(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102448623 B
(45)授权公告日 2016.01.20

(21)申请号 201080023851.8
(22)申请日 2010.03.26
(30)优先权数据
12/415,761 2009.03.31 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2011.11.25
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2010/028799 2010.03.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2010/114769 EN 2010.10.07
(73)专利权人 应用纳米技术控股股份有限公司
地址 美国得克萨斯州
专利权人 石原药品株式会社
(72)发明人 李运钧 D·M·让德西尔 X·李
P·B·莱克斯顿 有村英俊
Z·雅尼弗
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 张静
(51)Int.Cl.
B05D 5/12(2006.01)
C09D 11/52(2014.01)

(56)对比文件
US 2006/0189113 A1,2006.08.24,
US 2006/0189113 A1,2006.08.24,
US 2004/0134379 A1,2004.07.15,
US 2008/0286488 A1,2008.11.20,

审查员 曹旭

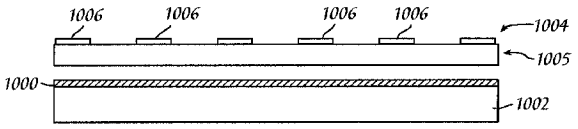
权利要求书1页 说明书24页 附图22页

(54)发明名称

金属油墨

(57)摘要

一种包含载剂、大量铜纳米颗粒和醇的金属油墨。可通过包括喷墨印刷和下拉印刷等方法将导电金属油墨沉积到基板上。可预固化或固化所述油墨以在基板上形成导体。



CN 102448623 B

1. 一种导电金属油墨，其包含：

含有两种或更多种氧合有机化合物的载剂，所述氧合有机化合物选自乙酸 2- 丁氧乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙酸 2- 乙氧乙酯，或者上述物质的任意组合；

铜纳米颗粒；和

中等链长的脂族醇，所述中等链长的脂族醇具有 4-12 个碳原子，包括端值。

2. 如权利要求 1 所述的油墨，其特征在于，所述醇是异丁醇、2- 辛醇或其组合。

3. 如权利要求 1 所述的油墨，其特征在于，所述醇的粘度超过所述载剂的粘度。

4. 如权利要求 1 所述的油墨，其特征在于，所述醇的介电常数超过所述载剂的介电常数。

5. 如权利要求 1 所述的油墨，其特征在于，所述醇是非聚合醇。

6. 如权利要求 1 所述的油墨，其特征在于，所述醇占所述油墨中的有机液体的 30-96 重量%。

7. 如权利要求 1 所述的油墨，还包含离子分散剂。

8. 如权利要求 7 所述的油墨，其特征在于，所述离子分散剂占所述油墨的 0.5-20 重量%。

9. 如权利要求 1 所述的油墨，其特征在于，所述铜纳米颗粒包括氧化铜。

10. 如权利要求 1 所述的油墨，其特征在于，所述铜纳米颗粒占所述油墨的 40-60 重量%。

11. 如权利要求 1 所述的油墨，其特征在于，所述载剂的沸点低于 150℃。

12. 如权利要求 1 所述的油墨，其特征在于，所述载剂是亲水性的。

13. 如权利要求 1 所述的油墨，其特征在于，所述油墨不含粘合剂。

14. 如权利要求 1 所述的油墨，其特征在于，所述油墨不含直径大于 10μm 的纳米颗粒团聚体。

15. 如权利要求 1 所述的油墨，其特征在于，所述油墨可固化形成平滑均质的导体。

金属油墨

技术领域

[0001] 本发明涉及金属油墨，如铜金属油墨。印刷电路板 (PCB) 上的金属导体和挠性连接器 (flex tape connector) 一般是铜 (Cu) 线，所述铜线或者层压到 PCB 上，或者通过电镀技术沉积。为在各部件之间形成导电的线路、金属丝和连接引线而对铜材料进行的图案化的操作要求对毯覆式铜膜进行光刻和酸蚀刻。或者，这些方法可在镀敷过程中用来限定铜线图案。在任一情况中，用来蚀刻铜的化学试剂和该过程产生的化学废物都会显著增加所制产品的成本。蚀刻和光刻工艺步骤所须耗费的时间和劳力进一步增加了成本。

[0002] 在 PCB 上形成金属导体的另一种层压和电镀技术包括印刷金属线路。目前已经有用于喷墨印刷、丝网印刷和其他印刷技术的金属银基油墨和糊料。虽然银的导电性非常好，而且它能在低温下加工，但银是贵金属，这使它在许多应用中遇到了难以逾越的成本障碍。

背景技术

[0003] 与银形成对照，金属铜是电子工业中的标准材料，其成本约为银的十分之一。因此，在诸如电子互连件、射频 ID 标签和显示器的制造方法等应用中，铜是银的合适替代材料。

[0004] 在附图和以下描述中详细说明了本发明的一种或多种实施方式。通过说明书、附图和权利要求书，不难了解其它的特征。

附图说明

[0005] 图 1 显示了一种在基板表面上制造导体的系统；

[0006] 图 2A 是一张 X 射线衍射图；

[0007] 图 2B 是纯铜氧化物膜在光烧结之前和之后的 XRD 图样；

[0008] 图 3A-3B 是 X 射线衍射图；

[0009] 图 4 所示为不同油墨制剂的膜电阻率与闪光灯或光烧结电压的关系图；

[0010] 图 5 所示为不同线路厚条件下的膜电阻率与闪光灯电压的关系图；

[0011] 图 6 所示为氙灯的光谱辐射强度；

[0012] 图 7 所示为不同油墨制剂的膜电阻率与闪光灯电压的关系图；

[0013] 图 8A 显示了一种用来对纳米颗粒膜进行喷墨和光烧结的系统；

[0014] 图 8B 所示为光烧结方法的流程图；

[0015] 图 9A 显示了印刷和光烧结纳米颗粒膜的实例；

[0016] 图 9B 所示为光烧结方法的流程图；

[0017] 图 10A-10D 显示了用硬掩模对纳米颗粒膜进行光烧结的方法；

[0018] 图 11 显示了涂布纤维的辊到辊方法；

[0019] 图 12 是用不同尺寸的铜纳米颗粒制备的油墨经预处理后的电阻率数据图；

[0020] 图 13 是用不同尺寸的铜纳米颗粒制备的油墨经预处理后的电阻率与粒径的关系图；

[0021] 图 14-17 是不同尺寸的铜纳米颗粒的 X 射线衍射图；

[0022] 图 18 显示了丙烷、己烷和癸烷的线性结构；

[0023] 图 19 是粘合力和厚度与电阻率之间的关系图；

[0024] 图 20 是铜纳米颗粒上双层分散剂的示意图；

[0025] 图 21 是铜纳米颗粒上双层聚合物分散剂的示意图；

[0026] 图 22 显示了将铜纳米油墨注入通孔 (via) 并用高速定位扫描聚焦激光烧结铜纳米颗粒的过程；

[0027] 图 23 显示了示例性的 RFID 天线导电图案；

[0028] 图 24(a) 和 (b) 显示了如何在基板上用光掩模对铜纳米颗粒图案化；

[0029] 图 25(a) 和 (b) 显示了如何在基板上用遮光掩模对铜纳米颗粒图案化；

[0030] 图 26 显示了以铜氧化物为钝化层的铜纳米颗粒；

[0031] 图 27 显示了在光烧结过程中熔合点的形成，由此导致膜中产生颗粒形状。

[0032] 图 28A-28F 显示了通过在铜油墨中添加醇来还原铜簇；

[0033] 图 29A-29B 显示了由包含醇的铜油墨形成的喷墨图案；和

[0034] 图 30 显示了醇与金属纳米颗粒上的金属氧化物层的氢键键合。

[0035] 发明详述

[0036] 参见图 1，图中显示了在基板 102 表面上制造导体的系统 100。该系统 100 包括能将金属油墨印刷到基板表面的印刷机设备 104，如喷墨印刷机。不过，任何能印刷油墨的印刷设备均可使用，如使用气溶胶喷射机 (aerosol jet)。其他沉积设备同样可以使用。例如，可利用喷涂、下拉技术和旋转浇铸等技术沉积金属油墨。油墨可以特定图案印刷，或者覆盖整个基板表面。印刷机设备 104 包括贮存室 106，用于贮存待印油墨溶液。或者，油墨溶液可从外部油墨源供给印刷机设备 104。

[0037] 为了从适合喷墨印刷的金属油墨制备铜基导体，可用小到能用喷墨印刷头处理的铜粒子制备油墨溶液。一般来说，这包括直径为 1 微米或更小，在一些情况下直径为 0.1 微米 (100 纳米) 或更小的铜粒子。在贮存和印刷期间，铜粒子保持在溶剂和 / 或悬浮体中。喷墨溶液可印刷在多种基板上，包括诸如玻璃之类的非挠性无机基板和诸如聚酰亚胺或聚乙烯之类的挠性有机基板上。在一些实际应用中，可利用纸质基板。其他基板同样可以使用。

[0038] 在基板表面印刷铜基油墨溶液后，将油墨预固化或干燥。若油墨溶液是印刷在聚合物基板上的，则预固化一般在低于 200℃、优选低于 100℃的温度下进行，以防基板发生变化，如发生弹性 / 塑性变化、收缩、翘曲和 / 或破坏基板。油墨溶液可在空气或其他气体环境如氮气和氩气中固化。在惰性环境中预固化会增加喷墨印刷系统的成本和复杂性。一般来说，铜粒子是深色或黑色的，会吸收光，所以预固化油墨也显示能吸光的深色或黑色。此外，预固化油墨具有高电阻率。通过熔化将铜粒子熔合起来，可降低预固化油墨的电阻率。

[0039] 在利用闪光灯烧结印刷好的金属纳米颗粒之前，印刷图像应进行干燥，不能含有液体组分，以免这些液体快速蒸发而造成印刷好的金属纳米颗粒中形成孔洞。此预烧结干燥步骤可通过在空气中于最高 140℃的温度下加热印刷材料最长达 1 小时的时间来进行。温度应尽可能低，时间应尽可能短，以防金属纳米颗粒发生氧化。这些预烧结条件的使用要求金属纳米颗粒油墨的组分在这些实验条件下是挥发性的。对于在这些条件下发生快速氧

化或者保留其组分的印刷材料，可利用其他条件将其除去。这些条件包括在氮气、氢气或气体形成气氛中加热至较高温度，或者在高度真空条件下加热。应避免在金属油墨制剂中加入非挥发性组分，因为它们包藏在最终的金属膜内会使金属膜具有高于大块状金属 (bulk metal) 的电阻率。为促进此干燥步骤，具有低沸点和低蒸发热的液体是有利的，而所用固体应当在这些条件下完全升华。若这样的组分不可行，可采用一种替代方案，也就是所用化合物在这些热条件下分解为挥发性产物。

[0040] 然而，大块状的铜在温度超过约 1000℃以前是不熔的。虽然直径为 60nm 或更小的铜粒子的熔化温度低一些，但仍比适合聚合物基板的加工温度高出很多。此外，在升高的温度下，铜在空气中易氧化，这会增加而不是降低其电阻率。

[0041] 为了熔合铜粒子而不过度加热基板，并且很少或不发生氧化，可在光烧结预固化膜时，使其暴露于来自诸如氙灯这样的光源的强烈但短暂的光脉冲。由于膜是深色或黑色的，它吸收来自光源的光。因此，被直接加热的是膜而不是基板。若光强度足够高（在几焦 / 平方厘米的数量级上），且脉冲长度足够短（在 300 毫秒或更短的数量级上），则转移到预固化膜的能量足以使铜粒子熔合到一起，而不会向基板明显转移能量。

[0042] 可对包含银和 / 或铜粒子的膜进行光烧结。光烧结方法也适用于其他金属粒子膜。光烧结银膜的电阻率约为大块状银的电阻率的四倍。对于铜光烧结膜，其电阻率比大块状铜的电阻率高 10-40 倍。例如，光烧结铜纳米颗粒膜的电阻率可达 10^{5}-10^{7} 欧姆 • 厘米。这样的电阻率值足以用于诸如电子互连器、RFID 标签中的天线这样的应用，以及用于在玻璃和挠性基板上制造显示器的方法。此外，光烧结不用为了对准而要求很高的光学精密度，所以可规模放大到制造大面积材料。

[0043] 将金属纳米颗粒配制到油墨中时可能要加入分散剂。这些分散剂具有头部基团和尾部基团，所述头部基团可与金属纳米颗粒缔合，所述尾部基团与油墨的液相组分混合物中所用载剂（溶剂）相容。这种分散剂通常具有疏水端基和亲水端基，所述尾部基团优选具有长链烷基或烷氧基官能团。可根据“软硬酸碱原则”，利用排除体积计算法，对头部基团进行设计。

[0044] 利用供给电子对的路易斯碱和接受电子对的路易斯酸，可以解释金属和配体（分散剂）的不同配合性质。它们之间的缔合可用以下方程表示：

[0045] 路易斯酸 + 路易斯碱→路易斯酸 / 路易斯碱配合物

[0046] 路易斯酸和路易斯碱可分为硬酸碱、交界酸碱和软酸碱。根据软硬酸碱 (HSAB) 原则：“硬酸优先结合硬碱”而“软酸优先结合软碱”。

[0047] 大量原子、离子、分子和分子离子已被归入硬的、交界的或软的路易斯酸或路易斯碱，将分析范围从传统的金属 / 配体无机化学扩展到有机化学领域。表 1 和 2 提供了将路易斯酸和路易斯碱归入这三类的简表。

[0048] 表 1 路易斯酸的分类

[0049]

硬酸	软酸	交界酸
H^{+}、Li^{+}、Na^{+}	Cu、Cu^{+}、Ni、Ag	Cu^{2+}、Ni^{2+}

[0050] 从表 1 可得出重要结论。首先，元素铜是软酸；虽然铜纳米颗粒的性质类似于被归

入交界酸的 Cu^{2+}，但较大的铜纳米颗粒可能表现出软路易斯酸的性质。类似地，由 Cu_2O 形成的任何 Cu^{+} 也被归入软酸。

[0051] 表 2 路易斯碱的分类

[0052]

硬碱	软碱	交界碱
H_2O 、 OH^- 、 Cl^- 、 RCO_2H(酸) ROH(醇)、R_2O(醚)、RNH_2(胺)	R_2S(硫化物)、$RCH=CH_2$(烯烃)、C_6H_6(苯)、CO	$C_6H_5NH_2$(苯胺)、C_5H_5N(吡啶)

[0053] 若继续以铜纳米颗粒可归入交界酸或软酸为前提，则可能有利于寻找一些落在交界路易斯碱或软路易斯碱分类中的分散剂。

[0054] 硬（路易斯）酸结合硬（路易斯）碱得到电荷控制的（离子）配合物。这种相互作用受路易斯酸物质和路易斯碱物质上 +/- 电荷的支配。软（路易斯）酸结合软（路易斯）碱得到 FMO 控制的（共价）配合物。这些相互作用受所涉及的前线分子轨道 (FMO)、最高已占分子轨道 (HOMO) 和最低未占分子轨道 (LUMO) 的能量支配。采用这种分析方法，可将对电荷控制和 FMO 控制的路易斯酸 / 碱配合有贡献的各个方面分开并定量化。

[0055] 硬路易斯酸包括以下性质：

[0056] 具有小离子半径的原子中心

[0057] 高正电荷

[0058] 在其价电子层中不含电子对的物质

[0059] 低电子亲合性

[0060] 易于强烈溶剂化

[0061] 高能 LUMO

[0062] 软路易斯酸具有以下性质：

[0063] 大半径

[0064] 低正电荷或部分正电荷

[0065] 价电子层中包括电子对

[0066] 易极化和氧化

[0067] 低能 LUMO，但 LUMO 系数大

[0068] 硬路易斯碱具有以下性质：

[0069] 小的、高度溶剂化的电负性原子中心：3.0-4.0

[0070] 可弱极化的物质

[0071] 难以氧化

[0072] 高能 HOMO

[0073] 软路易斯碱具有以下性质：

[0074] 具有 2.5-3.0 的中等电负性的大原子

[0075] 易极化和氧化

[0076] 低能 HOMO，但 HOMO 系数大

[0077] 交界物质具有介乎中间的性质。有人说得好：一种物质不必具有所有的性质。HSAB 不是理论，因为它没有解释化学键强度变化。HSAB 原则中“优先”一词暗示着一种相当温和的效应，HSAB 应当作为一种指导，用于挑选成对的路易斯酸 - 路易斯碱，而不能作为硬性规则。

[0078] 定性的 HSAB 理论已经扩大到对化学硬度进行定量定义。如果说在密立根 (Mullikan) 标度上定义的电负性是具有固定核电荷的原子或分子能量与电子数的关系图线的第一个衍生性质，则化学硬度是第二个衍生性质。因此，硬度与电负性是相关的，在此意义上，硬度是抗形变或变化的能力的量度。数值 0 表示最大软度（表 3）。

[0079] 表 3 化学硬度

[0080]

Na^+	21.1	H_2O	7.0
Ni^{2+}	8.5	F	7.0
Cu^{2+}	8.3	NH^3	6.9
Cu	3.25	OH	5.6
Ni	3.24	Cl	4.7

[0081] 用作分散剂的化合物具有长链烷基 $(CH_2)_n$ 或乙氧基 $(CH_2CH_2O)_n$ 基团。这些基团通过碳 - 碳或碳 - 氧单键连接起来。这些单键允许三维振动和旋转，使得它们具有高度的柔韧性。对需要用具有柔韧长链尾部基团的分散剂的一种解释是，通过振动和旋转的组合，这些基团比短链尾部基团占据更多空间，该空间是第二个铜纳米颗粒无法进入的。为了对此排除体积效应进行定量化，对丙烷 (C_3H_8)、己烷 (C_6H_{14}) 和癸烷 ($C_{12}H_{26}$) 展开计算。图 18 显示了这三种烷基链化合物的结构。每种情况都示出了线性结构，且在每种情况中，C-C-C 角接近 109° 28’，即四面体角。

[0082] 计算结果总结在表 4 中。

[0083] 表 4 对烷烃的计算结果

[0084]

烷烃	长度(Å)	“排除”体积(Å)	范德华体积(Å)	分子体积(Å)	分子表面(Å)
丙烷	4.1	36.1	56.2	77.4	103.5
己烷	6.7	157.5	81.9	106.3	146.0
癸烷	12.0	904.8	132.4	176.0	231.7

[0085] 长度（埃，Å）—在伸展构象中端部到端部的（重原子）距离。对于丙烷，这是 C_1 到 C_3 的距离；对于己烷，这是 C_1 到 C_6 的距离；对于癸烷，这是 C_1 到 C_{12} 的距离。

[0086] “排除”体积(Å)—按照 $(1/6)\pi d^3$ 计算的基于长度 (d) 的体积。对于给定对象，排

除体积定义为围绕并包含给定对象、但排除另一对象的体积。排除体积总是针对一对对象定义的。

[0087] 范德华体积(Å)—基于范德华半径的体积。未以共价键结合的两个原子彼此靠近的距离不能小于某一最小距离。该最靠近的距离取决于所涉原子的类型。此现象可以这样描述：按一定方式给每个原子类型赋予一个称作范德华半径的数值，对于给定的原子对，这些数值之和等于它们之间可能的最接近的距离。本文中的范德华半径是烷基或乙氧基链中氢原子的“接触点”。范德华体积是分子中每个重原子以其范德华半径分子表面表示的分子体积，所述范德华半径分子表面是在范德华表示形式下，包裹整个分子的球体（半径一般为1.4 Å）所形成的表面。

[0088] 分子体积(Å)—通过滚动1.4 Å的球形探针所封闭的体积。这是1摩尔化合物所占的体积，它在数值上等于分子量除以密度。分子体积是前面所述排除体积的体积，或者因分子的非零尺寸而无法占据的体积。

[0089] 分子表面(Å)—通过滚动1.4 Å的球形探针所封闭的面积。这等价于获得表面积。

[0090] 这些数据表明，由于距离的立方取决于距离，所以随着链长的增加，“排除”体积有大幅度增加。此“排除”体积表示柔韧的烷基（或乙氧基）链所“占据”的空间，该空间不能被第二个铜纳米颗粒占据。此“排除”体积越大，分散剂分开铜纳米颗粒的效果越好。此“排除”体积的第二个方面是，当其数值较大时，较低浓度的化合物即可有效地使纳米颗粒获得高覆盖率，因此这种化合物也是更有效的分散剂。

[0091] 能成功地用于配制油墨、然后通过光子固化法固化得到良好导体的聚合物有：Triton X-100、Triton X-15、Triton X-45、Triton QX-15、BYK111、MA、SMA、PT、HCS-P、HCS-N、PVP、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚硅氧烷。

[0092] 用聚合物作分散剂的基本原理是，它们常常比导电油墨中通常用作载剂的液体具有更高的粘度，并且由于它们有多个能与金属纳米颗粒结合的结合位点，它们的使用浓度可低于单体分散剂，同时仍能对金属纳米颗粒形成单层覆盖。更高的粘度是重要的，因为它有利于产生良好的分散效果，并有利于形成可用喷墨方法印刷的油墨。分散剂浓度更低之所以有利是因为在固化（烧结）过程中要除去的有机材料更少。

[0093] 将粉末转化为稳定分散体需要三种作用，它们是润湿表面、散开团聚体和稳定分散粒子以防絮凝。分散剂和表面活性剂往往在每个阶段都发挥重要作用，但在一个阶段提供最佳性能的分散剂在下一个阶段可能不是最佳的分散剂。因此，可能需要多种清洁剂和表面活性剂。

[0094] 润湿粉末并不是总能产生良好的分散效果，因为在该过程中可能仅仅是团聚体被润湿。在一些情况中，纳米颗粒可能通过包含可溶盐的盐桥发生团聚，所述可溶盐随纳米颗粒一起沉淀。分散剂可溶解这些盐桥，从而将团聚体散开。被吸收到罅隙中的分散剂还能降低裂缝在固体中扩张所需要的能量，从而可起研磨助剂的作用。

[0095] 一旦发生解聚集，就有必要维持分散体的稳定。引力与斥力之间的平衡将决定粒子重新簇集成团聚体还是保持分散。利用球磨机或类似设备通过机械方式散开团聚体，可帮助维持分散体。这种机械过程在分散剂存在下进行，以免该过程停止后再次发生团聚。

[0096] 在挑选分散剂时可采用两种策略，它们是位阻稳定化和静电稳定化。位阻稳定化通常利用非离子型分散剂或聚合物实现，静电稳定化利用离子型分散剂或聚合物实现。水

性分散体使用具有高亲水－亲脂平衡 (HLB) 的分散剂，而非极性有机液体中的分散体使用具有低 HLB 的分散剂。金属纳米颗粒可带电荷，此性质使得分散它们时可利用静电稳定化方法。分散剂的用量应足以获得单层覆盖。

[0097] 分散剂的作用是防止纳米颗粒聚集和团聚到一起。小金属纳米颗粒具有活性，若不分散，它们将彼此附连而形成团聚体。这些较大的团聚体不适合制造导电油墨。分散剂具有与金属纳米颗粒缔合的头部基团和阻止其他金属纳米颗粒接近它的尾部基团。位阻分散剂具有长链尾部基团，该尾部基团通过弯曲和旋转，扫出一个大的“排除体积”，其他金属纳米颗粒不能占据该体积。高排除体积是有利的。

[0098] 所选分散剂浓度要使分散剂头部基团对纳米颗粒形成单层覆盖。这样可确保纳米颗粒上不存在其他纳米颗粒可接触的位点，从而避免聚集或团聚。单层覆盖也用于制备最佳分散体和油墨。所设计的分散剂具有头部基团和尾部基团，所述头部基团与纳米颗粒化学相容，所述尾部基团与载剂（溶剂）化学相容。在分散体中，分散剂在纳米颗粒与载剂之间起分子桥的作用，几个分子层将纳米颗粒分得很开。

[0099] 金属纳米颗粒具有带电表面。在通过干法或湿法制备的金属纳米颗粒中，可能发生这样的带电过程。这种电荷可以是正电荷或负电荷。金属油墨已经用阴离子组分如卤离子或羧酸根离子，或者用阳离子组分如氢离子或第 I 族阳离子制备。

[0100] 在选择分散剂时，挑选用作锚定头部基团的官能团很重要。锚定基团对纳米颗粒的吸收必须强于体系中载剂对纳米颗粒的吸收。该吸收作用可源自电荷吸引、未共用电子对与空分子轨道之间的特异性供体－受体带 (specific donor-acceptor band)、氢键键合或可极化分子的静电场捕集。还需要考虑使用具有多个吸收锚定基团的聚合物，因为这样可增加锚定位点，并实现对铜纳米颗粒的多位点覆盖。

[0101] 还必须考虑分散剂尾部基团在载剂中的溶解性，因为分散剂在铜纳米颗粒与载剂之间起边界作用。若锚定头部基团优先与铜缔合，而尾部基团优先与载剂结合，则该分散剂最有效。当分散剂（表面活性剂）稳定分散体时，固体上的单层通常达到该体系所能达到的最大分散稳定性。若所用分散剂不足以形成单层，则在铜上留下开放位而导致团聚；若吸收一层以上，则第二分子层有可能沿着与第一层相反的方向上取向，从而降低铜纳米颗粒与载剂的相容性（图 20）。

[0102] 将给定质量 m_c 的铜分散在给定体积 V 的液体中所需的分散剂的量 m_d 可通过以下方程，由铜的表面积 (A_c)、表面活性剂的摩尔质量 M_d 和分散剂的摩尔面积覆盖率 A_d 计算：

[0103] $$M_d = \frac{M_d m_c A_c}{A_d}$$

[0104] 如图 21 所示，聚合物中有多个头部基团可能是有利的，因为它们可在铜纳米颗粒上形成多个锚定位点。这可增加纳米颗粒与分散剂之间的吸引力，并且由于分散剂占据铜纳米颗粒上的多个位点，可采用较低浓度的分散剂。

[0105] 当纳米颗粒在液体中沉降时，纳米颗粒受到重力、浮力和阻力的作用。重力和浮力由以下方程给出：

[0106] 重力：$F_G = \rho_s V g$；

[0107] 浮力：$F_b = \rho V g$；

[0108] 其中 ρ_s 和 ρ 分别是沉降体和流体的密度，V 是沉降粒子的体积，g 是重力加速度。

[0109] 阻力：阻力取决于纳米颗粒的形状、大小和相对速度，并取决于流体的密度和粘度。它由下式给出：

[0110] $F_D = 1/2C_D u^2 A$

[0111] 其中 u 是纳米颗粒的速度，A 是粒子在垂直于其运动轨迹方向的横截面积。C_D是阻力系数，它是无量纲数值，取决于粒子形状、流体速度和粒子大小。

[0112] 沉降速度由方程 1 给出：

[0113] $$V = \frac{1}{18\eta}(\rho_s - \rho)gD^2$$

[0114] 其中 η 是流体的运动粘度，ρ_s和 ρ 分别是沉降体和流体的密度，D 是纳米颗粒直径，g 是重力加速度。

[0115] 若考虑纳米颗粒的体积浓度 (Cs)，则沉降速度可描述为：

[0116] $$V = \frac{1}{18\eta}(\rho_s - \rho)gD^2(1-Cs)^n$$

[0117] 其中 n 在 2.3 至 4.6 之间变化，取决于纳米颗粒的雷诺数。

[0118] 由此方程可看出：

[0119] 1) 纳米颗粒的高加载浓度将改进分散；

[0120] 2) 提高载剂粘度将改进分散；

[0121] 3) 粒径更小的纳米颗粒将悬浮更长时间。

[0122] 能让纳米颗粒在载剂中悬浮 3 个月、甚至 6 个月的临界纳米颗粒尺寸是多少？利用方程 1 对此尺寸所作的估算见表 5。

[0123] 表 5

[0124]

尺寸	粒子密度	载剂密度	粘度	直径	速度	在 1 个月内的移动距离
nm	(g/cm^3)	(g/cm^3)	(CP)	nm	cm/s	cm
100	8.9	1	2	100	2.15056E-06	5.5742
50	8.9	1	2	50	5.37639E-07	1.3936
20	8.9	1	2	20	8.60222E-08	0.2230
10	8.9	1	2	10	2.15056E-08	0.0557
5	8.9	1	2	5	5.37639E-09	0.0139
1	8.9	1	2	1	2.15056E-10	0.0006

[0125] 在此计算中未考虑布朗运动。

[0126] 若考虑增加纳米颗粒的加载浓度，则沉降速度要乘以以下因数：

[0127] $(1-C_s)^3$

[0128] 对于 100nm 或 50nm 的纳米颗粒，例如，将纳米颗粒体积加载浓度 C_s从 10％增加到 60％时，沉降速度的下降情况示于表 6。

[0129] 表 6：粘度为 2g/cm·s 时运动速度和距离随纳米颗粒加载浓度的变化

[0130]

	100nm		50nm	
C_s	速度	1 个月内的移动距离	速度	1 个月内的移动距离
(%)	cm/s	cm	CP	cm
10	1.56735E-06	4.063	5.37639E-08	0.1394
20	1.1008E-06	2.853	8.60222E-09	0.0223
30	7.3745E-07	1.911	2.15056E-09	0.0056
40	4.644E-07	1.204	5.37639E-10	0.0014
50	2.6875E-07	0.697	2.15056E-11	0.0001
60	1.376E-07	0.357	0	0.0000

[0131] 这些结果显示，将纳米颗粒的加载浓度从 10％增加到 40％，导致纳米颗粒在 1 个月内的移动距离减小 2 个数量级。

[0132] 表 6 中的计算数据是粘度为 2g/cm•s 时得到的；表 7 显示了粘度增加到 20g/cm•s 时速度变化的数据。

[0133] 表 7：粘度为 20g/cm • s 时运动速度和距离随纳米颗粒加载浓度的变化

[0134]

尺寸	粒子密度	载剂密度	粘度	直径	速度	在 1 个月内的移动距离
nm	(g/cm^3)	(g/cm^3)	(CP)	nm	cm/s	cm
100	8.9	1	20	100	2.15056E-07	0.5574
50	8.9	1	20	50	5.37639E-08	0.1394
20	8.9	1	20	20	8.60222E-09	0.0223
10	8.9	1	20	10	2.15056E-09	0.0056
5	8.9	1	20	5	5.37639E-10	0.0014
1	8.9	1	20	1	2.15056E-11	0.0001

[0135] 总结：

[0136] 1) 为达到长期分散，增加纳米颗粒体积加载浓度是潜在的有用手段。

[0137] 2) 若使用高纳米颗粒加载浓度，有可能使 50nm 的纳米颗粒获得良好分散。

[0138] 3) 增加载剂粘度可减小速度。

[0139] 金属纳米颗粒用湿法和干法均可制造。湿法涉及将金属盐还原为金属元素，干法涉及烧蚀或蒸发气相中的金属元素，然后凝结为金属纳米颗粒（纳米粉末）。通过这两种方法制备的金属纳米颗粒可成功地配制成导电金属油墨。对于湿法制备的金属纳米颗粒，一个重要的考虑是在将其配制成导电油墨之前，通过洗涤从金属纳米颗粒中彻底除去在制造过程中带入的任何污染性盐。任何残留的非挥发性盐将导致得到的导体具有比期望值或可接受值更高的电阻率和更差的粘合力。

[0140] 金属纳米颗粒表面上的氧化层可将其钝化。氧化层的厚度可以是例如约 1nm 至约 20nm。一旦纳米颗粒被钝化，进一步氧化会发生得很慢。利用光烧结技术，可在室温空气中将更小的铜氧化物层光还原为金属铜，从而熔合起来形成铜导体。

[0141] 实施例 1 用于铜油墨的非离子型聚合物分散剂

[0142] “排除”体积表示柔性的烷基（或乙氧基）链所“占据”的空间，该空间不能被第二个铜纳米颗粒占据。“排除”体积越大，分散剂分开铜纳米颗粒的效果越好。此“排除”体积的第二个方面是，当其数值较大时，较低浓度的化合物即可有效提供纳米颗粒的高覆盖率，因此这种化合物也是更有效的分散剂。

[0143] 能成功地用于配制油墨、然后通过光子固化法固化得到良好导体的聚合物有：

Triton X-100、Triton X-15、Triton X-45、Triton QS-15、直链烷基醚(colar Cap MA259、colar Cap MA1610)、季铵化烷基咪唑啉(Cola Solv IES和Cola Solv TES)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇、聚乙二醇和聚硅氧烷。用铜纳米颗粒配制铜油墨时,可同时采用溶剂,如乙酸2-丁氧乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、二甘醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇丁基醚、乙酸2-乙氧乙酯、乙二醇二乙酸酯、环己酮、环己醇、乙酸2-乙氧乙酯、乙二醇二乙酸酯。分散剂的重量百分数可在0.5%至20%之间变化。铜纳米颗粒的加载浓度可为10%至最多60%。配制中无需粘合剂材料。

[0144] 分散良好的油墨可喷墨印刷或通过其他技术印刷在挠性基板如聚酰亚胺和PET上,所述其他技术如下拉、旋转-浇铸、辊到辊印刷、苯胺印刷、凹版印刷等。在低于150℃的温度下,在空气中对涂布了油墨的基板进行预固化过程。然后,利用光烧结在数微秒至不到1毫秒的时间内将铜纳米颗粒烧结形成铜膜,同时将铜纳米颗粒上的铜氧化物层光还原为金属铜,得到高纯金属铜导体。在不用任何粘合剂材料的情况下,铜膜与基板之间粘着得非常好,因为熔化铜时的热量在铜与具有较低熔点的塑料之间产生焊接效应。所得电阻率低至3.6-10μΩ·cm(大块状铜的电阻率是1.7μΩ·cm)。可用包括连续激光和脉冲激光在内的激光将铜油墨烧结成铜导体。也可利用从纳秒激光到飞秒激光的脉冲激光烧结铜油墨。

[0145] 实施例2用于铜油墨的离子型聚合物分散剂

[0146] 用含酸性基团的共聚物作为分散剂,利用相容载剂配制铜油墨。含离子基团的共聚物,如Disperbyk 180、Disperbyk 111、苯乙烯马来酸酐共聚物(SMA1440,片状)、PT、HCS-P、HCS-N等,具有离子特性,因而可获得静电分散。用铜纳米颗粒配制铜油墨时,可同时采用一种相容载剂或其组合,如乙酸2-丁氧乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、二甘醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇丁基醚、环己酮、环己醇、乙酸2-乙氧乙酯、乙二醇二乙酸酯、萜品醇、异丁醇等。铜油墨喷射印刷在柔性基板上。然后,在低于150℃的低温下,在空气中采用预固化方法除去尽可能多的载剂和分散体。最后对印刷好的铜油墨施以光烧结,将铜纳米颗粒熔合成导体。分散剂的重量百分数可在0.5%至20%之间变化。铜纳米颗粒的加载浓度可为10%至最多60%。

[0147] 分散良好的油墨可喷墨印刷或通过其他技术印刷在挠性基板如聚酰亚胺和PET上,所述其他技术如下拉、旋转-浇铸、辊到辊印刷、苯胺印刷、凹版印刷等。在低于150℃的温度下,在空气中对涂布了油墨的基板进行预固化过程。然后,利用光烧结将铜纳米颗粒烧结形成铜膜,同时将铜纳米颗粒上的铜氧化物层光还原为金属铜,得到高纯金属铜导体。在不用任何粘合剂材料的情况下,铜膜与基板之间粘着得非常好,因为熔化铜时的热量在铜与具有较低熔点的塑料之间产生焊接效应。所得电阻率低至3.6-10μΩ·cm(大块状铜的电阻率是1.7μΩ·cm)。还可用包括连续激光和脉冲激光在内的激光将铜油墨烧结成铜导体。也可利用从纳秒激光到飞秒激光的脉冲激光烧结铜油墨。

[0148] 实施例3用非离子型分散剂和离子型分散剂配制

[0149] 为获得更好的分散效果,同时使用非离子型和离子型分散剂来配制铜油墨。配制铜油墨时,可同时使用非离子型分散剂,如Triton X-100、Triton X-15、Triton X-45、Triton QS-15、直链烷基醚(colar Cap MA259、colar CapMA1610)、季铵化烷基咪唑啉(Cola Solv IES和Cola Solv TES)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP);含离子基团的共聚物,如

Disperbyk 180、Disperbyk 111 等；以及苯乙烯马来酸酐共聚物（SMA 1440，片状）、PT、HCS-P、HCS-N 等。在配制中使用经铜氧化物钝化的铜纳米颗粒。用铜纳米颗粒配制铜油墨时，可选用相容性载剂，如乙酸 2- 丁氧乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、二甘醇单乙基醚乙酸酯、乙酸 2- 乙氧乙酯、乙二醇二乙酸酯、乙二醇丁基醚、环己酮、环己醇等。具体而言，可使用乙酸 2- 丁氧乙酯与丙二醇单甲基醚乙酸酯的组合，乙酸 2- 乙氧乙酯与乙酸 2- 乙氧乙酯的组合，以及乙二醇二乙酸酯与丙二醇单甲基醚乙酸酯的组合，因为它们与离子型和非离子型分散剂都相容。分散剂的重量百分数可在 0.5％至 20％之间变化。铜纳米颗粒的加载浓度可为 10％至最多 60％。

[0150] 可喷墨的金属纳米颗粒油墨的配制存在一系列独特的挑战。这些油墨被设计成在印刷电子制造中应用并且优选具有较高的性能。这些性能可包括最终金属导体的电阻率低以及对选择的基板具有优良的粘着性，以及在射频领域中具有优良性能。此外，油墨与广泛领域的基板均相容。在一些情况下，金属油墨具有优良的持久分散性，粘度在喷墨能力的可接受范围内，并且与基板的接触角能产生理想的流动特征。为了提高性能，将具有合适的粒度分布的非聚集和非团聚的金属纳米颗粒配制成提供理想喷墨能力的液相。将金属油墨喷墨印刷到基板上之后，金属油墨经烧结形成最终的金属导体。由于希望最终的导体具有类似于大块状金属的性质，在烧结过程中可除去油墨中的非金属组分。这种去除可涉及蒸发，分解形成可挥发产物，或者从油墨迁移到基板表面。烧结过程中去除不完全可导致最终金属导体的电阻率高以及与基板表面的粘着性差。虽然不同的金属、基板、烧结方法和喷墨印刷机的具体细节各不相同，这里详述了一般过程。

[0151] 在有些情况下，配制在疏水有机载剂中的金属纳米颗粒油墨的金属纳米颗粒在高载量时团聚形成大的微米大小的簇。这些大的簇可导致印刷头在喷墨印刷期间无规律流动或阻塞。结果，印刷材料可能不均质，大的金属团聚体的无规律簇可随机铺展在印刷材料上。烧结这些印刷材料可导致形成不平滑不均质的金属导体。

[0152] 通过在金属油墨中加入一种或多种亲水化合物可降低这些大的金属簇的产生。可将金属油墨配制在包含一种或多种氧合有机化合物的载剂中。本文所述的“氧合有机化合物”一般是指中等链长的脂族醚醋酸酯、醚醇、二醇和三醇、溶纤剂、卡必醇、或芳族醚醇以及中等链长的脂族酮、以及中等链长的醛作为抗氧化剂，或者上述物质的任意组合。可调节载剂化合物的比例以改善或优化油墨性能，包括可印刷性和特征精确性。选择的具有中等链长脂族官能团的化合物的沸点约为 100-250℃，可包括 C_4-C_{12}的化合物。亲水化合物可包括中等链长的脂族醇。中等链长脂族醇的例子包括：异丁醇、2- 辛醇等。

[0153] 将亲水化合物加入油墨中可降低油墨中金属簇的数量和 / 或大小，得到改善的分散性和更均质的印刷材料。亲水化合物占油墨中有机液体的重量百分比可以约为 30-96 重量％。油墨中的有机液体可包括例如，载剂、亲水化合物以及其它改性剂或添加剂。当金属纳米颗粒的载量较高，例如当油墨包含约 40-60 重量％纳米颗粒时，分散性和均质性得到了出乎意料的改善。分散性的改善可通过视觉观察离心前以及油墨离心后 5、10、15、20、25 和 30 分钟后的沉降量进行证明。

[0154] 图 28A 显示了在烧结之前包含铜纳米颗粒（约 40 重量％）、2- 乙氧基乙基乙酸酯、2- 丁氧基乙基乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯和 DISPERBYK ® 111 的金属油墨（放大倍数 100X）。图 28B 显示了加入异丁醇的图 28A 的铜油墨（烧结前，放大倍数 100X）。图 28C 显

示了烧结之后图 28A 的铜油墨（放大倍数 100X）。图 28D 显示了加入异丁醇的图 28A 的铜油墨（烧结后，放大倍数 100X）。图 28E 显示了烧结之前图 28A 的铜油墨（放大倍数 100X）。图 28F 显示了加入 2- 辛醇的图 28A 的铜油墨（烧结前，放大倍数 100X）。在每种情况下，加入醇均可降低干燥的金属油墨中金属簇的数量和大小。

[0155] 在一些情况下，与不含亲水化合物的相同金属油墨相比，包含一种或多种亲水化合物的金属油墨喷墨性能更佳并且可产生更精确的特征结构件。通过油墨能够喷墨而不阻塞一个或多个喷墨头的时间长度来评估油墨流动性或油墨可喷墨性。油墨流动性也可通过视觉观察油墨能够以大致直线进行喷墨印刷保持多久来进行衡量。以一定角度喷墨是一个或多个喷墨头部分阻塞的指示。特征结构件的精确性可以用光学显微镜进行衡量。用光学显微镜观察印刷特征结构件能够评估线的笔直性，以及鉴别是否存在虚假的卫星峰，确定印刷线是否完全相连而没有任何不连续。

[0156] 在图 29A 和 29B 的喷墨图案中可见改善的喷墨能力。与不含亲水化合物的金属油墨相比，用包含铜纳米颗粒（约 40 重量％）、2- 乙氧基乙基乙酸酯、2- 丁氧基乙基乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、DISPERBYK ® 111 和 2- 辛醇的金属油墨形成的图 29A 和 29B 中的喷墨图案更加光滑并且不均匀线条边缘较少，从而实现更加精确特征结构件的印刷。

[0157] 金属纳米颗粒是反应性的，可包括各种厚度的表面氧化物层。在配制金属油墨分散体时，金属纳米颗粒与分散剂之间的分子间相互作用可由金属氧化物层支配。氧化物层可以是简单二元氧化物 (M_xO_y) 的形式，或者可以是包含金属氢氧化物 (MOH) 键的部分水合形式。含羟基的醇 (ROH)（其中 R 是烷基官能团）可以与金属氧化物 (M_xO_y) 或金属氢氧化物 (MOH) 表面形成强氢键。结果，因为与其它金属纳米颗粒的氧化物表面相比，金属氧化物表面层与醇优先氢键键合，导致金属簇断裂分开。

[0158] 图 30 显示了纳米颗粒 300，其包括金属 302 和金属氧化物层 304。醇 306 与金属氧化物层 304 氢键键合。加入高粘度醇（例如 2- 辛醇）的额外优点在于，高粘度有利于金属纳米颗粒在载剂中的分散。这种模式可涉及醇用作分散剂，类似胶束，其中羟基通过氢键与金属氧化物层发生强烈相互作用。如果油墨包含离子分散剂，金属油墨中加入醇还具有额外的益处。醇的介电常数比大多数其它有机液体要高，可提高油墨的介电常数，使得分散剂中的阳离子和阴离子比在介电常数较低的液体中的隔离情况更好。这些配制的铜油墨得到优良的分散性。分散良好的油墨可通过下拉、旋转 - 浇铸、辊到辊印刷、苯胺印刷、凹版印刷、喷墨印刷等印刷在挠性基板如聚酰亚胺和 PET 上。在低于 150℃的温度下，在空气中对涂布了油墨的基板进行预固化过程。得到电阻率低至 4 μ Ω-cm。还可用包括连续激光和脉冲激光在内的激光将铜油墨烧结成铜导体。也可利用从纳秒激光到飞秒激光的脉冲激光烧结铜油墨。

[0159] 实施例 4 有机残留物低的铜油墨

[0160] 为通过光烧结获得高纯铜膜，有机残留物越少，所得导电性越高。因此，挑选低沸点载剂和分散剂配制铜油墨。分散剂的重量百分数可在 0.5％至 20％之间变化。铜纳米颗粒的加载浓度可为 10％至最多 60％。低沸点醇或其他溶剂，如异丙醇、乙醇、甲苯、丁基苯和水等，可用作载剂。具有较低分子量的低沸点胺可用作配制油墨的分散剂，如己胺、辛胺等。当在低于 150℃的低温下对经涂布的油墨施以预固化过程时，这些低沸点载剂和胺容易蒸发。胺应具有低于 150℃的沸点，这样，它们在预固化过程中多数将蒸发。为确保印刷

的或涂布的金属纳米颗粒在光烧结之前是干的，所述预固化步骤是必要的。此步骤在低于150℃的温度下于空气中进行。此步骤之所以必要是因为待光烧结的金属纳米颗粒包含挥发性化合物，光子固化期间的快速加热将导致它们非常快地蒸发，这样的过程将使经涂布的金属纳米颗粒膜变得不连续，表面非常粗糙。

[0161] 分散良好的油墨可通过下拉、旋转－浇铸、辊到辊印刷、苯胺印刷、凹版印刷、喷墨印刷等印刷在挠性基板如聚酰亚胺和PET上。在低于150℃的温度下，在空气中对涂布了油墨的基板进行预固化过程。采用低沸点载剂和分散剂，经光烧结得到高纯铜膜，所得电阻率为3.5μΩ·cm。还可用包括连续激光和脉冲激光在内的激光将铜油墨烧结成铜导体。也可利用从纳秒激光到飞秒激光的脉冲激光烧结铜油墨。

[0162] 为避免堵塞印刷机喷嘴，铜纳米颗粒的直径应小于1000纳米。当纳米颗粒簇集到一起时，这个要求同样适用于成组聚集的纳米颗粒。团聚体的直径（称作二级粒径）也应小于1000纳米。

[0163] 铜纳米颗粒的尺寸也可能影响光烧结膜的性质。例如，在一些情况中，含大纳米颗粒的油墨在光烧结之后比含小纳米颗粒的光烧结油墨具有低得多的电阻率。电阻率的差异可部分归因于铜－铜熔合，部分归因于光烧结之后膜中的铜氧化物与固化之前膜中的铜氧化物的相对量。

[0164] 通过熔合金属纳米颗粒制备金属导体涉及两步。其中一步是将纳米颗粒熔合起来，得到充分连接的金属膜；另一步是每个金属纳米颗粒都实现熔合。若这两步均实现，则单个的金属纳米颗粒将转化为大块状金属。若这两步均未实现，所得金属将具有比大块状金属更高的电阻率，因为在纳米颗粒之间未熔合的地方将出现孔洞；若没有发生每个金属纳米颗粒的完全熔合，则金属导体的轮廓将不光滑，相反，它仍显现单个金属纳米颗粒的轮廓。这两步均受到用于制备金属导体的金属纳米颗粒的粒径和粒径分布的影响。

[0165] 有几个因素都依赖于产生金属导体所用金属纳米颗粒的粒径。随着金属纳米颗粒粒径减小，其活性增强，而其熔点下降。这两个因素都有利于将金属纳米颗粒烧结为熔合的金属导体。要将单个金属纳米颗粒转化为完全熔合的金属导体要求将每个金属纳米颗粒熔合起来，形成结晶铜原子的连续阵列。实现这个要求所必需的连接数量取决于金属纳米颗粒的粒径。虽然更小的金属纳米颗粒具有更低的熔点，也更具活性，但是为了产生连续的金属导体，应进行更多的连接。将金属纳米颗粒熔合为连续金属导体，须平衡具有更低熔点和更高活性的小金属纳米颗粒与在烧结（固化过程）中需要更少连接数量的较大金属纳米颗粒之间的优点。

[0166] 利用具有不同粒径的铜纳米颗粒，研究了这两个因素之间的平衡。这些纳米颗粒的粒径在30纳米至100纳米的范围内。将每种粒径的铜纳米颗粒配成油墨，然后在空气中涂布、预固化和光烧结。结果显示，在30nm、50nm、80nm和120nm粒径中，用粒径为80nm的铜纳米颗粒得到了最低电阻率。

[0167] 参见图12，制备了一组具有不同粒径的铜纳米颗粒。这些纳米颗粒的粒径分别为30nm、50nm、80nm和120nm，涂有保护剂。用每个样品制备油墨。为制备相互一致的制剂以便直接比较，预处理采用1-己胺(2mL)和异丙醇(4mL)的混合物，然后加入异丙醇(10mL)。两个不同批次的50nm铜纳米颗粒标记为A和B。进行涂布、预固化和光子固化之后，得到的电阻率示于图12。

[0168] 这些数据显示，电阻率的大小顺序是80nm ＜ 120nm ＜ 30nm ＜ 50nm，如图13所示。

[0169] 在进行任何处理之前，对这些铜粒子原封不动地拍摄XRD(X射线衍射图)，以确定电阻率顺序是否与氧化物含量存在相关性。80nm、120nm、30nm和50nm样品的XRD分别示于图14-17。

[0170] 从不同粒径的铜纳米颗粒的XRD看不出纳米颗粒上铜氧化物的量之间存在任何显著差异。在每种情况中，氧化物的量都较少。因此，铜纳米颗粒粒径不同的固化导体的电阻率差异不可能是由铜氧化物含量的差异引起的。在由金属纳米颗粒形成金属导体时，需要考虑两个问题。随着纳米颗粒变小，它们变得更具活性，并且它们烧结为铜导体也变得更有利。然而，为了形成连续导体，更小的纳米颗粒需要形成更多的连接，这是使用更小纳米颗粒的缺点。80nm铜纳米颗粒的优点在于，它可能是这两方面优点最大化的点。铜纳米颗粒的粒径与所形成导体的电阻率之间不存在线性相关。参见图26，铜纳米颗粒包含铜氧化物（主要是Cu_2O，作为钝化层），但其浓度应不超过30％。纳米颗粒的形状可以是球形、卵形或其他不规则形状。

[0171] 光烧结过程涉及单次高强度光脉冲。金属纳米颗粒吸收此光能，并将其转换为热能。此热能将金属纳米颗粒烧结为连续的金属导体，并导致金属导体粘结到基板上。通过改变光脉冲强度（通过改变加在灯上的电压）或脉冲宽度，可使这两种程序最大化。整个过程涉及在整张膜中熔合金属纳米颗粒，将所有粒子烧结为金属导体，且金属导体底层熔合到基板中，使导体内部以及金属导体与基板之间均实现良好的粘结。若基板具有足够低的熔点，则金属导体与基板之间可实现直接粘结。若基板不直接粘结金属导体，则可在基板与金属导体之间使用粘结促进剂。通过控制闪光灯的强度和脉冲宽度，有可能使金属纳米颗粒烧结成金属导体并粘结到基板上，而不会对基板造成可能改变其任何物理性质的任何损伤。图19显示了高能闪光灯电压和脉冲宽度对在挠性基板上通过光烧结铜纳米颗粒所形成的铜的电阻率和粘合力的影响。通过正确挑选电压与脉冲宽度的组合，可同时获得低电阻率和高粘合力。利用0.1-20J/cm^2范围内的优化能量，可烧结厚度为0.1-10微米的粒子涂层。电阻率与光烧结能量的关系曲线是抛物线形，最小电阻率出现在部分烧结和吹除(blow off)区域之间。在0.1-20J/cm^2的能量范围内，更加扁平的抛物线是适宜的，配制了可得到此光烧结图线的金属油墨。在光烧结过程中，挠性基板表面发生织构化，这促进了粘结。通过加热表面，可最大程度减小挠性基板的卷曲。图2A所示为含20nm铜纳米颗粒的膜在光烧结前后的X射线衍射图(XRD)。从图中可以看出，光烧结之后，膜中的CuO基本上消失了，而Cu_2O的含量没有明显改变。这从较低2θ角度处Cu_2O线变窄可以看出。不过，对于更大的粒子，Cu_2O的含量也可能减少。例如，图3A和3B分别显示了包含50nm铜纳米颗粒的喷射金属膜在光烧结之前和之后的XRD图。在光烧结之前，50nm粒子膜中以Cu_2O形式存在的铜氧化物的含量是28％。与之形成对照的是，光烧结之后，膜中以Cu_2O形式存在的铜氧化物的含量约为7％，相当于Cu/Cu_2O比例为13 ： 1。在包含100nm铜粒子的膜中，Cu_2O的相对含量在光烧结之后甚至更低，使电阻率进一步下降。此外，100nm膜在光烧结之前和之后也具有更低的CuO含量。

[0172] 光烧结期间通过还原工艺去除CuO，其中CuO转化为铜和Cu_2O。对于纳米颗粒更小的膜，例如纳米颗粒直径约为20nm的膜，Cu_2O的含量基本上保持与光烧结之前相同。在铜纳米颗粒之间熔合工艺的过程中，从粒子之间的熔合位点消除大部分的Cu_2O材料，并将其

向熔合区域周边外推。此外，铜粒子之间界面处的晶体结构对光烧结油墨的导电性也有影响。由于铜粒子边界处的位错受到有效阻断，观察到高导电性。对 CuO 和 Cu_2O 晶体结构的检验表明，CuO 主要是单斜结构，而 Cu_2O 是立方结构。相应地，与其中的边界包含不相似晶体结构的结构（如 CuO）相比，两个立方结构（如 Cu_2O）之间的边界可能具有更少的位错。因此，电阻率的降低可部分归因于 CuO 的消除，如 20nm 油墨制剂所展示的。用纯氧化亚铜（Cu_2O，纯度为 99％）和 IPA、己胺一起配制溶液。利用光学显微镜估测，Cu_2O 粉末的尺寸从几微米至约 20 微米。利用滴落沉积法（drop-deposition）在聚酰亚胺上涂布该溶液，形成连续膜，膜的厚度不均匀。利用闪光灯照射膜。用 XRD 检查经照射和未经照射的区域。未经照射的区域清楚地显示出 Cu_2O 的特征性 XRD 图样，如图 2B 所示。在图 2B 中，经照射的区域在 43.4° 和 50.5° 显示出强的金属铜峰。XRD 证实，在经照射的区域，铜氧化物转化为铜，此区域实际上是导电的。电阻率约为 $3.7x10^4\ \Omega \cdot cm$。

[0173] 基于氧化物的能带间隙、氧化物的生成焓和在光烧结过程中施加的辐射能，一些氧化物在光烧结时可能发生还原。例如，Cu_2O 和 CuO 的带隙分别为 1.9ev(188kJ/mol) 和 2.6ev(257kJ/mol)。Cu_2O 和 CuO 的相应的生成焓分别为 157kJ/mol 和 168kJ/mol。因此，约 100nm 至 400nm 波长范围内的 UV 辐射可将 Cu_2O 还原为金属铜。光烧结过程不会导致铜纳米颗粒之间的界面氧化。

[0174] 即使可喷墨印刷的铜溶液含有很少的铜氧化物或不含铜氧化物，在预固化期间，由于膜暴露于升高的温度，也可能导致膜中产生铜氧化物。例如，含 20nm 粒子、在空气中预固化的膜的电阻率可能比在合成气体（forming gas）中预固化的 20nm 膜的电阻率高一个数量级。当在空气中预固化时，Cu_2O 的产生导致电阻率较高。

[0175] 此外，纳米颗粒更小的膜在单位长度上具有更多的熔合点。相应地，由于熔合点的电阻不为零，纳米颗粒更小的光烧结膜将具有更高的电阻率。因此，用 100nm 粒子形成的光烧结膜的电阻率低于用 50nm 粒子形成的光烧结膜的电阻率，后者又低于用 20nm 粒子形成的光烧结膜的电阻率。即使在光烧结之后，还是能从膜上看出纳米颗粒引起的颗粒形状。图 27 显示了光烧结期间导致膜中颗粒性的熔合点的形成。要从金属纳米颗粒涂层产生导电金属膜，要求在单个纳米颗粒之间产生大量连接。而且，若导体接近纯金属状态，则不仅金属纳米颗粒之间要发生熔合，而且单个纳米颗粒本身也要整体发生熔合。这整个过程的结果是，从金属纳米颗粒粉末到接近大块状金属，膜的密度增加。这将导致收缩。由于光烧结过程非常迅速，金属纳米颗粒阵列不可能完全转化为大块状金属。结果，并非所有纳米颗粒在其整个周边或其整个体积内都具有熔合点。因此，光烧结导体仍保留一些初始金属纳米颗粒的形状轮廓，而不是具有光滑金属表面形貌。

[0176] 就光烧结过程而言，其他因素也影响喷墨铜膜的电阻率。例如，随着起初沉积的铜膜的厚度增加，需要更多的入射光能，以获得与更薄的薄膜相同的电阻率。若层太厚，光将难以完全穿透金属粒子膜。相应地，该层将不能光烧结完全。不完全的光烧结过程会使膜具有更高的电阻率和较差的基板粘结力。在烧结之前，沉积的纳米颗粒油墨的厚度通常在 0.5-10 微米的范围内。

[0177] 许多因素对光烧结过程所用最佳能量有影响。例如，可喷墨印刷的铜油墨可具有不同的配方，所述配方是液体组合物的化学组成和加入此液体混合物的铜纳米颗粒的百分数。根据所用配方和基板，最小电阻率可出现在不同的光烧结通量强度（或者说功率）上。

图 4 显示了 Kapton ®基板上几种油墨制剂的电阻率 - 电压（施加在光烧结灯上）的关系图。光通量强度出现这种变化部分是由油墨配方和纳米颗粒粒径引起的，它们影响粒子熔合过程，因而某些油墨比其他油墨需要更多的入射光通量强度才能诱发熔合。而且，根据所加能量的情况，可能发生铜粒子烧蚀和基板受损的现象。在考虑这些因素的基础上，可确定最佳的光烧结用光通量强度，它对应于图 4 所示抛物线的底部。随着油墨层厚度增加，烧蚀效应变弱。结果，为使特定油墨制剂获得最小电阻率，可通过光烧结灯提供更宽范围的通量强度（见图 5）。在一些情况中，若入射光通量强度太高或纳米颗粒膜太薄，光烧结膜中还可能产生不连续结构，导致膜电阻增大。

[0178] 根据油墨沉积面积，可进一步优化来自灯的光通量强度和能谱，用于光烧结。例如，与沉积在大面积基板上的油墨相比，在明晰的局部径迹上沉积的油墨需要更少的光强度。因此，烧结小特征结构结构件比烧结整个铜油墨膜需要更少的光强度。

[0179] 以 UV 辐射形式（低于约 380nm）发射的功率通常约为氙灯发射总功率的 6％。例如，图 6 显示了 NovaCentrix™闪光灯发射的光谱辐射强度与波长的关系。氙灯的替代设备包括受激准分子 UV 和真空 UV 灯或者包含衰变受激准分子配合物的激光器。受激准分子激光器通常采用惰性气体（氩气、氪气或氙气）与活性气体（氟气或氯气）的组合。在合适的电激发条件下，产生称作二聚体的拟分子，它只能存在于通电状态 (energized state)，可产生紫外范围内的激光。使用受激准分子具有几个优点。例如，在一些情况中，衰变受激准分子配合物适用于光子固化灯，其同时将铜氧化物熔合和光还原。在一些情况下，受激准分子灯发出各种 UV 波长的高强度窄带辐射。在许多情况中，形成气体混合物的受激准分子具有单一的主要窄发射带。此外，受激准分子是高效的能量转换子，将电子动能转变为 UV 辐射；而且，受激准分子通常不发生自吸收现象。在饱和效应开始限制自发发射之前，受激准分子系统可在极高的功率密度下加以激励。因此，可建立极亮的 UV 源和真空 UV 源，它们的光谱输出经优化后，光能可被吸收到金属粒子膜中。

[0180] 在一些情况中，油墨制剂中可加入添加剂，以调节油墨粘度、表面能、光热容量和能量吸收率等。粘度和表面张力更低的油墨在基板表面上铺展得更快、更容易，而更高的粘度和表面张力可更好地控制液体的铺展。改变油墨粘度和表面张力的添加剂的一个例子是乙二醇。可喷墨印刷铜油墨的粘度应小于 20 厘泊，优选在 8-20 厘泊之间。表面张力应小于 60 达因 / 平方厘米，优选在 20-60 达因 / 平方厘米之间。

[0181] 在一些情况下，沉积油墨的电阻率随添加剂的量而改变。例如，当用乙二醇作为添加剂时，油墨电阻率随乙二醇用量的增加而增大。较佳的是，任何油墨制剂中乙二醇的体积含量应小于 10％。

[0182] 在一些实际应用中，油墨中导电粒子团聚后的尺寸太大，不适合油墨喷嘴。为保持较小的粒径，可用机械手段将大的团聚体分解。例如，可用球磨法减小大粒子团聚体的尺寸。如图 7 所示，微流化法或球磨法可减小已经光烧结的不同油墨制剂的电阻率（见图中已经微流体化的 B1-100B4 油墨）。

[0183] 为制造柔性电子器件，将纳米颗粒油墨沉积在柔性基板如聚酰亚胺或聚乙烯上。适合喷墨沉积的聚酰亚胺基板的一个例子是杜邦公司的 Kapton ®材料。光烧结之后，Kapton ®和其他聚酰亚胺基板不与铜粘合。在一些情况中，聚酰亚胺表面在光烧结过程中发生织构化，但不会破坏基板。此外，聚酰亚胺通常在光烧结过程中增加油墨对基板的粘合

力。

[0184] 在一些实际应用中，柔性基板在光烧结之后发生卷曲。卷曲是铜和柔性基板的热性质在光烧结过程中不匹配的结果。通过增加柔性基板的厚度、改变铜层的厚度或在基板背侧上印刷和固化补偿层，可补偿或削弱卷曲效应。此外，光烧结之前在基板上形成铜径迹(copper track)，而不是在基板表面上沉积一块或多块连续的大面积膜，可削弱卷曲效应。通过在光烧结过程中温热基板，可进一步削弱卷曲效应。

[0185] 参见图 8A，该图显示了同时或接近同时喷墨和光烧结纳米颗粒铜膜的设备 800。该设备包括喷墨分配器 802，用于将铜油墨 801 分配到基板 804 表面上。设备 800 还包括光源 806，用于固化通过喷墨分配器 802 沉积的油墨膜 803。光源可以是激光源（脉冲的或连续的）、脉冲灯或聚焦光束。在一些实际应用中，分配器 802 经设置后在基板上方自动地沿预定路线通过。此外，分配器 802 可设置成在基板 804 上方按照多个预定位置和时间分配铜油墨。光源 806 可连接到喷墨分配器 802 上，或经设置后在基板 800 上方独立于分配器 802 移动。光源 806 可设置成在用分配器 802 沉积喷墨膜后立即对喷墨膜进行光烧结。或者，光源 806 可设置成在沉积膜之后，按照预定时间对膜进行光烧结，以便油墨在光烧结之前干燥。光源 806 和分配器 802 的运动可通过计算机系统 / 控制器装置 808 控制。用户可给计算机 808 编程，使控制器自动沿预定路线平移分配器 802 和光源 806。在一些实际应用中，将光源 806 和分配器 802 固定，而将基板放置在受计算机 / 控制器 808 控制的可移动平台上。

[0186] 光烧结方法的流程图示于图 8B。混合 (810) 金属油墨溶液，然后用分配器 802 印刷或分配 (812) 到基板 804 上。严格控制膜的沉积，从而形成明晰的图案。然后，干燥 (814) 膜，消除水或溶剂。

[0187] 在一些情况中，在分配膜之后而在光烧结步骤之前，可进行热固化步骤。可利用烘箱，或者将基板放在加热器如加热板的表面，对基板和沉积膜进行固化。例如，在一些实际应用中，在光烧结之前，在空气中于 100℃预固化膜 30 分钟。或者，可通过直接用激光照射膜表面来进行热固化。干燥和 / 或热固化步骤之后，在称作直接写入 (direct writing) 的过程中，让来自光源 806 的激光束或聚集光射到 (816) 膜表面上。所述光用于光烧结膜，使膜具有低电阻率。一般来说，在印刷 / 分配和干燥步骤之后，金属膜是绝缘的。然而，在光烧结过程之后，绝缘膜变成导电膜 809（见图 8A）。

[0188] 在一些实际应用中，分配器 802 用于沉积覆盖膜或粗轮廓的图案。利用印刷技术通常可获得在 10-50 微米或更大的数量级上的特征尺寸。若需要更细的特征，可用聚焦光束或激光对图案 / 覆盖膜进行精整或精简，在此情况中，所述特征由激光的光斑尺寸或光束的焦点限定。光一般可聚焦至 1 微米或更小。因此，得到亚微米特征是可能的。特征尺寸最终由导电膜中所用纳米颗粒的粒径限定。形成的金属粒子可具有 1-5nm 数量级的特征。

[0189] 图 9A 显示了在粗图案轮廓 805 中印刷纳米颗粒膜、然后通过光烧结精整图案 805 的一个例子。首先，利用标准印刷技术，在基板 804 上印刷纳米颗粒油墨溶液，从而形成图案 805 的金属线路。然后，干燥油墨。图 9A 所示线宽约为 50 微米。图 9A 同时显示了俯视图和侧视图。然后，用激光束或其他聚焦光源 806 对印刷线 805 进行至少部分的光烧结。光照时间可以在 500ms 或更小的数量级上。光烧结区域用交叉影线区域描出。通过采用镜子 807 和其他光学器件以及可移动的台子和光学器件，使光源 806 沿基板 804 扫描而形成具体

图像。

[0190] 图 9A 所示光烧结方法的流程图示于图 9B。混合 (910) 金属油墨溶液，然后用分配器 802 印刷或分配 (912) 到基板 804 上，不形成覆盖膜那样的图案，或者粗轮廓的图案。然后，干燥膜 (914)，以消除水或溶剂。干燥和 / 或热固化步骤之后，让来自光源 806 的激光束或聚集光射到 (916) 膜表面上。未受激光或聚焦光束照射的金属膜通常松散地结合在基板 804 上，可通过洗涤基板除去 (918)。在一些情况中，通过在膜表面粘贴胶带再取下胶带，可除去未经光烧结的膜。在该过程中未用的过量油墨或金属粉末可回收，用于制备更多的油墨。或者，只要未固化区域是绝缘的，膜的未固化部分可留在基板上。

[0191] 通过用激光 806 对沉积膜进行光烧结，可在空气中，利用较低能量在基板表面上形成明晰的铜径迹。此外，激光烧结减少了对基板上没有油墨膜的区域的损害。在一些情况中，光烧结是利用聚焦光束代替激光实现的。利用直接写入法可以改变后面所用每块基板上的图案。此外，若图案化步骤接近该过程的末尾，则基板制成之后，在进行激光烧结之前，可将其保留在放置印刷样品的床上，直到后面需要它们的时候。

[0192] 已经指出，光烧结过程可在空气环境中进行，无论使用的是激光、聚焦光束还是闪光灯。也可使用惰性气体环境。此外，也可使用活性气体环境。活性气体环境是包含一种或多种元素的气体，所述元素在光烧结处理步骤之前和 / 或之后产生化学反应。

[0193] 由于激光束的光斑尺寸小，在大面积上进行激光烧结是一个耗时的过程，这会导致产量低。与之形成对照的是，可用短脉冲灯对覆盖了纳米颗粒膜的大样品进行快速光烧结。用硬掩模将所需图案转移到样品上。利用类似于半导体工业中的光刻工艺所用的掩模，可获得特征尺寸小于 25 微米的精细图案。所述掩模包括透明基板 (例如石英或玻璃)，以及掩蔽薄膜，如铬或其他金属。掩模上包含掩蔽膜的区域挡住光，使其不能到达样品 ；而掩模上不含掩蔽膜的区域让光通过以烧结油墨膜。

[0194] 利用硬掩模的光烧结方法的一个例子示于图 10A-10D。首先，在基板 102 上沉积铜纳米颗粒油墨膜 1000。然后，将掩模 1004 放置在膜 1000 和基板 1002 上方。掩模 1004 可包含透明板 1005 和在该板上形成的金属图案 1006。然后，透过掩模 1004，使油墨膜 1000 暴露于光源，有选择地对其进行光烧结。光源 (未示出) 可以是脉冲灯，提供 2J/cm 的能量密度，脉冲宽度小于 500ms，优选小于 350ms。也可使用其他光源。光烧结可发生在环境温度和压力下的空气中，或者发生在惰性气体环境中，所述惰性气体环境包含诸如氢气合成气体或氮气这样的气体。经光照之后，导电膜层 1008 和非导电膜层 1010 保留在基板 1002 上 (见图 10C)。然后，除去非导电膜 1010(见图 10D)。

[0195] 一般地，用光从正面 (即沉积油墨的一面) 照射膜，对纳米颗粒油墨膜进行光烧结。在这种方式下，光直接射到油墨上而无须穿过基板。这种方法具有许多优点，特别是当基板对所用的光具有吸收作用时。也有这样的情况，对油墨进行光烧结时，宜让光穿过基板再照射沉积的纳米颗粒膜。例如，在铜纳米颗粒油墨膜位于 Kapton ®基板上的情况中，让光从基板背面照射油墨可促进纳米颗粒膜与基板之间的粘合，因为吸收光最多并达到最高温度的铜层靠近 Kapton ®基板表面。当膜的厚度太大，以至于光照无法到达纳米颗粒膜与基板之间的界面层时，这种方法尤其有利。如果界面层没有固化，则粘合性将会非常差。

[0196] 人们对在诸如聚酰亚胺和聚乙烯等挠性基板上施加导体越来越感兴趣，将其用于挠性显示器、智能封装和低成本电子标签。对于大于 100 μm 的特征结构件，产生导电图

案的主要方法是丝网印刷，而对于小于 100μm 的特征结构件，采用的是薄膜和蚀刻方法。喷墨印刷导体是一种前景很好的方法，可用于产生明晰的特征结构件。但是，要获得低于 50μm的精细图案，喷墨印刷很难做到，成本也高。可喷墨印刷的导电油墨要求低处理温度，以便在有机基板上进行沉积。为获得所需导电性，通常要进行后续热处理。对于铜，在处理铜时有必要使用惰性环境，以防铜氧化。后固化温度越高，可获得的导电性越佳。这意味着，只能使用热稳定的基板。就导电性、粘合力和均匀性而言，印刷金属粒子的性能也随基板显著变化。喷墨本来就是低粘度技术，因此，金属在金属纳米颗粒油墨中的体积含量要低。这极大地限制了在线印刷速度，因为要沉积必要的金属量，可能需要多次沉积。最后，纳米颗粒方法当前主要限于银，因为其他金属要求更高的温度和 / 或惰性气氛。对于大规模生产应用来说，这些材料的成本较高。因此，在许多需要进行高效、低成本的大规模生产的应用中，像铜这种廉价得多的金属前景看好。

[0197] 快速光学固化，包括具有合适波长的脉冲激光和短脉冲灯，已经用于固化金属油墨。激光直接写入技术可用于对金属膜图案化。但是，由于激光束的面积小，不可能通过直接使用硬掩模在大面积上产生明晰的图案。另一方面，激光直接写入方法很难实现高产量的生产。然而，短脉冲灯不仅能固化较大面积的金属膜，而且能通过使用硬掩模对金属膜图案化，如半导体工业中的光刻工艺所广泛使用的那样。但是，使用灯的常规光刻工艺只是通过用光照射光刻胶来产生所需的图案。

[0198] 在本发明中，利用高能短脉冲灯或激光，在低温下固化金属油墨的同时用硬掩模使金属油墨图案化。此方法利用类似于半导体工业中的光刻工艺所用的掩模，有可能提供小于 50μm 的非常精细的图案。最重要的是，可在空气中固化低成本铜油墨并使其图案化，产生导电图案，用于各种应用，如 RFID（射频识别）天线。

[0199] 诸如低成本铜油墨这样的金属油墨，可沉积在聚合物或纸质基板上。沉积金属油墨时，可采用喷涂、下拉、旋转浇铸和其他印刷方法。在空气中预固化后，即可对仍然绝缘的铜膜进行快速光学固化。可利用具有所需图案（如图 23 所示 RFID 天线图案）的掩模，获得所设计的图案。

[0200] 硬掩模限定的未固化区域通常对基板的粘合力很差，而且绝缘（＞ $2x10^7\Omega$），余下的固化区具有很好的粘合力和高导电性。未固化区上的金属容易用溶剂或水洗去，并且可收集起来，再用于制备新的金属油墨。因为未固化区是绝缘的，这些金属粒子对图案化的导电图案没有影响，因此，也可将其留在基板上。

[0201] 实施例 5 聚酰亚胺基板上的铜油墨的固化

[0202] 配制铜油墨，供低成本沉积技术如喷涂、下拉和旋转浇铸使用。铜油墨包含铜纳米颗粒、载剂和分散剂。所述载剂可以是异丙醇 (IPA)、甲苯、丁苯或水等。用胺（例如己胺）作铜纳米颗粒的分散剂。铜纳米颗粒的粒径为 2nm 至 200nm。铜的加载浓度可以是 10％ -50％。油墨中分散剂的加载浓度可以是 1％ -30％。利用下拉法将铜油墨沉积在聚酰亚胺基板上。铜膜在固化前的厚度为 1μm 至 10μm。在光学固化之前，铜膜在 100℃空气中预固化 30 分钟。预固化膜是绝缘的，电阻＞ $2x10^7\Omega$。

[0203] 利用类似于半导体工业中用来制备光刻工艺所用掩模的方法，在熔融氧化硅或石英上制备设计好的图案。可在基板上沉积超过 100nm 厚的金属膜，如铬膜，所述基板能透过波长在近红外至紫外范围内的光。透光基板的厚度可以薄至 0.2mm 或以上，具体取决于图

案的精度有多高。利用光刻工具和蚀刻方法可制得所设计的图案。

[0204] 如图 10A-D 所示，利用一个光学系统固化铜油墨，所述光学系统采用高功率氙灯，传递的能量密度最高达 2J/cm，脉冲宽度最高达 350 毫秒。光学固化可在室温空气中进行。若需要，固化过程也可在低温惰性环境中进行。光学固化之后，铜膜的电阻率可在约 $10^{5}\Omega \cdot cm$ 至 $3x10^{6}\Omega \cdot cm$ 的范围内。膜中非挥发性组分占总量的比例小于 10％。重复沉积和光照步骤，可产生多层导电膜。固化膜中铜氧化物的浓度不超过 30％。由铜油墨可产生如图 23 所示的 RFID 天线导电图。

[0205] 实施例 6 用标准光掩模对聚酰亚胺基板上的铜油墨进行固化

[0206] 图 24(a) 显示了半导体工业中使用的在石英板上制备的标准光掩模。暗区是允许高能光通过的开口，余下区域涂有金属膜，该膜能反射和吸收所接收到的高能光。通过光掩模开口接收到的高能光有选择地烧结基板上的铜油墨，而其他铜油墨区域不被高能光照射到。经光照的铜油墨区域发生熔合并粘合到聚酰亚胺基板上，而未经光照的区域对基板的粘合力非常弱。图 24(b) 显示，通过用水或其他溶剂洗涤，或者简单地用胶带除去未经光照的铜油墨区域后，得到与光掩模对应的准确图案化的铜膜，其清晰度与通过所用光掩模限定的铜径迹的清晰度相同。这表明，铜图案的清晰度取决于光掩模的清晰度。

[0207] 铜径迹的微米或亚微米清晰度可通过使用高清晰度光掩模获得。

[0208] 实施例 7 用标准光掩模对聚酰亚胺基板上的铜油墨进行固化

[0209] 图 25(a) 显示了用 Kapton 膜制备的遮光掩模。白色区域是 Kapton 基板上允许高能光通过的开口。Kapton 膜可吸收一些 UV 线、可见光和红外光，所以通过的光不具有足以烧结纳米粒子的能量，而通过开口的高能光具有足够的能量烧结纳米粒子。图 25(b) 显示，通过用水或溶剂洗涤，或者用胶带除去未烧结区域后，得到与 Kapton 遮光掩模对应的图案化铜膜。

[0210] 纳米粒子油墨制剂可包含一种或多种将纳米粒子保存在其中的载剂（例如溶剂）。它们包括例如异丙醇 (IPA)、甲苯、丁苯和水等。油墨制剂还可包含分散剂，用以提高纳米粒子在载剂中的分散性。分散剂的一个例子是胺（例如己胺）。纳米粒子的粒径可在 2nm 至 1000nm 的范围内。溶剂中纳米粒子的浓度可以是 10％ -50％。分散剂的加载浓度可以是 1％ -30％。

[0211] 如前所述，铜氧化物的存在会导致纳米粒子膜的电阻率增加。有许多方法可用来除去或减少铜氧化物。这些技术一般要求在配制油墨溶液之前就必须从纳米粒子中除去氧化物。例如，向铜纳米粒子中加入抗坏血酸或乙二胺溶液，可以除去铜氧化物。抗坏血酸或乙二胺将铜氧化物还原为铜。除去氧化物之后，即可将纳米粒子加入油墨溶剂中。纳米粒子可在惰性环境中加入，如合成气体、氮气或氩气，以免在纳米粒子上再次形成氧化物。在一些情况中，可将纳米粒子包封起来，防止在热固化或光烧结过程中形成氧化物。这样的包封材料有 NanoSal™，它是萨尔沃娜技术公司 (Salvona Technologies) 的专利材料，由固体纳米球组成。在一些情况中，油墨制剂可包含能从纳米粒子中原位除去氧化物的材料。这样的化合物有乙醛酸。

[0212] 在一些实际应用中，可利用包含在油墨制剂中的溶液来除去氧化物。例如，一些油墨制剂可包含乙醛酸，用来除去铜氧化物。首先将铜纳米粒子加入乙醛酸，除去纳米粒子上存在的至少一部分铜氧化物。然后，将该纳米粒子 - 酸溶液加入含水和 / 或 IPA 的溶液，得

到油墨制剂。余下的铜氧化物可通过对油墨制剂进行超声波处理进一步除去。然后，将该溶液滴落沉积或印刷在基板上并干燥。

[0213] 下表 8 列出了两种经乙醛酸处理的纳米粒子膜的 XRD 数据，显示了铜氧化物含量的下降，其中一种纳米粒子膜在空气中干燥，另一种粒子膜在 60℃烘箱中干燥 1 小时。该表 8 还列出了未用乙醛酸处理的纳米粒子膜的数据。油墨制剂包含 20-40nm 的铜纳米粒子。乙醛酸溶液包含 1 克铜、4 毫升水和 0.1 克乙醛酸。从表 8 中可看出，对于经乙醛酸处理且在 60℃烘箱中干燥 1 小时的膜，XRD 峰的高度和面积所显示的 Cu_2O 与铜的相对比例较低。

[0214] 表 8

[0215]

铜纳米粒子 (NPs)	溶液		Cu_2O: Cu (高度)	Cu_2O: Cu (面积)
20-40nm 纳米粒子油墨制剂			1:5.2 (16% Cu_2O)	1:2 (34% Cu_2O)
经乙醛酸(GA)处理的 20-40nm 纳米粒子油墨制剂	1g Cu NPs +4ml 水+0.1g GA	空气干燥	1:11 (8% Cu_2O)	1:5 (17% Cu_2O)
		60℃烘箱空气干燥 1 小时	1:29 (3% Cu_2O)	1:12 (8% Cu_2O)

[0216] 利用脉冲激光束的微制造技术吸引了相当多的注意力，因为它能制造分辨率接近 100nm 的二维或三维 (2-D 或 3-D) 微结构 (S. Maruo, O. Nakamura 和 S. Kawata,“Three-dimensional microfabrication with two-photon absorped photopolymerization(双光子吸收光聚作用的三维微制造技术)”, Opt. Lett. 22, 132-134(1997) ;S. Maruo, H. B. Sun, T. Tannaka 和 S. Kawata,“Finer features for functional devices(功能装置的更精细特征结构件)”, Nature 412,697-698(2001))。然而，由于用光聚合物制备的 2-D 或 3-D 微结构是不导电的，它们在微电子器件和 MEM(微电子机械系统) 中的应用受到限制。为突破此限制，一些研究小组研究了用双光子方法 (two-photon process) 进行金属微结构的 3-D 直接写入 (T. Tannaka, A. Ishikawa 和 S. Kawata,“Two-photon-induced reduction of metal ions for fabricating three-dimension electrically conductive metallic microstructure(双光子诱导的金属离子的还原，用于制造三维导电金属微结构”, Appl. Phys. Lett. 88,081107(2006))。这些方法基于金属离子如银离子和金离子的光还原。其他研究小组用含金属离子的聚合物膜制备金属微结构 (T. Baldacchini, A. C. Pons 等,“Multiphoton laser direct writing of two dimensional silver structures(二维银结构的多光子激光直接写入)”, Opt. Express 13,1275-1280(2005))。这些方法不能制备高导电性导体，因为制造完成后残留有聚合物基质或残渣。铜是广泛应用的电子材料，而且它比银和金廉价得多。为获得更好的性能，半导体器件的密度越来越大，电路元件的尺寸越来越小，伴随而来的是，后道工序 (back-end-of-line, BEOL) 的阻容 (RC) 延迟时间增加并决定电路性能。铜互连经改进后用于硅集成电路，因为其电阻低于常规铝互连。铜还具有其他金属如银所不具有的高电子迁移阻抗，使其成为半导体工业中用于互连的最佳选择。

[0217] 电镀铜、化学蚀刻铜以及物理和化学气相沉积铜是电子工业中使用最广泛的铜。产生设计好的铜径迹一般要求用光刻法。要快速制造和修复导电径迹和电路，激光诱导沉

积铜是已知最有前景的技术。激光直接写入技术的优点如下，使其成为能以低成本和高产量制造导电铜微结构的技术：

[0218] 1) 直接写入高导电性微结构不需要任何光刻处理。余下未经处理的材料容易剥除。

[0219] 2) 不需要电镀铜所广泛使用的晶种层。

[0220] 3) 此附加的微刻 (micro-lithography) 技术不贵（不需要光刻），且产量高。在空气中，利用高速定位系统和扫描激光束，可在预定位置直接制造微结构和亚微结构。

[0221] 4) 用逐层法可形成导电性 3-D 微结构，无需任何光刻处理。

[0222] 用掩模进行激光写入或光烧结时，可根据所需器件的要求选择各种油墨前体化学试剂 (D. S. Ginley 等，电化学和固态学报 (Electrochemical and Solid-State Letters)，4(8)，C58(2001))。对于塑料基板，可利用具有微秒级脉冲持续时间的短时高强度光脉冲的光烧结系统来烧结铜纳米油墨，得到优异的粘合力。在室温空气中，利用此微秒脉冲灯可在挠性基板上得到表面如镜面光滑、有机残留物含量非常低、粘合力优异且电阻率低（接近大块状铜）的铜膜。此方法利用单个脉冲即可在大面积上烧结铜纳米油墨，产生低分辨率铜径迹；它还适合在挠性基板上进行低成本、高效的辊到辊制造。不过，在较长的脉冲下，很难在硅基板上获得良好的粘合力和足以对铜纳米粒子进行光烧结的脉冲能量。其原因是因为诸如硅这样的无机基板具有高得多的导热性和熔点。在长脉冲光下，从高密度光子转移到基板和环境中的热量的百分比较之于使用更短的脉冲光要高得多。若使用超短激光系统，则能使铜纳米粒子完全烧结，并在硅上获得良好的粘合力。此外，超短脉冲激光还可更有效地将铜氧化物光还原为金属铜，而不会发生再次氧化，这是因为烧结过程持续时间超短。纳秒激光和飞秒激光将为烧结纳米粒子产生高得多的温度，而且发生再次氧化的机率更小并产生微米级特征铜径迹。

[0223] 与 TSV 芯片连接相关的技术包括 TSV 的形成、绝缘体 / 阻挡层 / 晶种的沉积、通孔的铜填充、表面铜的清除、晶片的减薄、检查、测试等。要实现 STV 芯片集成，解决工艺稳定性和铜沉积速度的技术是各种技术中最重要的。目前，电镀铜是填充通孔的首要选择。一般有三种通孔填充技术：沿通孔侧壁加内衬；在通孔内完全填充；完全填充并在通孔上方形成钉头件 (stud)(B. Kim 和 T. Ritzdorf，SEMI Technology Symposium(STS)Proceedings，韩国半导体 (Semicon Korea)，第 269 页 (2006))。根据在制造过程中何时产生通孔，可对各种穿透硅通孔 (TSV) 集成方案进行归类。在正常情况下，利用深度活性离子蚀刻方法蚀刻透过硅的通孔或孔洞。然后，利用通过 CVD 技术沉积的介电衬套 (dielectric sleeve) 在此孔洞中加内衬。然后，通过物理气相沉积法 (PVD) 沉积扩散阻挡层和铜晶种层，通过电镀铜填充该孔洞。利用电镀铜填充通孔有几个主要的缺陷：

[0224] 1) 利用电镀法，可能要花费很长时间填充具有高长宽比的通孔。

[0225] 2) 为进行铜电镀，必须开发沉积阻挡层 / 晶种层的 PVD 设备，以便在高长宽比通孔中形成均匀的涂层。

[0226] 3) 填充通孔的化学试剂和添加剂需要改进。化学添加剂的消耗也是惊人的。

[0227] 4) 需要通过光刻处理形成铜径迹。

[0228] 当前，半导体行业正在寻求填充 10-40 μm、深 50-100 μm、间距 20-50 μm 范围内的通孔开口的方法。还可能要求更细小的特征。目前，TSV 技术面临的主要挑战是如何使其

成本低、效率高、产量高，如何填充通孔而不留空隙，以及如何获得良好的电学结果。

[0229] 使用低粘度铜纳米油墨，可通过喷墨印刷或浸渍沉积 (dip-deposition) 填充通孔。在 100℃空气中预固化之后，利用掩模，通过脉冲激光束或高能闪光灯烧结纳米粒子。利用扫描系统和多层沉积，可制造激光烧结或光烧结的铜 3-D 微结构，在室温空气中填充通孔。在通孔中沉积无需晶种层。此方法直接、快速，而且节省昂贵的材料，因为它只在基板上所需位置沉积材料，而常规方法，即光刻，要在整个基板上施加金属涂层，然后通过化学蚀刻除去不需要的层，产生高毒废物。因此，此激光诱导的导电微结构法为电子工业提供了低成本、高产量的技术。

[0230] 图 22 显示了将铜纳米油墨填充到通孔，然后通过高速定位和扫描聚焦激光烧结铜纳米粒子，以高产量和低成本制造 2-D 和 3-D 导电微结构的过程。在步骤 (a) 中，可利用喷墨或浸渍沉积法将铜纳米油墨填充到通孔中。在步骤 (b) 中，干燥除去油墨中的溶剂。在步骤 (c) 中，通过采用掩模，综合使用高速定位系统和扫描激光束或高能闪光灯，在非常短的时间内烧结铜油墨，并使其粘合到基板上。未烧结铜油墨由于粘合性不佳而很容易剥除。

[0231] 在单块芯片就有数以百万计的铜微径迹用于互连，若用激光直接写入法制造将非常耗时。“大马士革 (damasscene) 电镀铜”目前在此领域占主导地位。芯片之间 TSV 的数量非常有限。因此，一旦联用市售高速和高精度定位系统，激光烧结用于 3-D 封装的纳米粒子将可能成为满足高产量、低成本制造要求的技术。在一些实际应用中，除在平面基板上形成导电图案外，纳米粒子油墨制剂还可用于形成器件。例如，纳米粒子油墨制剂可用于提供金属涂布纤维。金属涂布纤维，如镍和铜涂布的纤维，通常在碳复合物或金属复合物领域用来提供高强度导电材料。然而，为了通过电沉积形成金属涂布纤维，一般要求纤维具有导电性。虽然碳纤维可能有一定的导电性，但其他纤维，如尼龙、Kapton ®、Kevlar ®和其他聚合物基材料是不导电的。因此，在这些纤维上难以进行电沉积。

[0232] 为了既能在导电性纤维、又能在非导电性纤维上涂布金属，可将纤维浸没在包含镍、铬、铜和 / 或其他金属纳米粒子的纳米粒子油墨制剂中。当干燥油墨除去溶剂之后，可用光源照射纤维，进行光烧结。光功率随油墨制剂的不同而变化。如前文所解释的，金属纳米粒子在光烧结步骤发生熔合，产生粘合在纤维上的高导电性金属涂层。在一些情况中，该过程可以间歇方式完成，见图 11 所示例子。

[0233] 图 11 显示了用金属油墨和光烧结法涂布纤维的辊到辊方法。从线轴 1102 分配纤维 1100，将其收入油墨浴 1104。也可用其他方法，如喷涂法，将油墨涂布到纤维上。此外，也可采用不涂满整个纤维周围的方法。然后，让经涂布的纤维 1106 通过干燥机 1108，除去油墨中的水和 / 或溶剂。然后，让涂过油墨的干燥纤维 1110 通过光烧结装置 1112。装置 1112 可包含一系列闪光灯，它们经短时激发，照射涂过油墨的纤维。可适当设定灯的激发时间，使光对纤维任何部分的照射不超过一次。此外，可适当设定装置 1112，使它不会照射和固化纤维 1110 的整个周边。然后，通过纤维收集线轴 1116 卷起光烧结的纤维 1114。或者，可将纤维 1114 切成段并堆积起来。此方法适用于单根纤维或纤维束。

[0234] 类似的方法也适用于短纤维或短切纤维。纤维可与金属粒子油墨混合，然后将纤维从溶液中取出并干燥。在干燥之前或之后，可将它们放到移动表面上。该表面可移动通过光烧结装置，然后收集和包装，或者送到后续处理步骤。移动表面也可以是透明的，供光通过。

[0235] 上面描述了本发明的几个实施方式。但应理解，在不背离本发明的精神和范围的前提下，可作出各种改进。其他实施方式也落在以下权利要求的范围内。

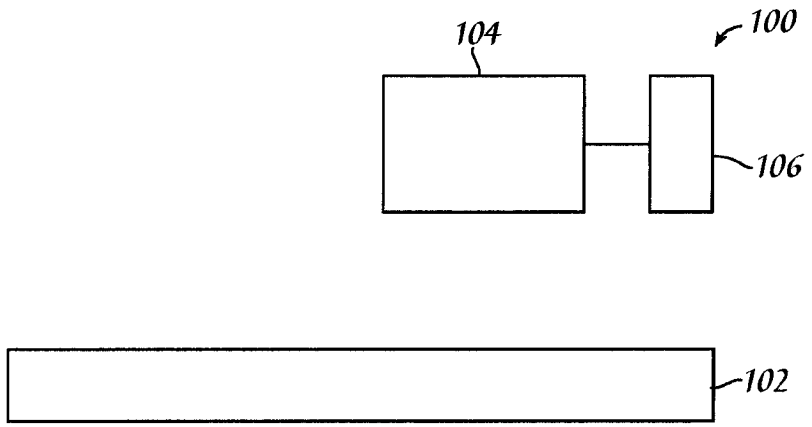

104
100
106
102

图 1

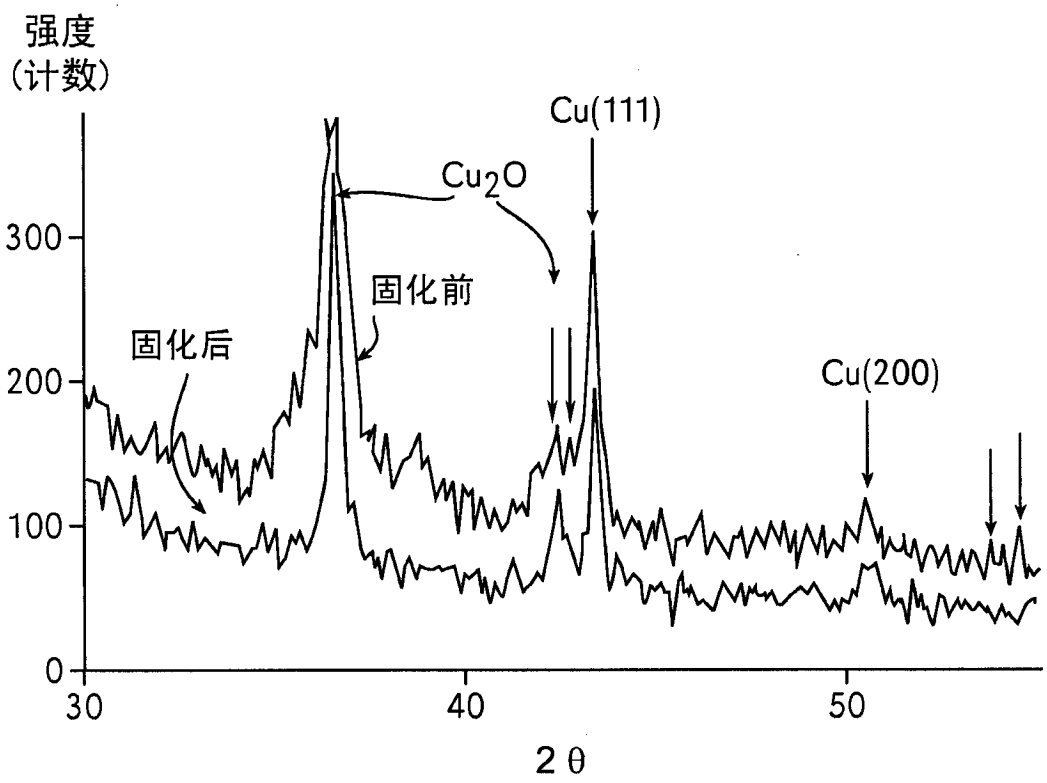

强度
(计数)
Cu(111)
Cu2O
300
固化前
固化后
200
Cu(200)
100
0
30
40
50
2θ

图 2A

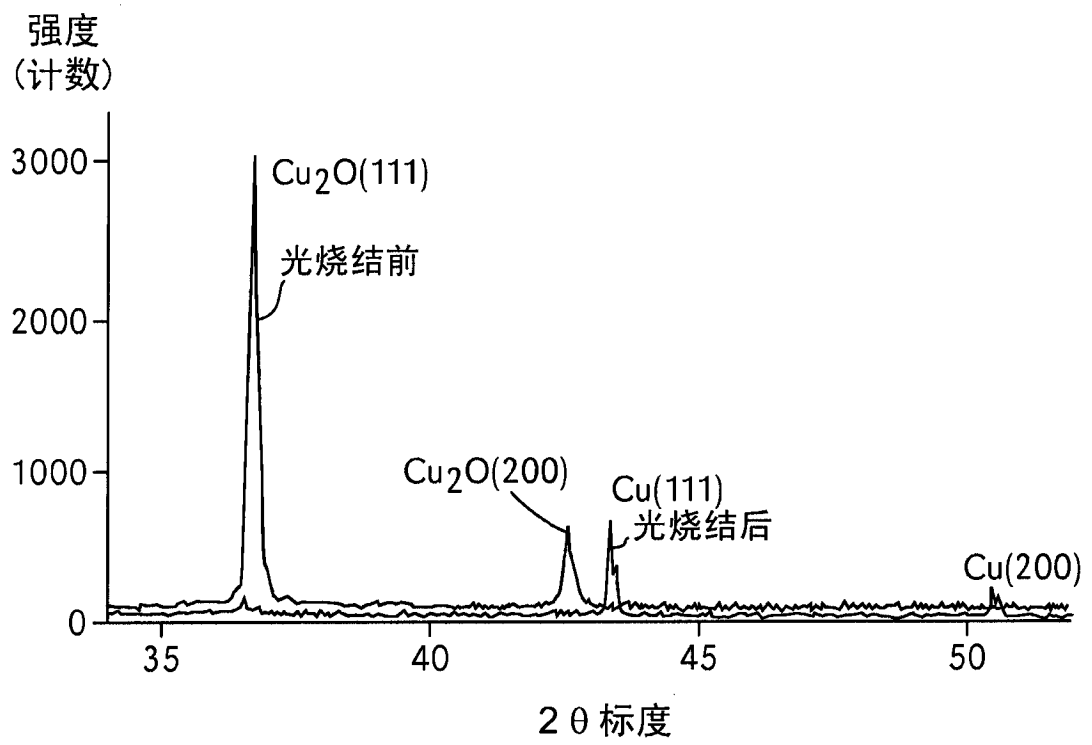

强度
(计数)
3000
2000
1000
0
Cu2O(111)
光烧结前
Cu2O(200)
Cu(111)
光烧结后
Cu(200)
35
40
45
50
2θ标度

图 2B

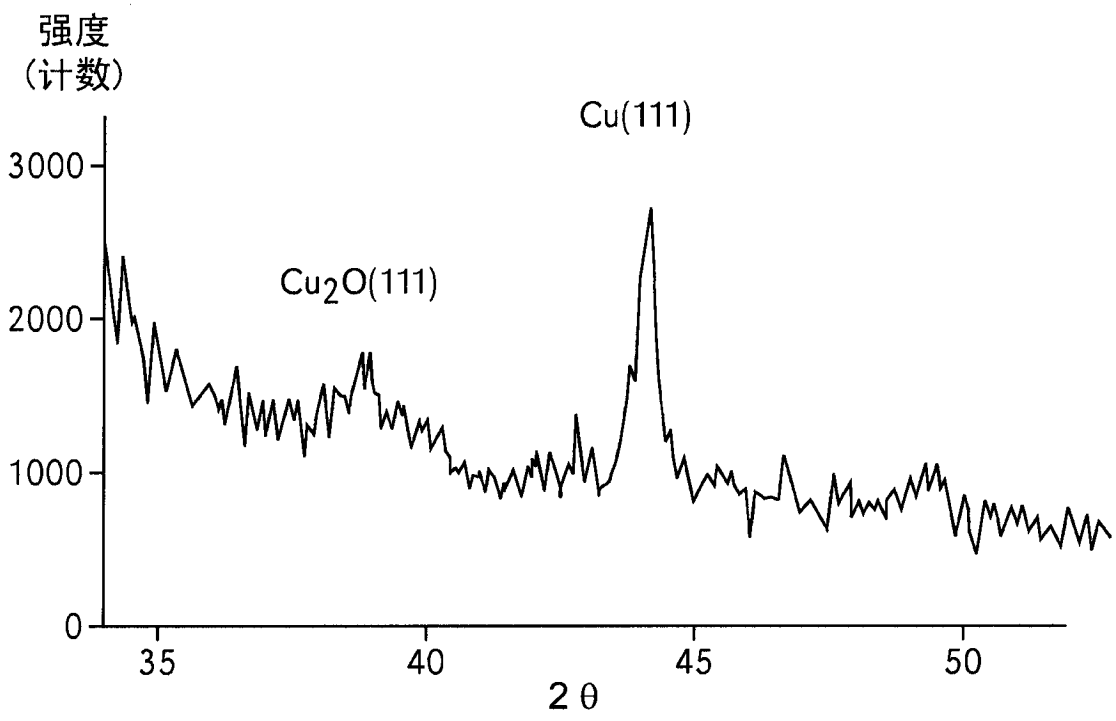

强度
(计数)
3000
2000
1000
0
Cu(111)
Cu2O(111)
35
40
45
50
2θ

图 3A

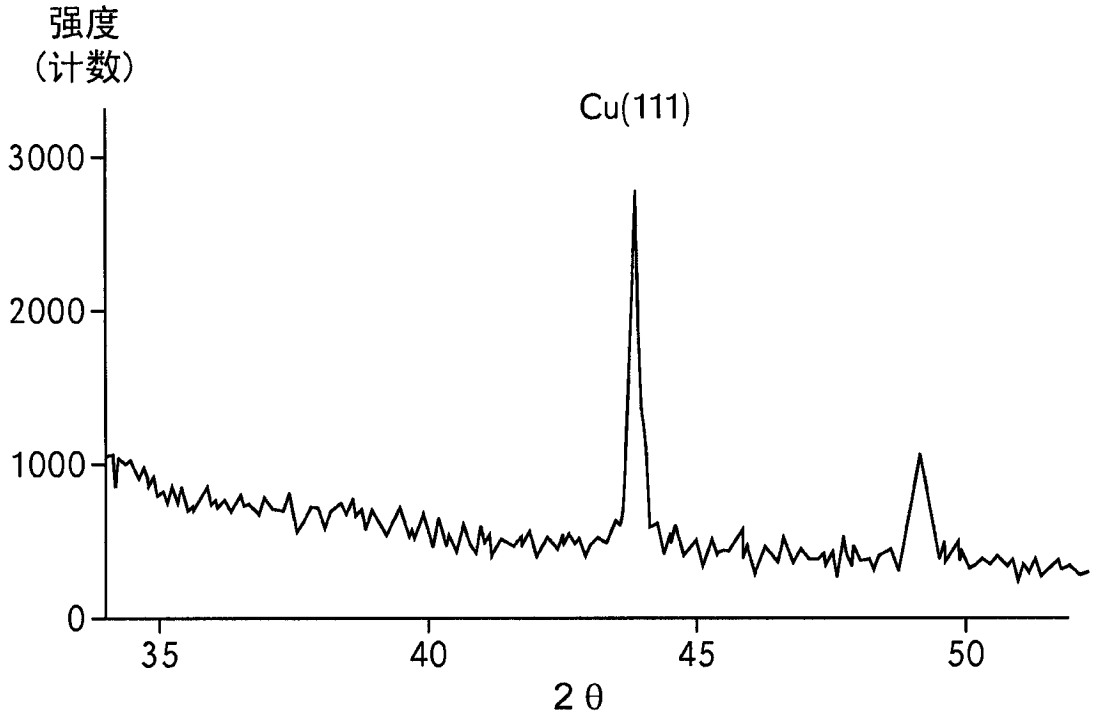

强度
(计数)
Cu(111)
3000
2000
1000
0
35
40
45
50
2θ

图 3B

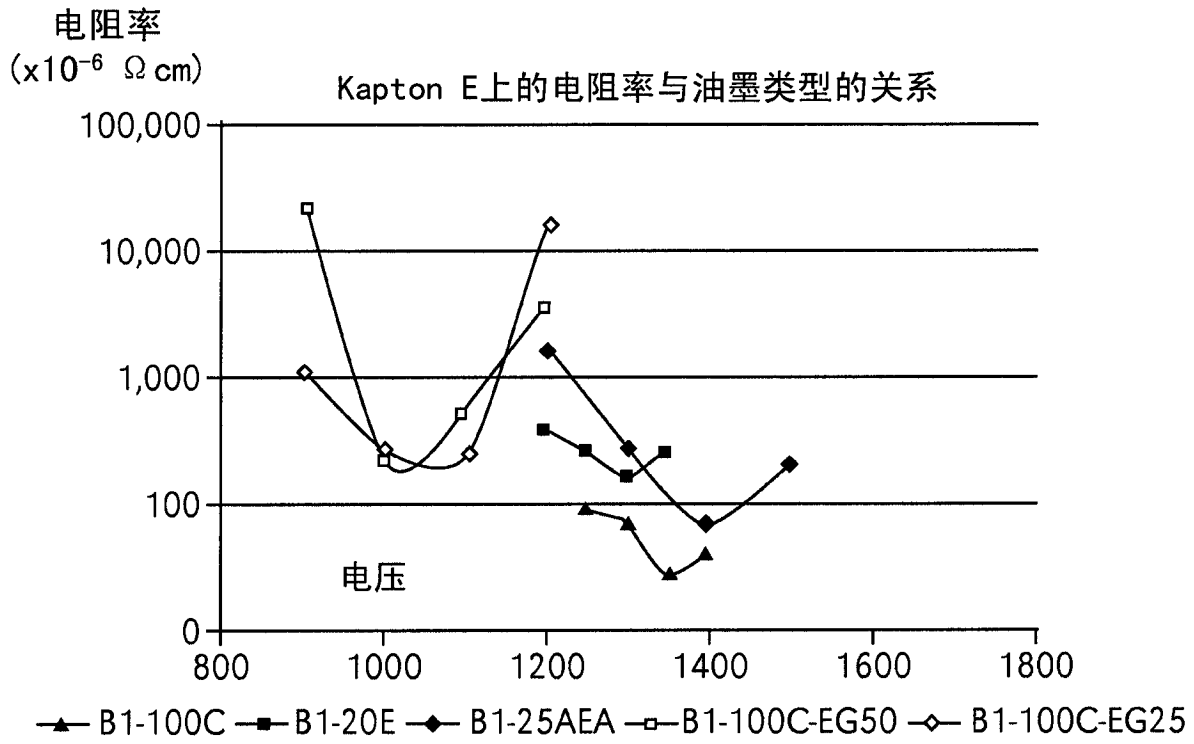

电阻率
(x10⁻⁶ Ω cm)
Kapton E上的电阻率与油墨类型的关系
100,000
10,000
1,000
100
0
电压
800
1000
1200
1400
1600
1800
B1-100C
B1-20E
B1-25AEA
B1-100C-EG50
B1-100C-EG25

图 4

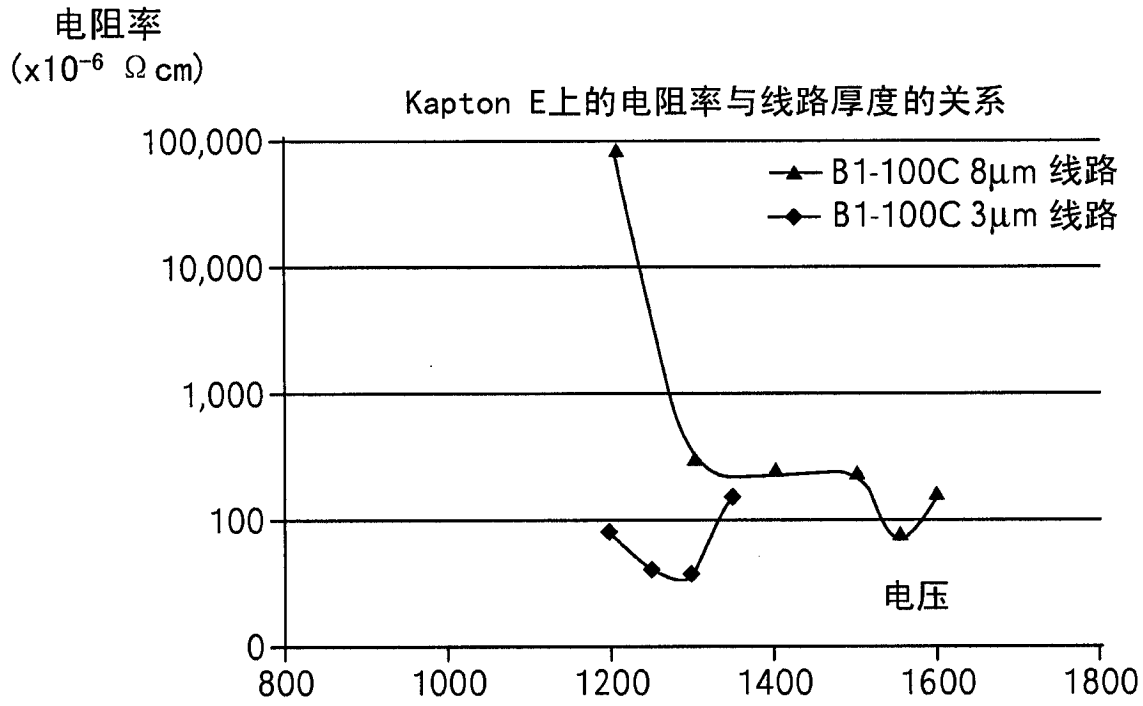

电阻率
(x10-6 Ω cm)
Kapton E上的电阻率与线路厚度的关系
B1-100C 8μm 线路
B1-100C 3μm 线路
电压
100,000
10,000
1,000
100
0
800
1000
1200
1400
1600
1800

图 5

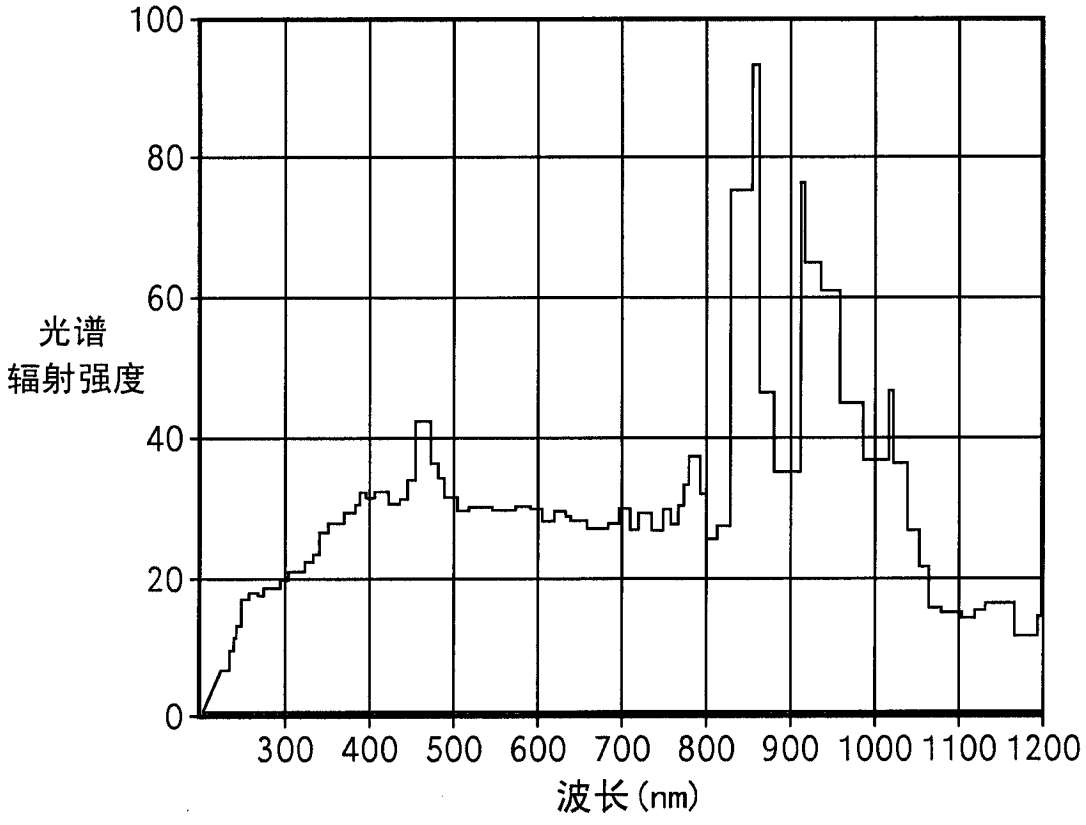

光谱
辐射强度
100
80
60
40
20
0
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
波长(nm)

图 6

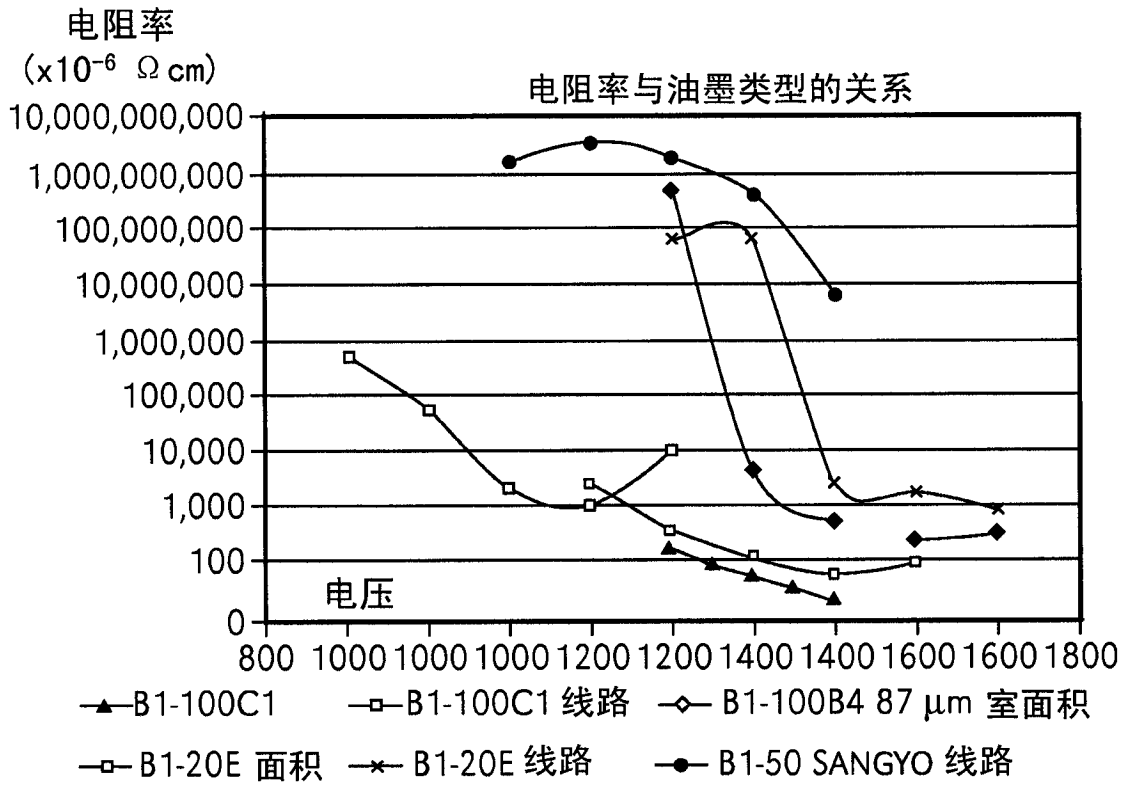

电阻率
(x10-6 Ω cm)
电阻率与油墨类型的关系
10,000,000,000
1,000,000,000
100,000,000
10,000,000
1,000,000
100,000
10,000
1,000
100
0
电压
800 1000 1000 1000 1200 1200 1400 1400 1600 1600 1800
B1-100C1
B1-100C1 线路
B1-100B4 87 µm 室面积
B1-20E 面积
B1-20E 线路
B1-50 SANGYO 线路

图 7

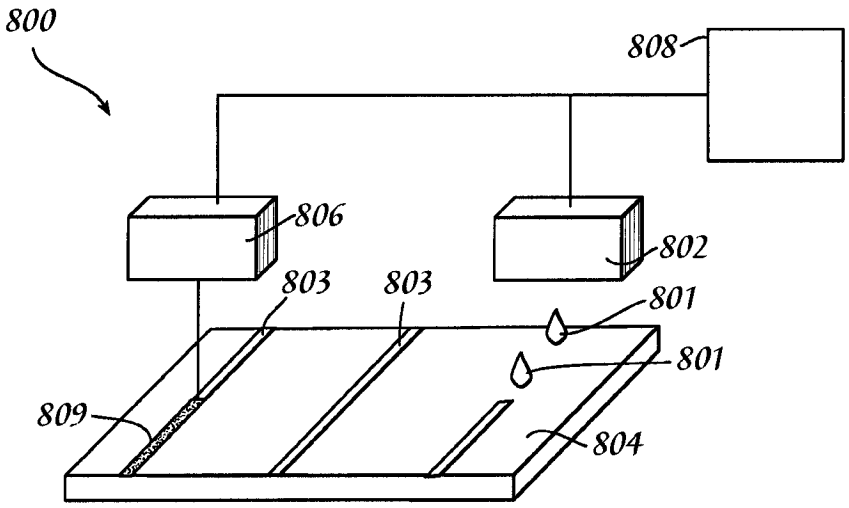

800
808
806
802
803
803
801
801
809
804

图 8A

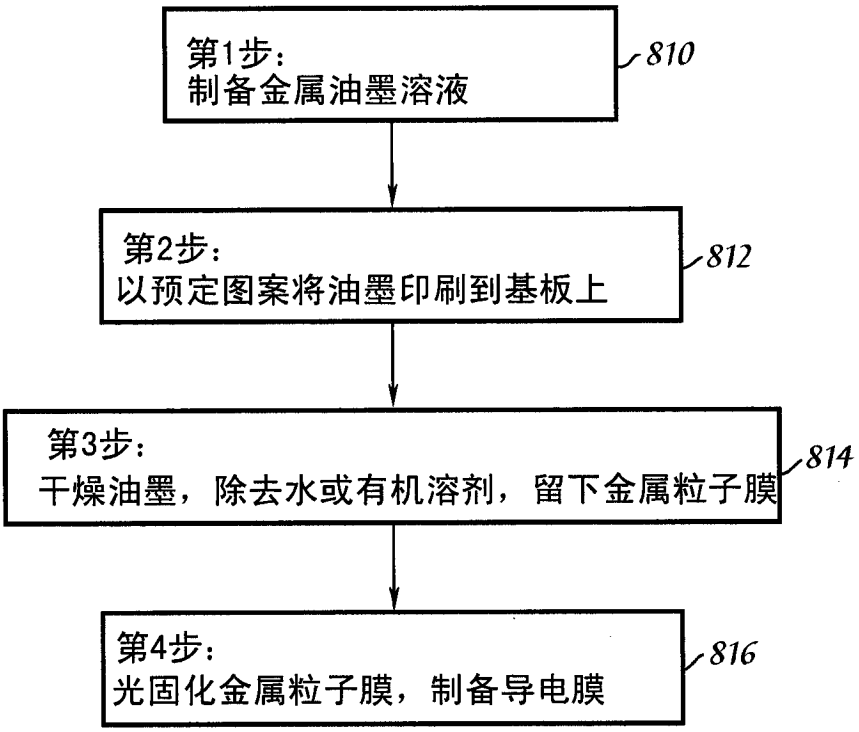

第1步：
制备金属油墨溶液
810
第2步：
以预定图案将油墨印刷到基板上
812
第3步：
干燥油墨，除去水或有机溶剂，留下金属粒子膜
814
第4步：
光固化金属粒子膜，制备导电膜
816

图 8B

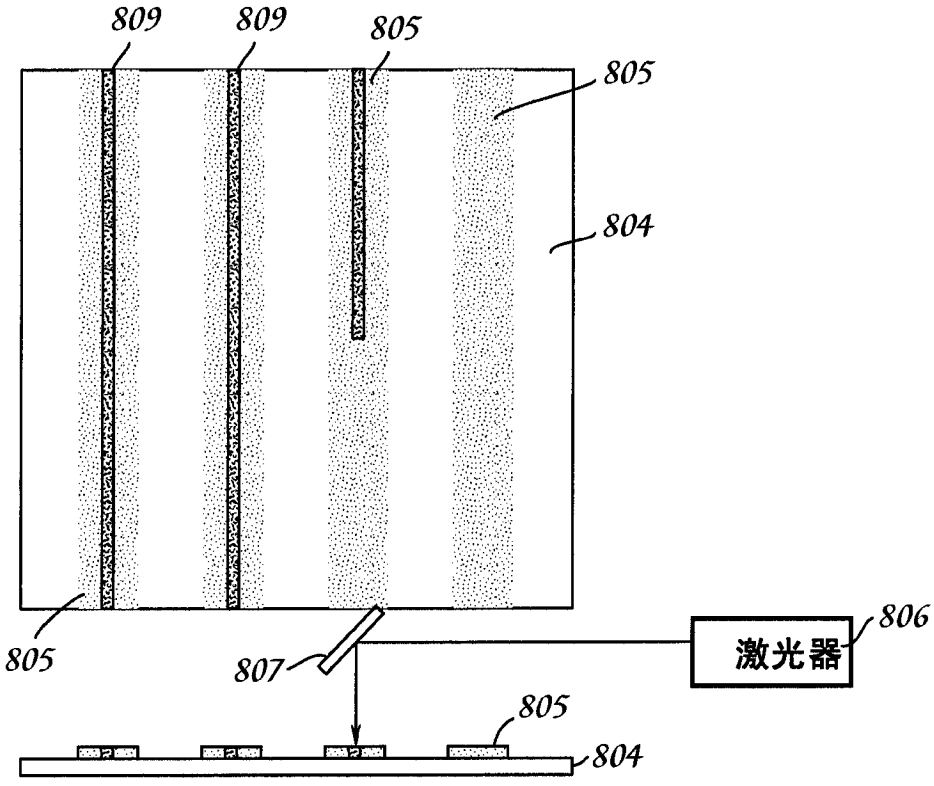

809
809
805
805
804
805
807
激光器
806
805
804

图 9A

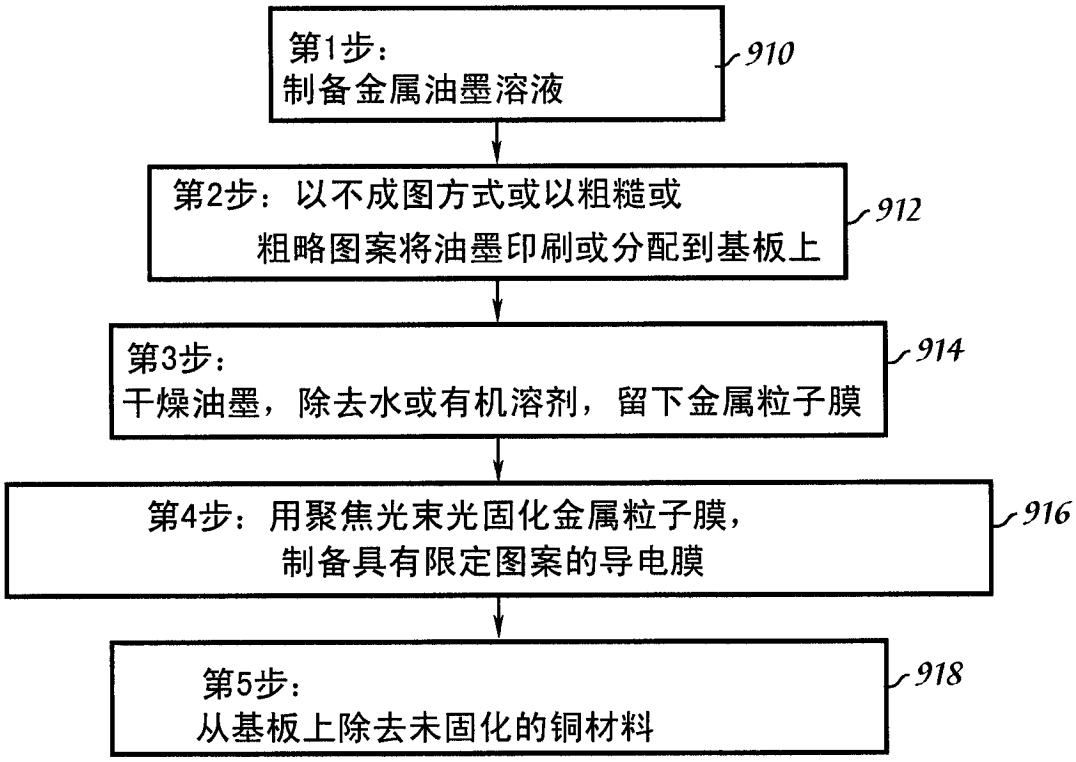


图 9B

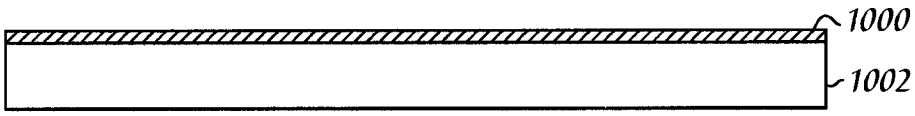


图 10A

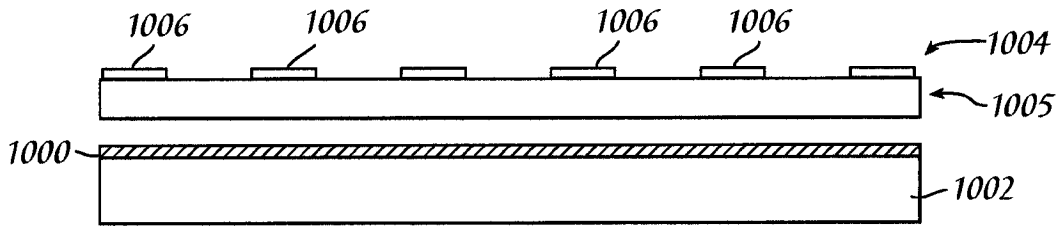


图 10B

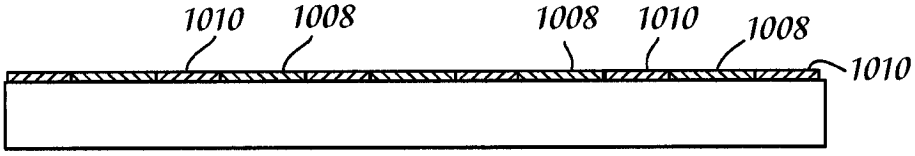


图 10C

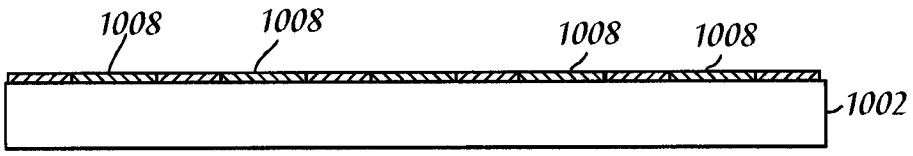

1008
1008
1008
1008
1002

图 10D

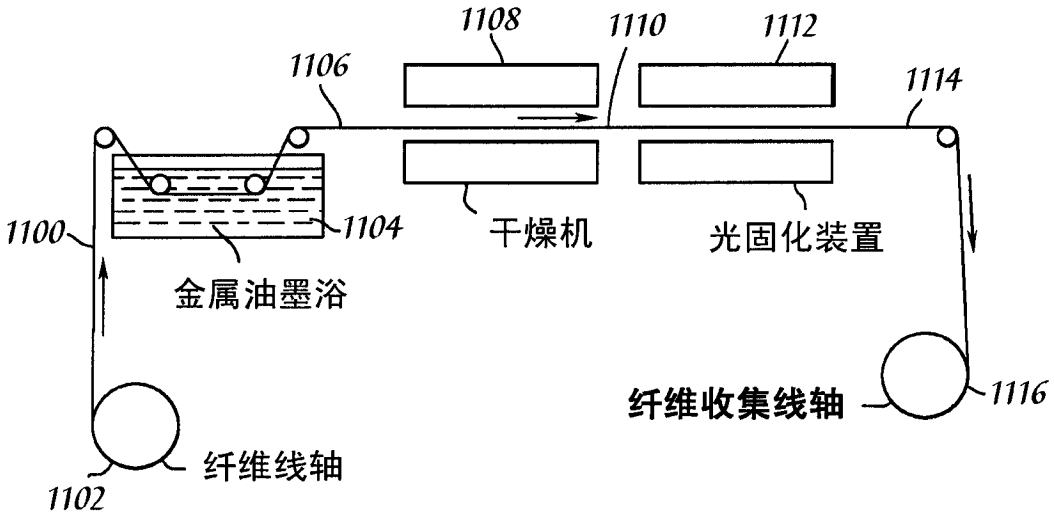

1108
1110
1112
1106
1114
1100
1104
干燥机
光固化装置
金属油墨浴
纤维收集线轴
1116
纤维线轴
1102

图 11

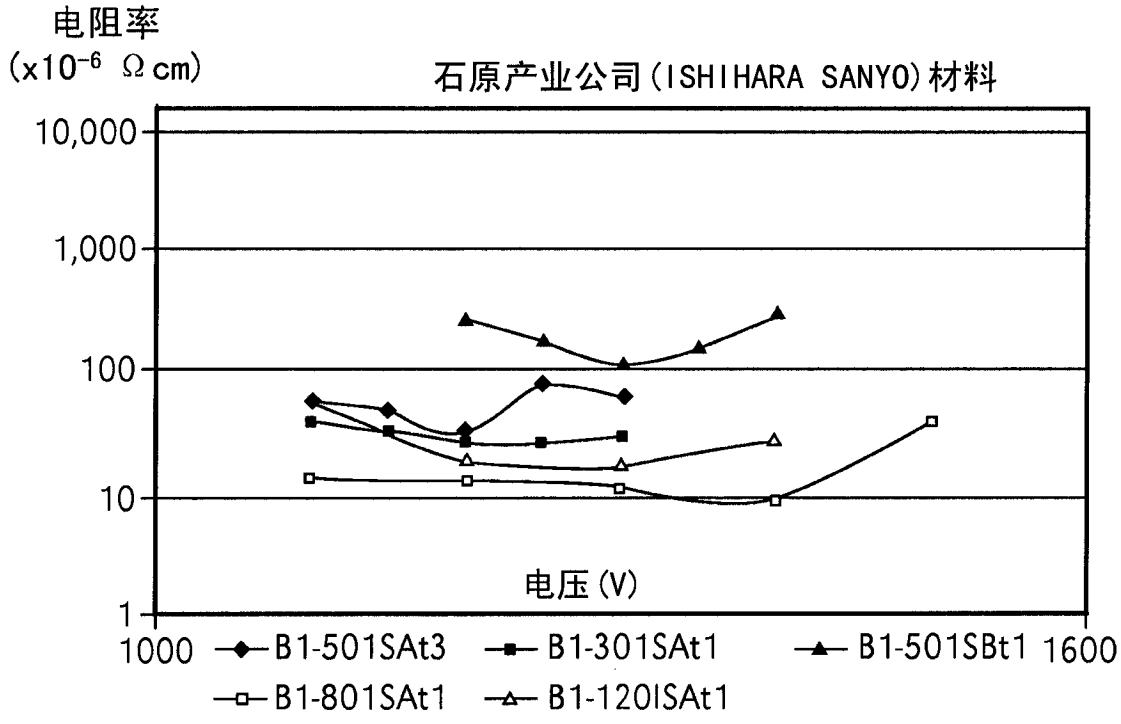

电阻率
(x10-6 Ω cm)
石原产业公司(ISHIHARA SANYO)材料
10,000
1,000
100
10
1
电压(V)
1000
1600
B1-501SAt3
B1-301SAt1
B1-501SBt1
B1-801SAt1
B1-120ISAt1

图 12

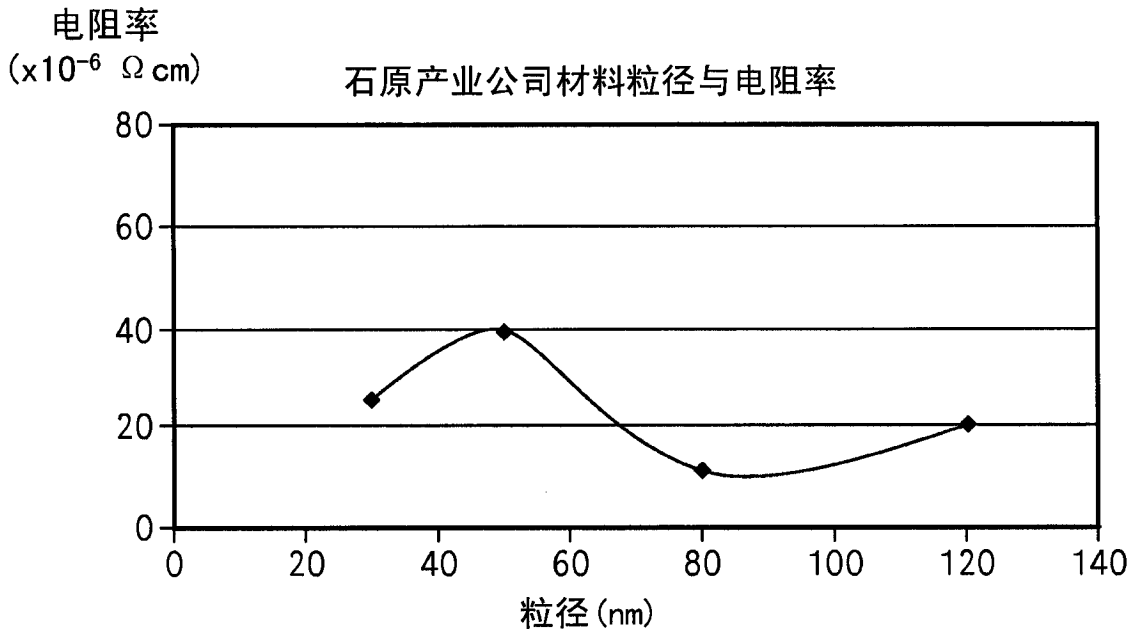

电阻率
(x10⁻⁶ Ω cm)
石原产业公司材料粒径与电阻率
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
120
140
粒径(nm)

图 13

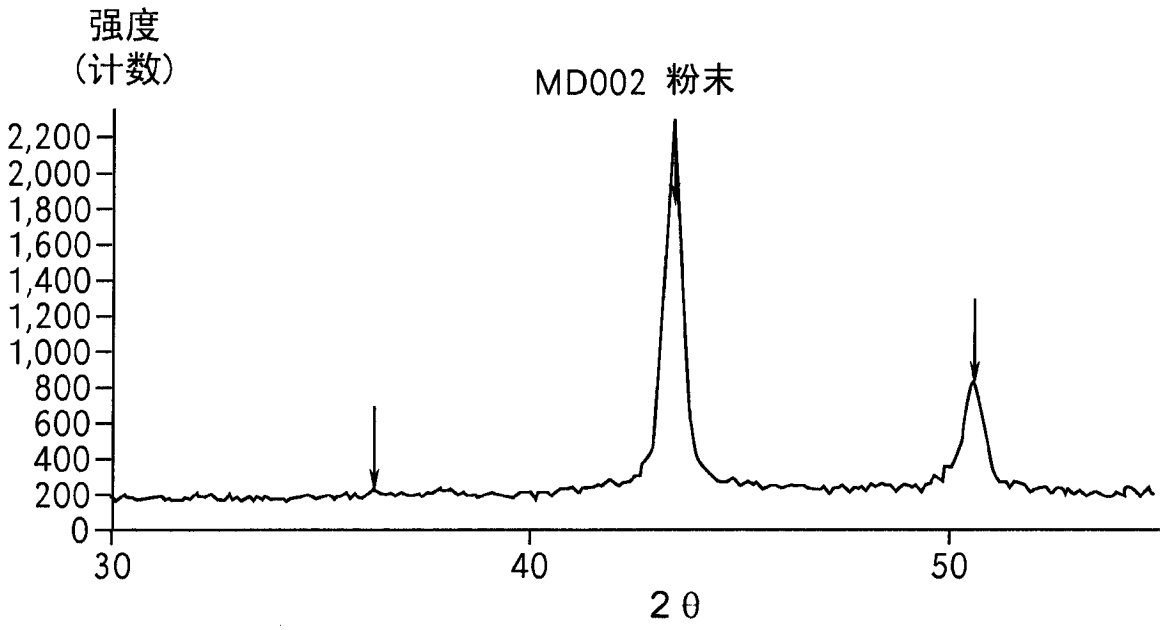

强度
(计数)
MD002 粉末
2,200
2,000
1,800
1,600
1,400
1,200
1,000
800
600
400
200
0
30
40
50
2θ

图 14

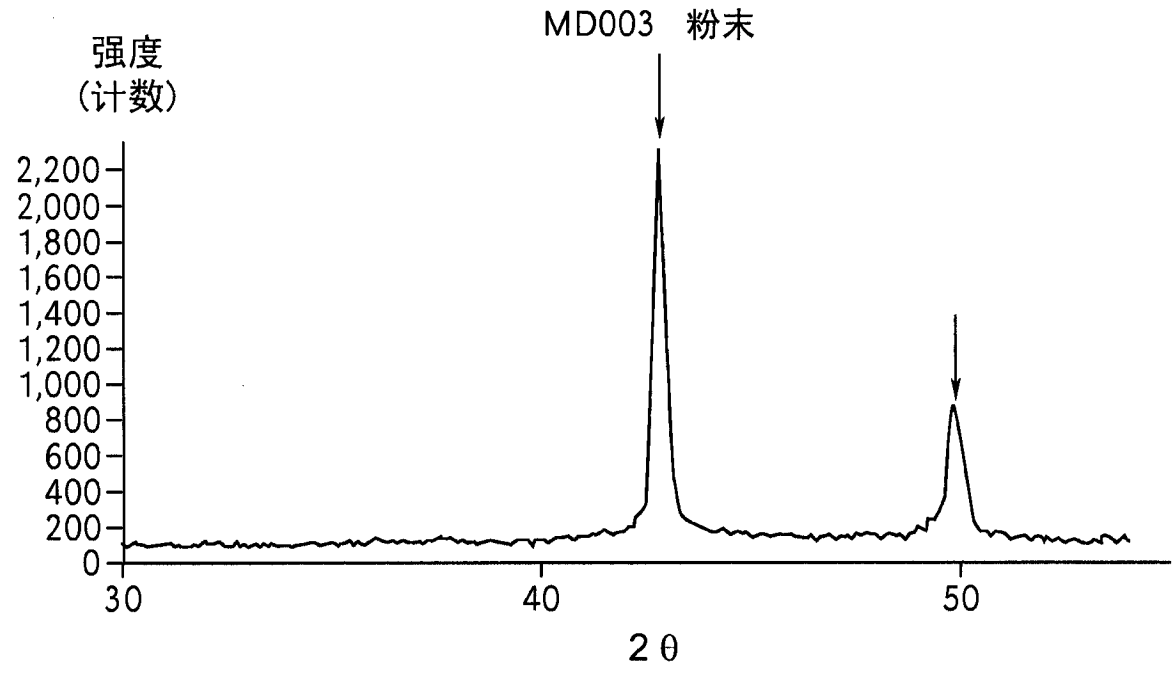

MD003 粉末
强度
(计数)
2,200
2,000
1,800
1,600
1,400
1,200
1,000
800
600
400
200
0
30
40
50
2θ

图 15

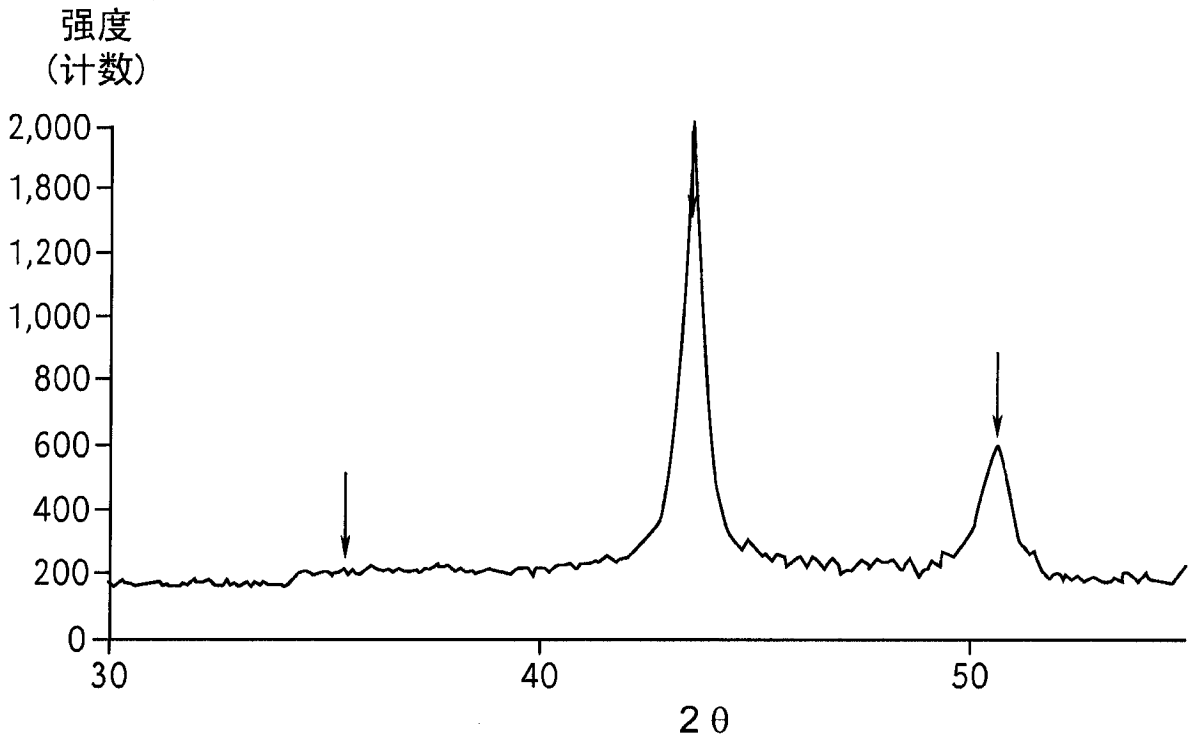

强度
(计数)
2,000
1,800
1,200
1,000
800
600
400
200
0
30
40
50
2θ

图 16

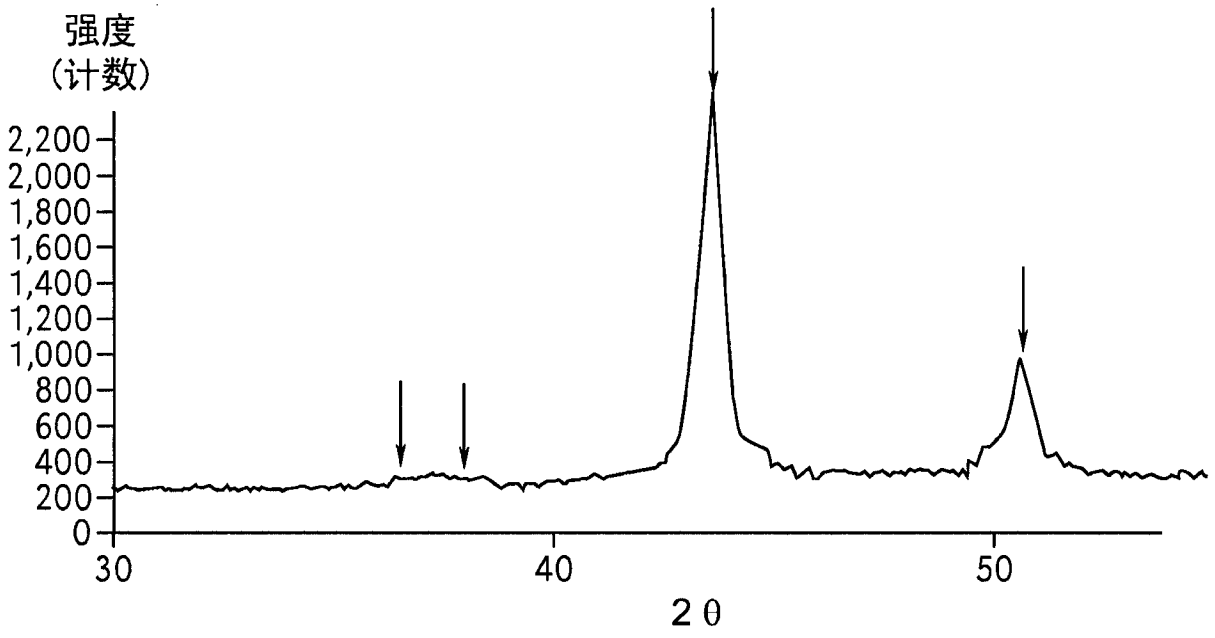
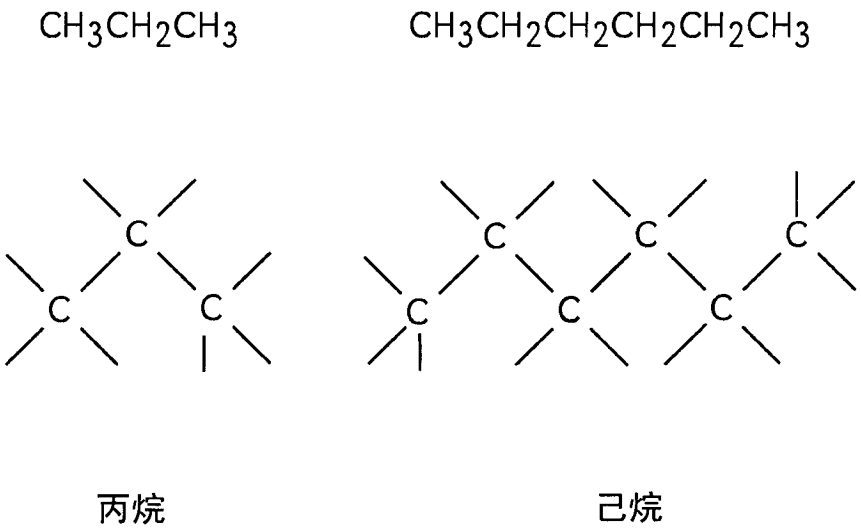

强度
(计数)
2,200
2,000
1,800
1,600
1,400
1,200
1,000
800
600
400
200
0
30
40
50
2θ

图 17


CH3CH2CH3
CH3CH2CH2CH2CH2CH3
丙烷
己烷

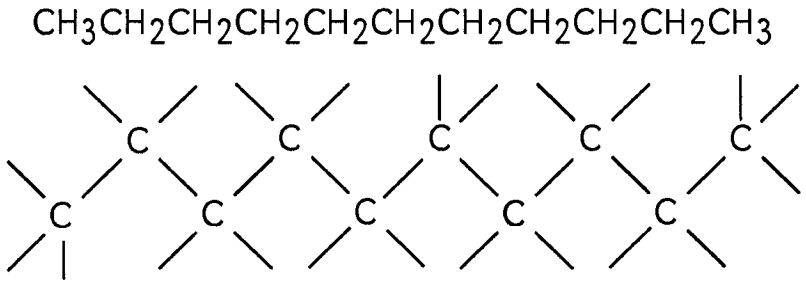

CH3CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH3
癸烷

图 18

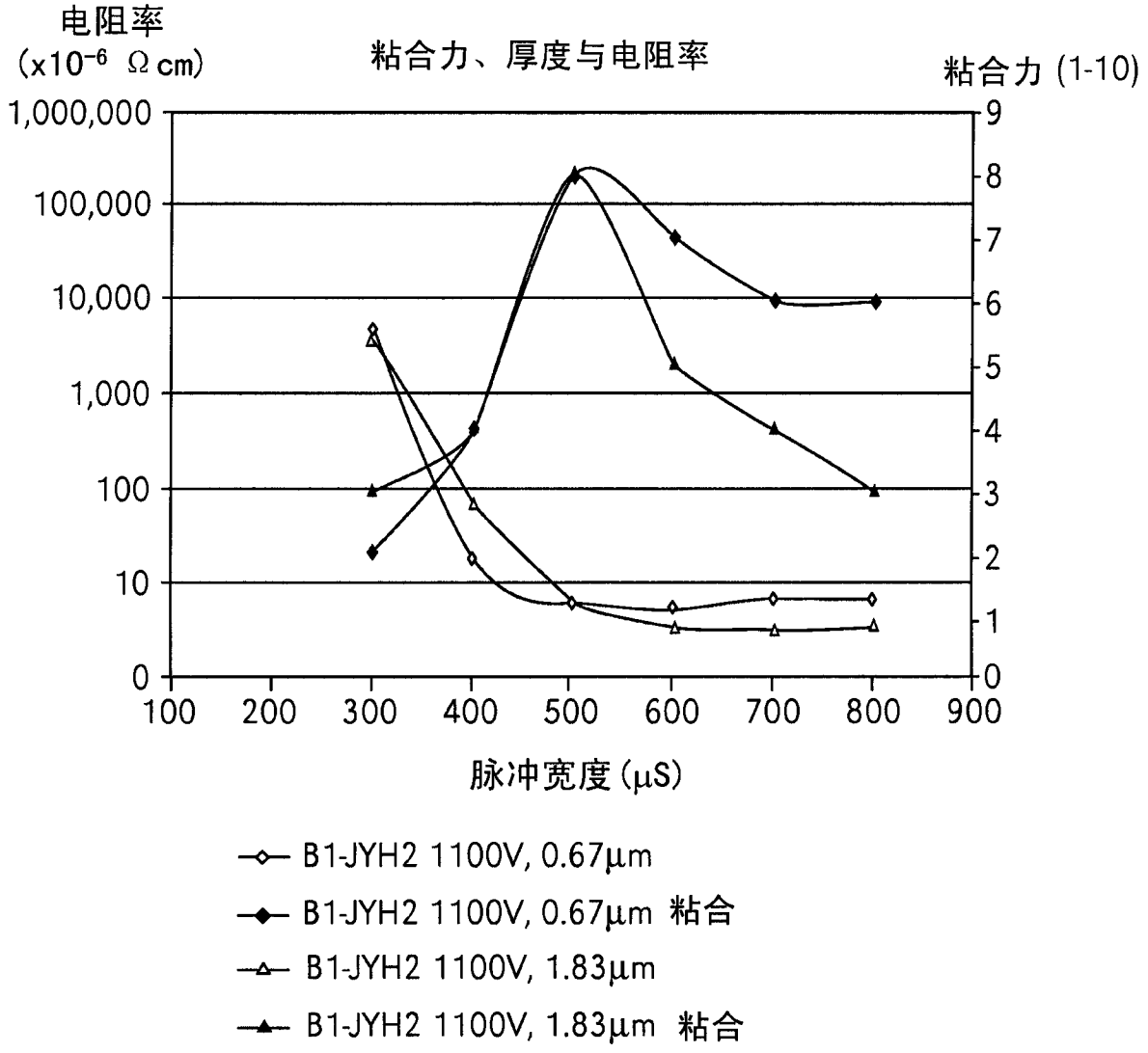

电阻率
(x10-6 Ω cm)
粘合力、厚度与电阻率
粘合力 (1-10)
1,000,000
100,000
10,000
1,000
100
10
0
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
脉冲宽度 (μS)
B1-JYH2 1100V, 0.67μm
B1-JYH2 1100V, 0.67μm 粘合
B1-JYH2 1100V, 1.83μm
B1-JYH2 1100V, 1.83μm 粘合

图 19

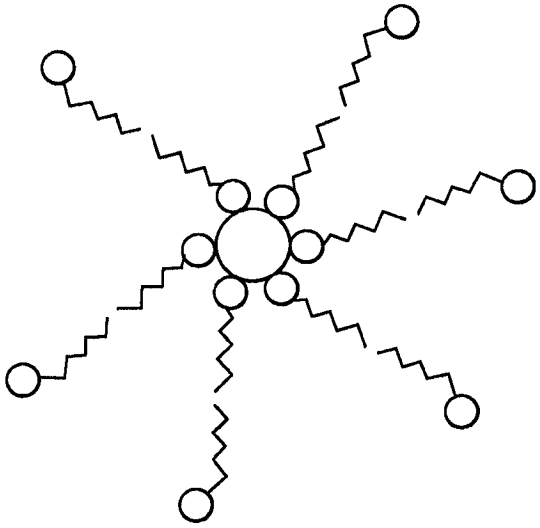


图 20

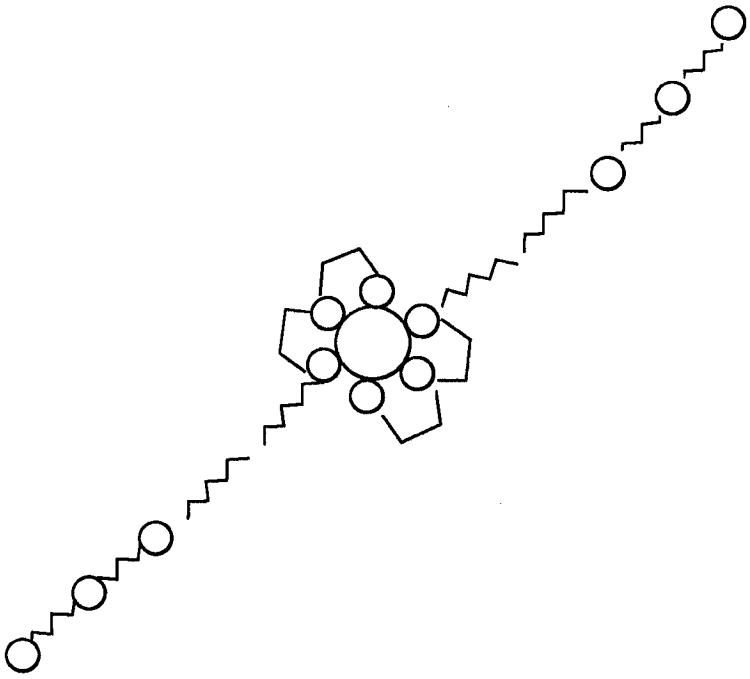


图 21

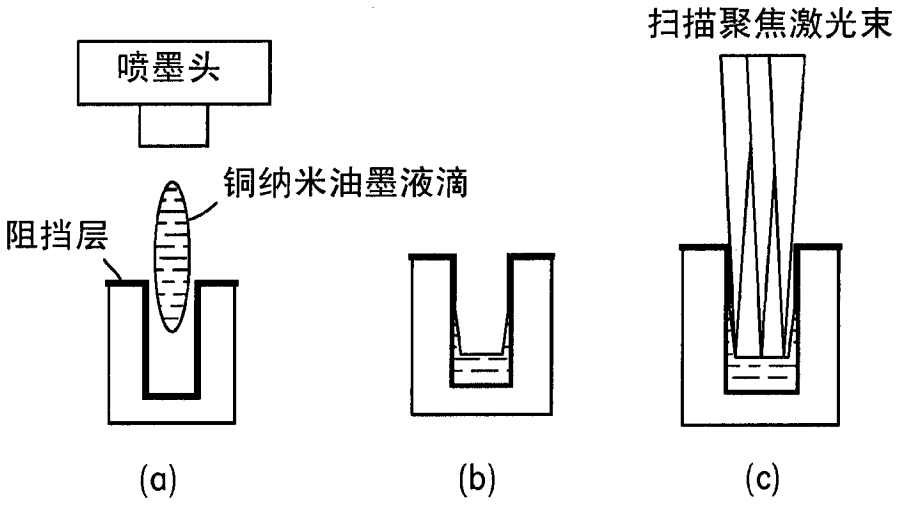


图 22

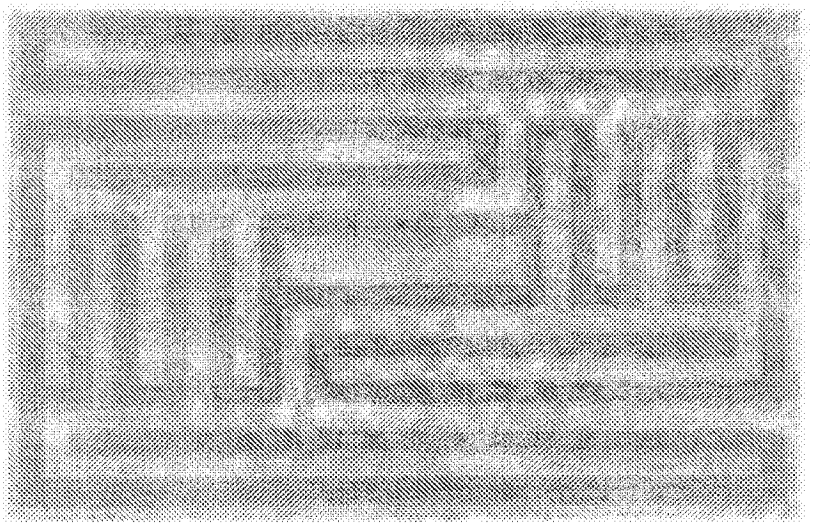


图 23

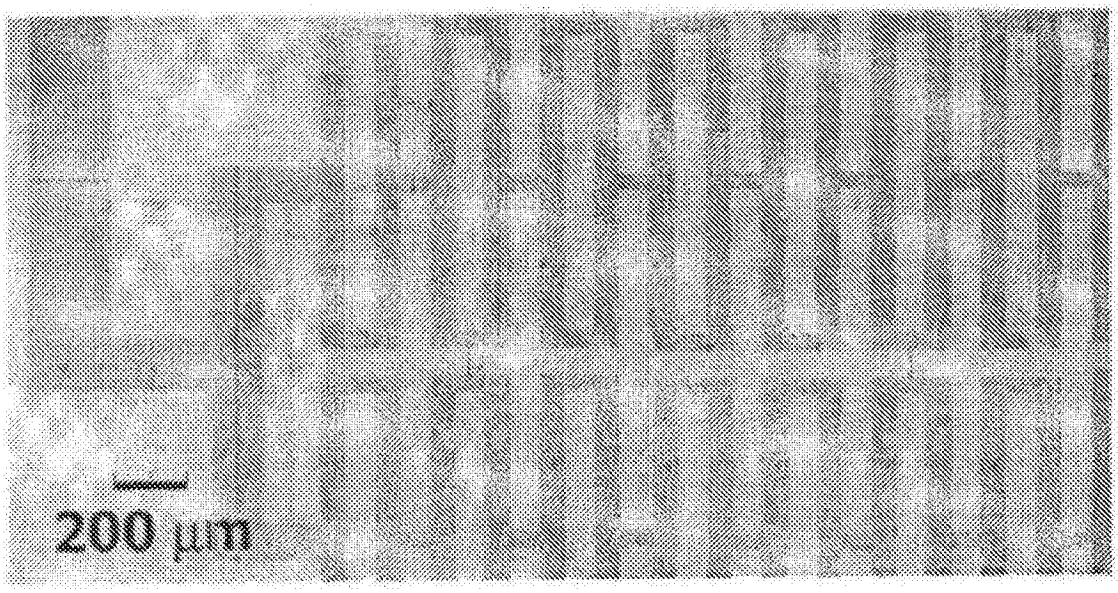


图 24A

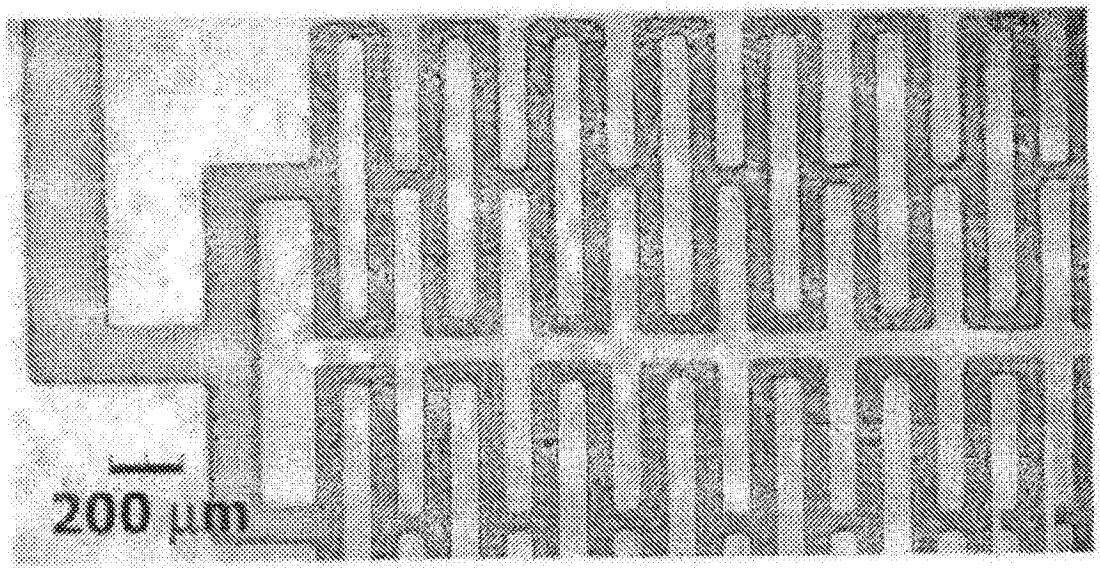


图 24B

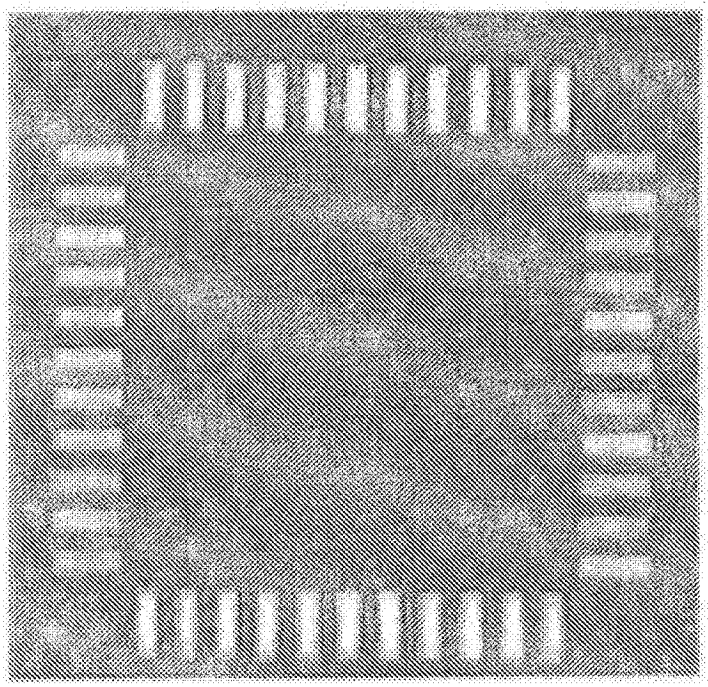


图 25A

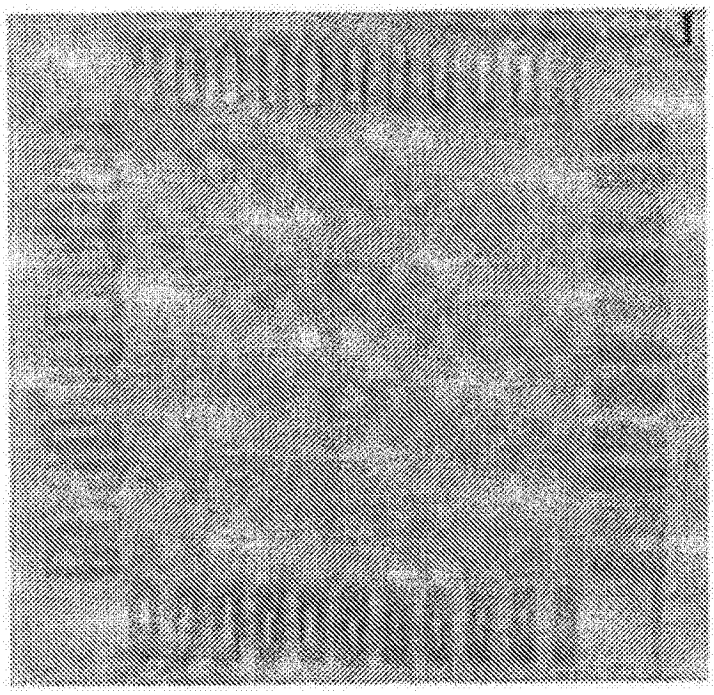


图 25B

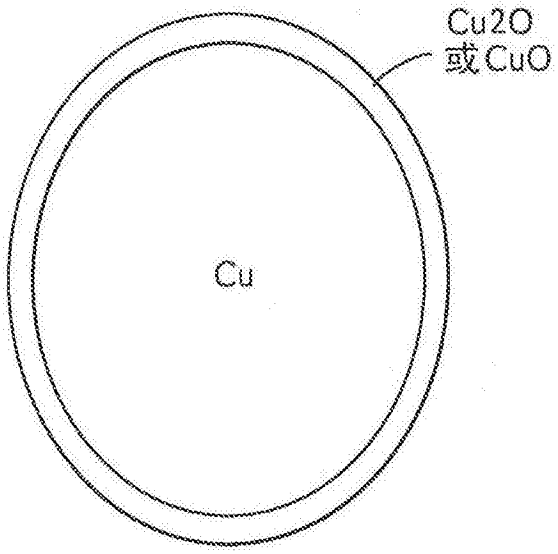


图 26

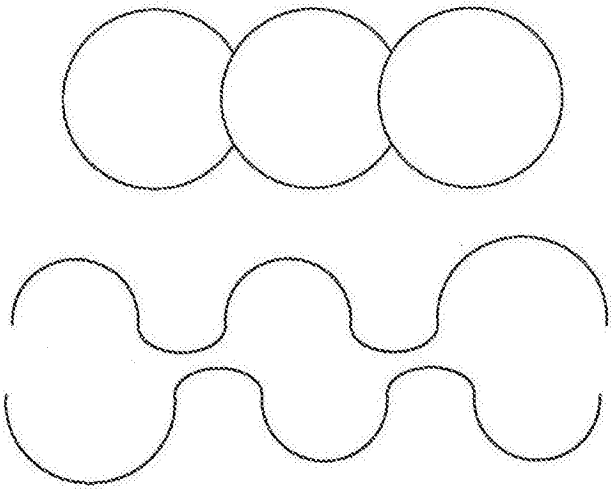


图 27

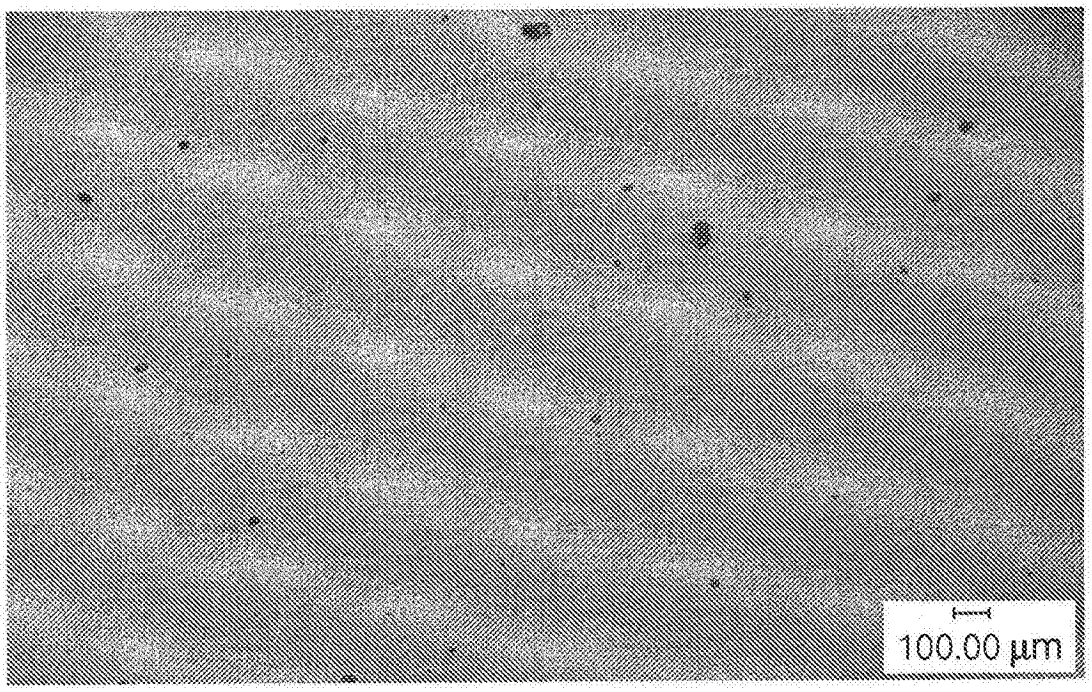


图 28A

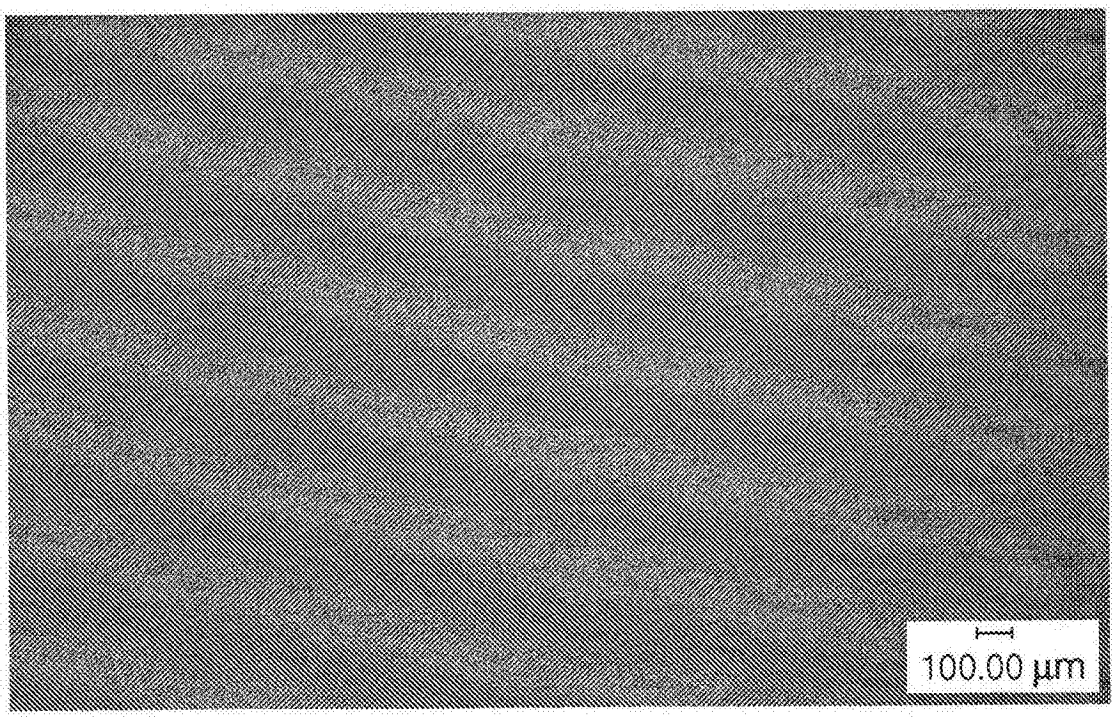


图 28B

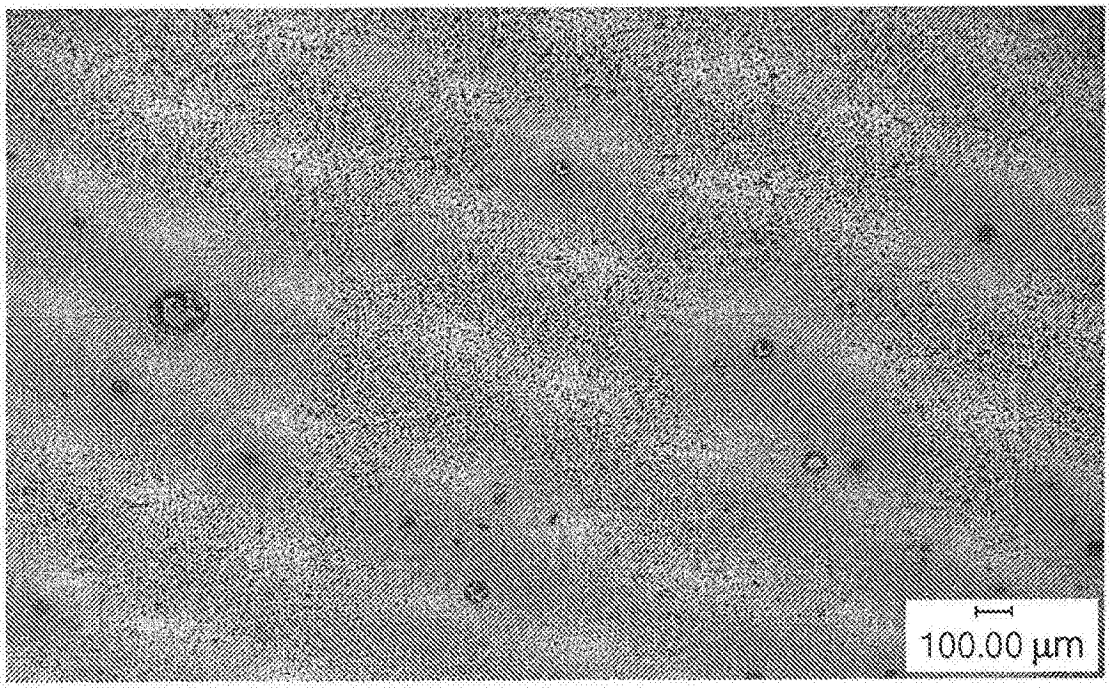


图 28C

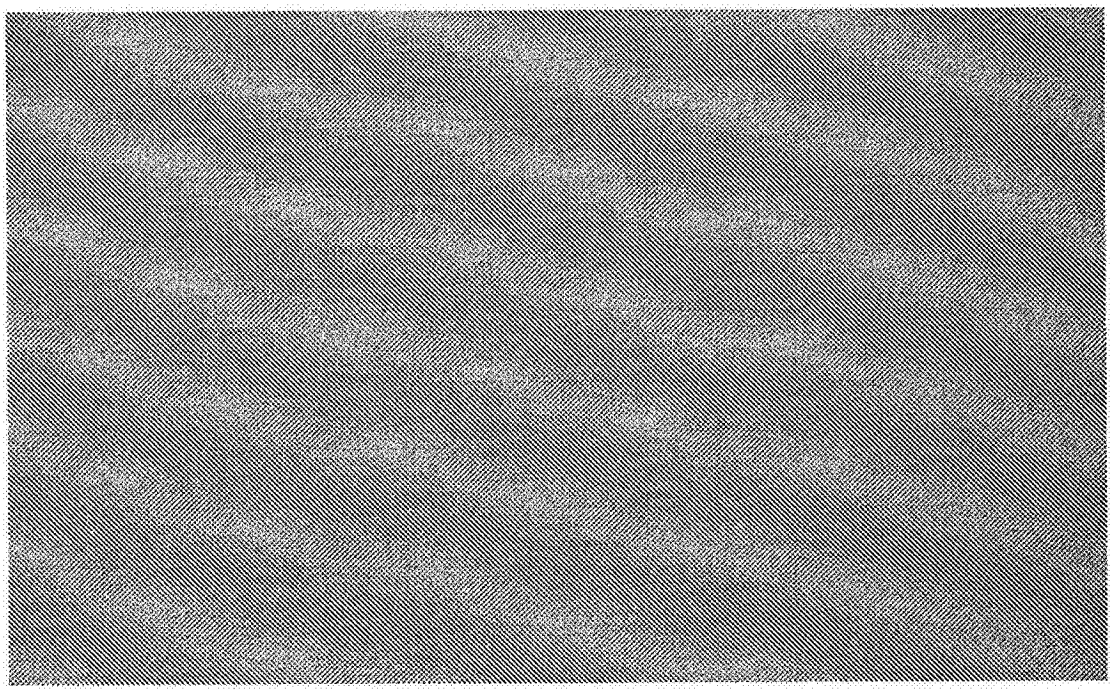


图 28D

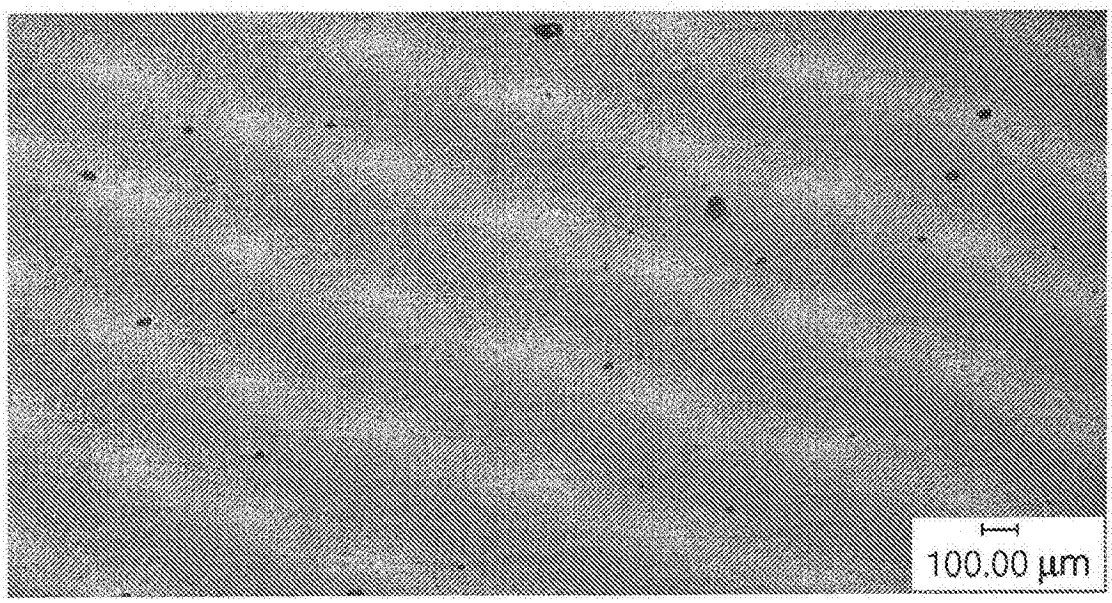


图 28E

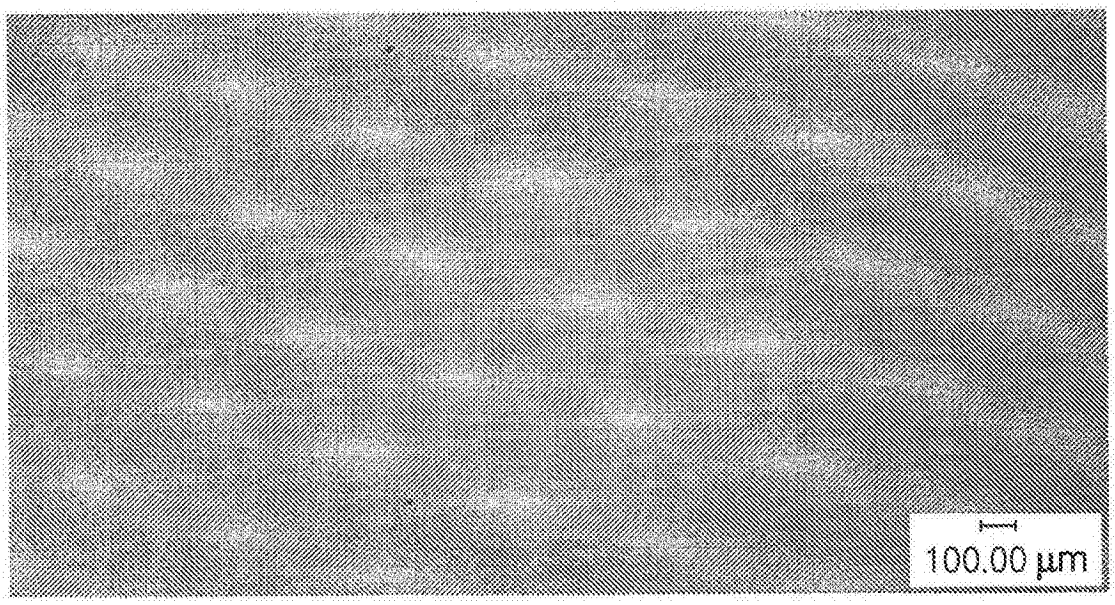


图 28F

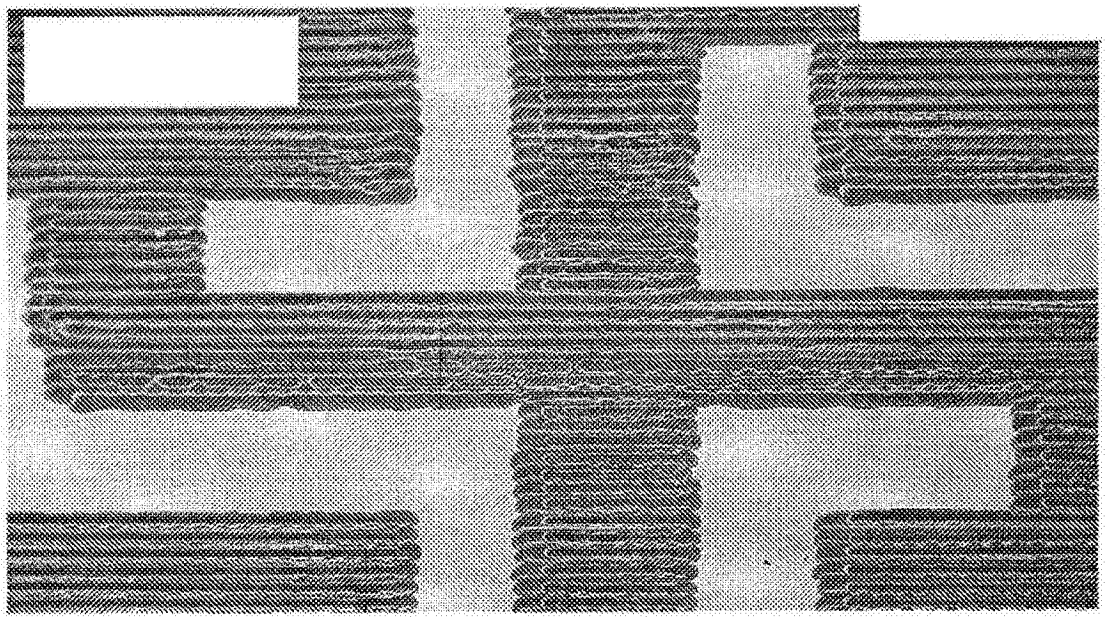


图 29A

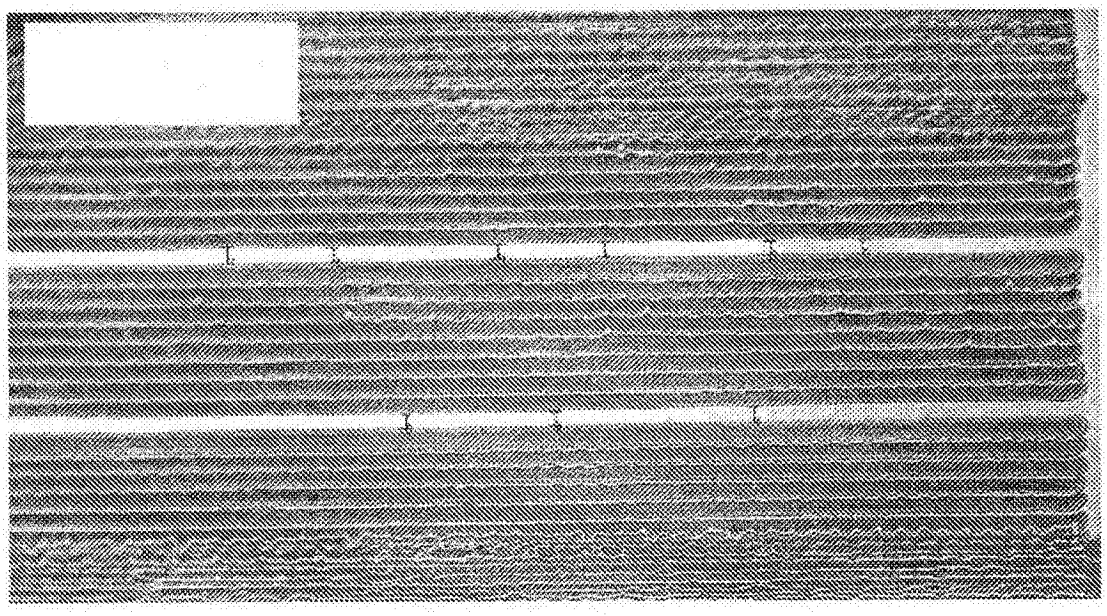


图 29B

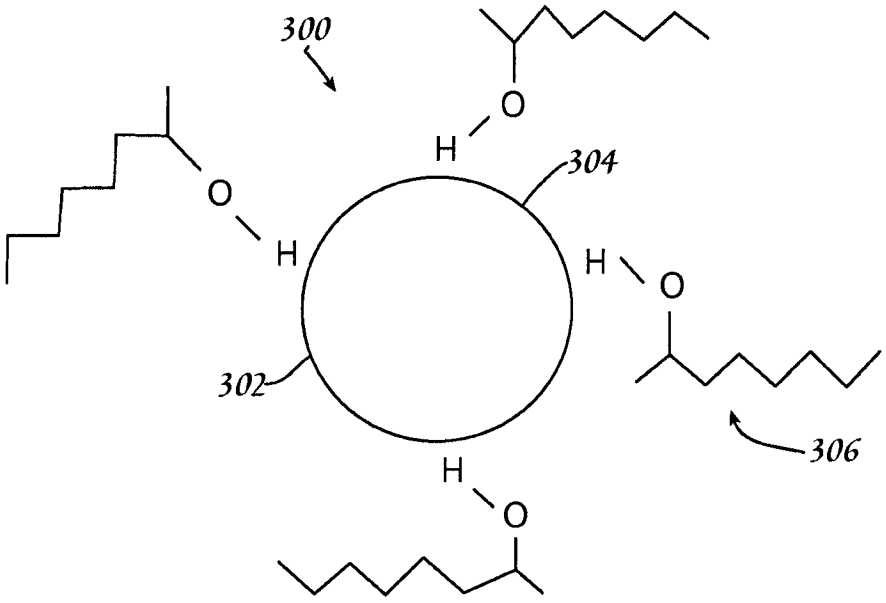


图 30