



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I856947 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：107126333

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 30 日

(51)Int. Cl. : C09D11/52 (2014.01)

(30)優先權：2017/08/01 美國

62/539,610

(71)申請人：加拿大國家研究委員會 (加拿大) NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA  
(CA)

加拿大

(72)發明人：戴歐雷 帕瓦那 DEORE, BHAVANA (CA)；帕凱 尚塔爾 PAQUET, CHANTAL  
(CA)；馬倫凡特 派翠克 MALENFANT, PATRICK ROLAND LUCIEN (CA)

(74)代理人：何愛文；王仁君

(56)參考文獻：

JP 2014-51569A

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：7 共 32 頁

(54)名稱

銅墨水

(57)摘要

銅基墨水含有氫氧化銅和二乙醇胺。墨水可塗覆於基板並在基板上分解而於基板上形成導電銅塗層。墨水成本低，可以網版印刷微米厚的墨水跡線，及在存有多達約 500ppm 的氧下熱燒結或在空氣中光燒結，以產生高導電銅特徵。相較於由其他銅墨水製成的跡線，由該墨水製成的燒結銅跡線具有改善空氣穩定性。對於 5-20 密耳寬的網版印刷線，可獲得片電阻率約 20 毫歐姆/□/密耳或以下的燒結銅跡線並具優異解析度。

A copper-based ink contains copper hydroxide and diethanolamine. The ink may be coated on a substrate and decomposed on the substrate to form a conductive copper coating on the substrate. The ink is low cost and micron-thick traces of the ink may be screen printed and thermally sintered in the presence of up to about 500 ppm of oxygen or photo-sintered in air to produce highly conductive copper features. Sintered copper traces produced from the ink have improved air stability compared to traces produced from other copper inks. Sintered copper traces having sheet resistivity of about 20 mΩ/□/mil or less may be obtained for 5-20 mil wide screen-printed lines with excellent resolution.

I856947

## 發明摘要

【發明名稱】（中文/英文）

銅墨水

COPPER INK

【中文】

銅基墨水含有氫氧化銅和二乙醇胺。墨水可塗覆於基板並在基板上分解而於基板上形成導電銅塗層。墨水成本低，可以網版印刷微米厚的墨水跡線，及在存有多達約500 ppm的氧下熱燒結或在空氣中光燒結，以產生高導電銅特徵。相較於由其他銅墨水製成的跡線，由該墨水製成的燒結銅跡線具有改善空氣穩定性。對於5-20密耳寬的網版印刷線，可獲得片電阻率約20毫歐姆/□/密耳或以下的燒結銅跡線並具優異解析度。

【英文】

A copper-based ink contains copper hydroxide and diethanolamine. The ink may be coated on a substrate and decomposed on the substrate to form a conductive copper coating on the substrate. The ink is low cost and micron-thick traces of the ink may be screen printed and thermally sintered in the presence of up to about 500 ppm of oxygen or photo-sintered in air to produce highly conductive copper features. Sintered copper traces produced from the ink have improved air stability compared to traces produced from other copper inks. Sintered copper traces having sheet resistivity of about 20 mΩ/□/mil or less may be obtained for 5-20 mil wide screen-printed lines with excellent resolution.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**無。

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】 (中文/英文)

銅墨水

COPPER INK

## 【技術領域】

【0001】 本申請案係關於印刷墨水，特別係用於印刷電子設備的印刷墨水。

## 【先前技術】

【0002】 低價、高導電率和抗氧化性係印刷電子設備用墨水的重要目標。金和銀昂貴、但穩定，即抗氧化。與金和銀相比，銅較便宜且具類似導電率；然類似導電率往往不能透過印刷達成，又銅易氧化，以致導電率隨時間降低。主要使用的銅墨水類型為金屬奈米粒子基墨水、金屬有機分解 (MOD) 墨水、銅片墨水和銀塗覆銅片墨水。

【0003】 奈米粒子基銅墨水通常很貴、但易氧化，且需在極高溫度下燒結及/或需雷射/閃光燒結。低廉型 (如Novacentrix™) 只可網版印刷至紙板上且必須光燒結。為防止氧化，已提出雙金屬Ag-Cu奈米粒子墨水；但此墨水仍相當昂貴。

【0004】 MOD墨水能在較低溫度下熱燒結，但通常得使用昂貴的銅前驅物，例如甲酸銅。又，MOD墨水一般不具黏性，故無法網版印刷。強酸蒸氣 (即甲酸) 引起腐蝕及低金屬含量造成導電率差係使用Cu MOD墨水常見的其他限制。相較於習知片/奈米粒子墨水，MOD墨水的主要優點為MOD化合物能低溫燒結而給予平滑膜及製造高解析度特徵。然MOD墨水為昂貴金屬鹽 (如甲酸銅) 與有機組分的混合物，其中墨水配方中的銅裝載量少，導致印刷跡線的導電率較低。又，銅跡線對大氣氧的緩慢反應性 (即氧化) 將致使跡

線的導電率隨時間降低。

【0005】 因此，需要低成本、高導電率又抗氧化的可網版印刷墨水，其可熱及/或光燒結而製造導電跡線。可網版印刷至塑膠上及可光燒結或熱燒結的低價銅墨水有當前商業價值。

### 【發明內容】

【0006】 在一態樣中，提供銅基墨水，包含氫氧化銅和二乙醇胺。

【0007】 在另一態樣中，提供在基板上製造導電銅塗層的方法，方法包含：用包含氫氧化銅和二乙醇胺的銅基墨水塗佈基板；及使墨水在基板上分解，以於基板上形成導電銅塗層。

【0008】 有利地，墨水成本低且能配製用於網版印刷應用。可以網版印刷微米厚的墨水跡線，及在存有多達約500 ppm（百萬分之一）的氧下熱燒結或在空氣中光燒結，以產生高導電銅特徵。相較於由其他銅墨水製成的跡線，由墨水製成的燒結銅跡線具有改善空氣穩定性。燒結銅跡線具有良好黏接強度。可內含銅奈米粒子及/或銀鹽，以進一步提高燒結銅跡線的導電率及/或抗氧化性，及/或進一步加強墨水的網版印刷性。對於5-20密耳寬的網版印刷線，可獲得片電阻率約20毫歐姆（ $m\Omega$ ）/□/密耳或以下的燒結銅跡線並具優異解析度。

【0009】 其他特徵將在以下詳述內容描述或變得明顯易懂。應理解所述各特徵可與任一或更多其他所述特徵結合使用，除熟諳此技術者顯而易見外，各特徵不一定依賴另一特徵存在。

### 【圖式簡單說明】

【0010】 為更清楚理解，現將參照附圖舉例詳述較佳具體實例，其中：

【0011】 圖1圖示包含氫氧化銅單水合物（ $Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ ）和二乙醇胺的各種墨水的熱重分析圖。

【0012】 圖2圖示包含氫氧化銅單水合物 ( $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 和二乙醇胺的墨水隨儲放時間變化的熱重分析圖。

【0013】 圖3圖示Kapton™基板上的刮刀成型跡線 (5微米厚, 10公分長) 的電阻 ( $\Omega$ ) 對基板溫度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) 的曲線圖, 其由包含氫氧化銅單水合物 ( $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 和二乙醇胺的各種墨水製備及在不同溫度下、在具500 ppm  $\text{O}_2$  的 $\text{N}_2$ 中熱燒結。

【0014】 圖4圖示銅膜 (5微米厚, 面積1平方公分) 在Kapton™基板上的掃描式電子顯微圖 (SEM) (上) 和能量色散光譜 (EDS) (下) 分析, 其由包含 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和二乙醇胺 (1:3) 的銅墨水製備。

【0015】 圖5圖示銅膜 (5微米厚, 面積1平方公分) 的掃描式電子顯微圖 (SEM) (上) 和能量色散光譜 (EDS) (下) 分析, 其由包含 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 與二乙醇胺 (1:3) 和銅奈米粒子 (10重量%的Cu來自 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 的銅墨水製備於Kapton™基板上。

【0016】 圖6圖示銅膜 (5微米厚, 面積1平方公分) 在Kapton™基板上的掃描式電子顯微圖 (SEM) (上) 和能量色散光譜 (EDS) (下) 分析, 其由包含 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 與二乙醇胺 (1:3) 和硝酸銀 (10重量%的Cu來自 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 的銅墨水製備。

【0017】 圖7圖示銅膜 (5微米厚, 面積1平方公分) 在Kapton™基板上的掃描式電子顯微圖 (SEM) (上) 和能量色散光譜 (EDS) (下) 分析, 其由包含 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 與二乙醇胺 (1:3) 和銅奈米粒子 (10重量%的Cu來自 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 與硝酸銀 (10重量%的Cu來自 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 的銅墨水製備。

### 【實施方式】

【0018】 銅基墨水包含氫氧化銅和二乙醇胺。二乙醇胺 ( $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ ) 係容易取得的有機化合物。氫氧化銅 ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) 係容易取得的無機化合物且可為水合或非水合。水合氫氧化銅可包含單水合物 ( $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 其方便使用, 又比無水氫氧化銅便宜。

在墨水中，氫氧化銅和二乙醇胺形成錯合物。按墨水總重量計，氫氧化銅較佳以提供約5重量%至約40重量%的銅量存於墨水。按墨水總重量計，氫氧化銅提供的銅量更佳為約10重量%至約30重量%。較佳地，氫氧化銅和二乙醇胺在墨水中的莫耳比為約1：2.5至約1：3.5。更佳地，氫氧化銅與二乙醇胺的莫耳比為約1：3。此莫耳比特別有利改善由墨水形成導電銅跡線的導電率。

**【0019】** 墨水亦可包含一或更多其他組分，用以就特定目的配製墨水或用於改善由墨水形成導電跡線的電性、物性及/或機械性質。在不同具體實例中，墨水可包含一或更多填料、黏合劑、表面張力改質劑、消泡劑、觸變改質劑、溶劑或其任何混合物。

**【0020】** 填料，例如另一含金屬化合物或其他含金屬化合物的混合物，可存於墨水，以改善由墨水形成導電跡線的導電率。填料可包含銅奈米粒子（CuNP）或金屬鹽。銅奈米粒子（CuNP）係沿最長尺度的平均尺寸約1-1000奈米（nm）、較佳約1-500 nm、更佳約1-100 nm的銅粒子。銅奈米粒子可為片狀、奈米線、針狀、實質球形或任何其他形狀。金屬鹽較佳為銀鹽或金鹽，更佳為銀鹽。金屬鹽包含一或更多陰離子，較佳為礦酸衍生陰離子。金屬鹽的陰離子較佳為氧根離子、氯離子、溴離子、硫酸根、碳酸根、磷酸根、乙酸根或硝酸根。硝酸根尤佳。特佳金屬鹽填料為硝酸銀。按來自墨水中氫氧化銅的銅重量計，填料在墨水中的存量較佳為至多約40重量%。較佳地，按來自墨水中氫氧化銅的銅重量計，填料量為約1重量%至約40重量%、或約5重量%至約30重量%、或約10重量%至約30重量%。

**【0021】** 黏合劑，例如有機聚合物黏合劑，可存於墨水做為特定沉積製程的處理助劑。有機聚合物黏合劑可為任何適合聚合物，較佳為熱塑性或彈性體聚合物。一些非限定黏合劑實例為纖維素聚合物、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚烯烴、聚乙烯吡咯烷酮、聚吡咯烷酮、聚乙烯縮醛、聚酯、聚亞醯胺、聚醚亞醯胺、聚醇、矽酮、聚胺酯、環氧樹脂、酚樹脂、酚甲醛樹脂、苯乙烯烯丙醇、聚亞烷

基碳酸酯、氟塑料、氟彈性體、熱塑性彈性體和其混合物。有機聚合物黏合劑可為均聚或共聚。特佳黏合劑包含聚酯、聚亞醯胺、聚醚亞醯胺或其任何混合物。聚合物黏合劑較佳包含聚酯。適合聚酯可為市售或由聚醇與聚羧酸和其各自酸酐縮合製造。較佳聚酯為羥基及/或羧基官能化。聚酯可為直鏈或支鏈。可採用固體或液體聚酯及各種溶液。在特佳具體實例中，聚合物黏合劑包含羥基及/或羧基封端聚酯，例如Rokrapol™ 7075。聚合物黏合劑可依任何適量存於墨水。有機聚合物黏合劑可依任何適量存於墨水，按墨水總重量計，較佳為約0.05重量%至約10重量%。更佳地，存量為約0.05重量%至約5重量%、或約0.2重量%至約2重量%、或約0.2重量%至約1重量%。在一具體實例中，聚合物黏合劑在墨水中的存量為約0.02-0.8重量%，更佳為約0.05-0.6重量%。

【0022】 表面張力改質劑可為任何適合添加劑，用於改善墨水的流動性和流平性。一些非限定實例為界面活性劑（如陽離子或陰離子界面活性劑）、醇（如丙醇）、甘醇酸、乳酸和其混合物。表面張力改質劑可依任何適量存於墨水，按墨水總重量計，較佳為約0.1重量%至約5重量%。更佳地，存量為約0.5重量%至約4重量%、或約0.8重量%至約3重量%。在特佳具體實例中，存量為約1重量%至約2.7重量%。

【0023】 消泡劑可為任何適合抗發泡添加劑。一些非限定實例為氟矽酮、礦物油、植物油、聚矽氧烷、酯蠟、脂肪醇、甘油、硬脂酸鹽、矽酮、聚丙烯系聚醚和其混合物。甘油與聚丙烯系聚醚尤佳。在無消泡劑的情況下，一些印刷跡線在印刷後易保留氣泡而造成不均勻跡線。消泡劑可依任何適量存於墨水，按墨水總重量計，較佳為約0.0001重量%至約3重量%。更佳地，存量為約0.005重量%至約2重量%。

【0024】 觸變改質劑可為任何適合觸變改質添加劑。一些非限定實例為聚羥基羧酸醯胺、聚胺酯、丙烯酸聚合物、乳膠、聚乙烯醇、苯乙烯/丁二烯、黏土、黏土衍生物、磺酸鹽、膠豆、三仙膠、

纖維素、刺槐膠、阿拉伯膠、醣、醣衍生物、酪蛋白、膠原、改質蓖麻油、有機矽酮和其混合物。觸變改質劑可依任何適量存於墨水，按墨水總重量計，較佳為約0.05重量%至約1重量%。更佳地，存量為約0.1重量%至約0.8重量%。在特佳具體實例中，存量為約0.2重量%至約0.5重量%。

**【0025】** 溶劑可為水性溶劑或有機溶劑。在一些情況下，可使用一或更多有機溶劑與水性溶劑的混合物。水性溶劑例如包括水和化合物在水中的溶液、分散液或懸浮液。有機溶劑可為芳族、非芳族、或芳族與非芳族溶劑混合物。芳族溶劑例如包括苯、甲苯、乙苯、二甲苯、氯苯、苧醚、苯甲醚、苯甲腈、吡啶、二乙苯、丙苯、異丙苯、異丁苯、對異丙基甲苯、四氫萘、三甲基苯（如均三甲苯）、茈、對異丙苯或其任何混合物。非芳族溶劑例如包括萘、甘醇醚（如二丙二醇甲醚、甲卡必醇、乙卡必醇、丁卡必醇、三伸甘醇與其衍生物）、醇（如甲基環己醇、辛醇、庚醇）或其任何混合物。二丙二醇甲醚為佳。溶劑可依任何適量存於墨水，按墨水總重量計，較佳為約1重量%至約50重量%。更佳地，存量為約2重量%至約35重量%、或約5重量%至約25重量%。溶劑通常補足墨水的剩餘部分。

**【0026】** 墨水可藉由在混合器中一起混合組分而配製。通常，任何混合法都適合。然周轉離心混合（如在Thinky™混合器中）特別有用。混合時間對由墨水形成導電跡線的電性有若干影響。適當混合墨水可確保導電跡線具良好電性。混合時間較佳為約25分鐘或以下、或約20分鐘或以下、或約15分鐘或以下。混合時間較佳為約1分鐘或以上、或約5分鐘或以上。

**【0027】** 分解前，將墨水沉積至基板上以塗覆基板。適合基板可包括如聚對苯二甲酸乙二酯（PET）（如Melinex™）、聚烯烴（如二氧化矽填充聚烯烴（Teslin™））、聚二甲基矽氧烷（PDMS）、聚苯乙烯、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯、聚碳酸酯、聚亞醯胺（如Kapton™）、聚醚亞醯胺（如Ultem™）、熱塑性聚胺酯（TPU）、矽酮膜片、印刷線路板基板（如FR4）、毛料、絲綢、棉、亞麻、黃麻、莫代爾、竹

子、尼龍、聚酯、壓克力、聚芳醯胺、彈性絲、聚乳交酯、紙張、玻璃、金屬、介電塗料等。

**【0028】** 墨水可以任何適合方法塗覆於基板上，例如印刷。印刷方法包括如網版印刷、模板印刷、噴墨印刷、柔版印刷、凹版印刷、膠版印刷、平版印刷、打印、噴刷、氣溶膠印刷、排版或任何其他方法。該製程優點為諸如網版印刷或模板印刷等添加法特別有用。在印刷電子裝置方面，墨水可如跡線般塗覆在基板上。

**【0029】** 用墨水塗佈基板後，使基板上的墨水乾燥及分解，以於基板上形成銅金屬塗層。乾燥及分解可以任何適合技術達成，其中技術和條件取決於基板種類和特定墨水組成。例如，乾燥及分解墨水可藉由加熱及/或光燒結來達成。

**【0030】** 在一技術中，加熱基板來乾燥及燒結墨水塗層，以形成金屬銅。加熱可在約100℃或以上、約140℃或以上、約165℃或以上、或約180℃或以上的溫度下進行，同時製造具良好氧化穩定性的導電銅塗層。溫度可為約140℃至約300℃、或約150℃至約280℃、或約160℃至約270℃、或約180℃至約250℃。加熱較佳進行約1-180分鐘的時間，例如5-120分鐘或5-90分鐘。加熱可分階段進行：先乾燥墨水塗層，再燒結乾燥塗層。乾燥可在任何適合溫度下進行，例如約100℃至約150℃。乾燥可進行任何適合時間，例如約1-180分鐘或5-90分鐘或10-45分鐘。燒結可在充分權衡溫度與時間後進行，以燒結墨水而形成導電銅塗層。乾燥及/或燒結可偕同基板在惰性大氣中進行（如氮及/或氬氣）。然改善墨水的空氣穩定性容許在存有氧下燒結，例如包含多達約500 ppm氧的大氣。加熱設備類型也是乾燥及燒結所需溫度和時間的因素。

**【0031】** 在另一技術中，墨水塗層可加熱乾燥，接著光燒結。乾燥可在任何適合溫度下進行，例如約100℃至約150℃。乾燥可進行任何適合時間，例如約1-180分鐘或5-90分鐘或10-45分鐘。光燒結系統特徵在於高強度燈具（如脈衝氙燈），其傳送寬頻光譜。燈具可傳送約5-30焦耳/平方公分（J/cm<sup>2</sup>）的能量至跡線。脈寬較佳為約

0.58-1.5毫秒。光燒結可在空氣或惰性大氣中進行。可依需求採行雷射燒結。光燒結特別適合聚對苯二甲酸乙二酯或聚亞醯胺基板。

**【0032】** 對於5-20密耳寬的網版印刷線，由墨水形成的燒結銅塗層具有約20 mΩ/□/密耳或以下、甚至約15 mΩ/□/密耳或以下的片電阻率。另外，線解析度極佳，對於5-20密耳寬的網版印刷線，燒結後的線寬變化小於約17%、或小於約10%、或小於約5%、或小於約2.5%。即使線寬小至約5密耳，燒結後的線寬變化也小於約17%、甚至小於約5%、或甚至小於約2.5%。再者，由墨水形成的燒結銅塗層為可撓、能通過ASTM F1683-02撓曲及皺摺測試且無任何開路斷路（即無開路失效）。電阻率（R）變化為20%或以下視為通過ASTM F1683-02撓曲及皺摺測試。開路斷路定義為導電率全損（即無窮電阻率）。

**【0033】** 具燒結銅塗層沉積於上的基板可併入電子裝置，例如電子電路（如印刷電路板（PCB））、導電匯流排（如用於光伏電池）、感測器（如觸控感測器、穿戴式感測器）、天線（如RFID天線）、薄膜電晶體、二極體、智慧型包裝（如智慧型藥物包裝）、裝備及/或車輛的適型嵌件，及多層電路和MIM裝置，包括低通濾波器、頻率選擇表面、電晶體和適型表面的天線，其可耐受高溫。

### **實施例：**

#### **實施例1-製備墨水**

**【0034】** 分子墨水配製係混合氫氧化銅與二乙醇胺莫耳比1：3的氫氧化銅單水合物（Aldrich）與二乙醇胺（Aldrich）和相對Cu金屬量為0重量%或0.5重量%的羧基封端聚酯黏合劑（取自Kramer的Rokrapol™ 7075）及相對Cu金屬量為0重量%或10重量%的CuNP（取自Advanced Material公司的TEKNA™）與相對總體墨水之Cu金屬量為0重量%至10重量%的AgNO<sub>3</sub>（Aldrich）。利用周轉離心混合器（如Thinky™混合器），在室溫下混合墨水，計約15-30分鐘。

#### **實施例2-熱分析墨水**

**【0035】** 用Netzsch TG 209 F1在BOC HP氫氣下（5.3級）進行

墨水的熱重分析，及用Supelco Big-Supelpure™氧/水分離器收集殘餘氧。

【0036】 表1和圖1說明依實施例1所述製備的各種墨水在氬下的熱重分析結果。所有製得墨水包含氫氧化銅與二乙醇胺莫耳比1：3 的 氫 氧 化 銅 單 水 合 物 (  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ) 和 二 乙 醇 胺 (  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  )。分析包含  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  與 二 乙 醇 胺 (  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  ) (I1)的墨水和包含I1與其他少量金屬填料(I2、I3、I4、I5)的墨水。其他金屬填料為銅奈米粒子 (CuNP)、硝酸銀 (AgNO<sub>3</sub>) 或其混合物。墨水組成物提供如下，其中重量%係按來自  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的Cu重量計。

- I1= $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ +二乙醇胺 (1：3)
- I2=I1+CuNP (10重量%)
- I3=I1+CuNP (20重量%)
- I4=I1+AgNO<sub>3</sub> (10重量%)
- I5=I1+CuNP (10重量%) +AgNO<sub>3</sub> (10重量%)

【0037】 表1列出各墨水的熱分解溫度、在400℃下熱分解後的殘餘量 (%係按墨水總重量計)、墨水中的金屬量 (Cu或Cu/Ag的重量%係按墨水總重量計) 及墨水是否能以熱與光方法燒結 (Y=是，N=否)。

表1

| 墨水 | 分解溫度 (°C) | 在 400°C 下的殘餘量 (%) | 墨水中的金屬重量% | 燒結熱/光 |
|----|-----------|-------------------|-----------|-------|
| I1 | 179.6     | 17.96             | 15.06     | Y/Y   |
| I2 | 176.9     | 17.98             | 16.56     | Y/Y   |
| I3 | 173.4     | 18.07             | 18.06     | Y/Y   |
| I4 | 170.4     | 16.77             | 16.56     | Y/Y   |
| I5 | 173.4     | 18.17             | 18.06     | Y/Y   |

【0038】 結果指出所有以氫氧化銅和二乙醇胺為基料的墨水都可以熱及光燒結。另外，I1係在約180℃下分解，添加CuNP及/或少量銀 (Ag) 鹽可進一步降低分解溫度。

【0039】 圖2圖示墨水I1在氬中隨儲放時間變化的熱重分析結果。在室溫下儲放1天後，墨水I1的分解溫度為179.1℃，儲放5天後，

I1的分解溫度為172.8℃。另外，儲放5天後，I1在約400℃下熱分解產生的殘餘質量（16.75%）比1天後熱分解（17.96%）少。

實施例3-刮刀成型跡線的電性

【0040】 Kapton™基板上的刮刀成型跡線( 5微米厚,10公分長)由墨水I1、I2、I3、I4、I5製備及在不同溫度下、在具500 ppm氧(O<sub>2</sub>)的氮(N<sub>2</sub>)中熱燒結。測量跡線的電阻，結果列於表2及圖3。顯然，添加CuNP及/或Ag鹽可降低熱燒結溫度而獲得更佳的導電跡線（即低電阻跡線）。在約200℃或更高溫度下燒結後，電阻為約100 Ω或以下。

表2

| 基板溫度 (℃)                 | 儲放時間 (天) | 墨水 I1  | 墨水 I2  | 墨水 I3  | 墨水 I4 | 墨水 I5  |
|--------------------------|----------|--------|--------|--------|-------|--------|
| 160℃，1 小時                | 1        | -      | -      | -      | -     | -      |
|                          | 2        | -      | -      | 2.6 MΩ | -     | -      |
|                          | 5        | -      | 2.7 MΩ | 2.4 MΩ | -     | -      |
| 180℃，1 小時                | 1        | 15 MΩ  | 9.6 MΩ | 520 Ω  | 13 MΩ | 5.7 MΩ |
|                          | 2        | 1000 Ω | 103 Ω  | 67 Ω   | 530 Ω | 130 Ω  |
|                          | 5        | 163 Ω  | 190 Ω  | 100 Ω  | 189 Ω | 135 Ω  |
| 200℃，1 小時                | 1        | 163 KΩ | 96 Ω   | 65 Ω   | 69 Ω  | 93 Ω   |
| 220℃，1 小時                | 1        | 62 Ω   | 92 Ω   | 86 Ω   | 40 Ω  | 50 Ω   |
| 230℃，1 小時                | 1        | 52 Ω   | 60 Ω   | 95 Ω   | 44 Ω  | 34 Ω   |
| 250℃，1 小時                | 1        | 51 Ω   | 63 Ω   | 63 Ω   | 27 Ω  | 29 Ω   |
| 110℃，30 分鐘<br>250℃，10 分鐘 | 1        | 80 Ω   | 50 Ω   | 24 Ω   | 18 Ω  | 17 Ω   |
|                          | 2        | 22 Ω   | 29 Ω   | 16 Ω   | 13 Ω  | 14 Ω   |
|                          | 5        | 105 Ω  | 48 Ω   | 19 Ω   | 18 Ω  | 13 Ω   |

實施例4-刮刀成型跡線的形貌特性和能量色散光譜 (EDS)

【0041】 圖4圖示銅膜 (5微米厚，面積1平方公分) 在Kapton™基板上的掃描式電子顯微圖 (SEM) (上) 和能量色散光譜 (EDS) (下) 分析，其使用墨水I1製備。SEM圖顯示膜具多孔形貌，EDS顯示膜由純銅形成。

【0042】 圖5圖示銅膜 (5微米厚，面積1平方公分) 的掃描式電子顯微圖 (SEM) (上) 和能量色散光譜 (EDS) (下) 分析，其使用墨水I2製備於Kapton™基板上。SEM和EDS顯示添加銅奈米粒子將產生無孔緻密膜且由純銅製成。

【0043】 圖6圖示銅膜（5微米厚，面積1平方公分）在Kapton™基板上的掃描式電子顯微圖（SEM）（上）和能量色散光譜（EDS）（下）分析，其使用墨水I4製備。SEM和EDS顯示添加少量Ag鹽會形成銀奈米粒子（亮點），其當作內連線來形成純銅/Ag複合膜。

【0044】 圖7圖示銅膜（5微米厚，面積1平方公分）在Kapton™基板上的掃描式電子顯微圖（SEM）（上）和能量色散光譜（EDS）（下）分析，其使用墨水I5製備。SEM和EDS顯示添加CuNP將形成緻密膜，添加少量Ag鹽會形成銀-Cu複合奈米粒子（亮點），其當作內連線來形成純銅/Ag複合膜。

實施例5-燒結網版印刷Cu跡線

【0045】 依實施例1所述，使用包含Cu(OH)<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O與二乙醇胺（1：3）和表3所列其他組分一起配製墨水I6至I14。

表3

| 墨水  | 黏合劑                                  | 填料                                                                  |
|-----|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| I6  | 無                                    | 無                                                                   |
| I7  | 無                                    | CuNP（10 重量%） <sup>1</sup>                                           |
| I8  | Rokrapol™ 7075（0.5 重量%） <sup>1</sup> | CuNP（10 重量%） <sup>1</sup>                                           |
| I9  | 無                                    | AgNO <sub>3</sub> （10 重量%） <sup>1</sup>                             |
| I10 | Rokrapol™ 7075（0.5 重量%） <sup>1</sup> | AgNO <sub>3</sub> （10 重量%） <sup>1</sup>                             |
| I11 | Rokrapol™ 7075（0.5 重量%） <sup>1</sup> | AgNO <sub>3</sub> （7.5 重量%） <sup>1</sup>                            |
| I12 | Rokrapol™ 7075（0.5 重量%） <sup>1</sup> | AgNO <sub>3</sub> （5 重量%） <sup>1</sup>                              |
| I13 | Rokrapol™ 7075（0.5 重量%） <sup>1</sup> | 無                                                                   |
| I14 | 無                                    | CuNP（10 重量%） <sup>1</sup> 與 AgNO <sub>3</sub> （10 重量%） <sup>1</sup> |

<sup>1</sup> 按來自Cu(OH)<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O的Cu重量計

【0046】 將各墨水網版印刷至基板上以形成跡線，然後燒結。利用平台式ATMA網印機或American M&M S-912M小型網印機，透過型樣光成像於支撐在SS403不銹鋼網（Dynamesh, IL）的kiwocol乳劑（10-14 μm）上，以將墨水網版印刷至8.5吋×11吋的Kapton™及/或Melinex™膜上。對於熱處理樣品，讓印刷跡線在110℃下燒結30分鐘，接著在250℃下（基板溫度）15分鐘，使氫氧化銅/二乙醇胺MOD墨水轉化成金屬銅。對於光燒結處理的樣品，讓印刷跡線在

140℃下乾燥15-45分鐘，以移除溶劑，隨後利用PulseForge™ 1300 Novacentrics光硬化系統，在周遭條件下處理。

實施例5-1-不含黏合劑或填料的墨水 (I6)

【0047】 將墨水I6網版印刷至Kapton™基板上、在迴焊爐中以140℃乾燥15分鐘，及用PulseForge™燒結並以290伏特/3000微秒/1微秒/3重疊進行光燒結，以於基板上形成燒結銅跡線。表4提供銅跡線的物性和電性，表5提供機械性質（按照ASTM F1683-02撓曲及皺摺測試的可撓性）。如表4及表5所示，不具黏合劑或填料的墨水I6提供具適當撓性的光燒結導電銅跡線。熱燒結墨水I6則製造不導電燒結銅跡線。

表4

| 標稱線寬(密耳) | Ω   | 線寬(密耳) | 線寬(μm) | □的# | Ω/□  | mΩ/□ |
|----------|-----|--------|--------|-----|------|------|
| 5        | 518 | 5.24   | 133    | 752 | 0.69 | 689  |
| 10       | 149 | 10.49  | 266    | 375 | 0.40 | 397  |
| 15       | 95  | 15.28  | 388    | 258 | 0.37 | 369  |
| 20       | 66  | 20.57  | 522    | 191 | 0.34 | 345  |

表5

|      |        | 標稱線寬     |          |          |          |
|------|--------|----------|----------|----------|----------|
|      |        | 5 密耳     | 10 密耳    | 15 密耳    | 20 密耳    |
| 拉伸撓曲 | R 的變化% | 4.4±0.6  | 3.4±0.9  | 2.9±0.9  | 3.2±0.7  |
|      | 開路失效   | 0/5      | 0/5      | 0/5      | 0/5      |
| 壓縮撓曲 | R 的變化% | 20.6±1.7 | 17.6±0.6 | 16.8±5.9 | 18.7±1.9 |
|      | 開路失效   | 0/5      | 0/5      | 0/5      | 0/5      |
| 拉伸皺摺 | R 的變化% | 7±2      | 3.7±2.4  | 4.4±2.9  | 3.3±1.4  |
|      | 開路失效   | 0/5      | 0/5      | 0/5      | 0/5      |
| 壓縮皺摺 | R 的變化% | 5.8±1.8  | 5±0.9    | 5.4±0.6  | 4.7±0.6  |
|      | 開路失效   | 3/5      | 0/5      | 0/5      | 0/5      |

實施例5-2-含CuNP填料、但無黏合劑的墨水 (I7)

【0048】 將墨水I7網版印刷至Kapton™基板上，及先在110℃下熱燒結30分鐘，接著在250℃下、在具500 ppm氧的N<sub>2</sub>大氣中熱燒結15分鐘。表6及表7提供製得銅跡線的物性和電性。如表6及表7所示，墨水中加入CuNP能製造網版印刷熱燒結導電銅跡線。

表6

| 標稱線寬(密耳) | $\Omega$ | 線寬(密耳) | 線寬( $\mu\text{m}$ ) | $\square$ 的# | $\Omega/\square$ | $\text{m}\Omega/\square$ |
|----------|----------|--------|---------------------|--------------|------------------|--------------------------|
| 10       | 64       | 12.64  | 321                 | 312          | 0.21             | 205                      |
| 15       | 16       | 22.44  | 570                 | 175          | 0.09             | 91                       |
| 20       | 9        | 27.56  | 700                 | 143          | 0.06             | 63                       |

表7

| 標稱線寬(密耳) | 線厚度( $\mu\text{m}$ ) | 厚度(密耳) | 片電阻率( $\text{m}\Omega/\square/\text{密耳}$ ) | 體積電阻率( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ) |
|----------|----------------------|--------|--------------------------------------------|------------------------------------|
| 10       | 1.80                 | 0.071  | 14.56                                      | 36.97                              |
| 15       | 3.00                 | 0.12   | 10.77                                      | 27.36                              |
| 20       | 4.00                 | 0.16   | 9.92                                       | 25.20                              |

【0049】 將墨水I7網版印刷至Kapton™基板上、在迴焊爐中以140℃乾燥45分鐘，及用PulseForge™燒結並以290伏特/3000微秒/1微秒/3重疊進行光燒結，以於基板上形成燒結銅跡線。表8提供銅跡線的物性和電性，表9提供機械性質（按照ASTM F1683-02撓曲及皺摺測試的可撓性）。比較表8與表4可知，墨水中加入CuNP可進一步提高光燒結銅跡線的導電率。如表9所示，由墨水I7製造的光燒結銅跡線通過所有機械測試。在任一測試中皆無開路失效。

表8

| 標稱線寬(密耳) | $\Omega$ | 線寬(密耳) | 線寬( $\mu\text{m}$ ) | $\square$ 的# | $\Omega/\square$ | $\text{m}\Omega/\square$ |
|----------|----------|--------|---------------------|--------------|------------------|--------------------------|
| 5        | 215      | 5.45   | 138.50              | 722          | 0.30             | 298                      |
| 10       | 101      | 10.47  | 266.00              | 376          | 0.27             | 269                      |
| 15       | 75       | 15.31  | 389.00              | 257          | 0.29             | 292                      |
| 20       | 48       | 20.41  | 518.50              | 193          | 0.25             | 249                      |

表9

|      |        | 標稱線寬     |         |          |          |
|------|--------|----------|---------|----------|----------|
|      |        | 5 密耳     | 10 密耳   | 15 密耳    | 20 密耳    |
| 拉伸撓曲 | R 的變化% | 5.1±0.7  | 5.2±0.3 | 4.9±0.4  | 3.9±0.3  |
|      | 開路失效   | 0/5      | 0/5     | 0/5      | 0/5      |
| 壓縮撓曲 | R 的變化% | 17.6±1.4 | 18±1.6  | 18.8±1.4 | 18.6±1.6 |
|      | 開路失效   | 0/5      | 0/5     | 0/5      | 0/5      |
| 拉伸皺摺 | R 的變化% | 3.2±1.1  | 2.7±0.3 | 2.8±0.8  | 2.4±1.1  |
|      | 開路失效   | 0/5      | 0/5     | 0/5      | 0/5      |
| 壓縮皺摺 | R 的變化% | 4.8±0.2  | 5.2±0.6 | 5.3±0.6  | 5.1±0.6  |
|      | 開路失效   | 0/5      | 0/5     | 0/5      | 0/5      |

實施例5-3-含黏合劑與CuNP填料的墨水 (I8)

【0050】 將墨水I8網版印刷至Kapton™基板上、在迴焊爐中以140℃乾燥45分鐘，及用PulseForge™燒結並以290伏特/3000微秒/1微秒/3重疊進行光燒結，以於基板上形成燒結銅跡線。表10提供銅跡線的物性和電性，表11提供機械性質（按照ASTM F1683-02撓曲及皺摺測試的可撓性）。如表10所示，墨水中加入黏合劑仍可產生具良好導電率的燒結銅跡線。如表11所示，由墨水I8製造的光燒結銅跡線通過所有機械測試。在任一測試中皆無開路失效。

表10

| 標稱線寬(密耳) | Ω   | 線寬(密耳) | 線寬(μm) | □的# | Ω/□  | mΩ/□ |
|----------|-----|--------|--------|-----|------|------|
| 5        | 350 | 5.75   | 146    | 685 | 0.51 | 511  |
| 10       | 155 | 10.59  | 269    | 372 | 0.42 | 417  |
| 15       | 95  | 15.55  | 395    | 253 | 0.38 | 375  |
| 20       | 66  | 20.47  | 520    | 192 | 0.34 | 343  |

表11

|      |        | 標稱線寬     |         |         |          |
|------|--------|----------|---------|---------|----------|
|      |        | 5 密耳     | 10 密耳   | 15 密耳   | 20 密耳    |
| 拉伸撓曲 | R 的變化% | 4.8±0.8  | 4.9±0.9 | 4.9±0.9 | 5±1.4    |
|      | 開路失效   | 0/4      | 0/4     | 0/4     | 0/4      |
| 壓縮撓曲 | R 的變化% | 14.4±1.3 | 15±1.2  | 15.6±1  | 15.8±1.1 |
|      | 開路失效   | 0/4      | 0/4     | 0/4     | 0/4      |
| 拉伸皺摺 | R 的變化% | 3.7±0.8  | 4.1±0.3 | 4.5±0.7 | 5.8±1.7  |
|      | 開路失效   | 0/4      | 0/4     | 0/4     | 0/4      |
| 壓縮皺摺 | R 的變化% | 5.1±0.7  | 5.1±0.7 | 5.2±0.7 | 5.4±0.6  |
|      | 開路失效   | 0/4      | 0/4     | 0/4     | 0/4      |

【0051】 將墨水I8網版印刷至Melinex™基板上、在迴焊爐中以140℃乾燥60分鐘，及用PulseForge™燒結並以230伏特/6000微秒/1微秒/3重疊進行光燒結，以於基板上形成燒結銅跡線。表12提供銅跡線的物性和電性。如表12所示，導電銅跡線可藉由光燒結網版印刷墨水跡線而形成於低溫基板上，例如Melinex™。

表12

| 標稱線寬(密耳) | Ω   | 線寬(密耳) | 線寬(μm) | □的# | Ω/□  | mΩ/□ |
|----------|-----|--------|--------|-----|------|------|
| 15       | 103 | 15.20  | 386    | 259 | 0.40 | 398  |
| 20       | 79  | 20.16  | 512    | 195 | 0.40 | 404  |

【0052】 為說明乾燥時間對光燒結銅跡線的導電率的影響，乃將墨水I8網版印刷至Kapton™基板上、在迴焊爐中以140℃乾燥不同時間（10-45分鐘），及用PulseForge™燒結並以290伏特/3000微秒/1微秒/3重疊進行光燒結，以於基板上形成燒結銅跡線。表13提供線經乾燥不同時間的電阻（Ω）。如表13所示，較長乾燥時間傾向提高光燒結銅跡線的導電率並具優異解析度。

表13

| 標稱線寬(密耳) | 10 分鐘 | 15 分鐘 | 20 分鐘 | 30 分鐘 | 45 分鐘 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 5        | -     | -     | 566 Ω | 449 Ω | 350 Ω |
| 10       | 715 Ω | 201 Ω | 214 Ω | 154 Ω | 155 Ω |
| 15       | 441 Ω | 104 Ω | 116 Ω | 92 Ω  | 95 Ω  |
| 20       | 354 Ω | 76 Ω  | 79 Ω  | 76 Ω  | 66 Ω  |

實施例5-4-不含黏合劑與AgNO<sub>3</sub>填料的墨水（I9）

【0053】 將墨水I9網版印刷至Kapton™基板上，及先在110℃下熱燒結30分鐘，接著在250℃下、在具500 ppm氧的N<sub>2</sub>大氣中熱燒結15分鐘。表14及表15提供製得銅-銀複合物跡線的物性和電性，表16提供機械性質（按照ASTM F1683-02撓曲及皺摺測試的可撓性）。如表14、表15及表16所示，墨水中加入銀鹽能在墨水未存有黏合劑的情況下製造網版印刷熱燒結導電銅-銀複合物跡線，其通過所有機械測試且無開路失效。

表14

| 標稱線寬(密耳) | Ω   | 線寬(密耳) | 線寬(μm) | □的# | Ω/□  | mΩ/□ |
|----------|-----|--------|--------|-----|------|------|
| 5        | 536 | 5.31   | 135.00 | 741 | 0.72 | 724  |
| 10       | 130 | 10.16  | 258.00 | 388 | 0.34 | 335  |
| 15       | 68  | 15.00  | 381.00 | 262 | 0.26 | 259  |
| 20       | 47  | 19.29  | 490.00 | 204 | 0.23 | 230  |

表15

| 標稱線寬（密耳） | 線厚度（ $\mu\text{m}$ ） | 厚度（密耳） | 片電阻率（ $\text{m}\Omega/\square/\text{密耳}$ ） | 體積電阻率（ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ） |
|----------|----------------------|--------|--------------------------------------------|------------------------------------|
| 5        | 0.50                 | 0.020  | 14.24                                      | 36.18                              |
| 10       | 0.70                 | 0.028  | 9.24                                       | 23.47                              |
| 15       | 0.80                 | 0.031  | 8.16                                       | 20.72                              |
| 20       | 0.90                 | 0.035  | 8.16                                       | 20.72                              |

表16

|      |        | 標稱線寬 |       |       |       |
|------|--------|------|-------|-------|-------|
|      |        | 5 密耳 | 10 密耳 | 15 密耳 | 20 密耳 |
| 拉伸撓曲 | R 的變化% | 0.7  | 0.3   | 0.5   | 0.4   |
|      | 開路失效   | 0/3  | 0/3   | 0/3   | 0/3   |
| 壓縮撓曲 | R 的變化% | 8.0  | 8.6   | 7.8   | 6.9   |
|      | 開路失效   | 0/3  | 0/3   | 0/3   | 0/3   |
| 拉伸皺摺 | R 的變化% | 11.3 | 10.6  | 16    | 18    |
|      | 開路失效   | 0/3  | 0/3   | 0/3   | 0/3   |
| 壓縮皺摺 | R 的變化% | 5.36 | 10.6  | 5.5   | 6.3   |
|      | 開路失效   | 0/3  | 0/3   | 0/3   | 0/3   |

【0054】 將墨水I9網版印刷至Kapton™基板上、在迴焊爐中以140℃乾燥15分鐘，及用PulseForge™燒結並以300伏特/3000微秒/1微秒/3重疊進行光燒結，以於基板上形成燒結銅-銀複合物跡線。表17提供銅-銀複合物跡線的物性和電性，表18提供機械性質（按照ASTM F1683-02撓曲及皺摺測試的可撓性）。比較表17與表4可知，墨水中加入銀鹽可進一步提高光燒結跡線的導電率。如表18所示，由墨水I9製造的光燒結銅-銀複合物跡線通過所有機械測試。開路失效僅發生在極窄線寬。

表17

| 標稱線寬（密耳） | $\Omega$ | 線寬（密耳） | 線寬（ $\mu\text{m}$ ） | $\square$ 的# | $\Omega/\square$ | $\text{m}\Omega/\square$ |
|----------|----------|--------|---------------------|--------------|------------------|--------------------------|
| 3        | 692      | 3.35   | 85                  | 1176         | 0.59             | 588                      |
| 5        | 207      | 5.55   | 141                 | 709          | 0.29             | 292                      |
| 10       | 67       | 10.43  | 265                 | 377          | 0.18             | 178                      |
| 15       | 41       | 15.35  | 390                 | 256          | 0.16             | 160                      |
| 20       | 29       | 20.47  | 520                 | 192          | 0.15             | 151                      |

表18

|      |        | 標稱線寬     |          |          |          |         |
|------|--------|----------|----------|----------|----------|---------|
|      |        | 3 密耳     | 5 密耳     | 10 密耳    | 15 密耳    | 20 密耳   |
| 拉伸撓曲 | R 的變化% | 5.1±0.8  | 4.1±0.6  | 3.1±0.9  | 2.9±1.3  | 2.8±1   |
|      | 開路失效   | 0/4      | 0/5      | 0/5      | 0/5      | 0/5     |
| 壓縮撓曲 | R 的變化% | 10.7±1.2 | 11.3±0.9 | 11.7±0.8 | 11.3±1.8 | 12±1.2  |
|      | 開路失效   | 0/4      | 0/5      | 0/5      | 0/5      | 0/5     |
| 拉伸皺摺 | R 的變化% | 2±0.9    | 3.2±0.5  | 4.4±2.1  | 4.1±1.8  | 3.2±1.1 |
|      | 開路失效   | 2/4      | 0/5      | 0/5      | 0/5      | 0/5     |
| 壓縮皺摺 | R 的變化% | 2.3±0.7  | 3.5±0.3  | 3.6±0.6  | 3.6±0.6  | 4±0.7   |
|      | 開路失效   | 2/4      | 0/5      | 0/5      | 0/5      | 0/5     |

實施例5-5-含黏合劑與AgNO<sub>3</sub>填料的墨水 (I10)

【0055】 將墨水I10網版印刷至Kapton™基板上、在迴焊爐中以140℃乾燥15分鐘，及用PulseForge™燒結並以300伏特/3000微秒/1微秒/3重疊進行光燒結，以於基板上形成燒結銅-銀複合物跡線。表19提供銅-銀複合物跡線的物性和電性，表20提供機械性質（按照ASTM F1683-02撓曲及皺摺測試的可撓性）。如表19所示，墨水中加入黏合劑仍可產生具良好導電率的燒結銅-銀複合物跡線。如表20所示，由墨水I10製造的光燒結銅-銀複合物跡線通過所有機械測試，其中在所有例子中，R變化小於10%且無開路失效。

表19

| 標稱線寬(密耳) | Ω   | 線寬(密耳) | 線寬(μm) | □的# | Ω/□  | mΩ/□ |
|----------|-----|--------|--------|-----|------|------|
| 5        | 286 | 5.43   | 138    | 725 | 0.39 | 395  |
| 10       | 84  | 10.73  | 272    | 367 | 0.23 | 229  |
| 15       | 49  | 15.26  | 387    | 258 | 0.19 | 190  |
| 20       | 36  | 19.88  | 505    | 198 | 0.18 | 182  |

表20

|      |        | 標稱線寬    |         |         |         |
|------|--------|---------|---------|---------|---------|
|      |        | 5 密耳    | 10 密耳   | 15 密耳   | 20 密耳   |
| 拉伸撓曲 | R 的變化% | 1.5±0.3 | 1.7±0.4 | 1.7±0.6 | 1.8±1.2 |
|      | 開路失效   | 0/5     | 0/5     | 0/5     | 0/5     |
| 壓縮撓曲 | R 的變化% | 5.1±1   | 5.1±1   | 5.4±1   | 5.5±1   |
|      | 開路失效   | 0/5     | 0/5     | 0/5     | 0/5     |
| 拉伸皺摺 | R 的變化% | 1.7±0.3 | 1.8±0.7 | 1.9±0.3 | 1.9±0.4 |

|      |        |         |         |       |         |
|------|--------|---------|---------|-------|---------|
|      | 開路失效   | 0/5     | 0/5     | 0/5   | 0/5     |
| 壓縮皺摺 | R 的變化% | 1.7±0.4 | 1.1±1.8 | 1±0.8 | 1.7±0.7 |
|      | 開路失效   | 0/5     | 0/5     | 0/5   | 0/5     |

【0056】 將墨水I10網版印刷至Melinex™基板上、在迴焊爐中以140℃乾燥60分鐘，及用PulseForge™燒結並以300伏特/1500微秒/1微秒/3重疊2次進行光燒結，以於基板上形成燒結銅-銀複合物跡線。表21提供銅-銀複合物跡線的物性和電性。如表21所示，導電銅-銀複合物跡線可藉由光燒結網版印刷墨水跡線而形成於低溫基板上，例如Melinex™。

表21

| 標稱線寬(密耳) | Ω   | 線寬(密耳) | 線寬(μm) | □的# | Ω/□  | mΩ/□ |
|----------|-----|--------|--------|-----|------|------|
| 15       | 316 | 10.35  | 263    | 380 | 0.83 | 831  |
| 20       | 230 | 12.68  | 322    | 311 | 0.74 | 741  |

【0057】 為說明乾燥時間對光燒結銅-銀複合物跡線的導電率的影響，乃將墨水I10網版印刷至Kapton™基板上、在迴焊爐中以140℃乾燥不同時間（10-60分鐘），及用PulseForge™燒結並以300伏特/3000微秒/1微秒/3重疊進行光燒結，以於基板上形成燒結銅-銀複合物跡線。表22提供線經乾燥不同時間的電阻（Ω）。如表22所示，約15分鐘至20分鐘的乾燥時間傾向提高光燒結銅-銀複合物跡線的導電率並具優異解析度。

表22

| 標稱線寬(密耳) | 10 分鐘 | 15 分鐘 | 20 分鐘 | 30 分鐘 | 60 分鐘  |
|----------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 5        | 536 Ω | 286 Ω | 325 Ω | 419 Ω | 1300 Ω |
| 10       | 132 Ω | 84 Ω  | 89 Ω  | 122 Ω | 188 Ω  |
| 15       | 77 Ω  | 49 Ω  | 49 Ω  | 70 Ω  | 110 Ω  |
| 20       | 58 Ω  | 36 Ω  | 36 Ω  | 49 Ω  | 86 Ω   |

【0058】 為說明AgNO<sub>3</sub>填料量對光燒結銅-銀複合物跡線的導電率的影響，乃將墨水I10、I11、I12、I13網版印刷至Kapton™基板上、在140℃下乾燥15分鐘，及用PulseForge™燒結並以300伏特/3000微秒/1微秒/3重疊進行光燒結，以於基板上形成燒結銅-銀複合物跡

線。表23提供銅-銀複合物跡線的電阻 ( $\Omega$ )。如表23所示，添加銀鹽可系統性提高銅-銀複合物跡線的導電率。

表23

| 標稱線寬(密耳) | 墨水 I13<br>(0% AgNO <sub>3</sub> ) | 墨水 I12<br>(5% AgNO <sub>3</sub> ) | 墨水 I11<br>(7.5% AgNO <sub>3</sub> ) | 墨水 I10<br>(10% AgNO <sub>3</sub> ) |
|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 5        | 844 $\Omega$                      | 319 $\Omega$                      | 298 $\Omega$                        | 286 $\Omega$                       |
| 10       | 255 $\Omega$                      | 124 $\Omega$                      | 101 $\Omega$                        | 84 $\Omega$                        |
| 15       | 137 $\Omega$                      | 66 $\Omega$                       | 54 $\Omega$                         | 49 $\Omega$                        |
| 20       | 87 $\Omega$                       | 50 $\Omega$                       | 39 $\Omega$                         | 36 $\Omega$                        |

實施例5-6-含黏合劑、CuNP填料與AgNO<sub>3</sub>填料的墨水 (I14)

【0059】 將墨水I14網版印刷至Kapton™基板上，及先在110℃下熱燒結30分鐘，接著在250℃下、在具500 ppm氧的N<sub>2</sub>大氣中熱燒結15分鐘。表24及表25提供製得銅-銀複合物跡線的物性和電性，表26提供機械性質（按照ASTM F1683-02撓曲及皺摺測試的可撓性）。如表24、表25及表26所示，墨水中加入銅奈米粒子與銀鹽能在墨水未存有黏合劑的情況下製造網版印刷熱燒結導電銅-銀複合物跡線，其通過所有機械測試且無開路失效。

表24

| 標稱線寬(密耳) | $\Omega$ | 線寬(密耳) | 線寬( $\mu\text{m}$ ) | □的# | $\Omega/\square$ | $\text{m}\Omega/\square$ |
|----------|----------|--------|---------------------|-----|------------------|--------------------------|
| 5        | 600      | 6.30   | 160.00              | 625 | 0.96             | 960                      |
| 10       | 191      | 12.60  | 320.00              | 313 | 0.61             | 611                      |
| 15       | 107      | 16.65  | 423.00              | 236 | 0.45             | 453                      |
| 20       | 77       | 22.05  | 560.00              | 179 | 0.43             | 431                      |

表25

| 標稱線寬(密耳) | 線厚度( $\mu\text{m}$ ) | 厚度(密耳) | 片電阻率<br>( $\text{m}\Omega/\square/\text{密耳}$ ) | 體積電阻率<br>( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ) |
|----------|----------------------|--------|------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 5        | 0.45                 | 0.018  | 17.01                                          | 43.20                                  |
| 10       | 0.70                 | 0.028  | 16.84                                          | 42.78                                  |
| 15       | 0.80                 | 0.031  | 14.26                                          | 36.20                                  |
| 20       | 0.90                 | 0.035  | 15.28                                          | 38.80                                  |

表26

|      |        | 標稱線寬 |       |       |       |
|------|--------|------|-------|-------|-------|
|      |        | 5 密耳 | 10 密耳 | 15 密耳 | 20 密耳 |
| 拉伸撓曲 | R 的變化% | 0.70 | 0.92  | 0.47  | 0.60  |
|      | 開路失效   | 0/3  | 0/3   | 0/3   | 0/3   |
| 壓縮撓曲 | R 的變化% | 10.5 | 9.7   | 9.1   | 5.9   |
|      | 開路失效   | 0/3  | 0/3   | 0/3   | 0/3   |
| 拉伸皺摺 | R 的變化% | 9.1  | 10.2  | 13.9  | 13.2  |
|      | 開路失效   | 0/3  | 0/3   | 0/3   | 0/3   |
| 壓縮皺摺 | R 的變化% | 9.3  | 9.6   | 9.4   | 8.2   |
|      | 開路失效   | 0/3  | 0/3   | 0/3   | 0/3   |

實施例6-比較以不同銅前驅物和烷醇胺配製的墨水

【0060】 為評估以其他銅前驅分子與其他烷醇胺取代氫氧化銅與二乙醇胺的影響，乃以和墨水I1一樣的方式配製各種墨水，除了氫氧化銅及/或二乙醇胺依表27所列替代。將墨水沉積至Kapton™基板上及熱燒結樣品。表27提供結果。如表27所示，熱燒結時，僅墨水I1提供導電銅跡線。所有其他墨水皆產生氧化、不導電黑色跡線。光燒結時，如上所述，墨水I1亦提供導電跡線。

表27

| 墨水  | 銅前驅物                                  | 烷醇胺               | 熱燒結    |
|-----|---------------------------------------|-------------------|--------|
| I1  | Cu(OH) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O | 二乙醇胺              | 導電     |
| C1  | Cu(OH) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O | 單乙醇胺              | 氧化、不導電 |
| C2  | Cu(OH) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O | 三乙醇胺              | 氧化、不導電 |
| C3  | Cu(OH) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O | N-丁基二乙醇胺          | 氧化、不導電 |
| C4  | Cu(OH) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O | 3-(二甲基胺基)-1,2-丙二醇 | 氧化、不導電 |
| C5  | Cu(OH) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O | 3-(二乙基胺基)-1,2-丙二醇 | 氧化、不導電 |
| C6  | Cu(OH) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O | 2-胺基-1-丁醇         | 氧化、不導電 |
| C7  | Cu(OH) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O | 胺基-2-丙醇           | 氧化、不導電 |
| C8  | Cu(OH) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O | 2-二乙基胺基乙醇         | 氧化、不導電 |
| C9  | Cu(OH) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O | 1-二甲基胺基-2-丙醇      | 氧化、不導電 |
| C10 | Cu(OH) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O | 2-胺基-2-甲基-1-丙醇    | 氧化、不導電 |
| C11 | Cu(OH) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O | 3-二乙基胺基-1-丙醇      | 氧化、不導電 |
| C12 | Cu(OH) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O | 2-(二異丙基胺基)-乙醇     | 氧化、不導電 |
| C13 | Cu(OH) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O | 三異丙醇胺             | 氧化、不導電 |
| C14 | CuCl <sub>2</sub>                     | 二乙醇胺              | 氧化、不導電 |
| C15 | CuCl <sub>2</sub>                     | 單乙醇胺              | 氧化、不導電 |

|     |                   |                   |        |
|-----|-------------------|-------------------|--------|
| C16 | CuCl <sub>2</sub> | 3-(二乙基胺基)-1,2-丙二醇 | 氧化、不導電 |
| C17 | CuCl <sub>2</sub> | 2-胺基-1-丁醇         | 氧化、不導電 |
| C18 | CuSO <sub>4</sub> | 二乙醇胺              | 氧化、不導電 |
| C19 | CuSO <sub>4</sub> | 單乙醇胺              | 氧化、不導電 |
| C20 | CuSO <sub>4</sub> | 3-(二乙基胺基)-1,2-丙二醇 | 氧化、不導電 |
| C21 | CuSO <sub>4</sub> | 2-胺基-1-丁醇         | 氧化、不導電 |
| C22 | 草酸銅半水合物           | 二乙醇胺              | 氧化、不導電 |
| C23 | 草酸銅半水合物           | 單乙醇胺              | 氧化、不導電 |
| C24 | 草酸銅半水合物           | 3-(二乙基胺基)-1,2-丙二醇 | 氧化、不導電 |
| C25 | 草酸銅半水合物           | 2-胺基-1-丁醇         | 氧化、不導電 |

實施例7-墨水的成本比較

【0061】 為說明銅墨水的成本效益，乃比較本發明氫氧化銅/二乙醇胺墨水成本與以其他普及MOD化合物（即甲酸銅四水合物和新癸酸銀）取代氫氧化銅的墨水成本。表28列出墨水包含銅奈米粒子（CuNP）填料時的成本比較（加拿大幣），表29列出墨水包含硝酸銀（AgNO<sub>3</sub>）填料時的成本比較（加拿大幣）。銅鹽的最低商品目錄價格來自Alfa，新癸酸銀的最低商品目錄價格來自Gelest公司。另外，1克的氫氧化銅具有65.12%的Cu，1克的甲酸銅具有28%的Cu，1克的新癸酸銀具有38.64%的Ag；因此，每克金屬前驅物價格按金屬含量65%的比例計算。

【0062】 如表28所示，氫氧化銅基並填充銅奈米粒子的墨水比類似甲酸銅基墨水便宜約8倍以上，比類似新癸酸銀基墨水便宜約42倍以上。即使銀鹽用作填料，如表29所示，氫氧化銅基墨水也比甲酸銅基墨水便宜4倍以上，及比新癸酸銀基墨水便宜21倍以上。

表28

| 最低商品目錄價格 | 比率    | 氫氧化銅墨水成本 | 甲酸銅墨水成本 | 新癸酸銀墨水成本 |
|----------|-------|----------|---------|----------|
| 金屬前驅物    | 1 克   | \$0.075  | \$1.64  | \$8.75   |
| 二乙醇胺     | 3 克   | \$0.084  | \$0.084 | \$0.084  |
| CuNP     | 0.1 克 | \$0.05   | \$0.05  | \$0.05   |
| 總體墨水     | 4.1 克 | \$0.209  | \$1.774 | \$8.88   |
| 每克墨水     | 1 克   | \$0.051  | \$0.43  | \$2.16   |

表 29

| 最低商品目錄<br>價格      | 比率    | 氫氧化銅墨水<br>成本 | 甲酸銅墨水成<br>本 | 新癸酸銀墨水<br>成本 |
|-------------------|-------|--------------|-------------|--------------|
| 金屬前驅物             | 1 克   | \$0.075      | \$1.64      | \$8.75       |
| 二乙醇胺              | 3 克   | \$0.084      | \$0.084     | \$0.084      |
| AgNO <sub>3</sub> | 0.1 克 | \$0.26       | \$0.26      | \$0.26       |
| 總體墨水              | 4.1 克 | \$0.419      | \$1.984     | \$9.90       |
| 每克墨水              | 1 克   | \$0.102      | \$0.483     | \$2.21       |

【0063】 熟諳此技術者在檢閱說明書後將清楚明白新穎特徵。然應理解申請專利範圍的範圍不應限於具體實例，而當整體觀之給予與申請專利範圍和說明書用字一致的最廣泛解釋。

**【符號說明】**

無

**【生物材料寄存】**

無

**【序列表】** (請換頁單獨記載)

無

## 申請專利範圍

1. 一種銅基墨水，包含氫氧化銅和二乙醇胺，其中該氫氧化銅和二乙醇胺在該墨水中形成錯合物且莫耳比為 1：2.5 至 1：3.5，以及該錯合物包含與銅離子配位之二個氫氧離子以及該二乙醇胺。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之墨水，其中該莫耳比為約 1：3。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之墨水，其中該氫氧化銅包含氫氧化銅單水合物，其量按該墨水的總重量計為在該墨水中提供 5 重量% 至 40 重量% 的銅。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之墨水，更包含金屬填料。
5. 根據申請專利範圍第 4 項之墨水，其中該墨水中的該金屬填料量按來自該氫氧化銅的銅重量計為 1 重量% 至 40 重量%。
6. 根據申請專利範圍第 4 項之墨水，其中該金屬填料包含銅奈米粒子、硝酸銀或其混合物。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之墨水，更包含溶劑和黏合劑。
8. 根據申請專利範圍第 7 項之墨水，其中該黏合劑包含羥基及/或羧基封端聚酯。
9. 根據申請專利範圍第 1 項之墨水，其中該墨水不含有甲酸或甲酸根離子。
10. 一種在基板上製造導電銅塗層的方法，該方法包含：  
用根據申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之銅基墨水塗佈基板；及  
使該墨水在該基板上分解，以於該基板上形成導電銅塗層。
11. 根據申請專利範圍第 10 項之方法，其中該基板上的該墨水在 100°C 至 150°C 的溫度下乾燥，計 10 至 45 分鐘的時間。
12. 根據申請專利範圍第 10 項之方法，其中該分解包含光燒結。
13. 根據申請專利範圍第 10 項之方法，其中在該基板上塗佈該墨水包含網版印刷。
14. 一種電子裝置，包含具導電銅塗層於其上之基板，其係由如申請專利範圍第 10 項之方法製成。

圖式

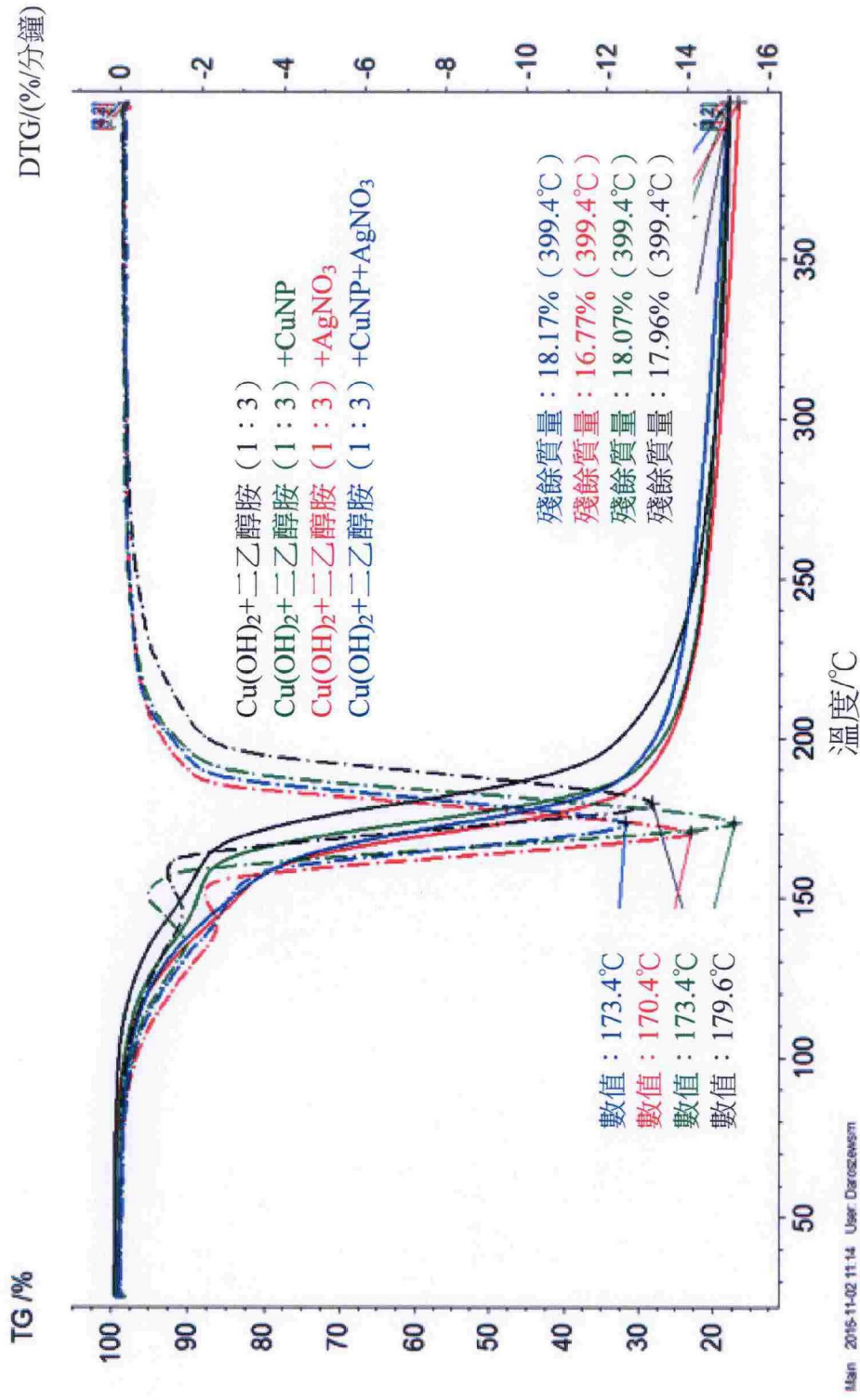


圖 1

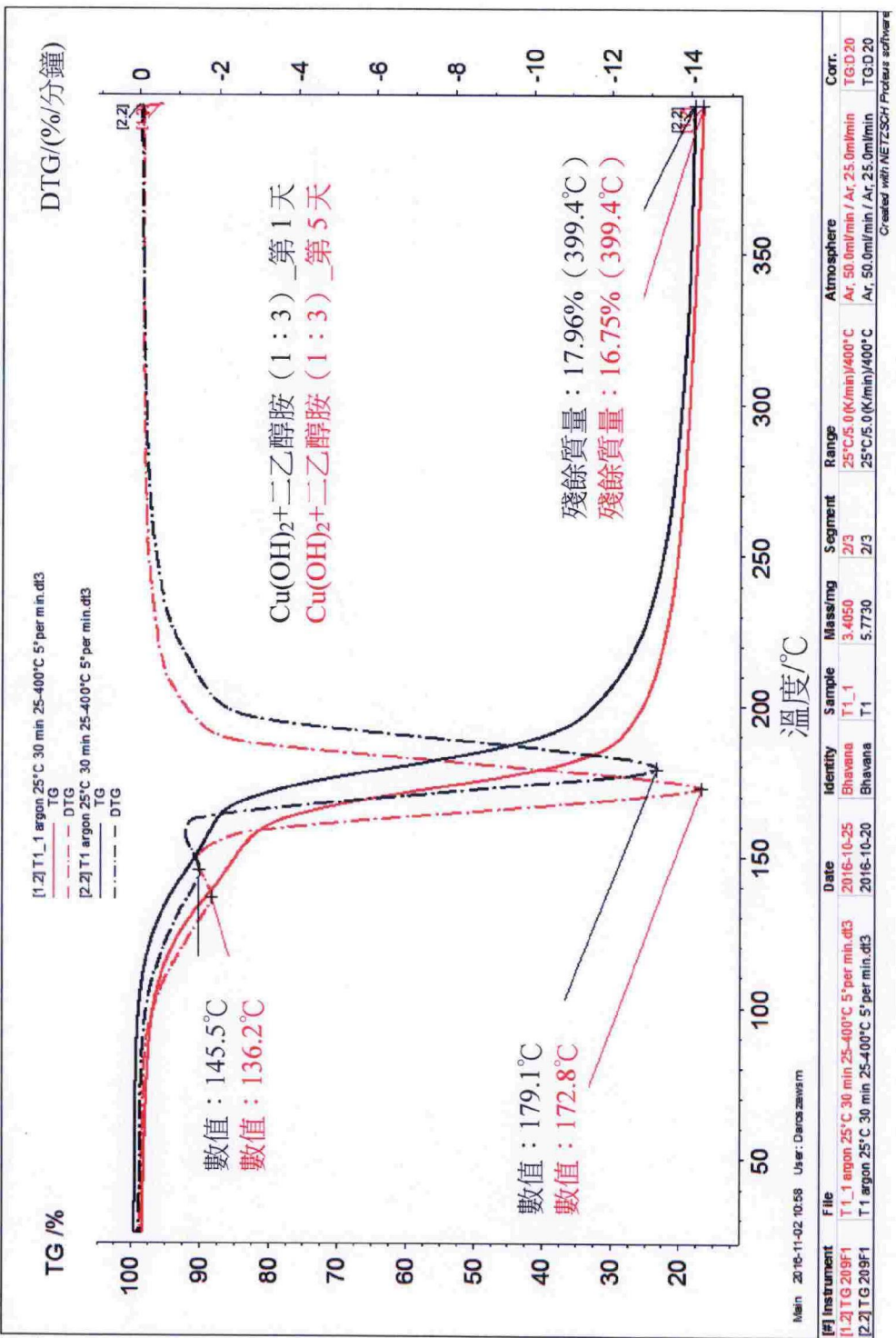


圖 2

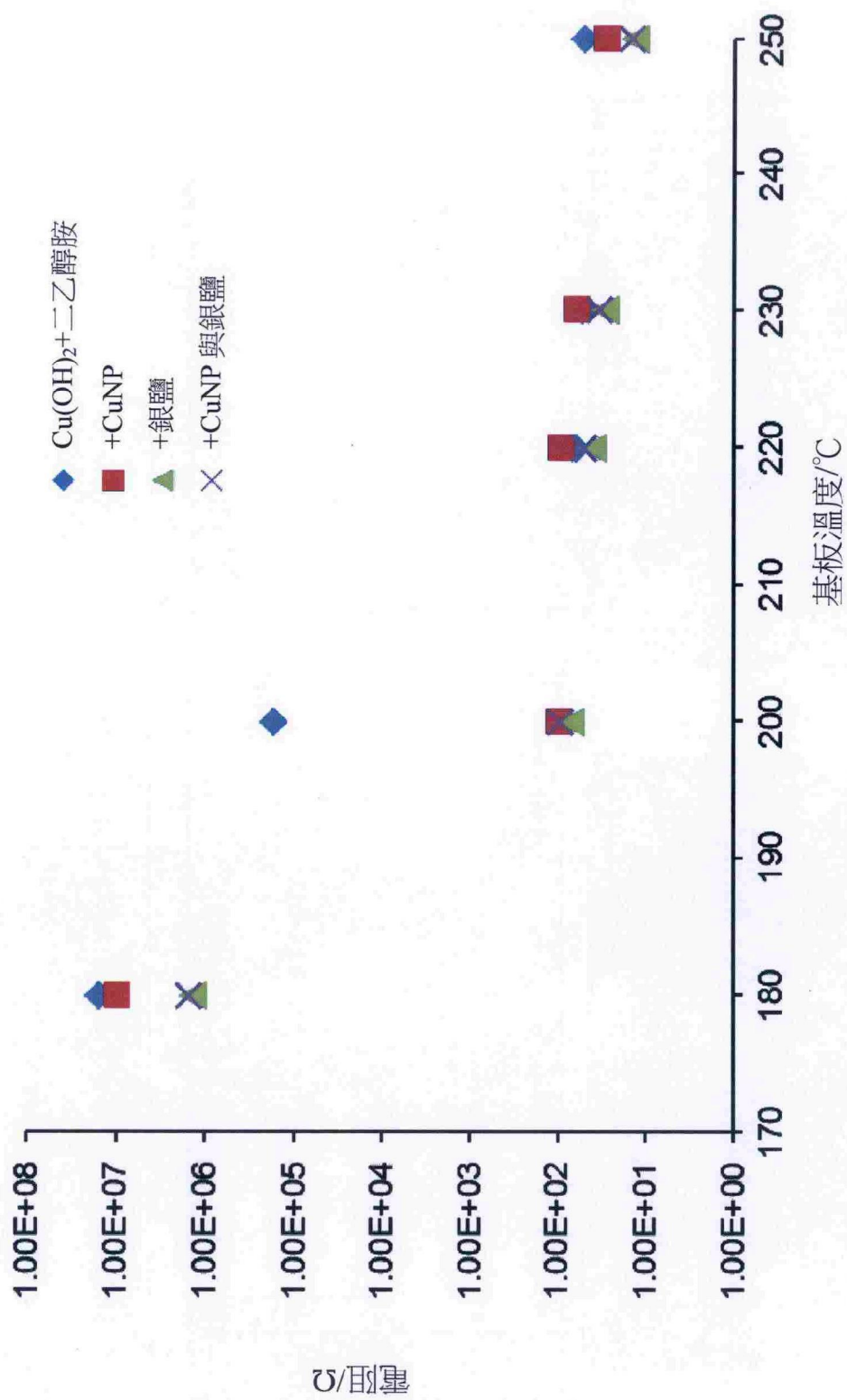
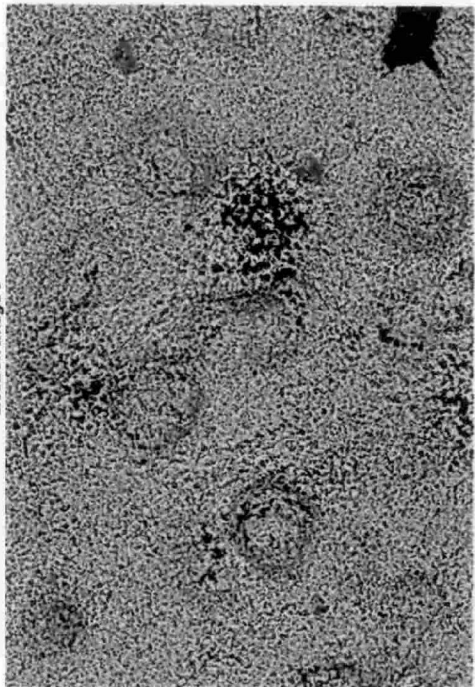


圖 3

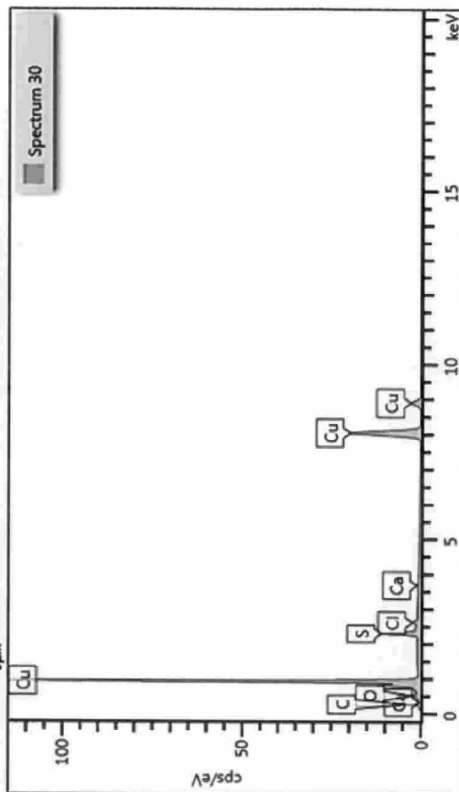
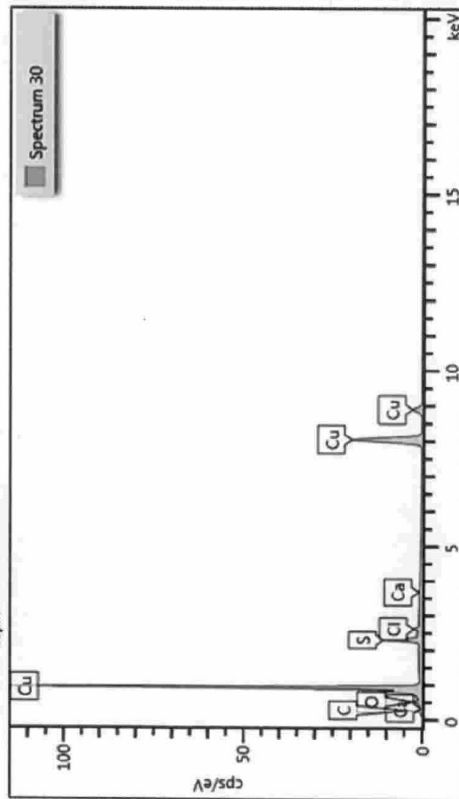
Electron Image 5

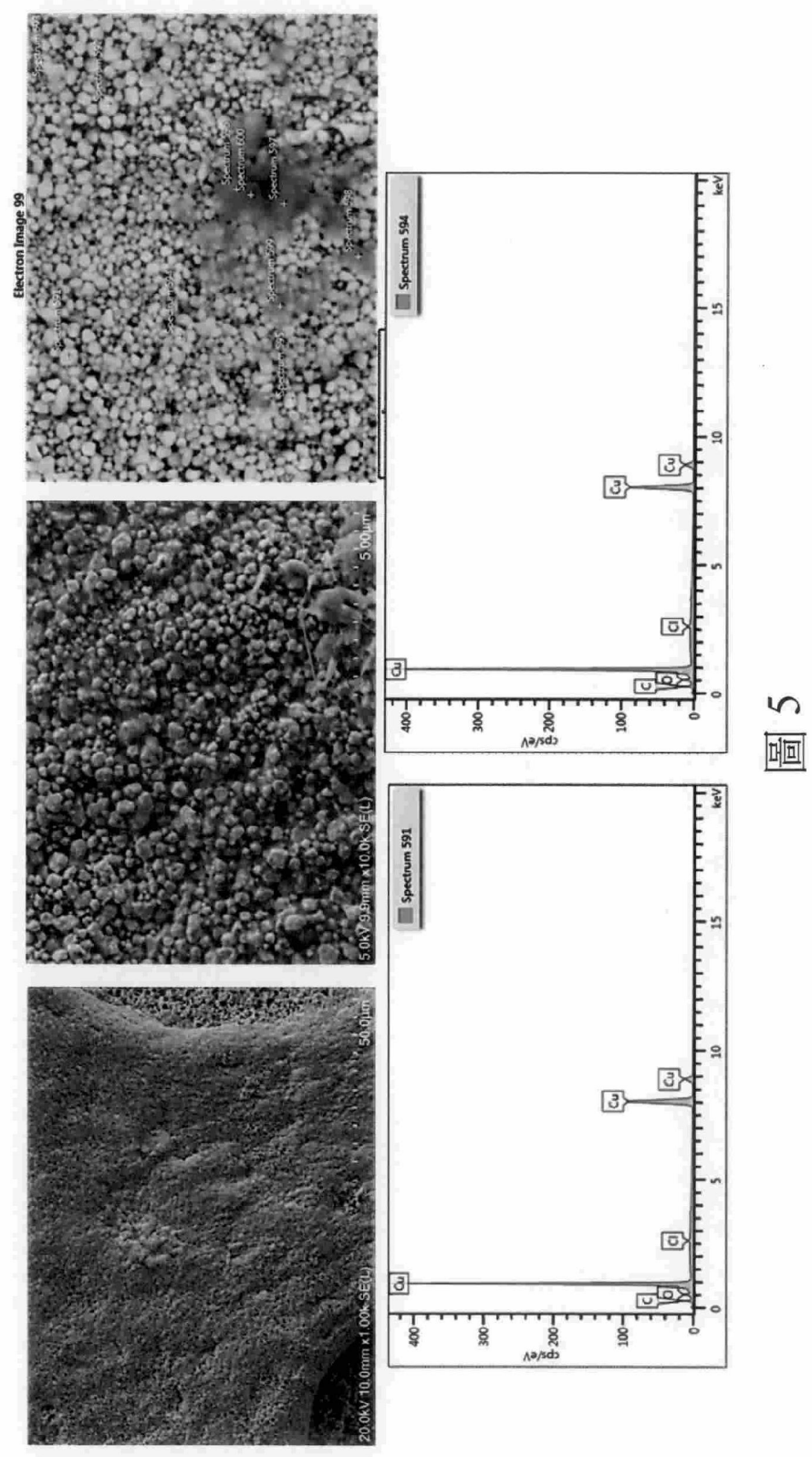


Electron Image 8



4





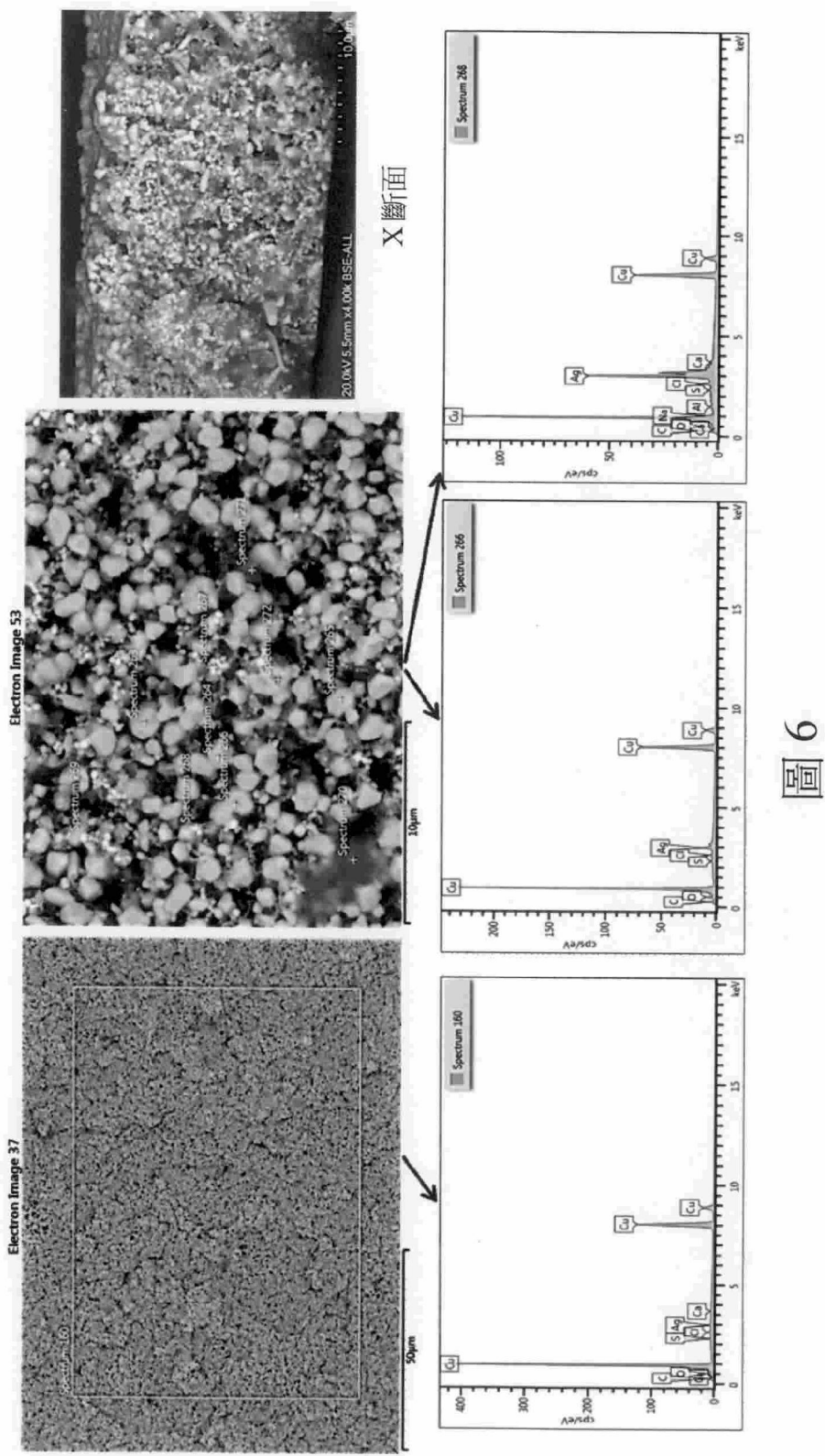
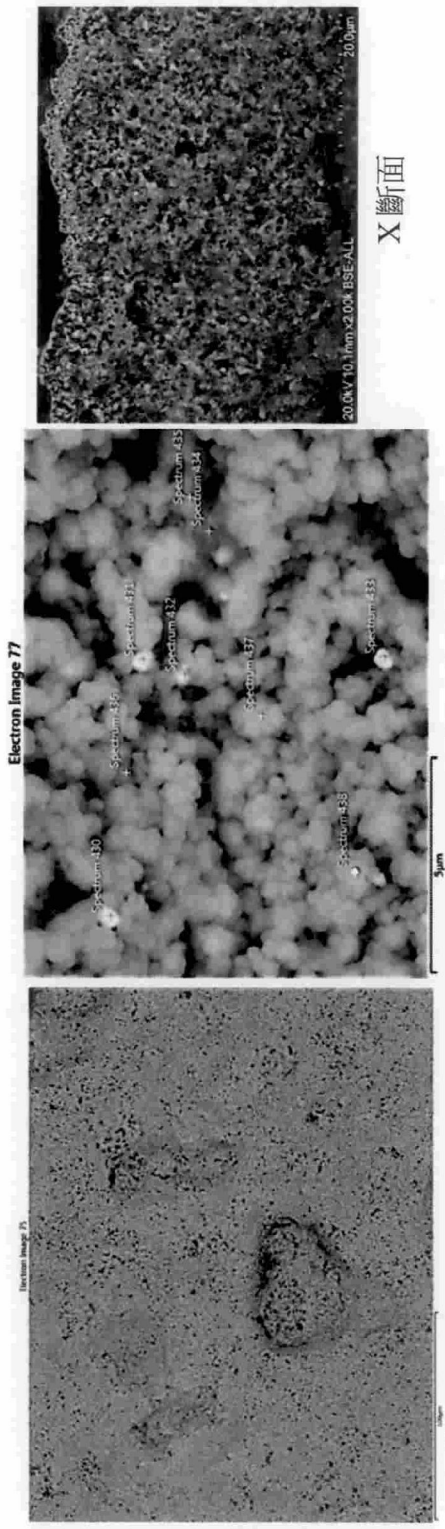


图 6



X 斷面