(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년09월15일
(11) 등록번호 10-1777311
(24) 등록일자 2017년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/52 (2014.01) *B22F 1/00* (2006.01)
C09D 11/037 (2014.01) *C09D 11/322* (2014.01)
H01B 1/02 (2006.01) *H05K 1/09* (2006.01)
B82Y 30/00 (2017.01)
(21) 출원번호 10-2011-7025995
(22) 출원일자(국제) 2010년03월26일
심사청구일자 2015년03월17일
(85) 번역문제출일자 2011년10월31일
(65) 공개번호 10-2012-0050924
(43) 공개일자 2012년05월21일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/028799
(87) 국제공개번호 WO 2010/114769
국제공개일자 2010년10월07일
(30) 우선권주장
12/415,761 2009년03월31일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20060189113 A1*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
이시하라 케미칼 가부시키가이샤
일본국 효고 652-0806 고오베시 효고구 니시야나기하라쵸 5번 26호
(72) 발명자
리, 윤준
미국 78759 텍사스 오스틴 퀸즈 웨이 11607
라운드힐, 데이비드, 맥스
미국 98116 워싱턴 시애틀 사우쓰웨스트 월넛 애브뉴 2202
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 남앤드남

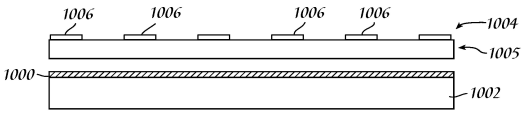
전체 청구항 수 : 총 23 항 심사관 : 조준배

(54) 발명의 명칭 **금속 잉크**

(57) 요 약

운반체, 다수의 구리 나노입자들, 및 알코올을 포함하는 금속 잉크에 관한 것이다. 전도성 금속 잉크는 잉크젯 인쇄와 드로우-다운 인쇄를 포함한 방법들에 의해 기판상에 증착될 수 있다. 잉크는 예비-경화 및 경화되어 기판상에 도체를 형성할 수 있다.

대 표 도 - 도10b



(72) 발명자

리, 수에핑

미국 78750 텍사스 오스틴 그랜드 오크 코브 9304

락스톤, 피터, 비.

미국 78750 텍사스 오스틴 브리스틀 오크 트레일 11320

아리무라, 히데토시

미국 78758 텍사스 오스틴 메트릭 불러바드 12430 #7208

야니브, 츠비

미국 78746 텍사스 오스틴 아쿠아 버드 드라이브 4506

(56) 선행기술조사문헌

US20040134379 A1*

US20080286488 A1*

WO2008144504 A1

KR1020070077994 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

두 개 이상의 산소화된(oxygenated) 유기 화합물들을 포함하는 운반체(vehicle);

구리 나노입자; 및

중간 길이 사슬의 지방족 알코올을 포함하며,

상기 구리 나노입자는 구리 산화물을 포함하고,

상기 중간 길이 사슬의 지방족 알코올은 4 내지 12개의 탄소 원자를 가지며, 알코올의 유전상수가 운반체의 유전상수를 초과하는,

전도성 금속 잉크.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서, 알코올이 이소부탄올, 2-옥탄올, 또는 이들의 조합물인 전도성 금속 잉크.

청구항 4

제 1항에 있어서, 알코올의 점도가 운반체의 점도를 초과하는 전도성 금속 잉크.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1항에 있어서, 알코올이 비-이온성 고분자 분산제인 전도성 금속 잉크.

청구항 7

제 1항에 있어서, 알코올이 잉크 중의 유기 액체의 30중량% 내지 96중량%로 포함되는 전도성 금속 잉크.

청구항 8

제 1항에 있어서, 이온성 분산제를 추가로 포함하는 전도성 금속 잉크.

청구항 9

제 8항에 있어서, 이온성 분산제가 잉크의 0.5중량% 내지 20중량%로 포함되는 전도성 금속 잉크.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1항에 있어서, 구리 나노입자가 잉크의 40중량% 내지 60중량%로 포함되는 전도성 금속 잉크.

청구항 12

제 1항에 있어서, 운반체의 끓는점이 150℃ 미만인 전도성 금속 잉크.

청구항 13

제 1항에 있어서, 운반체가 친수성인 전도성 금속 잉크.

청구항 14

제 1항에 있어서, 잉크가 바인더(binder)를 포함하지 않는 전도성 금속 잉크.

청구항 15

제 1항에 있어서, 잉크 중의 구리 나노입자의 직경이 1000㎚ 미만인 전도성 금속 잉크.

청구항 16

제 1항에 있어서, 매끄럽고 균질한 도체(conductor)를 형성하기 위해 잉크가 경화성인 전도성 금속 잉크.

청구항 17

- 기판(substrate)상에 매끄럽고 균질한 잉크 층을 형성하기 위해 기판상에 금속 잉크를 증착하는 단계로서, 상기 잉크가 두 개 이상의 산소화된 유기 화합물들을 포함하는 운반체, 구리 산화물을 포함하는 구리 나노입자, 및 C_4 내지 C_{12} 지방족 알코올을 포함하는 단계; 및

- 상기 기판상에 도체를 형성하기 위해 전도성 금속 잉크를 고형화(solidifying)하는 단계를 포함하며,

상기 알코올의 유전상수가 운반체의 유전상수를 초과하는,

금속 잉크로부터 도체를 형성하는 방법.

청구항 18

제 17항에 있어서, 잉크 중의 구리 나노입자의 직경이 1000㎚ 미만인 방법.

청구항 19

제 17항에 있어서, 증착 단계가 드로우-다운(draw-down) 인쇄를 포함하는 방법.

청구항 20

제 17항에 있어서, 증착 단계가 잉크젯 인쇄(inkjet printing)를 포함하는 방법.

청구항 21

제 17항에 있어서, 도체의 저항률(resistivity)이 3.6μΩ-㎝ 내지 10μΩ-㎝인 방법.

청구항 22

제 17항에 있어서, 구리 나노입자가 잉크의 40중량% 내지 60중량%로 포함되는 방법.

청구항 23

제 17항에 있어서, 알코올이 이소부탄올, 2-옥탄올, 또는 이들의 조합물인 방법.

청구항 24

제 17항에 있어서, 알코올의 점도가 운반체의 점도를 초과하는 방법.

청구항 25

삭제

청구항 26

제 17항에 있어서, 운반체의 끓는점이 150℃ 미만인 방법.

청구항 27

제 17항에 있어서, 기판상에 도체를 형성하기 위해 전도성 금속 잉크를 고형화하는 단계가, 전도성 금속 잉크를 광소결(photosinter)하는 것을 추가로 포함하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 구리와 같은 금속 잉크에 관한 것이다. 가요성 테이프 커넥터 및 인쇄 회로 기판(PCB)상에 있는 금속 도체들은 일반적으로 PCB 위에 적층되거나 전기도금 기술에 의해 증착된 구리(Cu) 라인(line)이다. 구리 물질을 패터닝(patterning)하여 부품들 사이에 전도성 라인, 와이어(wire) 및 접속 리드를 형성하는 것은 포토리소그래피(photolithography) 및 블랭킷(blanket) 구리 필름의 산 에칭을 필요로 한다. 택일적으로, 이러한 방법들은 도금 프로세스 중에 구리 라인 패턴을 정하는데에 사용될 수 있다. 양자의 경우에, 구리를 에칭하기 위해 사용되는 화학물질들 및 상기 프로세스로부터 발생되는 결과적인 화학 폐기물은 제조되는 제품들에 대해 상당한 비용을 부가할 것이다. 이러한 비용은 에칭 및 광패터닝(photopatterning) 프로세스 단계들에 필요한 시간과 노동력으로 인해 추가로 증가된다.

[0002] PCB 상에 금속 도체를 형성하기 위한 전기도금 및 적층에 대한 대안적인 기술에는 금속 라인을 인쇄하는 것이 포함된다. 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄 및 그 밖의 인쇄 기술들을 위한 은 금속계 잉크 및 페이스트가 존재한다. 비록 은이 높은 전도성을 갖고 저온에서 가공될 수 있지만, 이는 고가의 금속이며, 이러한 비용은 많은 적용에 있어 걸림돌이 된다.

배 경 기 술

[0003] 은과 대조적으로, 구리 금속은 전자 산업에 있어 표준이며 비용은 약 1/10이다. 따라서, 구리는 전자 인터커넥트(interconnect), 무선-주파수 ID 태그 및 디스플레이 제조 프로세스 등과 같은 적용 분야에서의 사용에 있어 은을 대체하기에 적합하다.

[0004] 본 발명의 하나 이상의 구현예들의 세부 내용들은 하기 설명 및 첨부 도면에서 설명하기로 한다. 그 밖의 형태들도 하기 상세한 설명, 도면 및 청구항으로부터 명백할 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 구리와 같은 금속 잉크에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 도 1을 참조하면, 기판(102)의 표면상에 도체를 제조하기 위한 시스템(100)이 도시되어 있다. 상기 시스템(100)은 기판 표면상에 금속 잉크를 인쇄할 수 있는 잉크젯 프린터와 같은 프린터 장치(104)를 포함한다. 그러나, 잉크를 인쇄할 수 있는 임의의 인쇄 장치가 사용될 수 있다(예를 들면 에어로졸 제트). 그 밖에 증착 장치들도 사용될 수 있다. 예를 들어, 금속 잉크는 스프레이, 드로우-다운 기술, 및 스핀-캐스팅 등을 사용하여 증착될 수 있다. 잉크는 특정한 패턴으로 인쇄될 수 있거나 기판 표면 전체를 덮을 수도 있다. 프린터 장치(104)는 인쇄될 잉크 용액을 보관하기 위한 보관함(106)을 포함한다. 대안적으로, 잉크 용액은 잉크 공급원으로부터 프린터 장치(104)로 외부에서 제공될 수 있다.

[0007] 잉크젯 인쇄에 적합한 금속 잉크로부터 구리-기재(copper-based) 도체를 제조하기 위해, 잉크 용액은 잉크젯 헤드에 의해 가공되기에 충분히 작은 구리 입자들로 이루어질 수 있다. 일반적으로, 이는 1 마이크론 이하의 직경, 몇몇의 경우에는, 0.1 마이크론(100 나노미터) 이하의 직경을 갖는 구리 입자들을 포함한다. 구리 입자들은 보관 및 인쇄를 하는 동안 용매 및/또는 현탁액 내에 보존된다. 잉크젯 용액은 유리와 같은 비가요성 무기 기판 또는 폴리이미드나 폴리에틸렌과 같은 가요성 유기 기판을 포함한 다수의 기판들 상에 인쇄될 수 있다. 몇몇 실시예서, 종이 기판이 사용될 수 있다. 다른 기판들도 사용될 수 있다.

[0008] 기판 표면상에 구리계 잉크 용액을 인쇄한 후에, 잉크는 예비-경화(pre-cured) 또는 건조된다. 잉크 용액이 고분자 기판상에 인쇄되는 경우, 예비-경화는 탄성/가소성의 변화, 수축, 뒤틀림(warping), 및/또는 기판에 대한

손상과 같은 기판의 변형을 방지하기 위해 일반적으로 200℃ 미만, 바람직하게는 100℃ 미만의 온도에서 수행된다. 잉크 용액은 공기 중에서 또는 질소와 아르곤과 같은 다른 가스 환경에서 경화될 수 있다. 불활성 환경에서의 예비-경화는 잉크젯 인쇄 시스템의 비용 및 복잡성을 높일 수 있다. 통상적으로, 구리 입자들은 어둡거나 검고 빛을 흡수하므로, 예비-경화된 잉크 또한 어둡거나 검은 빛을 흡수하는 색을 나타낸다. 또한, 예비-경화된 잉크는 높은 저항률(resistivity)을 갖는다. 예비-경화된 잉크의 저항률은 용융을 통해 구리 입자들을 함께 융합시킴으로써 감소될 수 있다.

[0009] 인쇄된 금속 나노입자들이 광 플래시에 의해 소결될 수 있기 이전에, 인쇄된 금속 나노입자들 내에 홀의 형성을 초래할 수 있는 액체들의 급속한 증발을 방지하기 위해 인쇄된 이미지는 건조되고 액체 성분이 없어야 한다. 이러한 전-소결 건조 단계는 1시간 이하의 시간 동안 공기 중에서 140℃ 이하의 온도에서 인쇄된 물질을 가열함으로써 수행될 수 있다. 상기 온도 및 시간은 금속 나노입자들의 산화를 방지하기 위해 최대한 낮고 짧게 유지되어야 한다. 이러한 전-소결 조건들의 이용에는, 금속 나노입자 잉크의 성분이 이러한 실험 조건 하에 휘발성일 것이 요구된다. 이러한 조건들 하에 급속한 산화를 겪거나 그들의 성분을 유지하는 인쇄된 물질들에 대해서는, 이를 제거하기 위해 다른 조건들이 사용될 수 있다. 이는 질소, 수소, 또는 대기를 형성하는 가스 하에 보다 높은 온도로 가열시키는 것, 또는 고진공 조건 하에 가열시키는 것을 포함한다. 금속 잉크 포뮬레이션 내에 비-휘발성 성분들을 함유하는 것은 피해야 하는데, 이는 최종 금속 필름 내에 이들이 흡장(occlusion)됨에 따라 벌크 금속의 저항률보다 더 높은 저항률을 가질 것이기 때문이다. 이러한 건조 단계를 촉진하기 위해, 낮은 끓는점 및 낮은 증발열을 갖는 액체들이 선호되며, 이러한 조건 하에 완전히 승화되는 고체들이 사용되어야 한다. 이러한 성분들의 사용이 가능하지 않다면, 이러한 열적 조건 하에 휘발성 생성물들로 분해되는 화합물들의 경우와 같은 대안적 전략이 사용될 수 있다.

[0010] 그러나, 벌크 구리는 약 1000℃를 넘을 때까지도 용융되지 않는다. 비록 60㎚ 이하의 직경을 갖는 구리 입자들에 대해 용융 온도가 낮을 수 있더라도, 이는 여전히 고분자 기판에 적합한 프로세스 온도보다 훨씬 높다. 또한, 구리는 공기 중의 고온에서 쉽게 산화되며, 이로 인해 저항률을 감소시키는 것이 아닌, 저항률을 증가시킬 수 있다.

[0011] 기판을 과열시키지 않고, 또는 산화가 거의 없거나 전혀 없이 구리 입자들을 융합시키기 위해, 예비-경화된 필름은 제논 램프와 같은 광원으로부터 강렬하지만 짧은 광 펄스에 노출시킴으로써 광소결(photosinter)될 수 있다. 상기 광원으로부터 나온 빛은 필름의 어둡거나 검은 색상으로 인해 필름에 의해 흡수된다. 따라서, 직접적으로 가열되는 것은 기판이 아니라 필름이다. 빛의 세기가 충분히 높고(대략 수 줄(J)/㎠) 펄스 길이가 충분히 짧다면(대략 300 마이크로초 이하)에는, 예비-경화된 필름으로 전달되는 에너지는 실질적인 에너지를 기판으로 전달하지 않으면서도 구리 입자들을 함께 융합시키기에 충분해진다.

[0012] 광소결은 은 및/또는 구리 입자들을 포함하는 필름에 적용될 수 있다. 또한 광소결 프로세스는 다른 금속 입자 필름들에 대해서도 사용될 것이다. 광소결된 은 필름의 저항률은 벌크 은의 저항률의 약 4배이다. 구리 광소결된 필름에 있어서, 저항률은 벌크 구리에 비해 대략 10 내지 40배 높다. 예를 들어, 광소결된 구리 나노입자 필름의 저항률은 10^{-5} 내지 10^{-7}Ω-㎝의 범위 내에 도달될 수 있다. 이러한 저항률 값은 전자 인터커넥트, RFID 태그의 안테나와 같은 어플리케이션 및 유리 및 가요성 기판상의 디스플레이 제조 프로세스에 사용하기에 충분하다. 또한, 광소결은 조정(alignment)하기 위한 정밀한 광학장치(optics)를 필요로 하지 않으며, 물질의 넓은 면적에 걸쳐 제조하기 위해 스케일 업(scaled up)될 수 있다.

[0013] 금속 나노입자들을 잉크로 만드는 것은 분산제의 첨가를 필요로 할 수 있다. 이러한 분산제들은 금속 나노입자와 결합될 수 있는 머리기(head group), 및 잉크의 액체 상 성분 혼합물에 사용되는 운반체(용매)와 융화성인 꼬리기(tail group)를 갖는다. 이러한 분산제들은 일반적으로 소수성 및 친수성 말단을 가지며, 꼬리기는 우선적으로 장쇄 알킬 또는 알콕시기 작용기를 가져야 한다. 머리기의 디자인은 "하드(hard) 및 소프트(soft) 산 및 염기 원리"를 기초로 하고 배제된 부피(excluded volume) 계산을 사용하여 만들어질 수 있다.

[0014] 금속과 리간드(분산제)의 차동 착체형성 거동(differential complexation behavior)은 전자-쌍 제공 루이스 염기 및 전자-쌍 수용 루이스 산과 관련하여 설명되어왔다. 이들 사이의 관계는 하기 방정식에 도시되어있다:

[0015] 루이스 산 + 루이스 염기 → 루이스 산/루이스 염기 착물

[0016] 루이스 산 및 루이스 염기는 하드(hard), 보더라인(borderline), 또는 소프트(soft)인 것으로 분류되어 왔다. 하드-소프트-산-염기(hard soft acid base (HSAB)) 원리에 따르면: "하드 산은 하드 염기와 결합하는 것을 선호하며", "소프트 산은 소프트 염기와 결합하는 것을 선호한다".

[0017] 기존의 금속/리간드 무기화학에서 유기화학의 범위까지 분석을 통해, 광범위한 원자, 이온, 분자 및 분자 이온들이 하드, 보더라인 또는 소프트 루이스 산 또는 루이스 염기인 것으로 분류되어 왔다. 표 1 및 2는 루이스 산과 염기들을 하기 세 개의 카테고리로 분류한 짧은 목록을 제공한다.

[0018] 표 1. 루이스 산의 분류

하드	소프트	보더라인
H^+, Li^+, Na^+	Cu, Cu^+, Ni, Ag	Cu^{2+}, Ni^{2+}

[0019]

[0020] 표 1로부터 중요한 관찰 결과가 확인된다. 첫 번째는 원소 구리가 소프트이며, 비록 구리 나노입자들이 보더라인으로 분류되는 Cu^{2+}와 같이 거동한다 하더라도, 큰 구리 나노입자들은 소프트 루이스 산 거동을 나타낼 수 있다는 점이다. 유사하게, Cu_2O로부터 형성된 임의의 Cu^+도 소프트로 분류된다.

[0021] 표 2. 루이스 염기의 분류

하드	소프트	보더라인
H_2O, OH^-, Cl^-, RCO_2H (산), ROH (알코올), R_2O (에테르), RNH_2 (아민)	R_2S (설파이드), $RCH{=}CH_2$ (알켄), C_6H_6 (벤젠), CO	$C_6H_5NH_2$ (아닐린), C_5H_5N (피리딘)

[0022]

[0023] 구리 나노입자들이 보더라인 또는 소프트로 분류될 수 있다는 전제가 계속된다면, 보더라인 또는 소프트 루이스 염기 분류에 속하는 몇몇 분산제를 표적으로 하는 것이 유리할 수 있다.

[0024] 하드 [루이스] 산은 하드 [루이스] 염기와 결합하여 전하-제어된 (이온성) 착물을 제공한다. 이러한 상호작용은 루이스 산과 루이스 염기 종들의 +/- 전하들에 의해 좌우된다. 소프트 [루이스] 산은 소프트 [루이스] 염기와 결합하여 FMO-제어된 (공유결합) 착물을 제공한다. 이러한 상호작용은 참여하는 프론티어 분자 오비탈(FMO), 최고준위 점유 분자 오비탈(HOMO) 및 최저준위 비점유 분자 오비탈(LUMO)의 에너지에 의해 좌우된다. 이러한 분석을 이용하여, 전하-제어되고 FMO-제어된 루이스 산/염기 착체형성의 기여 양태가 분리 및 정량된다.

[0025] 하드 루이스 산은 하기에 해당되거나 하기를 갖는다:

[0026] 작은 이온 반경의 원자 중심

[0027] 높은 양전하

[0028] 종들은 이들의 원자가 껍질(valence shell) 내에 전자쌍들을 함유하지 않음

[0029] 낮은 전자 친화도

[0030] 매우 용매화되기 쉬움

[0031] 높은 에너지의 LUMO.

[0032] 소프트 루이스 산은 하기에 해당되거나 하기를 갖는다:

[0033] 큰 반경

[0034] 낮거나 부분적인 양전하

[0035] 원자가 껍질 내의 전자쌍

[0036] 분극화 및 산화되기 쉬움

[0037] 낮은 에너지의 LUMO, 그러나 큰 크기의 LUMO 계수(coefficient).

[0038] 하드 루이스 염기는 하기에 해당되거나 하기를 갖는다:

[0039] 작고, 용매화 정도가 높고, 전기음성적인 원자 중심: 3.0-4.0

[0040] 약하게 극성화될 수 있는 종들

[0041] 산화되기 어려움

[0042] 높은 에너지의 HOMO.

[0043] 소프트 루이스 염기는 하기에 해당되거나 하기를 갖는다:

[0044] 2.5-3.0 범위 내의 중간 전기음성도의 큰 원자들.

[0045] 분극화 및 산화되기 쉬움

[0046] 낮은 에너지의 HOMO, 그러나 큰 크기의 HOMO 계수.

[0047] 보더라인 종들은 중간적 특성을 갖는다. 종들이 모든 특성들을 가질 필요가 없다라는 의견도 있다. HSAB는 이론이 아닌데, 이는 HSAB가 화학 결합의 세기의 변화를 설명하지 못하기 때문이다. HSAB 원리에서 '선호하는'이라는 단어는 다소 적당한(modest) 영향을 의미하며, HSAB는 루이스 산-루이스 염기 쌍들을 선택하는 가이드로서 이용되어야 하는 것이지 엄격한 규칙으로 사용되어야 하는 것은 아니다.

[0048] 정성적인 HSAB 이론은 화학적 경도(hardness)의 정량적인 정의와 함께 확대되어 왔다. 멀리컨(Mulliken) 규모로 정의된 바와 같이, 전기음성도가 원자 또는 분자 내에 고정된 핵 전하를 갖는 경우의 에너지 대 전자의 양을 플롯으로 나타낸 1차 도함수인 경우, 화학적 경도는 2차 도함수가 된다. 따라서 경도 및 전기음성도는 관련이 있으며, 이러한 점에서 경도는 변형 또는 변화에 대한 저항의 측정이다. 0의 값은 최대 연성(softness)을 나타낸다(표 3).

[0049] 표 3. 화학적 경도(Chemical Hardness)

[0050]

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

[0051] 분산제로서 사용되는 화합물들은 장쇄 알킬$(CH_2)_n$ 또는 에톡시$(CH_2CH_2O)_n$ 기를 갖는다. 이러한 기들은 탄소-탄소 또는 탄소-산소 단일 결합에 의해 함께 연결된다. 이러한 단일 결합에 의해 3-차원 진동 및 회전이 가능하며, 이는 분산제에 고도의 가요성을 제공한다. 가요성 장쇄 꼬리기들을 갖는 분산제를 사용해야 할 필요성에 대한 설명으로서, 진동 및 회전의 조합을 통해 이들 기들이 단쇄 꼬리기들보다 더 많은 공간을 점유하며, 이러한 공간에는 제 2 구리 나노입자의 접근이 허용되지 않는다는 점을 들 수 있다. 이러한 배제된 부피 효과를 정량하기 위해, 프로판(C_3H_8), 헥산(C_6H_{14}) 및 데칸$(C_{12}H_{26})$에 대해 계산을 실시하였다. 이들 3개의 알킬 사슬 화합물들을 도 18에 구조적으로 나타내었다. 각각의 경우 선형 구조가 도시되어 있으며, 각각의 경우 C-C-C 각도는 109°28′, 즉 사면체 각도에 가까울 것이다.

[0052] 컴퓨터를 사용한 결과를 표 4에 나타내었다.

[0053] 표 4. 컴퓨터를 사용한 알칸에 대한 데이터

알칸	길이 (Å)	"배제된" 부피 (Å)	반데르발스 부피 (Å)	분자 부피 (Å)	분자 표면 (Å)
프로판	4.1	36.1	56.2	77.4	103.5
헥산	6.7	157.5	81.9	106.3	146.0
데칸	12.0	904.8	132.4	176.0	231.7

[0054]

[0055] 길이(옴스트롬 Å) - 확장된 형태에서의 끝에서 끝(중원자(heavy atom))의 거리이다. 프로판의 경우, 이는 C_1에서 C_3까지의 거리; 헥산의 경우, 이는 C_1에서 C_6까지의 거리; 및 데칸의 경우, 이는 C_1에서 C_{12}까지의 거리이다.

[0056] "배제된" 부피(Å) - 길이(d)를 기초로 한 부피로서, $(1/6)\pi d^3$이다. 주어진 대상에 대한 배제된 부피는 주어진 대상을 포함하고 둘러싸는 부피로서 정의되며, 이는 다른 대상에 대해서는 배제된다. 배제된 부피는 항상 한 쌍의 대상에 대해 정의된다.

[0057] 반데르발스 부피(Å) - 반데르발스 반경을 기초로 한 부피이다. 공유결합으로 결합되지 않은 두 개의 원자들은 특정 최소 거리보다 가깝게 서로 접근할 수 없다. 가장 가까운 근접도는 포함된 원자의 유형에 따라 달라진다. 이러한 현상은, 주어진 원자 쌍에 대한 이들 양(quantities)의 합이 이들의 가장 가까운 가능 거리와 같아지도록 하는 방법으로, 각 원자 유형에 반데르발스 반경이라 불리는 값을 할당함으로써 설명될 수 있다. 여기에서 반데르발스 반경은 알킬 또는 에톡시 사슬 내에 있는 수소 원자들의 "터칭 포인드(touching point)"이다. 반데르발스 부피는 모든 중원자가 그의 반데르발스 반경 분자 표면에 의해 표현되는 분자의 부피이며, 이는 반데르발스 표현으로는 분자에 걸쳐 둘러싸인(rolled) 구형(통상적으로 1.4Å 반경)에 의해 형성된 표면이다.

[0058] 분자 부피(Å) - 1.4Å의 구형 프로브를 둘러싸서 메워진 부피이다. 이는 1몰의 화합물에 의해 메워진 부피로서, 분자량을 밀도로 나눈 것과 수치적으로 같다. 분자 부피는 상기 배제된 부피의 부피이거나, 비-제로(non-zero) 크기의 분자로 인해 점유될 수 없는 부피이다.

[0059] 분자 표면(Å) - 1.4Å의 구형 프로브를 둘러싸서 메워지는 면적이다. 이는 표면적을 얻는 것과 같다.

[0060] 이들 데이터는, 거리에 대해 세제곱된 거리 의존성으로 인해, 사슬의 길이가 길어짐에 따라 "배제된" 부피가 크게 증가한다는 것을 보여준다. 이러한 "배제된" 부피는 가요성 알킬(또는 에톡시) 사슬에 의해 "점유된" 공간을 나타내며, 이는 제 2 구리 나노입자에 의해 점유될 수 없는 공간이다. 이러한 "배제된" 부피가 커질수록 분산제는 더 효과적으로 구리 나노입자들을 분리된 상태로 유지한다. 이러한 "배제된" 부피의 두 번째 측면은, 높은 수준의 나노입자 커버리지(coverage)를 제공함에 있어서 큰 값들이 낮은 농도의 화합물을 효과적이도록 하며, 이에 따라 분산제로서 고도의 효과가 가능하게 한다는 점이다.

[0061] 우수한 도체들을 제공하기 위해 실질적으로 광 경화(photonic cured)에 의해 경화된 잉크의 포뮬레이션에 성공적으로 사용되는 고분자들에는 Triton X-100, Triton X-15, Triton X-45, Triton QS-15, BYK111, MA, SMA, PT, HCS-P, HCS-N, PVP, 폴리비닐 알코올, 폴리에틸렌 글라이콜, 폴리실록산이 있다.

[0062] 분산제로서 고분자를 사용하는 배경의 이유는, 이들이 종종 전도성 잉크에서 운반체로서 사용되는 통상적인 액체보다 더 높은 점도를 가진다는 점과, 이들이 금속 나노입자들에 대해 다수의 결합 부위들을 가짐으로 인해 단량체 분산제들보다 더 낮은 농도로 사용될 수 있으며, 여전히 금속 나노입자 단일층 커버리지를 제공할 수 있다는 점 때문이다. 보다 높은 점도는 잉크젯 방법을 사용하여 인쇄될 수 있는 우수한 분산체(despersion) 및 잉크의 생성을 촉진하기 때문에 중요한 사항이다. 보다 낮은 농도의 분산제가 선호되며, 이는 경화(소결) 프로세스 중에 제거될 유기 물질이 적기 때문이다.

[0063] 분말을 안정한 분산체로 전환시키는 경우 세 가지 작용이 필요하다. 이는 표면을 습윤시키는 것, 응집체들을 부수는 것, 및 응집에 대비하여 분산된 입자들을 안정화시키는 것이다. 분산제 및 계면활성제는 종종 각각의 단계에서 중요한 역할을 하지만, 하나의 단계에서 최상의 성능을 제공하는 분산제는 후속 단계들에 있어서는 최상의 성능을 제공하지 않을 수 있다. 그 결과 다수의 세정제 및 계면활성제가 필요할 수 있다.

[0064] 분말을 습윤시킴으로써 항상 우수한 분산이 일어나는 것은 아닌데, 이는 이것이 단지 프로세스에서 습윤된 응집

체일 수 있기 때문이다. 몇몇의 경우, 나노입자들은 이들과 함께 침전된 가용성 염을 포함하는 염교(salt bridge)를 통해 응집될 수 있다. 이러한 염교는 분산제에 의해 용해되어 응집체들을 파괴할 수 있다. 갈라진 틈(crevice) 속으로 흡수된 분산제들은 또한 고체를 통해 크랙(crack)을 전달시키데 필요한 에너지를 줄일 수 있으며, 이에 따라 연마(grinding) 보조제로서 작용할 수 있다.

[0065] 탈응집(deagglomeration)이 일어나면, 분산 안정성을 유지하는 것이 필요하다. 인력과 척력 사이의 균형은 입자들이 다시 응집체로 모이기 위해 이동하는지, 또는 분산된 상태로 유지되는지 여부를 결정할 것이다. 분산을 유지시키는 것은 볼 밀(ball mill) 또는 이와 유사한 장치를 사용하여 응집체들을 기계적으로 파괴시킴으로써 조장될 수 있다. 이러한 기계적 프로세스는 프로세스가 정지되었을 때 재-응집화되는 것을 피하기 위해 분산제의 존재 하에 수행된다.

[0066] 분산제의 선택시 두 가지 전략이 사용될 수 있는데, 이는 입체적 안정화(steric stabilization) 및 정전기적 안정화이다. 입체적 안정화는 일반적으로 비이온성 분산제 또는 고분자를 이용하여 이루어지며, 정전기적 안정화는 이온성 분산제 또는 고분자를 이용하여 이루어진다. 높은 친수성-친유성 균형(HLB)을 갖는 분산제는 수성 분산을 위해 사용되며, 낮은 HLB를 갖는 분산제는 비-극성 유기 액체 내에서의 분산을 사용된다. 금속 나노입자들은 하전될 수 있고, 이러한 특성은 이들을 분산시키는데에 정전기적 안정화가 사용될 수 있도록 한다. 사용되는 분산제의 양은 단일층 커버리지를 제공하기에 충분해야 한다.

[0067] 분산제의 기능은 나노입자들이 모이고 함께 응집되는 것을 방지하는 것이다. 작은 금속 나노입자들은 반응성이며, 만일 분산되지 않는다면 이들은 서로 부착되어 응집체들을 형성할 것이다. 이러한 보다 큰 응집체들은 전도성 잉크의 제조에 적합하지 않다. 분산제는 금속 나노입자와 결합되는 머리기 및 다른 금속 나노입자들이 가깝게 접근하는 것을 차단하는 꼬리기를 갖는다. 입체적 분산제들은 장쇄 꼬리기를 가지며, 이들은 굽힘 및 회전에 의해 다른 금속 나노입자들에 의해 점유될 수 없는 큰 "배제된 부피"를 휩쓴다(sweep out). 고도로 배제된 부피가 바람직하다.

[0068] 분산제의 농도는 분산제의 머리기에 의해 나노입자의 단일층 커버리지를 달성할 수 있도록 선택된다. 이러한 상황은 집적 또는 응집을 위해 다른 나노입자들이 접근할 수 있는 부위가 나노입자상에 남아있지 않도록 보증한다. 단일층 커버리지는 또한 최상의 분산체 및 잉크를 제조하기 위해 활용된다. 분산제는 화학적으로 나노입자와 융화성인 머리기, 및 화학적으로 운반체(용매)와 융화성인 꼬리기를 갖도록 설계된다. 분산에 있어서, 분산제는 나노입자와 운반체 사이에서 분자 교량의 역할을 하며, 이에 따라 나노입자들을 수 개의 분자 층들에 의해 넓게 분리되어 있도록 유지시킨다.

[0069] 금속 나노입자들은 하전된 표면을 갖는다. 이러한 하전은 건식 또는 습식 프로세스에 의해 제조된 금속 나노입자들에서 일어날 수 있다. 이러한 전하는 양 또는 음일 수 있다. 금속 잉크들은 할라이드 또는 카복실레이트 이온과 같은 음이온 성분들을 사용하여 제조되거나, 수소 이온 또는 I족 양이온과 같은 양이온 성분들을 사용하여 제조된다.

[0070] 분산제의 선택시, 앵커링(anchoring) 머리기의 역할을 하는 작용기를 선택하는 것이 중요하다. 나노입자에 대한 앵커(anchor)의 흡수는 시스템 내에 있는 운반체의 흡수보다 강해야 한다. 흡수는 전하 인력, 비공유 전자쌍들과 비어있는 분자 오비탈 사이의 특정 주개-받개 밴드, 수소 결합, 또는 분극화 가능한 분자들의 정전기장 트래핑(trapping)으로부터 일어날 수 있다. 다수의 흡수 앵커들을 갖는 고분자들의 사용 또한 고려할 필요가 있는데, 이는 앵커링 부위의 가성성(additivity)을 얻을 수 있도록 하며, 구리 나노입자의 다수의 부위 커버리지가 달성될 수 있도록 하기 때문이다.

[0071] 운반체 내에 있는 분산제 꼬리의 용해도 역시 고려되어야 하는데, 이는 분산제가 구리 나노입자들과 운반체 사이의 경계로서 작용하기 때문이다. 분산제는 앵커링 머리기가 우선적으로 구리와 결합되고, 꼬리기가 운반체와 결합된 경우 가장 효과적이다. 분산제(계면활성제)가 분산을 안정화시키는 경우, 고체 상의 단일층은 일반적으로 해당 시스템에 대해 얻을 수 있는 최대 분산 안정도에 도달한다. 단일층보다 적은 사용은 구리 위에 개방된 부위를 남겨두어 응집될 수 있으며, 단일층보다 많이 흡수되면 제 2 분자 층이 제 1 층으로부터 반대되는 방향으로 배향될되기 쉬울 것이며, 이에 따라 구리 나노입자와 운반체의 융화성이 감소될 것이다(도 20).

[0072] 액체의 주어진 부피(V) 내의 구리의 주어진 질량(m_c)를 분산시키는데에 필요한 분산제의 양(m_d)은 하기 방정식에 의해 구리의 표면적(A_c), 계면활성제의 몰질량(M_d), 및 분산제의 몰 면적 커버리지(A_d)로부터 계산될 수 있다:

$$M_d = \frac{M_d m_c A_c}{A_d}$$

[0073]

[0074] 도 21에 도시된 바와 같이, 고분자 분산제 내에 있는 다수의 머리기들은 구리 나노입자들 상에 다수의 앵커링 부위를 가질 수 있기 때문에 유리할 수 있다. 이로 인해 나노입자와 분산제 사이의 인력이 증가될 수 있으며, 분산제가 구리 나노입자 상의 다수의 부위들을 점유하기 때문에, 보다 낮은 농도가 사용될 수 있다.

[0075] 나노입자들이 액체 내에 가라앉는 경우 중력, 부력, 및 항력(drag)이 나노입자들 상에 작용한다. 중력 및 부력은 하기에 의해 주어진다:

[0076] 중력: $F_G = \rho_s Vg$;

[0077] 부력: $F_G = \rho Vg$;

[0078] 상기 식에서, ρ_s 및 ρ는 침전물 및 유체 밀도이고, V는 침전물 입자의 부피이며, g는 중력 가속도이다.

[0079] 항력: 항력은 나노입자의 모양, 크기, 및 상대속도에 따라 달라지며, 유체의 밀도와 점도에 따라 달라진다. 이는 하기에 의해 주어진다:

$$F_D = \frac{1}{2} C_D u^2 A$$

[0080]

[0081] 상기 식에서, u는 나노입자들의 속도이고, A는 이의 궤적에 대해 수직인 입자들의 단면적이다. C_D는 항력 효율적인, 입자의 모양, 유체의 점도, 및 입자 크기에 따라 달라지는 무-차원의 수(number)이다.

[0082] 침강 속도는 하기의 방정식에 의해 주어진다:

$$V = \frac{1}{18\eta}(\rho_s - \rho) g D^2$$

[0083]

[0084] 상기 식에서 η는 유체의 역학 점도이며, ρ_s 및 ρ는 침전물 및 유체 밀도이고, D는 나노입자들의 직경이며, g는 중력이다.

[0085] 나노입자들의 부피 농도(Cs)가 고려된다면, 침강 속도는 다음과 같이 설명될 수 있다:

$$V = \frac{1}{18\eta}(\rho_s - \rho) g D^2 (1 - Cs)^n$$

[0086]

[0087] 상기 식에서 n은 2.3 내지 4.6으로 다양하며, 나노입자의 레이놀즈 수(Reynolds number)에 따라 달라진다.

[0088] 상기 방정식으로부터:

[0089] 1) 나노입자들의 높은 부하 농도(loading concentration)가 분산도를 개선할 것이며;

[0090] 2) 운반체 점도의 증가가 분산도를 개선할 것이고;

[0091] 3) 보다 작은 입자 크기의 나노입자들이 보다 긴 시간 동안 현탁될 것이다.

[0092] 3개월, 또는 심지어는 6개월 동안 나노입자들을 운반체 내에 현탁시킬 수 있는 임계적 나노입자 크기는 얼마일까? 방정식 1을 사용하여 이러한 크기를 계산한 것을 표 5에 나타내었다.

[0093] 표 5.

크기	입자의 밀도	운반체의 밀도	점도	직경	속도	1개월간의 이동
nm	(g/cubic cm)	(g/cubic cm)	(CPs)	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

[0094]

[0095] 브라운 운동(Brownian motion)은 본 계산에서 고려되지 않았다.

[0096] 나노입자 부하 농도의 증가가 고려되는 경우, 침강 속도는 인자 $(1-Cs)^3$을 곱해야 할 것이다.

[0097] 100㎚ 또는 50㎚의 나노입자들의 경우에는, 예를 들어, 나노입자 부피 부하 농도(Cs)가 10에서 60%로 증가함에 따라 침강 속도는 감소하며, 이는 표 6에 도시되어 있다.

[0098] 표 6. 2g/㎝.s의 점도로 나노입자가 부하된 경우의 속도 및 이동 거리

	100 nm		50 nm	
Cs	속도	1개월간의 이동	속도	1개월간의 이동
(%)	cm/s	cm	CPs	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

[0099]

[0100] 이러한 결과는 10%에서 40%까지 나노입자 부하 농도가 증가함에 따라 1개월간 나노입자들에 의해 이동된 거리가 두 자리 수만큼 줄어든다는 것을 보여준다.

[0101] 표 6에 계산된 데이터는 점도가 2g/㎝.s인 경우이며; 표 7은 점도가 20g/㎝.s까지 증가한 경우의 속도 변화에 대한 데이터를 보여준다 .

[0102] 표 7. 20g/㎝.s의 점도로 나노입자가 부하된 경우의 속도 및 이동 거리

크기	입자의 밀도	운반체의 밀도	점도	직경	속도	1개월간의 이동
nm	(g/cubic cm)	(g/cubic cm)	(CPs)	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

[0103]

[0104] 요약

[0105] 1) 장기간의 분산을 달성하기 위해, 나노입자 부피 부하 농도를 증가시키는 것이 잠재적으로 유용한 접근법이다.

[0106] 2) 높은 나노입자 부하 농도가 사용된다면, 50㎚ 나노입자들의 경우 우수한 분산도를 얻을 수 있다.

[0107] 3) 운반체의 점도를 증가시킴으로 인해 속도가 감소된다.

[0108] 금속 나노입자들은 습식 및 건식 방법 모두에 의해 제조될 수 있다. 습식 방법은 금속 염을 원소로 환원시키는 것을 포함하며, 건식 방법은 가스 상에서의 원소의 융삭(ablation) 또는 증발 및 금속 나노입자들(나노분말)로의 응축을 포함한다. 상기 두 방법 모두에 의해 제조된 금속 나노입자들은 전도성 금속 잉크로 성공적으로 만들어질 수 있다. 습식 방법에 의해 제조된 금속 나노입자들에 대한 중요한 고려사항은, 제조 방법 동안 도입된 임의의 함입(containment) 염들이 전도성 잉크로 만들어지기 이전에 세척에 의해 금속 나노입자들로부터 완전히 제거된다는 점이다. 얼마간의 남아있는 비-휘발성 염들로 인해 원하는 것 또는 수용가능한 것보다 더 높은 저항률과 불충분한 부착력을 갖는 도체를 얻을 것이다.

[0109] 금속성 나노입자들은 이들 표면상의 산화물층에 의해 부동태화(passivate)될 수 있다. 산화물층은, 예를 들면, 약 1㎚ 내지 약 20㎚의 두께를 가질 수 있다. 일단 나노입자들이 부동태화되면, 추가의 산화는 매우 느리게 일

어날 것이다. 광소결 기술을 이용함으로써, 보다 적은 구리 산화물들의 층이 공기 중의 실온에서 금속성 구리로 광환원(photoreduced)될 수 있으며, 이에 따라 함께 융합되어 구리 도체를 형성할 수 있다.

[0110] **실시예 1. 구리 잉크용 비-이온성 고분자 분산제**

[0111] 상기 "배제된" 부피는 가요성 알킬(또는 에톡시) 사슬에 의해 "점유된" 공간을 나타내며, 이는 제 2 구리 나노입자에 의해 점유될 수 없는 공간이다. 이러한 "배제된" 부피가 클수록 더 효과적으로 분산제가 구리 나노입자들을 분리된 상태로 유지시킨다. 이러한 "배제된" 부피의 두 번째 측면은, 높은 수준의 나노입자 커버리지를 제공함에 있어서 큰 값들이 낮은 농도의 화합물을 효과적이도록 하며, 이에 따라 분산제로서 고도의 효과가 가능하도록 한다는 점이다.

[0112] 우수한 도체들을 제공하기 위해 실질적으로 광 경화에 의해 경화된 잉크의 포뮬레이션에 성공적으로 사용되는 고분자들에는 Triton X-100, Triton X-15, Triton X-45, Triton QS-15, 선형 알킬 에테르(colar Cap MA259, colar Cap MA1610), 쿼터나이즈드(quaternized) 알킬 이디다졸린(Cola Solv IES 및 Cola Solv TES), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐 알코올, 폴리에틸렌 글라이콜, 및 폴리실록산이 있다. 2-부톡시에틸 아세테이트, 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글라이콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글라이콜 부틸 에테르, 2-에톡시에틸 아세테이트, 에틸렌 글라이콜 디아세테이트, 사이클로헥사논, 사이클로헥산올, 2-에톡시에틸 아세테이트, 에틸렌 글라이콜 디아세테이트와 같은 용매들이 구리 나노입자들과 함께 구리 잉크를 만드는데에 사용될 수 있다. 분산제의 중량%는 0.5%에서 20%까지 다양할 수 있다. 구리 나노입자들의 부하 농도는 10% 내지 60%일 수 있다. 상기 포뮬레이션에는 바인더 물질이 필요하지 않다.

[0113] 우수한 분산도를 갖는 잉크는, 폴리이미드 및 PET과 같은 가요성 기판상에서 잉크젯-인쇄되거나, 드로우-다운, 스핀-캐스팅, 롤-투-롤 인쇄, 플렉소-인쇄, 그라비어 인쇄 등과 같은 그 밖의 기술들에 의해 인쇄될 수 있다. 공기 중의 150℃ 미만의 온도에서 잉크-코팅된 기판에 대해 예비-경화 프로세스가 적용된다. 그 다음, 수 마이크로초 내지 1 밀리초 미만 동안 광소결을 사용하여 구리 나노입자들을 구리 필름들로 소결하는 동시에 구리 나노입자들 상의 구리 산화물 층은 금속성 구리로 광환원되어, 고-순도의 금속성 구리 도체들을 얻게 된다. 어떠한 바인더 물질들을 사용하지 않아도 구리 필름과 기판 사이의 부착력은 우수한데, 이는 용융 구리에 기인한 열이 비교적 낮은 용융점을 갖는 플라스틱 및 구리 사이의 용접 효과를 일으키기 때문이다. 3.6~10μΩ-cm 정도로 낮은 저항률(벌크 구리의 경우 1.7μΩ-cm)이 얻어진다. 연속형 및 펄스형 레이저를 포함한 레이저 또한 구리 잉크를 구리 도체로 소결하는데에 사용될 수 있다. 또한, 나노초에서 펨토초 레이저까지의 펄스형 레이저도 구리 잉크를 소결하는데에 사용될 수 있다.

[0114] **실시예 2. 구리잉크용 이온성 고분자 분산제**

[0115] 산성 기를 갖는 공중합체들은 분산제로서 사용되어 융화성 운반체들과 함께 구리 잉크를 만든다. Disperbyk 180, Disperbyk 111, 스티렌 말레산 무수물 공중합체(SMA 1440 플레이크), PT, HCS-P, HCS-N 등과 같이 이온성 기를 갖는 공중합체들은 이온성 특징을 가지며, 이에 따라 정전기적 분산을 얻을 수 있다. 2-부톡시에틸 아세테이트, 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글라이콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글라이콜 부틸 에테르, 사이클로헥사논, 사이클로헥산올, 2-에톡시에틸 아세테이트, 에틸렌 글라이콜 디아세테이트, 테르피네올, 이소부틸 알코올 등과 같은 융화성 운반체들 또는 이들의 조합물 중 하나가 구리 나노입자들과 함께 구리 잉크를 만드는데에 사용될 수 있다. 구리 잉크는 가요성 기판상에 잉크젯-인쇄된다. 그 후에, 공기 중의 150℃ 미만의 낮은 온도에서 운반체 및 분산제를 최대한 제거하기 위해 예비-경화 프로세스가 사용된다. 구리 나노입자들을 도체에 융합시키기 위해 인쇄된 구리 잉크상에 광-소결이 최종적으로 사용된다. 분산제의 중량%는 0.5%에서 20%까지 다양할 수 있다. 구리 나노입자들의 부하 농도는 10% 내지 60%일 수 있다.

[0116] 우수한 분산도를 갖는 잉크는, 폴리이미드 및 PET과 같은 가요성 기판상에서 잉크젯-인쇄되거나, 드로우-다운, 스핀-캐스팅, 롤-투-롤 인쇄, 플렉소-인쇄, 그라비어 인쇄 등과 같은 그 밖의 기술들에 의해 인쇄될 수 있다. 예비-경화 프로세스는 공기 중의 150℃ 미만의 온도에서 잉크-코팅된 기판에 대해 적용된다. 그 다음, 광소결이 사용되어 구리 나노입자들을 구리 필름으로 소결하는 동시에 구리 나노입자들 상의 구리 산화물 층은 금속성 구리로 광환원되어, 고-순도의 금속성 구리 도체들을 얻게된다. 어떠한 바인더 물질들을 사용하지 않아도 구리 필름과 기판 사이의 부착력은 우수한데, 이는 용융 구리에 기인한 열이 비교적 낮은 용융점을 갖는 플라스틱과 구리 사이의 용접 효과를 일으키기 때문이다. 3.6~10μΩ-cm 정도로 낮은 저항률(벌크 구리의 경우 1.7μΩ-cm)이 얻어진다. 연속형 및 펄스형 레이저를 포함한 레이저 또한 구리 잉크를 구리 도체로 소결하는데에 사용될 수 있다. 또한 나노초에서 펨토초 레이저까지의 펄스형 레이저도 구리 잉크를 소결하는데에 사용될 수 있다.

[0117] **실시예 3. 비-이온성 및 이온성 분산제를 사용한 포뮬레이션**

[0118] 보다 우수한 분산도를 얻기 위해, 비-이온성 및 이온성 분산제를 모두 사용하여 구리 잉크를 만들었다. Triton X-100, Triton X-15, Triton X-45, Triton QS-15, 선형 알킬 에테르(colar Cap MA259, Colar Cap MA1610), 퀀터나이즈드 알킬 이미다졸린(Cola Solv IES 및 Cola Solv TES), 폴리비닐피롤리돈(PVP)과 같은 비-이온성 분산제, 및 Disperbyk 180, Disperbyk 111 등과 같이 이온성 기를 갖는 공중합체뿐만 아니라 스티렌 말레산 무수물 공중합체(SMA 1440 flake), PT, HCS-P, HCS-N 등을 사용하여 구리 잉크와 함께 만들 수 있다. 구리 산화물을 갖는 부동태화된 구리 나노입자들이 포뮬레이션에 사용된다. 2-부톡시에틸 아세테이트, 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글라이콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 2-에톡시에틸 아세테이트, 에틸렌 글라이콜 디아세테이트, 에틸렌 글라이콜 부틸 에테르, 사이클로헥사논, 사이클로헥산올 등과 같은 융화성 운반체들이 선택되어 구리 나노입자들과 함께 구리 잉크를 만들 수 있다. 구체적으로, 2-부톡시에틸 아세테이트 및 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르 아세테이트의 조합물, 2-에톡시에틸 아세테이트 및 2-에톡시에틸 아세테이트의 조합물, 및 에틸렌 글라이콜 디아세테이트 및 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르 아세테이트의 조합물이 이온성 및 비-이온성 분산제들 모두와 융화성으로 사용될 수 있다. 분산제의 중량%는 0.5%에서 20%까지 다양할 수 있다. 구리 나노입자들의 부하 농도는 10% 내지 60%일 수 있다.

[0119] 잉크젯 가능한(inkjettable) 금속 나노입자 잉크의 포뮬레이션은 일련의 고유한 도전 과제들을 제공한다. 이러한 잉크는 인쇄된 전자장치 제조에 적용하기 위해 설계될 수 있으며, 고성능이 유리하다. 이러한 성능은 최종 금속 도체의 낮은 저항률과 선택한 기판에 대한 우수한 부착력뿐만 아니라 무선 주파수 지역에서의 우수한 성능을 포함할 수 있다. 또한, 잉크는 광범위한 기판들과 융화성일 수 있다. 몇몇의 경우, 금속 잉크는 우수한 영구적 분산, 잉크젯 적성(inkjettability)을 위해 허용가능한 범위 내의 점도, 및 원하는 흐름 특성을 제공하는 기판과의 접촉각을 갖는다. 성능을 높이기 위해, 적합한 크기 분포를 갖는 비-결집되고 비-응집된 금속 나노입자들은 바람직한 잉크젯 적성을 제공하는 액체 상으로 만들어질 수 있다. 금속 잉크가 기판상에 잉크젯된 후에, 이는 소결되어 최종 금속성 도체를 제공할 수 있다. 이러한 최종 도체가 벌크 금속과 유사한 특성들을 갖는 것이 바람직하기 때문에, 잉크 내의 비-금속성 성분들이 소결 프로세스에서 제거될 수 있다. 이러한 제거는 증발, 휘발성 생성물로의 분해, 또는 잉크에서 기판 표면으로의 이동을 포함할 수 있다. 소결 프로세스 동안의 불완전한 제거로 인해 최종 금속성 도체의 높은 저항률 및 기판 표면에 대한 이의 불충분한 부착력이 발생할 수 있다. 구체적인 세부사항들은 상이한 금속들, 기판들, 소결 방법들 및 잉크젯 프린터들에 따라 달라질 수 있지만, 일반적인 접근법은 여기에 기재되어 있다.

[0120] 몇몇의 경우, 소수성 유기 운반체 내에 만들어진 금속성 나노입자 잉크 내의 금속성 나노입자들은 높은 부하에서 큰 마이크론-크기의 클러스터(cluster)들로 응집된다. 이러한 큰 클러스터들은 잉크젯을 하는 동안 프린터 헤드의 불규칙한 흐름 또는 차단을 일으킬 수 있다. 그 결과, 인쇄된 물질은 균질하지 않을 수 있고, 큰 금속 응집체들의 불규칙한 클러스터들은 인쇄된 물질 위해 무작위적으로 펼쳐질 수 있다. 이러한 인쇄된 물질들의 소결은 매끄럽지 않고 균질하지 않은 금속 도체의 형성을 유발할 수 있다.

[0121] 이러한 큰 금속 클러스터들의 발생은 하나 이상의 친수성 화합물들을 금속 잉크에 첨가함으로써 감소할 수 있다. 금속 잉크는 하나 이상의 산소화된(oxygenated) 유기 화합물들을 포함하는 운반체 내에서 만들어질 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 "산소화된 유기 화합물들"은 일반적으로 항산화제로서 중간 사슬 길이의 지방족 에테르 아세테이트, 에테르 알코올, 디올 및 트리올, 셀로솔브, 카르비톨, 또는 방향족 에테르 알코올뿐만 아니라 중간 사슬 길이의 지방족 케톤, 그리고 중간 사슬 길이의 알데하이드, 또는 이들의 임의의 조합물을 나타낸다. 운반체 화합물들의 비율은 형태들의 정밀성 및 인쇄 적성(printability)을 포함한 잉크의 성능을 개선하거나 최적화하기 위해 변경될 수 있다. 중간 사슬 길이의 지방족 작용기들을 갖는 선택된 화합물들은 약 100℃ 내지 약 250℃의 끓는점을 가지며, 여기에는 C_4 내지 C_{12} 화합물들이 포함될 수 있다. 친수성 화합물들은 중간 길이 사슬의 지방족 알코올을 포함할 수 있다. 중간 길이 사슬의 지방족 알코올들의 예에는 이소부탄올, 2-옥탄올 등이 포함된다.

[0122] 친수성 화합물을 잉크에 첨가함으로써 잉크 내에 있는 금속 클러스터의 수 및/또는 크기를 줄일 수 있으며, 이로 인해 개선된 분산도 및 보다 균질한 인쇄된 물질을 얻을 수 있다. 친수성 화합물의 중량%는 잉크 내에 있는 유기 액체들의 약 30중량% 내지 약 96중량% 범위일 수 있다. 잉크 내의 유기 액체들은 예를 들면, 운반체, 친수성 화합물, 및 그 밖의 개질제 또는 첨가제를 포함할 수 있다. 금속 나노입자들의 부하가 높은 경우, 예를 들면, 잉크가 약 40중량% 내지 약 60중량%의 나노입자들을 포함하는 경우, 분산도 및 균질성의 놀라운 개선이 이루어진다. 분산도의 개선은 원심분리 없는 침강의 양과, 그 다음 잉크의 원심분리 이후 5, 10, 15, 20, 25,

및 30분 후의 침강의 양의 외관 검사에 의해 알 수 있다.

[0123] 도 28A는 소결 이전의 구리 나노입자들(약 40중량%), 2-에톡시에틸 아세테이트, 2-부톡시에틸 아세테이트, 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르 아세테이트 및 DISPERBYK® 111을 포함하는 금속 잉크를 보여준다(100× 확대). 도 28B는 도 28A의 구리 잉크에 이소부탄올을 첨가한 것을 보여준다(소결 이전, 100× 확대). 도 28C는 소결 이후의 도 28A의 구리 잉크를 보여준다(100× 확대). 도 28D는 도 28A의 구리 잉크에 이소부탄올을 첨가한 것을 보여준다(소결 이후, 100× 확대). 도 28E는 소결 이전의 도 28A의 구리 잉크를 보여준다(100× 확대). 도 28F는 도 28A의 구리 잉크에 2-옥탄올을 첨가한 것을 보여준다(소결 이전, 100× 확대). 각각의 경우에, 알코올의 첨가로 건조된 금속 잉크 내의 금속 클러스터의 수 및 크기가 감소되었다.

[0124] 몇몇의 경우, 하나 이상의 친수성 화합물을 함유하는 금속 잉크가 친수성 화합물이 없는 같은 금속 잉크보다 더 잘 잉크젯되며 더 정교한 형태를 생산한다. 잉크 흐름, 또는 잉크젯 적성은, 잉크가 잉크젯들 중 하나 이상을 차단하지 않고 잉크젯될 수 있는 시간의 길이로 평가된다. 잉크 흐름은 또한 외관 검사에 의해 관찰될 수 있는 바와 같이, 잉크가 얼마 동안 실질적으로 직선으로 잉크젯될 수 있는지에 의해 측정될 수 있다. 비스듬히 잉크젯 한다는 것은 잉크젯들 중 하나 이상을 일부 차단하는 것을 가리킨다. 형태의 정밀도는 광학현미경을 사용하여 측정될 수 있다. 광학현미경으로 인쇄된 형태들을 관찰함으로써 측정된 라인이 일직선이 되게할 뿐만 아니라, 만일 존재한다면, 스퓨리어스(spurious) 위성 피크(peak)의 확인이 가능하며, 인쇄된 선들이 불연속점 없이 완전히 연결되었는지 여부를 측정할 수 있게 된다.

[0125] 이러한 개선된 잉크젯 적성은 도 29A 및 29B의 잉크젯된 패턴들에서 볼 수 있다. 구리 나노입자들(약 40중량%), 2-에톡시에틸 아세테이트, 2-부톡시에틸 아세테이트, 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르 아세테이트, DISPERBYK® 111, 및 2-옥탄올을 포함하는 금속 잉크로 형성된 도 29A 및 29B의 잉크젯된 패턴들은, 친수성 화합물들이 없는 금속 잉크보다 더 매끄럽고 덜 울퉁불퉁한 라인 가장자리를 보여주며, 이는 보다 정교한 형태의 인쇄가 가능하도록 한다.

[0126] 금속 나노입자들은 반응성이며, 가변성 두께의 표면 산화물층을 포함할 수 있다. 금속 잉크용 분산체를 만드는데 있어서, 금속 나노입자와 분산제 사이의 분자간 상호작용은 금속 산화물층에 의해 좌우될 수 있다. 이러한 산화물층은 간단한 2성분 산화물(M_xO_y)의 형태이거나, 금속 수화물(MOH) 결합을 함유하는 부분적으로 수화된 형태일 수 있다. 하이드록실기를 함유하는 알코올(ROH)(여기에서 R은 알킬기 작용기이다)은 금속 산화물(M_xO_y) 또는 금속 수화물(MOH) 표면에 강한 수소 결합을 형성할 수 있다. 그 결과, 금속 산화물 표면층이 다른 금속 나노입자들의 산화물 표면보다는 알코올에 우선적으로 수소 결합될 수 있기 때문에 금속 클러스터는 파괴될 수 있다.

[0127] 도 30은 금속(302)과 금속 산화물층(304)을 포함하는 나노입자(300)를 나타낸다. 알코올(306)은 금속 산화물층(304)에 수소 결합 된다. 높은 점도를 갖는 알코올(예를 들면, 2-옥탄올)의 첨가에 의한 추가의 이점은, 높은 점도가 운반체 내에 있는 금속 나노입자들의 분산을 촉진시킬 수 있다는 점이다. 이러한 설계는 미셀(micelle)과 같이 분산제로서 작용하는 알코올을 포함하는데, 여기에서 하이드록실기는 수소 결합을 통해 금속 산화물층과 강하게 상호작용을 한다. 잉크가 이온성 분산제를 함유하는 경우, 금속 잉크에 알코올을 첨가함으로써 추가의 이점들을 가질 수 있다. 대부분의 다른 유기 액체들보다 큰 알코올의 유전상수는 잉크의 유전상수를 높일 수 있으며, 이는 분산제 내의 양이온 및 음이온을 이와 달리 더 낮은 유전상수를 갖는 액체에서 가능한 것보다 더 분리되게 한다. 이렇게 만들어진 구리 잉크로부터 우수한 분산도를 얻는다. 잉크는 폴리이미드 및 PET와 같은 가요성 기판상에서 드로우-다운, 스핀-캐스팅, 롤-투-롤 인쇄, 플렉소-인쇄, 그라비어 인쇄, 잉크젯-인쇄 등에 의해 인쇄될 수 있다. 예비-경화 프로세스는 공기 중의 150℃ 미만의 온도에서 잉크-코팅된 기판에 대해 적용된다. 4μΩ-cm 정도로 낮은 저항률이 얻어진다. 연속형 및 펄스형 레이저를 포함한 레이저 또한 구리 잉크를 구리 도체로 소결하는데에 사용될 수 있다. 또한, 나노초에서 펨토초 레이저까지의 펄스형 레이저도 구리 잉크를 소결하는데에 사용될 수 있다.

[0128] **실시예 4. 낮은 유기 잔류물 구리 잉크**

[0129] 광소결을 이용하여 고-순도의 구리 필름을 얻는데에는, 보다 적은 유기 잔류물이 높은 전도도를 제공할 것이다. 구리 잉크를 만들기 위해 낮은 끓는점을 갖는 운반체들 및 분산제들이 선택된다. 분산제의 중량%는 0.5%에서 20%까지 다양할 수 있다. 구리 나노입자들의 부하 농도는 10% 내지 60%일 수 있다. 이소프로필 알코올, 에탄올, 톨루엔, 부틸벤젠 및 물 등과 같이 끓는점이 낮은 알코올 또는 그 밖의 용매들이 운반체로서 사용될 수 있다. 헥실아민, 옥틸아민 등과 같이 비교적 저분자량을 갖는 끓는점이 낮은 아민은 잉크 포뮬레이션용 분산제로

서 사용될 수 있다. 이러한 낮은 끓는점의 운반체들 및 아민은, 150℃ 미만의 저온에서 코팅된 잉크상에 예비-경화 프로세스가 적용되는 경우 쉽게 증발될 수 있다. 상기 아민은 이들의 대부분이 예비-경화 프로세스 중에 증발되도록 150℃ 미만의 보다 낮은 끓는점을 가져야 한다. 인쇄되거나 코팅된 금속 나노입자들이 광소결되기 이전에 건조되는 것을 보장하기 위해서는 예비-경화 단계가 필수적이다. 이러한 단계는 공기 중의 150℃ 미만에서 수행된다. 이러한 단계는 필수적인데, 이는 광-소결될 금속 나노입자들이 휘발성 화합물을 함유하는 경우, 광-경화 중의 급속한 가열로 인해 화합물이 매우 빠르게 증발될 수 있고, 금속 나노입자들의 코팅된 필름이 불연속적이고 매우 거친 표면이 되도록 하는 프로세스가 얻어지기 때문이다.

[0130] 우수한 분산도를 갖는 잉크는 폴리이미드 및 PET와 같은 가요성 기판상에서 드로우-다운, 스핀-캐스팅, 롤-투-롤 인쇄, 플렉소-인쇄, 그라비어 인쇄, 잉크젯-인쇄 등에 의해 인쇄될 수 있다. 예비-경화 프로세스는 공기 중의 150℃ 미만의 온도에서 잉크-코팅된 기판에 대해 적용된다. 끓는점이 낮은 운반체들 및 분산제들을 이용하여, 광소결에 의해 고-순도 구리 필름을 얻을 수 있고, 이에 따라 3.5μΩ-㎝의 저항률을 얻을 수 있다. 연속형 및 펄스형 레이저를 포함한 레이저 또한 구리 잉크를 구리 도체로 소결하는데에 사용될 수 있다. 또한, 나노초에서 펨토초 레이저까지의 펄스형 레이저도 구리 잉크를 소결하는데에 사용될 수 있다.

[0131] 프린터 노즐의 막힘(clogging)을 피하기 위해, 구리 나노입자들의 직경은 1000㎚보다 작아야 한다. 나노입자들이 함께 밀집되어 있는 나노입자들의 그룹핑(grouping)에도 마찬가지로 적용된다. 또한 응집체의 직경(2차 입자 크기로 알려져 있음)도 1000㎚보다 작아야 한다.

[0132] 또한 구리 나노입자들의 크기도 광소결된 필름의 특성에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들면, 몇몇의 경우, 큰 나노입자들을 갖는 잉크는, 광소결 후에, 작은 나노입자들을 갖는 광소결된 잉크보다 실질적으로 낮은 저항률을 가질 수 있다. 저항률의 차이는, 부분적으로, 구리 대 구리 융합에 기인할 수 있고, 부분적으로, 경화 이전에 필름 내에 있는 구리 산화물의 양에 대한 광소결 후에 필름 내에 있는 산화 구리의 양에 기인할 수 있다.

[0133] 금속 나노입자들의 융합으로부터 금속 도체를 제조하는 것은 두 단계를 포함한다. 이러한 단계 중 하나의 단계는 나노입자들을 함께 융합시켜 완전히 연결된 금속 필름을 제공하는 것이며, 다른 하나는 각 개별적인 금속 나노입자를 통해 융합을 이루는 것이다. 이들 단계들이 모두 이루어진다면, 개별적인 금속 나노입자들은 벌크 금속으로 전환될 것이다. 이들 단계들이 모두 이루어지지 않는다면, 금속은 벌크 금속보다 더 높은 저항률을 가질 것이며, 이는 나노입자들 사이에 융합이 일어나지 않은 도체 내에 홀이 생성될 것이기 때문이고; 각 개별적인 금속 나노입자를 통한 완전한 융합이 일어나지 않는다면, 금속 도체의 프로파일은 매끄럽지 않을 것이고, 다만 대신에 개별적인 금속 나노입자들의 프로파일들을 여전히 나타낼 것이다. 이들 단계들은 모두 금속 도체의 제조에 사용되는 금속 나노입자들의 크기 및 크기 분포에 의해 영향을 받는다.

[0134] 몇 가지 인자들은 금속성 도체를 생성하기 위해 사용되는 금속 나노입자들의 크기에 따라 달라진다. 금속 나노입자의 크기가 감소함에 따라, 이의 반응성은 증가하고, 이의 용융점은 낮아진다. 이러한 인자들은 모두 금속 나노입자들을 융합된 금속성 도체로 소결하는 것을 돕는다. 개별적인 금속 나노입자들에서 완전히 융합된 금속 도체로의 전환에는, 각각의 금속 나노입자들이 결정질 구리 원자들의 연속 어레이(array)로 함께 융합될 것이 요구된다. 이를 달성하기 위해 반드시 이루어져야 하는 연결의 수는 금속 나노입자들의 크기에 따라 달라진다. 보다 작은 금속 나노입자들은 보다 낮은 용융점을 가지며 보다 반응성이지만, 연속적인 금속 도체를 생성하기 위해서는 보다 많은 연결들이 만들어져야 한다. 금속 나노입자들을 연속적인 금속 도체로 융합하는 것은, 보다 낮은 용융점을 갖고 보다 반응성인 작은 금속 나노입자들의 이점과, 소결(경화 프로세스) 중에 만들어지는 보다 적은 연결들을 필요로 하는 보다 큰 금속 나노입자들 사이의 균형이다.

[0135] 다양한 크기 범위를 갖는 구리 나노입자들을 사용하여 이러한 두 개의 인자들 사이의 균형을 조사하였다. 이들은 30㎚의 크기부터 100㎚를 초과하는 크기까지의 범위이다. 각 크기의 구리 나노입자를 공기 중에서 코팅되고, 예비-경화되고, 광소결된 잉크로 만들었다. 그 결과는 30㎚, 50㎚, 80㎚ 및 120㎚ 크기 범위에 대해, 가장 낮은 저항률은 80㎚ 크기의 구리 나노입자들을 이용하여 얻어진다는 것을 보여준다.

[0136] 도 12를 참조하면, 다양한 크기들의 일련의 구리 나노입자들을 얻었다. 이러한 나노입자들은 30㎚, 50㎚, 80㎚ 및 120㎚의 크기를 가졌으며, 보호제로 코팅되었다. 이들 각각의 시료들로부터 잉크를 제조하였다. 직접 비교를 위해 일관성 있는 포뮬레이션을 제조하기 위해, 전처리는 1-헥실아민(2㎖) 및 이소프로필 알코올(4㎖)의 혼합물의 사용에 이어 그 후에 이소프로필 알코올(10㎖)을 첨가하는 것을 포함하였다. 50㎚ 크기의 구리 나노입자들의 2개의 상이한 배치(batch)를 A와 B로 지정하였다. 코팅, 예비-경화, 및 광-경화의 수행 후에 얻은 저항률을 도 12에 나타내었다.

[0137] 이러한 데이터는 저항률이 도 13에 나타낸 바와 같이 80㎚ < 120㎚ < 30㎚ < 50㎚의 순서를 따른다는 것을 보여준다.

[0138] 저항률 순서가 산화물 함량과 어떠한 상관 관계를 나타내는지 여부를 결정하기 위해 구리 입자들이 공급된 상태대로 그리고 어떠한 프로세스도 있기 이전에 이들 구리 입자들에 대한 XRD(x-선 회절 그래프)를 얻었다. 80㎚, 120㎚, 30㎚ 및 50㎚ 시료에 대한 각각의 XRD를 각각 도 14-17에 나타내었다.

[0139] 다양한 크기의 구리 나노입자들의 XRD는 나노입자들 상에 존재하는 구리 산화물의 양에 있어서 어떠한 큰 차이도 없음을 보여준다. 각각의 경우, 산화물의 양은 적다. 따라서, 구리 나노입자 크기의 변화에 따른 경화된 도체의 저항률의 차이는 구리 산화물 함량의 차이에 기인하는 것이 아닌 것으로 생각된다. 금속 나노입자들로부터 도체를 형성함에 있어서, 두 가지 사항이 고려된다. 나노입자들이 작아짐에 따라 이들 나노입자들은 보다 반응성이 되며, 이들의 구리 도체로의 소결은 더 유리하다. 그럼에도 불구하고, 연속적인 도체를 형성하기 위해 보다 작은 나노입자들은 보다 많은 연결을 형성할 것을 필요로 하며, 이는 보다 작은 나노입자들을 이용함에 따른 단점이다. 80㎚ 구리 나노입자들의 이점은, 이것이 이들 두 가지 고려 사항들이 최대화되는 지점일 수 있다는 것이다. 구리 나노입자 크기와 형성되는 도체의 저항률 사이에는 선형 상관 관계가 없다. 도 26을 참조하면, 구리 나노입자들은 구리 산화물을 함유하지만(부동태화 층으로서, 주로 Cu_2O), 농도는 30%를 초과하면 안된다. 나노입자들의 모양은 구형, 타원형, 또는 기타 불규칙적인 모양일 수 있다.

[0140] 광소결 프로세스는 단일한 높은 세기의 광 펄스를 포함한다. 이러한 빛 에너지는 금속 나노입자들에 의해 흡수되고 여기에서 열로 전환된다. 이러한 열 에너지는 금속 나노입자들을 응집형(coherent) 금속 도체로 소결시키며 기판에 금속 도체가 부착되게 한다. 이러한 두 과정들은 (램프에 공급되는 전압을 변화시켜) 광 펄스의 세기를 변화시키거나 펄스 폭을 변화시킴으로써 최대화될 수 있다. 모든 입자들이 금속성 도체로 소결되고, 금속성 도체의 바닥층이 기판에 융합되어 도체 내부에서 그리고 금속 도체와 기판 사이에서 모두 우수한 부착력을 얻도록, 전체 프로세스는 필름 전체에 걸친 금속 나노입자들의 융합을 포함한다. 기판이 충분히 낮은 용융점을 갖는 경우, 금속성 도체와 기판 사이의 직접적인 부착이 이루어질 수 있다. 기판이 금속성 도체에 직접적으로 부착되지 않는 경우, 기판과 금속성 도체 사이에 부착 촉진제가 사용될 수 있다. 광 플래시의 세기와 펄스 폭을 조절함으로써, 금속 나노입자들에서 금속성 도체로의 소결이 이루어질 수 있고, 이의 임의의 물리적 특성들을 변화시킬 수 있는 어떠한 기판 손상을 유발하지 않고도 기판에 대한 부착이 이루어질 수 있다. 도 19는 에너지 광 플래시 전압 및 펄스 폭 둘 모두가 가요성 기판상에 있는 구리 나노입자들의 광소결에 의해 형성된 구리의 저항률과 부착력 둘 다에 미치는 영향을 나타낸다. 전압과 펄스 폭의 적합한 조합을 선택함으로써, 낮은 저항률 및 높은 부착력을 모두 얻을 수 있다. 두께가 0.1 내지 10 마이크론인 입자 코팅은 0.1 내지 20J/㎠ 범위 내의 최적화된 에너지로 광소결된다. 광소결 에너지에 대한 저항률의 플롯은 포물선 모양을 가지며, 이때 부분적으로 소결되고 블로운 오프(blown off)된 영역들 사이에 최소 저항률이 발생한다. 0.1 내지 20J/㎠의 에너지 범위 내에서는, 보다 평평한 포물선이 바람직하며, 금속 잉크는 이러한 광소결 프로파일을 얻도록 만들어진다. 광소결 프로세스 동안, 가요성 기판의 표면은 텍스쳐(texture)되고, 이는 부착력을 개선시킨다. 가요성 기판의 임의의 컬링(curling)은 표면을 가열시킴으로써 최소화될 수 있다. 도 2A는 광소결 프로세스 이전과 이후의 20㎚ 구리 나노입자들을 함유하는 필름의 x-선 회절(XRD)을 도시한 그래프이다. 본 그래프에서 볼 수 있듯이, 광소결 이후 필름 내의 CuO의 함량은 본질적으로 제거되는 반면, Cu_2O의 함량은 크게 변화되지 않는다. 이는 낮은 2-세타(theta)에서 Cu_2O 라인을 좁힘으로써 보여진다. 그러나, 보다 큰 입자들의 경우, Cu_2O의 함량도 감소될 수 있다. 예를 들면, 도 3A 및 3B는 필름을 광소결하기 이전과 이후의 50㎚ 구리 입자들을 포함하는 잉크젯된 금속 필름들의 XRD 그래프를 각각 나타낸다. 광소결 이전에 50㎚ 입자 필름 내에 Cu_2O의 형태로 존재하는 구리 산화물은 28%이다. 반면, 광소결 이후에 필름 내에 Cu_2O의 형태로 존재하는 구리 산화물은 약 7%이고, 이는 13:1의 Cu/Cu_2O 비율에 해당한다. 100㎚ 구리 입자들을 포함하는 필름 내의 상대적인 Cu_2O 함량은 광소결 이후에 더욱 적어지며 이로 인해 저항률이 추가로 감소하게 된다. 또한, 100㎚ 필름도 광소결 이전과 이후에 보다 낮은 함량의 CuO 물질을 갖는다.

[0141] CuO는 환원 프로세스에 의해 광소결 중에 제거되며, 여기에서 CuO는 구리와 Cu_2O로 변환된다. 보다 작은 나노입자들을 갖는 필름의 경우(예를 들면, 약 20㎚의 직경을 갖는 나노입자들), Cu_2O의 함량은 본질적으로 광소결 이전과 동일하게 유지된다. 구리 나노입자들 사이의 융합 프로세스 중에, Cu_2O 물질은 입자들 사이의 융합 지점들로부터 대부분 제거되고 융합된 영역의 둘레를 따라 밀려난다. 또한, 구리 입자들 사이의 경계에서의 결정학적 구조는 광소결된 잉크의 전도도에 영향을 미친다. 구리 입자 경계에서의 전위(dislocation)의 효과적인 차

단으로 인해 높은 전도도가 관찰된다. CuO 및 Cu_2O의 결정학적 구조의 실험으로, CuO는 통상적으로 단사정계인 반면 Cu_2O는 입방체라는 것이 드러났다. 따라서, 두 개의 입방체 구조들(Cu_2O에서와 같이) 사이의 경계는, 유사하지 않은 결정학적 구조(CuO에서와 같이)를 포함하는 경계를 갖는 구조보다 적은 수의 전위를 갖기 쉽다. 따라서, 20㎚ 잉크 포뮬레이션에서 나타난 바와 같이, 저항률의 감소는 부분적으로 CuO의 제거에 따른것일 수 있다. 순수한 제 1 구리의 구리 산화물(Cu_2O, 99% 순도)을 사용하여, IPA 및 헥실아민과 함께 용액을 만들었다. Cu_2O 분말의 크기는 광학 현미경으로 측정한 결과 수 마이크로미터 내지 약 20 마이크로미터였다. 드롭-증착(drop-deposition)을 사용하여 연속적인 필름을 형성하기 위해 폴리이미드 상에 용액을 코팅하였으며, 필름의 두께는 균일하지 않았다. 필름을 플래시 램프에 노출시켰다. XRD를 사용하여 노출된 영역과 비-노출된 영역을 체크하였다. 도 2B에 도시된 바와 같이, 비-노출된 영역은 Cu_2O의 선명한 특성의 XRD 패턴을 보여준다. 노출된 영역은 도 2B의 43.4° 및 50.5°에서 강한 금속성 구리 피크를 보여준다. 구리 산화물에서 구리로의 전환되는 노출 영역은(XRD로 확인), 실질적으로 전도성이다. 저항률은 약 $3.7\times10^{4}\Omega.㎝$이다.

[0142] 광소결 하에서의 몇몇 산화물들의 환원은 산화물들의 에너지 밴드 갭, 산화물의 형성 엔탈피 및 광소결 중에 적용되는 방사(radiation) 에너지를 기초로 하여 일어날 수 있다. 예를 들어, Cu_2O 및 CuO에 대한 밴드 갭은 각각 1.9eV(188kJ/mol) 및 2.6eV(257kJ/mol)이다. 이에 상응하는 Cu_2O 및 CuO의 형성 엔탈피는 각각 157kJ/mol 및 168kJ/mol이다. 따라서, 약 100㎚ 내지 400㎚ 파장 범위의 UV 방사는 Cu_2O를 금속성 구리로 환원시킬 수 있다. 광소결 프로세스는 구리 나노입자들 사이의 경계의 산화를 방지한다.

[0143] 비록 잉크젯 가능한 구리 용액들이 구리 산화물의 함량을 거의 갖지 않거나 전혀 갖지 않는다 하더라도, 필름을 고온에 노출시킨 결과로써 예비-경화 중에 구리 산화물은 필름 내로 도입될 수 있다. 예를 들면, 공기 중에서 예비-경화된 20㎚ 입자들을 함유하는 필름들은 형성 가스(forming gas) 내에서 예비-경화된 20㎚ 필름보다 10배 더 큰 규모의 저항률을 가질 수 있다. 공기 중에서 예비-경화 중에 Cu_2O를 생성시킴으로써 저항률이 보다 높아지게 된다.

[0144] 또한, 보다 작은 나노입자들을 갖는 필름은 단위 길이당 훨씬 많은 융합 지점들을 가질 것이다. 따라서, 융합 지점의 저항이 0이 아니므로, 보다 작은 나노입자들을 갖는 광소결된 필름들은 보다 높은 저항률을 가질 것이다. 따라서, 100㎚ 입자들을 사용하여 형성된 광소결된 필름들의 저항률은 50㎚ 입자들을 사용하여 형성된 광소결된 필름들보다 낮을 것이며, 차례로, 50㎚ 입자들을 사용하여 형성된 광소결된 필름들은 20㎚ 입자들을 사용하여 형성된 광소결된 필름들보다 낮은 저항률을 가질 것이다. 나노입자들로 인한 필름의 과립상(granularity)은 광소결 후에도 볼 수 있다. 도 27은 필름 내에 과립상을 유발하는 광소결 중에 형성된 융합 지점들의 형성을 보여준다. 금속 나노입자들의 코팅으로부터 전도성 금속성 필름들을 생성하는 것은 개별적인 나노입자들 사이의 많은 수의 연결의 생성을 필요로한다. 또한, 만약 도체가 순수한 금속 상태의 도체에 근접하기 위한 것이라면, 융합은 금속성 나노입자들 사이뿐만 아니라 개별적인 나노입자들 자체에 걸쳐서도 일어나야 할 필요가 있다. 이러한 전체 프로세스의 결과는 금속 나노입자 분말의 밀도에서 벌크 금속의 밀도에 근접하는 밀도로의 밀도 증가이다. 이는 수축을 유발할 것이다. 광소결 프로세스는 매우 빠르기 때문에, 금속 나노입자들의 어레이에서 벌크 금속으로의 완전한 전환이 일어날 것으로 생각되지 않는다. 그 결과, 모든 나노입자들이 그들의 전체 둘레를 따라서 또는 그들의 전체 부피에 걸쳐서 융합 지접들을 가지지는 않을 것이다. 따라서 광소결된 도체는 매끄러운 금속성 표면의 형태를 가지기 보다는 원래 금속 나노입자들의 형상 프로파일의 일부를 여전히 유지할 것이다.

[0145] 또한, 추가의 인자들이 광소결 프로세스와 관련하여 잉크젯된 구리 필름들의 저항률에 영향을 미친다. 예를 들어, 초기에 증착된 구리 필름의 두께가 증가함에 따라, 얇은 필름들과 동일한 저항률을 얻기 위해서는 더 많은 입사 광-에너지가 필요하다. 층이 너무 두꺼운 경우, 빛은 금속 입자 필름을 완전히 투과하지 않을 것이다. 따라서, 층은 완전히 광소결되지 않을 것이다. 불완전한 광소결 프로세스로 인해 보다 높은 저항률과 불충분한 기판 부착력을 갖는 필름이 생긴다. 소결 이전에 증착된 나노입자 잉크의 통상적인 두께는 0.5 내지 10 마이크론의 범위이다.

[0146] 광소결 프로세스에 사용되는 에너지의 최적의 양에 영향을 미치는 많은 변수들이 있다. 예를 들면, 잉크젯 가능한 구리 잉크들은 여러 가지 포뮬레이션을 가질 수 있으며, 여기에서 포뮬레이션은 액체 혼합물의 화학적 조성 및 그 액체 혼합물에 첨가되는 구리 나노입자들의 백분율이다. 사용되는 기판 및 포뮬레이션에 따라, 다양한 광소결 플럭스 강도 - 또는 파워에서 최소 저항률이 발생할 수 있다. 도 4는 Kapton® 기판상에서 여러 가

지 잉크 포뮬레이션에 대한 저항률 대 전압(광소결 램프에 적용된 바와 같은)을 나타낸다. 이러한 광-플럭스 세기의 변화는 부분적으로 잉크 포뮬레이션 및 나노입자 크기에 기인하여 일어나며, 이는 입자 융합 프로세스에 영향을 미침으로써 융합을 유도하기 위해 특정 잉크들이 다른 잉크들보다 더 많은 입사 광-플럭스 세기를 필요로 하게 한다. 또한, 적용되는 에너지에 따라, 구리 입자 융삭 및 기판 손상이 일어날 수 있다. 이러한 변수들을 고려할 경우, 최적의 광소결 광-플럭스 세기는 도 4에 도시된 포물선의 바닥부에 따라 결정될 수 있다. 잉크 층의 두께가 증가함에 따라, 융삭 효과들은 작아진다. 그 결과, 특정 잉크 포뮬레이션에 대한 최저 저항률을 얻기 위해 보다 넓은 범위의 플럭스 세기가 광소결 램프에 의해 제공될 수 있다(도 5 참조). 몇몇의 경우, 입사 광-플럭스 세기가 너무 높거나 나노입자 필름이 너무 얇다면, 광소결된 필름 내에 불연속부가 형성될 수 있으며, 이로 인해 필름 저항이 증가될 수 있다.

[0147] 광소결에 사용되는 램프로부터 에너지 스펙트럼 및 광-플럭스 세기는 잉크 증착 영역을 기초로 하여 추가로 최적화될 수 있다. 예를 들어, 윤곽이 뚜렷하고 양호하게 국부화된(localized) 트레이스(trace)로 증착된 잉크는 기판의 넓은 면적에 걸쳐 증착된 잉크보다 더 낮은 광-세기를 필요로 할 수 있다. 따라서, 구리-잉크의 필름 전체보다 작은 형태들을 광소결시키기 위해서는 보다 적은 광-세기가 필요할 수 있다.

[0148] 통상적으로, UV 방사선(약 380㎚ 미만)의 형태로 방출되는 파워는 제논 램프로부터 방출된 총 파워의 약 6%이다. 예를 들어, 도 6은 NovaCentrix™ 플래시 램프로부터 방출된 스펙트럼 방사선 세기 대 파장을 나타낸다. 제논 램프의 대안으로는, 엑시머 UV 및 붕괴(decaying) 엑시머 컴플렉스(complex)를 포함하는 진공 UV 램프 또는 레이저가 포함된다. 엑시머 레이저는 통상적으로 불활성 가스(아르곤, 크립톤, 또는 제논) 및 반응성 가스(불소 또는 염소)의 조합물을 사용한다. 적절한 전기 자극 조건 하에서, 이합체라 불리는 유사(pseudo)-분자가 생성되며, 이는 에너지화된 상태에서만 존재할 수 있고 자외선 범위의 레이저 광 생성을 제공할 수 있다. 엑시머의 사용은 몇 가지 이점들을 제공한다. 예를 들면, 몇몇의 경우, 붕괴 엑시머 컴플렉스는 구리 산화물을 동시에 융합 및 광-환원시키는 광 경화 램프에 적합하다. 몇몇의 경우, 엑시머 램프는 다양한 UV 파장에서 높은-세기의 좁은 밴드 방사선을 방출한다. 많은 경우, 엑시머 형성 가스 혼합물은 하나의 우세한(dominant) 좁은 방출 밴드를 나타낸다. 또한, 엑시머는 전자의 동적 에너지를 UV 방사선으로 변환시키는 효율적인 에너지 전환기이며, 엑시머는 통상적으로 자체-흡수를 나타내지 않는다. 엑시머 시스템은 포화 효과가 자발적 방출의 제한을 시작하기 전에 극히 높은 파워 밀도에서 펌핑될(pumped) 수 있다. 따라서, 극히 밝은 UV 및 진공 UV 공급원은 빛 에너지가 금속 입자 필름에 흡수되기 위해 최적화된 스펙트럼 출력을 갖도록 구축될 수 있다.

[0149] 몇몇의 경우, 잉크 점도, 표면 에너지, 빛 열 용량 및 에너지 흡수 등을 조정하기 위해 잉크 포뮬레이션 내에 첨가제들이 포함될 수 있다. 보다 작은 점도 및 표면 장력을 갖는 잉크들은 기판 표면상에 보다 빠르고 보다 쉽게 펼쳐지는 경향이 있는 반면, 보다 높은 점도 및 표면 장력으로 인해 액체 펼쳐짐을 보다 잘 조절할 수 있다. 잉크 점도 및 표면 장력을 변화시키는 첨가제의 예에는 에틸렌 글라이콜이 있다. 잉크젯 가능한 구리 잉크의 점도는 20 센티푸아즈(centipoise) 미만, 바람직하게는 8 내지 20 센티푸아즈이어야 한다. 표면 장력은 60dynes/㎠ 미만, 바람직하게는 20 내지 60dynes/㎠이어야 한다.

[0150] 몇몇의 경우, 증착된 잉크의 저항률은 첨가제 양의 함수로서 변화한다. 예를 들어, 에틸렌 글라이콜이 첨가제로 사용되는 경우, 에틸렌 글라이콜의 양이 증가함에 따라 잉크 저항률은 증가한다. 바람직하게, 임의의 잉크 포뮬레이션 내에 존재하는 에틸렌 글라이콜의 부피는 10%미만이어야 한다.

[0151] 몇몇 실시에서, 잉크 내의 전도성 입자들은 응집하여 잉크 노즐에 끼워 맞추기에 너무 큰 크기가 된다. 보다 작은 입자 크기를 유지하기 위해, 기계적 수단에 의해 큰 응집체들이 부서질 수 있다. 예를 들면, 큰 입자 응집체들의 크기를 줄이기 위해 볼 밀링 프로세스가 사용될 수 있다. 도 7에 도시된 바와 같이, 미세유체화(microfluidizing) 또는 볼 밀링 프로세스는 광소결된 여러 가지 잉크 포뮬레이션에 대한 저항률을 낮출 수 있다(이는 미세유체화된 B1-100B4 잉크에 대해 도시한 것이다).

[0152] 가요성 전자장치를 제조하기 위해, 폴리이미드 또는 폴리에틸렌과 같은 가요성 기판상에 나노입자 잉크가 증착된다. 잉크젯 증착에 적합한 폴리이미드 기판의 예에는 듀퐁의 Kapton® 물질이 있다. 광소결 이후, Kapton® 및 다른 폴리이미드 기판들은 구리에 대한 부착력을 제공하지 않는다. 몇몇의 경우, 폴리이미드 표면은 광소결 프로세스 중에 기판을 손상시키지 않고 텍스쳐된다. 또한, 폴리이미드는 통상적으로 광소결 중에 기판에 대한 잉크의 부착력의 증가를 나타낸다.

[0153] 몇몇 실시에서, 가요성 기판들은 광소결 후에 둥글게 말릴 수 있다. 컬링은 광소결 프로세스 중에 구리와 가요성 기판의 열적 특성들 사이의 부조화(mismatch)로 인한 것이다. 컬링 효과는 가요성 기판의 두께를 증가시킴으로써, 구리층의 두께를 변경시킴으로써, 또는 기판의 배면 상에 보정 층(compensating layer)을 인쇄 및 경화

함으로써 상쇄 또는 감소될 수 있다. 또한, 컬링 효과는 기판 표면상에 하나 이상의 연속적인 큰 면적의 필름을 증착하는 대신 광소결에 앞서 기판상에 구리 트레이스를 형성시킴으로써 감소될 수 있다. 컬링 효과는 광소결 프로세스 중에 기판을 가온(warming)함으로써 추가로 감소될 수 있다.

[0154] 도 8A를 참조하면, 나노입자 구리 필름들의 동시적 또는 거의-동시적인 잉크젯팅 및 광소결을 위한 장치(800)가 도시되어 있다. 상기 장치는 기판(804)의 표면상에 구리 잉크(801)을 분배하기 위한 잉크젯 분배기(802)를 포함한다. 장치(800)는 또한 잉크젯 분배기(802)에 의해 증착된 잉크 필름(803)을 경화하기 위한 광원(806)을 포함한다. 상기 광원은 레이저 공급원(펄스형 또는 연속형), 펄스형 램프, 또는 집속 빔(focused beam)일 수 있다. 몇몇 실시에 있어서, 분배기(802)는 예정된 경로를 따라 기판을 자동적으로 가로지르도록 배열된다. 또한, 분배기(802)는 다수의 예정된 위치 및 시간에서 구리 잉크를 기판(804) 위에 분배하도록 배열될 수 있다. 광원(806)은 잉크젯 분배기(802)에 부착되거나 분배기(802)로부터 개별적으로 기판(800)의 위를 이동하도록 배열될 수 있다. 광원(806)은 잉크젯된 필름들이 분배기(802)에 의해 증착된 후에 즉시 광소결되도록 배열될 수 있다. 대안적으로, 광소결에 앞서 잉크를 건조시키기 위해, 광원(806)은 필름을 증착시킨 후 예정된 시간에 필름들을 광소결하도록 배열될 수 있다. 광원(806) 및 분배기(802)의 이동은 컴퓨터 시스템/제어장치(808)에 의해 제어될 수 있다. 사용자는 예정된 경로를 거쳐 제어장치가 분배기(802) 및 광원(806)을 자동적으로 이동시킬 수 있도록 컴퓨터(808) 프로그램을 짤 수 있다. 몇몇 실시에 있어서, 광원(806) 및 분배기(802)는 고정되고 기판은 컴퓨터/제어장치(808)에 의해 제어되는 이동형 플랫폼상에 위치된다.

[0155] 광소결 프로세스의 흐름도가 도 8B에 도시되어 있다. 금속 잉크의 용액은 혼합되며(810) 그 다음 분배기(802)를 사용하여 기판(804)상에 인쇄 또는 분배된다(812). 필름 증착은 엄격하게 제어되며, 이에 따라 윤곽이 뚜렷한 패턴이 형성된다. 그 다음 필름은 건조되어(814) 물 또는 용매가 제거된다.

[0156] 몇몇의 경우, 열적 경화 단계는 필름을 분배한 이후 그리고 광소결 단계 이전에 도입될 수 있다. 기판 및 증착된 필름은 오븐을 사용하거나 핫 플레이트와 같은 가열기의 표면상에 기판을 위치시킴으로써 경화될 수 있다. 예를 들어, 몇몇 실시에 있어서, 필름은 광소결에 앞서 공기 중에서 30분간 100℃에서 예비-경화된다. 대안적으로, 열적 경화는 필름의 표면상에 레이저를 직사(directing)함으로써 수행될 수 있다. 건조 및/또는 열적 경화 단계 후에, 직접 기록(direct writing)이라 알려진 프로세스로 필름의 표면상에 광원(806)으로부터 나온 집속 광(focused light) 또는 레이저빔이 직사된다(816). 이러한 빛은 낮은 저항률을 갖도록 필름을 광소결시키는 역할을 한다. 일반적으로, 금속 필름들은 인쇄/분배 및 건조 단계 후에 절연성이 된다. 그러나, 광소결 프로세스 후에, 절연성 필름은 전도성 필름(809)이 된다(도 8A 참조).

[0157] 몇몇 실시에 있어서, 분배기(802)는 블랭킷 필름 또는 패턴의 대략적인(coarse) 윤곽을 증착하기 위해 사용된다. 통상적으로, 인쇄 기술들은 대략 10-50 마이크론 이상인 형태의 크기를 얻을 수 있다. 만일 보다 미세한(finer) 형태가 필요하다면, 패턴/블랭킷 필름은 빛 또는 레이저의 집속 빔을 사용하여 줄어들거나 리파이닝(refining)될 수 있으며, 이러한 경우 형태들은 레이저의 점(spot) 크기 또는 광 빔의 초점에 의해 정해진다. 통상적으로, 빛은 1 마이크론 이하로 초점을 잡을 수 있다. 따라서, 1 마이크론 미만의 형태들은 가능할 수 있다. 궁극적으로, 형태 크기는 전도성 필름에 사용되는 나노입자들의 크기에 의해 제한된다. 금속 입자들은 대략 1-5㎚의 형태를 갖도록 형성될 수 있다.

[0158] 도 9A는 대략적인 패턴 윤곽(805) 내에 나노입자 필름을 인쇄한 다음 이어서 광소결을 사용하여 패턴(805)을 리파이닝하는 예를 도시하고 있다. 패턴(805)의 금속 라인은 우선 표준 인쇄 기술들을 사용하여 기판(804)상에 나노입자 잉크 용액을 인쇄함으로써 형성된다. 그 다음 잉크가 건조된다. 도 9A에서 라인의 폭은 약 50 마이크론이다. 도 9A에 평면도 및 측면도가 모두 도시되어 있다. 그 다음 인쇄된 라인(805)은 레이저 빔 또는 다른 집속 광원(806)을 사용하여 일부 또는 전부 광소결된다. 노출 시간은 대략 500ms 이하일 수 있다. 광소결된 영역들은 크로스-해칭된(cross-hatched) 영역으로 표시된다. 거울(807) 및 기타 광학장치들뿐만 아니라 이동성 테이블 및 광학장치들은 광원(806)이 기판(804)을 가로질러 스캔하여 특정 이미지를 형성할 수 있도록 해준다.

[0159] 도 9A의 광소결 프로세스의 흐름도가 도 9B에 도시되어 있다. 금속 잉크의 용액이 혼합되고(910) 그 다음 분배기(802)를 사용하여 패턴의 대략적인 윤곽으로 또는 블랭킷 필름으로 패턴화하지 않고 기판(804)상에 인쇄 또는 분배된다(912). 그 다음 필름은 건조되어(914) 물 또는 용매가 제거된다. 건조 및/또는 열적 경화 단계 이후에, 광원(806)으로부터 나온 집속 광 또는 레이저 빔이 필름의 표면상에 직사된다(916). 레이저 또는 집속 빔에 노출되지 않은 금속 필름은 일반적으로 기판(804)에 느슨하게 결합되며 기판을 세척함으로써 제거될 수 있다(918). 몇몇의 경우, 접착 테이프를 필름 표면에 부착한 다음 테이프를 제거함으로써 비-광소결된(non-

photosintered) 필름이 제거될 수 있다. 본 프로세스에서 사용되지 않는 과다한 잉크 또는 금속 분말은 추가의 잉크를 제조하기 위해 다시 재활용될 수 있다. 대안적으로, 비-경화된(non-cured) 영역들이 절연성인 경우, 필름의 비-경화된 부분들은 기판상에 남겨질 수 있다.

[0160] 증착된 필름을 레이저(806)로 광소결 시킴으로써, 낮은 에너지를 사용하더라도 공기 중에서 기판 표면상에 윤곽이 뚜렷한 구리 트레이스가 형성될 수 있다. 또한, 레이저 광소결은 기판(기판상에 잉크필름들을 갖지 않음)의 영역에 대한 손상을 감소시킨다. 몇몇의 경우, 광소결은 레이저 대신 집속 광 빔을 사용하여 이루어진다. 직접 기록 접근법은 사용되는 각각의 후속 기판에 대해 패턴이 변화될 수 있도록 한다. 또한, 패턴화 단계가 프로세스의 마지막에 가깝다면, 기판들은 추후 필요하게 될 때까지 레이저 광소결에 앞서 인쇄된 시료를 담고(holding) 있는 베드(bed)상에서 제조 및 유지될 수 있다.

[0161] 광소결 프로세스가 레이저, 집속 광 빔 또는 플래시-램프의 사용 여부에 관계없이, 공기 중의 환경에서 일어날 수 있음을 알아야 한다. 불활성 가스 환경 또한 사용될 수 있다. 또한, 반응성 가스 환경 또한 사용될 수 있다. 반응성 가스 환경은 광소결 프로세스 단계의 이전 및/또는 이후에 화학적 반응을 일으키는 하나 이상의 원소들을 함유하는 가스이다.

[0162] 레이저 빔의 작은 점 크기로 인해, 큰 면적에 걸친 레이저 광소결은 제조시에 낮은 처리량(throughput)을 초래할 수 있는 시간 소모적 프로세스이다. 이와 대조적으로, 짧은 펄스형 램프는 나노입자 필름으로 블랭킷된 큰 시료들을 신속하게 광소결하기 위해 사용될 수 있다. 원하는 패턴은 하드 마스크를 사용하여 시료에 전사된다. 25 마이크론 미만의 형태 크기를 갖는 미세한 패턴들은 반도체 산업의 리소그래픽 프로세스에 사용되는 것과 유사한 마스크를 사용하여 얻을 수 있다. 상기 마스크는 투명한 기판(예를 들면, 석영 또는 유리)뿐만 아니라 크롬 또는 다른 금속들과 같이 얇은 마스킹 필름을 포함한다. 마스킹 필름을 포함하는 마스크의 영역들은 빛이 시료에 도달하는 것을 차단하는 반면, 마스킹 필름을 포함하지 않는 마스크의 영역들은 빛이 통과하여 잉크 필름을 광소결할 수 있게 한다.

[0163] 하드 마스크를 활용하는 광소결 프로세스의 예를 도 10A-10D에 도시하였다. 구리 나노입자 잉크 필름(1000)이 우선 기판(1002)상에 증착된다. 그 다음 마스크(1004)가 필름(1000) 및 기판(1002) 위에 위치된다. 마스크(1004)는 투명 플레이트(1005) 및 상기 플레이트 상에 형성된 금속 패턴(1006)을 포함할 수 있다. 그 다음 잉크 필름(1000)을 마스크(1004)를 통해 광원에 노출시킴으로써 잉크 필름(1000)을 선택적으로 광소결시킨다. 광원(도시되지 않음)은 500ms 미만, 바람직하게는 350ms 미만의 펄스 폭을 갖는 2J/㎠의 에너지 밀도를 제공하는 펄스형 램프일 수 있다. 다른 광원들도 사용될 수 있다. 광소결은 공기 중의 주위 온도 및 압력에서 일어나거나 수소 형성 가스 또는 질소와 같은 가스들을 포함하는 불활성 가스 환경에서 일어날 수 있다. 노출 이후에, 전도성 필름(1008) 및 비-전도성 필름(1010)의 층은 기판(1002)상에 남아있다(도 10C 참조). 그 다음 비-전도성 필름(1010)을 제거한다(도 10D 참조).

[0164] 일반적으로, 나노입자 잉크 필름들은 필름을 전방측면(즉, 잉크가 증착되는 측면)으로부터 빛에 노출시킴으로써 광소결될 수 있다. 이러한 방식으로, 빛은 기판을 통과하지 않고 잉크에 직접적으로 충돌한다. 이러한 접근 방식은 많은 이점들을 가지는데, 특히 사용되는 빛에 대해 기판이 흡수성인 경우에 그러하다. 또한 기판을 통해서 증착된 나노입자 필름을 노출시켜 잉크를 광소결하는 것이 이로운 경우도 있다. 예를 들어, Kapton® 기판상의 구리 나노입자 잉크 필름의 경우, 기판 후면으로부터 잉크를 노출시킴으로써 나노입자 필름과 기판 사이의 부착력을 개선시킬 수 있는데, 이는 대부분의 빛을 흡수하고 최대 온도에 도달하는 구리의 층이 Kapton® 기판의 표면에 가까이 있기 때문이다. 이는 특히 두께가 너무 두꺼워서 빛의 노출이 나노입자 필름과 기판 사이의 경계층에 도달하지 못하는 필름들의 경우에 이롭다. 경계층이 경화되지 않는다면, 부착력은 매우 부족할 것이다.

[0165] 가요성 디스플레이, 스마트 패키징 및 저가의 전자 태그의 적용에 있어서, 폴리이미드 및 폴리에틸렌 등과 같은 가요성 기판상에 전도성 도체를 적용하는 것에 대한 관심이 점점 늘어나고 있다. 전도성 패턴을 생성하기 위한 주요 방법들에는 100㎛보다 큰 형태를 위한 스크린 인쇄 및 100㎛보다 작은 형태를 위한 에칭 방법 및 박막 필름들이 있다. 도체의 잉크젯 인쇄는 윤곽이 뚜렷한 형태들을 제조하기 위한 유망한 접근 방법이다. 그러나, 50㎛ 미만의 미세한 패턴을 얻기 위한 잉크젯 인쇄의 경우 매우 어렵고 비용이 많이 든다. 잉크젯 인쇄 가능한 전도성 잉크들은 유기 기판상에 증착할 수 있게 해주는 낮은 가공 온도를 필요로 한다. 원하는 전도도를 얻기 위해서는 일반적으로 후속 열처리가 요구된다. 구리의 경우, 구리가 열적으로 처리되는 경우 구리의 산화를 방지하기 위해 불활성 환경이 필수적으로 요구된다. 경화-후 온도가 높을수록, 얻을 수 있는 전도도는 보다 좋아진다. 이는 오직 열적으로 안정한 기판들만 사용될 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 전도도, 부착력 및 균일

성과 관련하여, 인쇄된 금속 입자들의 성능은 기판에 따라 크게 달라진다. 잉크젯은 본질적으로 저점도 기술이고, 이에 따라 금속 나노입자 잉크 내의 금속의 부피 함량은 낮다. 이는 인-라인(in-line) 인쇄의 속도를 효과적으로 제한하는데, 이는 필요한 금속 함량을 증착하기 위해 여러 번의 통과(pass)가 필요할 수 있기 때문이다. 마지막으로, 오늘날 나노입자 접근 방법은 주로 은에 한정되는데, 이는 다른 금속들이 보다 높은 온도 및/또는 불활성 대기를 필요로 하기 때문이다. 이러한 물질들의 가격은 대량 생산에 적용할 경우 비교적 높다. 따라서, 비용-효과적인 대량 생산이 필요한 많은 적용에 있어서 잠재력을 갖는 구리와 같이 훨씬 저렴한 금속이 필요하다.

[0166] 짧은 펄스형 램프 및 적합한 파장을 갖는 펄스형 레이저를 포함하는 신속한 광학적 경화는, 금속 잉크를 경화시키는데에 사용된다. 레이저-직접 기록 기술은 금속 필름들을 패턴화하는데에 사용될 수 있다. 그러나, 레이저 빔의 작은 면적으로 인해, 하드 마스크를 직접적으로 사용함으로써 넓은 면적에 걸쳐 윤곽이 뚜렷한 패턴을 제조하기는 불가능하다. 이에 반해, 레이저 직접-기록 방법을 사용하여, 높은 처리량의 제조를 달성하기는 매우 어렵다. 그러나, 짧은 펄스형 램프는 비교적 넓은 면적에 걸쳐 금속 필름들을 경화시킬 수 없을 뿐만 아니라, 반도체 산업의 리소그래픽 프로세스에 널리 사용되는 하드 마스크를 사용하여 금속 필름들을 패턴화할 수도 없다. 그러나, 램프를 사용한 일반적인 리소그래픽 프로세스는 단지 광-레지스트를 노출시킴으로써 원하는 패턴을 생산하기 위한 것이다.

[0167] 여기에서, 높은-에너지 및 짧은-펄스형 광학 램프 또는 레이저는 저온에서 금속 잉크를 경화시키는 동시에 하드 마스크를 사용하여 금속 잉크를 패턴화시키기 위해 사용된다. 이러한 방법은 반도체 산업의 리소그래픽 프로세스에서 사용된 것과 유사한 마스크를 사용함으로써 50㎛보다 작은 매우 미세한 패턴을 제공할 수 있는 잠재력을 갖는다. 가장 중요한 것은, 저가의 구리 잉크들은 공기 중에서 경화 및 패턴화되어 RFID(전파 식별) 안테나와 같은 다양한 어플리케이션을 위한 전도성 패턴들을 제조할 수 있다.

[0168] 저가의 구리 잉크와 같은 금속 잉크는 고분자 또는 종이 기판상에 증착될 수 있다. 금속 잉크를 증착하기 위해 스프레이, 드로우-다운, 스핀-캐스팅, 및 그 밖의 인쇄 방법들이 사용될 수 있다. 공기 중에 둔(procure) 후에, 여전히 절연성인 구리 필름이 신속한 광학적 경화을 위해 준비될 것이다. 도 23에 도시된 바와 같이 RFID 안테나와 같이, 원하는 패턴을 갖는 마스크를 사용하여 설계된 바와 같은 패턴을 얻을 수 있다.

[0169] 하드마스크에 의해 윤곽이 나타난(defined) 비-경화된 영역은, 일반적으로 기판상에서 매우 열악한 부착력을 갖고 절연성을 가지며(>$2\times10^{7}\Omega$), 경화된 영역들은 매우 우수한 부착력과 높은 전도도를 갖는다. 비-경화된 영역 상의 금속은 용매 또는 물에 의해 쉽게 씻어낼 수 있으며, 또한 새로운 금속 잉크를 제조하기 위해 수집되고 재활용될 수 있다. 비-경화된 영역들이 절연성이기 때문에, 이러한 금속 입자들은 패턴화된 전도성 패턴들에 영향을 미치지 않으며, 따라서 기판상에 남겨 질 수도 있다.

[0170] **실시예 5. 폴리이미드 기판상의 경화 구리 잉크**

[0171] 구리 잉크는 스프레이, 드로우-다운, 및 스핀-캐스팅과 같은 저가의 증착 기술용으로 만들어진다. 구리 잉크는 구리 나노입자들, 운반체, 및 분산제를 포함한다. 운반체는 이소프로필 알코올(IPA), 또는 톨루엔, 또는 부틸 벤젠, 또는 물 등일 수 있다. 아민(예를 들면, 헥실아민)은 구리 나노입자들을 위한 분산제로서 사용된다. 구리 나노입자들의 크기는 2㎚ 내지 200㎚의 범위이다. 구리 부하 농도는 10% 내지 50%일 수 있다. 분산제의 부하 농도는 잉크 내에서 1% 내지 30%일 수 있다. 구리 잉크는 드로우-다운 프로세스를 사용하여 폴리이미드 기판상에 증착된다. 경화 이전에 구리 필름의 두께는 1㎛ 내지 10㎛일 수 있다. 구리 필름은 광학적 경화에 앞서 공기 중에서 30분간 100℃에서 예비-경화된다. 예비-경화된 필름은 절연성이며 >$2\times10^{7}\Omega$을 초과하는 저항을 갖는다.

[0172] 융합된 실리카 또는 석영 상에 설계된 패턴은, 반도체 산업의 리소그래픽 프로세스를 위한 마스크를 제조하기 위해 사용된 방법과 유사한 방법으로 제조될 수 있다. 크롬과 같이 100㎚를 초과하는 두께의 금속 필름은 거의 적외선에서 자외선까지의 빛 파장에 대해 투과성인 기판상에 증착될 수 있다. 투과성 기판의 두께는 0.2㎜ 정도로 얇거나 그보다 두꺼울 수 있으며, 이는 패턴에 대한 해상도(resolution)가 얼마나 높은가에 따라 달라질 수 있다. 설계된 패턴은 리소그래픽 툴 및 에칭을 사용하여 제조될 수 있다.

[0173] 높은-파워의 제논 램프를 사용하고 350 밀리초 이하의 펄스 폭을 갖는 2J/㎠ 이하의 에너지 밀도를 공급하는 광학 시스템은, 도 10A-D에 나타낸 바와 같이 구리 잉크를 경화시키는데에 사용된다. 광학적 경화는 공기 중에서, 그리고 실온에서 수행될 있다. 또한 경화 프로세스는 저온에서, 그리고 필요하다면 불활성 환경에서

수행될 수 있다. 광학적 경화 이후에, 구리 필름으로부터 ~10^{-5}Ω-㎝ 내지 3×10^{-6}Ω-㎝의 범위의 저항률을 얻을 수 있다. 필름의 비-휘발성 성분들은 총 양의 10% 미만을 포함한다. 증착 및 노출 단계의 반복으로 다수의 전도성 필름 층이 생성된다. 경화된 필름 내에 있는 구리 산화물의 농도는 30%를 초과하지 않는다. 도 23에 나타낸 RFID 안테나 전도성 패턴은 구리 잉크로부터 생산될 수 있다.

[0174] **실시예 6. 표준 광-마스크를 이용한 폴리이미드 기판상의 구리 잉크 경화**

[0175] 도 24(a)는 반도체 산업에 사용되는 석영 플레이트상에 제조된 표준 광마스크를 도시하고 있다. 어두운 영역들은 고-에너지 빛이 통과할 수 있도록 하는 개구부들이고, 나머지 영역들은 유입된 고-에너지 빛을 반사하고 흡수하는 금속성 필름으로 코팅된다. 광마스크의 개구부를 통해 유입된 고-에너지 빛은 기판상에 구리 잉크를 선택적으로 소결할 것이며 그 밖의 구리 잉크 영역들은 고-에너지 빛에 의해 비-노출된 채로 남을 것이다. 구리 잉크의 노출된 영역은 폴리이미드 기판에 융합 및 부착되며, 비-노출된 영역은 기판상에서 매우 약한 부착력을 갖는다. 도 24(b)는, 구리 잉크의 비-노출된 영역들이 물 또는 다른 용매로 세척하여 제거된 이후 또는 간단하게 테이프로 제거된 이후에, 광마스크에 상응하여 정확히 패턴화된 구리 필름을 얻어, 사용된 광마스크에 의해 나타난 것과 동일한 구리 트레이스의 해상도(definition)를 얻게 된다는 것을 보여준다. 이는 구리 패턴의 해상도가 광마스크의 해상도에 따라 달라진다는 것을 증명한다.

[0176] 마이크로미터 또는 심지어는 마이크로미터 미만인 구리 트레이스의 해상도는 고해상도 광마스크를 사용함으로써 얻을 수 있다.

[0177] **실시예 7. 표준 광-마스크를 이용한 폴리이미드 기판상의 구리 잉크 경화**

[0178] 도 25(a)는 Kapton 필름으로 제조된 쉐도우 마스크를 도시하고 있다. 흰색 영역은 Kapton 기판의 개구부이며, 이는 고-에너지 빛이 통과할 수 있도록 한다. Kapton 필름은 일부 UV, 가시광선 및 적외선 광을 흡수할 수 있으며, 이에 따라 통과하는 빛은 나노입자들을 소결하기에 충분한 에너지를 갖지 못할 것이며, 반면 개구부를 통과하는 고-에너지 빛은 나노입자들을 소결하기에 충분한 에너지를 갖는다. 도 25(b)는, 비-소결화된(un-sintered) 영역들이 물 또는 용매, 또는 테이프로 세척하여 제거된 후에, Kapton 쉐도우 마스크에 상응하는 패턴화된 구리 필름이 얻어진다는 것을 도시하고 있다.

[0179] 나노입자 잉크 포뮬레이션은 나노입자들이 보존되어 있는 하나 이상의 운반체(예를 들면, 용매)를 포함할 수 있다. 이들은 예를 들면, 이소프로필 알코올(IPA), 톨루엔, 부틸벤젠 및 물 등을 포함한다. 잉크 포뮬레이션은 또한 운반체 내에 있는 나노입자들의 분산을 강화하기 위해 분산제들을 포함할 수 있다. 분산제의 예에는 아민(예를 들면, 헥실아민)이 있다. 나노입자 크기는 직경 2㎚ 내지 1000㎚의 범위일 수 있다. 용매 내의 나노입자들의 농도는 10% 내지 50%의 범위일 수 있다. 분산제의 농도는 1% 내지 30%의 범위일 수 있다.

[0180] 이미 논의한 바와 같이, 구리 산화물의 존재는 나노입자 필름들의 저항률을 증가시키는 경향이 있다. 구리 산화물을 제거하거나 구리 산화물의 양을 줄이기 위한 많은 방법들이 있다. 이러한 기술들은 통상적으로 잉크 용액을 만들기 전에 나노입자들로부터 산화물을 제거하는 것을 포함한다. 예를 들면, 구리 산화물은 아스코르브산 또는 에틸렌디아민의 용액을 구리 나노입자들에 적용시킴으로써 제거될 수 있다. 아스코르브산 또는 에틸렌디아민 용액은 구리 산화물을 구리로 환원시킨다. 일단 산화물이 제거되면, 나노입자들이 잉크 용매에 첨가될 수 있다. 나노입자들상에 산화물이 재형성되는 것을 피하기 위해 나노입자들은 형성 가스, 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 환경에서 첨가될 수 있다. 몇몇의 경우, 열적 경화 또는 광소결 프로세스 중에 산화물이 형성되는 것을 피하기 위해 나노입자들이 캡슐화될 수 있다. 이러한 캡슐화 물질에는 NanoSal™이 있으며, 이는 살보나 테크놀로지스(Salvona Technologies)로부터 입수 가능한 고체 나노구체로 이루어진 등록 상표 물질이다. 몇몇의 경우, 잉크 포뮬레이션은 원위치에서(in situ) 나노입자들로부터 산화물을 제거할 수 있는 물질을 포함할 수 있다. 이러한 화합물에는 글리옥실산이 있다.

[0181] 몇몇 실시에 있어서, 산화물들은 잉크 포뮬레이션에 포함된 용액을 사용하여 제거될 수 있다. 예를 들면, 몇몇 잉크 포뮬레이션은 구리 산화물을 제거하기 위해 글리옥실산을 포함할 수 있다. 구리 나노입자들은 우선 나노입자들 상에 존재하는 구리 산화물의 적어도 일부를 제거하는 글리옥실산에 첨가된다. 그 다음 나노입자-산 용액은 물 및/또는 IPA를 함유하는 용액에 첨가되어 잉크 포뮬레이션을 제공한다. 잉크 포뮬레이션의 초음파 처리(sonication)를 사용하여 남아있는 구리 산화물이 추가로 제거될 수 있다. 그 다음 용액은 기판상에 드롭-증착 또는 인쇄되고 건조된다.

[0182] 하기 표 8은 공기 중에서 건조된 글리옥실릭 처리된 나노입자 필름에 대한 구리 산화물 함량의 감소 및 1시간 동안 60℃ 오븐에서 건조된 또 다른 글리옥실릭 처리된 필름에 대한 구리 산화물 함량의 감소를 나타낸 XRD 데

이터를 도시한 것이다. 또한 표 8은 글리옥실산으로 처리되지 않은 나노입자 필름에 대한 데이터도 포함한다. 잉크 포뮬레이션은 20-40㎚의 구리 나노입자들을 포함하였다. 글리옥실산 용액은 1g의 구리, 4㎖의 물 및 0.1g의 글리옥실산을 포함하였다. 표 8로부터 알 수 있듯이, 1시간 동안 60℃에서 오븐 건조된 글리옥실산 처리된 필름의 경우, XRD 피크의 높이와 면적으로 표시된 Cu_2O 대 구리의 상대적 비율이 낮다.

[0183] **표 8**

구리 나노입자 (NPs)	용액		Cu_2O: Cu (높이)	Cu_2O: Cu (면적)
20-40nm 나노입자 잉크 포뮬레이션			1: 5.2 (16% Cu_2O)	1: 2 (34 % Cu_2O)
글리옥실산(GA)으로 처리된 20-40nm 나노입자 잉크 포뮬레이션	1 g Cu NPs + 4 ml 물 + 0.1 g GA	공기 건조	1: 11 (8% Cu_2O)	1: 5 (17% Cu_2O)
		60°C 에서 1시간 동안 오븐 공기-건조	1: 29 (3% Cu_2O)	1: 12 (8% Cu_2O)

[0184]

[0185] 펄스형 레이저 빔을 사용하는 마이크로제조(microfabrication)는 100㎚에 가까운 해상도를 갖는 2-차원 또는 3-차원(2-D 또는 3-D)의 마이크로구조물을 만들 수 있는 능력 때문에 상당히 주목을 끌고 있다(S. Maruo, O. Nakamura 및 S. Kawata, "2-광자 흡수된 광고분자화를 갖는 3-차원의 마이크로제조" Opt. Lett. 22, 132-134 (1997); S. Maruo, H. B. Sun, T. Tannaka 및 S. Kawata, "기능성 장치를 위한 보다 미세한 형태," Nature 412, 697-698 (2001)). 그러나, 광고분자들로 제조된 2-D 및 3-D 마이크로구조물들이 비-전도성이기 때문에, 이들을 마이크로전자장치, 및 MEM(마이크로-전기기계식 시스템)에 사용하는 것은 제한된다. 이러한 한계를 극복하기 위해, 몇몇 그룹들이 2-광자 프로세스를 사용하는 금속성 마이크로구조물들의 3-D 직접 기록을 연구했다(T. Tannaka, A. Ishikawa 및 S. Kawata, "제조 3-차원의 전기적인 전도성 금속성 마이크로구조물의 제조를 위한 금속 이온들의 2-광자-유도된 환원," Appl. Phys. Lett. 88,081107 (2006)). 이러한 방법들은 은 및 금과 같은 금속성 이온들의 광환원을 기초로 한다. 다른 그룹들은 금속성 마이크로구조물을 제조하기 위해 금속이온들을 함유하는 고분자 필름을 사용하였다(T. Baldacchini, A. C. Pons 등, "2 차원의 은 구조물들의 다광자 레이저 직접 기록," Opt. Express 13, 1275-1280 (2005)). 이러한 방법들은 제조 후에 남아있는 고분자 매트릭스 또는 잔류물들로 인해 전도성이 높은 도체를 제조할 수 없다. 구리는 광범위하게 사용되는 전자 물질이며, 이는 은과 금보다 훨씬 저렴하다. 보다 나은 성능을 얻기 위해 반도체 장치의 밀도가 증가하고 회로 요소들의 크기가 작아짐에 따라, 백-앤드-오프-라인(BEOL)에서의 저항능력(RC) 지연 시간이 증가하고 회로의 성능을 좌우하게 된다. 구리 인터커넥션은 종래의 알루미늄 인터커넥션에 비해 낮은 저항으로 인해 실리콘 집적회로에 적용되어 왔다. 구리는 또한 은과 같은 다른 금속들이 가지고 있지 않은 높은 전자이동(electromigration) 저항을 가짐으로 인해, 반도체 산업에서 구리가 인터커넥션에 대한 최상의 선택이 되게 된다.

[0186] 전기도금된 구리, 화학적으로 에칭된 구리, 및 물리적 및 화학적 기상 증착된 구리가 전자 산업에서 가장 널리 사용된다. 설계된 구리 트레이스를 제조하기 위해서는 일반적으로 포토리소그래픽 가공이 요구된다. 구리의 레이저 유도형 증착은 전도성 트랙 및 회로를 신속하게 제조 및 보수하기 위한 유망 기술로 알려져 있다. 하기와 같은 레이저-직접 기록 기술의 이점으로 인해, 전도성 구리 마이크로구조물의 높은 처리량과 저가의 제조가 가능해진다:

[0187] 1) 전도성이 높은 마이크로-구조물의 직접 기록은 어떠한 포토리소그래픽 가공도 필요로 하지 않는다. 남아있는 비-처리된 물질들은 쉽게 벗겨질 수 있다.

[0188] 2) 전기도금된 구리에 널리 사용되는 시드(seed) 층이 필요하지 않다.

[0189] 3) 이러한 부가적인 마이크로-리소그래피 기술은 저렴하며(포토리소그래피가 필요하지 않음) 처리량이 높다. 대기 중에서 고속 위치결정 시스템과 스캐닝 레이저 빔을 사용하여 마이크로 및 마이크로 미만의-구조물이 예상되는 위치상에 직접적으로 제조될 수 있다.

[0190] 4) 전도성 3-D 마이크로구조물은 어떠한 포토리소그래픽 가공을 사용하지 않고도 층-대-층(layer-by layer) 프

로세스를 이용하여 만들어질 수 있다.

[0191] 마스크의 사용에 의한 레이저 기록 또는 광소결에 있어서, 관심 장치의 요건에 따라 여러 가지 잉크 전구체 화학물질들이 선택된다(D. S. Ginley 등, Electrochemical and Solid-State Letters, 4 (8), C58 (2001)). 마이크로-초 펄스 지속시간의 짧고 높은 세기의 광 펄스를 갖는 광-소결 시스템을 사용하여 우수한 부착력으로 구리 나노-잉크들이 플라스틱 기판에 대해 소결된다. 거울과 같이 매끄러운 표면을 갖고, 매우 낮은 함량의 유기 잔류물을 가지며, 우수한 부착력을 갖고, 낮은 저항률(거의 벌크 구리 같음)을 갖는 구리 필름들은, 공기 중의 실온에서 이러한 마이크로-초 펄스형 램프를 사용하여 가요성 기판상에 얻어진다. 이러한 프로세스는 하나의 단일 펄스로 넓은 면적에 걸쳐 구리 나노-잉크를 소결할 수 있으며, 이에 따라 낮은 해상도를 갖는 구리 트레이스가 생성되며, 이는 가요성 기판상에서의 롤-투-롤의 비용-효율적인 제조에 적합하다. 그러나, 이러한 비교적 긴 펄스로, 실리콘 기판상에 구리 나노입자들을 광-소결하기 위한 충분히 펄스된 에너지와 우수한 부착력을 얻기 매우 어렵다. 이는, 실리콘과 같은 무기 기판들이 훨씬 높은 열적 전도도와 용융점을 갖기 때문이다. 긴 광 펄스를 이용하면, 기판과 주변으로 전달되는 고밀도의 광자들로부터 전환되는 열의 비율이 짧은 펄스형 빛을 사용하는 경우보다 훨씬 높다. 초단파(ultrashort) 레이저 시스템으로는, 구리 나노입자들의 완전한 소결을 이룰 수 있을 것이며, 실리콘 상에 우수한 부착력을 얻을 수 있을 것이다. 또한, 초단파 펄스 레이저는 소결 프로세스의 극히 짧은 지속시간으로 인해, 재-산화 없이 구리 산화물에서 금속성 구리로 더 효과적으로 광환원시킬 수 있다. 나노초 레이저 및 심지어는 펨토초 레이저는 나노입자들의 소결을 위해 훨씬 높은 온도를 유발할 것이고, 재-산화될 기회가 적으며 마이크로-형태의 구리 트레이스를 생성시킨다.

[0192] TSV 칩 연결과 관련된 기술들에는 TSV 형성, 절연체/배리어/시드 증착, 비아(via) 구리 충진(filling) 프로세스, 표면 구리 제거, 웨이퍼 시닝(thinning), 검사, 시험 등이 포함된다. 구리 증착 속도 및 프로세스 강건성(robustness)은 STV 칩 집적을 구현하기 위해 가장 중요한 기술들 중 하나이다. 오늘날, 비아를 충진하기 위해 주로 전기도금된 구리가 선택되고 있다. 비아 충진 프로세스에는 일반적으로 3가지 유형이 있다; 비아의 측벽을 따라 안감을 대는 것(lining), 비아 내부에 완전히 충진하는 것, 및 비아 위쪽의 스터드(stud) 형성으로 완전히 충진하는 것(B. Kim and T. Ritzdorf, SEMI Technology Symposium (STS) Proceedings, Semicon Korea, p. 269 (2006)). 여러 가지 관통-실리콘 비아(TSV) 집적 설계들은 비아들이 제조 프로세스에서 언제 생성되는지에 의해 분류될 수 있다. 일반적으로, 비아 또는 홀은 심도 반응성 이온 에칭(DRIE) 프로세스를 사용하여 실리콘을 통해 에칭된다. 이러한 홀은 그 후에 CVD 기술에 의해 증착된 유전체 슬리브로 안감이 대어진다(lined). 그 후에, 확산 배리어 및 구리 시드 층이 물리적 기상 증착(PVD)에 의해 증착되고, 홀은 전기도금된 구리로 충진된다. 전기도금 구리를 사용하여 비아를 충진하는데에는 몇 가지 결점들이 있다:

[0193] 1) 전기도금 프로세스를 이용하면, 높은 종횡비(aspect ratio)를 갖는 비아를 충전하는데에 많은 시간이 소요될 수 있다.

[0194] 2) 구리 전기도금을 위한 배리어/시드 층의 증착용 PVD 설비는 높은 종횡비의 비아 내에서 균일한 코팅을 갖도록 개선되어야 한다.

[0195] 3) 화학물질 및 첨가제는 비아를 충전하도록 개선되어야 할 필요가 있다. 화학적 첨가제의 소모 역시 중요하다.

[0196] 4) 구리 트레이스를 제조하기 위해서는 포토리소그래픽 가공이 필요하다.

[0197] 깊이가 10-40㎛, 50-100㎛의 범위이고 간격이 20-50㎛인 비아 개구부를 충진하는 것은 현재 반도체 산업에서 수행되고 있다. 보다 작은 형태들도 필요할 수 있다. 현재, TSV 기술에 있어서 주요 문제점은 어떻게 이러한 기술을 높은 생산성과 비용 효과적으로 구현할지, 어떻게 공극(void) 없이 비아를 충진할지, 그리고 어떻게 우수한 전기적 결과를 얻을지이다.

[0198] 낮은 점도의 구리 나노-잉크를 사용함으로써, 비아는 잉크젯 인쇄 또는 딥-증착에 의해 충진될 수 있다. 공기 중에 100℃에서 예비-경화한 이후, 나노입자들은 그 다음 마스크와 함께 펄스형 레이저 빔 또는 고에너지 플래시 램프에 의해 소결될 것이다. 스캐닝 시스템 및 다층 증착을 이용하여, 레이저-소결 또는 광소결된 구리 3-D 마이크로구조물들이 제조되어 공기 중에 실온에서 비아를 충진시킬 수 있다. 비아 내에 증착하는데에는 시드 층이 필요하지 않다. 이러한 방법은 간단하고, 신속하며 기판상의 원하는 장소에서 오직 물질을 증착시킴으로써 고가 물질의 사용을 절약할 수 있는 반면, 기존의 방법은(리소그래피) 기판 전체에 걸쳐 금속 코팅을 적용하며 높은 독성 폐기물을 생성하는 화학적 에칭에 의해 원하지 않는 층을 제거한다. 따라서, 이러한 레이저-유도형 전도성 마이크로-구조화는 전자 산업에 비용-효율적이고 높은 처리량 기술을 제공한다.

[0199] 도 22는 구리 나노-잉크를 비아 내에 충진시키고 고속 위치결정 및 스캐닝 집속 레이저에 의해 구리 나노입자들을 소결시키는 프로세스를 도시하며, 이는 2-D 또는 3-D 전도성 마이크로-구조물을 제조하는데에 있어서 높은 처리량과 낮은 비용을 제공한다. 단계 (a)에서, 잉크젯 또는 딥-증착이 사용되어 구리 나노-잉크를 비아 내로 충진시킬 수 있다. 단계 (b)에서, 잉크 내의 용매를 건조시키고 제거한다. 단계 (c)에서, 마스크를 사용하여 고속 위치결정 시스템과 스캐닝 레이저 빔 또는 고에너지 플래시 램프를 결합시키고; 구리 잉크는 매우 짧은 시간 내에 소결되며 기판에 부착될 것이다. 소결되지 않은 구리 잉크는 불충분한 부착력으로 인해 쉽게 벗겨질 수 있다.

[0200] 하나의 단일한 칩 내에는 인터커넥션을 위한 수백만의 구리 마이크로-트레이스가 존재하며, 이는 레이저 직접 기록으로 제조하기에는 너무 많은 시간이 소요될 것이다. 현재 "다마신 전기도금된 구리"는 본 기술 분야에서 지배적으로 사용되고 있다. 칩들 사이에 있는 TSV의 수는 매우 제한된다. 따라서, 일단 상업적으로 입수 가능한 고속 및 고정확도 위치결정 시스템이 결합되면, 3-D 패키징을 위한 레이저 소결 나노입자들은 높은 처리량과 저가 제조 요건을 만족시킬 수 있는 실현 가능한 기술이 된다. 몇몇 실시에 있어서, 나노입자 잉크 포뮬레이션은 평면 기판상에 전도성 패턴 이외에 장치들을 형성하기 위해 사용될 수 있다. 예를 들어, 나노입자 잉크 포뮬레이션은 금속 코팅된 섬유를 제공하기 위해 사용될 수 있다. 니켈 및 구리가 코팅된 섬유와 같은 금속 코팅된 섬유는, 통상적으로 탄소 복합체 또는 금속 복합체 산업에 사용되어 고강도 및 전기 전도성 물질들을 제공한다. 그러나, 전기-증착에 의해 금속 코팅된 섬유를 형성하기 위해서는, 섬유들이 일반적으로 전기 전도성일 것이 요구된다. 비록 탄소 섬유들이 어느 정도 전기 전도성일 수는 있지만, 다른 섬유들, 예를 들면 나일론, Kapton®, Kevlar® 및 그 밖의 고분자-기재 물질들은 비-전도성이다. 따라서, 이러한 섬유들 상에 전기증착을 수행하는 것은 어렵다.

[0201] 전기 전도성 및 비-전도성 섬유들을 모두 금속으로 코팅하기 위해, 섬유들은 니켈, 크롬, 구리 및/또는 그 밖의 금속 나노입자들을 함유하는 나노입자 잉크 포뮬레이션 내에 침지될 수 있다. 잉크가 건조되어 용매가 제거된 후에, 섬유들은 광소결을 위해 광원에 노출될 수 있다. 잉크 포뮬레이션에 따라, 광 파워는 달라질 것이다. 전술한 바와 같이, 금속 나노입자들은 광소결 단계 동안 융합되어 섬유에 부착되는 높은 전도성의 금속 코팅을 제공할 것이다. 몇몇의 경우, 프로세스는 도 11의 예에 도시된 바와 같이 배치 프로세스에서 완료될 수 있다.

[0202] 도 11은 금속 잉크 및 광소결을 사용하여 섬유를 코팅하는 롤-투-롤 프로세스를 도시하고 있다. 섬유(1100)는 스풀(1102)로부터 분배된 다음 잉크 배스(1104) 내로 도입된다. 섬유 상에 잉크를 코팅하기 위해 분사와 같은 다른 방법들도 사용될 수 있다. 또한, 섬유의 전체 둘레의 일부를 코팅하는 방법들도 사용될 수 있다. 코팅된 섬유(1106)는 그 다음 건조기(1108)를 통과하여 잉크로부터 물 및/또는 용매를 제거한다. 건조 및 잉크-코팅된 섬유(1110)는 그 후에 광소결 스테이션(1112)을 통과한다. 스테이션(1112)은 잉크-코팅된 섬유를 노출시키기 위해 단기간 동안 활성화되는 일련의 플래시 램프를 포함할 수 있다. 램프 활성화 시기는 섬유의 일부가 한번 넘게 노출되지 않도록 조정될 수 있다. 또한, 스테이션(1112)은 섬유(1110) 전체 둘레의 일부를 노출 및 경화시키도록 조정될 수 있다. 그 다음 광소결된 섬유(1114)는 섬유 테이크업(take-up) 스풀(1116)에 의해 둥글에 말아 올려진다. 대안적으로, 섬유(1114)는 구획들로 절단되고 적재될 수 있다. 이러한 프로세스는 개별적인 섬유들 또는 섬유 다발들에도 사용될 수 있다.

[0203] 단섬유 또는 촙트(chopped) 섬유에 대해서도 유사한 프로세스가 적용될 수 있다. 상기 섬유들은 금속 입자 잉크와 혼합된 후에 용액으로부터 제거되고 건조될 수 있다. 이들은 건조 전 또는 후에 이동하는 표면상에 놓일 수 있다. 상기 표면은 광소결 스테이션을 통해 이동할 수 있으며, 그 후에 수집 및 포장되거나 추가의 가공 단계들로 보내질 수 있다. 이동하는 표면은 또한 빛을 통과시킬 수 있도록 투과성일 수 있다.

[0204] 본 발명의 많은 구현예들을 기술하였다. 그럼에도 불구하고, 본 발명의 범위와 의도를 벗어나지 않은 다양한 변경들이 이루어질 수 있음을 알아야 할 것이다. 다른 구현예들은 하기 청구항들의 범위 내에 속한다.

도면의 간단한 설명

[0205] 도 1은 기판의 표면상에 도체를 제조하기 위한 시스템을 도시하고 있으며;

도 2A는 x-선 회절 그래프이고;

도 2B는 광소결 전과 후의 순수한 구리 산화물 필름의 XRD 패턴 그래프이며;

도 3A-3B는 x-선 회절 그래프이고;

도 4는 다양한 잉크 포뮬레이션에 대한 필름 저항률 대 플래시 램프 또는 광소결 전압을 나타낸 그래프이며;

도 5는 다양한 라인 두께에 대한 필름 저항률 대 플래시 램프 전압을 나타낸 그래프이고;

도 6은 제논 램프의 스펙트럼 방사선 세기를 나타낸 그래프이며;

도 7은 다양한 잉크 포뮬레이션에 대한 필름 저항률 대 플래시 램프 전압을 나타낸 그래프이고;

도 8A는 나노입자 필름의 잉크젯팅 및 광소결을 위한 시스템을 도시하고 있으며;

도 8B는 광소결 프로세스를 나타낸 흐름도이고;

도 9A는 나노입자 필름을 인쇄 및 광소결하는 예를 도시하고 있으며;

도 9B는 광소결 프로세스를 나타낸 흐름도이고;

도 10A-10D는 하드 마스크를 사용하여 나노입자 필름을 광소결하는 프로세스를 나타내고 있으며;

도 11은 섬유를 코팅하는 롤-투-롤 프로세스를 나타내고;

도 12는 다양한 크기의 구리 나노입자들로부터 제조된 전처리된 잉크에 대한 저항률 데이터의 그래프이며;

도 13은 다양한 크기의 구리 나노입자들로부터 제조된 전처리된 잉크에 대한 저항률 대 입자 크기의 그래프이고;

도 14-17은 다양한 크기의 구리 나노입자들의 x-선 회절 그래프이며;

도 18은 프로판, 헥산 및 데칸의 선형 구조를 나타내고;

도 19는 부착력 및 두께 대 저항률의 그래프이며;

도 20 구리 나노입자들 상에 있는 분산제의 이중 층을 나타낸 것이고;

도 21은 구리 나노입자 상에 있는 고분자 분산제의 이중 층을 나타낸 것이며;

도 22는 비아 내로 구리 나노-잉크를 충진시키고 고속 위치결정 및 스캐닝 집속 레이저에 의해 구리 나노입자들을 소결시키기 위한 프로세스를 나타내고;

도 23은 RFID 안테나 전도성 패턴의 예를 나타내며;

도 24(a) 및 (b)는 구리 나노입자들을 기판상에 패턴화하는데에 광-마스크가 어떻게 사용되는지를 보여주고;

도 25(a) 및 (b)는 구리 나노입자들을 기판상에 패턴화하는데에 쉐도우 마스크가 어떻게 사용되는지를 보여주며;

도 26은 부동태화 층으로서 구리 산화물을 갖는 구리 나노입자를 나타내고;

도 27은 필름 내의 과립상을 유도하는 광소결 중에 형성되는 융합 지점들의 형성을 나타내며;

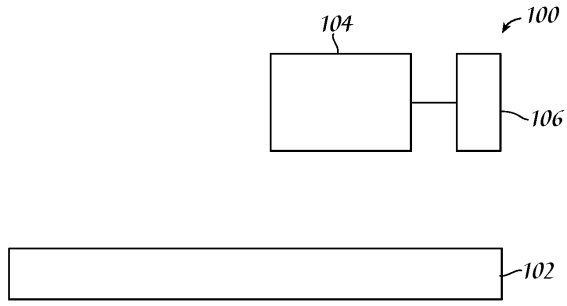
도 28A-28F는 알코올을 구리 잉크에 첨가함에 따른 구리 클러스터의 환원을 나타내고;

도 29A-29B는 알코올을 포함한 구리 잉크로 형성된 잉크젯된 패턴들을 나타내며;

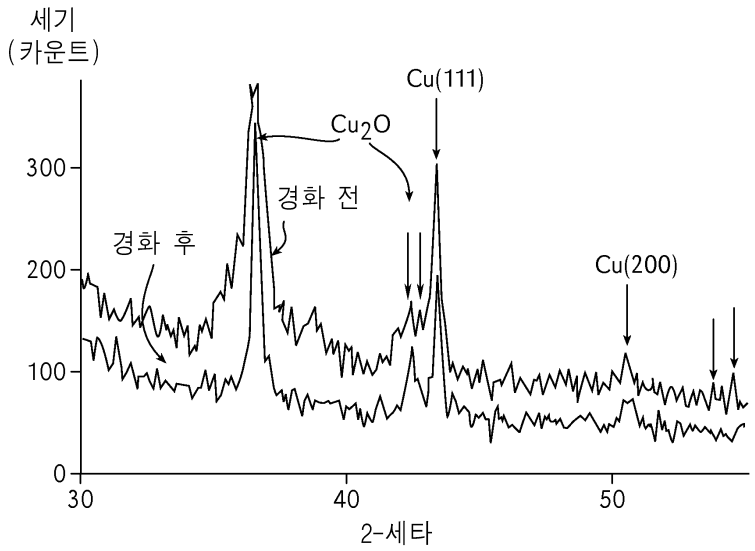
도 30은 금속 나노입자상의 금속 산화물층에 대한 알코올의 수소결합을 나타낸다.

도면

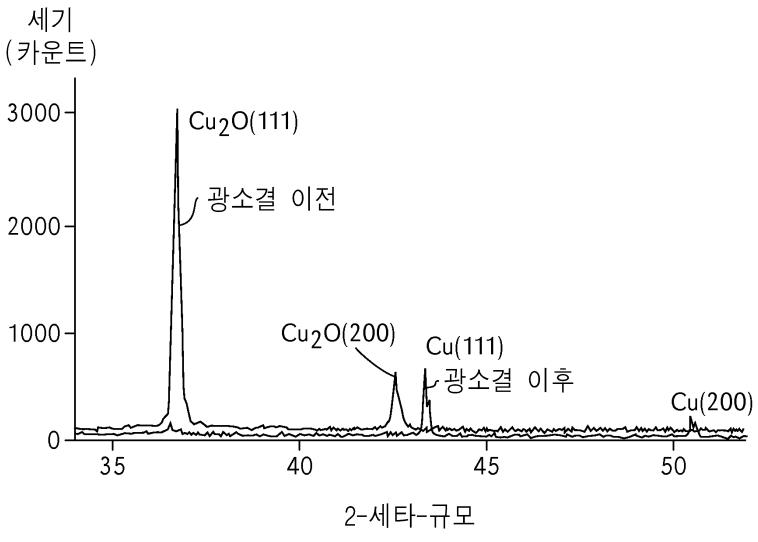
도면1



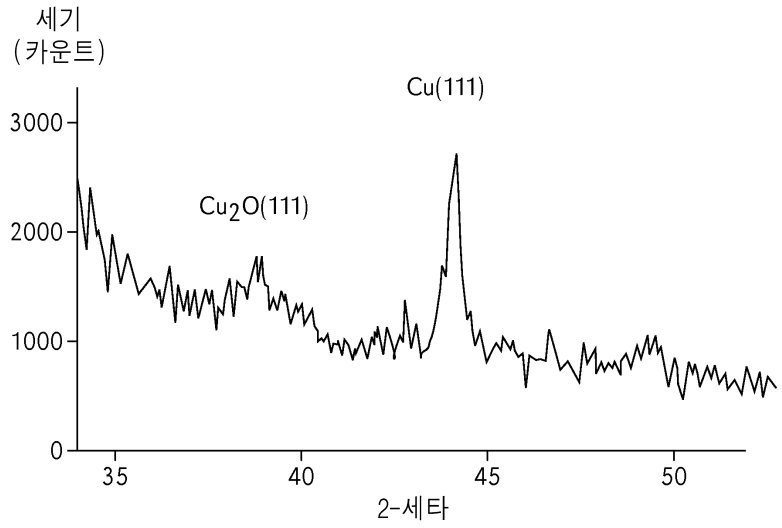
도면2a



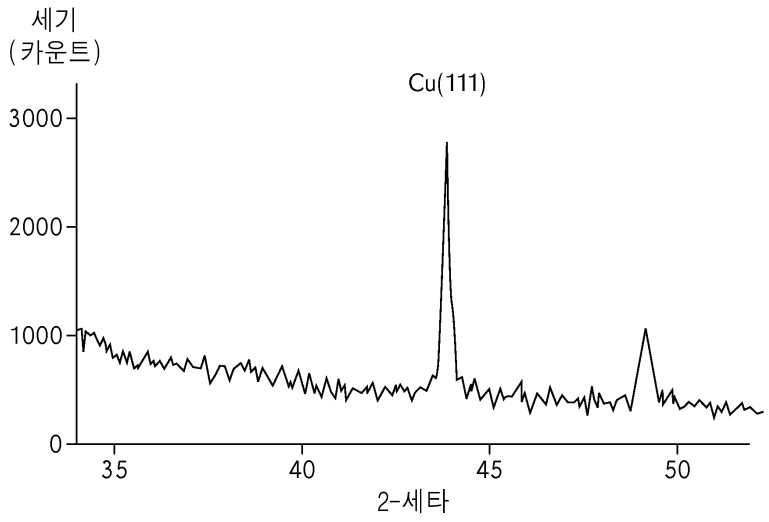
도면2b



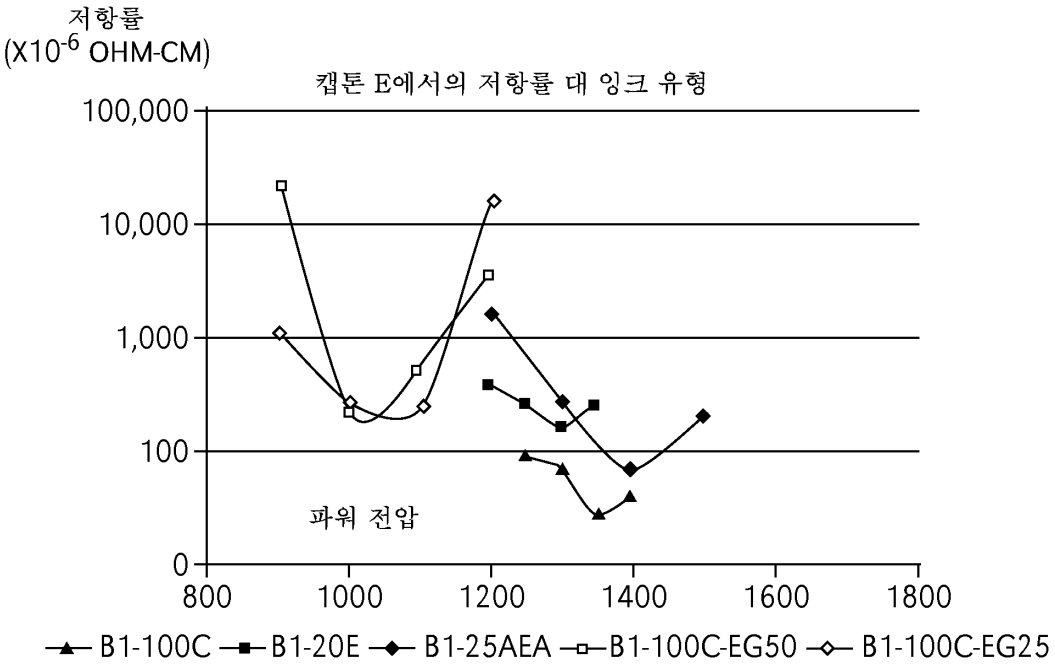
도면3a


세기
(카운트)
Cu(111)
3000
2000
1000
0
Cu2O(111)
35
40
45
50
2-세타

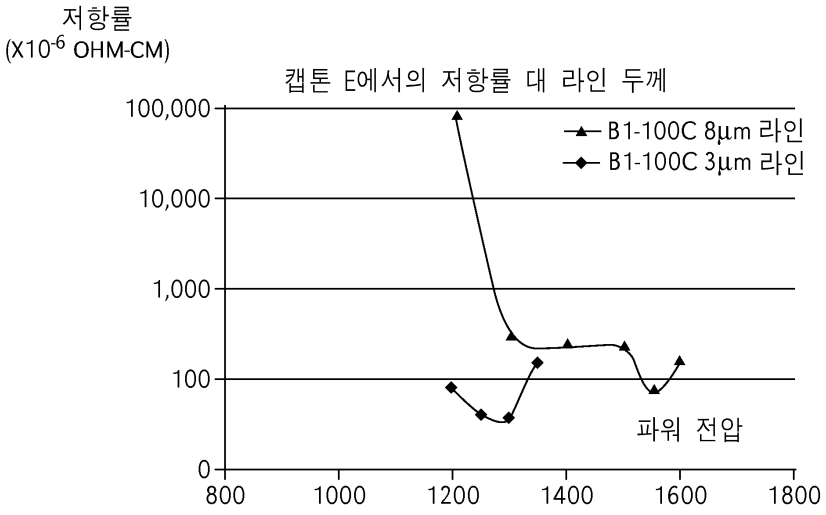
도면3b


세기
(카운트)
Cu(111)
3000
2000
1000
0
35
40
45
50
2-세타

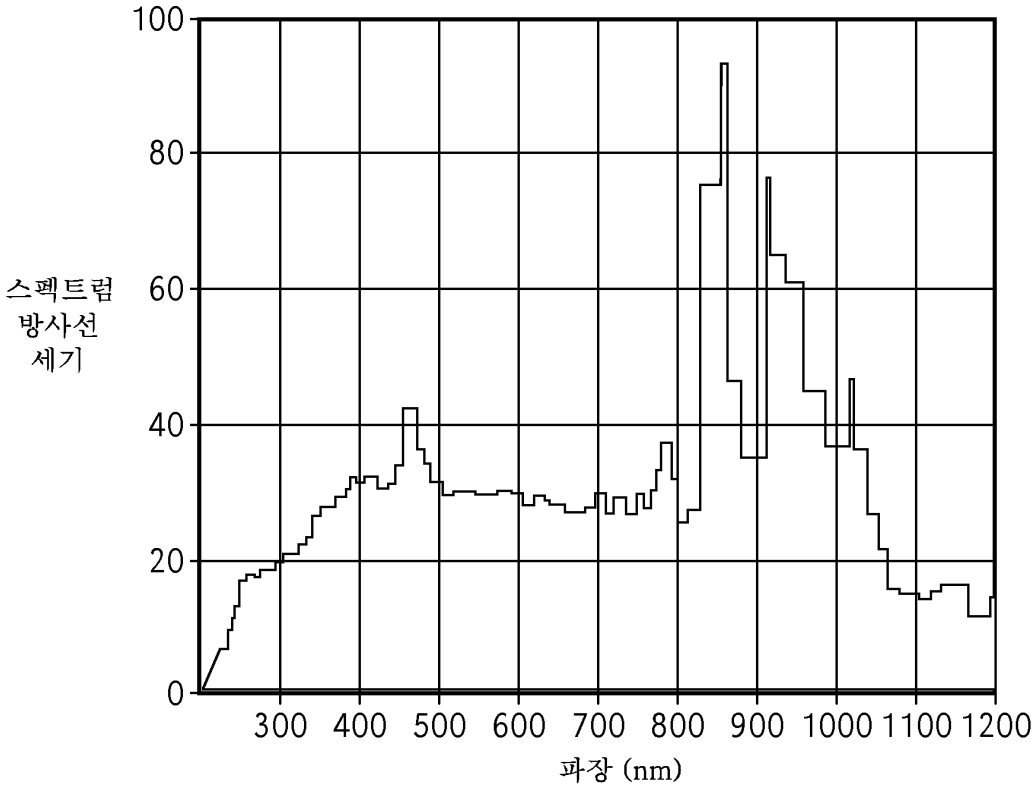
도면4


저항률
(X10-6 OHM-CM)
캡톤 E에서의 저항률 대 잉크 유형
100,000
10,000
1,000
100
0
800
1000
1200
1400
1600
1800
파워 전압
B1-100C
B1-20E
B1-25AEA
B1-100C-EG50
B1-100C-EG25

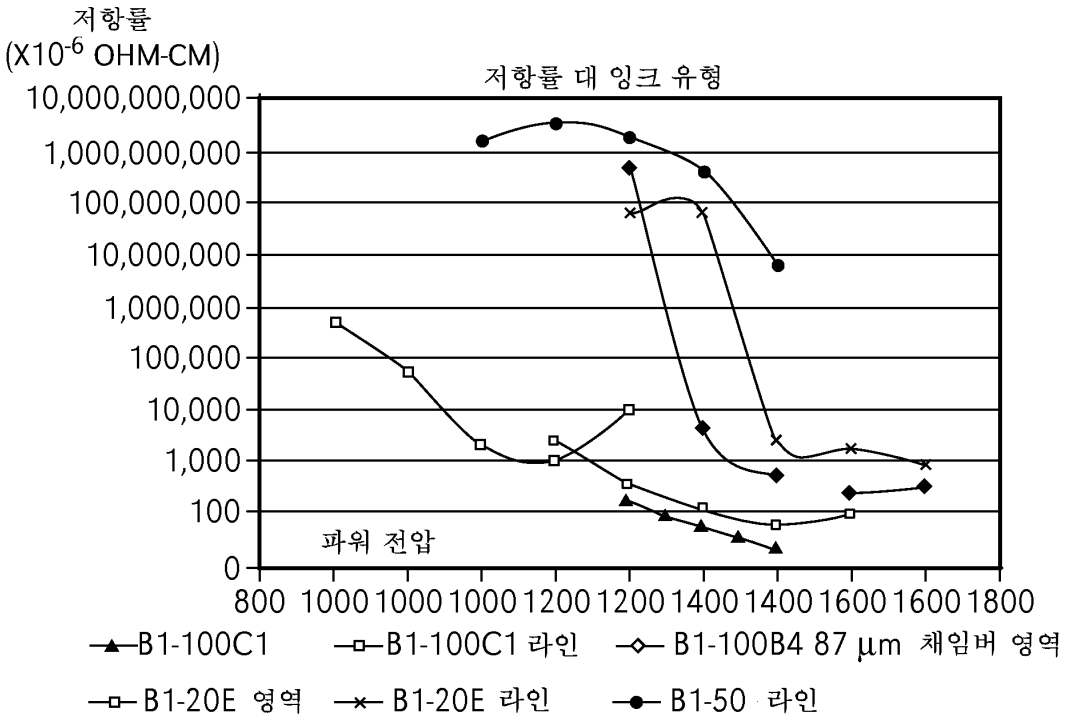
도면5


저항률
(X10-6 OHM-CM)
캡톤 E에서의 저항률 대 라인 두께
100,000
10,000
1,000
100
0
800
1000
1200
1400
1600
1800
B1-100C 8μm 라인
B1-100C 3μm 라인
파워 전압

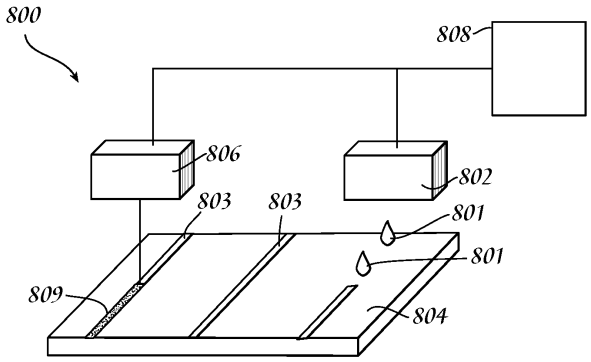
도면6


스펙트럼
방사선
세기
100
80
60
40
20
0
300 400 500 600 700 800 900 1000 1100 1200
파장 (nm)

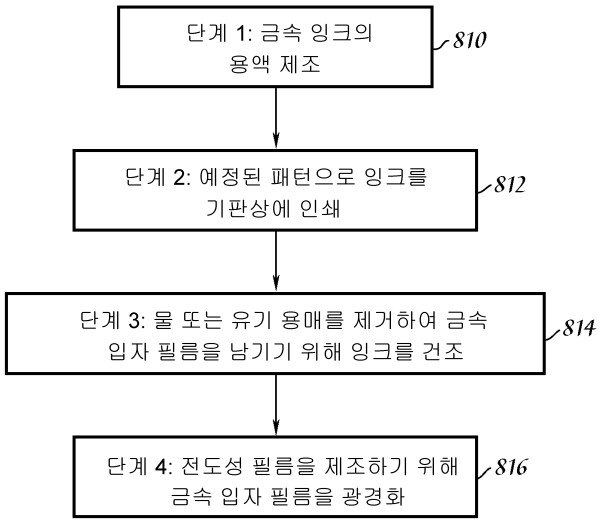
도면7


저항률
(X10-6 OHM-CM)
저항률 대 잉크 유형
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
파워 전압
800 1000 1000 1000 1200 1200 1400 1400 1600 1600 1800
B1-100C1
B1-100C1 라인
B1-100B4 87 µm 채임버 영역
B1-20E 영역
B1-20E 라인
B1-50 라인

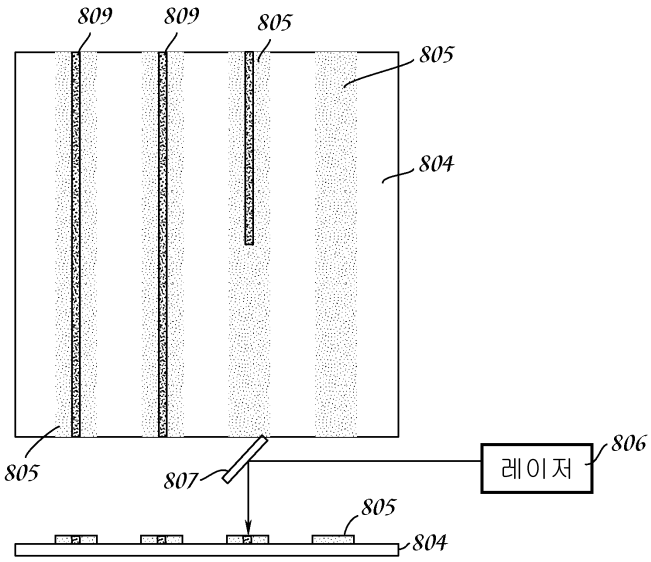
도면8a



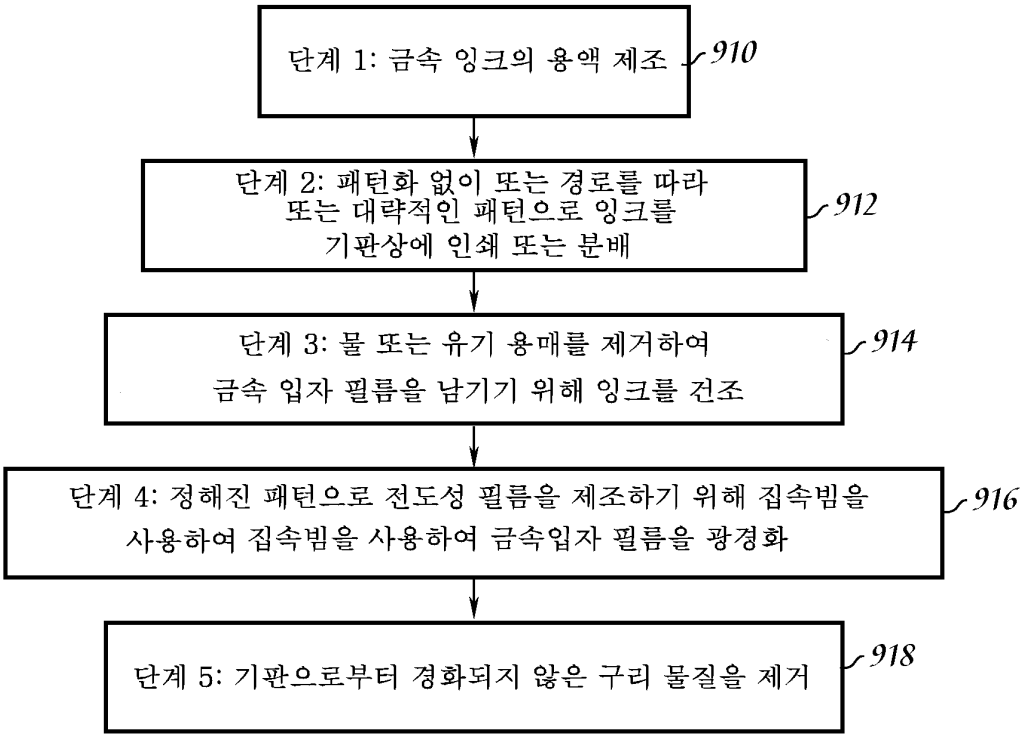
도면8b



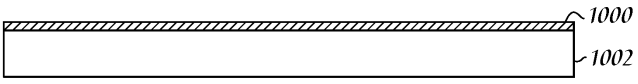
도면9a



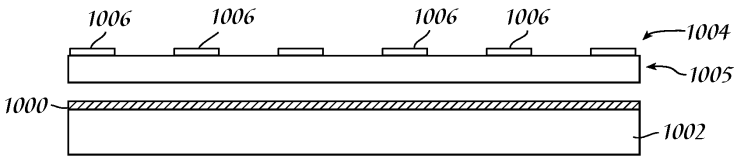
도면9b



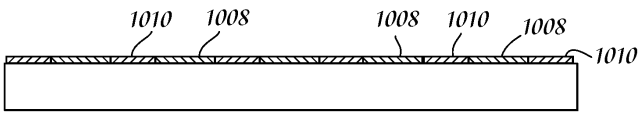
도면10a



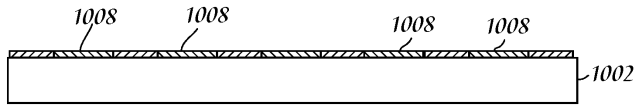
도면10b



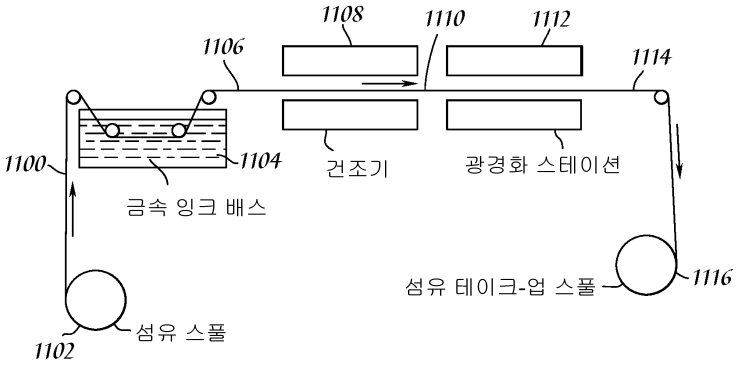
도면10c



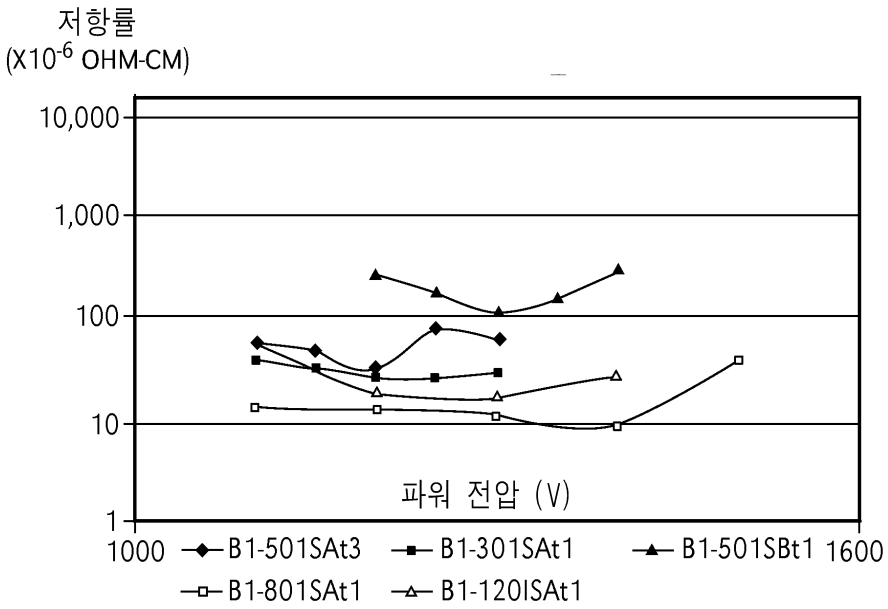
도면10d



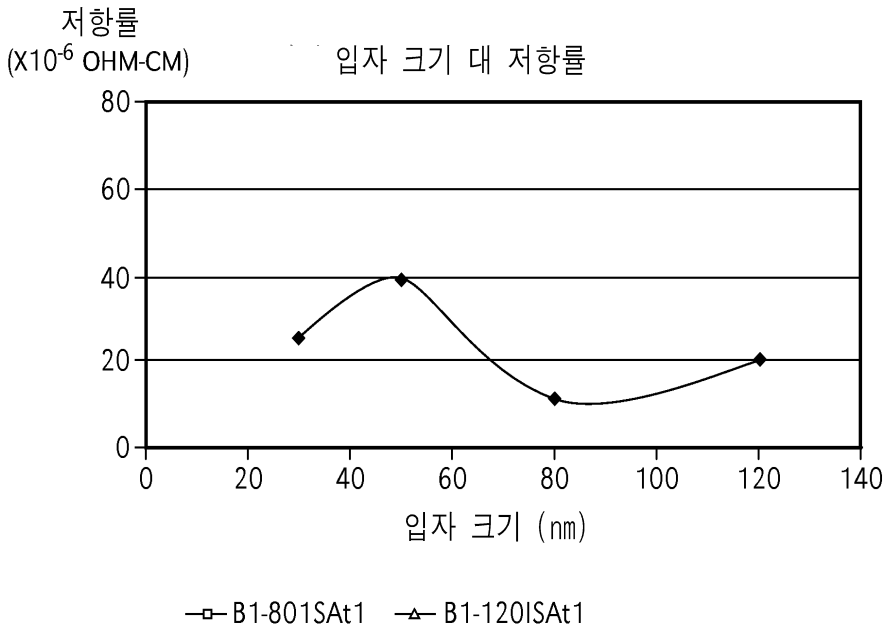
도면11



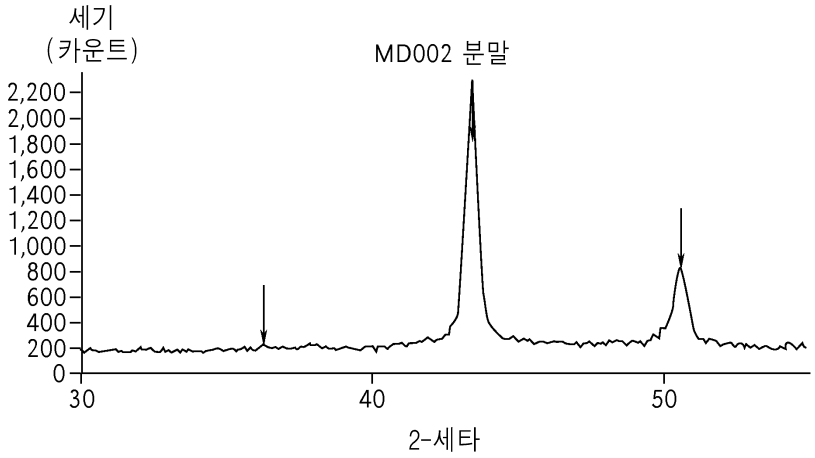
도면12



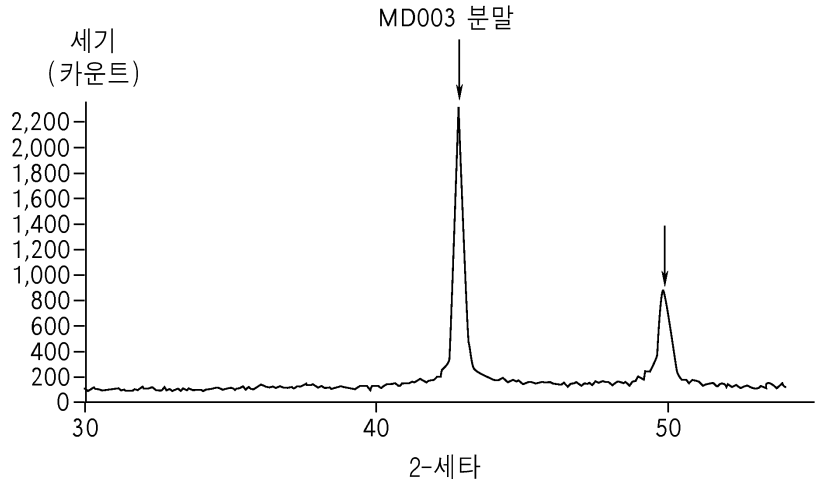
도면13


저항률
(X10-6 OHM-CM)
입자 크기 대 저항률
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
120
140
입자 크기 (nm)
B1-801SAt1
B1-120ISAt1

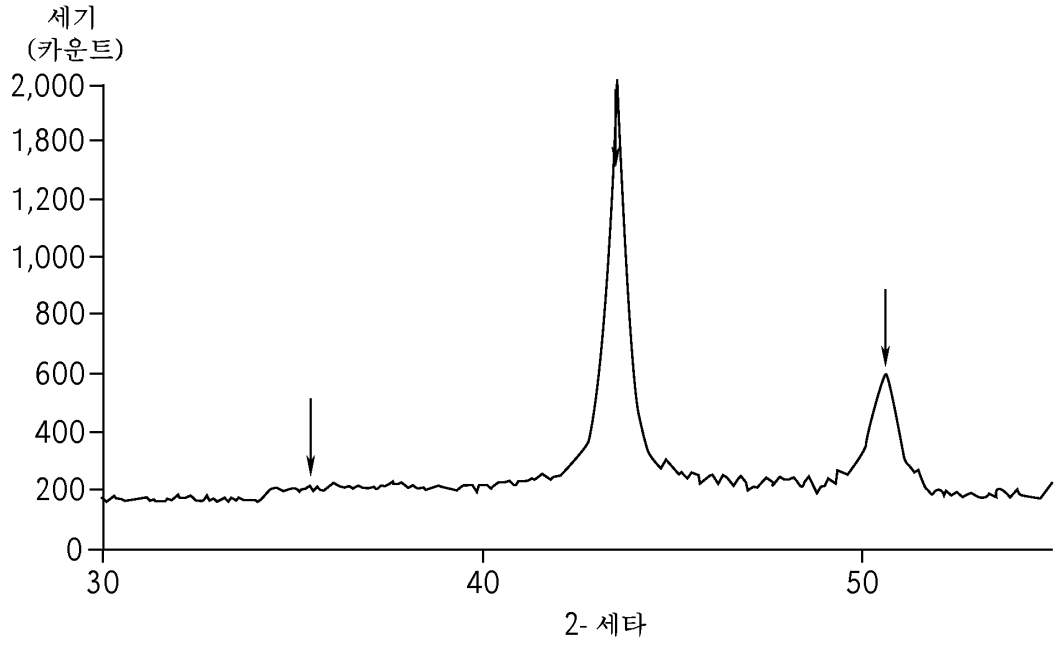
도면14


세기
(카운트)
MD002 분말
2,200
2,000
1,800
1,600
1,400
1,200
1,000
800
600
400
200
0
30
40
50
2-세타

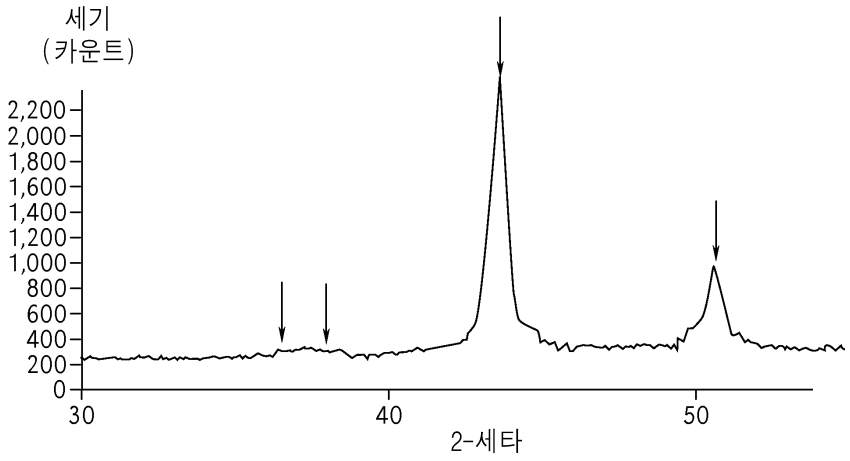
도면15


MD003 분말
세기
(카운트)
2,200
2,000
1,800
1,600
1,400
1,200
1,000
800
600
400
200
0
30
40
50
2-세타

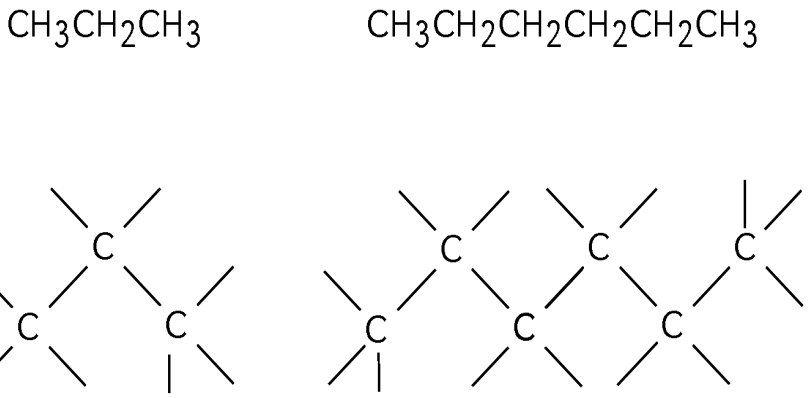
도면16


세기
(카운트)
2,000
1,800
1,200
1,000
800
600
400
200
0
30
40
50
2- 세타

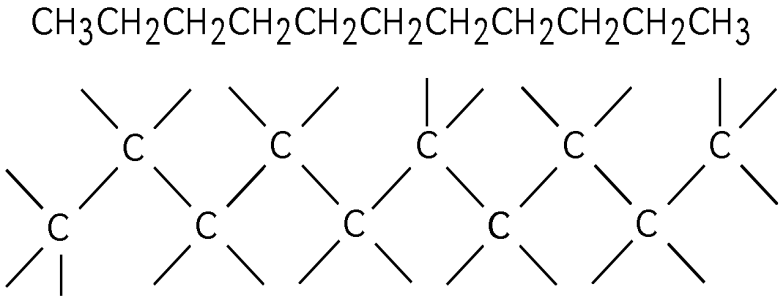
도면17



도면18

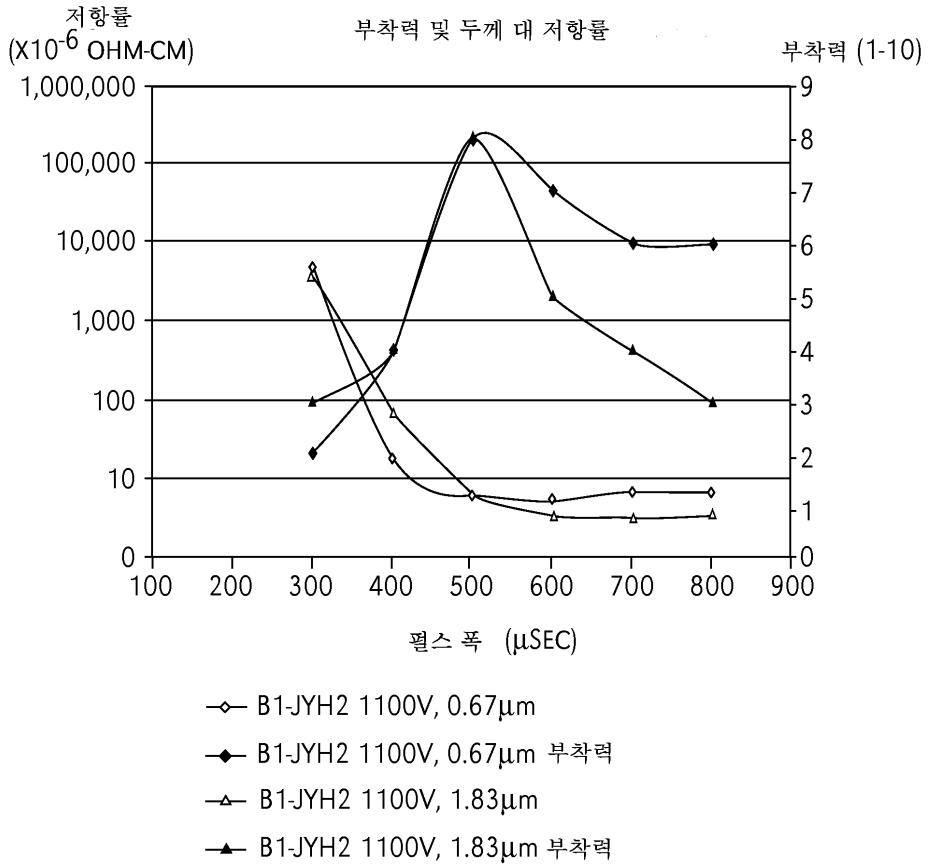


프로판 헥산

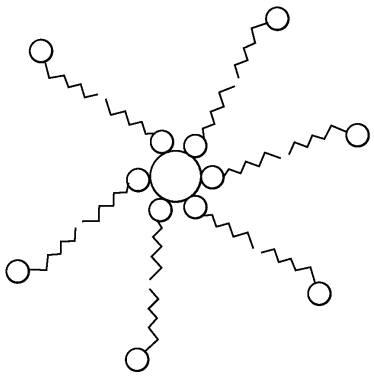


데칸

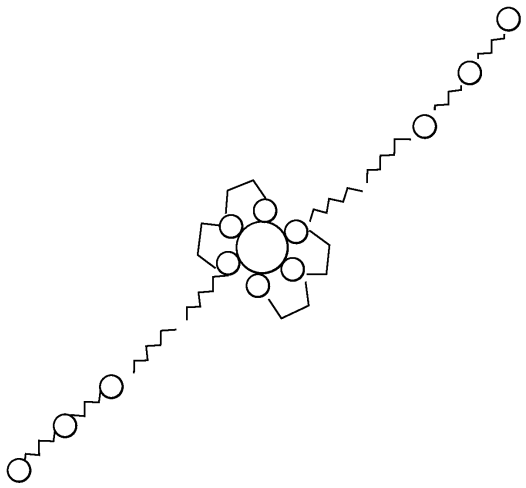
도면19


저항률
(X10-6 OHM-CM)
부착력 및 두께 대 저항률
부착력 (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
펄스 폭 (μSEC)
B1-JYH2 1100V, 0.67μm
B1-JYH2 1100V, 0.67μm 부착력
B1-JYH2 1100V, 1.83μm
B1-JYH2 1100V, 1.83μm 부착력

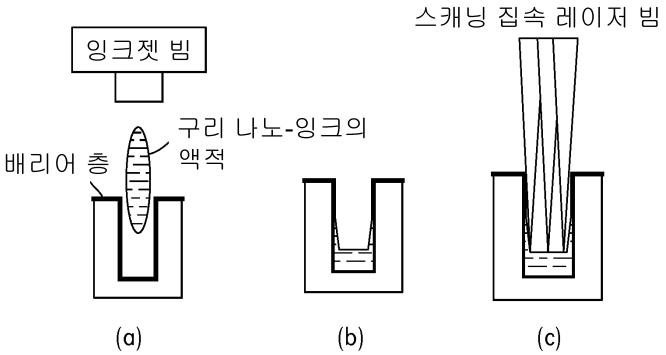
도면20



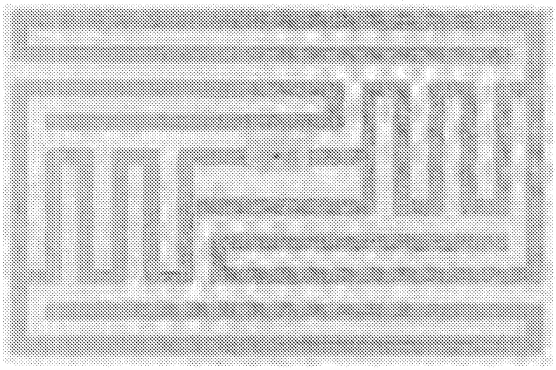
도면21



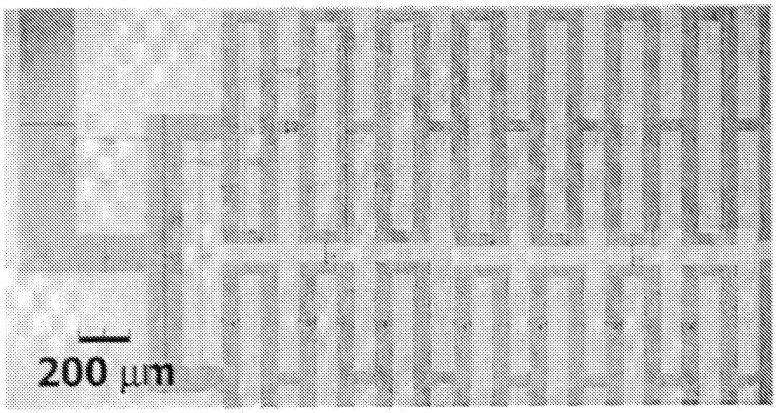
도면22



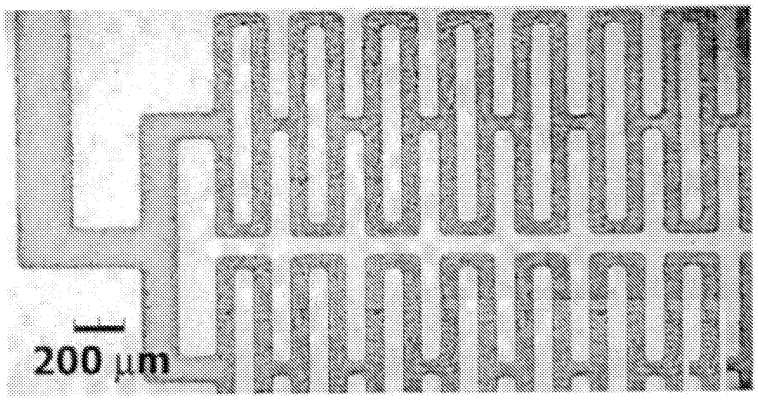
도면23



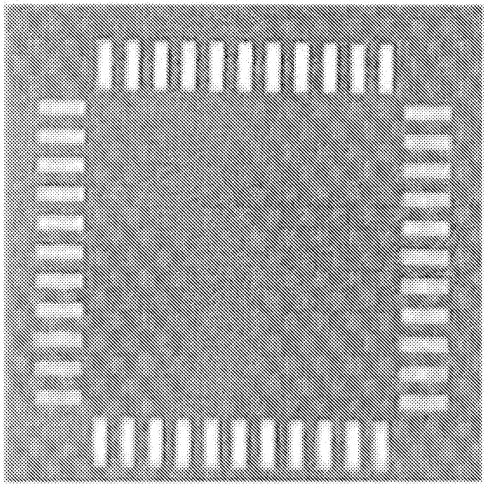
도면24a



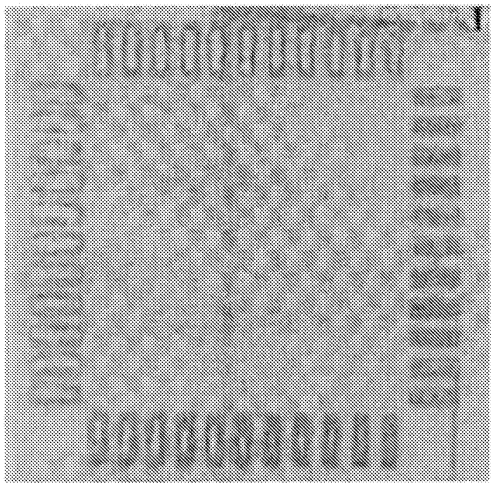
도면24b



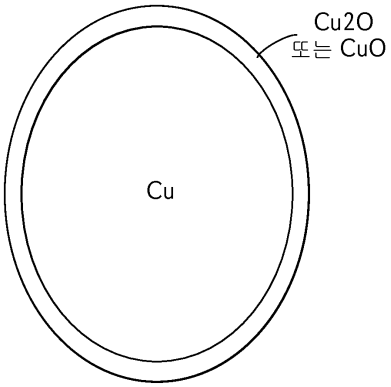
도면25a



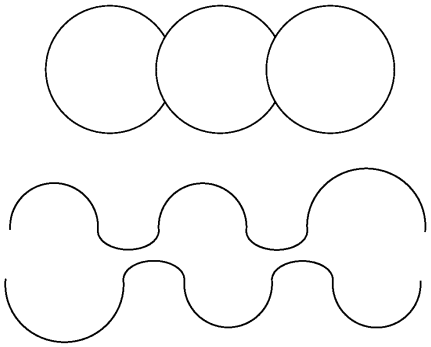
도면25b



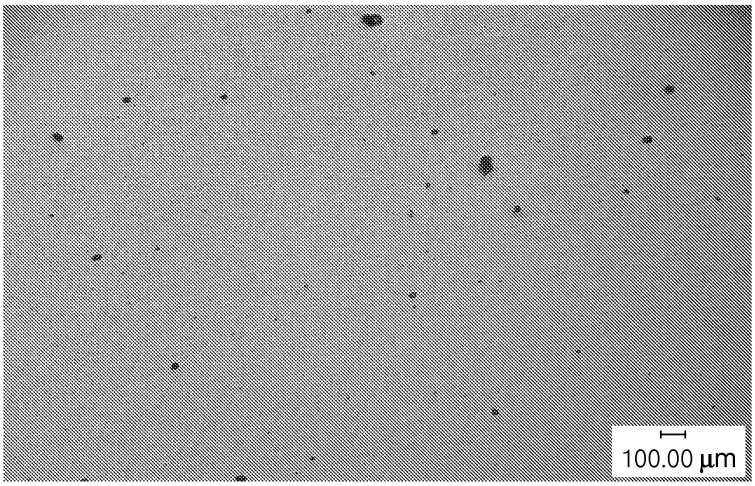
도면26



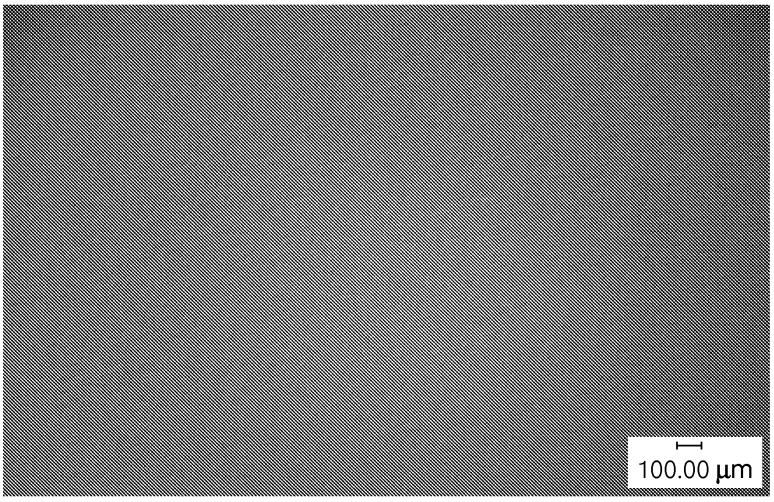
도면27



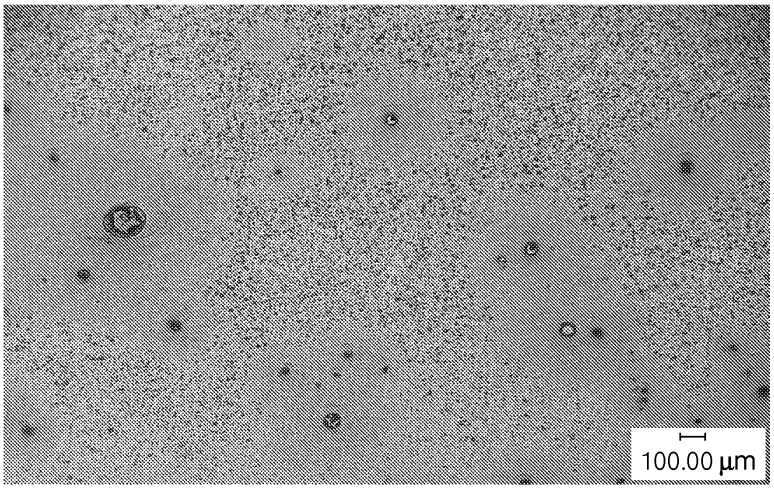
도면28a



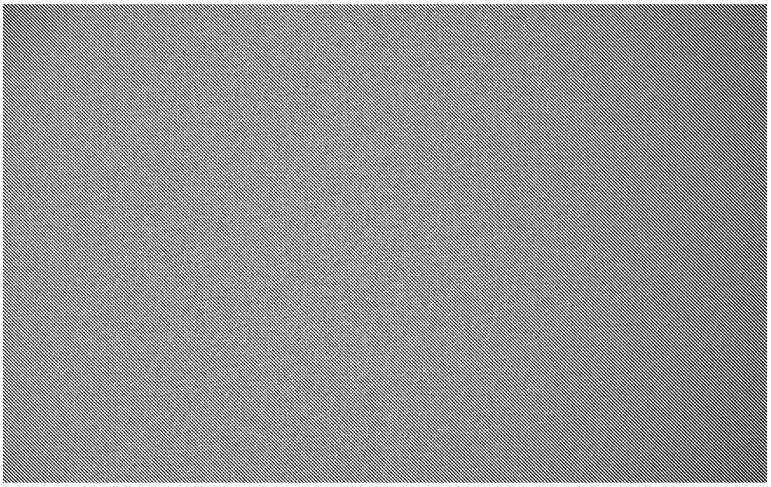
도면28b



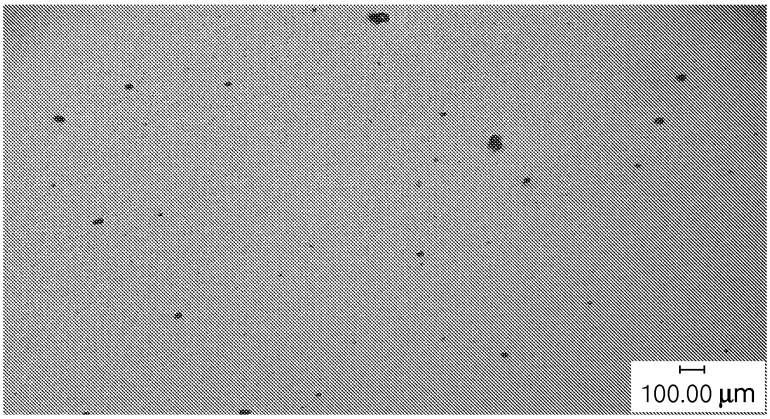
도면28c



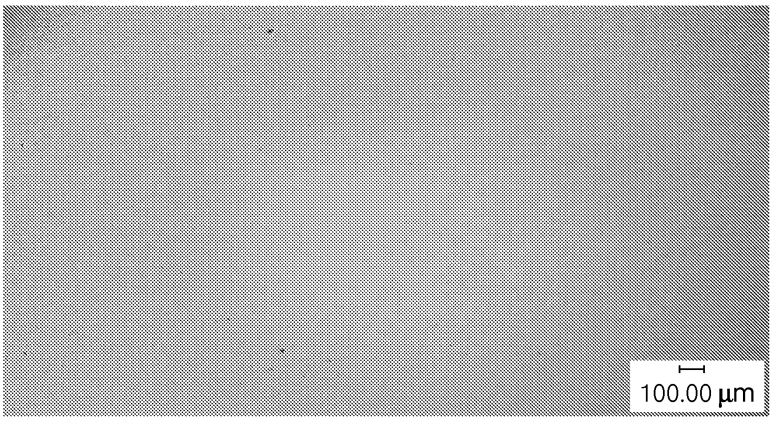
도면28d



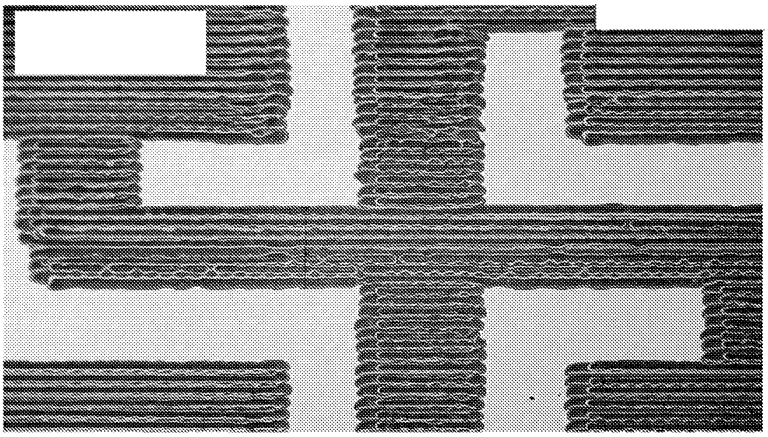
도면28e



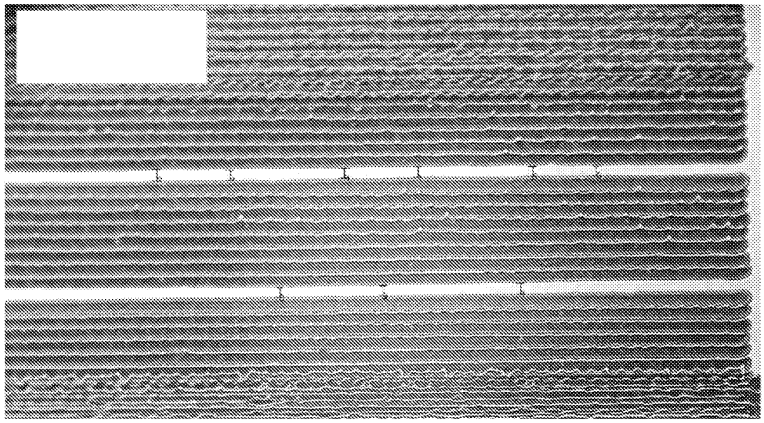
도면28f



도면29a



도면29b



도면30

