



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2019년09월11일  
 (11) 등록번호 10-2020914  
 (24) 등록일자 2019년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C09D 11/52 (2014.01) B41M 5/00 (2006.01)  
 H01B 1/22 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2014-7005769  
 (22) 출원일자(국제) 2012년09월05일  
 심사청구일자 2017년09월04일  
 (85) 번역문제출일자 2014년03월03일  
 (65) 공개번호 10-2014-0068921  
 (43) 공개일자 2014년06월09일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/053764  
 (87) 국제공개번호 WO 2013/036519  
 국제공개일자 2013년03월14일  
 (30) 우선권주장  
 61/531,347 2011년09월06일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020050033513 A\*  
 US20080093422 A1\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**헨켈 아이피 앤드 홀딩 게엠베하**  
 독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라세 67  
 (72) 발명자  
**웨이, 빈**  
 미국 08823 뉴저지주 프랭클린 파크 베타 드라이브 2612  
**후양, 샤오안**  
 미국 08844 뉴저지주 힐스버러 아파트먼트 322 블룸링데일 드라이브 9  
**샤오, 엘리슨, 웨**  
 미국 08502 뉴저지주 벨 미드 미도우 라크 레인 76  
 (74) 대리인  
**양영준, 심미성**

전체 청구항 수 : 총 12 항

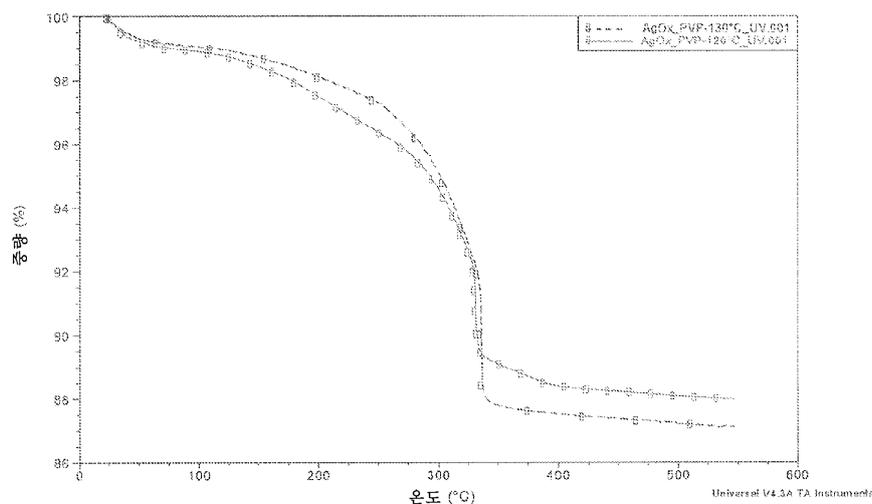
심사관 : 강영진

**(54) 발명의 명칭 전도성 물질 및 방법**

**(57) 요약**

소결된 은의 전도성 망상구조를 제조하는 방법은 은 화합물 및 결합제를 포함하는 전도성 잉크를 제조하는 것; 기관상에 전도성 잉크를 침착하고, 침착된 전도성 잉크에 외부 에너지를 적용하여 잉크를 건조시키는 것; 및 건조된 잉크에 외부 에너지를 적용하여 잉크를 은 원소로 분해하고 은 원소를 전도성 망상구조로 소결하는 것을 포함한다.

**대표도 - 도5**



**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

- (a) 은 화합물 및 결합제를 포함하는 전도성 잉크를 제조하는 단계;
- (b) 전도성 잉크를 기판상에 침착하고 외부 에너지를 적용하여 침착된 전도성 잉크를 건조시키는 단계;
- (c) 건조된 전도성 잉크에 외부 에너지를 적용하여 은 화합물을 은 원소로 분해하고 은 원소를 전도성 망상구조로 소결하는 단계이되, 은을 소결하기 위한 외부 에너지원이 펄스 UV 조사인 단계

를 포함하고,

은 화합물이 은 옥시드, 은 카르보네이트, 은 카르복실레이트, 은 아세테이트, 은 포르메이트, 은 옥살레이트, 은 프로피오네이트, 은 부타노에이트, 은 에틸헥사노에이트, 은 네오데카노에이트, 은 펜타플루오로프로피오네이트, 은 시트레이트, 은 글리콜레이트, 은 벤조에이트, 은 트리플루오로아세테이트, 은 페닐아세테이트, 은 아세틸아세토네이트, 및 은 헥사플루오로아세틸-아세토네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 소결된 은의 전도성 망상구조 제조 방법.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제1항에 있어서, 은 화합물이 은 포르메이트, 은 옥살레이트, 또는 은 포르메이트 및 은 옥살레이트의 조합물인 것인 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 은 화합물이 총 전도성 잉크의 1 내지 70 중량%의 양으로 존재하는 것인 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 결합제가 폴리피롤리돈, 에폭시, 페놀 수지, 아크릴, 우레탄, 실리콘, 스티렌 알릴 알코올, 폴리알킬렌 카르보네이트, 및 폴리비닐 아세탈로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 결합제가 폴리피롤리돈인 것인 방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 결합제가 총 전도성 잉크의 0.1 내지 30 중량%의 양으로 존재하는 것인 방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 전도성 잉크가 아민, 옥심, 구아니딘, 카르바존, 알코올 및 폴리올, 히드라진, 히드라존, 히드라지드, 알데히드, 및 아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 환원제를 추가로 포함하는 것인 방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 환원제가 부틸아민, 노닐아민, 디부틸아민, 트리부틸아민, 디에틸렌아민, 테트라에틸렌펜타민, 옥틸아민, 트리에틸아민, 및 이소프로판올아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 아민인 것인 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 환원제가 옥틸아민인 것인 방법.

**청구항 11**

제8항에 있어서, 환원제가 아세톤옥심, 메틸알독심, 및 메틸에틸케톡심으로 이루어진 군으로부터 선택되는 옥심인 것인 방법.

**청구항 12**

제8항에 있어서, 환원제가 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 테르피네올, t-부탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜 디아세테이트, 포름알데히드, 옥타날, 데카날, 도데카날, 및 디메틸포름아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

**청구항 13**

제1항에 있어서, 전도성 잉크를 건조시키기 위한 외부 에너지원이 25 ℃ 내지 200 ℃의 온도 또는 온도 범위 내의 열인 것인 방법.

**청구항 14**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 출원은 2011년 9월 6일에 출원된 미국 특허출원 제61/531,347호의 우선권을 주장하며 그 내용은 본원에 참고 문헌으로써 삽입된다.

[0002] 본 발명은 전도성 잉크 조성물 및 그러한 조성물로 만들어지는 전도성 망상구조를 제조하는 방법에 관한 것이다. 전도성 잉크 조성물은 금속 원소로 분해 또는 환원되고, 이후 소결되어 전도성 망상구조를 만드는 금속 전구체 화합물을 함유한다. 이러한 조성물은 전자 장치의 미세한 회로 형성에 사용하기에 적합하다.

**배경 기술**

[0003] 은은 단일 금속 중 가장 낮은 전기 저항률을 가지며, 산화은은 또한 기타 금속의 산화물과 달리 전도성이다. 그 결과, 전자 산업 내 적용 분야에서 전도성 잉크 및 접착제를 제조하기 위해 은이 수지 및 중합체와 함께 널리 사용된다. 마이크로미터 규모의 은 박편이 사용될 때, 박편 간의 접촉이 접촉 저항을 형성하며, 수많은 접점은 벌크 은으로 얻어지는 것보다 적어도 25 내지 30배 더 높은 잉크 또는 접착제의 전체 저항에 기여한다.

[0004] 접촉 저항을 극복하기 위하여 은 박편이 연속적 망상구조로 소결될 수 있다. 그러나, 소결은 850 ℃ 이상의 온도를 요구한다. 세라믹 또는 금속 이외의 대부분의 기관은 이러한 범위의 온도를 견디지 못한다. 이것은 높은 온도가 수용될 수 없을 때 마이크로미터 규모 은 박편으로부터 얻을 수 있는 전도성을 제한한다.

[0005] 이러한 상황에서, 나노은은 대체 방안을 제공한다. 본원에서 나노은은 100 나노미터(nm) 이하로 측정되는 적어도 한 치수를 갖는 은 입자, 박편, 막대 또는 선으로 정의된다. 마이크로 규모의 은 박편과 달리, 나노은은 100 ℃만큼 낮은 온도에서 소결할 수 있으며 최종 전자적 용도에 충분한 전도성을 제공한다. 게다가 나노 규모의 은 입자는 기타 외부 에너지원, 예컨대 레이저 또는 자외선에 의해서도 소결될 수 있다.

[0006] 나노은 입자의 사용은 단점을 가지고 있다. 합성 경로가 어렵고 다수의 복잡한 분리를 요구한다. 나노입자가 안정된 분산체로 유지되기 위해 계면활성제가 필요하나, 소결이 일어나게 하기 위해서는 계면활성제가 제거되어야 한다.

[0007] 더욱이, 나노은의 소결된 망상구조는 저가 기관, 예컨대 인쇄된 디스플레이, RFID 태그 및 태양광 전지에 사용되는 것들에 대한 접착력이 매우 약하다. 약한 접착력을 극복하기 위해, 통상적으로 중합체 및/또는 수지인 유기 결합체가 나노은에 첨가되어 접착력 및 기계적 강도를 높인다. 그러나 결합체의 존재는 나노은의 소결을 방해하기도 하여, 나노은으로부터 높은 전도성 및 강한 접착력을 얻기 어렵게 한다.

[0008] 나노은 입자의 사용에 대한 대안적인 접근법은 전구체 방법으로, 적절한 용매에서 은 화합물이 열 또는 기타 외부 에너지에 의해 은 필름 또는 은 입자로 분해되는 것이다. 환원제의 도입이 은 원소로 은 화합물이 환원되는 것을 촉진할 것이다. 이러한 방식으로, 적용을 위한 은 나노입자의 현장에서의 생성에 화학적 변형이

사용된다. 이 방법은 사전형성된 은 나노입자에 비해 몇 가지 이점을 갖는다; 은 나노입자는 분산되거나 안정화될 필요가 없고, 은 화합물 잉크는 고체를 함유하지 않는 액체여서 응집이 문제되지 않고, 잉크가 인쇄를 위해 제제화될 수 있다.

[0009] 그럼에도 불구하고, 전구체 방법을 사용하는 것은 다른 문제를 야기한다. 은 전구체 잉크로부터 충분한 전도성이 얻어질 수 있음에도 불구하고, 기관에 대한 접착력은 약하다. 은 전구체 잉크의 접착력을 강화하기 위하여 조성물에는 중합체 및/또는 수지의 결합제가 필요하다. 그러나, 결합제의 존재는 열에 의한 소결을 방해하고, 결과적으로 전도성을 낮춘다.

[0010] 따라서, 은 화합물로부터 상업적으로 사용가능한 전도성 및 기관에 대한 접착력을 갖는 전도성 망상구조를 제조하는 수단이 필요하다.

**발명의 내용**

[0011] 본 발명은 (a) 은 화합물 및 결합제를 포함하는 전도성 잉크를 제조하는 단계; (b) 전도성 잉크를 기관상에 침착하고 침착된 전도성 잉크에 외부 에너지를 적용하여 잉크를 건조시키는 단계; (c) 건조된 전도성 잉크에 외부 에너지를 적용하여 전도성 잉크를 은 원소로 분해시키고 은 원소를 전도성 망상구조로 소결하는 단계를 포함하는 소결된 은의 전도성 망상구조를 제조하는 방법이다.

[0012] 한 실시태양에서, 복사 에너지는 펄스 자외선이다.

[0013] 이 방법은 중합체 및/또는 수지 결합제의 존재하에 금속 전구체 화합물로부터 계내 생성되는 금속 나노입자의 소결을 가능하게 한다. 중합체 및/또는 수지 결합제의 존재는 기관에 대한 접착력을 강화한다. 한 실시태양에서, 펄스 자외선은 금속 나노입자의 소결을 유발하는 에너지원으로서 사용되고; 펄스 자외선은 높은 온도에 기관을 노출시키지 않아서 이 방법은 민감한 기관, 예컨대 플라스틱 및 종이에 사용하기에 적절하다.

**도면의 간단한 설명**

[0014] 도 1은 필름으로 캐스팅되고 150 °C에서 1시간 동안 어닐링한 은 나노입자의 주사 전자 현미경 (SEM) 사진이다. 도 2는 중합체 매트릭스에서 소결하지 않은 은 나노입자의 SEM이다. 필름은 230 °C에서 20분 동안 가열되었다. 도 3은 계내 생성되고, 120 °C에서 30분 동안 가열된 은 나노입자의 SEM이다. 소결의 증거가 없다. 도 4는 중합체 매트릭스에서 은 옥살레이트로부터 계내 생성된, 소결된 은 나노입자의 SEM이다. 중합체는 현미경 사진의 배경에 남아있다. 도 5는 어닐링 및 UV 노출 후의 전도성 필름의 TGA 그래프이다. 필름은 UV에 노출되기 전에 120 °C 또는 130 °C에서 30분 동안 어닐링되었다. TGA에서의 중량 손실은 잉크에 가해진 중합체의 양과 일치한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0015] 본 명세서 및 청구항에서 사용되는 전도성 망상구조는 은 원소로 환원되고, 이어서 은 원소가 소결된, 은 화합물을 함유하는 잉크로부터의 임의의 구조, 패턴, 트레이스, 필름 등을 의미한다.

[0016] 본 명세서 및 청구항에서 사용되는 은 화합물은 은이 은 원소로 전환될 수 있는 은을 포함하는 하나 이상의 화합물을 의미한다. 분해 또는 환원제와의 반응을 통해 전환이 발생한다. 은 화합물은 은으로부터 O, N, 또는 S로의 결합을 갖는 유기 리간드를 함유하는 분자; 및 무기 은염을 포함한다.

[0017] 예시적인 은 화합물은 산화은 및 은염을 포함한다. 적절한 은염은 예를 들어, 은 카르보네이트, 은 카르복실레이트, 은 아세테이트, 은 포르메이트, 은 옥살레이트, 은 프로피오네이트, 은 부타노에이트, 은 에틸헥사노에이트, 은 네오데카노에이트, 은 펜타플루오로프로피오네이트, 은 시트레이트, 은 글리콜레이트, 은 벤조에이트, 은 트리플루오로아세테이트, 은 페닐아세테이트, 은 아세틸아세토네이트, 및 은 헥사플루오로아세틸-아세토네이트를 포함한다.

[0018] 은 화합물은 각각 사용될 수 있고, 또는 임의의 2 이상의 화합물이 조합하여 사용될 수 있다. 한 실시태양에서, 은 화합물은 은 포르메이트 또는 은 옥살레이트, 또는 은 포르메이트 및 은 옥살레이트의 조합물이다.

[0019] 은 화합물은 총 전도성 잉크 조성물의 1 내지 70 중량%의 양의 범위로 전도성 잉크에 존재할 것이다. 일부 실

실시태양에서, 총 전도성 잉크 조성물 내 중량 기준의 은 화합물의 양의 범위에 대한 하한값은 1 내지 35 %의 임의의 값 또는 값의 범위일 것이고; 다른 실시태양에서, 하한값은 10 내지 25 %의 임의의 값 또는 값의 범위일 것이며; 전도성 잉크 조성물 내 중량 기준의 은 화합물의 양의 범위에 대한 상한값은 35 내지 70 % 내 임의의 값 또는 값의 범위일 것이고; 다른 실시태양에서 상한값은 45 내지 60 %의 임의의 값 또는 값의 범위일 것이다.

- [0020] 총 전도성 잉크 조성물 내 중량 기준의 은 화합물의 양의 값은 임의의 하한 또는 상한 범위 내 임의의 값 또는 값의 범위일 수도 있다.
- [0021] 결합제는 계내 중합할 단량체 또는 중합체일 수 있다. 적절한 중합체는 폴리피롤리돈, 에폭시, 페놀 수지, 아크릴, 우레탄, 및 실리콘을 포함한다. 기타 적절한 중합체는 스티렌 알릴 알코올, 폴리알킬렌 카르보네이트, 및 폴리비닐 아세탈을 포함한다. 결합제는 단일 결합제 또는 조합하여 사용되는 하나 이상의 결합제일 수 있다.
- [0022] 결합제는 총 전도성 잉크 조성물의 0.1 - 30 중량% 양으로 전도성 잉크 내에 존재할 것이다. 일부 실시태양에서 총 전도성 잉크 조성물 내 중량 기준의 결합제의 양의 범위에 대한 하한값은 0.1 내지 15 %의 임의의 값 또는 값의 범위일 것이고; 다른 실시태양에서, 하한값은 5 내지 10 %의 임의의 값 또는 값의 범위일 것이며; 총 전도성 잉크 조성물 내 중량 기준의 결합제의 양의 범위에 대한 상한값은 15 내지 30 %의 임의의 값 또는 값의 범위일 것이고; 다른 실시태양에서, 상한값은 20 내지 25 %의 임의의 값 또는 값의 범위일 것이다. 총 전도성 잉크 조성물 내 중량 기준의 결합제의 양의 값은 임의의 하한 또는 상한 범위 내 임의의 값 또는 값의 범위일 수도 있다.
- [0023] 환원제가 사용되는 경우, 그것은 산화될 수 있고, 그에 따라 은 화합물은 은 원소 (원자가가 0인 은)로 환원할 수 있는 하나 이상의 화합물로부터 선택될 것이다. 환원제의 양은 대략 하나의 은에 대한 화학량론적 비로 가해질 것이나 필요에 따라 수행자가 조정할 수 있다. 적절한 환원제는 아민, 옥심, 구아니딘, 카르바존, 알코올 및 폴리올, 히드라진, 히드라존, 히드라지드, 알데히드, 및 아미드로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0024] 한 실시태양에서 환원제는 알킬 아민 또는 방향족 아민이다. 적절한 아민은 예를 들어, 부틸아민, 노닐아민, 디부틸아민, 트리부틸아민, 디에틸렌아민, 테트라에틸렌펜타민, 옥틸아민, 트리에틸아민, 및 이소프로판올아민을 포함한다. 한 실시태양에서 환원제는 옥틸아민이다.
- [0025] 다른 실시태양에서 환원제는 옥심이다. 적절한 옥심은 알독심 및 케톡심을 포함한다. 한 실시태양에서 옥심은 아세톤옥심, 메틸알독심, 및 메틸에틸케톡심으로부터 선택된다.
- [0026] 또 다른 예시적인 환원제는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 테르피네올, t-부탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜 디아세테이트, 포름알데히드, 옥타날, 데카날, 도데카날, 및 디메틸포름아미드를 포함한다.
- [0027] 결합제 및 환원제는 액체 또는 고체 형태일 수 있다. 하나 초과와 결합제 및 하나 초과와 환원제가 전도성 잉크 내에서 사용될 수 있다. 이는 결합제 및 환원제의 성능 특성의 선택의 측면 뿐만 아니라, 점도를 조정하기 위해 액체 또는 고체의 결합제나 환원제를 사용할지를 선택하는 측면에서도 수행자에게 제제화의 자유를 제공한다.
- [0028] 일부 실시태양에서, 조성물의 성분을 용해하는 것을 돕거나 점도를 조정하기 위해 용매를 가하는 것이 도움이 될 수 있다. 이러한 경우, 적절한 용매는 단독 또는 조합으로의 알코올, 에테르, 에스테르, 아세톤 및 물을 포함한다.
- [0029] 통상적으로, 존재하는 임의의 용매, 액체 결합제, 및 액체 환원제를 포함하는 총 액체 매질은 조성물의 20 내지 90 중량%를 형성한다.
- [0030] 전도성 촉진 성분 없이 달성되는 전도성도 벌크 은의 전도성에 근접하겠지만, 조성물은 추가로 전도성 촉진 성분, 예컨대 옥살산 및/또는 포름산을 포함할 수 있다.
- [0031] 적절한 경우, 본 발명의 한 실시태양의 성분이 본 발명의 다른 실시태양의 임의의 기타 성분과 조합될 수 있다.
- [0032] 전도성 잉크 조성물은 최종 용도에 요구되는 어떠한 패턴 및 양으로든 기관상에 도포된다. 통상의 상업적으로 이용되는 기관은 에폭시 회로판, 유리, 종이, 플라스틱 (폴리에틸렌 테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르를 포함) 및 폴리이미드를 포함한다. 예시적인 최종 용도는 박막 트랜지스터, 플렉서블 디스플레이(flexible display), 태양광전지, RFID 장치, 및 전도성 트레이스를 포함한다.

- [0033] 침착은 당업계에서 현재 사용되는 다양한 인쇄 수단에 의해 달성될 수 있는데; 예시적인 수단은 잉크젯 프린터, 에어로졸 제트, 자동화 시린지, 리소그래픽(lithographic) 프린터, 증착 또는 스퍼터링 장치, 및 플렉소 (flexo), 그라비어(gravure), 또는 스크린 인쇄 수단을 포함한다. 이러한 침착 수단에 대한 적절한 점도는 선택되는 수단에 따라 것이며 과도한 실험없이 수행자에 의해 결정될 수 있다.
- [0034] 침착 후, 전도성 잉크는 외부 에너지원에 노출되어 건조된다. 일부 경우에서, 외부 에너지원은 은 화합물을 분해할 수도 있다. 외부 에너지는 열, 마이크로파, 및 자외선, 적외선 또는 가시광선 중 임의의 것일 수 있다. 조사선은 펄스되거나 연속적일 수 있다.
- [0035] 한 실시태양에서, 25 °C 내지 200 °C의 온도 또는 온도 범위에서 열이 외부에너지로 사용되고; 온도 범위에 대한 하한값은 25 °C 내지 100 °C의 임의의 값 또는 값의 범위일 것이고; 다른 실시태양에서 하한값은 50 °C 내지 75 °C의 임의의 값 또는 값의 범위일 것이고; 온도 범위에 대한 상한값은 100 °C 내지 200 °C의 임의의 값 또는 값의 범위일 것이고; 다른 실시태양에서 상한값은 130 °C 내지 170 °C의 임의의 값 또는 값의 범위일 것이다. 온도 또는 온도 범위는 임의의 하한 또는 상한 범위 내 임의의 값 또는 값의 범위일 수 있다.
- [0036] 은 화합물을 분해하기 위해 열을 적용하는 시간은 조성물에 따라 다를 것이며 일반적으로 1분 내지 2시간 범위 내일 것이다.
- [0037] 잉크를 건조하기 위한 에너지 적용 후에 침착된 잉크는 추가적인 외부 에너지에 노출되며, 이는 은 화합물을 은 원소로 분해하고 은 원소를 전도성 망상구조로 소결한다. 은 원소는 통상적으로 나노입자의 형태로 존재할 것이다. 입자의 생성 및 소결은 동시에 또는 연속하여 일어날 수 있다. 금속 나노입자의 표면 플라즈마 효과는 소결에 자외선을 사용할 기회를 제공한다. 특히, 펄스 자외선은 밀리초만큼이나 짧을 수 있는 단일 펄스에 수 천 줄만큼 높은 에너지를 집중시킨다.
- [0038] 본 발명은 또한 은 화합물 및 결합제를 포함하는 전도성 잉크를 제조하는 방법에 관한 것이다. 한 실시태양에서, 은 화합물은 적절한 액체 매질에서 은 포르메이트 또는 은 옥살레이트 중 적어도 하나와 안정화제를 반응시킴으로써 형성되는 은 착체이다. 안정화제는 리간드로 작용하여 액체 매질 내에서 은 이온과 착체를 형성할 것이다. 적절한 안정화제의 예는 위에서 언급한 하나 이상의 환원제이다. 적절한 액체 매질은 위에서 언급한 하나 이상의 용매일 것이다. 반응은 0 °C 바로 아래의 온도에서 일어날 것이다.
- [0039] 반응 후, 액체 매질의 양을 감소시켜 은 화합물 농도를 높일 수 있고; 다른 실시태양에서는, 0 °C 바로 아래의 온도로 유지하면서 액체 매질을 진공에 의해 빼낼 수 있다.
- [0040] 실시예
- [0041] 실시예1: 전도성 잉크의 제제화
- [0042] 수용액에서 은 니트레이트 및 옥살산 이수화물로부터 은 옥살레이트를 제조하였다. 옥살산 무수물 30 g을 350 ml 물에 용해하였다. 별도로, 은 니트레이트 30 g을 120 ml 물에 용해하였다. 교반하면서 은 니트레이트 용액을 옥살산 용액에 적가하여, 은 옥살레이트의 흰색 침전이 즉시 나타나도록 하였다. 반응이 완료되었을 때, 1 μm 필터 페이퍼를 이용하여 용액을 여과하여 침전물을 분리하였다. 분리된 침전물을 물로 2회 세척하여 용해성 성분 및 잔류 산을 제거하고; 에탄올로 2회 추가 세척하였다.
- [0043] 분리된 은 옥살레이트 25 g을 50 g의 에탄올에 가하여 현탁액을 형성하였다. 연달아 현탁액을 교반하였고 병육조에서 냉각하였다. 이후 50 g의 이소프로판올아민을 10분에 걸쳐 현탁액에 적가하였다. 옥틸아민 12.5 g을 가하였으며, 이 때 은 옥살레이트가 용해하기 시작하였다. 샘플을 병육조에서 꺼냈고, 옅은 황색의 용액을 얻을 때까지 약 2시간 동안 실온에서 교반을 계속하였다. 이 용액을 실온에서 2주 이하 동안 숙성하였다. 숙성 동안 일부 어두운 색의 침전물이 관찰되었다. 숙성 후, 용액을 8000 rpm에서 30분 동안 원심분리하여 고체 내 용물을 제거하고, 투명한 연한 황색의 잉크만을 남겨 두었다. 잉크 내 은의 첨가량 수준은 약 11 중량%였다. 잉크는 실온에서 암실에 저장하였고, 9개월이 넘는 동안 안정한 상태로 유지되었다.
- [0044] 폴리비닐피롤리돈 (PVP)를 상기 잉크에 용해하였다. 잉크 내 예시적인 PVP의 농도는 1.1%w이다. 잉크의 조성은 표 1에 나타낸다.

성분	중량 백분율
은 옥살레이트	18.0
에탄올	35.9
이소프로판올아민	35.9
옥틸아민	9.0
PVP	1.2
총량	100

[0045]

[0046]

실시예 2: 전도성 및 접착력 평가

[0047]

실시예 1의 잉크의 전도성을 평가하기 위해 유리 슬라이드 (25 x 25 mm)를, 잉크로 코팅될 때까지 잉크 풀에 담가두었다. 코팅된 슬라이드를 은 옥살레이트가 분해하고 은 나노입자가 형성될 때까지 30분 동안 120 °C 내지 130 °C 사이의 온도로 유지되는 가열판상에 즉시 옮겼다. (은 나노입자는 어떠한 패턴으로도 도포되지 않았으며; 잉크 풀에 담가 두었을 때, 이들은 대신 나노입자의 코팅 또는 필름을 형성하였다. 상업적인 적용분야에서, 잉크는 소정의 패턴으로 침착되어 전도성 트레이스를 형성할 수 있다.)

[0048]

잉크의 저항성은 루카스 랩(Lucas Lab)의 302 리지스티비티 스탠드(Resistivity Stand)로 측정하였으며, 이는 표준 4선 프로브를 사용한다. 필름의 기하치수를 기준자로 측정하였다. 필름 두께를 백색광 간섭계, 비코(Veeco)의 와이코(Wyko) NT3300 간섭계로 측정하였다.

[0049]

실시예 1의 조성물의 8개 샘플에 대한 결과를 표 2에 나열하였다. 모든 잉크 샘플의 저항은 30분 동안 120 °C 또는 130 °C에서 가열한 후 대략 수백만 옴 (>10<sup>6</sup> 옴)이었으며, 이는 잉크가 가열 후에 본질적으로 비전도성임을 나타낸다. 도 3에 있어서, 잉크를 가열할 때 은 나노입자가 계내 생성됨에도 이들이 소결하지 않았다는 것을 볼 수 있다. 이는 잉크가 본질적으로 비전도성이라는 사실을 설명한다.

[0050]

가열 후, 제논 코포레이션(Xenon Corporation)의 신터론(SINTERON)2000 또는 신터론 500으로 생성한 UV 펄스에 필름을 노출시켰다. 신터론 2000은 펄스당 1270 내지 2070줄의 UV 펄스를 제공한다. 신터론 500은 펄스당 830 줄을 제공한다. 단일 UV 펄스 이후, 각각의 필름의 저항은 여덟 자릿수 이상 감소하였다. 결과는 표 2에 나타나 있다.

[0051]

UV 펄스 노출 이후의 저항 감소는, 나노입자로부터 망상구조가 형성되었음을 나타낸다. 도 4에 나타난 SEM에서는 나노입자가 소결하였고, 연속적인 금속 망상구조를 형성하였음이 확인되며; 금속 망상구조의 배경에 중합체가 명확히 보인다. 도 5에 나타난 열중량 분석 (TGA)에서 가열 및 UV 노출 후에 중합체가 대체로 그대로 남아 있는 것이 확인된다. 이는 은 나노입자가 중합체 매트릭스 내에서 생성되고 소결됨을 입증한다. 이러한 결론은 낮은 저항, SEM 형태, 및 TGA와 일치한다.

샘플	가열 온도 및 시간	가열 후 및 UV 노출 전 저항 (>10 <sup>6</sup> 옴)	UV 노출 후 저항	UV 펄스 에너지
1	120 °C 30분	수백만 옴	0.018 옴	2070 줄
2	120 °C 30분	수백만 옴	0.020 옴	1270 줄
3	120 °C 30분	수백만 옴	0.072 옴	830 줄
4	120 °C 30분	수백만 옴	0.024 옴	1270 줄
5	130 °C 30분	수백만 옴	0.058 옴	830 줄
6	130 °C 30분	수백만 옴	0.077 옴	830 줄
7	130 °C 30분	수백만 옴	0.021 옴	1270 줄
8	130 °C 30분	수백만 옴	0.020 옴	1270 줄

[0052]

[0053]

유리 기판에 대한 잉크의 접착력을 3M의 스카치(SCOTCH) 상표 테이프로 시험하였다. 소결된 잉크의 표면상으로

테이프에 압력을 가하였다. 이후 테이프를 90 ° 각도로 벗겨 냈다. 접착력 강도를 나타내기 위해 1부터 5까지의 단위를 사용하였다. 필름으로부터 아무런 물질도 제거되지 않으면, 접착력은 강한 것으로 간주하였고 숫자 "5"를 부여하였다. 필름이 기관으로부터 완전히 제거되면 접착력은 약한 것으로 간주하였고 숫자 "1"을 부여하였다. 본 실시예에서의 필름의 접착력은 3 내지 4의 범위였다.

[0054] 실시예 3: 사전 제조된 은 나노입자로부터의 비교 잉크

[0055] 나노은 페이스트 (페로 코포레이션(Ferro Corporation)의 제품 R7000-95)를 카비톨로 희석하여 은 농도가 20 중량%가 되도록 하였다. 폴리피닐피롤리돈(PVP)을 용액에 가하여 PVP의 농도가 2 중량%가 되도록 하고, 은과 PVP 간의 비율을 10 대 1로 만들었다. 용액을 3000 rpm에서 30초 동안 완전히 혼합하였다 (스피드믹서 (SPEEDMIXER), 하우스쉴드(Houschild), 모델(Model) DAC150SP).

[0056] 스핀 코팅으로 나노입자를 실리콘 웨이퍼상으로 코팅하였고 30분 동안 120 °C 또는 130 °C에서 어닐링하였다. 잉크의 저항을 4침법으로 측정하였다. 이 첫번째 저항 측정 후, 필름을 펄스 UV에 노출시키고 이후 저항을 다시 측정하였다. 샘플 및 결과를 표 3에 나열한다. 필름은 가열 후에 전도성이 되었으나 UV 펄스에 더욱 노출시키는 것은 저항을 현저히 감소시키지 않았다. 얻어지는 저항의 수준은 본 발명의 필름의 10배를 초과하였으며, 나노 입자가 망상구조로 소결하지 않았음을 나타낸다.

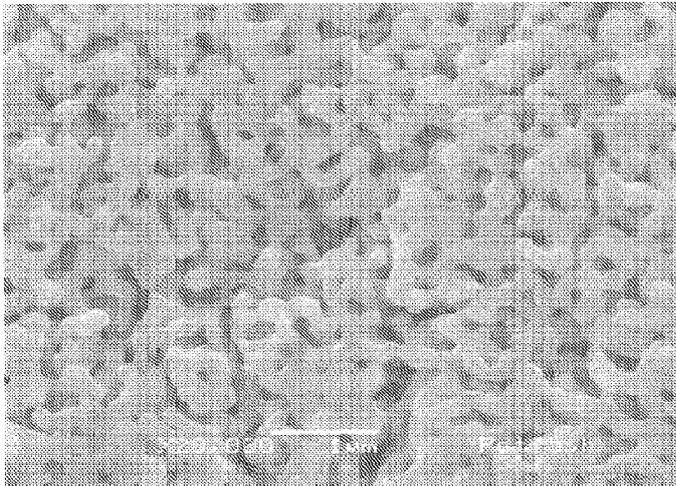
[0057] 그러나 PVP 결합제는 실시예 2에 기술한 접착 테이프 시험에 의해 시험하였을 때 잉크의 실리콘 기관에 대한 강한 접착력을 제공하지 않았다. 기관에 대한 필름의 접착력은 4였다.

표 3. 비교예에서의 필름의 저항					
샘플	가열 온도 및 시간	가열 후 및 UV 노출 전 저항	UV 노출 후 저항	UV 펄스 에너지	펄스 수
1	120 °C 30분	0.46 옴	0.41 옴	830 줄	1
2	120 °C 30분	0.36 옴	0.32 옴	1270 줄	4
3	120 °C 30분	0.32 옴	0.31 옴	1677 줄	4
5	130 °C 30분	0.29 옴	0.25 옴	830 줄	1
6	130 °C 30분	0.23 옴	0.21 옴	2070 줄	1

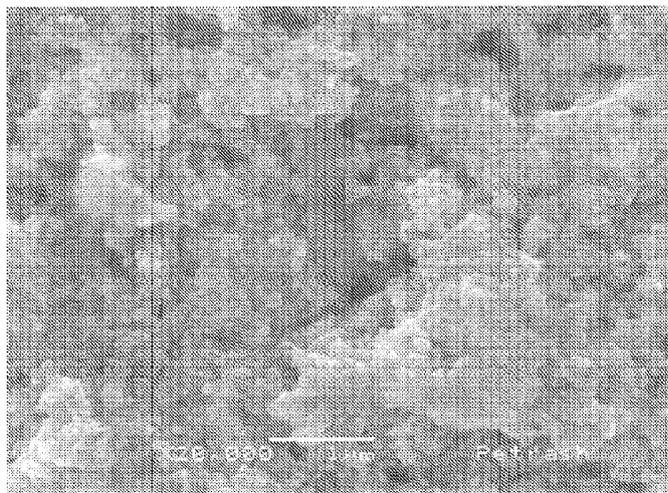
[0058]

도면

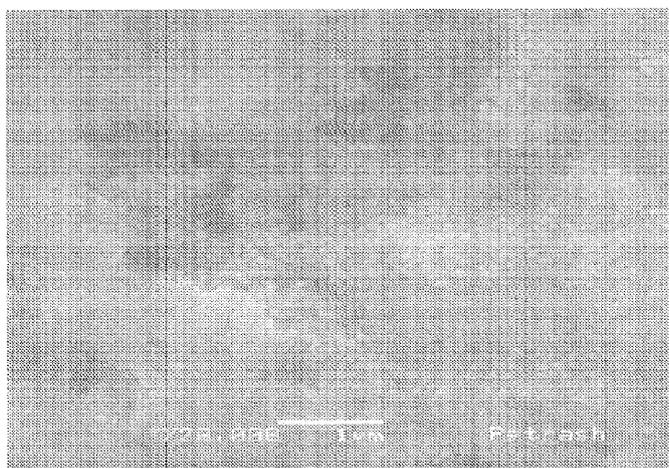
도면1



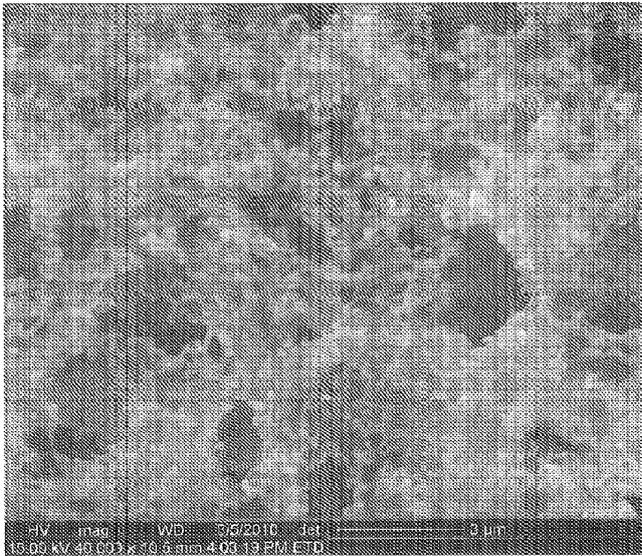
도면2



도면3



도면4



도면5

