



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110431106 A

(43)申请公布日 2019.11.08

(21)申请号 201880019818.4

(22)申请日 2018.03.23

(30)优先权数据

62/476,228 2017.03.24 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.09.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/024002 2018.03.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/175873 EN 2018.09.27

(71)申请人 维纳米技术公司

地址 以色列,耐斯兹敖那

(72)发明人 Y·埃德利茨

(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 姚远

(51)Int.Cl.

B82Y 30/00(2006.01)

B05D 3/00(2006.01)

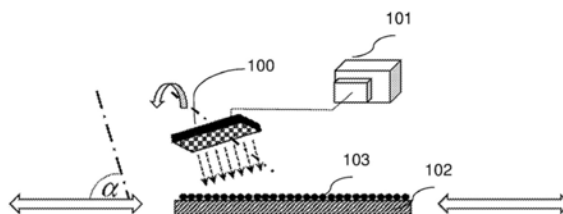
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

脉冲发光二极管烧结

(57)摘要

本公开涉及用于具有金属纳米粒子的导电油墨组合物的光子烧结的系统和方法。具体地说,本公开涉及用于使用包括脉冲发光二极管(LED)阵列的照明源来烧结具有金属纳米粒子的油墨组合物的方法和系统。



1. 一种烧结金属粒子的方法,其包括
 - a. 用包括具有预定厚度的金属纳米粒子的组合物图案涂布衬底;和
 - b. 将金属纳米粒子组合物的涂布图案在给定方向上以预定衬底速度暴露于脉冲发光二极管(LED)阵列。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述LED基本上是单色的,从而发射波长对应于所述金属纳米粒子的平均大小相依($D_{2,1}$)表面等离子共振(SPR)峰值波长的光。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述LED基本上是单色的,并且金属平均纳米粒子粒径($D_{2,1}$)对应于单色LED的峰值波长光发射,其被配置成产生表面等离子共振。
4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述组合物中的所述金属纳米粒子包括以下中的至少一种:银、金、铜、铝、它们的盐、氧化物和前体。
5. 根据权利要求2或3所述的方法,其中基本上单色的LED发射波长在约290纳米(nm)与约1100nm之间的光。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中所述LED被配置成提供约16瓦特/厘米与约10,000W/cm²之间的光强度。
7. 根据权利要求2或3所述的方法,其中所述脉冲发光二极管(LED)阵列被配置成发射频率在约1.0kHz与约10.0MHz之间的光脉冲。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中通过所述阵列的衬底速度在2毫米/秒与约10毫米/秒之间。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述脉冲发光二极管(LED)阵列与所述衬底之间的角度偏离法线在约5°与约60°之间。
10. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括在暴露金属纳米粒子组合物的所述涂布图案的步骤之前将所述衬底加热到预定温度的步骤。
11. 根据权利要求10所述的方法,其中将所述衬底加热到60°C与约200°C之间的温度。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中涂层的厚度在约0.3μm与约15μm之间。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述衬底是能够去除的。
14. 根据权利要求1所述的方法,其中包括金属纳米粒子进一步包括光引发剂和溶剂。
15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述光引发剂是2-异丙基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯(EDMAB)、2-异丙基硫杂蒽酮、2-苄基-2-二甲基氨基-吗啉代苯基)-丁酮-1、二甲基-1,2-二苯基-乙-1-酮、二苯甲酮或其组合。
16. 根据权利要求14所述的方法,其中将金属纳米粒子组合物的所述涂布图案暴露于脉冲发光二极管(LED)阵列的步骤在去除所述溶剂的步骤之前或与其同时进行。
17. 一种喷墨印刷机,其包括:印刷头,所述印刷头安置在与处理器连通的印刷托架上、适于形成涂布到衬底的涂层组合物的图案,所述涂层组合物包括根据权利要求1至16中任一项所述的金属纳米粒子;和所述脉冲发光二极管(LED)阵列,所述印刷托架被配置成以预定速度移动所述衬底。
18. 根据权利要求17所述的喷墨印刷机,其中所述脉冲发光二极管(LED)阵列联接到框架,所述框架被配置成在所述脉冲发光二极管(LED)阵列与所述衬底之间提供偏离法线的可变角度。

脉冲发光二极管烧结

背景技术

[0001] 本公开涉及用于具有金属纳米粒子的导电油墨组合物的光子烧结的系统和方法。具体地说,本公开涉及使用包括脉冲发光二极管(light emitting diode;LED)阵列的照明源来烧结具有金属纳米粒子的油墨组合物的方法和系统。

[0002] 印刷电路板通常通过使用提取方法(例如蚀刻)的光刻术来制造。这种制造方法通过将导电膜置于衬底上并将耐酸材料(抗蚀剂)仅涂布在对应于电路图案的部分上而形成导电线,且通过溶解去除导电膜中没有电路以及腐蚀溶液的部分蚀刻导电膜的不必要部分,从而只留下必要的导电线。

[0003] 然而,由于层压板的形成过程,抗蚀剂涂布、抗蚀剂蚀刻和清洗等是复杂的,需要经常不能连续进行的许多阶段,因此制造过程需要大量的时间并且因此增加了生产成本。

[0004] 另外,在制造过程期间产生的排出溶液会引起环境问题,在许多情况下需要例如中和等处理,这也会导致制造成本的增加。

[0005] 使用电路板的增材制造过程可以部分地解决这些缺点中的一些,例如通过使用导电油墨在衬底上直接印刷电路图案。

[0006] 在增材制造过程中,导电油墨烧结可大致分为热烧结和激光烧结。然而,由于商用热烧结和激光烧结方法需要高能量和长烧结时间,因此例如成本增加的问题仍然存在。

[0007] 因此,需要一种使用容易获得的能源的系统和方法,其将解决上述一些缺陷。

发明内容

[0008] 在各种实施例中,公开了使用脉冲发光二极管烧结具有金属纳米粒子的油墨组合物的方法和系统。

[0009] 在一实施例中,本文中提供了一种烧结金属粒子的方法,包括:用包括具有预定厚度的金属纳米粒子的组合物图案涂布衬底;将金属纳米粒子组合物的涂布图案在给定方向上以预定衬底速度暴露于脉冲发光二极管(LED)阵列。

[0010] 在另一实施例中,本文中提供了一种烧结金属粒子的方法,包括:用包括具有预定厚度的金属纳米粒子的组合物图案涂布衬底;在给定方向上以预定衬底速度将金属纳米粒子组合物的涂布图案暴露于脉冲发光二极管(LED)阵列,其中LED基本上是单色的,从而发射波长对应于金属纳米粒子的平均大小相依($D_{2,1}$)表面等离子共振(surface plasmon resonance;SPR)峰值波长的光。

[0011] 在又一实施例中,本文中提供了一种烧结金属粒子的方法,包括:用包括具有预定厚度的金属纳米粒子的组合物图案涂布衬底;在给定方向上以预定衬底速度将金属纳米粒子组合物的涂布图案暴露于脉冲发光二极管(LED)阵列,其中LED基本上是单色的,且金属平均纳米粒子粒径($D_{2,1}$)对应于单色LED的峰值波长光发射,其被配置成产生表面等离子共振。

[0012] 当结合附图和实例阅读以下详细描述时,用于使用脉冲发光二极管阵列烧结具有金属纳米粒子的油墨组合物的方法和系统的这些和其它特征将变得显而易见,所述附图和

实例是示例性的而非限制性的。

附图说明

[0013] 为了更好地理解使用脉冲发光二极管烧结具有金属纳米粒子的油墨组合物的方法和系统,关于其实例参考所附实例和附图,其中:

[0014] 图1A是示出能够实现图1B所描述方法的系统的实施例的示意图,图1B示出了具有可调角度LED阵列的实施例;

[0015] 图2是示出使用所描述和要求保护的方法烧结的导电图案的照片;

[0016] 图3是描绘粒子表面上的电子气的集体纵向激发的示意图;且

[0017] 图4描绘了根据本文所描述的方法的实施例的烧结层。

[0018] 当结合附图和实例阅读以下详细描述时,使用脉冲发光二极管烧结具有金属纳米粒子的油墨组合物的方法和系统的这些和其它特征将变得显而易见,所述附图和实例是示例性的而非限制性的。

具体实施方式

[0019] 本文提供了使用脉冲发光二极管烧结具有金属纳米粒子的导电油墨组合物的系统和方法的实施例。

[0020] 在一实施例中,本文提供了一种烧结金属粒子的方法,包括:用包括具有预定厚度的金属纳米粒子的组合物图案涂布衬底;将金属纳米粒子组合物的涂布图案在给定方向上以预定衬底速度暴露于脉冲发光二极管(LED)阵列。考虑在衬底上涂布图案的各种方法,包含例如浸涂、棒涂、刮刀涂布、刮涂、气刀涂布、凹版涂布、辊涂、狭缝涂布、滑动涂布、幕涂、Langmuir Blodgett涂布、喷涂、旋涂、喷墨印刷、浆料沉积等。

[0021] 代替连续LED,使用如本文所述和要求保护的脉冲LED可能是有利的,这是由于脉冲LED仅加热银纳米粒子的顶层,而没有高热容以使银周围的电介质过热的能力。

[0022] 与宽带光子源相比,使用LED的附加特征-调整LED波长使得银纳米粒子比周围的电介质材料更大程度地吸收光谱将能够选择性地加热和烧结金属(例如,银)。

[0023] 此外,可以不顾及等离子峰值而使用本文所述的方法和系统中的脉冲LED,只要金属纳米粒子或导电油墨特性(例如,溶剂或添加剂颜料)在特定波长下具有比介电环境更好的吸光率即可。

[0024] 在用于烧结具有金属纳米粒子的导电油墨组合物的方法中使用的LED可以是例如基本上单色的。LED可以被配置成发射波长对应于金属纳米粒子的平均大小相依($D_{2,1}$)表面等离子共振(SPR)峰值波长的光。应理解,单色LED的波长可以为导电油墨组合物的特定金属定制。组合物中的金属纳米粒子包括:银(Ag)、金(Au)、铜(Cu)、铝(Al)、它们的盐、氧化物、前体,或包括前述物质的组合。

[0025] 如本文所用,关于使用脉冲LED影响金属组合物图案的烧结(参见例如图2、4),术语“等离子”指的是由例如脉冲LED的外部电场激发的金属表面上的自由电子(例如,形成等离子共振实体的金属纳米粒子的自由电子)的集体振荡。因为电子是带电的,所以由于电子振荡引起的自由电子的密度分布而发生极化。将极化和电磁场组合的现象被称为“等离子共振”。术语“等离子共振实体”或“PRE”在本文中用于指代表现出结构的等离子共振特性的

任何独立结构,包含(但不限于)两种等离子共振粒子(plasmon resonant particle;PRP)和等离子共振粒子的组合或缔合,例如印刷的纳米粒子的图案。PRE可以包含单个PRP或两个或更多个PRP的聚集体,其在用电磁能(EMR)激发时表现出等离子共振特性。此外,“等离子共振粒子”或“PRP”在另一实施例中是指材料的单个片段或区段,例如球形粒子,其在用电磁能激发时引起等离子共振。当在光学区域中展现出显著的散射强度时,等离子共振粒子可以是“光学可观察的”,其包含从大约320纳米(nm)到几微米的波长。等离子共振粒子在人眼可检测的约400nm到700nm的波长带中展现出显著的散射强度时可以是“可目视观察的”。通过入射光与基本上自由传导电子的相互作用产生等离子共振。在某一实施例中,金属纳米粒子或实体具有在约25与600nm之间,例如在约40nm与约300nm之间的尺寸,例如 $D_{2,1}$ 直径。

[0026] 在所提供的某些组合物中使用的前体可以是在金属-有机分解化合物中使用的前体,例如草酸银、铜(II)乙二醇羧酸酯、用链烷醇胺进行化学改性的三仲丁醇铝($Al(O\text{-}sec\text{-}Bu)_3$)等。

[0027] 相反地,并且在另一实施例中,当使用球形银纳米粒子时,SPR峰值波长(例如,单色LED的波长)可以通过改变平均粒径(直径, $D_{2,1}$)和粒子表面附近的局部折射率(通过使用预选的溶剂和/或其它添加剂)从390nm(紫光)调整为1100nm(NIR)。通过产生具有棒状或板状的银纳米粒子(换句话说,纵横比 $\gg 1$),可以实现SPR峰值波长向电磁光谱的近红外区域的较大位移。因此,并且在另一实施例中,LED基本上是单色的,并且金属平均纳米粒子粒径($D_{2,1}$)对应于单色LED的峰值波长光发射,其被配置成产生表面等离子共振。术语“等离子”是指量子化等离子振荡,其中等离子振荡是金属纳米粒子表面上的自由电子气的集体纵向激发(参见例如图3)。

[0028] 脉冲LED可以是包括LED阵列的照明源的一部分,其可操作地联接到电源和脉冲发生器。阵列可以是与脉冲发生器通信的组件,并且具有各种波长的单色LED光,例如,可以使用在395nm、365nm或540nm下的光,以及它们的各种组合。此外,如图1A、1B中所示,阵列100可以被倾斜,使得衬底102上光到导电图案103的入射角度并非垂直(换句话说,例如参见图1A-相对于衬底102的运动方向为 90°)。此外,阵列100中的基本上单色的LED可以发射波长在约290纳米(nm)与约3,500nm之间的光。应注意,可以调整LED以与其它添加剂以及例如水相互作用。同样地,LED阵列100可以构造成具有针对油墨的各种组分的LED发射,从而实现预选结果。

[0029] 如上所述,具有来自阵列的脉冲或连续光的单色和/或部分光谱LED可被配置成垂直或以角度 α (参见例如图1B)入射到包括金属纳米粒子的印刷油墨组合物上,所述金属纳米粒子可沉积在衬底上以形成可选择的导电图案。光能可以通过纳米粒子(局部地)转化为热,从而导致油墨组合物中存在的溶剂的快速蒸发和纳米粒子浓度的提高,导致油墨的动态粘度提高。在一实施例中,使用波长对应于金属的大小相依SPR峰值的LED,常规纳米粒子烧结工艺可以在较低温度条件下导致纳米粒子油墨在较大面积衬底上更快致密化(参见例如图2)。

[0030] 如本文所使用,术语“阵列”可以指任何数目的行和列,并且可以在每行和每列中具有相等数目的LED或在一些行和列中具有不同数目的LED。此外,LED可以按行和列布置,由此在每行和/或列中,LED波长是不同的。

[0031] 可以将多个因素并入到系统中,从而促进所描述的方法,并且在—实施例中,LED阵列可以联接到被配置成控制和实现所提供的方法的处理器。由处理器控制的因素可以尤其包括以 W/cm^2 为单位的光强度、以 mm/sec 为单位的衬底速度、衬底温度、脉冲频率和脉冲持续时间、阵列相对于衬底的角度、由作用于SPR增强光子烧结的照明源的LED阵列产生的峰值波长。例如,取决于金属纳米粒子中使用的金属、导电油墨的应用、平均粒径、油墨的折射率、光引发剂的存在、印刷导电图案的厚度、层数和/或包括前述中的一个或多个的因素的组合,处理器可以被配置成控制和改变各种处理参数。

[0032] 例如,所使用的LED可被配置成提供在约16瓦特/平方厘米与约 $10,000W/cm^2$ 之间的光强度,分别对应于约 10.9×10^3 流明/平方厘米到约 6.83×10^5 流明/平方厘米。同样,脉冲频率可以在约1.0kHz到约10.0MHz之间。暴露持续时间可以控制为衬底的速度,其可以在约1.5mm/sec与约15m/sec之间。例如,2.5毫米/秒、4.0米/秒、10毫米/秒、12米/秒或在范围限值之间且包含范围限值的任何速度。

[0033] 另外,照明源可以联接到轴(参见例如图1B),所述轴将允许包括LED阵列的照明源相对于横向于衬底的运动方向的轴滚动,从而使得脉冲发光二极管(LED)阵列与衬底之间的角度改变为偏离法线(换句话说,偏离垂直)约 5° 与约 60° 之间。在一实施例中,可以使用改变入射角来控制所产生的热和EMR源(脉冲LED)与粒子表面之间的共振,从而影响粒子产生的热。

[0034] 此外,处理器还可以加热固持衬底的卡盘,从而使衬底达到预定温度。加热衬底可有利于去除所用导电油墨组合中存在的溶剂,从而提高纳米粒子的分数浓度并致密化,或提高油墨的动态粘度,防止在可以开始使用LED阵列的SPR增强光子烧结之前的扩散。因此,且在一实施例中,烧结包括金属纳米粒子的导电油墨组合物的方法可以进一步包括在将金属纳米粒子组合物的涂布图案暴露于照明源的步骤之前将衬底加热到预定温度(例如,被配置成有助于从所述导电油墨组合物中去除溶剂)的步骤。例如,可以加热卡盘,使得将衬底加热到 $60^\circ C$ 与约 $300^\circ C$ 之间的温度。一旦烧结完成,衬底就可以被配置成可去除的。

[0035] 如所指示,所提供的方法可实施用于包括金属纳米粒子的导电油墨组合物的跟踪,从而导致致密化(换句话说,具有提高粘度的油墨组合物),所述金属纳米粒子具有预定厚度,例如在约 $0.05\mu m$ 与约 $150\mu m$ 之间,例如 $0.3\mu m$ 、 $120\mu m$ 等。

[0036] 本文的术语“—(a/an)”和“所述”并不表示数量的限制,并且应被解释为既涵盖单数也涵盖复数,除非本文另有指示或明显与上下文相抵触。本文使用的后缀“(s)”希望包含它所修饰术语的单数和复数,因此包含一个或多个这样的术语(例如,头部(head(s))包含一个或多个头部)。整个说明书中对“—实施例”、“另一实施例”、“—实施例”等等的提及意味着结合所述实施例描述的特定要素(例如特征、结构和/或特性)包含在本文所描述的至少一个实施例中,而且可能在其它实施例中出现或不出现。此外,应理解,所描述的要素可以以任何合适的方式组合在各个实施例中。

[0037] 术语“联接”,包含其各种形式,例如“可操作地联接”、“联接(coupling)”或“可联接”是指并包括任何直接或间接的结构联接、连接或附接,或对于这种直接或间接结构或操作联接、连接或附接的适应性和能力,包含整体形成的部件和经由或通过另一部件或通过形成过程(例如,电磁场)联接的部件。间接联接可以涉及通过中间构件或粘合剂的联接,或者邻接和以其它方式抵靠放置,无论是以摩擦方式(例如,抵靠墙壁)还是通过单独的构件

而无需任何物理连接。

[0038] 其它传感器可以并入到系统中,例如,图像(视觉)传感器(例如,CMOS、CCD,例如以监测油墨颜色、液滴形状/体积)、微流(或流量)传感器(例如,基于EM、基于共振反馈、基于皮托管)、粘度传感器、定时传感器、电导率传感器,或包括前述传感器中的一个或多个的阵列。包含温度传感器的传感器可以向处理器提供数据,所述处理器包括其上具有计算机可读介质的存储器,所述计算机可读介质具有使得处理器能够与驱动器进行电子通信的一组可执行指令。处理器还可以具有存储器模块,其上存储有计算机可读介质,包括其上的一组指令,其被配置成执行本文所述的方法、提供温度控制等。

[0039] 如本文所使用,术语“包括”及其衍生词希望是开放式术语,其指定所陈述的特征、元件、部件、组、整数和/或步骤的存在,但不排除其它未陈述的特征、元件、部件、组、整数和/或步骤的存在。前述内容也适用于具有类似含义的词,例如术语“包含”、“具有”及其衍生词。

[0040] 本文所公开的所有范围都包含端点,并且端点可以彼此独立地组合在一起。同样,术语“约”意味着数目、大小、配方、参数以及其它数量和特性并不精确并且不需要为精确的,但可能根据需要是近似的和/或更大或更小的,从而反映出公差、转换因素、四舍五入、测量误差等,以及本领域技术人员已知的其它因素。一般来说,数目、大小、配方、参数或其它数量或特性都是“大约”或“近似”的,无论是否明确表示为这样。

[0041] 因此,且在一实施例中,本文中提供了一种烧结金属粒子的方法,包括:用包括具有预定厚度的金属纳米粒子的组合物图案涂布衬底;在给定方向上以预定衬底速度将金属纳米粒子组合物的涂布图案暴露于脉冲发光二极管(LED)阵列,其中(i)LED基本上是单色的,从而发射波长对应于金属纳米粒子的平均大小相依($D_{2,1}$)表面等离子共振(SPR)峰值波长的光,(ii)或者金属平均纳米粒子粒径($D_{2,1}$)对应于单色LED的峰值波长光发射,其被配置成产生表面等离子共振(换句话说,在一个实施例中,LED的EMR发射波长被调谐为基于粒子的平均面积的粒径($D_{2,1}$),而在另一实施例中,基于金属纳米粒子面积的平均粒径是基于LED预定的EMR发射波长或两者的组合选择的),其中(iii)组合物中的金属纳米粒子包括以下中的至少一种:银、金、铜、铝、它们的盐、氧化物和前体,其中(iv)基本上单色的LED发射波长在约290纳米(nm)与约1100nm之间的光,(v)所述LED被配置成提供约16瓦特/厘米与约10,000W/cm²之间的光强度,其中(vi)脉冲发光二极管(LED)阵列被配置成发射频率在约1.0kHz与约10.0MHz之间的光脉冲,其中(vii)通过阵列的衬底速度在2mm/sec与约10mm/sec之间,其中(viii)脉冲发光二极管(LED)阵列与衬底之间的角度偏离法线在约5°与约60°之间,所述方法还包括(ix)在暴露金属纳米粒子的组合物的涂布图案的步骤之前将衬底加热到预定温度的步骤,(xi)将衬底加热到60°C与约200°C之间的温度,并且(xi)可去除所述衬底,其中(xii)涂层的厚度在约0.3μm与约15μm之间,其中(xiii)包括金属纳米粒子的组合物还包括光引发剂和溶剂,并且(xiv)光引发剂是以下中的至少一种(换句话说,和/或):2-异丙基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯(EDMAB)、2-异丙基硫杂蒽酮、2-苄基-2-二甲基氨基-吗啉代苯基)-丁酮-1、二甲基-1,2-二苯基-乙-1-酮、二苯甲酮或其组合,其中(xv)将金属纳米粒子组合物的涂布图案暴露于脉冲发光二极管(LED)阵列的步骤在去除溶剂的步骤之前或与其同时进行。

[0042] 在另一实施例中,本文中提供了一种喷墨印刷机,包括:印刷头,其安置在与处理

器连通的印刷托架上,适于形成涂布到衬底上的涂层组合物的图案,所述涂层组合物包括上文提供的金属纳米粒子;和脉冲发光二极管(LED)阵列,印刷托架被配置成以预定速度移动衬底,并且其中(xvi)脉冲发光二极管(LED)阵列联接到被配置成在脉冲发光二极管(LED)阵列与衬底之间提供偏离法线的可变角度的框架,其中(xvi)脉冲发光二极管(LED)阵列联接到框架,所述框架被配置成在脉冲发光二极管(LED)阵列与衬底之间提供偏离法线的可变角度。

[0043] 虽然在前述说明书中,出于说明的目的,阐述了使用包括脉冲发光二极管(LED)阵列的照明源对导电油墨组合物进行光子烧结的系统和方法,以及许多细节,但是对于本领域技术人员来说显而易见的是本公开内容易受附加实施例的影响,并且在不脱离本公开的基本原理的情况下,可以明显改变本说明书中描述的并且在所附权利要求书中更全面描述的某些细节。

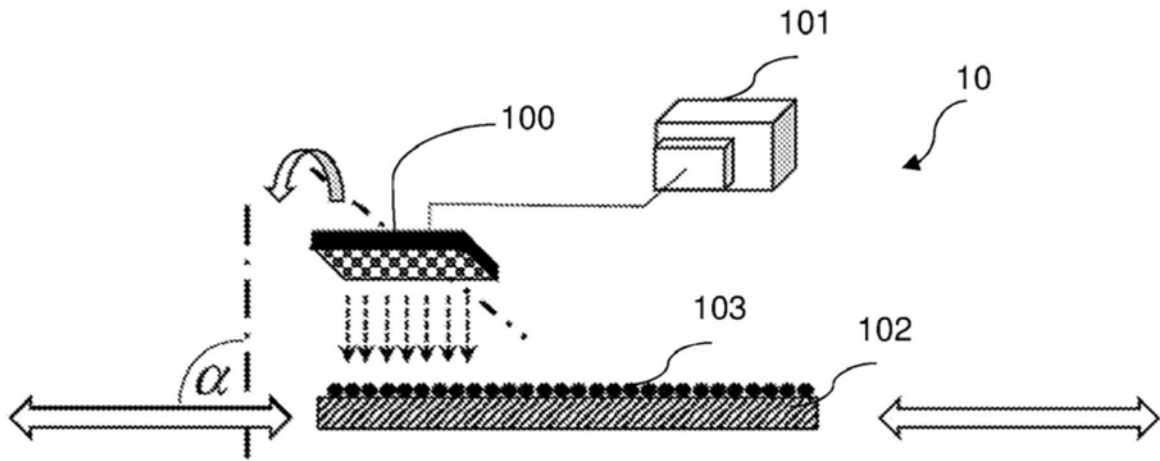


图1A

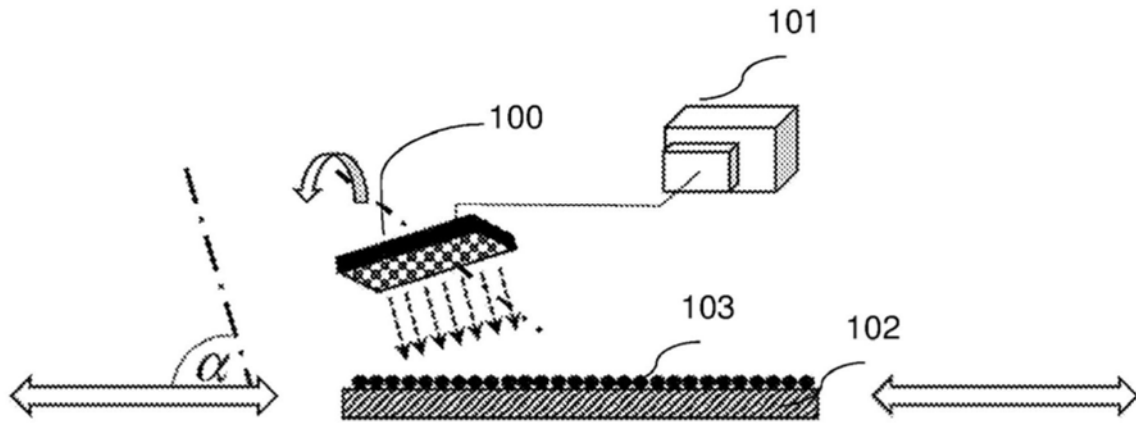


图1B

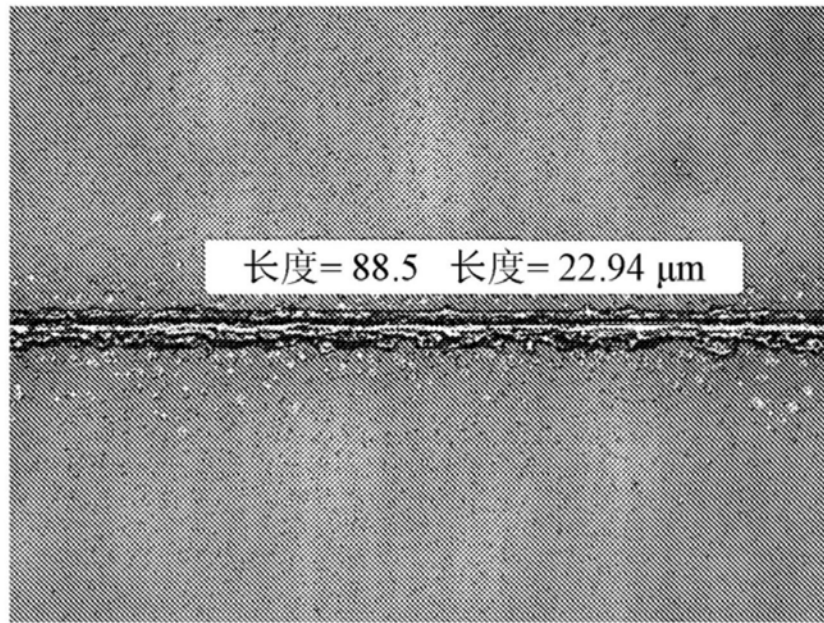


图2

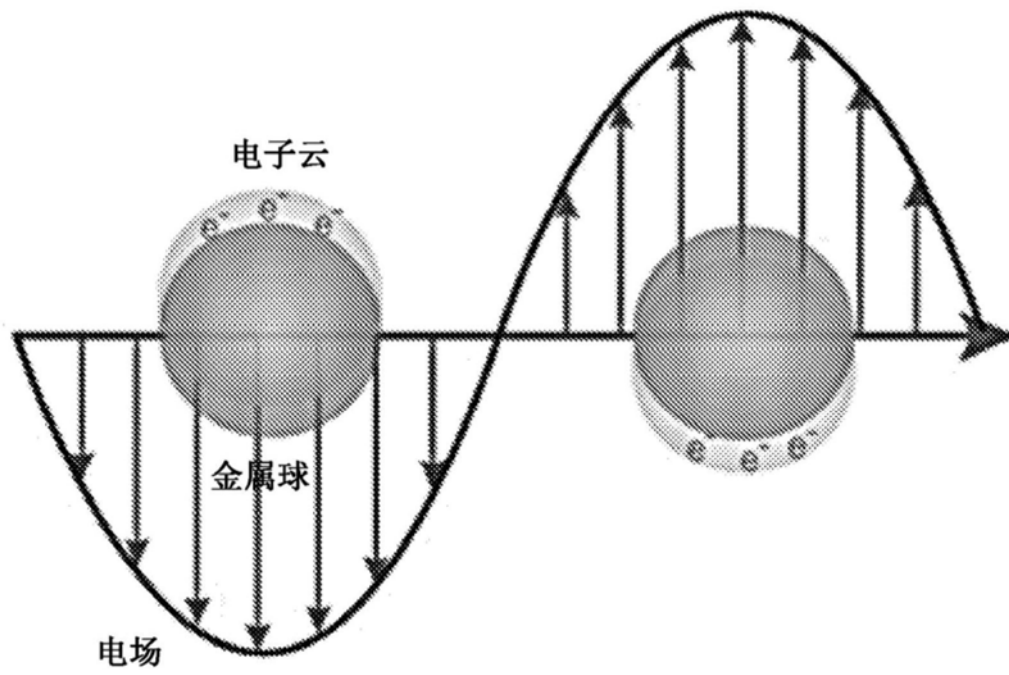


图3

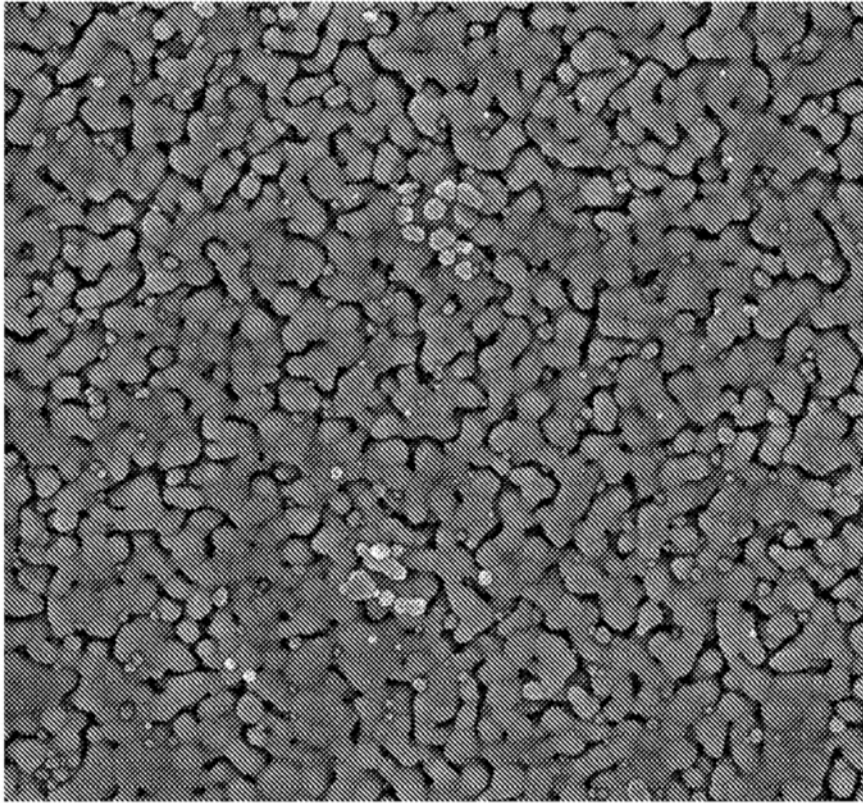


图4