒、铜前体分子和聚合物粘结剂的混合物,聚合物粘结剂包括聚酯、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺或其任何混合物,其具有使得聚合物粘结剂与二醇相容和/或可溶于二醇的表面官能团。

[0021] 铜纳米颗粒(CuNP)是沿最长维度具有的平均尺寸在约1-1000nm,优选约1-500nm,更优选约1-100nm的范围内的铜颗粒。铜纳米颗粒可以是片、线、针、基本上球形或任何其他形状。铜纳米颗粒可以通过自然过程或通过化学合成形成,并且,一般可以商购获得。基于油墨的总重,铜纳米颗粒优选以约0.04-7wt%的量存在于油墨中。更优选地,铜纳米颗粒的量在约0.1-6wt%,或约0.25-5wt%,或约0.4-4wt%,或约的范围内。

[0022] 铜前体分子是在烧结条件下分解以在导电铜迹线中产生另外的铜纳米颗粒的含铜化合物。铜前体分子可以是无机化合物(例如,CuSO₄、CuCl₂、Cu(NO₃)₂、Cu(OH)₂),铜金属-有机化合物(铜-MOD)或其混合物。铜-MOD包括,例如,羧酸铜(例如,C₁-C₁₂烷酸的铜盐,诸如,甲酸铜、乙酸铜、丙酸铜、丁酸铜、癸酸铜、新癸酸铜等),铜胺(例如,双(2-乙基-1-己胺)甲酸铜(II)、双(辛胺)甲酸铜(II)、三(辛胺)甲酸铜(II)等),铜酮配合物(例如,(乙酰丙酮)铜、(三氟乙酰丙酮)铜、(六氟乙酰丙酮)铜、(二新戊酰甲烷)铜等),氢氧化铜(II)-烷醇胺配合物(例如,Cu(OH)₂:乙醇胺、Cu(OH)₂:二乙醇胺、Cu(OH)₂:三乙醇胺等),甲酸铜(II)-烷醇胺配合物和铜:胺二醇配合物(例如,3-二乙氨基-1,2-丙二醇(DEAPD)、3-(二甲氨基)-1,2-丙二醇(DMAPD)、3-甲氨基-1,2-丙二醇(MPD)、3-氨基-1,2-丙二醇(APD)、3-吗啉代-1,2-丙二醇等)。

[0023] 铜:胺二醇配合物是特别优选的铜前体分子。许多铜:胺二醇配合物在环境温度下

是液体,并且能够充当铜前体分子和溶剂。此外,铜:胺二醇配合物与聚合物粘结剂有利地相互作用,使得在导电性、机械强度和可焊性方面得到优异的导电铜迹线。特别优选的铜:胺二醇配合物是甲酸铜:胺二醇配合物。在一种实施方式中,铜:胺二醇配合物包括式(I)的化合物:



[0025] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 相同或不同,并且为 $\text{NR}_5\text{R}_6(\text{R}'(\text{OH})_2)$ 或 $-\text{O}-(\text{CO})-\text{R}''$,并且, R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 中至少一个为 $\text{NR}_5\text{R}_6(\text{R}'(\text{OH})_2)$,其中: R_5 和 R_6 独立地为H, C_{1-8} 直链、支链或环状烷基, C_{2-8} 直链、支链或环状烯基,或 C_{2-8} 直链、支链或环状炔基; R' 是 C_{2-8} 直链、支链或环状烷基;且 R'' 是H或 C_{1-8} 直链、支链或环状烷基。

[0026] 在式(I)化合物中, $\text{NR}_5\text{R}_6(\text{R}'(\text{OH})_2)$ 通过 $\text{NR}_5\text{R}_6(\text{R}'(\text{OH})_2)$ 的氮原子与铜原子配位。另一方面, $-\text{O}-(\text{CO})-\text{R}''$ 通过氧原子与铜原子共价键合。优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 中的一个或两个是 $\text{NR}_5\text{R}_6(\text{R}'(\text{OH})_2)$,更优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 中的两个是 $\text{NR}_5\text{R}_6(\text{R}'(\text{OH})_2)$ 。

[0027] 优选地, R_5 和 R_6 独立地为H或 C_{1-8} 直链支链或环状烷基,更优选地是H或 C_{1-8} 直链或支链烷基,还更优选地是H或 C_{1-4} 直链或支链烷基。 C_{1-4} 直链或支链烷基的实例是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基和叔丁基。在特别优选的实施方式中, R_5 和 R_6 是H、甲基或乙基。

[0028] 优选地, R' 是 C_{2-8} 直链或支链烷基,更优选地是 C_{2-5} 直链或支链烷基。 R' 优选为直链烷基。在特别优选的实施方式中, R' 是丙基。在给定的 R' 取代基上,OH基团优选不与相同的碳原子键合。

[0029] 优选地, R'' 是H或 C_{1-4} 直链烷基,更优选地是H。

[0030] 在考虑到油墨中的铜纳米颗粒、聚合物粘结剂和任何其他夹杂物之后,铜前体化合物提供了油墨重量的余量。基于油墨的总重,铜前体化合物优选以约35wt%或更多的量存在于油墨中。铜前体化合物的量可以为约45wt%或更多,或约50wt%或更多,或约55wt%或更多,或约60wt%或更多,或约65wt%或更多,或约70wt%或更多,或约75wt%或更多,或约80wt%或更多,或约84wt%或更多。在一种实施方式中,铜前体的量为约84wt%。

[0031] 聚合物粘结剂包括聚酯、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺或其任何混合物,其具有表面官能团使得聚合物粘结剂与二醇相容和/或可溶于二醇。优选地,表面官能团包括能够参与氢键的极性基团。表面官能团优选包括羟基、羧基、氨基和磺酰基中的一种或多种。聚合物粘结剂可以以任何合适的量存在于油墨中。基于油墨的总重,聚合物粘结剂优选以约0.04-0.8wt%的量存在于油墨中。更优选地,聚合物粘结剂的量在约0.08-0.6wt%,甚至更优选约0.25-1wt%,还甚至更优选约0.25-0.4wt%的范围内,例如约0.3wt%。

[0032] 聚合物粘结剂优选包括聚酯。合适的聚酯可商购获得,或者可通过多元醇与多元羧酸及其各自的酸酐缩合制备。优选的聚酯是羟基和/或羧基官能化的。聚酯可以是直链或支链的。可以使用固体或液体聚酯以及各种溶液形式。在特别优选的实施方式中,聚合物粘结剂包括羟基和/或羧基封端的聚酯,例如,Rokrapol™7075。

[0033] 与其它聚合物粘结剂如羟基纤维素、多酚和聚乙烯吡咯烷酮相比,本文所述的聚合物粘结剂,尤其是表面官能化的聚酯,提供了二醇中良好的溶解性和良好的机械强度。因

此,当铜:胺二醇配合物用作铜前体化合物和溶剂时,本文所述的聚合物粘结剂特别适用于铜:胺二醇配合物一起使用。本文所述的聚合物粘结剂与铜:胺二醇配合物一起与铜纳米颗粒之间的相互作用使得导电铜迹线具有特别改善的导电性、机械强度和可焊性。

[0034] 在特别优选的实施方式中,包括铜纳米颗粒、甲酸铜:胺二醇配合物和羟基和/或羧基封端的聚酯粘结剂的可丝网印刷的铜油墨提供了具有特别改善的导电性、机械强度和可焊性的导电铜迹线。甲酸铜:胺二醇配合物还提供稳健性(鲁棒性),以在最高达500ppm氧存在下进行烧结。所得到的烧结导电铜迹线具有改善的空气稳定性和对无铅焊接的更高稳定性。

[0035] 可以通过将铜纳米颗粒、铜前体分子和聚合物粘结剂混合在一起来配制油墨。混合可以在有或没有另外的溶剂的情况下进行。优选地,铜前体分子是液体并且除了作为铜金属形成的前体之外还可以用作溶剂。然而,在一些实施方式中,可能需要另外的溶剂。另外的溶剂可包括至少一种水性溶剂,至少一种芳香族有机溶剂,至少一种非芳香族有机溶剂或其任何混合物,例如水、甲苯、二甲苯、苯甲醚、二乙苯、醇(例如,甲醇、乙醇)、二醇(例如,乙二醇)、三醇(例如甘油)或其任何混合物。基于油墨的总重,另外的溶剂可占油墨的约0.5-50wt%,更优选约1-20wt%。

[0036] 在优选实施方式中,铜前体分子是液体形式的铜:胺二醇配合物。因此,铜:胺二醇配合物用作溶剂以及铜前体分子。如前所述,使用铜:胺二醇配合物同时作为铜前体分子和溶剂是特别有利的,因为聚合物粘结剂和铜:胺二醇配合物之间的相互作用使得得到特别改善的导电铜迹线。然而,在一些实施方式中,仍可能需要向油墨中加入另外的溶剂,例如,二醇或三醇。另外的二醇或三醇可以包括,例如,甲二醇、乙二醇、丙-1,2-二醇、丙-1,3-二醇、甘油或其任何混合物。当需要另外的溶剂时,优选甘油。除了铜:胺二醇配合物之外,基于油墨的总重,二醇或三醇的用量优选在约0.1-5wt%,更优选在约0.5-3wt%的范围内,例如,约1.25wt%。

[0037] 虽然可以配制油墨以用于任何种类的沉积,但油墨特别适用于丝网印刷。在这方面,油墨优选具有约1,500cP或更高,更优选约1,500-10,000cP或4,000-8,000cP,例如,约6,000cP的粘度。

[0038] 可以将油墨沉积(例如印刷)到基体上,以在基体上形成油墨迹线。干燥油墨并分解迹线内的铜前体分子以形成导电可焊接铜迹线可以通过任何合适的技术来实现,其中,技术和条件依据在其上沉积迹线的基体类型而定。例如,干燥油墨和分解铜前体分子可以通过加热和/或光子烧结来完成。

[0039] 在一种技术中,加热基体干燥并烧结迹线以形成导电铜迹线。除了存在于原始油墨中的铜纳米颗粒之外,烧结分解铜前体分子以形成存在于铜迹线中铜的导电纳米颗粒。加热优选在约110-250°C的温度范围内进行,例如,约130-230°C。加热优选进行约2小时或更短时间,更优选约15分钟或更短,例如约1-15分钟,或约2-15分钟,特别是约3-10分钟范围的时间。加热是在温度和时间充分平衡下进行的,以在基体上烧结迹线以形成导电铜迹线。加热装置的类型也会影响烧结所需的温度和时间。可以使基体在惰性气氛(例如,氮气和/或氩气)或还原气氛(例如,氢气)下进行烧结。然而,特别值得注意的是,本发明的铜基油墨比对照铜基油墨对氧化剂的存在更稳健,并且,因此可以在氧化剂(例如,空气和/或氧气)存在下进行烧结。在一种实施方式中,烧结气氛的氧含量可以最高达约500ppm。此外,

烧结的铜迹线表现出改善的空气稳定性。

[0040] 在另一技术中,光子烧结系统可以以提供宽带光谱的高强度灯(例如,脉冲氙灯)为特征。该灯可以向迹线提供约5-20J/cm²的能量。脉冲宽度优选地在约0.58-1.5ms的范围内。驱动电压优选在约2.0-2.8kV的范围内。光子烧结可以在环境条件下(例如,在空气中)进行。与包括铜有机化合物但不包括铜纳米颗粒的铜油墨相比,可以使用更温和的条件进行光子烧结。光子烧结尤其适用于但不限于聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚酰亚胺基体。

[0041] 可以通过任何合适的方法(例如,印刷)将油墨沉积在基体上。印刷包括例如丝网印刷、喷墨印刷、柔版印刷(例如,压印)、凹版印刷、胶版印刷、喷涂、气溶胶印刷、排版或任何其他方法。在沉积之后,可以干燥和/或烧结油墨,例如,通过使油墨在环境条件下干燥和/或加热油墨适当长的时间。本发明的油墨特别适用于丝网印刷。通过适当地调节油墨的粘度,油墨可以用于其他印刷方法中。

[0042] 基体(承印物)可以是任何合适的表面,尤其是任何可印刷表面。可印刷表面可以包括例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)(例如,Melinex™)、聚烯烃(例如,二氧化硅填充的聚烯烃(Teslin™))、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚醚酰亚胺(例如,Ultem™)、聚酰亚胺(例如,Kapton™)、硅树脂膜、印刷线路板基体(例如,带有环氧树脂粘结剂(FR4)的编织玻璃纤维布)、织物(例如,纤维素织物)、热塑性聚氨酯(TPU)、纸张、玻璃、金属、介电涂层等。优选柔性基体。基体优选包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚酰亚胺。

[0043] 由本发明的油墨制成的导电铜迹线优选具有约250mΩ/sq/mil或更低,更优选约100mΩ/sq/mil或更低,甚至更优选约80mΩ/sq/mil或更低,甚至更优选约65mΩ/sq/mil或更低,甚至更优选约35mΩ/sq/mil或更低的薄层电阻率。由本发明的油墨制成的导电铜迹线的薄层电阻率可以比由对照的现有油墨制成的导电铜迹线的薄层电阻率低10%或更多。在一些情况下,薄层电阻率可以低了15%或更低,或甚至低了20%或更低。

[0044] 由本发明的油墨制成的导电铜迹线对于柔韧性在标准ASTM弯曲和折皱测试(ASTM F1683-02)中表现良好,同时保持高导电性。在最佳实施方式中,根据ASTM测试F1683-02,在10次压缩弯曲或10次拉伸弯曲循环之后,导电迹线可以将电阻率(导电率)变化保持为约15%或更低,优选约10%或更低,更优选约5%或更低,甚至更优选约3%或更低。在另一最佳实施方式中,根据ASTM测试F1683-02,在1次压缩起皱或1次拉伸起皱循环之后,导电迹线可以将电阻率(导电率)变化保持为约20%或更低,优选约15%或更低,更优选约10%或更低,还更优选约5%或更低。

[0045] 导电铜迹线优选具有为约4微米或更小,优选约2微米或更小的厚度。导电铜迹线优选具有约2mil或更大,更优选约3mil或更大,甚至更优选约5mil或更大的标称线宽。优选地,标称线宽为约20mil或更小。线厚度/宽度与薄层电阻率/机械强度/可焊性之间可能存在折衷(trade-off)。在一些情况下,较薄和/或较窄的铜迹线可能导致较高的薄层电阻率、较差的机械强度和/或较差的可焊性。

[0046] 通常,对于给定的线厚度/宽度,由本发明的油墨制成的导电铜迹线具有比由对照的油墨制成的导电铜迹线更低的薄层电阻率、更好的机械强度和/或更好的可焊性。在一种实施方式中,对于标称线宽在约5-20mil范围内具有良好分辨率的丝网印刷导电铜迹线,可以获得约20-30mΩ/sq/mil范围内的薄层电阻率。

[0047] 在其上具有导电可焊接铜迹线的基体可以结合到电子器件中,例如,电路、导电汇

流条(母线)(例如,用于光伏电池)、传感器(例如,触摸传感器、传感器阵列)、天线(例如,RFID天线)、薄膜晶体管、二极管和智能包装(例如,智能药品包装)。

[0048] 烧结的铜迹线是导电的和可焊接的。铜迹线可以是导电的和导热的。为了在电子应用中使用,铜迹线理想地至少是导电的。烧结的铜迹线有利地可直接焊接而不使用含铅焊料以在基体上的电子元件之间形成电连接。据信,铜迹线可以用无铅焊料焊接,这至少部分地归因于优异的润湿性。与由对照的铜油墨形成的铜迹线相比,焊接的铜迹线具有更好的粘附强度和相当的或更好的导电性。此外,本发明的铜基油墨不仅可以增加烧结的铜迹线的导电性,而且还令人惊讶地可以获得优异的抗氧化性。因此,本发明的铜基油墨出乎意料地可以提供具有直接可焊性和长期储存稳定性,并具有增加的导电性和机械强度的导电铜迹线。

[0049] 实施例:

[0050] 实施例1:铜纳米颗粒(CuNP)对由用CuF:DEAPD和Rokrapol™7075粘结剂配制的油墨制备的铜(Cu)迹线的导电性的影响

[0051] 通过将0wt%或0.4wt%的CuNP(来自Advanced Material Inc.的TEKNA™)和0.3wt%的羧基封端的聚酯粘结剂(来自Kramer的Rokrapol™7075)混合在CuF:DEAPD(1:1mol eq Cu:DEAPD)中,并且包括3mol eq水(H₂O)(基于摩尔CuF:DEAPD)和1.25wt%甘油作为另外的溶剂配制分子油墨。CuF:DEAPD由甲酸铜水合物(STREM Chemicals, Inc.)和3-(二乙基氨基)-1-2-丙二醇(Aldrich)形成。将油墨丝网印刷到Kapton™膜上以产生相同长度(10cm)且各种标称线宽的油墨迹线,如表1和表2所示。在含有500ppm氧气的氮气气氛下,将油墨迹线在110℃下烧结30min,然后在210℃下烧结5min,然后在230℃下烧结5min(基体温度)。

[0052] 表1

标称线宽(mil)	测量线宽(mil)	Δ(mil)	测量线宽(μm)	线厚度(μm)	Ω	Ω/□	薄层电阻率(m Ω/□/mil)	体积电阻率(μΩ•cm)
2	4.19	1.10	106.43	0.98	10800	11.49	307.71	781
3	6.85	1.93	173.99	0.65	3420	5.95	152.28	386
5	7.40	1.20	187.96	0.96	1500	2.82	106.56	270
10	10.91	0.46	277.11	1.20	667	1.85	87.32	221
15	12.32	-1.34	312.93	1.20	562	1.76	83.09	211
20	17.07	-1.47	433.58	1.10	434	1.88	81.49	206

[0054] 0wt% CuNP

[0055] 表2

标称线宽(mil)	测量线宽(mil)	Δ(mil)	测量线宽(μm)	线厚度(μm)	Ω	Ω/□	薄层电阻率(m Ω/□/mil)	体积电阻率(μΩ•cm)
2	3.09	0.55	78.49	0.35	8000	6.28	86.52	219
3	4.10	0.55	104.14	0.65	2100	2.19	55.97	142

[0057]	5	6.02	0.51	152.91	1.00	963	1.47	57.97	147
	10	10.80	0.40	274.32	1.25	421	1.15	56.84	144
	15	15.40	0.20	391.16	1.20	322	1.26	59.51	151
	20	20.09	0.04	510.29	1.20	245	1.25	59.06	150

[0058] 0.4wt% CuNP

[0059] 从表1和表2中显而易见的是,用无水甲酸铜(II):3-二乙氨基-1,2-丙二醇(CuF:DEAPD)、铜纳米颗粒(CuNP)和Rokrapol™7075聚酯粘结剂的组合配制的油墨提供了具有出色的线分辨率和高导电率(低电阻率)的丝网印刷铜迹线。

[0060] 实施例2:在用无水甲酸铜(II):3-二乙氨基-1,2-丙二醇(CuF:DEAPD)配制的油墨中铜纳米粒子(CuNP)负载的作用

[0061] 通过将基于油墨的总重的0、0.4、0.8或4.1wt%的铜纳米颗粒混合至CuF:DEAPD(1:1mol eq Cu:DEAPD)中,并且包括2.5mol eq水(H₂O)(基于摩尔CuF:DEAPD)和1.25wt%甘油作为另外的溶剂配制分子油墨。使用带状掩模技术将油墨印刷到Kapton™膜上,以产生相同长度(10cm)的具有的标称线宽在约20-40mil范围内的油墨迹线。在含有500ppm氧气的氮气气氛下,将油墨迹线在130℃下烧结5min,然后在190℃下烧结5min,然后在210℃下烧结5min(基体温度)。从表3中显而易见的是,铜纳米颗粒的添加在相对低的负载下增加了烧结的铜迹线的导电性(降低电阻率)。此外,随着铜纳米颗粒的负载增加至约4.1wt%,铜迹线难粘附到基体上,说明需要粘结剂。

[0062] 表3

CuNP (wt%)	电阻 (Ω)
0	43-49
0.4	13-17
0.8	17-19
4.1	47-67

[0064] 实施例3:铜纳米颗粒(CuNP)对由用CuF:DEAPD配制的油墨制备并丝网印刷在不同基体上的铜迹线的导电性的影响

[0065] 在Kapton™上

[0066] 通过将0wt%、0.4wt%或0.6wt%的铜纳米颗粒混合至CuF:DEAPD(1:1mol eq Cu:DEAPD)中,并且包括2.5或3mol eq.水(H₂O)(基于摩尔CuF:DEAPD)和1.25wt%甘油作为另外的溶剂配制了分子油墨。将油墨丝网印刷到Kapton™膜上以产生相同长度(10cm)且各种标称线宽的油墨迹线,如表4、表5、表6、表7和表8所示。在含有500ppm氧气的氮气气氛下,将油墨迹线在130℃下烧结3min或30min,然后在190℃或210℃下烧结5min,然后在230℃下烧结5min(基体温度)。

[0067] 表4

[0068]

标称线宽(mil)	测量线宽(mil)	Δ (mil)	测量线宽(μm)	线厚度(μm)	Ω	Ω/\square	薄层电阻率($\text{m}\Omega/\square/\text{mil}$)	体积电阻率($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
2								
3								
5								
10								
15	17.00	1.00	431.80	1.44	450	1.94	110.16	280
20	20.36	0.18	517.14	1.75	228	1.18	81.24	206

[0069] 0wt% CuNP、2.5eq H_2O ，130℃下持续3min，然后在210℃下持续5min，然后在230℃下持续5min

[0070] 表5

[0071]

标称线宽(mil)	测量线宽(mil)	Δ (mil)	测量线宽(μm)	线厚度(μm)	Ω	Ω/\square	薄层电阻率($\text{m}\Omega/\square/\text{mil}$)	体积电阻率($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
2								
3								
5	6.24	0.62	158.50	0.79	650	1.03	32.04	81
10	11.46	0.73	291.08	1.70	160	0.47	31.17	79
15	16.21	0.61	411.73	1.85	89	0.37	26.69	67
20	20.80	0.40	528.32	1.85	59	0.31	22.70	57

[0072] 0.6wt% CuNP、2.5eq H_2O 在130℃下持续3min，然后在210℃下持续5min，然后在230℃下持续5min

[0073] 向油墨中添加铜纳米颗粒有助于产生具有增加的导电性的丝网印刷的高分辨率铜迹线，如表4和表5中所示。而且，铜纳米颗粒的添加示出了对于烧结的铜迹线随着时间的变化增强的抗氧化性。不含铜纳米颗粒的油墨在一个月内存阻率增加了200%；而含铜纳米颗粒的油墨在一个月内存阻率增加了20%。

[0074] 表6

[0075]

标称线宽(mil)	测量线宽(mil)	Δ (mil)	测量线宽(μm)	线厚度(μm)	Ω	Ω/\square	薄层电阻率($\text{m}\Omega/\square/\text{mil}$)	体积电阻率($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
2								
3								
5	6.05	0.53	153.67	0.90	3400	5.22	185.13	470
10	10.57	0.29	268.48	1.39	203	0.55	29.83	75
15	15.46	0.23	392.68	1.40	132	0.52	28.57	72
20	20.76	0.38	527.30	1.40	104	0.55	30.23	76

[0076] 0.4wt% CuNP、3eq H_2O 在130℃下持续3min，然后在210℃下持续5min，然后在230℃下持续5min

[0077] 表7

[0078]

标称线宽 (mil)	测量线宽 (mil)	Δ (mil)	测量线宽(μm)	线厚度 (μm)	Ω	Ω/\square	薄层电阻率 ($\text{m}\Omega/\square/\text{mil}$)	体积电阻率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
2	3.20	0.60	81.28	0.55	14000	11.38	246.40	625
3	3.72	0.36	94.49	0.67	4000	3.78	99.70	253
5	5.98	0.49	151.89	0.90	980	1.49	52.74	133
10	10.72	0.36	272.29	1.50	314	0.85	50.49	128
15	14.90	-0.05	378.46	1.70	180	0.68	45.59	115
20	19.48	-0.26	494.79	1.76	103	0.51	35.31	89

[0079] 0.4wt% CuNP、3eq H_2O 在130℃下持续30min,然后在210℃下持续5min,然后在230℃下持续5min

[0080] 表8

[0081]

标称线宽(mil)	测量线宽(mil)	Δ (mil)	测量线宽(μm)	线厚度 (μm)	Ω	Ω/\square	薄层电阻率 ($\text{m}\Omega/\square/\text{mil}$)	体积电阻率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
2	2.70	0.35	68.58	0.45	4000	2.74	48.60	123
3	4.20	0.60	106.68	0.55	1700	1.81	39.27	99
5	6.09	0.54	154.56	0.91	872	1.35	48.29	122
10	10.47	0.24	265.94	1.43	267	0.71	39.98	101
15	15.89	0.45	403.61	1.70	144	0.58	38.90	98
20	20.70	0.35	525.78	1.36	115	0.60	32.37	82

[0082] 0.4wt% CuNP、3eq H_2O 在130℃下持续30min,然后在190℃下持续5min,然后在230℃下持续5min

[0083] 根据表6、表7和表8明显的是,可以优化烧结条件以在KaptonTM上产生烧结的铜迹线,对于具有在2-20mil范围内的标称宽度的线,其具有优异的分辨率和甚至更高的导电率。

[0084] 在MelinexTM上

[0085] 使用MelinexTM作为基体而不是KaptonTM进行了类似的实验。MelinexTM是低温基体,因此,烧结条件比较温和。因此,通过将0wt%或0.4wt%的铜纳米颗粒混合至CuF:DEAPD (1:1mol eq Cu:DEAPD)中,并且包括2.5mol eq.水(H_2O) (基于摩尔CuF:DEAPD)和1.25wt%甘油作为另外的溶剂配制了分子油墨。将油墨丝网印刷到MelinexTM膜上以产生相同长度(10cm)且各种标称线宽的油墨迹线,如表9和表10所示。在含有500ppm氧气的氮气气氛下,将油墨迹线在130℃下烧结60min,然后在145℃下烧结10min(基体温度)。

[0086] 表9

[0087]

标称线宽(mil)	测量线宽(mil)	Δ (mil)	测量线宽(μm)	线厚度 (μm)	Ω	Ω/\square	薄层电阻率 ($\text{m}\Omega/\square/\text{mil}$)	体积电阻率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
2	3.4	0.69	86	0.68	6400	5.50	147	374
3	3.8	0.39	96	1.10	2400	2.30	99	253
5	6.3	0.67	161	1.10	1300	2.09	91	230
10	11.3	0.65	287	1.30	946	2.72	139	352
15	15.8	0.39	401	1.40	540	2.17	119	303
20	20.7	0.35	526	1.38	476	2.50	136	345

[0088] 0wt % CuNP

[0089] 表10

标称线宽(mil)	测量线宽(mil)	Δ (mil)	测量线宽(μm)	线厚度(μm)	Ω	Ω/\square	薄层电阻率($\text{m}\Omega/\square/\text{mil}$)	体积电阻率($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
2								
3	4.00	0.50	101.60	0.80	5100	5.18	163.20	414
5	6.10	0.55	154.94	1.00	1800	2.79	109.80	278
10	10.36	0.18	263.14	1.60	390	1.03	64.65	164
15	13.51	-0.75	343.15	1.50	227	0.78	46.00	116
20	18.21	-0.90	462.53	1.80	160	0.74	52.44	133

[0091] 0.4wt % CuNP

[0092] 根据表9和表10明显的是,具有良好分辨率的导电迹线可以丝网印刷至MelinexTM,并且铜纳米颗粒的添加增加了导电性。

[0093] 实施例4:光烧结对由用CuF:DEAPD有或者没有铜纳米颗粒(CuNP)和RokrapolTM7075粘结剂配制的油墨制备的丝网印刷的Cu迹线的影响

[0094] 通过将0wt %或0.4wt %的铜纳米颗粒和0wt %或0.3wt %的羧基封端的聚酯粘结剂(RokrapolTM7075)混合在CuF:DEAPD(1:1mol eq Cu:DEAPD)中,并且包括3mol eq水(H₂O)(基于摩尔CuF:DEAPD)和1.25wt %甘油作为另外的溶剂配制了分子油墨。将油墨丝网印刷到KaptonTM膜上以产生相同长度(10cm)且各种标称线宽的油墨迹线,如表11、表12和表13所示。将油墨迹线在空气中以2.6eV或2.4eV在PFN2下进行了光烧结。PFN2是脉冲宽度,脉冲形成网络阶段2。有四个PFN阶段,与这些不同阶段的连接允许配置不同的脉冲持续时间和单脉冲能量。

[0095] 表11

标称线宽(mil)	测量线宽(mil)	Δ (mil)	测量线宽(μm)	线厚度(μm)	Ω	Ω/\square	薄层电阻率($\text{m}\Omega/\square/\text{mil}$)	体积电阻率($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
2	6.69	2.35	170	0.17	7130	12.12	81.12	206
3	8.27	2.63	210	0.14	5325	11.18	61.64	156
5	10.63	2.81	270	0.08	2184	5.90	18.57	47
10	14.17	2.09	360	0.42	724	2.61	42.58	108
15	18.50	1.75	470	0.38	472	2.22	32.74	83
20	20.47	0.24	520	0.49	386	2.01	38.69	98

[0097] 0wt % CuNP, 0wt % RokrapolTM7075、2.5eV

[0098] 表12

标称线宽(mil)	测量线宽(mil)	Δ (mil)	测量线宽(μm)	线厚度(μm)	Ω	Ω/\square	薄层电阻率($\text{m}\Omega/\square/\text{mil}$)	体积电阻率($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
2	6.69	2.35	170	0.11	3665	6.23	25.76	65
3	7.87	2.44	200	0.06	4162	8.32	18.02	45
5	10.24	2.62	260	0.25	2126	5.53	54.41	138
10	15.35	2.68	390	0.32	811	3.16	39.22	99
15	16.54	0.77	420	0.38	517	2.17	32.50	82
20	20.08	0.04	510	0.47	333	1.70	31.17	79

[0099]

[0100] 0wt% CuNP、0wt% Rokrapol™7075、2.6eV

[0101] 表13

标称线宽(mil)	测量线宽(mil)	Δ (mil)	测量线宽(μm)	线厚度(μm)	Ω	Ω/□	薄层电阻率(m Ω/□/mil)	体积电阻率(μΩ•cm)
2	5.12	1.56	130	0.26	3840	4.99	50.12	127
3	7.48	2.24	190	0.21	2140	4.07	33.62	85
5	11.81	3.41	300	0.32	821	2.46	31.03	78
10	16.14	3.07	410	0.51	381	1.56	31.06	78
15	18.70	1.85	475	0.59	263	1.25	29.02	73
20	21.85	0.93	555	0.56	224	1.24	27.16	68

[0103] 0.4wt% CuNP、3.75wt% Rokrapol™7075、2.4eV

[0104] 表14

标称线宽(mil)	测量线宽(mil)	Δ (mil)	测量线宽(μm)	线厚度(μm)	Ω	Ω/□	薄层电阻率(m Ω/□/mil)	体积电阻率(μΩ•cm)
2	6.10	2.05	155	0.26	2100	3.26	33.32	84
3	7.68	2.34	195	0.27	1286	2.51	26.66	67
5	11.22	3.11	285	0.29	538	1.53	17.51	44
10	16.34	3.17	415	0.54	246	1.02	21.70	55
15	16.50	0.75	419	0.66	181	0.76	19.56	49
20	23.23	1.61	590	0.93	138	0.81	29.81	75

[0106] 0.6wt% CuNP、3.75wt% Rokrapol™7075、2.4eV

[0107] 根据表11至表14显而易见的是,随着铜纳米颗粒的添加Cu迹线的电阻显著降低,并且迹线也可以在较温和的光烧结条件下烧结。

[0108] 实施例5:由油墨制备的丝网印刷的铜迹线的机械性能

[0109] 通过将0.6wt%的铜纳米颗粒和0.3wt%的羧基封端的聚酯粘结剂(Rokrapol™7075)混合在CuF:DEAPD(1:1mol eq Cu:DEAPD)中,并且包括3mol eq水(H₂O)(基于摩尔CuF:DEAPD)和1.25wt%甘油作为另外的溶剂配制了分子油墨。将油墨丝网印刷到Kapton™膜上以产生相同长度(10cm)和各种标称线宽的油墨迹线,如表15和表16所示。表15中的油墨迹线是在空气中以2.4eV在PFN2下光烧结的。在含有500ppm氧气的氮气气氛下,将表16中的油墨迹线在110℃下热烧结30min,然后在210℃下热烧结5min,并且,然后在230℃下热烧结5min(基体温度)。表15和表16分别提供了光烧结的铜迹线和热烧结的铜迹线的机械性能。

[0110] 根据表15明显的是,用CuNP、CuF:DEAPD和聚合物粘结剂制备的光烧结的铜迹线通过了所有的机械测试,电阻率(R)保持在可接受限度内,而未出现迹线的物理破坏,即,未出现开路故障。如表16中所示,具有从20mil至3mil标称线宽的热烧结的铜迹线通过了所有的机械测试,除了拉伸弯曲,电阻率(R)保持在可接受的限度内,未出现开路故障。具有2mil标称线宽的热烧结的铜迹线在所有机械测试中都失败了,说明对于具有低于3mil标称线宽的铜迹线,光烧结是优选的烧结方法。

[0111] 表15

[0112]

ASTM F1683-02		标称线宽					
		2 mil	3 mil	5 mil	10 mil	15 mil	20 mil
拉伸弯曲	R 的变化%	10.5	9.0±1.6	9.4±1.2	9.6±0.9	8.6±1.2	7.7±1.8
	开路故障	0/1	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
压缩弯曲	R 的变化%	0.9	2.9±0.4	2.4±0.3	4.5±0.8	3.5±0.8	3±1.2
	开路故障	0/1	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
拉伸起皱	R 的变化%	3.6	5.7±0.7	4.1±2	4.3±1	4.1±1.4	4.5±1
	开路故障	0/1	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
压缩起皱	R 的变化%	4.95	2.9±1.3	1.7±1.6	1.1±0.3	1±0.3	1.7±1.2
	开路故障	0/1	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5

[0113] 0.6wt%CuNP、3.75wt%Rokrapol™7075

[0114] 表16

[0115]

ASTM F1683-02		标称线宽					
		2 mil	3 mil	5 mil	10 mil	15 mil	20 mil
拉伸弯曲	R 的变化%	F	91±26	81±16	91±7	99±11	100±2
	开路故障	5/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
压缩弯曲	R 的变化%	F	2.7±7	1.5±5	1.5±6	1.4±7	1.1±6
	开路故障	5/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
拉伸起皱	R 的变化%	F	11±13	15±2	18±3	17±5	16±6
	开路故障	5/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
压缩起皱	R 的变化%	F	9±1.3	19±3	16±0.6	20±3	20±4
	开路故障	5/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5

[0116] 0.6wt%CuNP、3.75wt%Rokrapol™7075

[0117] 使用含有/或不含有铜纳米颗粒且不含有粘结剂(Rokrapol™7075)的油墨制备的光烧结的迹线在所有ASTM标准机械测试中失败了。然而,在不含有纳米颗粒的油墨中添加粘结剂通过了ASTM标准机械测试,如表17所示。这些结果说明了粘结剂的引入提供了良好的机械性能。

[0118] 表17

[0119]

ASTM F1683-02		标称线宽					
		2 mil	3 mil	5 mil	10 mil	15 mil	20 mil
拉伸弯曲	R 的变化%	13.9±4	14.3±4	16.4±2	14.7±4	14.3±2	16.4±5
	开路故障	1/3	1/3	0/3	0/3	0/3	0/3
压缩弯曲	R 的变化%	2.8±5	5.5±6	5.9±7	7.7±6	8.0±4	8.2±5
	开路故障	1/3	1/3	0/3	0/3	0/3	0/3
拉伸起皱	R 的变化%	7.8±5	7.7±6	3.4±7	4.0±6	7.7±4	8.2±5
	开路故障	1/3	1/3	0/3	0/3	0/3	0/3
压缩起皱	R 的变化%	7.9±8	1.6±6	2.7±6	4.2±7	3.7±3	4.4±5
	开路故障	1/3	1/3	0/3	0/3	0/3	0/3

[0120] 0.0wt%CuNP、3.75wt%Rokrapol™7075

[0121] 实施例6:由油墨制备的丝网印刷铜迹线的可焊性

[0122] 在CuF:DEAPD (1:1mol eq Cu:DEAPD) 中配制了分子油墨,包括3mol eq.水(H₂O) (基于摩尔CuF:DEAPD) 和3wt%甘油作为另外的溶剂,如下:

[0123] A.具有0wt%铜纳米颗粒和0wt%Rokrapol™7075。

[0124] B.具有0.4wt%铜纳米颗粒。

[0125] C.具有0.3wt%Rokrapol™7075。

[0126] D.具有0.4wt%铜纳米颗粒和0.3wt%Rokrapol™7075。

[0127] 使用带状掩模技术将油墨印刷到Kapton™膜上,以产生长度(10cm)相同的具有的宽度在约20-40mil范围内的油墨迹线。在含有500ppm氧气的氮气气氛下,将油墨迹线在130℃下烧结30min,然后在210℃下烧结5min,然后在230℃下烧结5min(基体温度)。

[0128] 采用手持式焊铁使用无铅焊丝97SC/SAC305 (96.5%Sn、3%Ag、0.5%Cu、熔点217℃) 进行焊接。焊铁头温度为约330℃。使用助焊膏(MG化学品8341) 清洁铜迹线。

[0129] 如图1所示,由分子油墨A、B和C产生的铜迹线不能直接焊接。对于由分子油墨A和B产生的铜迹线,焊料溶解在铜迹线中并且不会润湿铜迹线的表面。对于由分子油墨A和B产生的铜迹线,电阻分别是43-49Ω和13-17Ω。对于由分子油墨C产生的铜迹线,焊料润湿迹线的表面但不会粘附。此外,由分子油墨C产生的迹线的电阻是200-250Ω。

[0130] 然而,如图1所示,由分子油墨D产生的铜迹线可以直接焊接。参考图1中D1、D2、D3和D4,焊料润湿了迹线的表面并且粘附良好(D1和D2),不会溶解铜(D3),并且形成了较强的铜焊点(D4)。

[0131] 图2进一步说明了图1中描绘的未焊接铜迹线的形貌。根据图2明显的是,与由分子油墨A、B和C产生的铜迹线相比,由分子油墨D产生的铜迹线具有光滑且稳健的表面。另外,如在图3中明显的是,由分子油墨D产生的铜迹线上的焊接点很强韧,无断裂、无剥离且无铜迹线的剥落。

[0132] 实施例7:其他聚合物粘结剂

[0133] 使用其他聚合物粘结剂配制了包括铜纳米颗粒(CuNP) 和无水甲酸铜(II):3-二乙基氨基-1,2-丙二醇(CuF:DEAPD) 的对照油墨以评估对照油墨的性质。根据以下示出的结果明显的是,对于配制可以产生具有直接可焊性和长期储存稳定性,具有增强的导电性和机械强度的导电铜迹线的油墨,聚合物粘结剂的选择是重要的。

[0134] Phenalloy™2870

[0135] Phenalloy™2870 (来自DynaChem) 是乙醇溶液中酚醛树脂,具有2000cp的粘度并且固含量为70%。

[0136] 以与上述类似的方式通过将0.4wt%CuNP和0.3wt%Phenalloy™2870混合于CuF:DEAPD (1:1mol eq Cu:DEAPD) 中,并且包括3mol eq.水(H₂O) (基于摩尔CuF:DEAPD) 和1.25wt%甘油作为另外的溶剂配制了分子油墨。将油墨丝网印刷到Kapton™膜上以产生长度(10cm)相同且各种标称线宽的油墨迹线,如表16所示。在含有500ppm氧气的氮气气氛下,将油墨迹线在110℃下烧结30min,然后在230℃下烧结5min,然后在250℃下烧结5min(基体温度)。如表18所示,使用Phenalloy™2870制备的铜迹线具有与由Rokrapol™7075制备的迹线类似的导电性。

[0137] 然而,由Phenalloy™2870产生的烧结的铜迹线氧化更快,即,几乎瞬间变黑,并且对于柔韧性在标准ASTM弯曲和折皱测试(ASTM F1683-02) 中都失败了。

[0138] 表18

	标称线宽(mil)	测量线宽(mil)	Δ (mil)	测量线宽(μm)	线厚度(μm)	Ω	Ω/\square	薄层电阻率 ($\text{m}\Omega/\square/\text{mil}$)	体积电阻率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
[0139]	2	3.93	0.97	99	0.59	4000	3.99	92.75	235
	3	4.79	0.90	121	0.90	1200	1.46	51.73	131
	5	6.02	0.51	152	1.20	513	0.78	37.06	94
	10	11.99	1.00	304	1.60	213	0.65	40.86	103
	15	16.15	0.57	410	1.79	143	0.59	41.34	105
	20	21.43	0.72	544	1.78	101	0.55	38.53	97

[0140] 聚(乙烯醇)

[0141] 将聚(乙烯醇)作为本发明油墨配方的聚合物粘结剂进行了测试。虽然聚合物可溶于胺二醇(3-(二乙基氨基)-1-2-丙二醇(DEAPD)),但是在该混合物中引入甲酸铜水合物产生了沉淀。用0.12wt%聚合物配制的相应铜油墨在烧结时未在基体上产生铜迹线。

[0142] 聚(苯乙烯磺酸)

[0143] 将聚(苯乙烯磺酸)作为本发明油墨配方的聚合物粘结剂进行了测试。然而,发现该聚合物不溶于胺二醇(3-(二乙基氨基)-1-2-丙二醇(DEAPD)),并且不溶于甲酸铜水合物和胺二醇的混合物。用0.12wt%聚合物配制的相应的铜油墨在烧结时未在基体上产生铜迹线。

[0144] 壳聚糖

[0145] 将壳聚糖作为本发明油墨配方的聚合物粘结剂进行了测试。然而,发现该聚合物不溶于胺二醇(3-(二乙基氨基)-1-2-丙二醇(DEAPD)),并且不溶于甲酸铜水合物和胺二醇的混合物。用0.12wt%聚合物配制的相应的铜油墨在烧结时未在基体上产生铜迹线。

[0146] 聚(乙二醇)MN200

[0147] 将聚(乙二醇)MN200作为本发明油墨配方的聚合物粘结剂进行了测试。虽然聚合物可溶于胺二醇(3-(二乙基氨基)-1-2-丙二醇(DEAPD))以及甲酸铜水合物和胺二醇的混合物,但用0.12wt%聚合物配制的相应的铜油墨在210-250℃下烧结时,仅在基体上产生了不连续的非导电铜迹线。

[0148] PEG_硅烷

[0149] 将甲硅烷基化聚乙二醇(PEG_硅烷)作为本发明油墨配方的聚合物粘结剂进行了测试。虽然聚合物可溶于胺二醇(3-(二乙基氨基)-1-2-丙二醇(DEAPD))以及甲酸铜水合物与胺二醇的混合物,但用0.12wt%聚合物配制的相应的铜油墨在210-250℃下烧结时,仅在基体上产生了不连续的非导电铜迹线。

[0150] 聚(丙烯酸)钠盐

[0151] 将聚(丙烯酸)钠盐作为本发明油墨配方的聚合物粘结剂进行了测试。虽然聚合物可溶于胺二醇(3-(二乙基氨基)-1-2-丙二醇(DEAPD))以及甲酸铜水合物与胺二醇的混合物,但用0.12wt%聚合物配制的相应的铜油墨在210-250℃下烧结时,仅在基体上产生了不连续的非导电铜迹线。此外,铜迹线显示出对基体较差的粘附。

[0152] 聚(甲基丙烯酸)钠盐和聚(乙烯醇缩丁醛)

[0153] 将聚(甲基丙烯酸)钠盐和聚(乙烯醇缩丁醛)作为本发明油墨配方的聚合物粘结剂进行了测试。聚合物可溶于胺二醇(3-(二乙基氨基)-1-2-丙二醇(DEAPD))以及甲酸铜水

合物和胺二醇的混合物。用0.12wt%聚合物配制的相应的铜油墨产生了导电铜迹线,但是该迹线对基体粘附较差。

[0154] 木质素

[0155] 将木质素作为本发明油墨配方的聚合物粘结剂进行了测试。然而,发现该聚合物不溶于胺二醇(3-(二乙基氨基)-1-2-丙二醇(DEAPD)),并且不溶于甲酸铜水合物和胺二醇的混合物。用0.12wt%聚合物配制的相应的铜油墨在烧结时未在基体上产生铜迹线。

[0156] 接枝到木质素的聚苯胺长链

[0157] 将接枝到木质素的聚苯胺长链作为本发明油墨配方的聚合物粘结剂进行了测试。虽然聚合物可溶于胺二醇(3-(二乙基氨基)-1-2-丙二醇(DEAPD)),但是在该混合物中引入甲酸铜水合物产生了沉淀。用0.12wt%聚合物配制的相应的铜油墨在烧结时不产生铜迹线。

[0158] 参考文献:其中每一项的全部内容通过该引用并入本文。

[0159] Chen W,Deng D,Chenge Y,Xiao F.J. (2015)Electronics Materials.44(7), 2479.

[0160] Chung W,Hwang H,Kim H. (2015)Thin Solid Films.580,61-70.

[0161] Curtis C,Rivkin T,Miedaner A,Alleman J,Perkins J,Smith L,Ginley D. (2001)NREL/CP-520-31020.

[0162] Dang Z-M,Zhang B,Li J,Zha J-W,Hu G-H. (2012)J.Applied Polymer Science.126,815.

[0163] Farraj Y,Grouchko M,Magdassi S. (2015)Chem.Commun.51,1587.

[0164] Hu Y,An B,Niu C,Lv W,Wu Y. (2014)International Conference on Electronic Packaging Technology.1565.

[0165] Lee B,Kim Y,Yang S,Jeong I,Moon J. (2009)Current Applied Physics.9, e157-e160.

[0166] Pham LQ,Sohn JH,Kim CW,Park JH,Kang HS,Lee BC,Kang YS. (2012)J.Colloid and Interface Science.365,103-109.

[0167] Schulz DL,Curtis CJ,Ginley DS. (2001)Electrochemical and Solid State Letters.4(8),C58-C61.

[0168] Shin D-H,Woo S,Yem H,Cha M,Cho S,Kang M,Jeong S,Kim Y,Kang K,Piao Y. (2014)ACS Appl.Mater.Interfaces.6,3312.

[0169] Szeremeta J,Nyk M,Chyla A,Strek W,Samoc M. (2011)Optical Materials.33, 1372-1376.

[0170] Tsai C-Y,Chang W-C,Chen G-L,Chung C-H,Liang J-X,Ma W-Y,Yang T-N. (2015)Nanoscale Research Letters.10,357.

[0171] Yabuki A,Tanaka S. (2012)Mater.Res.Bull.47,4107.

[0172] Yabuki A,Tachibana Y,Fathona IW. (2014)Mater.Chem.&Phys.148,299.

[0173] 1981年2月3日授权的美国专利4,248,921。

[0174] 1983年8月2日授权的美国专利4,396,666。

[0175] 1987年8月18日授权的美国专利4,687,597。

- [0176] 1991年9月3日授权的美国专利5,045,236。
- [0177] 1993年9月28日授权的美国专利5,248,451。
- [0178] 2000年3月14日授权的美国专利6,036,889。
- [0179] 2007年5月1日授权的美国专利7,211,205。
- [0180] 2010年6月8日授权的美国专利7,731,812。
- [0181] 2015年9月29日授权的美国专利9,145,503。
- [0182] 2008年5月8日公开的美国专利公开2008/0108218。
- [0183] 2015年9月10日公开的美国专利公开2015/0257279。
- [0184] 2014年1月17日授权的韩国专利101350507。
- [0185] 2012年12月5日公开的韩国专利公开摘要2012/0132424。
- [0186] 2015年4月29日公开的韩国专利公开摘要2015/0045605。
- [0187] 2015年7月8日公开的韩国专利公开摘要2015/0077676。
- [0188] 2015年7月15日公开的韩国专利公开摘要2015/0082133。
- [0189] 在审查说明书后,新颖性特征对于本领域技术人员而言将变得显而易见。然而,应该理解,权利要求的范围不应受实施方式的限制,而应被给予与权利要求和说明书作为整体的用语一致的最广泛的解释。

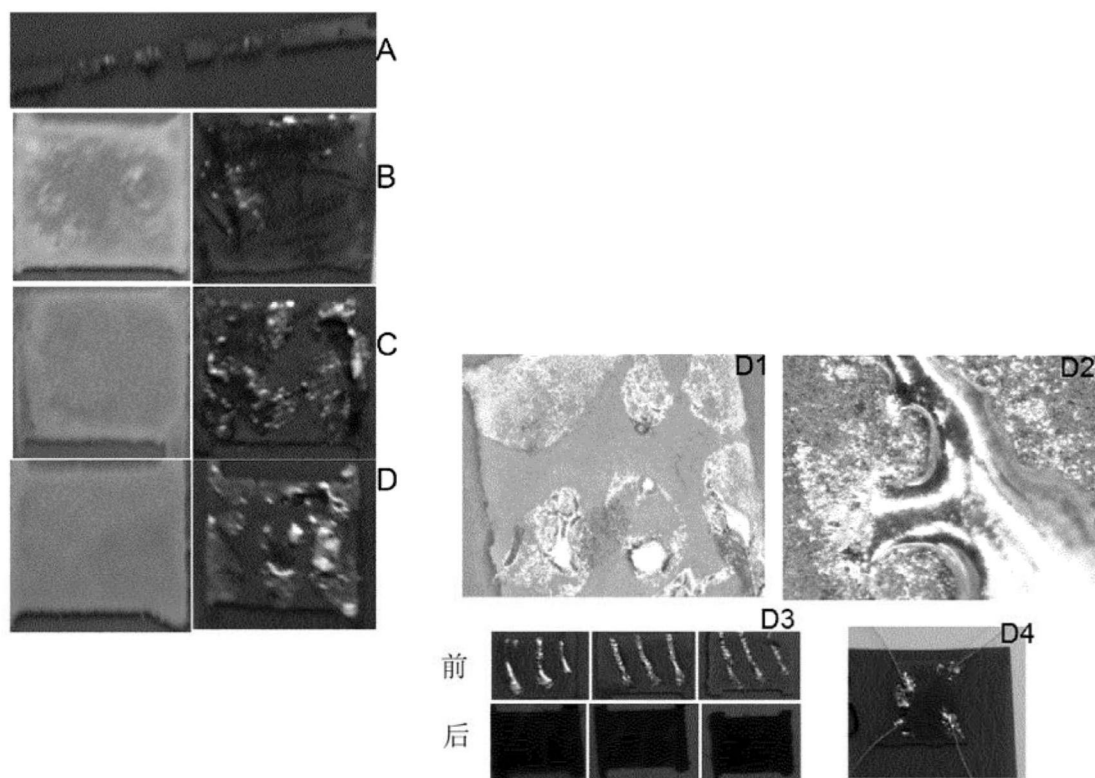


图1

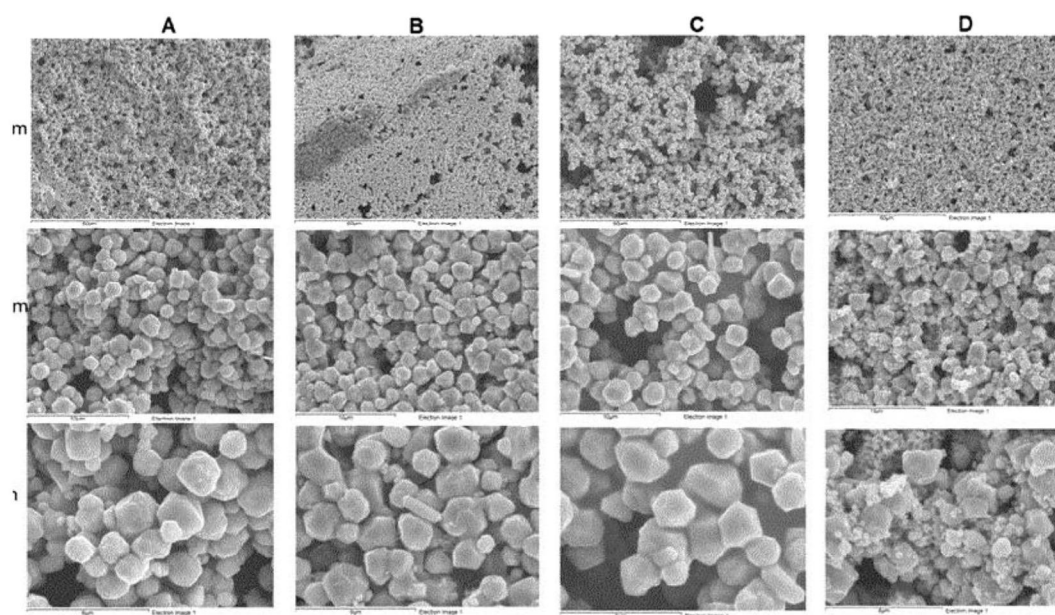


图2

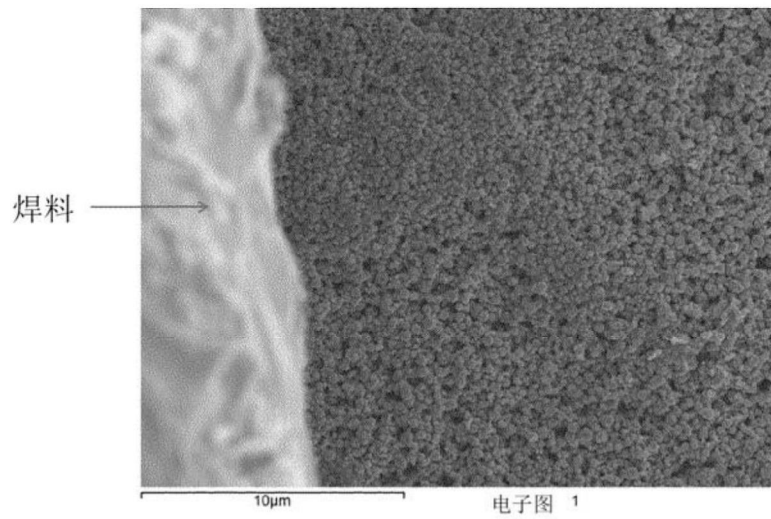


图3