



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118496706 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 16

(21) 申请号 202410643703.X

(22) 申请日 2024. 05. 23

(71) 申请人 华中科技大学

地址 430000 湖北省武汉市洪山区珞喻路
1037号

(72) 发明人 熊伟 薛松岩 高辉 邓春三
邓磊敏

(74) 专利代理机构 武汉红观专利代理事务所
(普通合伙) 42247

专利代理师 李杰梅

(51) Int. Cl.

C09D 11/00 (2014. 01)

C09D 11/106 (2014. 01)

C09D 11/03 (2014. 01)

C09D 11/033 (2014. 01)

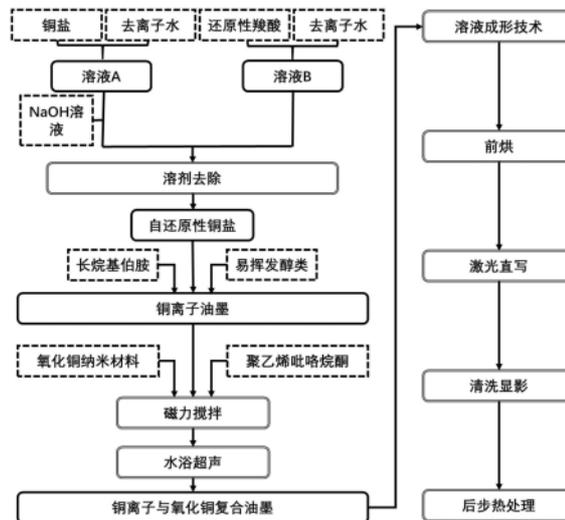
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨及工艺方法

(57) 摘要

本发明涉及选择性金属化技术领域,尤其涉及一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨及工艺方法,包括以下步骤:S1、将自还原性铜盐、伯胺和易挥发有机溶剂混合制备得到铜离子油墨;S2、将所述铜离子油墨、氧化铜颗粒以及聚乙烯吡咯烷酮混合制备得到复合油墨。本发明提出的铜离子与氧化铜复合油墨体系,通过铜离子还原、成核、生长以及激光诱导熔融效应,填充氧化铜纳米颗粒之间的空隙;通过氧化铜纳米颗粒的引入极大提高了铜元素含量,最终实现高线高,低孔隙率,高电导率的金属铜产物制备;本发明的复合油墨体系由于氧化铜禁带宽度与主流近红外激光光源波长相匹配,可进一步提升激光与物质能量耦合效率,提升加工效率,避免损伤衬底。



1. 一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

S1、将自还原性铜盐、伯胺和易挥发有机溶剂混合制备得到铜离子油墨,所述伯胺包括烷基链长 ≥ 5 的长烷基有机伯胺中的一种或多种,所述易挥发有机溶剂为沸点 $\leq 85^{\circ}\text{C}$ 的溶剂;

S2、将所述铜离子油墨、氧化铜颗粒以及聚乙烯吡咯烷酮混合制备得到复合油墨。

2. 如权利要求1所述的一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨的制备方法,其特征在于:所述自还原性铜盐包括甲酸铜或乙醛酸铜,所述长烷基伯胺包括辛胺、壬胺、庚胺、己胺和二戊胺中的一种或多种;所述有机溶剂包括甲醇、乙醇和异丙醇中的一种。

3. 如权利要求1所述的一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨的制备方法,其特征在于:所述自还原性铜盐和长烷基伯胺的摩尔比为1:1.5-2.5,所述铜离子油墨中铜离子浓度为1-5mol/L。

4. 如权利要求1所述的一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨的制备方法,其特征在于:所述自还原性铜盐的制备方法包括:将铜金属盐溶液和还原性羧酸溶液混合,24-28 $^{\circ}\text{C}$ 下反应6-12h,去除溶剂得到自还原性铜盐,所述还原性羧酸溶液的pH值为6-8。

5. 如权利要求4所述的一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨的制备方法,其特征在于:所述铜金属盐溶液的浓度为0.5-1mol/L,所述铜金属盐溶液包括硫酸铜溶液、硝酸铜溶液和氯化铜溶液中的一种或多种;所述还原性羧酸溶液的浓度为1-2mol/L,所述还原性羧酸溶液包括甲酸溶液和/或乙醛酸溶液。

6. 如权利要求1所述的一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨的制备方法,其特征在于:所述氧化铜颗粒为球状和/或片状,所述氧化铜颗粒的粒径为20nm~2 μm 。

7. 如权利要求1所述的一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨的制备方法,其特征在于:步骤S2中,所述复合油墨中,按质量百分数计,所述铜离子油墨占20%-70%、氧化铜颗粒占20%-60%以及聚乙烯吡咯烷酮占10%-20%。

8. 一种复合油墨,其特征在于:采用如权利要求1-7任一项所述的一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨的制备方法制备得到。

9. 如权利要求8所述的一种复合油墨的应用,其特征在于:将所述复合油墨用于制备选择性铜金属化产物,制备方法包括以下步骤:

A1、采用溶液成形技术将复合油墨在目标基底上均匀成膜,并进行前烘去除有机溶剂,所述前烘的参数为60~80 $^{\circ}\text{C}$,5~15min;

A2、采用激光诱导方法,在油墨薄膜上进行图案化直写,以诱导油墨分解、还原、烧结,随后进行清洗显影、后步热处理,即可得到图案化的选择性铜金属化产物。

10. 如权利要求9所述的一种复合油墨的应用,其特征在于:步骤A2中,所述激光诱导方法的参数具体包括:激光中心波长为1000nm~1100nm近红外波段,激光脉宽 $\geq 100\text{fs}$,重复频率 $\geq 500\text{KHz}$,激光功率 $\geq 50\text{mW}$,扫描速度 $\geq 1\text{mm/s}$ 。

一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨及工艺方法

技术领域

[0001] 本发明涉及选择性金属化技术领域,尤其涉及一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨及工艺方法。

背景技术

[0002] 导电油墨在印刷电子、柔性电子、能源以及医疗等领域具有重要的地位和作用。在现有的导电油墨中,金属铜基导电油墨由于具有优异的导电能力和极低的成本而广受关注。然而铜固有的易氧化特征对传统的热烧结方法提出了诸多限制。为此基于激光的非稳态诱导烧结方法由于具有无掩模,高灵活性,高精度和非接触的优势而受到学术界和产业界的广泛关注,适用于激光诱导金属化的铜基油墨也成为了研究热点。

[0003] 在现有的研究中,适用于激光诱导金属化的铜基油墨主要包括铜离子油墨、铜氧化物纳米颗粒油墨、铜纳米颗粒油墨。虽然已经取得了显著的研究成果,然而这些技术方案依旧存在一些问题:(1)现有的铜离子油墨光学吸收峰位于紫外波段和600nm~700nm红光波段,这对于激光光源和后端光学元件提出了特殊要求。紫外波段激光需要非线性倍频产生,转换效率低下,且由于紫外波段光子能量高,极易造成产物和基底的刻蚀现象。而600nm~700nm的红光波段缺少成熟的高性能激光光源和后端光束整形、聚焦与扫描模块。

(2)对于铜离子油墨,由于铜盐中铜的固有含量低以及有机铜盐在溶剂中的溶解度的制约,使得铜有机分解油墨的含铜量偏低,再加上油墨在分解过程中产生的质量损失,产物较薄,仅有数百纳米,使其难以实现数微米高度的金属铜产物制备,严重限制了产物的宏观电阻。

(3)现有的铜纳米颗粒油墨由于纳米铜的活性比较高,造成铜纳米油墨在储存、使用的过程中极容易发生氧化,使其成本较高,使得激光诱导金属铜相对导电银浆失去其成本优势,且形成的铜表面氧化层严重影响了铜膜或铜导电路径的导电性能。(4)现有的铜氧化物油墨多依靠较难挥发的乙二醇作为还原剂,在激光作用下,局部高温会导致乙二醇出现爆沸,从而使产物中产生大量空洞,导致产物的孔隙率在10%-30%,造成产物中存在大量孔隙,产物电阻率通常比块状铜高出2个数量级,不具备应用前景。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明提出了一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨及工艺方法,以解决现有的导电油墨采用激光直写制备金属铜产物过程中存在基底和产物易发生刻蚀现象以及难以实现数微米高度的金属铜产物制备的问题,此外,现有油墨组合物中的高沸点溶剂在激光作用下容易发生微爆现象,导致金属铜产物存在大量空隙,影响其电阻率。

[0005] 本发明的技术方案是这样实现的:

[0006] 第一方面,本发明提供了一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨的制备方法,包括以下步骤:

[0007] S1、将自还原性铜盐、长烷基伯胺和易挥发有机溶剂混合制备得到铜离子油墨;

[0008] S2、将所述铜离子油墨、氧化铜颗粒以及聚乙烯吡咯烷酮混合制备得到复合油墨。

[0009] 本发明中,步骤S1中,自还原性铜盐在激光作用下分解还原为金属铜,长烷基伯胺作为络合剂,可调控铜离子还原成核过程,促使铜颗粒粒径更小、分布更为均匀。步骤S2中,通过引入氧化铜纳米颗粒与铜离子油墨进行复合,在近红外激光诱导下铜离子被还原成核产生颗粒,随后熔融填充至氧化铜颗粒间的孔隙中,降低产物的孔隙率,提高导电性;同时,复合油墨体系中氧化铜禁带宽度($\sim 1.2\text{eV}$)与近红外激光光源波长($1000\text{nm} \sim 1100\text{nm}$)相匹配,因此在该波长范围下有强烈的吸收,有益于进一步提升激光与物质能量耦合效率,提升加工效率,避免损伤衬底。聚乙烯吡咯烷酮作为氧化铜纳米颗粒的分散剂,其分子中亲水基团吸附在氧化铜颗粒表面,疏水基团伸向溶剂,空间位阻作用阻止颗粒团聚,起到分散和稳定作用。同时激光作用下,聚乙烯吡咯烷酮可作为氧化铜颗粒的还原剂。易挥发有机溶剂作为复合油墨的溶剂,可在激光加工前通过加热完全去除,避免激光加工时溶剂的微爆,降低产物孔隙率。

[0010] 在以上技术方案的基础上,优选的,所述自还原性铜盐和长烷基伯胺的摩尔比为 $1:1.5-2.5$,所述铜离子油墨中铜离子浓度为 $1-5\text{mol/L}$ 。

[0011] 通过调节自还原性铜盐和长烷基伯胺的摩尔比($1:1.5-2.5$),可以优化铜离子的络合程度,既保证足够的铜源,又能控制还原成核过程,得到性能优异的金属铜产物。铜离子浓度选择在 $1-5\text{mol/L}$ 范围内,浓度足够高,有利于提高金属铜的沉积速率和产物的厚度;但浓度也不宜过高,否则会影响油墨的稳定性和流动性。

[0012] 在以上技术方案的基础上,优选的,所述自还原性铜盐包括甲酸铜或乙醛酸铜,所述长烷基伯胺包括烷基链长 ≥ 5 的有机伯胺类中的一种或多种;所述易挥发有机溶剂包括沸点小于等于 85°C 的易挥发性醇类溶剂。

[0013] 本发明中,以烷基链长 ≥ 5 的长烷基伯胺作为络合剂,长烷基伯胺与铜离子形成配位键,生成较为稳定的铜-胺配合物,配位作用强度适中,既能有效络合铜离子,又不会过于稳定导致难以还原。长烷基伯胺中的长烷基链具有空间位阻效应,可以控制铜离子的还原成核速度。当铜离子被还原时,长链烷基在铜核周围形成保护层,阻碍了铜核的进一步生长,从而得到尺寸更小、分布更均匀的铜纳米颗粒。

[0014] 在以上技术方案的基础上,优选的,所述自还原性铜盐的制备方法包括:将铜金属盐溶液和还原性羧酸溶液混合, $24-28^\circ\text{C}$ 下反应 $6-12\text{h}$,去除溶剂得到自还原性铜盐,所述还原性羧酸溶液的pH值为 $6-8$ 。

[0015] 具体地,将铜金属盐溶于去离子水中形成铜金属盐溶液,还原性羧酸溶于去离子水中形成还原性羧酸溶液,采用 $15\text{wt}\%-25\text{wt}\%$ 的氢氧化钠溶液调节还原性羧酸溶液的pH值至 $6-8$ 。还原性羧酸溶液的pH值控制在 $6-8$ 的中性范围内。一方面,中性环境有利于铜盐的溶解和反应;另一方面,pH值过高会影响自还原性铜盐的稳定性。在以上技术方案的基础上,优选的,所述铜金属盐溶液的浓度为 $0.5-1\text{mol/L}$,所述铜金属盐溶液包括硫酸铜溶液、硝酸铜溶液和氯化铜溶液中的一种或多种;所述还原性羧酸溶液的浓度为 $1-2\text{mol/L}$,所述还原性羧酸溶液包括甲酸溶液和/或乙醛酸溶液。

[0016] 甲酸和乙醛酸均含有还原性,其与铜离子生成的铜盐具有自还原性,能够在加热条件下自分解产生金属铜。在以上技术方案的基础上,优选的,所述氧化铜颗粒为球状和/或片状,所述氧化铜颗粒的粒径为 $20\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$ 。

[0017] 具体地,在近红外激光照射下,铜离子还原成核形成纳米级铜颗粒,并在熔融状态

下填充至氧化铜颗粒间的孔隙中。球状氧化铜纳米颗粒形貌所制成的油墨具有更佳的流动性,而片状氧化铜纳米颗粒油墨具有更佳的导电性。选择20nm~2 μ m的粒径范围,可以在成本、分散性、光学性质、填充效果和流变性能等方面达到较好的平衡。当粒径过小时(<20nm),纳米颗粒易于团聚,制备工艺复杂困难,成本较高;当粒径过大时(>2 μ m),颗粒的粒径变大,比表面积降低,还原效率下降,而且可能影响油墨的流变性能和涂层质量,难以应用于高精度应用场景。

[0018] 在以上技术方案的基础上,优选的,所述复合油墨中,按质量百分数计,所述铜离子油墨为20%-70%、氧化铜颗粒为20%-60%以及聚乙烯吡咯烷酮为10%-20%。

[0019] 氧化铜颗粒时油墨中主要的铜源来源之一,较高的氧化铜颗粒含量有利于提高油墨中铜元素含量降低激光诱导时的体积收缩和质量损失,但过高的含量导致颗粒间的相互作用力增强,油墨粘度升高,流动性变差,不利于印刷获得均匀、平整的涂层。

[0020] 聚乙烯吡咯烷酮在油墨中起到氧化铜的分散剂和还原剂的作用,过高的聚乙烯吡咯烷酮含量会造成铜元素含量下降以及聚乙烯吡咯烷酮的浪费,而过低的聚乙烯吡咯烷酮含量会造成氧化铜纳米颗粒分散性变差,容易造成颗粒团聚,同时会造成激光诱导还原不充分。

[0021] 铜离子油墨含量是油墨中铜源来源之一,决定了铜元素含量。同时作为油墨中主要的液相组分,决定了油墨的流动性。过低的铜离子油墨含量造成油墨流动性变差。同时由于铜离子油墨中铜元素占比远低于氧化铜颗粒,因此过高的铜离子油墨含量会造成油墨中铜元素含量下降。

[0022] 第二方面,本发明提供了一种复合油墨,所述复合油墨采用如上任一项所述的制备方法制备得到。

[0023] 第三方面,本发明提供了一种复合油墨的应用,将所述复合油墨用于制备选择性铜金属化产物,制备方法包括以下步骤:

[0024] A1、采用溶液成形技术将复合油墨在目标基底上均匀成膜,并进行前烘去除有机溶剂,所述前烘参数为60~80 $^{\circ}$ C,5~15min;所述溶液成形技术包括:旋涂、滴涂、浸涂、喷墨打印、丝网印刷等溶液成形方法;所述基底材料可以为硅片、石英片、蓝宝石片、聚酰亚胺、钠钙玻璃等;

[0025] A2、采用激光诱导方法,在油墨薄膜上进行图案化直写,以诱导油墨分解、还原、烧结,随后进行清洗显影,即可得到图案化的选择性铜金属化产物。对于热敏基底,清洗显影后的产物可直接应用。对于耐高温基底,本发明可通过后步热处理进一步改善产物化学组分、孔隙率和电导率。其中,后步热处理具体包括:将清洗显影后得到的金属铜产物在特定气氛环境中进行后步热处理;所述特殊气氛环境为氩气、氮气、氢气、氩氢混合气、氮氢混合气等气氛环境;热处理温度为300~400 $^{\circ}$ C,热处理时间 \geq 10min。

[0026] 本发明提出的铜离子与氧化铜复合油墨体系,通过铜离子还原、成核、生长以及激光诱导熔融效应,填充氧化铜颗粒之间的空隙;通过氧化铜颗粒的引入极大提高了铜元素含量,最终实现高线高,低孔隙率,高电导率的金属铜产物制备。通过溶液成形技术实现油墨的均匀涂覆和成膜,再利用激光诱导的选择性还原和烧结效应,在油墨薄膜上直写出导电的铜金属化图案。这种方法操作简单,无需掩膜,可实现铜金属化图案的快速、灵活制备,具有较高的分辨率和选择性。同时,本发明还可通过图案化印刷手段直接形成图案,激光诱

导还原时直接扫描该图案,从而减少油墨浪费。本发明在柔性电子、印刷电子等领域具有广阔的应用前景。

[0027] 在以上技术方案的基础上,优选的,步骤A2中,所述激光诱导方法的参数具体包括:激光中心波长为1000nm~1100nm近红外波段,激光脉宽 ≥ 100 fs,重复频率 ≥ 500 KHz,激光功率 ≥ 50 mW,扫描速度 ≥ 1 mm/s。其中,过小的激光脉宽和过小的激光重复频率会导致激光单脉冲能量过高,峰值功率过大,使得在多个激光脉冲作用下,造成已生成铜产物的刻蚀,且低脉宽和低重复频率不利于激光焦点处温度积累,不利于油墨分解。低于1mm/s的扫描速度效率过低,不具备实用意义,而过低的激光功率不足以在 ≥ 1 mm/s的扫描速度下实现良好的激光诱导还原烧结。

[0028] 本发明的复合油墨体系中的氧化铜的禁带宽度约为1.2eV,对应的光子能量与波长1000nm~1100nm的近红外激光相匹配。这种能带结构匹配可以显著提高油墨对近红外光的吸收效率,促进电子在价带和导带之间的跃迁,从而加速光生载流子的产生和光热转换过程,提高激光诱导还原和烧结的效率,减少光能损失,同时降低对衬底的能量渗透,避免衬底损伤。

[0029] 本发明的一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨及工艺方法相对于现有技术具有以下有益效果:

[0030] (1) 本发明提出的铜离子与氧化铜复合油墨体系,通过铜离子还原、成核、生长以及激光诱导熔融效应,填充氧化铜颗粒之间的空隙;通过氧化铜颗粒的引入极大提高了铜元素含量,最终实现高线高,低孔隙率,高电导率的金属铜产物制备;

[0031] (2) 采用具有长烷基链的伯胺类络合剂调控铜离子的还原成核过程,使其粒径更小,更均匀,从而有利于激光作用下的熔融,增强其对孔隙的填充作用;

[0032] (3) 采用氧化铜作为固相颗粒引入到铜离子油墨中,相对铜纳米颗粒具有成本低,易于存储和运输的优势;

[0033] (4) 本发明的复合油墨体系由于氧化铜禁带宽度(~ 1.2 eV)与主流近红外激光光源波长(1000nm~1100nm)相匹配,因此在该波长范围下有强烈的吸收,有益于进一步提升激光与物质能量耦合效率,提升加工效率,避免损伤衬底;

[0034] (5) 本发明通过优化现有油墨中的还原剂和溶剂体系,避免高沸点溶剂与还原剂的使用,通过前烘工艺去除易挥发溶剂,缓解了激光加工中焦点位置的微爆现象,极大降低了产物中的孔隙率。

附图说明

[0035] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0036] 图1为本发明的用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨及铜金属化产物的制备流程;

[0037] 图2为本发明的实施例3制备得到的铜金属化产物图。

具体实施方式

[0038] 下面将结合本发明实施方式,对本发明实施方式中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施方式仅仅是本发明一部分实施方式,而不是全部的实施方式。基于本发明中的实施方式,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施方式,都属于本发明保护的范围。

[0039] 实施例1

[0040] 本实施例提供了一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨及工艺方法,具体包括以下步骤:

[0041] (1) 取硫酸铜配制成1mol/L溶液A,无水甲酸配制成2mol/L溶液B;采用20wt%氢氧化钠调整溶液B的pH值至6~8;将溶液A与溶液B按照等体积混合,搅拌6h;采用加热蒸发浓缩混合溶液,采用过滤与真空干燥去除溶剂,得到固体甲酸铜;

[0042] (2) 取2mmol甲酸铜,4mmol异丙胺作为络合剂加入到1ml异丙醇中,随后进行磁力搅拌12h(转速为800rpm),得到铜离子油墨;加入1.2g微米级球状氧化铜颗粒(粒径为2 μ m)和0.5g聚乙烯吡咯烷酮,采用水浴超声30min得到复合油墨。

[0043] (3) 将油墨采用旋涂方式在钠钙玻璃基底上均匀成膜并进行前烘,旋涂转速2000rpm,时间30s,前烘温度80 $^{\circ}$ C,时间10min。

[0044] (4) 采用1064nm,脉冲宽度10ps,重复频率2MHz的红外皮秒激光诱导油墨薄膜进行选择金属化,激光功率2W,扫描速度1mm/s。加工完成后,将衬底放置于无水乙醇中显影30min,随后用去离子水冲洗5s,利用氩气吹干。将得到的产物放于95%,5%的氩气氢气混合气中进行400 $^{\circ}$ C,30min的后步热处理,得到图案化的选择性铜金属化产物。

[0045] 实施例2

[0046] 本实施例提供了一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨及工艺方法,具体制备方法同实施例1,区别在于:步骤(2)中络合剂为辛胺。

[0047] 实施例3

[0048] 本实施例提供了一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨及工艺方法,制备方法如图1所示,具体制备方法同实施例2,区别在于:步骤(2)中氧化铜颗粒为纳米级球状颗粒,其粒径为100nm,制备得到的铜金属化产物如图2所示。

[0049] 实施例4

[0050] 本实施例提供了一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨及工艺方法,具体包括以下步骤:

[0051] (1) 取硫酸铜配制成0.5mol/L溶液A,无水甲酸配制成1mol/L溶液B;采用20wt%氢氧化钠调整溶液B的pH值至6~8;将溶液A与溶液B按照等体积混合,25 $^{\circ}$ C下搅拌8h;采用加热蒸发浓缩混合溶液,采用过滤与真空干燥去除溶剂,得到固体甲酸铜;

[0052] (2) 取2mmol甲酸铜,3mmol辛胺作为络合剂加入到2ml异丙醇中,随后进行磁力搅拌12h(转速为800rpm),得到2.27g铜离子油墨;加入6.81g纳米级球状氧化铜颗粒(粒径为20nm)和2.27g聚乙烯吡咯烷酮,采用水浴超声30min得到复合油墨,复合油墨中铜离子油墨占20wt%、氧化铜颗粒占60wt%、聚乙烯吡咯烷酮占20wt%。

[0053] (3) 将油墨采用旋涂方式在钠钙玻璃基底上均匀成膜并进行前烘,旋涂转速2000rpm,时间30s,前烘温度60 $^{\circ}$ C,时间5min。

[0054] (4) 采用1030nm,脉冲宽度400fs,重复频率500KHz的红外皮秒激光诱导油墨薄膜进行选择性金属化,激光功率50mW,扫描速度3mm/s。加工完成后,将衬底放置于无水乙醇中显影30min,随后用去离子水冲洗5s,利用氩气吹干。将得到的产物放于体积百分数为95%、5%的氩气氢气混合气中进行300°C,10min的后步热处理,得到图案化的选择性铜金属化产物。

[0055] 实施例5

[0056] 本实施例提供了一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨及工艺方法,具体包括以下步骤:

[0057] (1) 取氯化铜配制成0.8mol/L溶液A,无水甲酸配制成1.5mol/L溶液B;采用20wt%氢氧化钠调整溶液B的pH值至6~8;将溶液A与溶液B按照等体积混合,25°C下搅拌12h;采用加热蒸发浓缩混合溶液,采用过滤与真空干燥去除溶剂,得到固体甲酸铜;

[0058] (2) 取2mmol甲酸铜,5mmol己胺作为络合剂加入到0.4ml异丙醇中,随后进行磁力搅拌12h(转速为800rpm),得到1.13g铜离子油墨;加入0.32g纳米级球状氧化铜颗粒(粒径为200nm)和0.16g聚乙烯吡咯烷酮,占比采用水浴超声30min得到复合油墨,复合油墨中铜离子油墨占70wt%、氧化铜颗粒占20wt%、聚乙烯吡咯烷酮占10wt%。

[0059] (3) 将油墨采用旋涂方式在钠钙玻璃基底上均匀成膜并进行前烘,旋涂转速2000rpm,时间30s,前烘温度70°C,时间15min。

[0060] (4) 采用1030nm,脉冲宽度10ps,重复频率2MHz的红外皮秒激光诱导油墨薄膜进行选择性金属化,激光功率2W,扫描速度1mm/s。加工完成后,将衬底放置于无水乙醇中显影30min,随后用去离子水冲洗5s,利用氩气吹干。将得到的产物放于体积百分数95%、5%的氩气氢气混合气中进行350°C,30min的后步热处理,得到图案化的选择性铜金属化产物。

[0061] 实施例6

[0062] 本实施例提供了一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨及工艺方法,具体制备方法同实施例3,区别在于:步骤(1)中取硝酸铜配制成1mol/L溶液A,乙醛酸配制成1mol/L溶液B;步骤(2)中络合剂为壬胺,有机溶剂为乙醇。

[0063] 实施例7

[0064] 本实施例提供了一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨及工艺方法,具体制备方法同实施例3,区别在于:步骤(1)中氯化铜配制成0.5mol/L溶液A;步骤(2)中络合剂为庚胺,有机溶剂为乙醇。

[0065] 实施例8

[0066] 本实施例提供了一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨及工艺方法,具体制备方法同实施例3,区别在于:步骤(2)中氧化铜颗粒为纳米级片状颗粒。

[0067] 实施例9

[0068] 本实施例提供了一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨及工艺方法,具体制备方法同实施例3,区别在于:步骤(2)中氧化铜颗粒为纳米级棒状颗粒。

[0069] 实施例10

[0070] 本实施例提供了一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨及工艺方法,具体制备方法同实施例3,区别在于:步骤(2)中氧化铜颗粒的加入量为2.5g,即氧化铜颗粒加入量占比80%。

[0071] 实施例11

[0072] 本实施例提供了一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨及工艺方法,具体制备方法同实施例3,区别在于:步骤(2)中氧化铜颗粒的加入量为0.32g,即氧化铜颗粒加入量占比10%。

[0073] 实施例12

[0074] 本实施例提供了一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨及工艺方法,具体制备方法同实施例3,区别在于:步骤(2)中,甲酸铜的加入量为2mmol,辛胺的加入量为8mmol。

[0075] 实施例13

[0076] 本实施例提供了一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨及工艺方法,相对于实施例3,区别在于:不存在后步热处理步骤。本实施例可以兼容热敏衬底。

[0077] 对比例1

[0078] 本对比例提供了一种纯铜离子油墨及工艺方法,具体包括以下步骤:

[0079] (1)取硫酸铜配制成1mol/L溶液A,无水甲酸配制成2mol/L溶液B;采用20wt%氢氧化钠调整溶液B的pH值至6~8;将溶液A与溶液B按照等体积混合,搅拌6h;采用加热蒸发浓缩混合溶液,采用过滤与真空干燥去除溶剂,得到固体甲酸铜;

[0080] (2)取2mmol甲酸铜、2mmol 2-氨基-2-甲基-1-丙醇和2mmol辛胺作为络合剂加入到1ml异丙醇中,随后进行磁力搅拌12h(转速为800rpm)配制铜离子油墨溶液。本对比例中金属盐含有还原性的甲酸基团,因此不需额外加入还原剂;

[0081] (3)将油墨采用旋涂方式在钠钙玻璃基底上均匀成膜并进行前烘,旋涂转速3000rpm,时间30s,前烘温度80°C,时间10min。

[0082] (4)采用1030nm,脉冲宽度100fs,重复频率80MHz的近红外飞秒激光诱导油墨薄膜进行选择性金属化,激光功率70mW,扫描速度1mm/s;加工完成后,将衬底放置于无水乙醇中显影30min,随后用去离子水冲洗5s,利用氩气吹干;将得到的产物放于95%,5%的氩气氢气混合气中进行400°C,30min的后步热处理,得到图案化的选择性铜金属化产物。

[0083] 对比例2

[0084] 本对比例提供了一种氧化铜纳米颗粒油墨及工艺方法,具体操作步骤如下:

[0085] (1)氧化铜球状纳米颗粒(50wt%) (平均粒径20~30nm),以聚乙烯吡咯烷酮(16wt%)作为分散剂,以乙二醇(34wt%)作为溶剂和还原剂,经水浴超声30min分散后得到氧化铜纳米颗粒油墨;

[0086] (2)将油墨采用旋涂方式在钠钙玻璃基底上均匀成膜并进行前烘,旋涂转速1500rpm,时间30s,前烘温度80°C,时间10min。

[0087] (3)采用1030nm,脉冲宽度100fs,重复频率80MHz飞秒激光诱导油墨薄膜进行选择性金属化,激光功率50mW,扫描速度1mm/s。加工完成后,将衬底放置于无水乙醇中显影30min,随后用去离子水冲洗5s,利用氩气吹干。将得到的产物放于95%,5%的氩气氢气混合气中进行400°C,30min的后步热处理,得到图案化的选择性铜金属化产物。

[0088] 对比例3

[0089] 本对比例提供了一种用于激光诱导选择性铜金属化的复合油墨及工艺方法,具体制备方法同实施例3,区别在于:步骤(2)中采用乙二醇替换异丙醇作为溶剂的复合油墨体

系。

[0090] 性能检测

[0091] 1、线高测试

[0092] 采用DektakXT探针式表面轮廓仪对实施例1-12和对比例1-3制备得到的铜金属化产物的线高进行检测。

[0093] 2、导电性功能检测

[0094] 采用半导体分析仪B1500A,基于四探针分析方法检测上述实施例1~12和对比例1-3制备的铜金属化产物的电阻,并基于显微镜和DektakXT探针式表面轮廓仪得到样品几何信息,经计算得到样品电阻率。

[0095] 3、孔隙率测量

[0096] 采用Nova NanoSEM 450FP2053/45型热场发射扫描电子显微镜对实施例1~12和对比例1-3制备的铜金属化产物表面进行成像拍照,并基于ImageJ软件对测试图片进行孔隙率分析。

[0097] 4、吸收率测试

[0098] 采用旋涂方法,在 $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的JGS2石英基底上旋涂成膜,经过前烘后得到实施例1~12和对比例1-3的油墨薄膜。基于接触式台阶仪DektakXT测试膜厚,SolidSpec-3700紫外可见近红外分光光度计测试薄膜吸光度。将吸光度按照膜厚归一到10微米厚度,并按照定义公式转换为吸收率。

[0099] 检测结果见表1。

[0100] 表1

[0101]

	线高	电阻率	孔隙率	吸收率 @1064nm, 10 μ m 膜厚
实施例 1	5.88 μ m	17.22 $\mu\Omega\cdot$ cm	10.12%	79.71%
实施例 2	5.61 μ m	15.13 $\mu\Omega\cdot$ cm	10.73%	80.11%
实施例 3	4.45 μ m	13.33 $\mu\Omega\cdot$ cm	7.22%	81.23%
实施例 4	4.01 μ m	14.03 $\mu\Omega\cdot$ cm	8.63%	82.27%
实施例 5	6.19 μ m	13.63 $\mu\Omega\cdot$ cm	7.52%	83.03%
实施例 6	5.12 μ m	12.75 $\mu\Omega\cdot$ cm	6.76%	82.44%
实施例 7	4.77 μ m	14.22 $\mu\Omega\cdot$ cm	8.33%	80.91%
实施例 8	5.06 μ m	11.39 $\mu\Omega\cdot$ cm	6.74%	82.23%
实施例 9	4.62 μ m	12.79 $\mu\Omega\cdot$ cm	7.01%	81.77%
实施例 10	6.62 μ m	14.33 $\mu\Omega\cdot$ cm	8.22%	86.92%
实施例 11	3.21 μ m	11.35 $\mu\Omega\cdot$ cm	6.49%	72.33%
实施例 12	3.72 μ m	12.95 $\mu\Omega\cdot$ cm	7.12%	80.11%
实施例 13	5.11 μ m	21.45 $\mu\Omega\cdot$ cm	10.33%	-
对比例 1	0.33 μ m	5.55 $\mu\Omega\cdot$ cm	1.15%	1.9%
对比例 2	6.12 μ m	30.33 $\mu\Omega\cdot$ cm	22.22%	-
对比例 3	6.31 μ m	22.33 $\mu\Omega\cdot$ cm	15.33%	-

[0102] 由表1所示,实施例3-8采用铜离子与铜纳米颗粒复合油墨制备得到的铜金属结构线高相对比例1的铜离子油墨有显著的提高,其孔隙率相较比例2的氧化铜纳米颗粒油墨则有显著降低。对比例3与实施例3相比,以易挥发溶剂替代乙二醇,有利于降低孔隙率,改善电阻率。实施例3~8与对比例1相比,在1064nm的光学吸收率得到了极大改善。实施例1-3比较,伯胺的链长以及氧化铜的粒径对于产物电阻率和孔径具有重要影响,长烷基链和纳米级粒径更有利于实现高导电性和高致密性产物。实施例8、9与实施例3比较,表明氧化铜颗粒的形貌也会对产物的导电性,实施例10、11与实施例3比较,表明氧化铜颗粒的加入量对产物的线高、电阻率、孔隙率和光吸收率均有明显影响;实施例12与实施例3比较,表明本申请自还原性铜盐和络合剂的比例更有利于高导电性和高致密性产物。

[0103] 以上所述仅为本发明的较佳实施方式而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

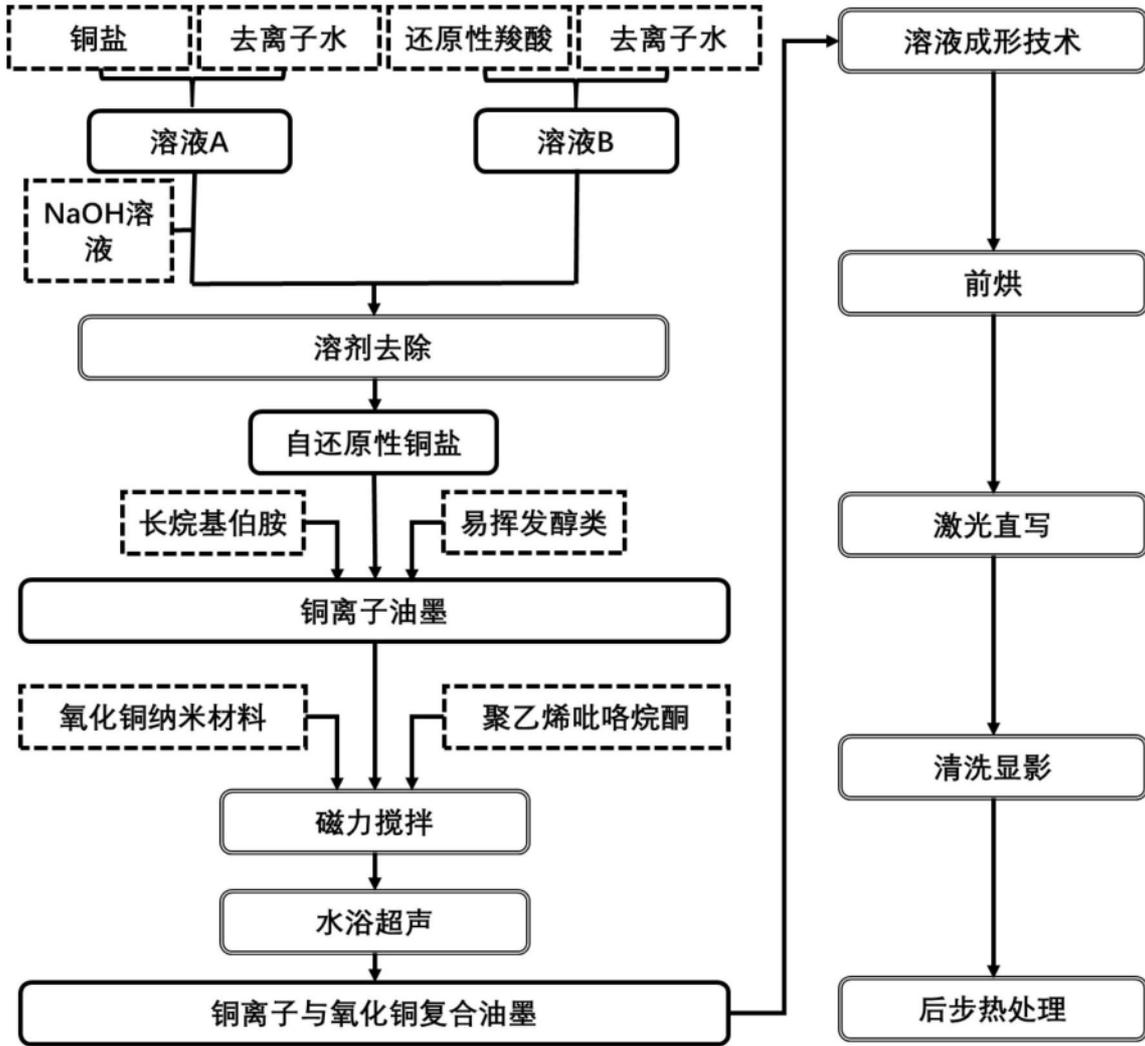


图1

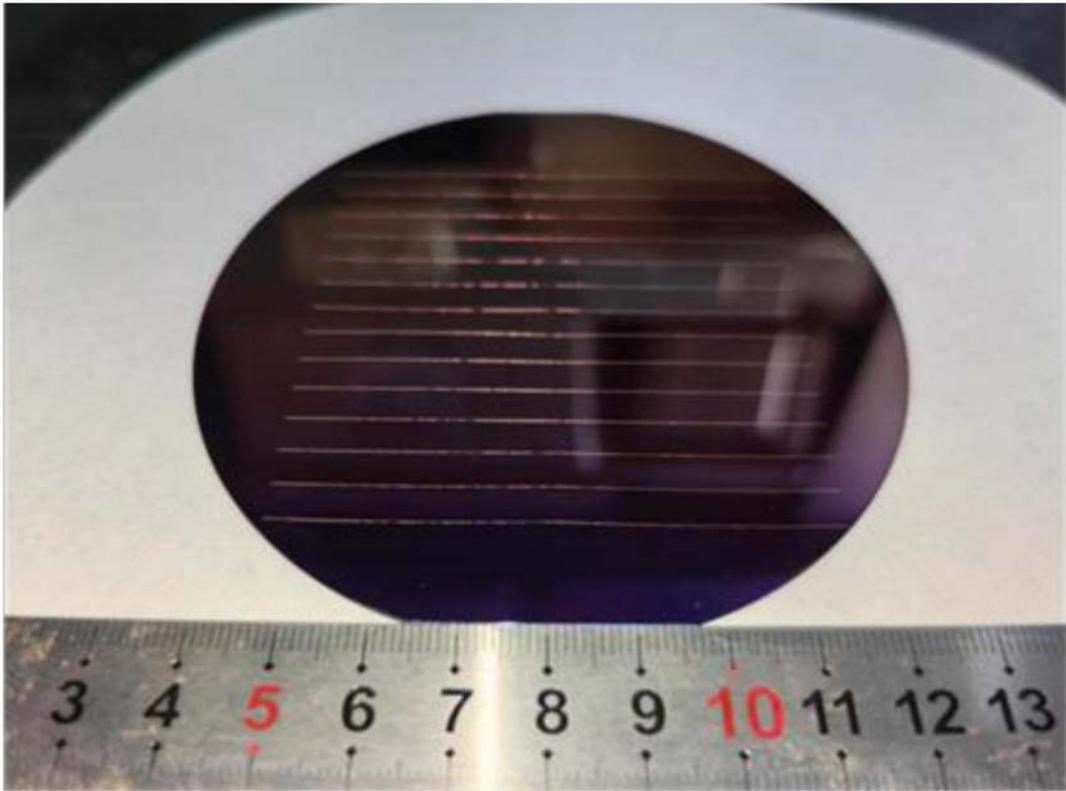


图2