

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H05K 3/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200680016938.6

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100576970C

[22] 申请日 2006.5.2

[21] 申请号 200680016938.6

[30] 优先权

[32] 2005.5.17 [33] US [31] 11/130,772

[86] 国际申请 PCT/US2006/017288 2006.5.2

[87] 国际公布 WO2006/124320 英 2006.11.23

[85] 进入国家阶段日期 2007.11.16

[73] 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 K·阮 Z·杨

[56] 参考文献

US5256506A 1993.10.26

US2004/0029039A1 2004.2.12

US5292559A 1994.3.8

US2004/0079195A1 2004.4.29

Microstructuring by printing and laser curing of nanoparticle solutions. N. R. Bieri etc. Applied Physics Letters, Vol. 82 No. 20. 2003

审查员 赵伟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 邹雪梅

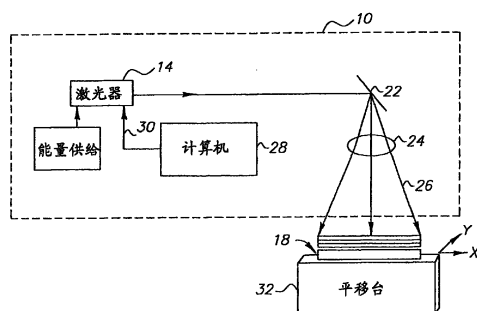
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 6 页

[54] 发明名称

在接收基质上形成电导体图案的方法

[57] 摘要

在接收基质(110)上通过激光烧蚀转移法形成电导体图案的方法包括形成导电材料的金属纳米粒子。形成供体基质(45)。在供体基质的第一侧上沉积脱模材料层(75)。金属纳米粒子被沉积在脱模材料之上。金属纳米粒子层与接收基质接触放置。图案被写入到由供体基质和接收基质形成的夹层上,使纳米粒子层(90)的金属纳米粒子退火并转移到接收基质,从而在接收基质上形成电导体的图案。



1. 在接收基质上形成电导体图案的方法，包括：
形成金属导电材料的金属纳米粒子；
形成供体基质；
在所述供体基质的第一侧上沉积光吸收材料层；
在所述光吸收材料上沉积所述金属纳米粒子以形成金属纳米粒子层；
将所述金属纳米粒子层与所述接收基质接触放置；以及
用激光器在由所述供体基质和所述接收基质形成的夹层上写入图案，
使所述金属纳米粒子层的金属纳米粒子退火并转移到所述接收基质，从而
在所述接收基质上形成所述电导体的图案。
2. 权利要求1的方法，包括另外的步骤：
将所述金属纳米粒子与光吸收部分混合。
3. 权利要求1的方法，包括另外的步骤：
在沉积所述光吸收材料层之前，在所述供体基质上形成抗反射层。
4. 权利要求1的方法，包括另外的步骤：
在所述供体基质的第二侧上形成抗反射层。
5. 权利要求1的方法，包括另外的步骤：
在所述接收基质上形成粘合剂层。
6. 权利要求1的方法，其中所述激光器还写入到所述供体基质的第二侧上。
7. 权利要求1的方法，其中所述接收基质是柔性的。
8. 权利要求1的方法，其中所述金属纳米粒子选自金、银、钯和铂。
9. 权利要求1的方法，其中所述金属纳米粒子具有有机壳。

在接收基质上形成电导体图案的方法 技术领域

本发明一般涉及在接收基质上形成导体的图案,特别是涉及通过对金属纳米粒子退火并将其从供体基质转移到接收基质上而在接收基质上形成导体。

背景技术

通常需要印刷大面积的具有至少一侧尺寸为 1-1000 微米的导体的电路。实现这种类型的电路印刷的一种方法是采用真空沉积。然而,该方法的操作成本高且仅适合成批处理。

另一构造电路的方法是使用金属纳米粒子进行喷墨印刷图案来形成导体。该方法在 S. Molesa 等的 "High-quality inkjet-printed multilevel interconnects and inductive components on plastic for ultra-low-cost RFID applications." University of California, Berkeley 中进行了讨论。与这种技术相关联的一些问题是,该项技术依赖于基质,很难获得小于 100 微米的侧向尺寸,且粒子必须经整体加热而退火,而这可导致基质变形。喷墨沉积的另一问题是其通常需要多通道来沉积适当量的金属,而这减少了产量。

在以下两份参考文章中示出了对解决整体加热问题的尝试,包括使用高能量的激光来退火纳米粒子。N. R. Bieri 等; "Microstructuring by printing and laser curing of nanoparticle solutions" Applied Physics Letters, 82 卷, 20 期, 2003 年 5 月 19 日, 3529-3531 页; 和 J. Chung 等; "Conductor microstructures by laser curing of printed gold nanoparticle ink" Applied Physics Letters, 84 卷, 5 期, 2004 年 2 月 2 日, 801-803 页。作为示例的金纳米粒子在可见光谱中具有低吸收,导致低的加热效率。由于写速度低,这种低的加热效率在商业应用中存在问题。

Yang 等的共同未决美国专利申请 10/881,301 公开了在基质上形成电导体图案的方法,该方法是在基质上由溶液涂布混合有光吸收染料的金属纳米粒子,然后选择性地用激光对金属纳米粒子进行退火而形成导电材料。

美国专利 6,770,549 公开了通过触点粘结转移而将形成有图案的薄膜金属层从供体基质转移到接收基质的方法。在该方法中,预图案化的金属层通过昂贵的方法,例如真空沉积和采用遮光板或照相平版印刷术方法的溅射而在供体基质上形成。

从供体基质到接收基质的激光诱导的材料的热转移已在许多现有技术中公开,包括美国专利 4,948,778; 5,171,650; 5,244,770; 5,256,506; 5,691,098, 5,800,960; 5,981,136; 6,097,416; 6,099,994; 6,190,826; 6,582,877 和 6,866,979, 以及美国专利申请 2004/0029039, 2004/0028942 和 2003/018638。然而,它们均未示出如在本发明中公开的能够同时实施激光诱导的热转移和对被转移材料进行退火的方法或工艺。

发明内容

简言之,根据本发明的一方面,在接收基质上形成电导体图案的方法包括形成导电材料的金属纳米粒子。形成供体基质。在供体基质的第一侧上沉积光吸收材料层。将金属纳米粒子沉积在光吸收材料之上。金属纳米粒子层与接收基质接触放置。图案被写入到由供体基质和接收基质形成的夹层上,使纳米粒子层的金属纳米粒子退火并转移到接收基质,从而在接收基质上形成电导体的图案。

根据本发明的一个实施方案,供体元件包括供体基质、红外线(IR)吸收层、纳米粒子层;其中,纳米粒子层的一部分受到激光辐射并受热,而从供体基质分离并转移到接收基质上,而纳米粒子层的未受激光辐射的部分保持对供体基质的附着。

在下面给出的优选实施方案的详细描述中,本发明及其目的和优点将更为清晰。

附图说明

图 1 示出了用于对纳米粒子层进行退火并从供体基质转移到接收基质的装置的示意图。

图 2 示出了本发明的供体基质的横截面图。

图 3 示出了本发明的供体元件的横截面图。

图 4a 和 4b 示出了本发明的部分纳米粒子层发生了退火并转移到接收基质上的供体元件的横截面图。

图 5 示出了用于本发明的替代打印头的横截面图。

图 6 示出了用于本发明的替代打印头的横截面图。

图 7 示出了用于本发明的替代打印头的横截面图。

具体实施方式

金属纳米粒子最为显著的特征之一是尺寸依赖性的表面熔点下降。(Ph.Buffat 等; "Size effect on the melting temperature of gold particles" *Physical Review A*, 13 卷, 6 期, 1976 年 6 月, 2287-2297 页; A. N. Goldstein 等 "Melting in Semiconductor Nanocrystals" *Science*, 256 卷, 1002 年 6 月 5 日, 1425-1427 页; 和 K. K. Nanda 等; "Liquid-drop model for the size-dependent melting of low-dimensional systems" *Physical Review, A* 66 (2002), 013208-1 至 013208-8 页。)该性能可使得金属纳米粒子熔化或烧结成具有良好导电性的多晶膜。(D. Huang; "Plastic-Compatible Low Resistance Printable Gold Nanoparticle Conductors for Flexible Electronic" *Journal of the Electrochemical Society*, 150 卷, 7 期, 2003 年 7 月, 摘要)

本发明将涉及通过使用激光而使纳米粒子层退火并转移, 从而在接收基质上形成电导体图案的方法。通常在供体基质的第一侧上沉积脱模材料层。金属纳米粒子被沉积在脱模材料之上。金属纳米粒子层与接收基质接触放置。图案被写入到由供体基质和接收基质形成的夹层上, 使纳米粒子层的金属纳米粒子退火并转移到接收基质, 从而在接收基质上形成电导体的图案。

在优选的实施方案中, 可溶液加工的金属纳米簇与光吸收染料在溶剂中配制。将该材料涂布在 IR 吸收层之上形成薄膜。金属纳米粒子层与接收基质接触放置, 激光被用于在由供体基质和接收基质形成的夹层上进行写入, 使纳米粒子层的金属纳米粒子退火并转移到接收基质上形成需要的图案。

本发明将特别地涉及形成本发明装置的部分, 或更直接与本发明装置协作的元件。应当理解的是, 未具体示出或描述的元件可采取本领域技术人员熟知的各种形式。

为了采用本发明的方法获得激光退火的导电材料图像, 优选采用二极管激光器, 这是由于它在小尺寸、低花费、稳定性、可靠性、耐久性和易调制方面具有显著的优势。在实际中, 在可以使用任何激光来加热

涂布的元件之前,元件必须含有红外吸收材料,例如金属、颜料如炭黑、或在美国专利 4,973,572 中描述的花青类红外吸收染料、或在以下美国专利中描述的其它材料: 4,948,777; 4,950,640; 4,950,639; 4,948,776; 4,942,141; 4,952,552; 5,036,040; 和 4,912,083, 这些专利中的公开内容引入本文作为参考。然后,激光辐射经 IR 吸收剂吸收并通过被称之为内转化的分子过程而转化为热。因此,构造有用的吸收剂将不仅仅取决于吸收剂的颜色、可转移性和强度,而且还取决于吸收剂对辐射的吸收和将其转化为热的能力。红外吸收材料或染料可含在金属纳米粒子涂层自身之内,或含在与其相结合的分层的层之内,即位于吸收层之上或之下。

应用于本发明中的元件活性层可通过任何溶剂相容的印刷技术,例如喷墨、照相凹版法、料斗涂布(hopper coating)或其它本领域已知的方法来涂布或印制到支持物上。金属纳米簇可以是银、金、或金属合金、其它可形成稳定纳米簇的贵金属混合物。纳米簇的尺寸通常在 1-10nm 的范围内。

现参见图 1, 这里示出了激光印刷装置 10, 其根据本发明使基质 18 以成像方式暴露于激光辐射。印刷装置 10 的激光器 14 可以是二极管激光器或其它任何高功率的激光器, 由其产生激光束 26。在本发明中, 可以同时使用一个以上的激光器或激光束。如在共同转让的美国专利 6,252,621(其公开内容在此引入作为参考)中所教导的, 激光束的形状可以是椭圆形的, 从而允许在使用低成本多模式激光器时进行细线的写入。为了扫描激光束以提供在激光束 26 和基质 18 之间的相对运动, 包括可移动镜子的检流计 22 通过 f- θ 透镜 24 扫描光束, 在 X 方向形成线条。本领域技术人员将能够理解也可通过其它种类的可移动镜子, 例如带有镜面的旋转多边形, 或通过其它装置, 例如旋转衍射光栅等来实现激光束扫描。

存在多种激光热敏打印机可被用于将图像写入到纳米粒子涂层中。扫描仪中的偏导装置可以是与在美国专利 6,031,561 中使用的类似的旋转多边形偏导装置 40。通常, 当多边形在每分钟旋转几千次且打印速率相对于先前的检流计扫描仪快得多的情况下, 只用到单一激光源(未示出)。多边形扫描仪通常采用图 5 中的 f- θ 透镜 24, 其将扫描的激光束聚焦在接收器表面上。激光源再次用由适当的数字电子学数据通路提供

的图像数据进行调制(或者连续的激光束可由分离的调制器,即声光调制器进行调制)。激光点由多边形偏导装置在快速扫描方向进行扫描,而接收表面由图5中的线性平移器46在慢速扫描方向进行扫描。激光束必须具有足够的功率来将纳米粒子涂层加热到足以导致纳米粒子发生退火的温度。扫描点的尺寸在很大程度上决定了打印行的分辨率。

可用于进行激光图案形成过程的其它打印机使用了如在图6中和在美国专利6,169,565中所示的多通道打印头60,但可适当折叠成相当紧凑的多通道打印头。打印头以恒定速率(除了在转向时)在快速方向前后扫描,接收器在打印头每次扫描后前进256打印点阵列的宽度。可替代地,打印头也可在安装到如图7中所示在美国专利4,900,130中讨论过的旋转鼓70上的接收片上打印。美国专利4,900,130中的打印头是用附着在纤维72末端的激光器14制成的,其在接收器中成像为打印点阵列。这是适合完成任务的另一种打印头。

在图1所示的实施方案中,基质18在与行正交的Y方向通过平移台32迁移,使得全部区域均得到扫描。扫描中,光束在任何点上的强度都由激光功率控制线路30使用计算机28给出的指示来控制。可替代地,激光束的强度可以由分离的调制器,例如激光光学领域技术人员熟知的声光调制器(未示出)来控制。在可替代的实施方案中,基质可保持静止,而使激光装置发生运动,或者将其光束进行光学改向。重要的特征是在激光束和显示基质之间存在相对运动以进行全区域扫描。

图2描述了用于本发明的供体基质的一种实施方案。供体基质45包括供体支持物50和吸收层80。供体基质45也可任选地包括抗反射层65和/或脱模层80。

任何材料均可用作供体支持物50,条件是其能够经受住激光的热。这样的材料包括聚酯,例如聚萘二甲酸乙二醇酯;聚对苯二甲酸乙二醇酯;聚酰胺、聚碳酸酯;纤维素酯,例如醋酸纤维素;含氟聚合物,例如聚偏氟乙烯或四氟乙烯-六氟丙烯共聚物;聚醚,例如聚甲醛;聚乙醛;聚烯烃,例如聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯或甲基戊烯聚合物;以及聚酰亚胺,例如聚酰亚胺-酰胺和聚醚-酰亚胺。金属基质和无机材料,例如玻璃、锗化硅和金属氧化物,例如氧化铝和氧化硅也适用于本发明。供体支持物50也可含有两层或多层这些材料。供体支持物50通常的厚度为约5-约5000 μm 。

然后,用能够在预定光谱部分吸收激光以产生热的吸收层 80 对供体支持物 50 进行涂布。吸收层 80 可以是金属,例如 Ag, Au, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Ir, Mo, Nb, Ni, Pt, Rh, Ta, Pd, V, Zr 或 W, 或它们的混合物。这组金属中优选的金属为 Ni, Mo, Zr, Be, Cr, V, Mo, Pt 或 W 或它们的混合物。吸收层 80 可以是有机材料或染料,包括在美国专利 4,541,830; 4,698,651; 4,695,287; 4,701,439; 4,757,046; 4,743,582; 4,769,360; 4,753,922 和 6,703,111 中公开的任何染料。上述染料可单独或与其它染料组合使用。

抗反射层 65 是供体基质 45 的任选层,包括具有折射率的实部大于 3.0 的材料。这包括诸如硅、锗以及它们的组合的材料。抗反射层 65 和吸收层 80 的特别有用的组合包括硅与铬以及锗与镍。抗反射层 65 的使用以及将有效抗反射层与吸收层进行匹配的方法在共同转让的美国专利 6,790,594 中所进行了描述,该专利的公开内容在此引入作为参考。

在本发明的一个实施方案中,在吸收层之上或之下涂布了脱模层 75,以助于金属纳米粒子层的剥离。在优选的实施方案中,脱模层包括产生气体的聚合物,其能够在受到激光和红外吸收材料的加热后形成气体,如在美国专利 6,165,671 中所公开的,该脱模层用具有 E_t 值在约 0.3-1.0 之间的极性溶剂涂布。在另一优选的实施方案中,产生气体的聚合物是氰基丙烯酸酯。在另一优选的实施方案中,脱模层包含具有玻璃化转变温度低于 150°C,更优选为低于 100°C 的聚合物。

图 3 示出了根据本发明的供体元件 100 的横截面图。在吸收层 80 之上合成并涂布的具有直径小于 100nm,优选小于 50nm 的金属纳米粒子的金属纳米粒子层 90 是由含有金属纳米粒子浓度为 1%-80%,优选为 10%-40%的溶液制得的。可将浓度为 0.1%-20%,优选为 1%-5%的光吸收染料加入到金属纳米粒子的溶液中,以促进金属纳米粒子的转化性能。

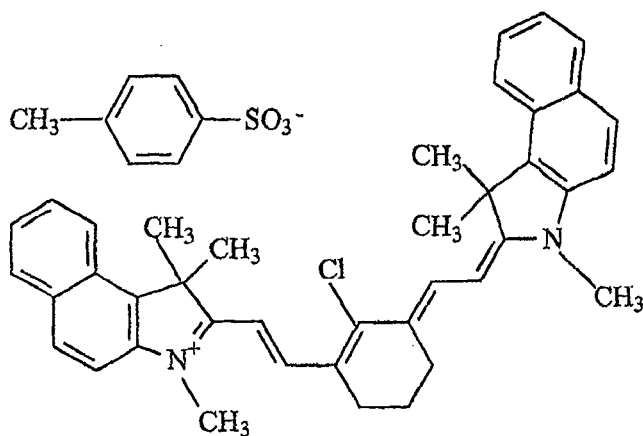
Au 纳米粒子的合成由以下方法进行。将 14 g 的四辛基溴化铵溶解在 400 ml 的甲苯中,并将 3.0 g 的四氯金酸(HAuCl_4)溶解在 100 ml 的水中。将四氯金酸/水的混合物倒入含有四辛基溴化铵/甲苯的烧瓶中。加盖并摇动烧瓶几秒钟。将混合物倒入分离漏斗中,使水/甲苯层得以分离,然后收集顶层(甲苯)溶液。取出红棕色的有机相,并将其放回到圆底烧瓶中。将在 25 ml 甲苯中的 4.7 g 己硫醇的溶液加入到烧瓶中,搅拌

10 分钟直到溶液变为无色。在 175 ml 水中溶解 3.8 g 硼氢化钠。在剧烈搅拌的同时,用滴液漏斗将 NaBH_4 溶液在两分钟内加入到有机相中。搅拌 3.5 小时,用分液漏斗从有机相中收集材料。通过旋转蒸发(保持温度低于 50°C)除去溶剂。向含产物的圆底烧瓶中加入 100 ml 乙醇,并声波处理混合物 2 分钟。用细烧结的玻璃过滤器过滤该材料,并用 100 ml 乙醇洗涤沉淀。产物(金纳米粒子)在无热真空炉中干燥 1 小时,称量为 0.8-1.0 g。由 TEM 检验的纳米粒子尺寸为 2-4 nm,且 DSC 显示出熔融或烧结温度为 $190-200^\circ\text{C}$ 。

涂布溶液用以下配方进行配制:

溶液 1: 将 10% 的 Au 纳米粒子和 1% 的 IR 颜料 1 溶解在 40/60 的乙醇/甲苯混合溶剂中。

溶液 2: 将 20% 的 Au 纳米粒子和 2% 的 IR 颜料 1 溶解在 40/60 的乙醇/甲苯混合溶剂中。



IR 染料 1

通过用涂铲或涂棍进行手工涂布或通过漏斗进行机器涂布,将溶液涂布在 4 密耳的 PET 基质上。涂层的湿沉积量经计算为 $5\mu\text{m}-25\mu\text{m}$ 。涂层的最终干燥厚度经测量为 $0.15\mu\text{m}-2\mu\text{m}$ 。

图 4a 和 4b 示出了根据本发明的有部分纳米粒子层发生了退火并转移到接收基质上的供体元件的横截面图。抗反射层 65 和脱模层 75 被淀积在供体基质 50 的第一侧上。红外(IR)吸收层 80 涂布在脱模层 75 的上部,以吸收激光并将其转化为热。金属纳米粒子层 90 在溶液中制备并均匀淀积在 IR 吸收层 80 上。然后,将供体元件 100 放置到使金属纳米粒子层 90 与接收基质 110 相接触的位置。激光束 26 经活化使激光照射供体元件 100。激光被能量吸收层 80 的选定部分吸收并将其加热,进而

将纳米粒子层 90 的选定部分加热到足以使纳米粒子发生退火而形成金属导电膜 120 的水平。然后，将供体元件 100 和接收基质 110 分离，其中，纳米粒子层 90 的部分被激光辐射和加热，从供体元件 100 分离并转移到接收基质 110 上，在接收基质 110 上形成电导体的图案，而纳米粒子层中未被激光辐射的部分保持对供体元件 100 的附着。

接收基质 110 可以是有机固体、无机固体或有机和无机固体的组合，它们提供用于接收来自供体元件 100 的金属导电膜的表面，且可以是刚性的或柔性的。典型的基质材料包括玻璃、塑料、金属、陶瓷、半导体、金属氧化物、半导体氧化物、半导体氮化物或它们的组合。接收基质 110 可以是材料的均匀混合物、材料的复合物或多层材料。接收基质 110 可以是 OLED 基质，即通常被用于制备 OLED 器件的基质，例如有源矩阵低温多晶硅 TFT 基质。接收基质 110 可以是透光性的或不透明的。接收基质 110 可在转移步骤前由其它涂层涂布。

通过以下实施例，本发明及其优点可得到更好的理解。

实施例 1:

供体元件通过以下方式构造：

40 nm 的硅抗反射层和 40 nm 的铬吸收层顺序被真空淀积到 51 微米的聚酰亚胺供体基质上。将 20% 的尺寸为 2-4 nm 的金纳米粒子和 1-2% 的 IR 吸收染料分散在 40/60 的乙醇/甲苯混合溶剂中，并涂布在铬层上，湿沉积量为 1 cc/sq ft。然后，样品在室温下干燥 10 分钟，得到最终厚度为约 300-500 nm。

接收基质

用于本发明的接收基质是 4 密耳的 PET 膜，且在表面的接收一侧具有 0.3 μ m 的凝胶涂层。

经退火和转移的金属纳米粒子层

金属纳米粒子层与接收基质的凝胶层接触放置，并通过真空而压制。在需要退火和转移的区域，使用含有 830 nm 和最大功率为 600mW 的激光二极管的激光印字机来退火涂布的纳米粒子，并通过对供体支持物的第二侧按预定的图像进行扫描来写入图案。设定扫描速度，使得涂布的基质

上的激光暴露在约 1.3 J/cm^2 的能量水平。慢慢将供体元件和接收基质分开，使得一部分纳米粒子层受到激光辐射并受热而从供体基质转移到接收基质上，而纳米粒子层的未受激光辐射的一部分保持对供体基质的附着。

实施例 2:

如实施例 1 构造出符合本发明要求的供体元件和接收基质，但与之不同的是将 20% 的尺寸为 50-70 nm 的银纳米粒子(出自 CIMA Nanotech of St. Paul, MN)分散在含有 2% 的 IR 吸收染料的乙二醇丁基醚乙酸酯溶液中。

实施例 3:

如实施例 1 构造出符合本发明要求的供体元件和接收基质，但与之不同的是将 20% 的尺寸为 50-70 nm 的银纳米粒子(出自 CIMA Nanotech of St. Paul, MN)分散在含有 2% 的 IR 吸收染料的水和乙醇的混合溶剂中。

表 1 中示出了经激光退火和转移而在 PET 凝胶涂布上形成图案的 Au 和 Ag 导体的结果。

表 1

涂布溶液	湿沉积量 (cc/sq ft)	干燥厚度 (μm)	电阻率 (Ohm-cm)
实施例 1	1	0.3	7.5×10^{-5}
实施例 2	1	0.5	3.6×10^{-5}
实施例 3	1	0.5	3.2×10^{-5}

表 1 表明，在激光转移和退火后，在凝胶涂布 PET 上的转移的金属层的电阻率降低到传导性很高的状态。由于未经烧结，未受激光辐射的纳米粒子层仍在供体基质上保持非传导性。

部件清单

10	激光印刷装置
14	激光器
18	基质
22	检流计
24	f- θ 透镜
26	激光束
28	计算机
30	激光功率控制线路
32	平移台
40	多边形
45	供体基质
46	线性平移器
50	供体支持物
60	多通道打印头
65	抗反射层
70	旋转鼓
72	纤维
75	脱模层
80	吸收层
90	纳米粒子层
100	供体元件
110	接收基质
120	金属导体膜

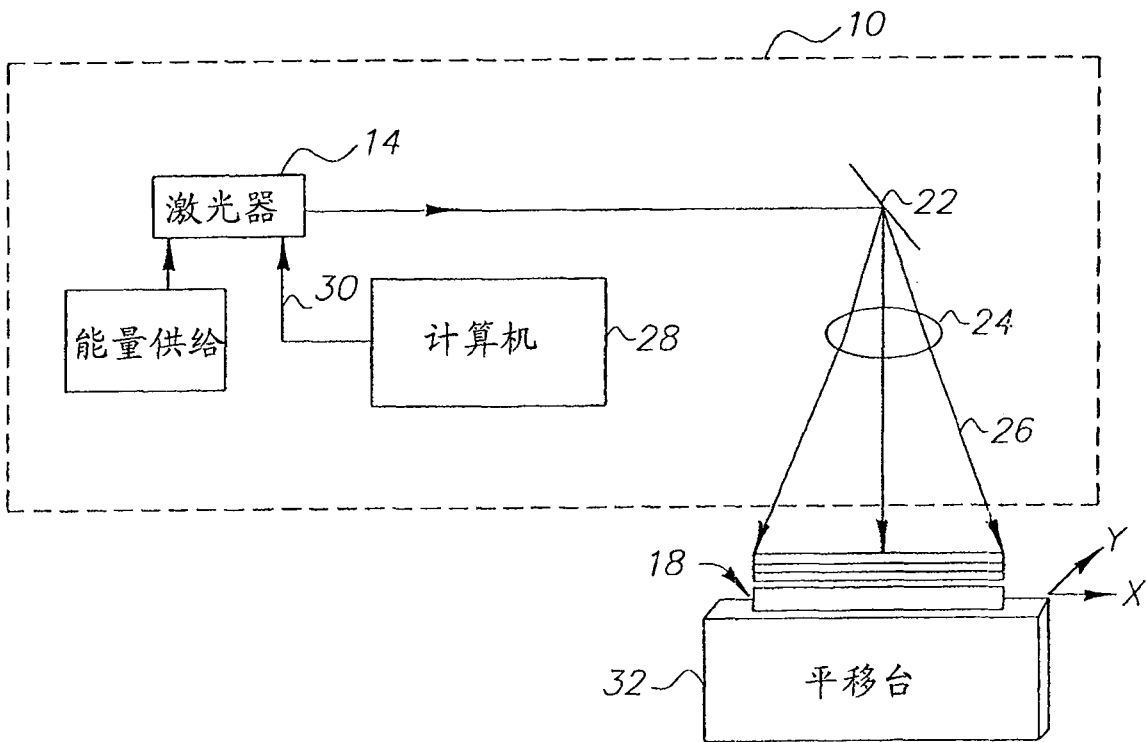


图 1

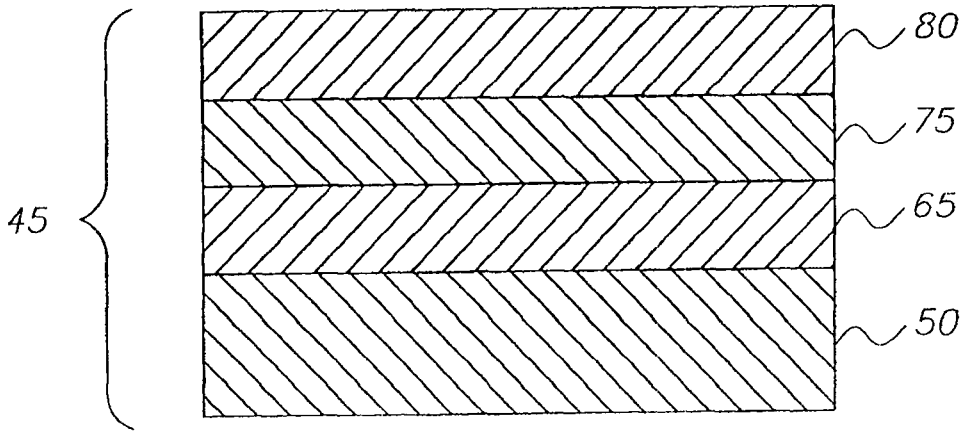


图 2

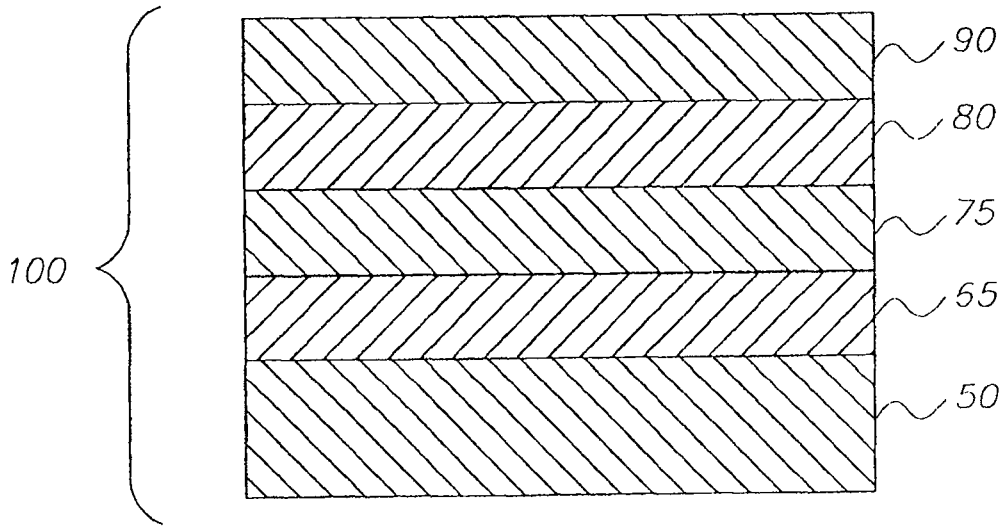


图 3

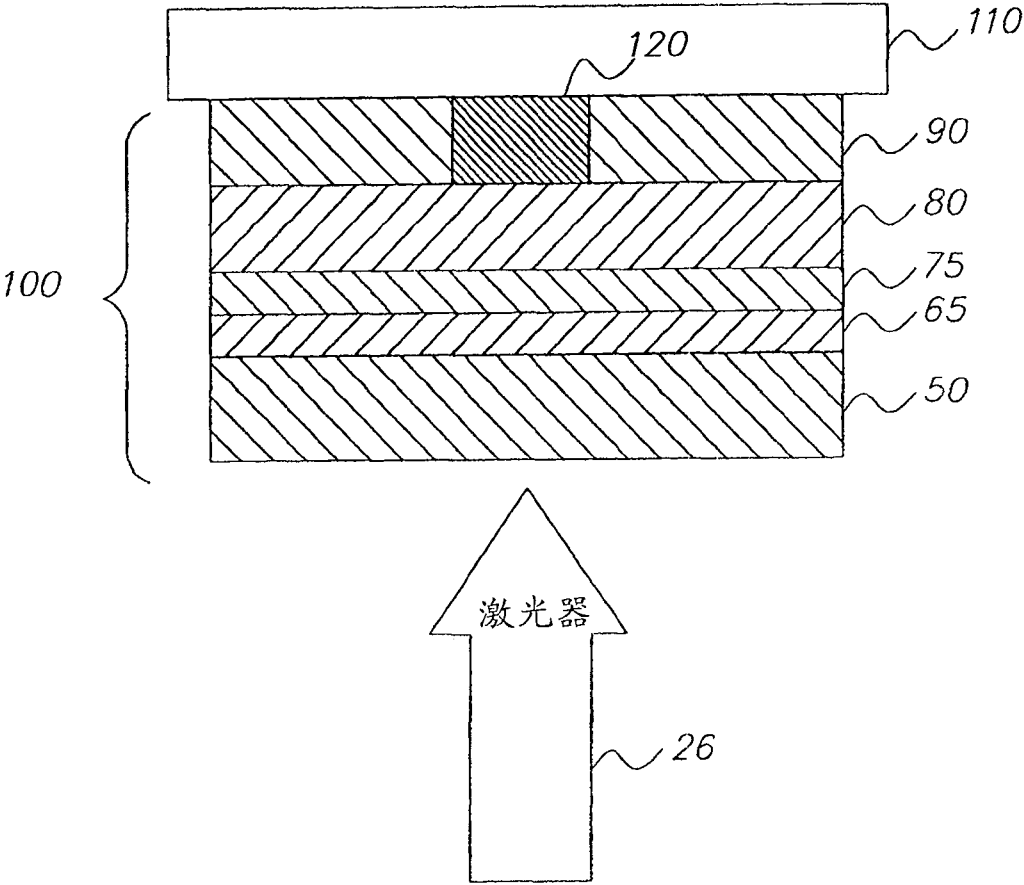


图 4a

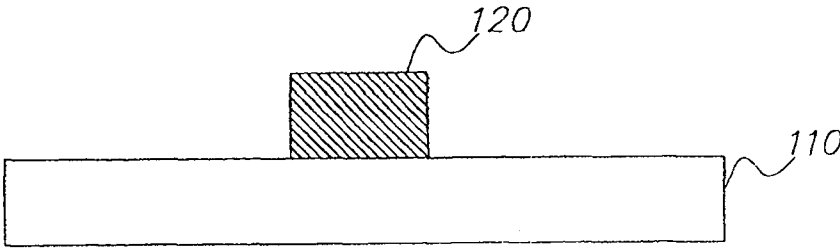


图 4b

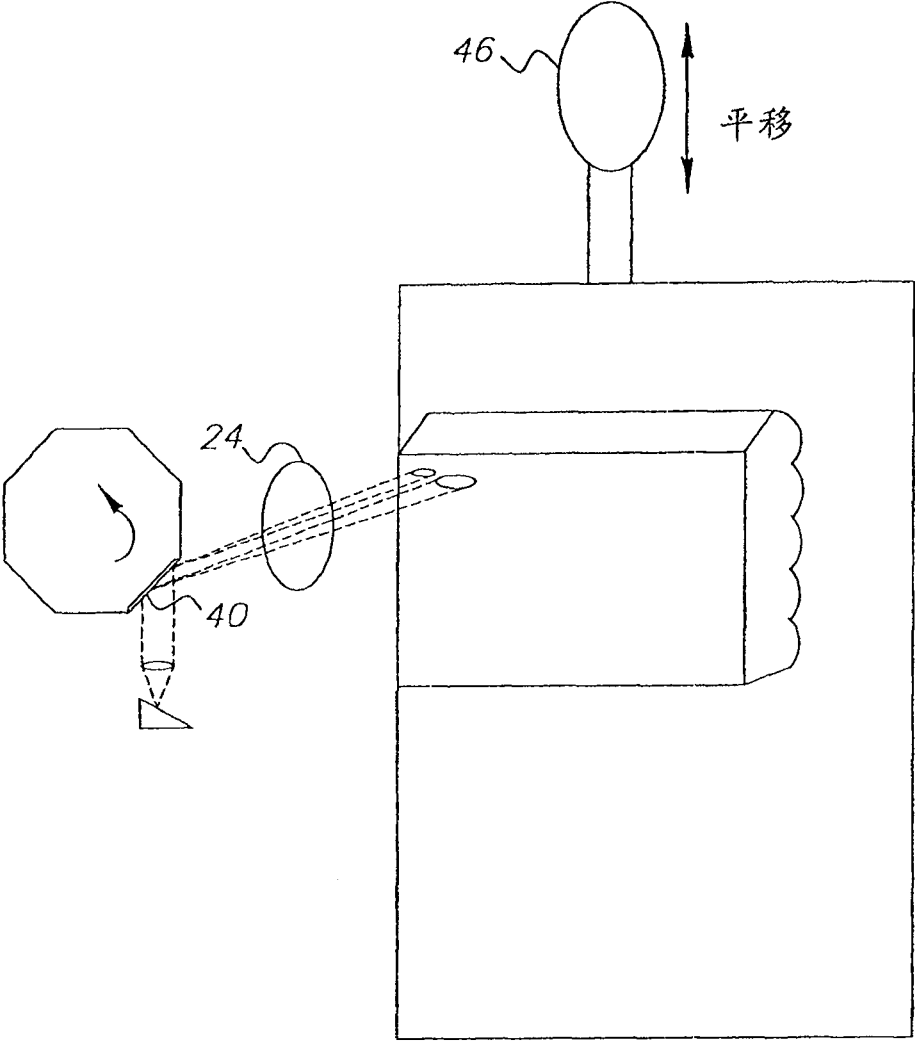


图 5

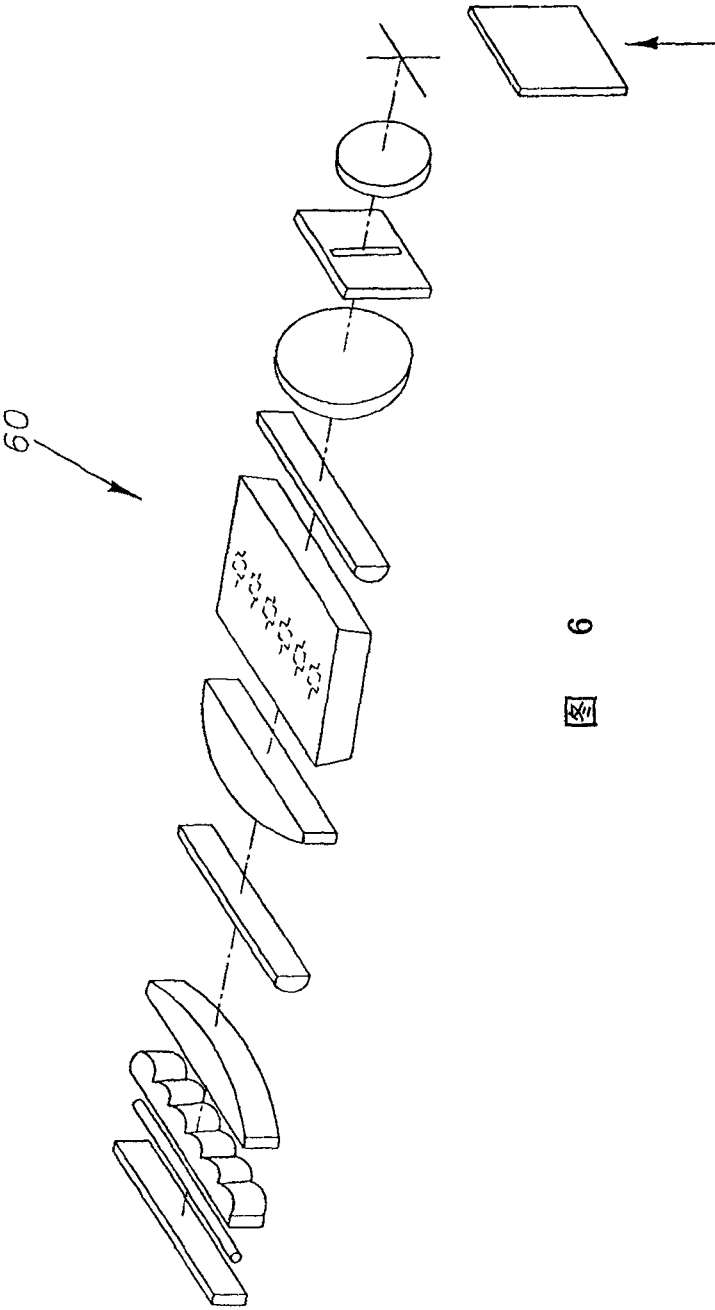


图 6

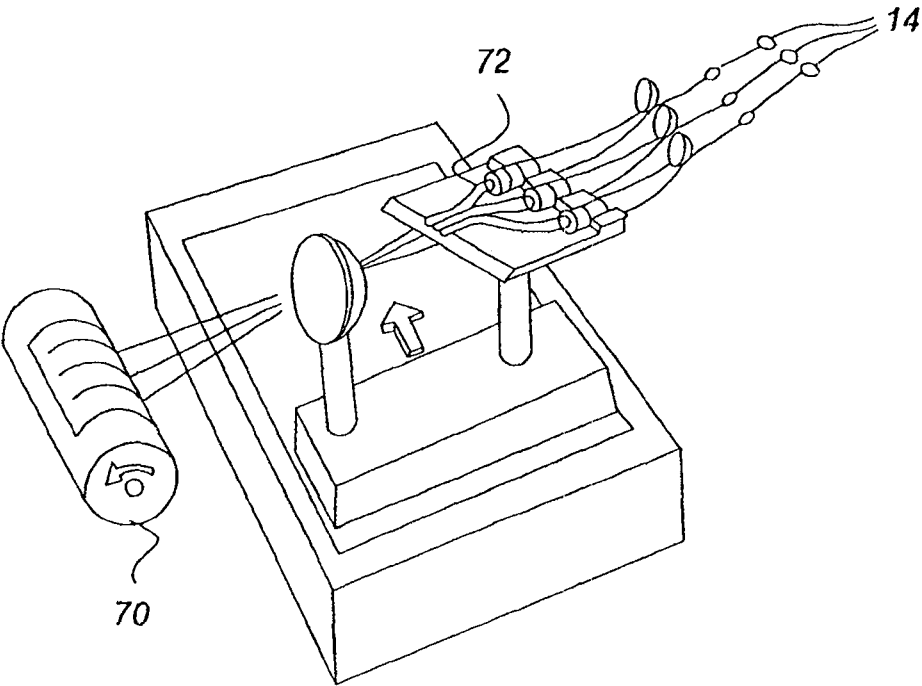


图 7