



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월02일
 (11) 등록번호 10-1402010
 (24) 등록일자 2014년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H05K 3/00 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
 B23K 26/00 (2014.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0139390
 (22) 출원일자 2012년12월04일
 심사청구일자 2012년12월04일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2009024193 A*
 KR1020100080120 A*
 JP2007321216 A
 KR1020110020966 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 정선호
 대전광역시 유성구 가정로 65, 103-1206 (신성동, 대림두레아파트)
 최영민
 대전광역시 서구 청사로 254, 107-1204 (둔산동, 동지아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 박창희, 권오식

전체 청구항 수 : 총 10 항

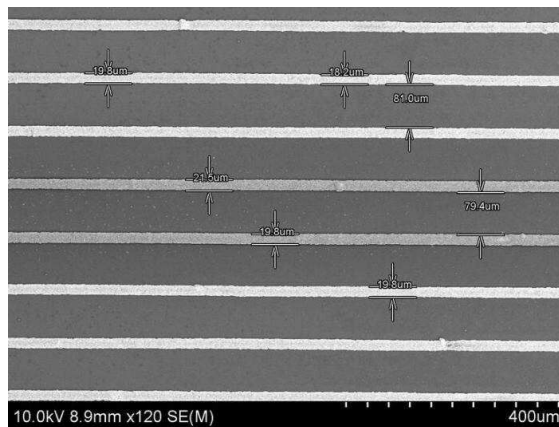
심사관 : 신재경

(54) 발명의 명칭 **레이저 패턴 공정용 금속 나노 잉크를 이용한 미세 전도성 패턴 제작방법**

(57) 요약

본 발명은 신규한 레이저 패턴 제작용 잉크 조성물이 도포된 절연성 기판을 레이저 조사에 의한 소성방법에 의해 금속 전도성 미세패턴을 형성하는 단계를 포함하는 레이저 미세패턴에 의한 금속 전도성 미세패턴의 형성방법에 관한 것이다.

대표도 - 도5



(72) 발명자

이수현

충청북도 청원군 남일면 고은2길 20

서영희

경기도 광명시 연서일로17번길 29-9, 102호 (철산동)

류병환

대전광역시 서구 둔산로 155, 104-103 (둔산동, 크로바아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1202-C0

부처명 산업기술연구회

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 인쇄공정기반 화학소재 원천기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

- 1) 금속 전구체, 산, 아민 및 환원제를 포함한 용액을 제조하는 단계;
- 2) 상기 용액을 가열하여 금속 나노입자를 합성하는 단계;
- 3) 상기 금속 나노입자를 분산체에 분산하여 전도성 잉크 조성물을 제조하는 단계;
- 4) 상기 전도성 잉크 조성물을 기판에 도포하는 단계;
- 5) 상기 전도성 잉크 조성물이 도포된 기판에 레이저 조사에 의해 소성하여 금속 전도성 미세패턴을 형성하는 단계;

를 포함하는 레이저 미세패턴화에 의한 금속 전도성 미세패턴의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 금속 전구체는 구리, 니켈, 코발트 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 또는 둘 이상인 레이저 미세패턴화에 의한 금속 전도성 미세패턴의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 산은 상기 산은 탄소수가 6 ~ 30인 직쇄형, 분지형 및 환형 중 적어도 하나의 형태를 가지며, 포화 또는 불포화 산에서 선택된 하나 또는 둘 이상인 레이저 미세패턴화에 의한 금속 전도성 미세패턴의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 금속 전구체와 상기 산과의 몰비율은 1 : 0.2 ~ 4 인 레이저 미세패턴화에 의한 금속 전도성 미세패턴의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 아민은 탄소수가 6 ~ 30인 직쇄형, 분지형 및 환형 중 적어도 하나의 형태를 가지며, 포화 및 불포화 아민중에서 선택된 하나 또는 둘 이상인 레이저 미세패턴화에 의한 금속 전도성 미세패턴의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 환원제는 하이드라진계, 하이드라이드계, 보로하이드라이드계, 소듐포스페이트계 및 아스코르빅산에서 선택된 하나 또는 둘 이상인 레이저 미세패턴화에 의한 금속 전도성 미세패턴의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 2)단계의 금속나노입자 합성 단계는 100 ~ 240 °C에서 수행되는 레이저 미세패턴화에 의한 금속 전도성 미세패턴의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 3)단계의 전도성 잉크 조성물은 금속 나노입자 100 중량부에 대하여 1 ~ 20 중량부의 분산제를 포함하는 레이저 미세패턴화에 의한 금속 전도성 미세패턴의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 레이저 조사에 의한 소성은 활성분위기에서 가열되는 레이저 미세패턴화에 의한 금속 전도성 미세패턴의 제조방법.

청구항 10

제 1항 내지 제 9항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

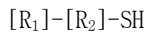
상기 전도성 잉크 조성물은 화학식 1 과 화학식 2에 서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 화합물을 금속전구체 100중량부에 대하여 0.001 내지 1중량부 함유하는 레이저 미세패턴화에 의한 금속 전도성 미세패턴의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, X는 아민기(-NH₂) 또는 싸이올기(-SH), R₁는 (C₀-C₁₇)알킬기, R₂는 (C₁-C₁₇)알킬기 또는 (C₁-C₅)알콕시기를 포함하며, n은 1 내지 3의 정수이다.)

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, R₁은 CH₃, CF₃, C₆H₅, C₆H₄F, C₆F₅, R₂는 (CH₂)_n, (CF₂)_n, (C₆H₄)_n를 포함하며, n은 1 내지 17의 정수이다.)

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 표면 산화막 형성이 제어되고 더욱 미세한 나노사이즈의 입자를 제조할 수 있는 새로운 레이저 패턴 공정용 금속 잉크 및 이를 이용한 금속 전도성 미세패턴의 제조방법에 관한 것이다.
- [0002] 또한 본 발명은 우수한 전도도를 가지는 금속 전도성 미세패턴을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0003] 또한 본 발명은 기판 상에 상기 금속나노입자의 고착성을 향상하면서, 전도성의 물성에 영향을 주지 않는 레이저 패턴 공정용 고 전도성 금속 나노 잉크 조성물 및 그로부터 제조되는 금속 전도성 미세패턴에 관한 것이다.

배경기술

- [0004] 금속 나노입자를 포함하는 레이저 패턴용 금속 나노 잉크의 개발은, 미세한 패턴의 금속 배선을 포토리소그래피의 복잡한 공정을 사용하지 않고도, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 그라이바 오프셋 프린팅 및 리버스 오프셋 프린팅 등의 단일 프린팅 공정을 통해 다양한 기체에 인쇄함으로써 공정을 단순화할 수 있는 장점을 가진다. 또한 이에 따른 공정의 단순화로 제조 원가를 획기적으로 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 배선 폭의 미세화로 고집적 및 고효율의 인쇄회로의 제조를 가능하게 하였다.
- [0005] 전통적인 물리적인 방법을 통해 레이저 패턴용 금속 나노입자를 제조하는 방법으로는 현실적으로 산화안정성을 가지는 나노크기의 금속입자를 만드는 것이 거의 불가능하며 극성용매로서 예를 들면 초순수(deionized water) 등에 분산시켜 산화안정성을 가지는 금속나노입자 분산액을 제공하는 것은 더욱 어렵다.
- [0006] 이러한 금속 나노입자는 일반적으로 습식환원법으로 합성되며, 합성 시 금속입자에 표면 산화막이 쉽게 형성되는 문제점으로 인하여 전도도 발현 측면에서 특성 저하를 야기하였다.
- [0007] 대한민국 특허공개 제2000-0018196호(특허문헌 1)에서는 종래의 극성용매에 대해 산화 안정성이 있는 금속나노

입자 제조 방법으로, 금속 이온을 계면활성제 용액 및 항산화제(산화방지제)의 존재 하에서 환원제를 이용하여 금속 이온을 환원시켜 나노금속입자를 제조하는 습식환원법을 이용하는 연구가 개시되어 있다. 이 제조방법은 계면활성제를 이용하여 나노 크기의 작은 반응기를 만들어 그 안에서 환원제에 의한 환원 반응을 통해 입자의 크기를 조절하는 방법으로 입자의 크기 조절이 용이하며 안정한 점 등의 장점이 있으나 산화 안정성 및 분산안정성을 확보하기 위하여 사용된 계면활성제 및 항산화제 때문에 배선 및 금속막 형성 시 저항이 높아지는 등의 문제점이 있다.

[0008] 또한 생성된 나노입자의 표면에 금속산화막이 생성되어 금속의 전도성 등이 물성이 훼손되는 단점을 개선할 여지가 여전히 존재하고 있었다.

[0009] 또한 생성된 나노입자가 기관에 단단히 고착할 때, 배선 및 금속막 형성시 바인더를 사용하면 저항이 높아져서 전도성이 충분히 확보되지 못하는 문제점이 여전히 해결되어야 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 특허공개 제2000-0018196호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로 레이저 패턴 공정용 금속 나노입자 합성 시, 공정을 간소화하고, 전도도 발현 측면에서 특성 저하를 야기하는 표면 산화막의 형성이 완벽히 제어된 금속 나노입자를 합성하고, 표면 산화막 형성을 억제하기 위해 도입된 캡핑 분자를 효과적으로 제거함으로써 우수한 전도도를 가지는 저가의 전도성 미세패턴을 제작하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 또한 금속나노입자를 포함하는 잉크의 향상된 안정성을 가지는 레이저 패턴 공정용 잉크 조성물 및 이를 이용하여 제조되는 금속 전도성 미세패턴을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 또한 본 발명은 전도성의 희생 없이 상기 금속나노입자가 기관상에 안정하게 고착화하는 레이저 패턴 공정용 잉크 조성물 및 이로부터 제조되는 금속 전도성 미세패턴을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 표면 산화막 형성이 제어되고 더욱 우수한 전도성을 가지는 레이저 패턴 공정용 금속 나노입자를 합성하는 단계, 상기 금속 나노입자를 이용하여 레이저 패턴 공정용 전도성 잉크 조성물을 제조하는 단계를 포함하는 레이저 패턴 공정용 금속 전도성 잉크 조성물을 제공한다.

[0015] 또한 본 발명은, 표면 산화막 형성이 제어된 레이저 패턴 공정용 금속 나노입자를 합성하는 단계, 상기 금속 나노입자를 이용하여 기관에 단단히 고착 가능한 레이저 패턴 공정용 전도성 잉크 조성물을 제조하는 단계, 상기 잉크 조성물을 절연성 기관에 도포하는 단계 및 상기 잉크조성물이 도포된 기관에 레이저 조사하여 미세패턴을 제작하는 단계, 를 포함하는 레이저를 이용한 금속 전도성 미세패턴의 제조방법을 제공한다.

[0016] 이하, 본 발명의 제조방법에 대하여 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

[0017] 먼저 레이저 패턴 공정용 잉크를 제조하는 단계에서 본 발명은 금속 전구체, 유기산화합물, 유기아민화합물 및 환원제를 동시에 포함하는 용액을 가열 및 교반하여 표면 산화막 형성이 제어된 레이저 패턴 공정용 금속 나노입자 함유 용액을 제조함으로써 레이저 패턴 공정용 금속 나노 잉크 예비 조성물 제조할 수 있다.

[0018] 또한 본 발명은 상기 금속 나노 잉크 예비 조성물을 제조하는 단계에서 비활성 분위기에서 나노입자를 제조하기 위하여 가열함으로써, 더욱 우수한 전도특성을 가지는 레이저 패턴 공정용 전도성 금속 나노 잉크 조성물을 제조하는 수단을 제공한다. 상기에서 비활성분위기란 질소나 아르곤 등의 분위기 등 이 분야에 통상적으로 이해하는 불활성분위기를 의미하면, 상기에 제한되지 않는다.

[0019] 또한 본 발명은 제조된 금속 나노 잉크 예비 조성물을 비수계 용매에 분산하여 레이저 패턴 공정용 전도성 금속

나노잉크 조성물을 제조할 수 있다.

- [0020] 또한 본 발명은 상기 금속 나노 잉크 예비조성물의 제조 시 하기 구조식의 화합물을 포함하여 전도성의 손상 없이 기관상에 금속 나노입자를 단단히 조정하는 기능을 부여하는 잉크 및 이로부터 제조된 레이저 패턴 공정에 의한 금속 전도성 미세패턴을 제공한다. 하기 화합물에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 것을 포함하는 경우 레이저 조사시 해상도가 더욱 높은 특징이 있어서 좋다. 본 발명에서 하기 화합물은 금속전구체와 함께 투입할 수도 있고, 하기에 설명하는 생성된 금속 나노입자를 비수용매에 분산시킬 때 투입할 수도 있다.
- [0021] [화학식 1]
- [0022] $[X-R_1]_n[R_2]_{4-n}Si$
- [0023] (상기 화학식 1에서, X는 아민기(-NH₂) 또는 싸이올기(-SH), R₁는 (C₀-C₁₇)알킬기, R₂는 (C₁-C₁₇)알킬기 또는 (C₁-C₅)알콕시기를 포함하며, n은 1 내지 3의 정수이다.)
- [0024] [화학식 2]
- [0025] $[R_1]-[R_2]-SH$
- [0026] (상기 화학식 2에서, R₁은 CH₃, CF₃, C₆H₅, C₆H₄F, C₆F₅, R₂는 (CH₂)_n, (CF₂)_n, (C₆H₄)_n를 포함하며, n은 1 내지 17의 정수이다.)
- [0027] 다음으로, 본 발명의 레이저 조사에 의한 금속 전도성 미세패턴의 제조방법에 대하여 설명하면 다음과 같다.
- [0028] 상기 양태들의 레이저 패턴 공정용 전도성 금속 나노 잉크 조성물을 절연성 기관에 도포하는 단계 ; 및 상기 전도성 금속 나노 잉크 조성물이 도포된 절연성 기관을 레이저 조사하여 금속 전도성 미세패턴을 형성하는 단계를 포함하는 단계로부터 전도성이 우수한 금속 전도성 미세패턴의 제조방법을 제공한다.
- [0029] 본 발명에서 상기 금속 전구체는 특별히 제한하지 않지만, 구리, 니켈, 코발트, 알루미늄과 같은 금속 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 하나 또는 둘 이상의 금속전구체를 선택할 수 있으며, 그 예로는 상기 금속전구체는 구리, 니켈, 코발트와 같은 금속 및 이들의 합금 등의 금속성분의 질산염, 황산염, 아세트산염, 인산염, 규산염 및 염산염으로 이루어진 무기염에서 선택되는 1종 또는 2종이상의 금속전구체로부터 선택할 수 있다.
- [0030] 본 발명에서 상기 유기산화합물은 크게 제한하는 것은 아니지만 탄소수가 6 ~ 30 인 직쇄형, 분지형 및 환형 중 적어도 하나의 유기산화합물로서, 포화 또는 불포화 산에서 선택된 하나 또는 둘 이상일 수 있다. 예를 들면, 올레산, 리신올레산, 스테아릭산, 히아드록시스테아릭산, 리놀레산, 아미노테카노익산, 하이드록시 데카노익산, 라우르산, 데케노익산, 운테케노익산, 팔리트올레산, 헥실테카노익산, 하이드록시팔미틱산, 하이드록시미리스틱산, 하이드록시데카노익산, 팔미트올레산 및 미스리스올레산 등으로 이루어진 군에서 하나 또는 둘 이상 선택할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0031] 본 발명에 따른 상기 유기산화합물의 함량은 크게 제한하는 것은 아니지만 상기 금속 전구체와 상기 유기산화합물과의 몰비율이 1 : 0.2 ~ 4 인 것이 본 발명에서 요구하는 특성에 더욱 좋다.
- [0032] 본 발명에서 상기 유기아민화합물은 탄소수가 6 ~ 30인 직쇄형, 분지형 및 환형 중 적어도 하나의 형태를 가지며, 포화 및 불포화 아민 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상일 수 있다. 유기아민화합물의 예로는 헥실 아민, 헵틸 아민, 옥틸 아민, 도데실 아민, 2-에틸헥실 아민, 1,3-디메틸-n-부틸 아민, 1-아미노토리테칸 등에서 선택할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 본 발명에서 상기 유기 아민 화합물의 함량은 크게 제한되는 것은 아니지만, 금속전구체와의 몰비율이 1 : 0.2몰비 이상의 경우라면 입자의 크기의 생성이라든지 또는 잉크의 안정성에 문제가 없다. 또한 유기아민화합물은 과량 사용하여도 좋은데, 이는 놀랍게도 과량 사용하여도 유기아민화합물이 마치 용매의 역할을 하여 입자의 크기조절과 입자의 환원 및 잉크의 안정성에 영향을 미치지 않는 사실도 알게 되었다. 예를 들면 금속전구체 1몰에 대하여 30몰이상, 50몰이상의 배율로 사용하여도 좋으며 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 상기 환원제는 하이드라진계, 하이드라이드계, 보로하이드라이드계, 소듐포스페이트계 및 아스크로빅산에서 선택된 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [0034] 보다 구체적으로, 상기 환원제는 하이드라진, 하이드라진무수물, 염산하이드라진, 황산하이드라진, 하이드라진 하이드레이트 및 페닐하이드라진에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 하이드리진계 환원제를 사용할 수 있다.

- [0035] 환원제는 금속전구체를 금속입자로 환원할 수 있다면 크게 제한되지 않지만, 예를 들면 환원제/금속 전구체 몰비가 1~100이 되도록 포함하는 것이 본 발명에서 목적하는 효과를 얻을 수 있어서 좋다.
- [0036] 상기 환원제는 가열 및 교반단계 전에 합성 용액에 첨가하며, 가열 및 교반단계 후에 첨가될 수 있다. 본 발명에서 가열단계는 환원이 원활하게 이루어진다면 크게 제한되지 않지만, 예를 들면 100 ~ 350 ℃, 종계는 150~300℃에서 수행되는 것이 전도성 향상에 더욱 좋다.
- [0037] 본 발명에서 제조된 금속 나노 잉크 예비 조성물을 분산하는데 사용하는 비수계용매는 크게 제한되지 않지만 예를 들면 탄소수가 6 ~ 30인 알케인, 아민, 톨루엔, 크실렌, 클로로포름, 디클로로메탄, 테트라데칸, 옥타데센, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 클로로벤조산, 및 다이프로필렌 글리콜 프로필 에테르로 이루어진 군으로부터 하나 또는 둘 이상을 선택할 수 있지만 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0038] 비수계 용매의 사용량은 잉크의 점도나 응용분야에 따라 다양하게 조절 가능하므로 본 발명에서는 크게 제한하지 않는다.
- [0039] 본 발명에서는 금속전구체, 유기산화합물, 유기아민화합물을 동시 투입함으로써 이유가 명확하지 않지만, 금속전구체의 입자사이즈가 감소되어 잉크의 안정성이 향상되고 또한 금속산화막의 생성을 억제하여 우수한 전도성을 얻을 수 있는 등의 예상하지 못한 효과를 달성할 수 있음을 알게 되었다. 이러한 효과는 명확하지 않지만 산성분과 아민성분을 동시에 투입함으로써 금속전구체가 환원될 때, 금속표면에 작용하여 표면을 보호하여 금속산화물의 생성을 억제하는 것으로 생각되는데, 각각을 별도로 투입하는 경우에는 이러한 효과가 매우 제한적임에도 본 발명에서는 동시 투입에 따른 입자의 감소효과가 현저히 나타나는 효과를 얻을 수 있었다.
- [0040] 또한 본 발명은 추가적으로 금속나노입자를 제조하는 단계에서 산소가 배제된 분위기에서 가열하는 경우, 전도성이 증가되는 예상하지 못한 효과를 달성할 수 있다. 이와 같이 산소를 배제한 분위기에서 금속 나노입자를 제공하는 경우에 본 발명의 구성을 이용한 대기 등의 산소분위기에서 금속산화막이 이미 억제되지만, 더욱 금속산화막의 미세한 생성조차도 제어되어 전도성이 더욱 증가되는 것으로 추정된다.
- [0041] 본 발명에서 도포는 코팅 또는 프린팅의 방법으로 수행할 수 있으며, 상기 코팅은 딥코팅, 스핀 코팅 및 캐스팅에서 선택할 수 있으며, 상기 프린팅은 잉크젯 프린팅, 정전수력학 프린팅, 마이크로 컨택 프린팅, 임프린팅, 그라비아 프린팅, 리버스오프셋 프린팅, 그라비오프셋 프린팅 및 스크린 프린팅에서 선택하여 사용할 수 있다.
- [0042] 본 발명에서 도포된 미세패턴의 형성을 위하여 레이저를 조사함으로써 소결하여 미세패턴을 제조할 수 있다.
- [0043] 본 발명에서 레이저 조사의 조건은 레이저 조사 방법 (연속 조사, 펄스 조사), 레이저 세기, 레이저 파장, 조사 시간, 조사 분위기 (일반 대기, 불활성, 수소 환원 분위기)를 포함한다.
- [0044] 또한 상기 레이저 패턴 형성용 전도성 잉크 조성물은 금속 나노입자 100 중량부에 대하여 1 ~ 20 중량부의 분산제를 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 분산제는 음이온성 화합물, 비이온계 화합물, 양이온성 화합물, 양성계 화합물, 고분자 수계 분산제, 고분자 비수계 분산제 및 고분자 양이온계 분산제 등에서 하나 또는 둘 이상을 선택할 수 있다.
- [0046] 또한 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 금속 전도성 미세패턴은 본 발명의 범위에 포함된다.

발명의 효과

- [0047] 본 발명에 따른 레이저 패턴 공정에 의해 제조되는 금속 전도성 미세패턴은 금속전구체, 유기산 및 유기아민화합물을 동시에 투입하여 환원제에 의해 환원하는 것이므로, 공정이 간편하고 효율적이다.
- [0048] 본 발명은 레이저 패턴 공정용 금속나노입자의 생성 시에 표면의 금속산화막의 형성을 억제하므로, 높은 전도성을 얻을 수 있다. 즉 본 발명은 공정효율뿐만 아니라 나노입자 합성 시 전도도 발현 측면에서 특성 저하를 야기하는 표면 산화막이 제어되는 효과를 가지므로 우수한 전기전도성을 보유한다.
- [0049] 또한 본 발명은 추가적으로 비산소분위기에서 금속나노입자를 제조하는 경우에는 더욱 우수한 전도성을 가지는 레이저 패턴 공정용 금속나노입자를 제조할 수 있다.
- [0050] 또한 본 발명은 안정한 레이저 패턴 공정용 나노입자를 제조하여 잉크의 안정성 효과를 달성할 수 있다.
- [0051] 또한 기존의 귀금속 나노입자 기반의 전도성 잉크를 대체할 수 있는 저가, 전도성 미세패턴의 제조를 가능하게 하므로 이의 활용이 더욱 확대될 것으로 보인다.

도면의 간단한 설명

- [0052] 도 1은 제조예 2에서 제조된 구리 나노입자의 XRD를 나타낸 그래프이고,
- 도 2는 제조예 2에서 제조된 구리 나노입자의 XPS를 나타낸 그래프이고,
- 도 3은 제조예 6에서 제조된 니켈 나노입자의 SEM사진이며
- 도 4은 제조예 6에서 제조된 니켈 입자의 XRD데이터 이다.
- 도 5는 실시예 1의 미세패턴의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0053] 이하 본 발명의 제조방법에 대하여 구체적으로 살펴본다.
- [0054] 먼저 본 발명의 양태는, 표면 산화막 형성이 제어된 레이저 패턴 공정용 금속 나노입자를 합성하는 단계; 상기 금속 나노입자를 이용하여 레이저 패턴 공정용 전도성 잉크 조성물을 제조하는 단계;를 제공한다.
- [0055] 또한 본 발명은 또 다른 양태는 표면 산화막 형성이 제어되고, 불활성분위기에서 가열하여 환원함으로써 금속 나노입자를 합성하는 단계; 상기 금속 나노입자를 이용하여 레이저 패턴 공정용 전도성 잉크 조성물을 제조하는 단계;를 제공한다.
- [0056] 본 발명은 또 다른 양태는 금속전구체, 유기산화합물, 유기아민화합물을 동시에 투입하여 금속전구체를 환원제에 의해 환원함으로써, 표면 산화막의 형성이 억제된 레이저 패턴 공정용 고 전도성 금속 나노 잉크 조성물을 제공한다.
- [0057] 본 발명은 또 다른 양태는 금속전구체, 유기산 화합물, 유기아민 화합물을 동시에 투입하고 금속전구체를 환원제에 의해 가열 환원할 때, 불활성분위기에서 가열함으로써, 더욱 전도성이 향상된 레이저 패턴 공정용 고 전도성 금속 나노 잉크 조성물을 제공한다.
- [0058] 또한 본 발명은 상기 금속 나노 잉크 조성물의 제조 시 하기 구조식의 화합물을 각각 또는 혼합하여 전도성의 손상 없이 기판 상에 금속 나노입자를 단단히 조정하는 기능을 부여하는 잉크 및 이로부터 제조된 레이저 소결 조사(照査)에 의한 금속 전도성 미세패턴을 제공한다. 본 발명에서 하기 화합물은 금속전구체와 함께 투입할 수도 있고, 하기에서 설명하는 생성된 금속 나노입자를 비수용매에 분산시킬 때 투입할 수도 있다. 본 발명에서 하기 화합물의 함량은 금속전구체 100중량부에 대하여 0.001 내지 1중량부, 더욱 좋게는 0.01 내지 0.3중량부 혼합하는 것이 좋다.
- [0059] [화학식 1]
- [0060] $[X-R_1]_n[R_2]_{4-n}Si$
- [0061] (상기 화학식 1에서, X는 아민기(-NH₂) 또는 싸이올기(-SH), R₁는 (C₀-C₁₇)알킬기, R₂는 (C₁-C₁₇)알킬기 또는 (C₁-C₅)알콕시기를 포함하며, n은 1 내지 3의 정수이다.)
- [0062] [화학식 2]
- [0063] $[R_1]-[R_2]-SH$
- [0064] (상기 화학식 2에서, R₁은 CH₃, CF₃, C₆H₅, C₆H₄F, C₆F₅, R₂는 (CH₂)_n, (CF₂)_n, (C₆H₄)_n를 포함하며, n은 1 내지 17의 정수이다.)
- [0065] 본 발명은, 상기의 본 발명의 양태들로 제조된 레이저 패턴 공정용 금속 나노 잉크 조성물은 상기 전도성 나노 잉크 조성물을 제조하는 단계에서, 합성된 금속 나노입자 용액에 비수용매에 분산하는 단계를 더 포함하는 것을 또한 포함한다.
- [0066] 또한 본 발명은 상기 비수용매가 분산된 레이저 패턴 공정용 고 전도성 금속 나노 잉크 조성물을 기판상에 도포하는 단계를 포함하여 제조하는 레이저에 의해 패턴닝된 금속전도성 미세패턴의 제조방법을 제공한다.
- [0067] 또한 본 발명의 다른 양태는 상기 고 전도성 금속 나노 잉크 조성물을 기판에 도포한 후, 상기 기판을 레이저로

조사하여 소결함으로서 미세패턴을 형성하는 단계를 포함하는 금속 전도성 미세패턴의 제조방법을 제공한다.

- [0068] 구체적으로 본 발명의 레이저 패턴 공정용 고 전도성 금속 나노 잉크 조성물은
- [0069] a) 금속 전구체, 유기산 화합물, 유기아민 화합물 및 환원제를 포함하는 용액을 가열 및 교반하여 표면 산화막 형성이 제어된 금속 나노입자를 합성하는 단계;
- [0070] b) 상기 a) 단계에서 생성된 금속 나노입자를 비수계 용매에 분산시켜 레이저 패턴 공정용 전도성 잉크 조성물을 제조하는 단계;를 포함하여 제조한다.
- [0071] 또한 본 발명은 상기 a) 단계가 불활성 분위기에서 가열하는 단계인 것을 또한 포함한다.
- [0072] 또한 본 발명의 레이저 패턴 공정에 의한 금속전도성 미세패턴의 제조방법은
- [0073] a) 금속 전구체, 유기산 화합물, 유기아민 화합물 및 환원제를 포함하는 용액을 가열 및 교반하여 표면 산화막 형성이 제어된 금속 나노입자를 합성하는 단계;
- [0074] b) 상기 a) 단계에서 생성된 금속 나노입자를 비수계 용매에 분산시켜 전도성 잉크 조성물을 제조하는 단계;
- [0075] c) 상기 전도성 잉크 조성물을 절연성 기판에 도포하는 단계 ; 및
- [0076] d) 잉크 조성물이 도포된 절연성 기판을 레이저로 소결하여 금속 전도성 미세패턴을 형성하는 단계;
- [0077] 를 포함하는 금속 전도성 미세패턴의 제조방법을 제공한다.
- [0078] 이하에서는 본 발명에 따른 레이저 패턴용 고 전도성 금속 나노 잉크 조성물의 제조방법 및 금속 전도성 미세패턴의 제조방법의 각 단계에 대하여 보다 상세하게 설명한다.
- [0079] 상기 a) 단계는 금속 나노입자를 합성하는 단계로써 금속 전구체, 산, 아민 및 환원제를 포함하는 용액을 가열 및 교반하여 표면 산화막 형성이 제어된 금속 나노입자를 합성하는 단계이며, a) 단계를 통하여 금속전구체의 금속이온이 환원되어 금속 나노입자를 형성한다. 이때 금속 나노입자 표면에 산 및 아민이 캡핑된 캡슐형태의 금속 나노입자가 형성되어, 공기 중에 방치했을 때에도 금속 나노입자가 금속산화물로 변질되는 것을 막을 수 있다.
- [0080] 본 발명은 상기 환원제를 투입하여 100℃ 이상에서의 환원반응을 가능하게 하였다. 본 발명과 같이, 유기산 화합물이나 유기아민화합물을 동시에 함유하지 않는 경우에는 금속산화물이 표면에 생성되어 전도성의 저하가 필연적으로 존재하였지만 본 발명에 따른 경우에는 이러한 문제를 제거할 수 있다.
- [0081] 또한 본 발명에서는 불활성분위기에서 금속 나노입자를 가열하여 환원하는 경우에도 매우 우수한 전도성을 가지는 금속입자가 얻어지는 효과를 달성할 수 있음을 알게 되었다.
- [0082] 상기 a) 단계에서, 금속 전구체는 구리, 니켈, 코발트 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 하나 또는 둘 이상을 선택할 수 있다.
- [0083] 보다 구체적으로, 구리, 니켈, 코발트 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택된 금속의 질산염, 황산염, 아세트산염, 인산염, 규산염 및 염산염으로 이루어진 무기염에서 1종 이상 선택할 수 있다.
- [0084] 상기 a) 단계에서, 산은 탄소수가 6 ~ 30인 직쇄형, 분지형 및 환형 중 적어도 하나의 형태를 가지며, 포화 또는 불포화 산에서 선택된 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [0085] 보다 구체적으로, 올레산, 리신올레산, 스테아릭산, 히아드록시스테아릭산, 리놀레산, 아미노데카노익산, 하이드록시 데카노익산, 라우르산, 테케노익산, 운데케노익산, 팔리트올레산, 헥실데카노익산, 하이드록시팔미틱산, 하이드록시미리스틴산, 하이드록시데카노익산, 팔미트올레산 및 미스리스올레산 등으로 이루어진 군에서 하나 또는 둘 이상 선택할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0086] 본 발명에 따른 금속 전도성 미세패턴은 상기 금속 전구체와 상기 산과의 몰비율이 1 : 0.2 ~ 4 인 것을 특징으로 한다.
- [0087] 전구체 대비 산의 몰비율이 0.2 미만이면 캡핑이 완벽하게 이루어지지 못하여 캡핑되지 못한 금속의 일부에 산화가 되는 현상이 발생할 수도 있으며, 몰비율이 4를 초과하면 캡핑물질이 모두 반응하지 못하고 캡핑 물질이 서로 엉켜서 캡핑된 입자의 형태로 회수를 하지 못하게 될 수도 있다.

- [0088] 상기 a) 단계에서, 아민은 탄소수가 6 ~ 30인 직쇄형, 분지형 및 환형 중 적어도 하나의 형태를 가지며, 포화 및 불포화 아민중에서 하나 또는 둘 이상을 선택할 수 있다.
- [0089] 보다 구체적으로 핵실 아민, 헵틸 아민, 옥틸 아민, 도데실 아민, 2-에틸핵실 아민, 1,3-디메틸-n-부틸 아민, 1-아미노토리데칸 등에서 선택할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 아민의 함량은 금속전구체에 1몰에 대하여 0.2몰이상, 총계는 1~50몰, 더욱 총계는 5~50몰이 좋으며, 상한의 경우에는 유기아민화합물이 비수계용매로 작용할 수 있으므로 굳이 제한되지 않는다.
- [0090] 상기 a) 단계에서, 상기 하이dra진계 환원제는 하이dra진, 하이dra진무수물, 염산하이dra진, 황산하이dra진, 하이dra진 하이dra이트 및 페닐하이dra진에서 선택된 하나 또는 둘 이상일 수 있다. 또한 이밖에도 하이dra이드계; 테트라부틸암모늄보로하이dra이드, 테트라메틸암모늄보로하이dra이드, 테트라에틸암모늄보로하이dra이드 및 소듐보로하이dra이드 등을 포함하는 보로하이dra이드계; 소듐포스페이트계; 및 아스크로빅산; 에서 하나 또는 둘 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 그 중 하이dra진계 환원제는 환원력이 강하여 가장 바람직하다.
- [0091] 상기 a) 단계에서 상기 레이저 패턴 공정용 금속 나노입자 합성단계는 크게 제한적이지 않지만 환원 효율성을 고려하여 100 ~ 350 °C 에서, 보다 바람직하게는 140 ~300°C, 더욱 좋게는 150~250°C에서 수행되는 것이 적합하다.
- [0092] 본 발명은 100°C 이상에서 환원반응을 가능하게 하였다.
- [0093] 또한 100°C 이상의 고온에서 환원반응이 가능하므로 금속 나노 입자의 생성속도 및 수율을 높일 수 있었다. 또한 하이dra진계 환원제는 일반적으로 우수한 환원력으로 다른 환원제와 비교시에 보다 우수한 환원력을 가지므로 더욱 좋다.
- [0094] a) 단계의 금속 나노입자 합성 시, 제 1 용액의 조성비에 대하여 상술하기로 한다. 상기 조성비는 크게 제한적이지 않지만, 금속나노입자의 캡핑효율을 고려하였을때, 금속전구체 1 몰에 대하여 산은 0.2 ~ 4몰, 아민은 0.2 이상, 총계는 0.2 ~ 50, 더욱 좋게는 5~20몰을 함유할 수 있다.
- [0095] 환원제는 환원제/금속 전구체 몰비가 1~100이 되도록 포함할 수 있다. 몰비가 1이하인 경우 금속전구체의 금속이온이 전부 환원되지 못하는 문제가 있으며 100을 초과하는 경우 과잉이 되어 환원속도에 영향을 주지 못하므로 효율면에서 바람직하지 못하다.
- [0096] 이렇게 금속 나노입자가 함유된 a) 단계의 용액은 원심분리법을 이용하여 세척 및 회수하는 등의 분리방법을 이용하여 금속 나노입자만을 얻을 수도 있다.
- [0097] 본 발명에 따른 금속 전도성 잉크는 금속 전구체, 유기산화합물, 유기아민 화합물 및 환원제를 한꺼번에 투입하여 반응하는 반응으로 공정이 간편하며, 아민만 금속나노입자에 캡핑하거나 유기산만을 금속나노입자에 캡핑함으로써 발생하는 산화막 발생을 억제하는 기술로 표면 산화막이 완벽히 제어된 레이저 패턴 공정용 금속 나노입자를 합성할 수 있다.
- [0098] 이때 환원제는 본 발명에 따른 금속나노입자의 합성 시 미리 일부 투입하여 금속전구체의 금속이온의 환원을 촉진할 수도 있다. 이러한 경우, 특히 하이dra진계 환원제는 반응 전 용액 내에 존재하여 금속나노입자의 산화를 유발하는 산소를 제거하므로, 표면 산화막 형성을 더욱 억제하는 기능을 한다.
- [0099] 또한 본 발명은 추가적으로 금속나노입자를 제조하는 상기 a) 단계에서 불활성분위기에서 가열하는 경우, 전도성이 증가되는 예상하지 못한 효과를 달성할 수 있다. 이와 같이 불활성분위기에서 금속 나노입자를 제공하는 경우에, 본 발명의 구성을 이용한 산소분위기에서 금속산화막이 분석상에서 검출되지 않을 정도로 이미 억제되지만, 더욱 금속산화막의 미세한 생성조차도 제어되어 전도성이 더욱 증가되는 것으로 추정된다.
- [0100] 다음으로 b) 단계에 대하여 설명한다.
- [0101] b) 단계는 상기 a) 단계에서 제조된 금속 나노입자 및 비수계 용매를 이용하여 레이저 패턴 공정용 전도성 잉크 조성물을 제조하는 단계이다.
- [0102] 이때, 비수계 용매는 특별히 제한되지 않지만 총계는 탄소수가 6 ~ 30인 알케인, 아민, 톨루엔, 크실렌, 클로로포름, 디클로로메탄, 테트라데칸, 옥타데센, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 클로로벤조산, 및 다이프로필렌 글리콜 프로필 에테르로 이루어진 군으로부터 하나 또는 둘 이상을 선택할 수 있다. 이러한 전도성 잉크조성물은 크

게 제한되지 않으나 교반 및 밀링 등의 방법으로 분산하여 제조할 수 있다.

- [0103] 또한 상기 전도성 잉크 조성물은 필요에 따라 분산제를 사용할 수 있다.
- [0104] 상기 분산제는 지방산염(비누), α-술폰지방산 에스테르염(MES), 알킬벤젠술폰산염(ABS), 직쇄(直鎖) 알킬벤젠술폰산염(LAS), 알킬황산염(AS), 알킬에테르황산에스테르염(AES) 및 알킬황산트리에탄올 등과 같은 저분자 음이온성(anionic) 화합물; 지방산 에탄올 아마이드, 폴리옥시알킬렌알킬에테르(AE), 폴리옥시알킬렌알킬페닐에테르(APE), 솔비톨 및 솔비탄 등과 같은 저분자 비(非)이온계 화합물; 알킬트리메틸암모늄염, 디알킬디메틸암모늄클로라이드 및 알킬피리디늄클로라이드 등과 같은 저분자 양이온성(cationic) 화합물; 알킬카르복실베타인, 술폰베타인 및 레시틴 등과 같은 저분자 양성계 화합물; 나프탈렌술폰산염의 포르말린 축합물, 폴리스티렌술폰산염, 폴리아크릴산염, 비닐화합물과 카르복실산계 단량체의 공중합체염, 카르복시메틸셀룰로오스 및 폴리비닐알콜 등의 고분자 수계 분산제; 폴리아크릴산 부분 알킬 에스테르 및 폴리알킬렌폴리아민 등과 같은 고분자 비수계 분산제; 및 폴리에틸렌이민 및 아미노알킬메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 고분자 양이온계 분산제;에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 선택할 수 있다.
- [0105] 구체적으로는, EFKA4008, EFKA4009, EFKA4010, EFKA4015, EFKA4046, EFKA4047, EFKA4060, EFKA4080, EFKA7462, EFKA4020, EFKA4050, EFKA4055, EFKA4400, EFKA4401, EFKA4402, EFKA4403, EFKA4300, EFKA4330, EFKA4340, EFKA6220, EFKA6225, EFKA6700, EFKA6780, EFKA6782, EFKA8503(EFKA ADDITIVES B. V. 제품), TEXAPHOR-UV21, TEXAPHOR-UV61(코그니스 재팬 가부시키키가이샤 제품), DisperBYK101, DisperBYK102, DisperBYK106, DisperBYK108, DisperBYK111, DisperBYK116, DisperBYK130, DisperBYK140, DisperBYK142, DisperBYK145, DisperBYK161, DisperBYK162, DisperBYK163, DisperBYK164, DisperBYK166, DisperBYK167, DisperBYK168, DisperBYK170, DisperBYK171, DisperBYK174, DisperBYK180, DisperBYK182, DisperBYK192, DisperBYK193, DisperBYK2000, DisperBYK2001, DisperBYK2020, DisperBYK2025, DisperBYK2050, DisperBYK2070, DisperBYK2155, DisperBYK2164, BYK220S, BYK300, BYK306, BYK320, BYK322, BYK325, BYK330, BYK340, BYK350, BYK377, BYK378, BYK380N, BYK410, BYK425, BYK430(빅케미 재팬 가부시키키가이샤 제품), FTX-207S, FTX-212P, FTX-220P, FTX-220S, FTX-228P, FTX-710LL, FTX-750LL, 프터전트(ftergent) 212P, 프터전트 220P, 프터전트222F, 프터전트228P, 프터전트245F, 프터전트245P, 프터전트250, 프터전트251, 프터전트710FM, 프터전트730FM, 프터전트730LL, 프터전트730LS, 프터전트750DM, 프터전트750FM(가부시키키가이샤 네오스 제품), 메가팩(MEGAFACE)F-477, 메가팩480SF 및 메가팩F-482(DIC 가부시키키가이샤 제품)등을 예시할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0106] 또한 상기 분산제는 금속 나노입자 100 중량부에 대하여 1 ~ 20 중량부를 사용할 수 있다. 상기 분산제의 함량이 상기 범위에서 사용하는 경우 충분한 분산효과와 더불어 전도도의 저하 효과를 방지할 수 있다.
- [0107] 다음으로 c) 단계에 대하여 설명한다.
- [0108] c) 단계는 b) 단계에서 제조된 레이저 패턴 공정용 전도성 잉크 조성물을 절연 기판위에 도포하는 단계이다.
- [0109] c)단계 전에 기판을 표면을 개질함으로써, 코팅이나 프린팅이 더욱 잘 되는 효과를 가질 수 있다. 이러한 방법은 UV조사나 전자빔조사 등을 통한 표면개질방법을 채택할 수도 있다.
- [0110] c)단계의 도포는 코팅 또는 프린팅의 방법으로 수행할 수 있으며, 상기 코팅은 딥코팅, 스핀 코팅 및 캐스팅에서 선택할 수 있으며, 상기 프린팅은 잉크젯 프린팅, 정전수력학 프린팅, 마이크로 컨택 프린팅, 임프린팅, 그라비아 프린팅, 리버스옵셋 프린팅, 그라비옵셋 프린팅 및 스크린 프린팅에서 선택하여 사용할 수 있다.
- [0111] 도포 두께는 크게 제한적이지는 않지만 열처리 후의 두께가 0.1 ~ 50 μm 인 것이 바람직하다.
- [0112] 또한 본 발명에서 상기 기판은 실리카, SiO₂기판위의 실리카 도포된 기판, 유리, 폴리이미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리술폰, 폴리에틸렌나프탈레이트, 또는 폴리카보네이트 등을 사용하지만 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명에서는 상기 기판에 단단히 고정하기 위한 화합물로 상기 화학식 1 또는 2의 화합물을 사용하는 경우 상기 기판에 고정되는 효과가 현저히 상승한다.
- [0113] 마지막으로 d) 단계의 레이저 조사에 의한 패턴 형성에 대하여 설명한다.
- [0114] d) 단계는 금속 나노입자 박막에 선택적으로 레이저를 조사하여, 입자간의 소결을 유도하고 레이저가 조사되지 않은 부분을 용매로 세척함으로써 금속 전도성 미세 패턴이 형성된다. 이때 레이저의 조사 방법은 연속 조사 및 펄스 조사 모두 가능하다. 펄스 레이저의 주파수는 1 - 500 kHz가 바람직하다. 또한, 레이저 세기는 0.01 - 1 W가 바람직하며 0.1 - 0.4 W의 레이저 세기가 보다 바람직하다. 레이저 파장은 300 - 1500 nm가 바람직하다. 조

사 속도는 1 - 100 mm/s가 바람직하며, 조사 분위기로는 일반 대기, 불활성, 수소 환원 분위기가 바람직하다.

- [0115] 지금까지 상술된 상기 제조방법으로 제조된 금속 전도성 미세패턴은 본 발명의 범위에 포함된다.
- [0116] 또한 상기 금속 전도성 미세패턴을 포함하는 연성회로기판은 본 발명의 범위에 포함된다.
- [0117] 이하는 본 발명의 구체적인 설명을 위하여 일예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 제조에 및 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0118] [제조예 1] (산화막이 억제된 나노입자 및 박막의 제조방법)
- [0119] 73.63 g의 옥틸아민, 3.52g의 올레산, 87.4g의 페닐하이dra진 및 10.38g의 구리아세테이트를 첨가하여 합성 용액을 제조하였다. 올레산/구리아세테이트의 몰비율은 0.2이다. 질소 가스를 이용하여 비활성 분위기를 만든 후, 합성온도인 150 °C로 승온시켜 구리 이온의 환원반응을 유도하여 구리 나노입자를 합성하였다. 합성된 구리 나노입자를 원심분리법을 이용하여 세척 및 회수를 하고, 최종적으로 얻어진 구리 나노입자를 톨루엔에 분산시킴으로서 전도성 잉크 조성물을 제조하였다. 얻어진 구리나노입자는 XRD 측정결과 구리산화물이 없는 구리입자임을 확인하였다. 톨루엔 100 중량부에 대하여 20 중량부의 구리 나노입자 및 1 중량부의 고분자 비수계 분산제(DisperBYK130)를 첨가한 후, 불밀링 및 초음파 조사를 통해 균일한 분산상을 가지는 구리 전도성 잉크 조성물을 제조하였다. 준비된 잉크 조성물을 캐스팅법을 이용하여 절연성 기판상에 열처리후 두께가 2 μm 되도록 코팅하고, 250 °C, Ar 분위기에서 열처리하여 전도성 박막을 제조하였다.
- [0120] 이렇게 제조된 전도성 박막의 산화막 존재여부 및 전도도를 측정하였다. 그 결과 금속 나노 입자의 합성 시, 환원제의 첨가와 더불어 산 및 아민의 동시 첨가를 통해 6×10^3 (S/cm)의 우수한 전도도 발현이 가능하며, XRD와 XPS 분석결과 표면 산화막 형성이 없는 금속 나노입자를 합성할 수 있었다.
- [0121] [제조예 2]
- [0122] 73.63 g의 옥틸아민, 25.1g의 올레산, 87.4g의 페닐하이dra진 및 10.38g의 구리아세테이트를 첨가하여 합성 용액을 제조하였다. 올레산/구리아세테이트의 몰비율은 1.42이다. 질소 가스를 이용하여 비활성 분위기를 만든 후, 합성온도인 150 °C로 승온시켜 구리 이온의 환원반응을 유도하여 구리 나노입자를 합성하였다. 합성된 구리 나노입자를 원심분리법을 이용하여 세척 및 회수를 하고, 최종적으로 얻어진 약 80nm의 구리 나노입자를 톨루엔에 분산시킴으로서 전도성 잉크 조성물을 제조하였다. 톨루엔 100 중량부에 대하여 20 중량부의 구리 나노입자 및 1 중량부의 고분자 비수계 분산제(DisperBYK130)를 첨가한 후, 불밀링 및 초음파 조사를 통해 균일한 분산상을 가지는 구리 전도성 잉크 조성물을 제조하였다. 준비된 잉크 조성물을 캐스팅법을 이용하여 절연성 기판 상에 열처리후 두께가 2 μm 되도록 코팅하고, 250 °C, Ar 분위기에서 열처리하여 전도성 박막을 제조하였다.
- [0123] 이렇게 제조된 전도성 박막의 산화막 존재여부 및 전도도를 측정한 결과 전도도는 6×10^3 (S/cm)으로 매우 우수한 값을 나타내었다. 본 발명의 제조예에 따라 제조된 구리 나노입자의 XRD 그래프인 도 1에 의하면, 산화막이 형성되지 않은 것을 확인할 수 있다. 하지만, 전도성 박막 제조에 있어서, XRD 분석에서 검출되지 않는 미미한 양의 산화막조차도 전도성 박막의 비저항을 높이는 결과를 야기할 수 있으므로, 보다 정확한 분석을 위해 XPS 분석을 실시하였다. 그 결과, 도 2의 XPS 분석결과, Cu-O 화학결합에 의한 픽은 전혀 관찰되지 않으며, Cu-Cu 화학결합에 의한 대칭성을 가지는 픽이 관찰되는 점으로 미루어 보아, 산화막의 형성이 완벽히 제어된 것을 확인할 수 있다.
- [0124] [제조예 3]
- [0125] 73.63 g의 옥틸아민, 70.3g의 올레산, 87.4g의 페닐하이dra진 및 10.38g의 구리아세테이트를 첨가하여 합성 용액을 제조하였다. 올레산/구리아세테이트의 몰비율은 4이다. 질소 가스를 이용하여 비활성 분위기를 만든 후, 합성온도인 150 °C로 승온시켜 구리 이온의 환원반응을 유도하여 구리 나노입자를 합성하였다. 합성된 구리 나노입자를 원심분리법을 이용하여 세척 및 회수를 하고, 최종적으로 얻어진 구리 나노입자를 톨루엔에 분산시킴으로서 전도성 잉크 조성물을 제조하였다. 톨루엔 100 중량부에 대하여 20 중량부의 구리 나노입자 및 1 중량부의 고분자 비수계 분산제(DisperBYK130)를 첨가한 후, 불밀링 및 초음파 조사를 통해 균일한 분산상을 가지는 구리 전도성 잉크 조성물을 제조하였다. 준비된 잉크 조성물을 캐스팅법을 이용하여 절연성 기판 상에 열처리후 두께가 2 μm 되도록 코팅하고, 250 °C, Ar 분위기에서 열처리하여 전도성 박막을 제조하였다.
- [0126] 이렇게 제조된 전도성 박막의 산화막 존재여부를 살핀 결과 상기 제조예 2와 같이 산화막이 생성되지 않았으며,

또한 전도도도 6×10^3 (S/cm)으로 우수한 값을 보여주었다.

[0127] [제조예 4]

[0128] 73.63 g의 옥틸아민, 3.52g의 올레산, 87.4g의 페닐하이드라진 및 10.38g의 구리아세테이트를 첨가하여 합성 용액을 제조하였다. 올레산/구리아세테이트의 몰비율은 0.2이다. 질소 가스를 이용하여 비활성 분위기를 만든 후, 합성온도인 150 °C로 승온시켜 구리 이온의 환원반응을 유도하여 구리 나노입자를 합성하였다. 합성된 구리 나노입자를 원심분리법을 이용하여 세척 및 회수를 하고, 최종적으로 얻어진 구리 나노입자를 톨루엔에 분산시킴으로서 전도성 잉크 조성물을 제조하였다. 톨루엔 100 중량부에 대하여 20 중량부의 구리 나노입자 및 1 중량부의 고분자 비수계 분산제(DisperBYK130)를 첨가한 후, 볼밀링 및 초음파 조사를 통해 균일한 분산상을 가지는 구리 전도성 잉크 조성물을 제조하였다. 준비된 잉크 조성물을 캐스팅법을 이용하여 절연성 기판 상에 열처리후 두께가 2 μ m 되도록 코팅하고, 250 °C, 5% H₂ 분위기에서 열처리하여 전도성 박막을 제조하였다.

[0129] 이렇게 제조된 전도성 박막의 산화막 존재여부를 살핀 결과 상기 제조예 2와 같이 산화막이 생성되지 않았으며, 또한 전도도도 3×10^5 (S/cm)으로 매우 우수한 값을 보여주었다. 특히 수소분위기에서는 전도도의 상승이 불활성 개스 분위기와 비교할 경우 더욱 낮은 온도에서 소성하였어도 아주 우수한 전도도의 상승 특징을 보여주어, 수소 분위기에서 소성하는 것이 더욱 효과적임을 알 수 있었다.

[0130] [제조예 5]

[0131] 73.63 g의 옥틸아민, 3.52g의 올레산, 87.4g의 페닐하이드라진 및 10.38g의 구리아세테이트를 첨가하여 합성 용액을 제조하였다. 올레산/구리아세테이트의 몰비율은 0.2이다. 질소 가스를 이용하여 비활성 분위기를 만든 후, 합성온도인 150 °C로 승온시켜 구리 이온의 환원반응을 유도하여 구리 나노입자를 합성하였다. 합성된 구리 나노입자를 원심분리법을 이용하여 세척 및 회수를 하고, 최종적으로 얻어진 구리 나노입자를 톨루엔에 분산시킴으로서 전도성 잉크 조성물을 제조하였다. 얻어진 구리나노입자는 XRD 측정결과 구리산화물이 없는 구리입자임을 확인하였다. 톨루엔 100 중량부에 대하여 20 중량부의 구리 나노입자 및 1 중량부의 고분자 비수계 분산제(DisperBYK130) 및 아미노옥틸트리메틸실란 0.1중량부를 첨가한 후, 볼밀링 및 초음파 조사를 통해 균일한 분산상을 가지는 구리 전도성 잉크 조성물을 제조하였다. 준비된 잉크 조성물을 캐스팅법을 이용하여 절연성 기판상에 열처리후 두께가 2 μ m 되도록 코팅하고, 250 °C, Ar 분위기에서 열처리하여 전도성 박막을 제조하였다.

[0132] 이렇게 제조된 전도성 박막의 산화막 존재여부를 살핀 결과 상기 제조예 2와 같이 산화막이 생성되지 않았으며, 또한 전도도도 6×10^3 (S/cm)으로 우수한 값을 보여주었다.

[0133] [제조예 6]

[0134] 71.84g의 올레아민, 4.23g의 올레산, 29g의 페닐하이드라진 및 5g의 니켈아세토아세테이트를 첨가하여 합성 용액을 제조하였다. 올레산/구리아세테이트의 몰비율은 0.73이다. 질소 가스를 이용하여 비활성 분위기를 만든 후, 합성온도인 240 °C로 승온시켜 구리 이온의 환원반응을 유도하여 구리 나노입자를 합성하였다. 합성된 구리 나노입자를 원심분리법을 이용하여 세척 및 회수를 하였다. 그 결과 제조된 니켈입자는 니켈산화물이 생성되지 않은 순수 니켈금속입자가 생성되고(도 3 내지 4 참조) 또한 5% H₂ 분위기에서 열처리 후 1.2×10^5 (S/cm)의 매우 우수한 전도도 특성을 보이는 것을 알 수 있다.

[0135] [비교제조예 1]

[0136] 73.63 g의 옥틸아민, 87.4g의 페닐하이드라진 및 10.38g의 구리아세테이트를 첨가하여 합성 용액을 제조하였다. 질소 가스를 이용하여 비활성 분위기를 만든 후, 합성온도인 150 °C로 승온시켜 구리 이온의 환원반응을 유도하여 구리 나노입자를 합성하였다. 합성된 구리 나노입자를 원심분리법을 이용하여 세척 및 회수를 하였고, 최종적으로 얻어진 구리 나노입자를 톨루엔에 분산시킴으로서 전도성 잉크 조성물을 제조하였다. 제조된 구리나노입자의 크기는 180nm 정도로 큰 입자가 얻어졌다. 톨루엔 100 중량부에 대하여 20 중량부의 구리 나노입자 및 1 중량부의 고분자 비수계 분산제를 첨가한 후, 볼밀링 및 초음파 조사를 통해 균일한 분산상을 가지는 구리 전도성 잉크 조성물을 제조하였다. 준비된 잉크 조성물을 캐스팅법을 이용하여 절연성 기판 상에 열처리후 두께가 2 μ m 되도록 코팅하고, 250 °C, Ar 분위기에서 열처리하여 전도성 박막을 제조하였다.

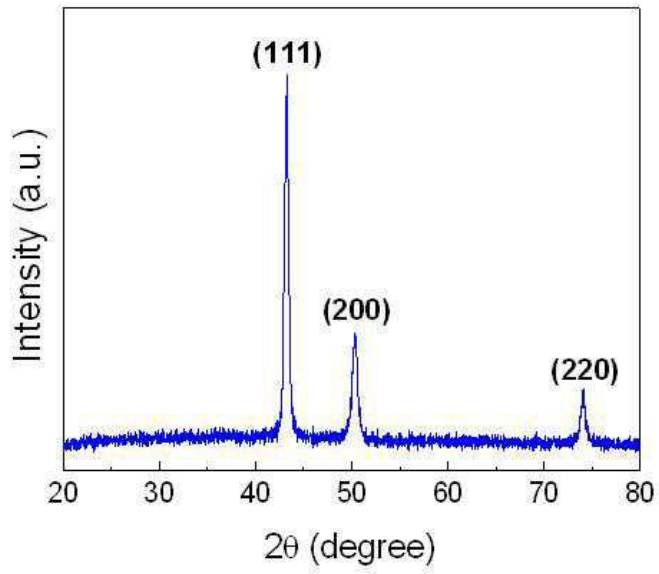
[0137] 이렇게 제조된 전도성 박막의 산화막이 존재함으로 분석하여 알 수 있었으며, 전도도도 4×10^2 (S/cm) 으로 매우 낮은 값을 가짐을 알 수 있었다.

- [0138] [비교제조에 2]
- [0139] 70.3g의 올레산, 87.4g의 페닐하이드라진 및 10.38g의 구리아세테이트를 첨가하여 합성 용액을 제조하였다. 올레산/구리아세테이트의 몰비율은 4이다. 질소 가스를 이용하여 비활성 분위기를 만든 후, 합성온도인 150 °C로 승온시켜 구리 이온의 환원반응을 유도하여 구리 나노입자를 합성하였다. 합성된 구리 나노입자를 원심분리법을 이용하여 세척 및 회수를 하고, 최종적으로 얻어진 구리 나노입자를 톨루엔에 분산시킴으로서 전도성 잉크 조성물을 제조하였다. 톨루엔 100 중량부에 대하여 20 중량부의 구리 나노입자 및 1 중량부의 고분자 비수계 분산제를 첨가한 후, 볼밀링 및 초음파 조사를 통해 균일한 분산상을 가지는 구리 전도성 잉크 조성물을 제조하였다. 준비된 잉크 조성물을 캐스팅법을 이용하여 절연성 기판 상에 열처리후 두께가 2 μm 되도록 코팅하고, 250 °C, Ar 분위기에서 열처리하여 전도성 박막을 제조하였다.
- [0140] 이렇게 제조된 전도성 박막의 산화막이 존재함으로 분석하여 알 수 있었으며, 전도도도 7×10^2 (S/cm) 으로 매우 낮은 값을 가짐을 알 수 있었다.
- [0141] [실시에 1]
- [0142] (산화막이 형성이 제어된 구리 나노입자를 이용한 레이저 패터닝)
- [0143] 73.63 g의 옥틸아민, 25.1g의 올레산, 87.4g의 페닐하이드라진 및 10.38g의 구리아세테이트를 첨가하여 합성 용액을 제조하였다. 올레산/구리아세테이트의 몰비율은 1.42이다. 질소 가스를 이용하여 비활성 분위기를 만든 후, 합성온도인 150 °C로 승온시켜 구리 이온의 환원반응을 유도하여 구리 나노입자를 합성하였다. 합성된 구리 나노입자를 원심분리법을 이용하여 세척 및 회수를 하고, 최종적으로 얻어진 구리 나노입자를 다이프로필렌 글리콜 프로필 에테르에 분산시킴으로서 전도성 잉크 조성물을 제조하였다. 톨루엔 100 중량부에 대하여 4 중량부의 구리 나노입자 및 1 중량부의 고분자 비수계 분산제(DisperBYK130)를 첨가한 후, 볼밀링 및 초음파 조사를 통해 균일한 분산상을 가지는 구리 전도성 잉크 조성물을 제조하였다.
- [0144] 제조된 잉크 조성물을 유리 기판에 코팅하기 위하여, 유리 기판을 UV 처리를 하였으며, 1500-4000 rpm 조건에서 스핀코팅을 하여 박막을 제조하였다. 레이저 조사를 통한 입자간의 소결을 유도하기 위해, 1070 nm의 파장 및 0.2 W의 average power를 가지는 펄스 레이저 (주파수: 100 kHz)를 일반 대기 분위기에서 30 mm/ses 스캔 속도로 조사하였으며, 조사되지 않은 영역을 톨루엔을 이용하여 세척함으로써 전도성 구리 미세 패턴을 제조하였다.
- [0145] 도 5는 구리 잉크 조성물을 이용하여 형성된 박막 기반으로 레이저 조사 및 선택적 세척을 형성된 미세 전도성 패턴의 표면 SEM 이미지를 나타내는 것인데, 매우 해상도가 높은 정교한 미세패턴을 제조할 수 있었다. 즉, 본 발명에 의해 합성된 표면 산화막 형성이 제어된 구리 나노입자를 이용한 경우 20 μm 의 선폭을 가지는 미세 전도성 패턴이 고 해상도로 매우 용이하게 형성된 것을 확인할 수 있으며, 4×10^5 S/cm의 높은 전도도를 가지는 것을 확인하였다.
- [0146] [비교예 1]
- [0147] (표면 산화막이 형성된 구리 나노입자를 이용한 레이저 패터닝)
- [0148] 60 중량부의 CuO 나노입자 (Nanophase Technologies Corp.), 13 중량부의 polyvinylpyrrolidone (분자량: 10,000), 및 27 중량부의 ethyleneglycol이 첨가된 용액을 제작한 후 볼밀링 및 초음파 조사를 통해 균일한 분산상을 가지는 전도성 잉크 조성물을 제조하였으며, 100 중량부 잉크조성물 대비 23 중량부를 가지는 2차 증류수를 첨가하여 점도를 조절하였다. 제조된 잉크 조성물을 유리 기판에 코팅하기 위하여, UV 처리를 하였으며, 1500-4000 rpm 조건에서 스핀코팅을 하여 박막을 제조하였다. 레이저 조사를 통한 입자간의 소결 및 부분적인 CuO의 환원반응을 유도하기 위해, 1070 nm의 파장 및 0.2 W의 average power를 가지는 펄스 레이저 (주파수: 100 kHz)를 일반 대기 분위기에서 30 mm/ses 스캔 속도로 조사하였으며, 조사되지 않은 영역을 2차 증류수를 이용하여 세척함으로써 전도성 미세 구리 전도성 패턴을 제조하였다.
- [0149] 제조된 CuO 잉크를 기반으로 한 미세 전도성 패턴의 경우 레이저 조사 후에 부분적인 환원반응이 일어남으로서 산화막 형성이 완벽히 제어되지 못하고, 이로 인해 형성된 미세 패턴은 3×10^4 S/cm 으로 표면 산화막 형성이

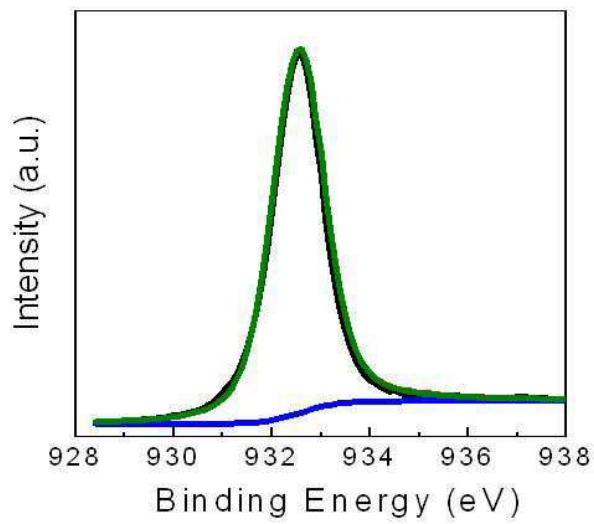
제어된 나노입자 잉크로 제조된 전도성 패턴에 비하여 낮은 전도도를 가지는 것을 확인할 수 있다.

도면

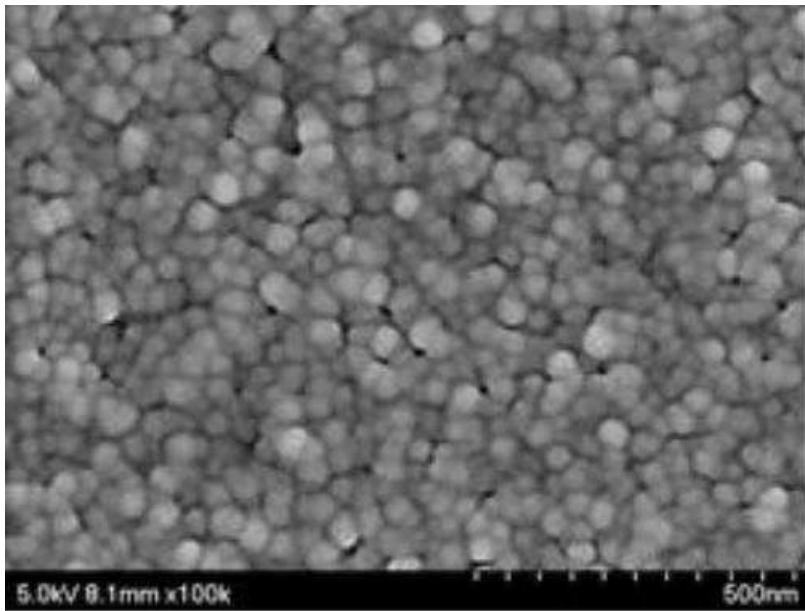
도면1



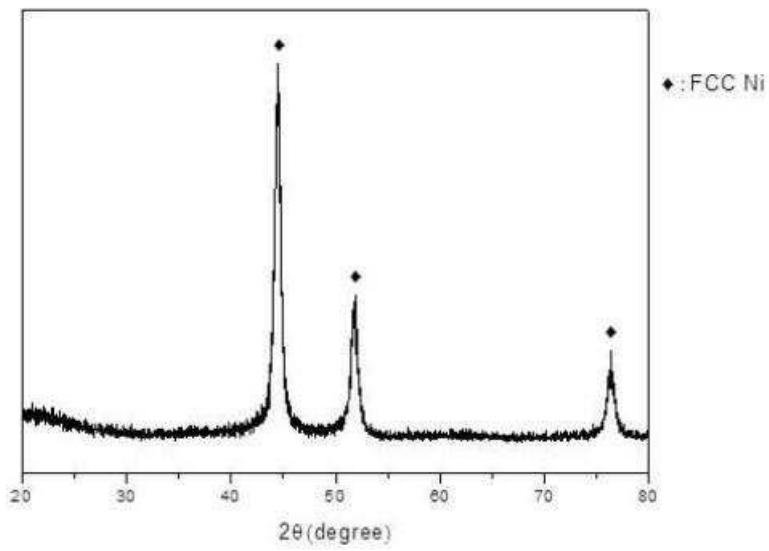
도면2



도면3



도면4



도면5

