



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107614481 B

(45) 授权公告日 2021.05.07

(21) 申请号 201680032492.X

JP 2008013466 A, 2008.01.24

(22) 申请日 2016.02.02

WO 2003053895 A2, 2003.07.03

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 104169463 A, 2014.11.26

申请公布号 CN 107614481 A

CN 104185880 A, 2014.12.03

(43) 申请公布日 2018.01.19

CN 102605355 A, 2012.07.25

(30) 优先权数据

CN 1602314 A, 2005.03.30

62/174,426 2015.06.11 US

CN 1688741 A, 2005.10.26

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

EP 1296933 B1, 2005.03.30

2017.12.07

WO 2015012209 A1, 2015.01.29

(86) PCT国际申请的申请数据

WO 2015012209 A1, 2015.01.29

PCT/CA2016/050091 2016.02.02

CN 104471108 A, 2015.03.25

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 100360709 C, 2008.01.09

WO2016/197234 EN 2016.12.15

CN 101519356 A, 2009.09.02

(73) 专利权人 加拿大国家研究委员会

Akihiro Yabuki et al. Electrically conductive copper film prepared at low temperature by thermal decomposition of copper amine complexes with various amines.《Materials Research Bulletin 47》.2012, 实验部分、Fig 5、结论部分。

地址 加拿大安大略省渥太华市

Alexander Kamyshny et al. Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics.《The Open Applied Physics Journal》.2011, Fig 8.

(72) 发明人 香塔尔·帕奎特 托马斯·拉塞尔  
帕特里克·R·L·马勒方特

Kyung-Ho Park et al. Remarkably Volatile Copper(II) Complexes of N,Nc-Unsymmetrically Substituted 1,3-Diketiminates as Precursors for Cu Metal Deposition via CVD or ALD.《J. AM. CHEM. SOC.》.2005, Scheme 1.

(74) 专利代理机构 北京锺维联合知识产权代理有限公司 11579

代理人 罗银燕

审查员 韩玉英

(51) Int. Cl.

C07C 211/65 (2006.01)

C01G 3/00 (2006.01)

(续)

(56) 对比文件

CN 104471108 A, 2015.03.25

KR 20150085332 A, 2015.07.23

JP 2008031104 A, 2008.02.14

权利要求书2页 说明书11页 附图4页

(54) 发明名称

高导电性铜膜的制备

(57) 摘要

铜前体组合物包含：与第一铜前体化合物配位的亚胺或第一环胺的第一铜配合物；和，与第二铜前体化合物配位的伯胺或第二环胺的第二铜配合物。铜前体组合物包含与铜前体化合物配

位的亚胺的铜配合物。所述铜前体组合物在与仅包含伯胺铜配合物的对比组合物相比更低的温度下、在其他方面相同的条件下是可热降解的，以产生具有约200  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下的电阻率的金属铜膜。包含铜前体组合物和溶剂的油墨可以被沉积在基底上并经烧结以产生金属铜膜。具有在其上的膜的基底可用于电子装置。

[转续页]

[接上页]

(51) Int.Cl.

*H05K 1/03* (2006.01)

*G07D 211/12* (2006.01)

*H05K 1/09* (2006.01)

*G07D 213/16* (2006.01)

*H05K 3/12* (2006.01)

*G09D 11/52* (2006.01)

1. 铜前体组合物, 包含:  
第一铜配合物, 其包含与第一铜前体化合物配位的环胺,  
所述环胺包含5-员环、6-员环或7-员环结构, 并且包含1-30个碳原子和1-3个氮原子, 其中至少一个氮原子在所述环结构中且可用于与铜配位; 和  
第二铜配合物, 其包含与第二铜前体化合物配位的伯胺,  
所述伯胺具有式 $R-NH_2$ , 其中R是 $C_6-C_{12}$ 的未取代的烷基,  
所述铜前体组合物在 $140^{\circ}C$ 以下的温度下、在10分钟以内热降解, 以产生具有 $200\mu\Omega \cdot cm$ 以下的电阻率的金属铜膜。
2. 如权利要求1所述的组合物, 其中所述第一铜配合物包含两种环胺。
3. 如权利要求1所述的组合物, 其中所述环胺包含6-员环。
4. 如权利要求3所述的组合物, 其中所述6-员环是吡啶或哌啶。
5. 如权利要求1所述的组合物, 其中所述环胺被一个或多个 $C_{1-8}$ 烷基取代。
6. 如权利要求1所述的组合物, 其中所述第一铜前体化合物包含铜(II)离子和一个或多个与所述铜(II)离子配位的羧酸根阴离子。
7. 如权利要求6所述的组合物, 其中所述一个或多个羧酸根阴离子是两个甲酸根。
8. 如权利要求1所述的组合物, 其中所述第二铜配合物包含两种伯胺。
9. 如权利要求1所述的组合物, 其中所述伯胺是辛胺或乙基己胺。
10. 如权利要求1所述的组合物, 其中所述第二铜前体化合物包含铜(II)离子和一个或多个与所述铜(II)离子配位的羧酸根阴离子。
11. 如权利要求10所述的组合物, 其中所述一个或多个羧酸根阴离子是两个甲酸根。
12. 如权利要求1所述的组合物, 其中基于所述第一铜配合物和所述第二铜配合物的总重量, 所述第一铜配合物以20-75%w/w的量存在于所述组合物中。
13. 铜油墨, 包含权利要求1至12中任一项所述的铜前体组合物和溶剂。
14. 如权利要求13所述的油墨, 其中基于所述油墨的总重量, 所述铜前体组合物占所述油墨的20-80wt%。
15. 如权利要求13所述的油墨, 还包含粘合剂。
16. 基底, 包含沉积在所述基底的表面上的权利要求13所述的铜油墨的线路。
17. 如权利要求16所述的基底, 其包括柔性塑料。
18. 如权利要求16所述的基底, 其包括聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚烯烃、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酰亚胺或玻璃增强环氧树脂层压材料。
19. 如权利要求16所述的基底, 其包括聚对苯二甲酸乙二酯(PET)。
20. 制备金属铜膜的方法, 包括: 将权利要求13所述的铜油墨沉积在基底的表面上; 和, 在 $140^{\circ}C$ 以下的温度下、在10分钟以内烧结所述油墨以产生金属铜膜。
21. 如权利要求20所述的方法, 其中所述温度为 $135^{\circ}C$ 以下。
22. 如权利要求20所述的方法, 其中所述温度为 $125^{\circ}C$ 以下。
23. 如权利要求20所述的方法, 其中所述温度为 $100-130^{\circ}C$ 。
24. 如权利要求20所述的方法, 其中所述时间为5分钟以下。
25. 如权利要求20所述的方法, 其中在烧结期间的压力为2atm以下。

26. 如权利要求20所述的方法,其中通过喷墨印刷、丝网印刷、卷对卷式印刷、柔版印刷或凹版印刷将所述油墨沉积在所述基底上。

27. 如权利要求20所述的方法,其中所述基底包括柔性塑料。

28. 如权利要求27所述的方法,其中所述柔性塑料包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。

29. 如权利要求20所述的方法,其中所述铜膜的电阻率为 $50\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下。

## 高导电性铜膜的制备

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2015年6月11日提交的美国临时专利申请USSN62/174,426的权益，其全部内容并入本文作为参考。

### 技术领域

[0003] 本申请涉及用于在基底上制备高导电性铜膜的方法和组合物，尤其用于柔性电路。

### 背景技术

[0004] 低成本电子器件的制造依赖于在廉价塑料基底上使用加法印刷 (additive printing) 技术印刷导电性电路的能力。配制经由低成本印刷技术 (例如喷墨印刷、丝网印刷、柔版印刷或凹版印刷) 而发挥作用且同时提供所需的电学性能和机械性能的导电油墨在可印刷电子器件中仍是挑战，因为较小的尺寸和高密度将实现新的应用。尽管片状 (flake-based) 银导电性油墨满足诸多的当今需求并且银纳米颗粒油墨由于它们优异的电学性质而具有前景，但是对于基于铜的有成本效益的油墨仍存在少数选择 (尽管它们关于电迁移是优越的)，这困扰着银电路并且随着实施更高密度的设计而将变得越来越重要。

[0005] 已经表明无水甲酸铜 (II) ( $\text{Cu}(\text{OOCH})_2$ ) 的热分解发生在200°C附近，在使用甲酸亚铜 (I) 作为中间体的逐步阳离子还原反应中产生CuO、 $\text{H}_2$ 和 $\text{CO}_2$ 。铜配位化合物是引人瞩目的油墨材料，因为它们是廉价的、易于制备和加工、与许多不同的印刷方法相容，并且具有优异的电学性能。例如，配位于烷基胺 (例如己胺和辛胺) 的甲酸铜 (II) 通过在相对温和的条件下的热分解而转化成金属铜，提供电阻率值低至 $5.0\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的金属铜线路 (traces)。不幸地，通常使用的烧结条件均导致聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 变形，尤其在拉力下，由此限制了它们的使用。此外，约30分钟的烧结时间减少了它们在卷对卷式方法中的诉求。PET是使用丝网印刷或喷墨印刷制造低成本电子器件所期望的廉价基底。

[0006] 与吡啶衍生物配位的甲酸铜已经用作用于金属铜的前体 (US6,770,122)。与哌啶衍生物配位的甲酸铜已经用作用于金属铜的前体 (US2014/0349017)。然而，这些文献没有证实制备这样的可印刷油墨的实用性，即，所述可印刷油墨还可以在与PET相容的低温下、以较少时间和环境压力下烧结，从而产生低电阻率的铜膜。

### 发明内容

[0007] 提供了铜前体组合物，包含：第一铜配合物，其包含与第一铜前体化合物配位的亚胺或第一环胺；和，第二铜配合物，其包含与第二铜前体化合物配位的伯胺或第二环胺，所述铜前体组合物在与仅包含第二铜配合物的对比组合物相比更低的温度下、在其他方面相同的条件下是可热降解的，以产生具有约 $200\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下的电阻率的金属铜膜。

[0008] 进一步提供了铜前体组合物，包含铜配合物，所述铜配合物包含与铜前体化合物配位的亚胺。

[0009] 进一步提供了铜油墨,包含上述铜前体组合物和溶剂。

[0010] 进一步提供了包含沉积在基底表面上的铜油墨线路的基底。

[0011] 进一步提供了用于制备金属铜膜的方法,包括:将铜油墨沉积在基底的表面上;以及,烧结所述油墨以产生金属铜膜。

[0012] 其他特征将在以下详细描述中描述或将变得明显。应理解,本文描述的每一特征可以与其他描述的特征中的任一种或多种组合使用,并且每一特征不必须依赖于存在另一特征,除非在本领域技术人员显而易见之处。

## 附图说明

[0013] 为了更清楚地理解,现在将参考附图以实例形式详细地描述优选的实施方案,其中:

[0014] 图1A描述了示出在加热至170℃之后,电阻率( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )随着3ButPy相对于EtHex的重量分数而变化的图表。

[0015] 图1B描述了示出由EtHex(黑色菱形)和60%3ButPy混合物(白色方块)制成的铜膜的电阻率( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )随着烧结温度而变化的图表。

[0016] 图2描述了由多种DiMetPip油墨制成且在110℃至150℃烧结的铜膜的电阻率( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )的图表。

[0017] 图3A描述了示出与多种胺配位的甲酸铜(II)的TGA的图表。

[0018] 图3B描述了示出与多种胺配位的甲酸铜(II)的DTGA的图表。

## 具体实施方式

[0019] 在一个实施方案中,铜前体组合物包含:第一铜配合物,其包含与第一铜前体化合物配位的亚胺或第一环胺;和,第二铜配合物,其包含与第二铜前体化合物配位的伯胺或第二环胺。优选地,第一铜配合物包括:两种环胺,其可以相同或不同,优选相同;两种亚胺,其可以相同或不同,优选相同;或,一种环胺和一种亚胺。优选地,第二铜配合物包括:两种伯胺,其可以相同或不同,优选相同;两种环胺,其可以相同或不同,优选相同;或,一种伯胺和一种环胺。第一铜配合物和第二铜配合物是不同的配合物。

[0020] 在另一实施方案中,铜前体组合物包含铜配合物,所述铜配合物包含与铜前体化合物配位的亚胺。

[0021] 环胺包括在环中含有一个或多个氮原子的环结构。该环可以包含,例如,1、2或3个氮原子。至少一个氮原子应可用于与铜配位。优选地,该环包含1或2个氮原子,更优选地包含1个氮原子。该环还包含至少一个氮原子,优选包含1-7个碳原子。该环还可以包含一个或多个杂原子,例如O或S。优选地,该环仅包含氮原子和碳原子。优选地,环胺包括4-员环、5-员环、6-员环、7-员环或8-员环。5-员环、6-员环和7-员环是尤其优选的。6-员环是最优选的。环胺可以包含一个或多个环结构,其中该环结构是稠合或未稠合的。至少一个环结构包含氮原子,而其他环结构可以或不包含氮原子。环结构可以是芳香性或非芳香性的。

[0022] 该环可以是未取代的,或被一个或多个取代基取代。取代基可以包括,例如,氢、卤素、羟基、巯基、羧基、取代的羧基、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、炔基和取代的炔基。取代的取代基可以被一个或多个取代基(其可以与上述列举的那些相同)取代。优选地,

取代基包括烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基。在该环上的取代基在一些实施方案中是优选的,因为在环上的取代基可以有助于第一铜配合物与第二铜配合物更加相容。对此,第一铜配合物的环上的取代基优选地具有与形成第二铜配合物的一部分伯胺或环胺的有机基团相似的溶解度性质。第一铜配合物和第二铜配合物的相容化(compatibilization)可以降低铜配合物中的一种或另一种铜配合物结晶的趋势。

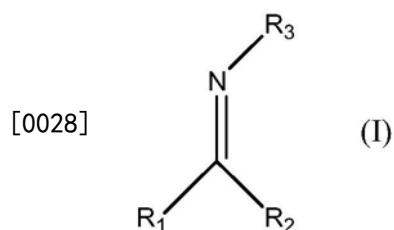
[0023] 环胺优选地包含1-30个碳原子和1-3个氮原子。环胺更优选地包含4-20个碳原子。环胺更优选地包含1个氮原子,其处于环结构中并且可用于与第一铜前体化合物的铜配位。优选地,环胺中的环结构包含4-6个氮原子。在环结构上的任何取代基优选地各自包含1-8个碳原子。优选地,环结构包含1-3个除了氢之外的取代基。优选地,在环胺中存在1个环结构。

[0024] 含氮的环结构的一些实例包括未取代或取代的氮杂环丙烷、二嗪、氮杂环丁烷、二氮杂环丁烯(dihydroazete)、二氮杂环丁烷、吡咯烷、吡咯、咪唑烷、吡唑烷、咪唑、吡唑啉、吡唑、三唑、四唑、哌啶、吡啶、四氢吡喃、吡喃、哌嗪、吡嗪、嘧啶、哒嗪、吗啉、三嗪、氮杂环庚烷、氮杂卓、高哌嗪、二氮杂卓,氮杂环辛烷(azocane),吡辛因,及其结构异构体。吡啶和哌啶是特别优选的。

[0025] 除了氢之外,在环结构上的取代基优选地包括C<sub>1-8</sub>烷基、C<sub>2-8</sub>烯基和C<sub>2-8</sub>炔基。C<sub>1-8</sub>烷基是更优选的。C<sub>1-8</sub>烷基包括,例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基,及其异构体。

[0026] 特别要关注的是烷基取代的吡啶和哌啶。一个或多个烷基可以取代于吡啶或哌啶环上。优选地,存在1-3个烷基取代基,更优选地1或2个烷基取代基。烷基取代基优选地是C<sub>1-8</sub>烷基。

[0027] 亚胺包含至少一个与铜配位的氮原子。式(I)的亚胺是优选的:



[0029] 其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>相同或不同,并且可以为H、烷基(例如C<sub>1-8</sub>烷基)、烯基(例如C<sub>2-8</sub>烯基)、炔基(例如C<sub>2-8</sub>炔基)、环烷基(例如C<sub>3-8</sub>环烷基)、芳基(例如C<sub>6-14</sub>芳基)、烷芳基(例如C<sub>7-20</sub>烷芳基)、芳烷基(例如C<sub>7-20</sub>芳烷基)、OH、O-烷基(例如O-C<sub>1-8</sub>烷基)、O-芳烷基(例如O-C<sub>7-20</sub>芳烷基)、O-烷芳基(例如O-C<sub>7-20</sub>烷芳基)、CO<sub>2</sub>-烷基(例如CO<sub>2</sub>-(C<sub>1-8</sub>烷基))、SO<sub>2</sub>-烷基(例如SO<sub>2</sub>-(C<sub>1-8</sub>烷基))或SO-烷基(例如SO-(C<sub>1-8</sub>烷基)),或者R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>一起形成环(例如C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>环),条件是R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>中的至少一个不为H。

[0030] 在R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>中,烷基包括,例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基,及其异构体。芳基包括,例如,苯基、萘基和蒽基。环烷基包括,例如,环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基和环辛基。芳烷基包括,例如,(C<sub>6-14</sub>芳基)(C<sub>1-4</sub>烷基)<sub>x</sub>,其中x为1-3。烷芳基包括,例如,(C<sub>1-4</sub>烷基)(C<sub>6-14</sub>芳基)。

[0031] 环亚胺是需特别关注的。环亚胺的一些实例是未取代和取代的吡丙因、氮杂环丁二烯和吡咯啉。

[0032] 式R-NH<sub>2</sub>的伯胺是优选的,其中R为有机基团。R优选为C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>有机基团,更优选为C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>有机基团。有机基团优选是未取代的烷基、未取代的烯基或未取代的炔基,更优选地是未取代的烷基。未取代的烷基、烯基或炔基优选是直链或支链。伯胺的一些特别的实例包括己胺、辛胺和乙基己胺。

[0033] 铜前体化合物包含铜离子(优选铜(II)离子)和与铜离子配位的一个或多个配体。所述一个或多个配体可以是通过热作用而可从铜离子移除的任何配体。用于铜前体化合物的合适的配体是本领域已知的。合适的配体的一些实例包括通过除碳之外的原子(例如氧、氮、硫和卤素)与铜结合的有机或无机配体。可以使用包含前述中的至少一种的组合。无机配体包括,例如,硝酸根、碳酸根、卤素离子、高氯酸根、氢氧根和四氟硼酸根。有机配体包括,例如,羧酸根、磺酸根和酰胺。优选地,存在与铜前体化合物配位的两个配体。这两个配体可以相同或不同,优选相同。所述一个或多个配体优选地包括羧酸根阴离子,例如,甲酸根、乙酸根、草酸根、丙酸根、丁酸根、乙基己酸根、新十二酸根(neodecanoate)、五氟丙酸根、柠檬酸根、乙醇酸根、苯甲酸根、三氟乙酸根、苯基乙酸根、乙酰丙酮根(acetylacetonate)和六氟乙酰丙酮根。C<sub>1-12</sub>链烷酸根是特别优选的。甲酸根是最优选的。第一铜前体化合物和第二铜前体化合物可以相同或不同,优选相同。

[0034] 铜配合物可以通过使环胺、亚胺或伯胺(视情况而定)与铜前体化合物反应而制备。铜前体化合物可以包含一个或多个配位的离去基团(例如,水、氨等),其在反应期间可以被环胺、亚胺或伯胺替换。反应可以在溶剂中进行,优选在促进离去基团的替换、同时对于与铜配位而言不会超越环胺、亚胺或伯胺的溶剂中进行。这样的溶剂是本领域熟知的,例如,乙腈、二甲基亚砜(DMSO)、四氢呋喃(THF)等。在一些情况下,反应可以在高温进行以辅助离去基团的替换。环胺、亚胺或伯胺的量取决于此类分子配位于铜的数量。使用两摩尔当量的环胺、亚胺或伯胺与一摩尔当量的铜前体化合物,允许环胺、亚胺或伯胺的两个分子配位于铜。

[0035] 第一铜配合物和第二铜配合物在铜前体组合物中的量可以通过用于根据第一铜配合物和第二铜配合物的性质来确定一者与另一者的最佳比例的简单实验而调整。基于第一铜配合物和第二铜配合物的总量,第一铜配合物相对于第二铜配合物的量(w/w)可以为约1-99%、优选约5-95%、更优选约10-75%、或约20-75%、或约40-75%、或约50-75%、或约60-66%。

[0036] 除了铜前体组合物之外,铜油墨还包含溶剂。基于油墨的重量,铜前体组合物可以占油墨的约1-99wt%。优选地,铜前体组合物占油墨的约5-95wt%、或约10-90wt%、或约20-80wt%。在考虑了包括铜前体组合物、存在的任何粘合剂和任何其他组分在内的所有其他组分之后,溶剂通常构成油墨的余量。基于油墨的重量,余量在一些情况下可以为约1-99wt%。溶剂优选占油墨的约5-95wt%、或约15-95wt%、或约20-75wt%、或约20-40wt%。

[0037] 溶剂可以包括水性介质、有机介质或其混合物。水性介质包括水或水和在其中分散的一种或多种其他成分。有机介质可以包括有机溶剂或有机溶剂混合物。铜前体组合物在溶剂中优选是可分散的,更优选是可溶的。

[0038] 其他溶剂包括,例如,醇类溶剂、二醇类溶剂、酮类溶剂、酯类溶剂、醚类溶剂、脂肪烃或脂环烃类溶剂、芳香烃类溶剂、含氰基的烃溶剂以及其他溶剂。

[0039] 醇类溶剂包括,例如,甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、1-丁醇、异丁醇、2-丁醇、叔丁醇、



戊醇、异戊醇、2-戊醇、新戊醇、叔戊醇、己醇、2-己醇、庚醇、2-庚醇、辛醇、2-乙基己醇、2-辛醇、环戊醇、环己醇、环庚醇、甲基环戊醇、甲基环己醇、甲基环庚醇、苯甲醇、乙二醇单乙酸酯、乙二醇单乙醚、乙二醇单苯醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙基醚、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇单丁基醚、2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇、2-(N,N-二甲氨基)乙醇、3-(N,N-二甲基氨基)丙醇等。

[0040] 二醇类溶剂包括,例如,乙二醇、丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、异戊二醇(3-甲基-1,3-丁二醇)、1,2-己二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,2-辛二醇、辛二醇(2-乙基-1,3-己二醇)、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、1,2-环己二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇等。

[0041] 酮类溶剂包括,例如,丙酮、乙基甲基酮、甲基丁基酮、甲基异丁基酮、乙基丁基酮、二丙基酮、二异丁基酮、甲基戊基酮、环己酮、甲基环己酮等。

[0042] 酯类溶剂包括,例如,甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸叔丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸叔戊酯、乙酸苯酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸异丙酯、丙酸丁酯、丙酸异丁酯、丙酸仲丁酯、丙酸叔丁酯、丙酸戊酯、丙酸异戊酯、丙酸叔戊酯、丙酸苯酯、2-乙基己酸甲酯、2-乙基己酸乙酯、2-乙基己酸丙酯、2-乙基己酸异丙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸甲酯、甲氧基丙酸乙酯、乙氧基丙酸乙酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、二甘醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丙醚乙酸酯、乙二醇单异丙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、乙二醇单仲丁醚乙酸酯、乙二醇单异丁醚乙酸酯、乙二醇单叔丁醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯、丙二醇单异丙醚乙酸酯、丙二醇单丁醚乙酸酯、丙二醇单仲丁醚乙酸酯、丙二醇单异丁醚乙酸酯、丙二醇单叔丁醚乙酸酯、丁二醇单甲醚乙酸酯、丁二醇单乙醚乙酸酯、丁二醇单丙醚乙酸酯、丁二醇单异丙醚乙酸酯、丁二醇单丁醚乙酸酯、丁二醇单仲丁醚乙酸酯、丁二醇单异丁醚乙酸酯、丁二醇单叔丁醚乙酸酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、氧代丁酸甲酯、氧代丁酸乙酯、 $\gamma$ -内酯、 $\alpha$ -内酯等。

[0043] 醚类溶剂包括,例如,四氢呋喃、四氢吡喃、吗啉、乙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、二丁醚、二乙醚、二氧己环等。

[0044] 脂肪烃或脂环烃溶剂包括,例如,戊烷、己烷、环己烷、甲基环己烷、二甲基环己烷、乙基环己烷、庚烷、辛烷、十氢化萘、石脑油溶剂等。

[0045] 芳香烃类溶剂包括,例如,苯、甲苯、乙苯、二甲苯、三甲基苯(例如均三甲苯)、二乙基苯、枯烯、异丁基苯、伞花炔、四氢化萘、氯苯、苄基醚、苯甲醚、苯甲腈、丙基苯、枯烯、异丁基苯、二氢化茚、萘满、杜烯、茚满等。

[0046] 含氰基的烃溶剂包括,例如,1-氰基丙烷、1-氰基丁烷、1-氰基己烷、氰基环己烷、氰基苯、1,3-二氰基丙烷、1,4-二氰基丁烷、1,6-二氰基己烷、1,4-二氰基环己烷、1,4-二氰基苯等。

[0047] 在一些实施方案中,溶剂可以与用于形成铜配合物的胺或亚胺相同。

[0048] 铜油墨还可以包含粘合剂。粘合剂是将油墨粘合在一起形成膜并且将油墨粘合于油墨所沉积的表面的任何材料。粘合剂优选地包括聚合物材料,尤其包括有机聚合物。粘合剂的量可以根据铜前体组合物中铜的总质量来表示。优选地,基于铜前体组合物中铜的重

量,粘合剂可以以约2.5-55wt%的范围存在于油墨中。铜前体组合物中的铜重量是铜的总重量,而不含包括前体组合物在内的其他元素。更优选地,基于铜前体组合物中铜的重量,粘合剂为约5-35wt%。粘合剂优选地包括有机聚合物粘合剂,例如,乙基纤维素、聚吡咯烷酮、环氧树脂、酚醛树脂、苯酚甲醛树脂(例如,Novolac<sup>TM</sup>、Resole<sup>TM</sup>)、丙烯酸树脂、氨基甲酸酯、硅酮、苯乙烯烯丙醇、聚亚烷基碳酸酯、聚乙烯醇缩醛、聚酯、聚氨酯、聚烯烃、氟塑料、氟橡胶、热塑性弹性体或其任何混合物。

[0049] 基底可以是油墨可沉积于其上的任何表面,优选是任何可印刷的表面。表面可以包括,例如,聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚烯烃(例如,二氧化硅填充的聚烯烃(Teslin<sup>TM</sup>))、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚苯乙烯、聚碳酸酯(PC)、聚酰亚胺(例如Kapton<sup>TM</sup>)、硅酮膜、环氧树脂(例如,玻璃增强环氧树脂层压材料)、织物(例如,纤维素织物)、纸、玻璃、金属、介电涂层,等等。塑料基底是优选的。柔性基底是优选的。聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚碳酸酯和FR-4(玻璃增强环氧树脂层压材料)是优选的,尤其是聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯和FR4。聚对苯二甲酸乙二酯(PET)特别需要关注。

[0050] 油墨可以通过任何合适的方法沉积在基底上,所述方法例如丝网印刷、喷墨印刷、柔版印刷(例如,压印)、凹版印刷、胶版印刷、喷绘、气溶胶印刷、排版、旋涂、浸涂、喷涂、辊涂、刮刀涂布、棒涂、狭缝涂布、刷涂或任何其他方法。印刷方法是优选的。在沉积之后,可以将油墨干燥或固化,例如,通过使油墨在周围条件中干燥,或将油墨加热适当长的时段以蒸发溶剂。本发明的油墨特别适于喷墨印刷、丝网印刷、卷对卷式印刷、柔版印刷或凹版印刷。油墨完全适于卷对卷式印刷,因为它们需要更低的温度和更少的烧结时间。

[0051] 可以将油墨沉积(例如印刷)在基底上以形成在基底上的油墨线路。干燥和分解该线路以形成导电性铜膜,可以通过任何合适的技术完成,其中该技术和条件由沉积有油墨线路的基底的类型来指导。加热基底使该线路干燥和烧结以形成导电性铜膜。烧结使铜前体组合物分解以形成导电性铜纳米颗粒。加热优选在约150℃以下、或约140℃以下、或约135℃以下、或约130℃以下或约125℃以下的温度进行。加热优选在约90℃以上或约100℃以上的温度进行。油墨线路优选烧结约30分钟以下、或约10分钟以下、或约5分钟以下的时间。在温度与时间之前存在平衡,其中在较低温度下烧结通常需要更长时间。还可以在烧结期间调节压力以改变形成导电性铜膜所需的温度和/或时间。压力优选为约3atm以下,或约2atm以下。在一个实施方案中,不使用额外的压力。加热设备的类型还作为烧结所需的温度和时间因素。可以在氧化气氛(例如空气)或惰性气氛(例如氮气和/或氩气)下对基底进行烧结。对于铜油墨,惰性或还原气氛可以是期望的,或氧含量优选为约1000ppm以下、优选约500ppm以下的贫氧气氛。

[0052] 本发明的油墨所需的烧结条件(时间、温度和压力)可以服从于卷对卷式印刷,特征为由于相对长的烧结时间而先前不可能使用伯胺配位的甲酸铜配合物。此外,烧结条件可以服从于在PET基底上的印刷,另一特征为先前不能使用伯胺配位的甲酸铜配合物。本发明的铜前体组合物降低了油墨需被烧结以在短时段内产生良好导电性(低电阻率)的铜膜的温度。

[0053] 由铜前体组合物形成的导电铜膜优选具有约150 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、或约100 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下或甚至低至50 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下的电阻率。导电性铜膜可以具有至少与当前已知的油墨一样

好的电阻率值,同时在更低的烧结温度下以更少的时间产生。

[0054] 基底可以并入电子装置,例如,电子电路、导电汇流排(例如,用于光伏电池)、传感器、天线(例如RFID天线)、触摸传感器、薄膜晶体管 and 智能包装(例如智能药物包装)。基底可以用作任何导电元件,例如联络线路。铜前体组合物和由其产生的油墨能够使此类电子装置微型化。实施例:

[0055] 实施例1:胺甲酸铜(II)配合物的合成

[0056] 通过将2摩尔当量的不同的胺与1摩尔当量的甲酸铜(II)配位来制备甲酸铜(II)配合物。

[0057] 通过将1.0g的甲酸铜(II)二水合物悬浮在25mL的乙腈中并添加1.74mL的2-乙基-1-己胺(一种伯胺),从而制备双(2-乙基-1-己胺)甲酸铜(II)(EtHex)。将溶液立即过滤以去除未反应的甲酸铜(II),随后旋转蒸发以去除乙腈。

[0058] 通过将1.0g的甲酸铜(II)二水合物悬浮在25mL的乙腈中并添加1.57mL的3-丁基吡啶(一种吡啶),从而以与伯胺甲酸铜(II)配合物相似的方式制备双(3-丁基吡啶)甲酸铜(II)(3ButPy)。将溶液立即过滤以去除未反应的甲酸铜,随后旋转蒸发以去除乙腈。

[0059] 通过将2g的甲酸铜(II)二水合物悬浮在50mL的乙腈中并添加2.809mL的3,5-二甲基哌啶(一种哌啶),从而制备双(3,5-二甲基哌啶)甲酸铜(II)(DiMePip)。将溶液立即过滤以去除未反应的甲酸铜(II),随后旋转蒸发以去除乙腈。

[0060] 以与上述相似的方式制备双(辛胺)甲酸铜(II)(Octyl)和双(4-叔丁基吡啶)甲酸铜(II)(tButPy)配合物。

[0061] 实施例2:铜前体组合物和铜油墨的制备

[0062] 通过将1.00g的配合物与20%-40%(g/g)的苯甲醚混合,从而制备个别胺甲酸铜(II)配合物的油墨。混合物通过行星式混合8分钟而均质化。

[0063] 通过将伯胺甲酸铜(II)配合物与吡啶甲酸铜(II)配合物或哌啶甲酸铜(II)配合物混合,从而制备包含伯胺甲酸铜(II)配合物与吡啶甲酸铜(II)配合物或哌啶甲酸铜(II)配合物的铜前体组合物。混合物从伯胺甲酸铜(II)配合物的25%至80%(g/g)变化。通过将1.00g的铜前体组合物(包含伯胺甲酸铜(II)配合物与吡啶或哌啶甲酸铜(II)配合物的期望混合物)与20%-40%(g/g)的苯甲醚混合,从而制备铜前体组合物的油墨。铜前体组合物和苯甲醚的混合物通过行星式混合8分钟而均质化。

[0064] 实施例3:在基底上铜膜的形成

[0065] 将上文制备的油墨印刷在方形的尺寸为1cm x 1cm的Kapton™基底(聚酰亚胺)上。对于包含吡啶甲酸铜(II)配合物的油墨,使用Kar-X-Reflow 306LF对流烘箱、在氧浓度低于200ppm的氮气氛中通过对流来加热该油墨,其中将该方形在135℃至185℃的温度加热5分钟。对于包含哌啶甲酸铜(II)配合物的油墨,使用加热板、在氧浓度低于1.0ppm的氮气手套箱中通过对流来加热该油墨,其中将该方形在110℃至150℃的温度加热5分钟。为了比较,通过两种方法来加热仅包含伯胺甲酸铜(II)配合物的油墨。在基底上加热该油墨导致在基底上铜膜的形成。

[0066] 包含烷基胺配合物、或者烷基胺配合物与吡啶或哌啶配合物的混合物的油墨分解成膜,而没有显著的裂纹。然而,仅包含tButPy和3ButPy的油墨分解成具有显著裂纹的膜。由此,由仅包含tButPy和3ButPy的油墨产生的膜的电阻测量值是不可靠的。降低加热速率

和降低烧结温度不会改善由仅包含tButPy和3ButPy的油墨产生的膜的膜品质。包含EtHex和3ButPy的混合物的油墨使EtHex的良好成膜性质和3ButPy的低降解温度相结合。

[0067] 实施例4:铜线路的电阻率

[0068] 使用四点探针技术在1cm x 1cm方形上测定铜膜的电阻率值。Keithley 220可编程电源、HP 3478A万用表和SP4尖针(tip) (来自Lucas Lab) 用于四点探针测量。

[0069] 在约170℃测定3ButPy的最佳重量分数(例如3ButPy/[3ButPy+EtHex]) 以确保所有混合变体被完全烧结。图1A表明膜的电阻率随着3ButPy分数的增加而逐渐降低。使用60% 3ButPy实现 $6.5\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的最小电阻率。在图1B中,将醇EtHex配合物的电阻率值(菱形)与60% 3ButPy混合物(方块)相比较,从而评价它们随着温度而变化的性能。在两种情况下,随着烧结温度增加至170℃,电阻率趋于变低,但是在185℃增加,同时电阻率值的误差增加并且存在变黑的表面。因此,高于170℃的烧结温度,氧化在降低膜的电学特性中发挥越来越重要的作用。在170℃, 3ButPy/EtHex油墨在电阻率方面超过纯EtHex油墨,并且在135℃,产生的膜具有 $13.9\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率,而EtHex衍生的线路是非导电的。在检查PET基底于这些烧结条件下的行为时,发现PET基底直到135℃的温度,未表现出变形迹象。表1例示出基于通过在不同温度烧结5分钟而获得的电阻率值, EtHex和3ButPy/EtHex油墨的基底相容性。表2例示出在不同烧结温度下由EtHex和3ButPy/EtHex油墨形成的铜膜的薄层电阻。

[0070] 表1

| [0071] | 油墨                           | 烧结温度(℃) | 电阻率( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ) | 基底相容性        |
|--------|------------------------------|---------|------------------------------------|--------------|
|        | EtHex                        | 135     | 非导电的                               | 无            |
|        |                              | 170     | 12.3                               | PEN, Kapton™ |
|        | 3ButPy/EtHex<br>(60% 3ButPy) | 135     | 13.9                               | PET          |
|        |                              | 170     | 6.5                                | PEN, Kapton™ |

[0072] 表2

| [0073] | 油墨           | 烧结温度(℃) | 薄层电阻( $\Omega / \square$ ) | 标准误差  | 膜厚度(nm) |
|--------|--------------|---------|----------------------------|-------|---------|
|        | EtHex        | 135     |                            |       |         |
|        |              | 155     | 0.438                      | 0.05  | 2800    |
|        |              | 170     | 0.226                      | 0.023 | 4600    |
|        |              | 185     | 0.75                       | 0.24  | 2900    |
|        | 3ButPy/EtHex | 135     | 0.346                      | 0.031 | 4000    |
|        |              | 155     | 0.261                      | 0.013 | 4300    |
|        |              | 170     | 0.760                      | 0.057 | 5150    |
|        |              | 185     | 0.209                      | 0.048 | 6100    |

[0074] 表3例示出当在170℃烧结时,由不同组成的3ButPy/EtHex油墨制成的铜膜的薄层

电阻 ( $\Omega/\square$ )。

[0075] 表3

| [0076] | 3ButPy:EtHex | 薄层电阻 ( $\Omega/\square$ ) | 标准误差   | 膜厚度 (nm) |
|--------|--------------|---------------------------|--------|----------|
|        | 0            | 0.0338                    | 0.0024 | 4110     |
|        | 0.2          | 0.0263                    | 0.0035 | 4380     |
|        | 0.25         | 0.0274                    | 0.0028 | 4540     |
|        | 0.33         | 0.00891                   | 0.0011 | 11100    |
|        | 0.5          | 0.0095                    | 0.0006 | 8580     |
|        | 0.6          | 0.0076                    | 0.0006 | 8700     |
|        | 0.67         | 0.0275                    | 0.0072 | 5150     |

[0077] 图2显示由不同的包含DiMePip的油墨制成的铜膜随着温度而变化的电阻率。由纯EtHex制成的膜表现出所有油墨混合物的最低电阻率,但当在110℃烧结时不导电。尽管由纯DiMetPip制成的膜表现出较高的电阻率,但是当在110℃烧结时DiMetPip和包含多于50%DiMetPip的混合物导电。因此DiMetPip和EtHex的混合物当在比单独EtHex更低的温度烧结时形成导电性铜膜,并且与由单独DiMetPip形成的膜相比,形成具有更好的导电性的铜膜。具有单独EtHex的油墨必须在较高的温度烧结,从而形成导电性铜膜,并且单独DiMetPip产生较低导电性(较高电阻率)的铜膜。

[0078] 实施例5:胺甲酸铜(II)配合物的热重量分析

[0079] 胺甲酸铜(II)配合物在Netzsch TG 209 F1 Iris R上经历热重量分析(TGA)。该系统以BOC HP氩气(等级5.3)运行,并且残留的氧被Supelco Big-Supelpure氧/水捕获器捕获。图3A和图3B示出配合物随着它们在氩气下被加热至400℃的质量损失(TGA)和质量损失导数(DTGA)。图表表明配合物的分解温度以下列顺序降低:伯烷基胺>仲烷基胺>仲环烷基胺>叔环芳香胺。

[0080] tButPy和3ButPy配合物分别在90–130℃和75–120℃分解,而Octyl和EtHex配合物的质量损失贯穿100–155℃。质量损失中的两个峰指向铜配合物到金属铜的两步还原。吡啶配合物在比烷基胺配合物更窄的温度范围内分解,表明具有更窄的尺寸分布的较小铜颗粒的形成,这由铜膜的扫描电子显微镜(SEM)图像证实。tButPy产生与由EtHex (100±30nm)和Octyl (240±60nm)制成的颗粒相比,具有较小直径和更窄的尺寸分布的铜颗粒(26±6nm)。

[0081] 与甲酸铜(II)配位的吡啶和哌啶衍生物与烷基胺对应物相比,具有更低的分解温度。与甲酸铜(II)配位的3-丁基-吡啶配体在80℃开始分解,比烷基胺-Cu(OOCH)<sub>2</sub>衍生物低30℃。尽管双(3-丁基-吡啶)甲酸铜(II)自身具有较差的成膜性质,但是该配合物可以与双(2-乙基-1-己胺)甲酸铜(II)相结合,从而产生具有良好的成膜性质、短烧结时间和低分解温度的油墨。将吡啶--Cu(OOCH)<sub>2</sub>或哌啶-Cu(OOCH)<sub>2</sub>与烷基胺--Cu(OOCH)<sub>2</sub>相结合的油墨产生具有高导电值(低电阻率值)、同时在较低温度工艺中产生的铜膜。

[0082] 参考文献:各自的全部内容通过引用并入。

[0083] CN 1071182.Hu G. (1993) Heat Sensitive Variable Colour Mimeograph. April 21, 1993.

[0084] GB 1443099.Toyo Ink Mfg.Co. (1976) Phthalocyanine Pigment Composition. July 21, 1976.

- [0085] EP 0335237.BASF AG.(1989)Inks for Ink-jet Printing.October 4,1989.
- [0086] US 5,980,622.Byers GW.(1999)Magenta Dyes for Ink-jet Inks.November 9, 1999.
- [0087] US 6,521,032.Lehmann et al.(2003)Magenta Inks Comprising Copper Complex Azo Dyes Based on 1-Naohthol-di-or tri-Sulfonic Acids.February 18, 2003.
- [0088] US 6,770,122.Du Pont.(2004)Copper Deposition Using Copper Formate Complexes.September 29,2004.
- [0089] US 7,473,307.Song et al.(2009)Electroless Copper Plating Solution, Method of Producing the Same and Electro Less Copper Plating Method.January 6,2009.
- [0090] US 8,262,894.Xu et al.High Speed Copper Plating Bath.September 11, 2012.
- [0091] US 2008/178761.Tomotake et al.(2008)Method of Forming Metal Pattern, and Metal Salt Mixture.July 31,2008.
- [0092] US 2014/349017.Abe T.(2014)Copper Film-forming Composition,and Method for Producing Cooper Film by Using the Composition.November 27,2014.
- [0093] WO 2004/035691.Nippon Kayaku KK.(2004)Phthalocyanine Compound for Ink-jet Printing,Water-soluble Green Ink Composition Containing Such Compound and Coloring Substance Using Such Composition.September 1,2004.
- [0094] WO 2006/093398.Inktec Co.,Ltd.(2006)Conductive Inks and Manufacturing Method Thereof.September 8,2006.
- [0095] JPH 10279868.Canon KK.(1998)Ink Containing Organometallic Compound, Electrode,Electron-emitting Element and Production of Image Former.October 20,1998.
- [0096] JP 2000-136333.Dainichiseika Color Chem.(2000)Colored Composition for Color Filter,Production of Color Filter,and Color Filter Produced Thereby.May 16,2000.
- [0097] JP 2004-162110.Mitsubishi Paper Mills Ltd.(2004)Copper/Amine Composition.June 10,2004.
- [0098] JP 2009-256218.Toray Industries.(2009)Copper Precursor Composition, and Method of Preparing Copper Film Using the Same.November 5,2009.
- [0099] Araki T,Sugahara T,Jiu J,Nagao S,Nogi M,Koga H,Uchida H,Shinozaki K, Suganuma K.(2013)Cu Salt Ink Formulation for Printed Electronics using Photonic Sintering.Langmuir.29(35),11192-11197.
- [0100] Choi Y-H, Lee J, Kim SJ, Yeon D-H, Byun Y.(2012)Highly conductive polymer-decorated Cu electrode films printed on glass substrates with novel precursor-based inks and pastes.J.Mater.Chem.22,3624-3631.
- [0101] Farraj Y,Grouchko M,Magdassi S.(2015)Self-reduction of a copper

complex MOD ink for inkjet printing conductive patterns on plastics.Chem.Comm.51,1587-1590.

[0102] Hwang J,Kim S,Ayag KR,Kim H. (2014) Copper Electrode Material using Copper Formate-Bicarbonate Complex for Printed Electronics.Bull.Korean Chem.Soc.35 (1) ,147-150.

[0103] Kim I,Kim Y,Woo K,Ryu E-H,Yon K-Y,Cao G,Moon J. (2013) Synthesis of oxidation-resistant core-shell copper nanoparticles.RSC Adv.3,15169-15177.

[0104] Lyons AM,Nakahara S,Marcus MA,Pearce EM,Waszczak JV. (1991) Preparation of copper poly(2-vinylpyridine)nanocomposites.J.Phys Chem.95 (3) ,1098-1105.

[0105] Shin D-H,Woo S,Yem H,Cha M,Cho S,Kang M,Jeong S,Kim Y,Kang K,Piao Y. (2014) A Self-Reducible and Alcohol-Soluble Copper-Based Metal-Organic Decomposition Ink for Printed Electronics.ACS Appl.Mater.Interfaces.6 (5) , 3312-3319.

[0106] Yabuki A,Arriffin N,Yanase M. (2011) Low-temperature synthesis of copper conductive film by thermal decomposition of copper-amine complexes.Thin Solid Films.519,6530-6533.

[0107] Yabuki A,Tanaka S. (2012) Electrically conductive copper film prepared at low temperature by thermal decomposition of copper amine complexes with various amines.Mater.Res.Bull.47 (12) ,4107-4111.

[0108] Yabuki A,Tachibana Y,Fathona IW. (2014) Synthesis of copper conductive film by low-temperature thermal decomposition of copper-aminediol complexes under an air atmosphere.Mater.Chem.&Phys.148 (1-2) ,299-304.

[0109] 在查阅说明书之后,新的特征对于本领域技术人员将变得明显。然而,应理解,权利要求的范围不应受到实施方案的限制,而应给予与权利要求和说明书的措辞整体相符的最宽泛的解释。

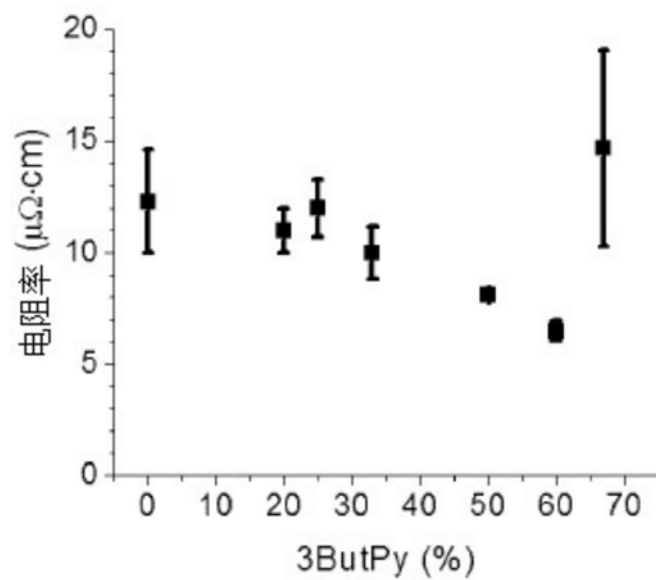


图1A

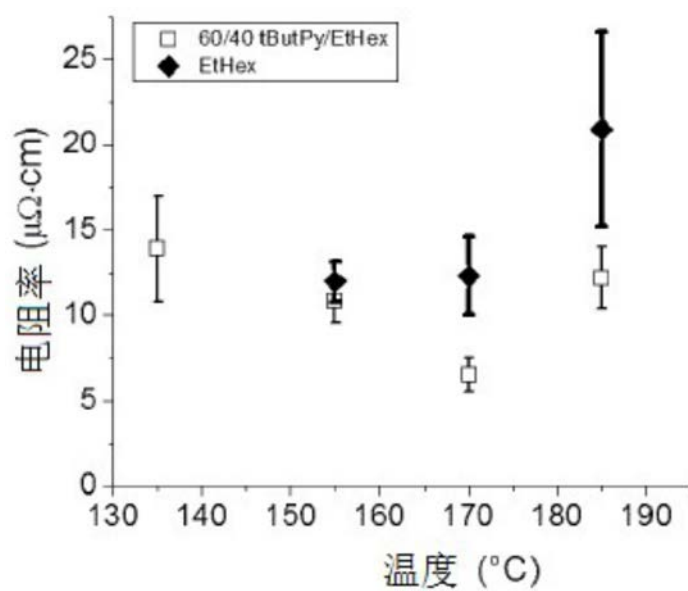


图1B



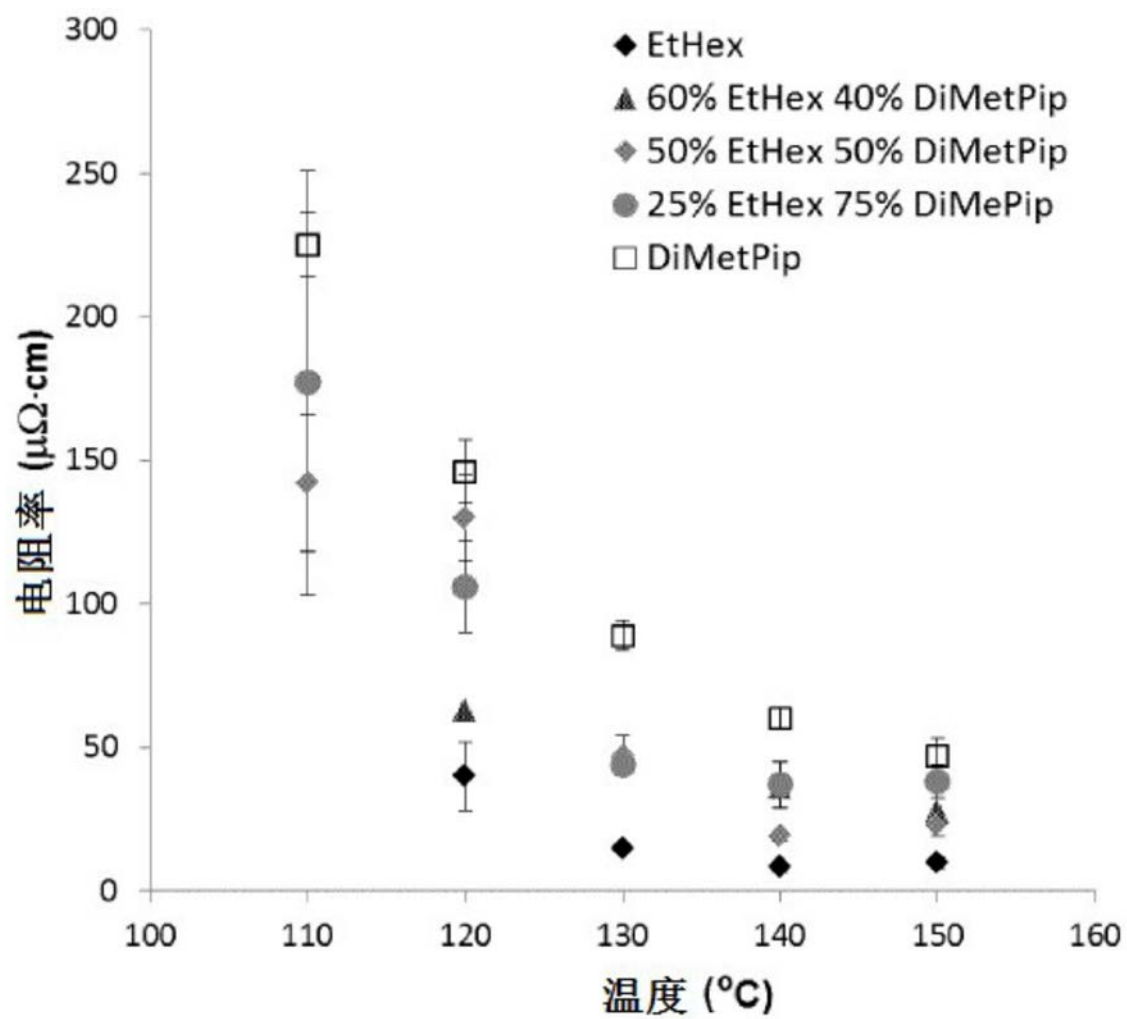


图2

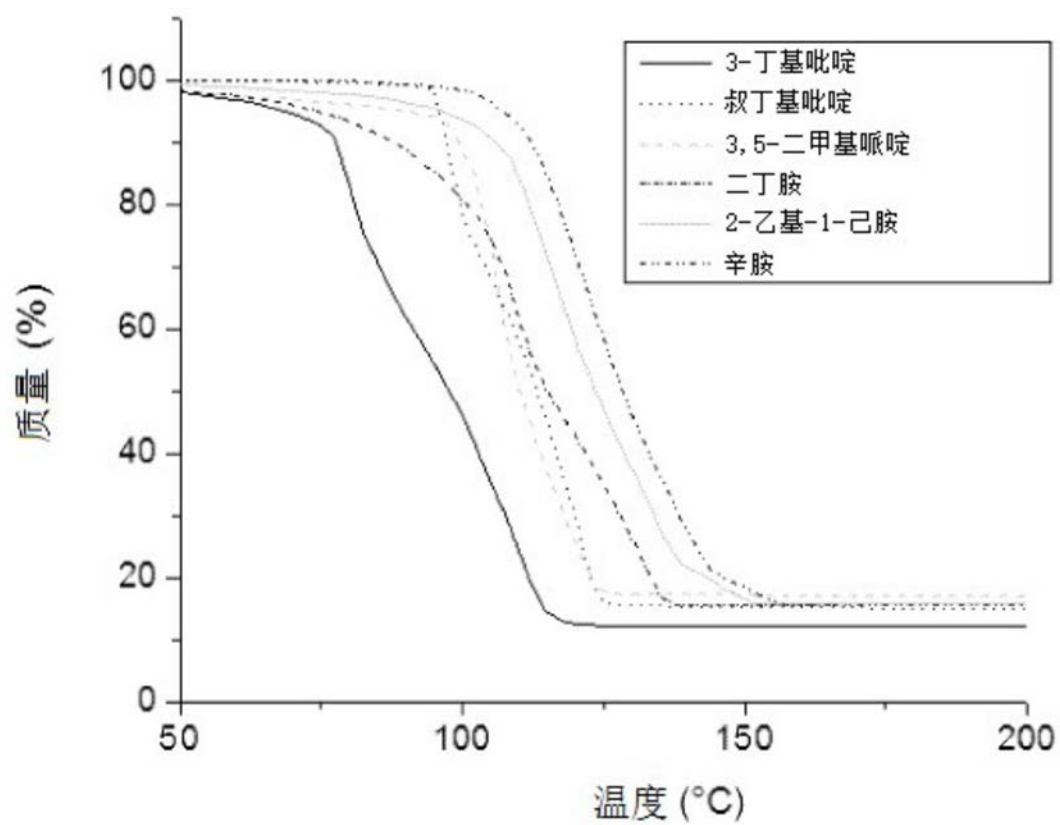


图3A

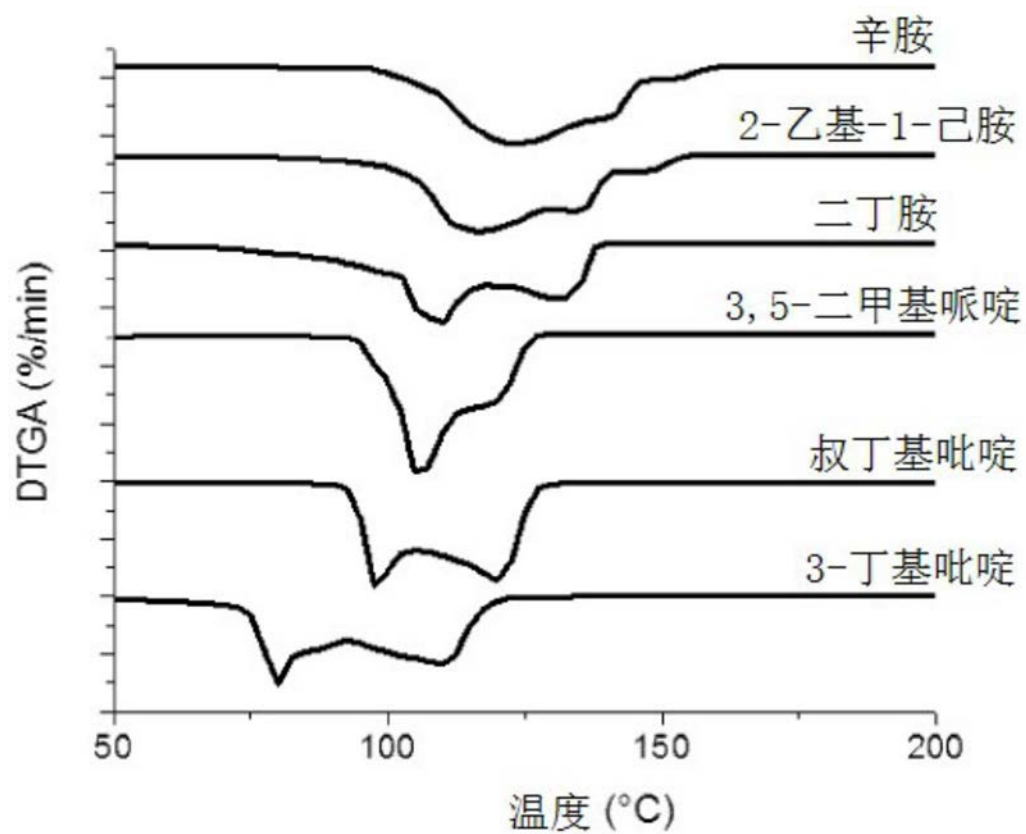


图3B