



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월08일
(11) 등록번호 10-1600559
(24) 등록일자 2016년02월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 18/00 (2006.01) B41J 2/175 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7011229
(22) 출원일자(국제) 2009년03월25일
심사청구일자 2013년11월04일
(85) 번역문제출일자 2011년05월17일
(65) 공개번호 10-2011-0083675
(43) 공개일자 2011년07월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/038289
(87) 국제공개번호 WO 2010/044904
국제공개일자 2010년04월22일
(30) 우선권주장
61/196,531 2008년10월17일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070091158 A*
US20060159838 A1*
JP2008522369 A
US4526807 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
엔씨씨 나노, 엘엘씨
미국 텍사스 달라스 메리트 드라이브 12221 슈트
930 쓰리 포레스트 플라자 (우: 75251)
(72) 발명자
포페, 데이브, 에스.
미국 01810 매사추세츠 앤도버 플로렌스 스트리트
27
슈로더, 쿠르트, 에이.
미국 78615 텍사스 커플랜드 플루저 버크만 레인
13501
로슨, 이안, 엠.
미국 78705 텍사스 오스틴 엘름우드 플레이스 601
아파트먼트 #2
(74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 2 항

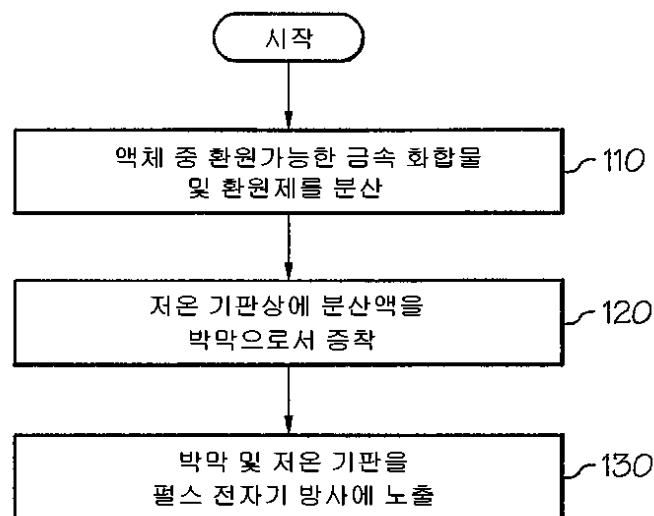
심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 **저온 기판상에서의 박막 환원 방법**

(57) 요약

본 발명은 기판상에 전기 전도성 박막을 제조하는 방법에 관한 것이다. 처음에, 환원가능한 금속 화합물 및 환원제가 액체, 예컨대 물로 분산된다. 이어서 분산액은 박막으로서 기판에 증착된다. 이후 기판과 함께 박막이 펄스 전자기 방사에 노출되고 환원가능한 금속 화합물과 환원제가 화학적으로 반응하여 박막이 전기 전도성이 되도록 한다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

기관상에 전기 전도성 박막을 제조하는 방법으로서,
액체 중에 구리 파우더, 아스코르브산 및 글리세롤을 분산시키고;
박막으로서 기관상에 상기 분산액을 증착시키며;

형성될 수 있는 금속 산화물을 갖는 상기 구리 파우더와 상기 아스코르브산 및 글리세롤이 화학적으로 반응하여 상기 박막이 전기 전도성이 되도록 주변 분위기하에서 상기 기관과 함께 상기 박막을 펄스 전자기 방사에 노출시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 20

저온 기관상에서 박막을 환원시키는 방법으로서,
제 1 액체 중에 구리 설페이트를 분산시키고;
제 2 액체 중에 아스코르브산 및 글리세롤을 분산시키며;
박막으로서 기관상에 상기 제 1 및 제 2 분산액을 증착시키고;

상기 기관상에서 상기 구리 설페이트와 상기 아스코르브산 및 글리세롤 사이에 산화-환원 반응이 시작되도록 주변 분위기하에서 상기 기관과 함께 상기 박막을 펄스 전자기 방사에 노출시키는 것을 포함하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 "Electrical, Plating and Catalytic Uses of Metal Nanomaterial Composition"란 제목으로 2007년 5월 24일에 출원된 U.S. 시리얼 No. 11/720,171의 일부계속출원이며, 이는 여기에 참조로서 포함된다.

[0002] 본 출원은 "Method and Apparatus for Reacting Thin Films on Low Temperature Substrates at High Speeds"란 제목으로 2008년 10월 17일에 출원된 U.S. 시리얼 No. 61/196,531와 관련되며, 이는 여기에 참조로서 포함된다.

[0003] 본 발명은 경화 방법에 관한 것이며, 일반적으로, 특히, 저온(low-temperature) 기관상에서 박막을 환원하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 전자회로를 제조하는 한 방법은 기관상에 금속 잉크로 전기 전도체를 프린트하는 것이며, 전기 전도성 트레이스(traces)를 형성시키기 위해 후에 기관을 가열시켜 금속 잉크의 입자를 소결시킨다. 일반적으로, 전기적 전도에 유용한 대부분의 프린트된 금속은 소결되고 전도성이 되기 위해 매우 고온, 종종 금속의 녹는점의 몇 백도 이내에서 가열될 필요가 있다.

[0005] 프린트된 전자 장치에서 전도성 트레이스를 제조하기 위해 가장 추구되는 두 성분은 은과 구리이다. 은은 구리

보다 두 가지 장점을 갖는데 이는 은이 공기 중에서 최소한으로 산화되면서 가열될 수 있으며 전도성이 상대적으로 낮은 은의 산화물은 상대적으로 저온에서 분해되기 때문이다. 이들 두 가지 장점이 조합되어, 은은 종종 고가임에도 불구하고 전도성 트레이스 제조시 가장 전기적 전도성인 금속이다. 따라서, 구리가 은의 약 90%의 전도성을 갖고 질량 기준으로 일반적으로 50-100배로 저렴함에도 불구하고, 은 잉크가 여전히 프린트된 전자 장치 시장을 지배하고 있으며, 이는 산화를 피하기 위한 구리 잉크의 제조 및 프로세싱의 추가적인 비용이 물질 비용에서의 차이보다 일반적으로 크기 때문이다.

[0006] 몇몇 금속 산화물은 만약 포지티브 환원 전위를 갖는 경우에 상승된 온도에서 수소 또는 탄화수소에 의해 환원될 수 있다는 것이 당업계에 잘 알려져 있다. 예를 들어, 구리는 열의 적용과 함께 구리 산화물을 함유한 광석과 숯(charcoal)을 혼합함에 의해 일차로 추출될 수 있다. 산화된 구리 입자 또는 심지어 순수한 산화구리라도 환원제의 존재하에 가열되는 경우, 산화된 구리 입자들은 전도체를 형성하도록 소결될 수 있다.

[0007] 프린팅 구리 입자들에 의해 박막 전도체를 제조하는 경우, 불활성 또는 환원성 분위기하에 입자가 이들의 소결 온도로 가열되면 매우 전도성인 트레이스가 형성될 수 있다. 구리의 녹는점이 1,085°C 근처이기 때문에, 소결에 필요한 온도는 단지 고온 기관 예컨대 유리 또는 세라믹만이 사용될 수 있다는 것을 지시해 준다. 이러한 고온 조건은 값싼 기관 예컨대 종이 또는 플라스틱의 사용을 제한한다.

[0008] 택일적으로, 구리 입자 막이 저온 기관에 증착된다면, 이는 기관의 분해 온도 근처로 가열될 수 있으며 환원성 분위기하에 위치될 수 있으나, 저온은, 막의 두께 및 온도에 의존하여, 초부터 분 또는 심지어 시간 동안 경화에 필요한 시간의 양을 극적으로 증가시킨다. 저온에서, 소결은 매우 제한되며, 따라서 막 저항력이 높아진다. 더욱이, 불활성 또는 환원성 분위기의 필요성은 공정 단가를 극적으로 증가시킨다. 따라서, 주변 분위기에서 저온 기관상에 금속 산화물을 신속히 환원하기 위한 개선된 방법이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] **발명의 요약**

[0010] 본 발명의 바람직한 구체예에 따르면, 환원가능한 금속 화합물 및 환원제가 처음에 액체, 예컨대 물로 분산된다. 이어서 분산액은 박막으로서 기관에 증착된다. 이후 기관과 함께 박막이 펄스 전자기 방사에 노출되고 환원가능한 금속 화합물과 환원제가 화학적으로 반응하여 박막이 전기 전도성이 되도록 한다.

[0011] 본 발명의 모든 특징 및 장점들은 아래의 상세한 기재에서 명확하여질 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] **발명의 상세한 설명**

[0013] 본 발명에 있어서, 경화는 열적 공정으로 정의되며, 이는 저온 기관상의 박막 내에 함유된 금속 화합물을 환원하는 것을 포함한다. 박막은 100 마이크로미터 두께의 코팅으로서 정의된다. 저온 기관의 예들은 종이, 플라스틱 또는 중합체를 포함한다.

[0014] 본 발명은 강한 펄스 광을 사용하여 박막에서 산화-환원 반응을 수행하도록 활성 에너지를 공급하는 방법이다. 산화-환원 반응은 유기 화합물에 의한 금속 산화물의 환원일 수 있으며 저온 기관상에서 수행될 수 있다.

[0015] 이제 도면을 참조하면 구체적으로 도 1에서는, 본 발명의 바람직한 구체예에 따른 저온 기관상의 박막을 경화시키는 방법의 흐름도가 도시되었다. 블록(100)에서 시작하여, 블록(110)에 보여지는 바와 같이 비전도성(non-conducting) 금속 산화물이, 어떤 일반적인 분산제 예컨대 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리스티렌-아크릴레이트 공중합체를 사용하여 액체, 예컨대 물로 분산된다. 분산액은 또한 하나 이상의 환원제를 포함한다. 환원제는 알코올, 알데히드, 카복실산 및 카본 블랙을 포함하는 화합물 중 어떠한 화합물이 될 수 있다. 환원제는 바람직하게 글리세롤, 아스코르브산, 1,2-헥산디올 및 글루타르산을 포함한다. 다른 첨가제는 표면 습윤을 위한 다양한 계면활성제, 습윤제, 공용매(co-solvents), 및 바인더 수지를 포함할 수 있다. 분산액은 전도성 입자 예컨대 은, 구리, 또는 금을 포함할 수 있다. 분산액은 또한 부분적으로 산화된 금속 입자들을 포함할 수 있다. 비전도성 금속 산화물은 표 1에 기재된 임의의 금속 산화물이 될 수 있다.

표 1

MoO ₂ , MoO ₃	몰리브덴 산화물
WO ₂ , WO ₃	텅스텐 산화물
ReO ₂ , Re ₂ O ₅ , ReO ₃	레늄 산화물
FeO, Fe ₂ O ₃	철 산화물
RuO ₂	루테늄 산화물
OsO ₂	오스뮴 산화물
CoO, Co ₃ O ₄	코발트 산화물
Rh ₂ O ₃ , RhO ₂	로듐 산화물
IrO ₂	이리듐 산화물
NiO	니켈 산화물
PdO	팔라듐 산화물
PtO ₂	플래티늄 산화물
Cu ₂ O, CuO	구리 산화물
Ag ₂ O	은 산화물
Ag ₂ O ₃	금 산화물
ZnO	아연 산화물
CdO	카드뮴 산화물
In ₂ O ₃	인듐 산화물
GeO, GeO ₂	게르마늄 산화물
SnO, SnO ₂	주석 산화물
PbO, PbO ₂	납 산화물
Sb ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₄ , Sb ₂ O ₅	안티몬 산화물
Bi ₂ O ₃	비스무스 산화물

[0016]

블록(120)에 도시된 바와 같이 분산액은 후에 박막으로서 저온 기판상에 증착된다. 저온 기판은 중합체(폴리이 미드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리비 닐 클로라이드, 등), 종이 등이 될 수 있다. 분산액은 잉크젯, 그라비아, 플렉소그래픽, 롤코팅, 스크린-프린 팅 등을 포함하는 임의의 일반적인 프린팅 기술에 의해 저온 기판상에 증착될 수 있다. 반대로, 비전도성 금속 산화물 및 환원제(즉, reducing agent)는 건조 증착 공정 예컨대 제로그래피를 사용하여 박막으로서 저온 기판 상에 증착될 수 있다.

[0018]

블록(130)에 도시된 바와 같이 저온 기판상에서 비전도성 금속 산화물 및 환원제 사이에 산화-환원 반응이 시작 되도록, 기판과 함께 박막이 이후 펄스 전자기 방사에 노출된다. 펄스 전자기 광원은 20 ms 미만의 펄스 길이를 전달할 수 있는 레이저, 플래쉬 램프, 유도(directed) 플라즈마 아크 램프, 마이크로웨이브, 또는 라디오프 리퀀시 인덕션 히터가 될 수 있다. 택일적인 구체예는 방사원을 지나가도록 운반하는 방식으로 산화-환원 반응을 시작하도록 막을 열 아래에 두는 전자빔 또는 강한 아크 램프의 사용이다. 전자빔 및 아크 램프 광원에 대해, 이동하는 기판 및 고정된 광원의 조합은 막의 펄스 가열을 제공하는 효과를 갖는다. 전자기 광원은 500 W/cm²을 초과하는 방사를 가져야 한다. 노출의 결과로서, 박막은 산화-환원 반응 후에 전기적으로 전도성이 되 게 된다.

[0019]

바람직하게, 박막은, 아래에 기재된 바와 같은 자동화된 경화 장치를 사용하여 저온 기판이 광원을 지나가도록 운반되는 동안 경화된다.

[0020]

도 2를 참조하면, 본 발명의 바람직한 구체예에 따른 저온 기판상에서 박막을 경화시키기 위한 경화 장치의 도 해를 설명하고 있다. 도시된 바와 같이, 경화 장치(200)는 컨베이어 시스템(210), 스트로브 헤드(220), 릴레이

랙(230) 및 릴-투-릴(reel-to-reel) 피딩 시스템(240)을 포함한다. 경화 장치(200)는, 웹상에 위치한 저온 기관(203)을 상대적 고속으로 스트로브 헤드(220)를 지나가도록 운반하여 이 위에 부착된 박막(202)을 경화시킬 수 있다. 컨베이어 시스템(210)은 바람직하게 2 내지 1000 feet/min의 속도에서 기관(203)을 움직이도록 작동될 수 있다. 경화 장치(200)는 바람직하게 6-인치 증가분(increments)에서 임의의 넓이의 웹 넓이를 수용할 수 있다. 박막(202)은, 현존 기술 예컨대 스크린-프린팅, 잉크젯 프린팅, 그라비아, 레이저 프린팅, 제로그래피, 패드 프린팅, 페인팅, 딥-웬, 실린지, 에어브러쉬, 플렉소그래픽, CVD, PECVD, 증발, 스퍼터링, 등의 하나 이상의 조합에 의해 기관(203)상에 부가될 수 있다. 기관(203)상으로의 박막(202)의 증착은 경화 공정과 연계되어 수행될 수 있다.

[0021] 바람직하게 물로 냉각되는 스트로브 헤드(220)는 기관(203)상에 위치한 박막(202)을 경화시키기 위해 높은 강도의 펄스 제논 플래쉬 램프(221)를 포함한다. 펄스 제논 플래쉬 램프(221)는 다른 세기의 펄스, 펄스 길이, 및 펄스 반복 주파수를 제공할 수 있다. 예를 들어, 펄스 제논 램프(221)는 1 kHz에 달하는 펄스 반복 속도에서 3"에 6" 넓이의 풋프린트로 10 μs 내지 10 ms 펄스를 제공할 수 있다. 펄스 제논 플래쉬 램프(221)로부터의 방사의 스펙트럼 콘텐츠는 200 nm 내지 2,500 nm의 범위이다. 스펙트럼은, 350 nm 미만의 대부분의 방사를 제거하도록 퀴즈 램프를 세플 도프된 퀴즈 램프로 교체함에 의해 조절될 수 있다. 퀴즈 램프는 또한 약 140 nm 내지 약 4,500 nm로 방사를 확장하도록 사피로 램프로 교체될 수도 있다. 또한 스펙트럼의 다른 부분을 제거하도록 필터가 첨가될 수 있다. 플래쉬 램프(221)는 또한 종종 유도 플라즈마 아크(DPA) 램프라고 칭해지는 워터 월 플래쉬 램프(water wall flash lamp)가 될 수 있다.

[0022] 릴레이 랙(230)은 조절 가능한 파워 서플라이, 컨베이어스 컨트롤 모듈, 및 스트로브 컨트롤 모듈을 포함한다. 조절 가능한 파워 서플라이는 펄스당 4 킬로주울에 달하는 에너지를 갖는 펄스를 생성할 수 있다. 조절 가능한 파워 서플라이는 펄스 제논 플래쉬 램프(221)에 연결되고, 펄스 제논 플래쉬 램프(221)로부터의 방사의 세기는 펄스 제논 플래쉬 램프(221)를 통과하는 전류의 양을 조절함에 의해 변화될 수 있다.

[0023] 조절 가능한 파워 서플라이는 펄스 제논 플래쉬 램프(221)의 방사 세기를 조절한다. 펄스 제논 플래쉬 램프(221)로부터의 방사의 파워, 펄스 지속시간 및 펄스 반복 주파수는, 박막(202) 및 기관(203)의 광학적, 열적 및 기하학적 특성에 의존하여, 전기적으로 조절되며 기관(203)에 손상을 주지않고 박막(202)의 경화가 최적으로 되도록 웹 속도에 일치된다.

[0024] 경화 공정 동안, 기관(203)뿐 아니라 박막(202)이 컨베이어 시스템(210)에 의해 이동된다. 컨베이어 시스템(210)은 스트로브 헤드(220) 하로 박막(202)을 이동시켜 박막(202)이 펄스 제논 플래쉬 램프(221)로부터 빠른 펄스에 의해 경화되게 한다. 펄스 제논 플래쉬 램프(221)로부터의 방사의 파워, 펄스 지속시간 및 반복 속도는 스트로브 컨트롤 모듈에 의해 조절되며, 기관(203)이 스트로브 헤드(220)를 지나가도록 이동되는 속도는 컨베이어 컨트롤 모듈에 의해 결정된다.

[0025] 기계적, 전기적, 또는 광학적 센서(250)가 컨베이어 시스템(210)의 속도에 감응하도록 이용된다. 예를 들어, 컨베이어 벨트 시스템(210)의 컨베이어 벨트 속도는 이동하는 컨베이어 벨트와 접촉하게 하는 휠에 연결된 샤프트 엔코더로부터의 신호를 검출함에 의해 감응될 수 있다. 차례로, 펄스 반복 속도는 컨베이어 벨트 시스템(210)의 컨베이어 벨트 속도에 일치될 수 있다. 스트로브 펄스 속도 f 는 아래 식에 의해 주어진다:

[0026]
$$f = 0.2 * s * o / w$$

[0027] 여기서 s = 웹 속도 [ft/min]

[0028] o = 오버랩 인자

[0029] w = 경화 헤드 넓이 [in]

[0030] 오버랩 인자는 임의의 위치에서 기관에 의해 받은 스트로브 펄스의 평균값이다. 예를 들어, 200 ft/min의 웹 속도, 5의 오버랩 인자, 및 2.75 인치의 경화 헤드 넓이에서 스트로브의 펄스 속도는 72.7 Hz이다.

[0031] 플래쉬 램프(221)가 펄스될 때, 박막(202)은 산화-환원 반응을 위한 활성화 에너지를 제공하도록 순간적으로 가열된다. 빠른 펄스 트레인이 이동하는 기관(203)과 조합되면, 박막(202)의 각 섹션이 다중 펄스에 노출될 수 있어, 일정한 경화가 임의의 광범위한 영역에 걸쳐 달성될 수 있고, 이는 연속적 경화 시스템 예컨대 오븐과 거의 유사하다.

[0032] 경화 이전에 금속 입자로부터 산화물을 제거하도록 환원제 또는 플럭스가 도입되는 종래 기술과 달리, 본 발명의 방법은 박막과 함께 산화물이 강한 펄스 광에 의해 환원되도록 환원제를 직접 배치한다. 공정은 공기 중에

서 수행될 수 있는데 이는 불활성 또는 환원성 분위기의 필요성이 짧은 반응 시간으로 인해 없어지기 때문이다. 기본적으로, 박막은 환원제와 산화물이 반응하도록 충분히 고온으로 짧게 가열되지만, 반응 시간은 공기와의 심각한 화학 반응을 방지하도록 충분히 짧다.

[0033] 강한 펄스 광의 결과로 인해, 금속 산화물은 막에서 환원제에 의해 환원되며 결과적으로 금속의 박막이 된다. 펄스 광원으로부터의 단위 면적당 방사 파워가 매우 높다고 하더라도(~2 KW/cm²), 펄스 지속시간이 짧아 적은 에너지(~2 J/cm²)가 기관(103)상에 주어진다. 따라서, 기관(103)은 손상되지 않는다. 따라서, 본 발명의 방법은 열적으로 약한 기관 예컨대 플라스틱 또는 종이에서 고온 산화-환원 반응이 일어나는 것을 가능하게 한다. 공정은 공기 중에서 금속의 산화가 최소로 되도록 충분히 빠르게, 따라서 불활성 및 환원성 분위기는 필요치 않다. 금속 산화물의 환원에 더하여, 강한 펄스 광은 기관의 손상 없이 고 전도성 트레이스를 형성하도록 금속 입자를 소결시키는 장점을 갖는다. 환원 및 소결은 각각의 광의 펄스로부터 일어나는 것으로 나타났다.

[0034] 택일적인 구체예에서, 환원제는 네거티브 환원 포텐셜을 갖는 금속, 예컨대 알루미늄, 마그네슘, 또는 리튬이다. 이는 포지티브 환원 포텐셜을 갖지 않는 물질의 환원을 가능하게 한다. 환원된 금속은 입자 또는 막의 형태가 될 수 있다.

[0035] 다른 택일적인 구체예에서, 크리닝 또는 표면과의 반응 방법은 표면에 반응 막을 증착하고 막을 강한 펄스 광에 노출시켜 표면과 막을 반응시킴에 의해 수행된다. 요컨대, 매우 고온으로 가열되는 상대적으로 무해한 화학물질은 실온에서 상대적으로 위험한 물질과 유사한 화학적 활성을 가질 수 있다. 어플리케이션은 세척제, 표면 제조제 등을 포함한다. 상대적으로 무해한 시약은 고온에서만 매우 활성인데, 이는 보다 안전하고 잠재적으로 보다 환경적인 세척제가 보다 위험한 물질 대신에 사용될 수 있음을 의미한다. 이러한 시약의 보관은 보다 안전하며, 사용 후 시약의 처리도 보다 값싸고 환경적이다.

[0036] 아래의 문단은 본 발명의 공정 동안 박막에 무슨 일이 일어나는지를 설명한다. 전형적인 두께의 박막은 1 마이크로미터이며, 전형적인 두께의 기관은 150 마이크로미터(6 mils)이다. 막 기재 구리 산화물/유기 환원제에 대한 바람직한 펄스는 1,000 마이크로초 펄스 길이를 갖는 330 V이다. 이 세팅은 1.7 J/cm²의 방사선 노출 또는 1.7 KW/cm²의 평균 방사 파워에 상응한다. 방사선 손실은 무시되며, 용매의 증발에 의한 흡수, 박막의 인터페이스에서 PET의 용해에 의해 흡수되는 에너지, 및 자연 대류를 추정된 시스템의 열적 시뮬레이션이 수행되는 산화-환원 반응으로부터 유리되는 에너지는 인터페이스에서 소실된다. 도 1로부터 추정된 경화 장치는 펄스 이전에 실온(25℃)이며, 1 ms 펄스의 말단에서 계산된 박막의 피크 온도는 약 1,040℃이다. 전체 막/기관은 25 ms 이내에 PET의 발표된 150℃ 분해 온도 미만으로 되돌아간다. 이 가열은 기관에 명백한 손상없이 수행된다. 그러나, PET의 발표된 분해 온도로 정해진 일반적인 대류 오븐과 달리, 상당히 높은 피크 온도는 산화-환원 반응을 일으키기에 충분한 활성화 에너지를 공급한다. 산화-환원 반응이 25 ms 보다 짧은 시간 프레임에서 확실히 완결되기 때문에, 구리가 공기에 의해 산화되기에 적당한 시간이 없다. 따라서, 산화-환원 반응이 일어나며 구리의 산화는 일어나지 않는다. 따라서, 고 전도성 구리막이 생성된다. 또한, 박막이 도달하는 소정의 온도에서, 얻은 구리 입자 역시 광의 펄스에 의해 소결된다. 소결은 전기 전도성 및 막의 안정성 모두가 증가하는 효과를 갖는다.

[0037] 본 발명의 방법의 한 장점은 환원이 매우 빠르게 완결될 수 있고, 이는 고속 프린팅 및 웹 핸들링 기술과 양립하게 한다. 결과적으로, 고온 프로세싱은 값싼 저온 기관 예컨대 종이, 플라스틱, 또는 중합체에 수행될 수 있다. 본 발명의 방법의 다른 장점은 환원 반응이 대기 환경 예컨대 공기에서 수행될 수 있다는 점이다. 본 발명의 방법의 다른 장점은 구리, 산화된 구리, 또는 심지어 구리 산화물이 기관에 증착될 수 있고 은보다 극적으로 낮은 단가에서 경쟁적인 프린트된 은의 저항으로 경화될 수 있다. 보다 구체적으로, 공기 중에서 가열되는 경우 구리는 산화된다. 본 발명은 이들 산화 수준에도 불구하고 고 전도성 막이 되도록 공기 중에서 구리 입자의 경화를 허용한다.

[0038] 상술한 바와 같이, 본 발명은 저온 기관상에서 박막을 빠르게 환원하는 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0039] 본 발명 자체뿐 아니라, 이의 바람직한 사용 모드, 추가 개체, 및 장점은 여기 수반되는 도면과 관련하여 읽을 때 아래의 예시적인 구체예의 상세한 기재로부터 참조하여 이해되는 것이 가장 최선일 것이다.

도 1은 본 발명의 바람직한 구체예에 따른 저온 기관상의 박막을 경화시키는 방법의 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 바람직한 구체예에 따른 경화 장치의 도해이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

실시예

실시예 1 - 아스코르브산 환원제

20mL 바이알에 3.0g <50nm 구리 (II) 산화물, 3.6g 탈이온화 물, 0.15g PVP K-30, 0.3g 에틸렌 글리콜, 0.04g Tergitol[®] TMN-6, 0.02g Dynol[®] 604, 0.02g BYK[®]-020, 및 0.66g 아스코르브산을 혼합하여 구리 산화물 분산액을 제조하였다. 5g의 지르코늄 산화물 밀링 미디어를 첨가하고 이 바이알을 60분간 교반하였다.

분산액을 #5 Meyer 바를 사용한 드로우다운(drawdown)에 의해 Melinex[®] ST505 PET의 시트에 적용시켰다.

샘플을 공기 환경하에 1,000 마이크로세컨드의 펄스 길이 및 분당 24 피트에서 2의 오버랩 인자로 경화시켰다. 막은 전기적으로 전도성이 아니지만, 막의 색은 어두운 갈색에서 구리 색으로 변화되어 구리 산화물이 구리로 상당히 변환되었음을 나타낸다.

실시예 2 - 에틸렌 글리콜/글리세롤 환원제

20mL 바이알에 2.0g NanoArc[®] 구리 산화물, 5.7g 탈이온화 물, 0.10g PVP K-30, 0.6g 에틸렌 글리콜, 0.03g Tergitol[®] TMN-6, 0.01g Dynol[®] 604, 및 0.32g 글리세롤을 혼합하여 구리 산화물 분산액을 제조하였다. 5g의 지르코늄 산화물 밀링 미디어를 첨가하고 이 바이알을 60분간 교반하였다.

분산액을 #5 Meyer 바를 사용한 드로우다운에 의해 Melinex[®] ST505 PET의 시트에 적용시켰다.

샘플을 공기 환경하에 850 마이크로세컨드의 펄스 길이 및 분당 24 피트에서 2의 오버랩 인자로 경화시켰다. 막은 전기적으로 전도성이 아니지만, 막의 색은 어두운 갈색에서 구리 색으로 변화되어 구리 산화물이 구리로 상당히 변환되었음을 나타낸다.

실시예 3 - 에틸렌 글리콜/글리세롤 환원제

20mL 바이알에 2.0g NanoArc[®] 구리 산화물, 5.4g 탈이온화 물, 0.10g PVP K-30, 0.6g 에틸렌 글리콜, 0.03g Tergitol[®] TMN-6, 0.01g Dynol[®] 604, 및 0.67g 글리세롤을 혼합하여 구리 산화물 분산액을 제조하였다. 5g의 지르코늄 산화물 밀링 미디어를 첨가하고 이 바이알을 60분간 교반하였다.

분산액을 #5 Meyer 바를 사용한 드로우다운에 의해 Melinex[®] ST505 PET의 시트에 적용시켰다.

샘플을 공기 환경하에 1,000 마이크로세컨드의 펄스 길이 및 분당 24 피트에서 3의 오버랩 인자로 경화시켰다. 막은 전기적으로 전도성이 아니지만, 막의 색은 어두운 갈색에서 구리 색으로 변화되어 구리 산화물이 구리로 상당히 변환되었음을 나타낸다.

실시예 4 - 에틸렌 글리콜/글리세롤 환원제

20mL 바이알에 2.0g NanoArc[®] 구리 산화물, 4.9g 탈이온화 물, 0.10g PVP K-30, 0.5g 에틸렌 글리콜, 0.03g Tergitol[®] TMN-6, 0.01g Dynol[®] 604, 및 1.32g 글리세롤을 혼합하여 구리 산화물 분산액을 제조하였다. 5g의 지르코늄 산화물 밀링 미디어를 첨가하고 이 바이알을 60분간 교반하였다.

분산액을 #5 Meyer 바를 사용한 드로우다운에 의해 Melinex[®] ST505 PET의 시트에 적용시켰다.

샘플을 공기 환경하에 2,300의 펄스 길이로 750V에서 단일 펄스로 경화시켰다. 막의 색은 어두운 갈색에서 구리 색으로 변화되어 구리 산화물이 구리로 상당히 변환되었음을 나타낸다. 막의 시트 저항성은 4.1 Ω/sq 였다.

실시예 5 - 글루코스 환원제

20mL 바이알에 1.75g NanoArc[®] 구리 산화물, 5.3g 탈이온화 물, 0.09g PVP K-30, 0.6g 에틸렌 글리콜, 0.02g

Tergitol[®] TMN-6, 0.01g Dynol[®] 604, 및 0.79g 글루코스를 혼합하여 구리 산화물 분산액을 제조하였다. 5g의 지르코늄 산화물 밀링 미디어를 첨가하고 이 바이알을 60분간 교반하였다.

- [0059] 분산액을 #5 Meyer 바를 사용한 드로우다운에 의해 Melinex[®] ST505 PET의 시트에 적용시켰다. 따로, 분산액을 #5 Meyer 바를 사용한 드로우다운에 의해 엡손 포토 페이퍼의 시트에 적용시켰다.
- [0060] 샘플을 공기 환경하에 세 가지 패스(three passes)에 대해 400 마이크로세컨드의 펄스 길이 및 분당 24 피트에서 2의 오버랩 인자로 경화시켰다. 막은 전기적으로 전도성이 아니지만, 막의 색은 어두운 갈색에서 구리 색으로 변화되어 구리 산화물이 구리로 상당히 변환되었음을 나타낸다.
- [0061] 실시예 6 - 글루코스 환원제
- [0062] 20mL 바이알에 1.75g NanoArc[®] 구리 산화물, 5.3g 탈이온화 물, 0.09g PVP K-30, 0.6g 에틸렌 글리콜, 0.02g Tergitol[®] TMN-6, 0.01g Dynol[®] 604, 및 1.59g 글루코스를 혼합하여 구리 산화물 분산액을 제조하였다. 5g의 지르코늄 산화물 밀링 미디어를 첨가하고 이 바이알을 60분간 교반하였다.
- [0063] 분산액을 #5 Meyer 바를 사용한 드로우다운에 의해 Melinex[®] ST505 PET의 시트에 적용시켰다.
- [0064] 샘플을 공기 환경하에 500 마이크로세컨드의 펄스 길이 및 분당 24 피트에서 2의 오버랩 인자로 경화시켰다. 막의 색은 어두운 갈색에서 구리 색으로 변화되어 구리 산화물이 구리로 상당히 변환되었음을 나타낸다. 막의 시트 저항성은 2.2 Ω/sq 였다.
- [0065] 실시예 7 - 핵산디올 환원제
- [0066] 20mL 바이알에 1.5g NanoArc[®] 구리 산화물, 7.5g 탈이온화 물, 0.08g PVP K-30, 0.6g 에틸렌 글리콜, 0.02g Tergitol[®] TMN-6, 0.02g Dynol[®] 604, 및 0.47g 1,2-핵산디올을 혼합하여 구리 산화물 분산액을 제조하였다. 5g의 지르코늄 산화물 밀링 미디어를 첨가하고 이 바이알을 60분간 교반하였다.
- [0067] 분산액을 #5 Meyer 바를 사용한 드로우다운에 의해 Melinex[®] ST505 PET의 시트에 적용시켰다.
- [0068] 샘플을 공기 환경하에 600 마이크로세컨드의 펄스 길이 및 분당 24 피트에서 2의 오버랩 인자로 경화시켰다. 막은 전기적으로 전도성이 아니지만, 막의 색은 어두운 갈색에서 구리 색으로 변화되어 구리 산화물이 구리로 상당히 변환되었음을 나타낸다.
- [0069] 실시예 8 - 글루타르산 환원제
- [0070] 20mL 바이알에 1.5g <50nm 구리 (II) 산화물, 6.8g 탈이온화 물, 0.08g PVP K-30, 0.8g 에틸렌 글리콜, 0.03g Tergitol[®] TMN-6, 0.02g Dynol[®] 604, 및 0.47g 글루타르산을 혼합하여 구리 산화물 분산액을 제조하였다. 5g의 지르코늄 산화물 밀링 미디어를 첨가하고 이 바이알을 60분간 교반하였다.
- [0071] 분산액을 #5 Meyer 바를 사용한 드로우다운에 의해 Melinex[®] ST505 PET의 시트에 적용시켰다.
- [0072] 샘플을 공기 환경하에 1,200 마이크로세컨드의 펄스 길이 및 분당 25 피트에서 3의 오버랩 인자로 경화시켰다. 막의 색은 어두운 갈색에서 구리 색으로 변화되어 구리 산화물이 구리로 상당히 변환되었음을 나타낸다. 막의 시트 저항성은 2.7 Ω/sq 였다.
- [0073] 실시예 9 - 폴리아크릴아미드 환원제
- [0074] 20mL 바이알에 1.75g NanoArc[®] 구리 산화물, 5.3g 탈이온화 물, 0.09g PVP K-30, 0.6g 에틸렌 글리콜, 0.02g Tergitol[®] TMN-6, 0.01g Dynol[®] 604, 및 1.25g 폴리아크릴아미드를 혼합하여 구리 산화물 분산액을 제조하였다. 5g의 지르코늄 산화물 밀링 미디어를 첨가하고 이 바이알을 60분간 교반하였다.
- [0075] 분산액을 #5 Meyer 바를 사용한 드로우다운에 의해 Melinex[®] ST505 PET의 시트에 적용시켰다.
- [0076] 샘플을 공기 환경하에 800 마이크로세컨드의 펄스 길이 및 분당 24 피트에서 2의 오버랩 인자로 경화시켰다. 막은 전기적으로 전도성이 아니지만, 막의 색은 어두운 갈색에서 구리 색으로 변화되어 구리 산화물이 구리로

상당히 변환되었음을 나타낸다.

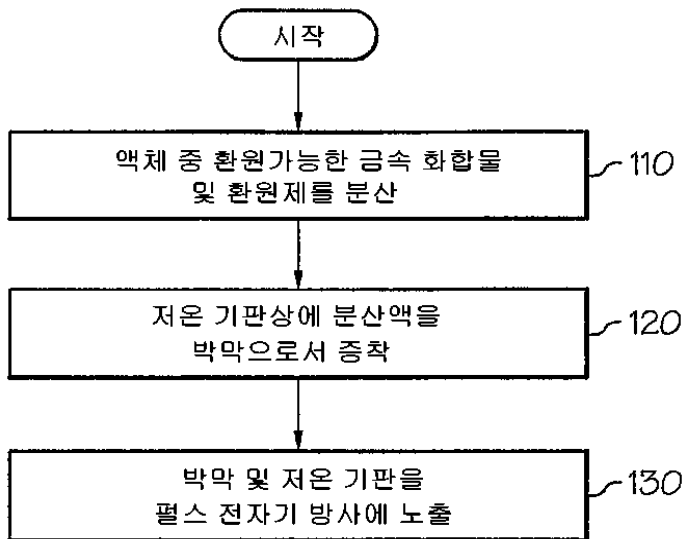
- [0077] 실시예 10 - 펜타에리쓰리톨 환원제
- [0078] 20mL 바이알에 1.75g NanoArc[®] 구리 산화물, 5.3g 탈이온화 물, 0.09g PVP K-30, 0.6g 에틸렌 글리콜, 0.02g Tergitol[®] TMN-6, 0.01g Dynol[®] 604, 및 0.90g 펜타에리쓰리톨을 혼합하여 구리 산화물 분산액을 제조하였다. 5g의 지르코늄 산화물 밀링 미디어를 첨가하고 이 바이알을 60분간 교반하였다.
- [0079] 분산액을 #5 Meyer 바를 사용한 드로우다운에 의해 Melinex[®] ST505 PET의 시트에 적용시켰다.
- [0080] 샘플을 공기 환경하에 600 마이크로초의 펄스 길이 및 분당 24 피트에서 2의 오버랩 인자로 경화시켰다. 막은 전기적으로 전도성이 아니지만, 막의 색은 어두운 갈색에서 구리 색으로 변화되어 구리 산화물이 구리로 상당히 변환되었음을 나타낸다.
- [0081] 실시예 11 - 석신산 환원제
- [0082] 20mL 바이알에 1.75g NanoArc[®] 구리 산화물, 5.3g 탈이온화 물, 0.09g PVP K-30, 0.6g 에틸렌 글리콜, 0.02g Tergitol[®] TMN-6, 0.01g Dynol[®] 604, 및 0.71g 석신산(소듐염)을 혼합하여 구리 산화물 분산액을 제조하였다. 5g의 지르코늄 산화물 밀링 미디어를 첨가하고 이 바이알을 60분간 교반하였다.
- [0083] 분산액을 #5 Meyer 바를 사용한 드로우다운에 의해 Melinex[®] ST505 PET의 시트에 적용시켰다.
- [0084] 샘플을 공기 환경하에 700 마이크로초의 펄스 길이 및 분당 24 피트에서 4의 오버랩 인자로 경화시켰다. 막은 전기적으로 전도성이 아니지만, 막의 색은 어두운 갈색에서 구리 색으로 변화되어 구리 산화물이 구리로 상당히 변환되었음을 나타낸다.
- [0085] 실시예 12 - 카본 환원제
- [0086] 20mL 바이알에 1.75g NanoArc[®] 구리 산화물, 5.3g 탈이온화 물, 0.09g PVP K-30, 0.6g 에틸렌 글리콜, 0.02g Tergitol[®] TMN-6, 0.01g Dynol[®] 604, 및 0.32g 카본 블랙을 혼합하여 구리 산화물 분산액을 제조하였다. 5g의 지르코늄 산화물 밀링 미디어를 첨가하고 이 바이알을 60분간 교반하였다.
- [0087] 분산액을 #5 Meyer 바를 사용한 드로우다운에 의해 Melinex[®] ST505 PET의 시트에 적용시켰다.
- [0088] 샘플을 공기 환경하에 500 마이크로초의 펄스 길이 및 분당 24 피트에서 2의 오버랩 인자로 경화시켰다. 막은 전기적으로 전도성이 아니지만, 막의 색은 어두운 갈색에서 구리 색으로 변화되어 구리 산화물이 구리로 상당히 변환되었음을 나타낸다.
- [0089] 실시예 13 - 요산 환원제
- [0090] 20mL 바이알에 1.75g NanoArc[®] 구리 산화물, 5.3g 탈이온화 물, 0.09g PVP K-30, 0.6g 에틸렌 글리콜, 0.02g Tergitol[®] TMN-6, 0.01g Dynol[®] 604, 및 0.89g 요산을 혼합하여 구리 산화물 분산액을 제조하였다. 5g의 지르코늄 산화물 밀링 미디어를 첨가하고 이 바이알을 60분간 교반하였다.
- [0091] 분산액을 #5 Meyer 바를 사용한 드로우다운에 의해 Melinex[®] ST505 PET의 시트에 적용시켰다.
- [0092] 샘플을 공기 환경하에 600 마이크로초의 펄스 길이 및 분당 24 피트에서 2의 오버랩 인자로 경화시켰다. 막은 전기적으로 전도성이 아니지만, 막의 색은 어두운 갈색에서 구리 색으로 변화되어 구리 산화물이 구리로 상당히 변환되었음을 나타낸다.
- [0093] 실시예 14 - 글리세롤 환원제를 갖는 잉크젯
- [0094] 구리 산화물 분산액을 52.5g NanoArc[®] 구리 산화물, 2.6g PVP K-30, 및 294.9g 탈이온화 물의 혼합물을 일차로 밀링하여 제조하였다. 얻은 평균 입자 크기는 115nm 였다. 잉크젯 잉크를 8.4g의 가공된(milled) 구리 산화물 분산액, 1.0g 글리세롤, 0.5g 에틸렌 글리콜, 0.04g Triton[®] X-100, 및 0.03g BYK[®]-020의 혼합에 의해 제조하였다.

- [0095] 잉크젯 잉크를 픽토리코 브랜드 PET상에 데스크탑 잉크젯 프린터를 사용하여 프린트하였다.
- [0096] 샘플을 공기 환경하에 300 마이크로초간의 펄스 길이 및 분당 24 피트에서 2의 오버랩 인자로 경화시켰다. 막의 색은 어두운 갈색에서 구리 색으로 변화되어 구리 산화물이 구리로 상당히 변환되었음을 나타낸다. 막의 시트 저항성은 1 Ω/sq 였다.
- [0097] 실시예 15 - 아스코르브산 및 글리세롤 환원제를 갖는 구리 파우더
- [0098] 구리 분산액을 7.57g의 탈이온화 물 중 2.5g의 미쓰이 구리 파우더, 0.04g의 BYK®-020, 0.04g의 Tergitol® TMN-6, 0.25g의 PVP K-30, 0.89g의 글리세롤, 0.45g의 에틸렌 글리콜, 0.76g의 아스코르브산을 혼합함에 의해 제조하였다.
- [0099] 분산액을 #10 Meyer 바를 사용한 드로우다운에 의해 픽토리코 브랜드 PET의 시트에 적용시켰다.
- [0100] 샘플을 공기 환경하에 1,000 마이크로초간의 펄스 길이 및 분당 24 피트에서 4의 오버랩 인자로 경화시켰다. 막의 색은 어두운 갈색에서 구리 색으로 변화되어 구리 산화물이 구리로 상당히 변환되었음을 나타낸다. 막의 시트 저항성은 40 mΩ/sq 였다. 막이 완전히 밀집된(fully dense) 것으로 가정하면, 1.3 마이크로론 두께이고 따라서 5.2 마이크로 Ω-cm의 벌크 전도성 또는 순수한 구리의 3배의 벌크 전도성을 갖는다.
- [0101] 실시예 16 - 아스코르브산 환원제를 갖는 잉크젯
- [0102] 구리 산화물 분산액을 52.5g NanoArc® 구리 산화물, 2.6g PVP K-30, 및 294.9g 탈이온화 물의 혼합물을 일차로 밀링하여 제조하였다. 얻은 평균 입자 크기는 115nm 였다. 제 1 잉크젯 잉크를 8.4g의 가공된 구리 산화물 분산액, 1.0g 글리세롤, 0.5g 에틸렌 글리콜, 0.04g Triton® X-100, 및 0.03g BYK®-020의 혼합에 의해 제조하였다. 제 2 잉크젯 잉크를 42.5g의 탈이온화 물 중 0.1g의 BYK®-020, 0.2g의 Triton® X-100, 10.0g의 아스코르브산, 3.0g의 에틸렌 글리콜, 4.5g의 글리세롤을 혼합하여 제조하였다.
- [0103] 두 잉크젯 잉크를 픽토리코 브랜드 PET상에 잉크젯 프린터를 사용하여 순차적으로 프린트하였다.
- [0104] 샘플을 공기 환경하에 1,000 마이크로초간의 펄스 길이 및 분당 24 피트에서 1의 오버랩 인자로 경화시켰다. 막의 색은 어두운 갈색에서 구리 색으로 변화되어 구리 산화물이 구리로 상당히 변환되었음을 나타낸다. 막은 0.3 마이크로론 두께인 것으로 예측되었으며, 4.1 마이크로 Ω-cm의 벌크 전도성 또는 순수한 구리의 2.4배의 벌크 전도성을 가짐을 나타내는 140mΩ/sq의 시트 저항성을 갖는다.
- [0105] 모든 상술한 실시예들을 동일하게 제조하고 150℃에서 30분간 공기 환경을 포함하는 오븐에 두었다. 모든 경우에서, 막의 변환 또는 전도성의 시각적 증거는 없었다. 더욱 높은 오븐 온도는 가능하지 않은데 PET의 최대 작업 온도가 150℃이기 때문이다. 보다 높은 온도 기관, 예컨대 캡탄(Kaptan) 또는 유리가 사용되는 경우, 심지어 800℃에 달하는 온도에서도 변환은 관찰되지 않았다.
- [0106] 실시예 17 - 아스코르브산 환원제를 갖는 구리 설페이트
- [0107] 제 1 용액을 탈이온화 물 중 20wt% CuSO₄ · 5H₂O로 제조하였다. 제 2 용액을 42.5g의 탈이온화 물 중 0.1g의 BYK®-020, 0.2g의 Triton® X-100, 10.0g의 아스코르브산, 3.0g의 에틸렌 글리콜, 4.5g의 글리세롤을 혼합하여 제조하였다.
- [0108] 제 1 용액을 #10 Meyer 바를 사용한 드로우다운에 의해 통상의 포토카피 종이에 증착하였다. 후에 #5 바를 사용한 드로우다운에 의해 제 2 용액을 증착하였다.
- [0109] 샘플을 공기 환경하에 세 가지 패스에 대해 1,000 마이크로초간의 펄스 길이 및 분당 24 피트에서 4의 오버랩 인자로 경화시켰다. 막은 전기적으로 전도성이 아니지만, 막의 색은 어두운 갈색에서 구리 색으로 변화되어 구리 산화물이 구리로 상당히 변환되었음을 나타낸다. 막은 0.3 마이크로론 두께인 것으로 예측되었으며, 4.1 마이크로 Ω-cm의 벌크 전도성 또는 순수한 구리의 2.4배의 벌크 전도성을 가짐을 나타내는 140mΩ/sq의 시트 저항성을 갖는다. 저배율 현미경하에서 구리가 종이의 파이버에 코팅되었음을 관찰하였다.
- [0110] 실시예 18 - 알루미늄 환원제
- [0111] 분산액을 6.0g의 탈이온화 물 중 0.29g의 Valimet-H2 알루미늄 파우더, 시그마-알드리치로부터의 0.77g의 <5마이크론 구리 (II) 산화물, 0.11g의 PVP K-30으로 제조하였다.

- [0112] 분산액을 #10 Meyer 바를 사용한 드로우다운에 의해 픽토리코 브랜드 PET의 시트에 적용시켰다.
- [0113] 샘플을 공기 환경하에 1,000 마이크로세컨드의 펄스 길이 및 분당 28 피트에서 2의 오버랩 인자로 경화시켰다. 막은 전기적으로 전도성이 아니지만, 막의 색은 어두운 갈색에서 구리 색으로 변화되어 구리 산화물이 구리상 상당히 변환되었음을 나타낸다.
- [0114] 대조적으로, 동일한 막들을 모든 상술한 실시예들에서 제조하고 150℃에서 30분간 공기 환경을 포함하는 오븐에 두었다. PET의 최대 작업 온도 때문에 150℃가 선정되었다. 변환은 관찰되지 않았으며, 어느 막도 임의의 측정가능한 전기 저항성(400 MΩ/square 초과)을 나타내지 않았다.
- [0115] 비록 본 발명이 바람직한 구체예를 참조로 하여 구체적으로 도시되고 설명되었으나, 당업자는 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않은 채, 다양한 형태 및 세부사항의 변형이 가능함을 이해할 것이다.

도면

도면1



도면2

