



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월14일
 (11) 등록번호 10-1758536
 (24) 등록일자 2017년07월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/52 (2014.01) *B22F 1/00* (2006.01)
B22F 9/30 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
H05K 1/09 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09D 11/52 (2013.01)
B22F 1/0062 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7003005
- (22) 출원일자(국제) 2013년07월11일
 심사청구일자 2015년02월04일
- (85) 번역문제출일자 2015년02월04일
- (65) 공개번호 10-2015-0037994
- (43) 공개일자 2015년04월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/068991
- (87) 국제공개번호 WO 2014/024630
 국제공개일자 2014년02월13일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2012-175456 2012년08월07일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문현
 KR1020120041158 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 14 항

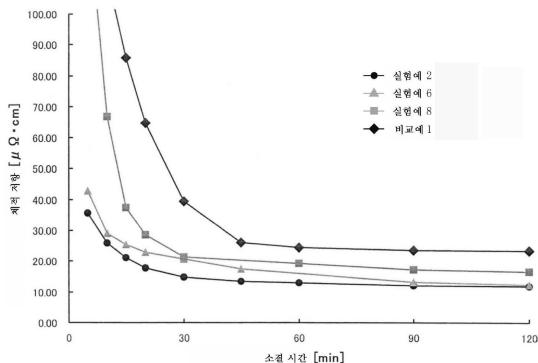
심사관 : 김계숙

- (54) 발명의 명칭 은 미립자 잉크, 은 미립자 소결체 및 은 미립자 잉크의 제조 방법

(57) 요 약

헥실아민, 도데실아민, 올레산, 은 미립자 및 용매로 구성되는 은 미립자 잉크이며, 스픈 코트로 기판에 도포 후, 100°C에서의 소결체의 체적 저항률이 $8\sim25 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 인 은 미립자 잉크, 그 소결체 및 은 미립자 잉크의 제조 방법을 제공한다. 은 아민 학체 분해법에 의해 피복 은 미립자를 포함하는 은 미립자 잉크를 제조할 때에, 제조를 원활하게 할 수 있고, 은 미립자 잉크는, 저온에 있어서도 소결이 가능하고, 소결체가 경면, 또한, 체적 저항이 작다.

대 표 도



(52) CPC특허분류

B22F 9/30 (2013.01)
H01B 1/22 (2013.01)
H05K 1/097 (2013.01)
B22F 2001/0066 (2013.01)
B22F 2998/10 (2013.01)

(72) 발명자

나카무라 노리아키

일본 3004247 이바라키켄 즈쿠바시 와다이 22반지
다나카 기킨조쿠 고교 가부시키가이샤 즈쿠바 지교
오쇼 내

노구치 히로시

일본 3004247 이바라키켄 즈쿠바시 와다이 22반지
다나카 기킨조쿠 고교 가부시키가이샤 즈쿠바 지교
오쇼 내

다니우치 준이치

일본 3004247 이바라키켄 즈쿠바시 와다이 22반지
다나카 기킨조쿠 고교 가부시키가이샤 즈쿠바 지교
오쇼 내

마키타 유이치

일본 3004247 이바라키켄 즈쿠바시 와다이 22반지
다나카 기킨조쿠 고교 가부시키가이샤 즈쿠바 지교
오쇼 내

(56) 선행기술조사문현

JP2011068740 A

JP2008214695 A

JP2012052225 A

US20120043510 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

명세서

청구범위

청구항 1

헥실아민, 도데실아민, 올레산, 은 미립자 및 용매로 구성되는 은 미립자 잉크이며,

비점 60~230°C의 할로겐 화합물을 포함하지 않는 유기 용제로 30~200wt %의 범위에서 습윤시킨 옥살산은을 은 원료로 하고, 이 은 원료와 N, N-디메틸-1, 3-디아미노프로판을 혼련하여 얻어진 혼련물에, 헥실아민, 도데실아민 및 올레산을 혼련하여 은 착체를 형성하고, 이 은 착체를 가열 교반하여, 헥실아민, 도데실아민 및 올레산으로 형성된 보호제층에 의해 회복된 은 미립자를 생성하고, 이 은 미립자를 용매에 분산하여 이루어지고, 스펀 코트로 기판에 도포 후, 100°C에서의 소결체의 체적 저항률이 8~25 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 인 것을 특징으로 하는, 은 미립자 잉크.

청구항 2

제1항에 있어서,

잉크 중에 포함되는 헥실아민과 도데실아민의 비율이 3:1~60:1인, 은 미립자 잉크.

청구항 3

제1항에 있어서,

잉크 중에 포함되는 올레산 양이 은 중량에 대해 0.025~0.30mmol/g인, 은 미립자 잉크.

청구항 4

제2항에 있어서,

잉크 중에 포함되는 올레산 양이 은 중량에 대해 0.025~0.30mmol/g인, 은 미립자 잉크.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

기판에 도포하여 형성한 은막을, 실온에서 5분 건조 후, 100°C에서 소결시켰을 때, 가열 개시 20분 이내에 60 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 체적 저항으로 되는, 은 미립자 잉크.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매는, 비점이 220°C 이하인 알칸, 시클로알칸, 알킬알코올, 시클로알킬알코올 중 어느 하나 또는 2종류 이상의 혼합 액체로 이루어지는, 은 미립자 잉크.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 용매는, 비점이 220°C 이하인 알칸, 시클로알칸, 알킬알코올, 시클로알킬알코올 중 어느 하나 또는 2종류 이상의 혼합 액체로 이루어지는, 은 미립자 잉크.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상온 상압에서 보관하였을 때, 제작으로부터 1개월 경과하였을 때, 은 침전이 육안에 의해 확인되지 않는, 은 미립자 잉크.

청구항 9

제5항에 있어서,

상온 상압에서 보관하였을 때, 제작으로부터 1개월 경과하였을 때, 은 침전이 육안에 의해 확인되지 않는, 은 미립자 잉크.

청구항 10

제6항에 있어서,

상온 상압에서 보관하였을 때, 제작으로부터 1개월 경과하였을 때, 은 침전이 육안에 의해 확인되지 않는, 은 미립자 잉크.

청구항 11

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 은 미립자 잉크를 도포하고, 그 후 100°C에서 소결하여 이루어지고, 표면이 경면인, 은 미립자 소결체.

청구항 12

옥살산은과 N, N-디메틸-1, 3-디아미노프로판을 혼련하는 제1 공정과,

제1 공정에서 얻어진 혼련물에, 헥실아민, 도데실아민 및 올레산을 혼련하여 은 착체를 형성하는 제2 공정과,

상기 은 착체를 가열 교반하여 은 미립자를 생성하는 제3 공정과,

상기 제3 공정에서 얻어진 은 미립자를 용매에 분산하여 잉크화하는 분산 공정을 갖고,

상기 옥살산은은, 비점 60~230°C의, 할로겐 화합물을 포함하지 않는 유기 용제로 30~200wt %의 범위에서 습윤 시킨 옥살산은을 은 원료로서 사용하는 것을 특징으로 하는, 은 미립자 잉크의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 제3 공정에 있어서의 가열 교반은, 상기 은 착체가 흑색으로 변화하고, 또한, 반응계로부터 기포가 나오지 않게 될 때까지 계속하는 것을 특징으로 하는, 은 미립자 잉크의 제조 방법.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서,

상기 제3 공정에서 생성된 은 미립자를 포함하는 반응계에 알코올을 첨가하여 원심 침전시키고, 상청액을 제거 함으로써 은 미립자에 보호제로서 흡착되어 있지 않은 N, N-디메틸-1, 3-디아미노프로판, 헥실아민, 도데실아민 및 올레산을 분리하는 공정을 적어도 2회 포함하는 원심 분리 공정을 갖는 것을 특징으로 하는, 은 미립자 잉크의 제조 방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 기판 등의 위에서 저온 소결에 의해 양호한 도전성을 발현하는 나노미터 사이즈의 피복 은 미립자를 포함하는 은 미립자 잉크의 제조 방법 및 당해 방법에 의해 제조되는 은 미립자 잉크, 은 미립자 소결체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 예를 들어, 전자 부품을 실장하는 프린트 배선판은, 전자 기기의 소형·박형·경량화 및 생산성의 향상의 요청에 수반한 도전성 배선 형성용 재료의 실장의 고속도화 및 고밀도화가 요구되고 있다.

[0003] 이에 반해, 나노 사이즈의 은 미립자를 분산시킨 잉크를 사용하여, 예를 들어, 잉크젯 인쇄 기술에 의해, 보다 저온에서 은 배선을 형성하는 것이 시도되고 있다.

[0004] 이 경우, 은 미립자를 포함하는 잉크에 의해 원하는 회로 형상을 인쇄하고, 도막 내의 은 미립자를 소결에 의해 결합하여 박막으로 하는 것이 생각되지만, 기판의 내열성으로부터 100°C 근방의 온도에서 소결할 수 있는 은 미립자 함유 잉크가 요구되고 있다. 또한, 은 배선이므로, 체적 저항이 작은 것이 요구되고, 그를 위해서는 가능한 한 표면이 평활한 것이 요구된다.

[0005] 예를 들어, 특허문현 1에는, 고농도여도 유동성이 유지되고, 금속 초미립자가 응집 농축 가능한 금속 초미립자 분산액 및 그 제조 방법이 제안되어 있다.

[0006] 이것은, 알킬아민, 카르복실산아미드, 아미노카르복실산 중 1 또는 복수를 분산제로 하고, 입경 100nm 이하의 금속 초미립자가 분산되어 있는 금속 초미립자 분산액이다.

[0007] 그러나, 이 특허문현 1에는, 소결 온도의 개시가 없고, 본 발명자들이 실험한 바, 100°C를 대폭으로 상회하는 소결 온도가 필요하였다.

[0008] 또한, 특허문현 2에는, 유기 용매 중에서, 은염, 유기 용매 중에서 환원능을 나타내지 않는 환원제와 알킬아민을 혼합함으로써 은 초미립자 콜로이드를 제조하는 방법이 개시되어 있다.

[0009] 이 은 초미립자 콜로이드는, 평균 입자 직경이 1~20nm이며, 단분산이고, 균일한 형상을 가진 다각형이며, 저온 소결 성분 염성 페이스트 등의 재료로서 적합하다고 여겨지고 있지만, 구체적인 소결 온도의 개시가 없고, 본 발명자들의 실험에 의하면, 역시, 소결 온도는 100°C를 크게 초과하고 있었다.

[0010] 또한, 특허문현 1, 2의 소결체의 표면 조도에 대해서는 개시가 없고, 모두, 표면은 매트 상태이며, 또한, 소결체의 체적 저항은 중량 환산에서의 막 두께가 500nm 정도이며, 30 $\mu\Omega \cdot cm$ 를 초과하고 있는 것이 확인되었다.

선행기술문현**특허문현**

[0011] (특허문현 0001) 일본 특허 공개 제2002-121606호 공보

(특허문현 0002) 일본 특허 공개 제2005-36309호 공보

(특허문현 0003) 일본 특허 공개 제2010-265543호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은, 100°C 정도의 저온에서 소결할 수 있음과 함께, 소결체의 표면이 매끄러워지는 은 미립자 잉크, 은 미립자 소결체 및 은 미립자 잉크의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은, 헥실아민, 도데실아민, 올레산, 은 미립자 및 용매로 구성되는 은 미립자 잉크이며, 스픈 코트로 기판에 도포 후, 100°C에서의 소결체의 체적 저항률이 8~25 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 인 것을 특징으로 하는 은 미립자 잉크에 의해 상기 과제를 해결하는 것이다.

- [0014] 상기와 같은 은 미립자 잉크를 도포하고, 그 후 100°C에서 소결하여 이루어지고, 표면이 경면인 은 미립자 소결체에 의해 상기 과제를 해결할 수 있다.

- [0015] 또한, 제조 방법의 발명은, 옥살산은과 N, N-디메틸-1, 3-디아미노프로판을 혼련하는 제1 공정과, 제1 공정에서 얻어진 혼련물에, 헥실아민, 도데실아민 및 올레산을 혼련하여 은 착체를 형성하는 제2 공정과, 상기 은 착체를 가열 교반하여 은 미립자를 생성하는 제3 공정과, 상기 제3 공정에서 얻어진 은 미립자를 용매에 분산하여 잉크화하는 분산 공정을 갖는 은 미립자 잉크의 제조 방법에 의해 상기 과제를 해결할 수 있다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명에 관한 은 미립자 잉크는, 실온에서 스픈 코트에 의해 성막하고, 저온에서 소결함으로써 표면을 경면으로 할 수 있다. 또한, 상기 소결체의 체적 저항률은 낮아, 내열성이 낮은 기판에도 도전막이나 도전 배선을 형성하는 것이 가능해졌다.

- [0017] 또한, 본 발명의 방법에 따르면, 도막을 실온 유지 시간을 제로 혹은 5분간으로 하여 저온에서 소결할 수 있는 은 미립자 잉크를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명에 따라 제조된 피복 은 미립자의 투과 전자 현미경(TEM)상
 도 2는 본 발명에 따라 제조된 피복 은 미립자의 소결막(소결체) 단면의 주사형 전자 현미경(SEM)상
 도 3은 본 발명에 따라 제조된 피복 은 미립자의 소결막(소결체)에 있어서의 소결 시간과 체적 저항과의 관계를 나타내는 선도
 도 4는 동 소결막의 경면에 있어서의 거울상을 나타내는 사진
 도 5는 본 발명에 따라 제조된 피복 은 미립자 잉크의 아민류 정량시의 가스 크로마토그래프 차트도
 도 6은 본 발명에 따라 제조된 피복 은 미립자 잉크의 올레산 정량시의 가스 크로마토그래프 차트도

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 본 발명에 관한 피복 은 미립자의 제조 방법, 본 발명에 관한 방법으로 제조되는 은 미립자 잉크 및 이 은 미립자의 소결체에 대해 설명한다.
- [0020] 옥살산은 등의 은 화합물과 알킬아민으로부터 생성되는 착화합물을 알킬아민의 존재하에서 가열하여, 당해 착화합물에 포함되는 옥살산 이온의 은 화합물을 분해하여 생성하는 원자상의 은을 응집시킴으로써, 알킬아민의 보호막으로 보호된 은 미립자를 포함하는 잉크를 제조하는 것이 알려져 있다.
- [0021] 본 발명의 실시 형태에 있어서의 제1 공정에서는, 미리 30~200wt %의, 데칸, 메탄을 등의 용매에 의해 습윤된 옥살산은과, N, N-디메틸-1, 3-디아미노프로판을 포함하는 알킬아민을 혼련한다. 이 혼련의 종료는, 정제하는 착화합물(은 착체)이 그 구성 성분에 따른 색을 땀으로써 판단한다.
- [0022] 제2 공정에서는, 제1 공정에서 얻어진 혼련물에, 헥실아민, 도데실아민 및 올레산을 첨가한다.
- [0023] 다음으로, 제3 공정에서는, 상기 은 착체를 110°C로 가열 교반한다. 이 가열 교반 중에, 크림색의 은 착체가 서서히 갈색으로 되고, 다시 흑색으로 변화한 것으로부터 은 미립자의 정제를 확인한다. 이 제3 공정에서는, 반응계로부터 기포가 발생하는데, 이 기포가 발생하지 않게 될 때를, 가열 교반에 의한 반응의 종점으로 한다.

- [0024] 원심 분리 공정에서는, 상기 제3 공정에 있어서의 반응계에 메탄올 등의 알코올을 첨가하여 충분히 교반하고, 이것을 원심 분리기에 넣고 돌린다.
- [0025] 은 미립자는 메탄올에 용해하지 않으므로, 원심 분리에 의해 침전하여, 메탄올 용액으로부터 분리되고, 이때 메탄올 중에는, 은 미립자에 보호제로서 흡착되어 있지 않은 디아민, 헥실아민, 도데실아민 및 올레산이 용해되어 있으므로, 원심 분리에 의한 상청액을 제거하면, 이를 용해되어 있지 않은 잉여의 유기물 보호제를 분리할 수 있다.
- [0026] 이 메탄올 첨가와 원심 분리에 의한 은 미립자의 정제는 적어도 2회 행하고, 침전물로서 은 미립자를 얻는다.
- [0027] 분산 공정은, 원심 분리 공정을 거친 은 미립자를 용매에 분산하여 잉크화하는 것이며, 예를 들어, 옥탄, 부탄 올의 혼합 용매(4:1)에 은 농도가 20~50wt%로 되도록 용해하여 은 잉크로 한다. 혼합 용매에는 미량의 헥실아민, 도데실아민 및 올레산이 포함되어 있게 된다.
- [0028] 옥살산은을 미리 용매에 의해 습윤시켜 두면, 옥살산은과 알킬아민의 혼련 시에, 은 화합물의 급격한 분해 반응이나 알킬아민의 구성 성분의 증발을 억제할 수 있다. 용매가 30wt% 미만일 때는 억제 효과가 불충분하며, 200wt%를 초과하면 억제 과잉으로 된다.
- [0029] 또한, 제1 공정에 있어서 혼련이 가능하면, 반드시 옥살산은은 습윤시키지 않아도 되지만, 이 경우에는 옥살산은과 알킬아민을 소량씩 혼련해 가는 등의, 혼련에 정밀한 제어가 필요해진다.
- [0030] 피복 은 미립자를 제조할 때에, 은 화합물로서, 카르복실산은, 염화은, 질산은 등을 사용할 수 있지만, 분해에 의해 용이하게 금속 은을 정제하고, 또한, 은 이외의 불순물을 발생하기 어렵다라고 하는 관점에서 옥살산은이 바람직하다.
- [0031] 상기한 바와 같이, 피복 은 미립자 중의 은 농도는, 원심 분리 공정에서의 메탄올 세정 후의 은 침전물을 TG-DTA(열중량·시차열) 측정함으로써 결정된다. 또한, 은 미립자 잉크 중에 존재하고 있는 보호제의 조성에 대해서는, 최종적인 은 미립자 잉크를 FID(수소염 이온 검출기)의 캐필러리 칼럼을 갖는 가스 크로마토그래프에 직접 넣음으로써 아민 성분의 분석을 행할 수 있다.
- [0032] 최종적으로 은 미립자 잉크에 포함되는 헥실아민 대 도데실아민의 몰비는, 3:1~60:1이며, 바람직하게는 3:1~9:1의 범위이다. 또한, 은 미립자 잉크에 포함되는 올레산 양이 은 중량에 대해 0.02~0.30mmol/g으로 된다. 비율이 상기한 범위를 초과하면, 성막이 불완전하거나, 소결체의 체적 저항이 크거나, 은 미립자의 균일성이 나쁜 잉크로 된다.
- [0033] 상기 각 공정을 거쳐 얻어진 은 미립자 잉크를 사용하는 성막은, 예를 들어, PET(폴리에틸렌텔레프탈레이트) 필름 등의 기재(기판)를 회전시키고, 이 위에 은 미립자 잉크를 적하하여 스펀 코트함으로써 할 수 있다. 성막된 은은, 기재와 함께, 실온 공기 중에서 5분 정도 건조시킨 후에, 건조기에 의해 100°C에서 가열함으로써 소결시킨다.
- [0034] 이때, 시간마다, 필름의 체적 저항을 측정함으로써, 최적의 소결 시간을 결정할 수 있다. 또한, 소결한 은의 막 두께는, SEM 관찰로부터 산출할 수 있다.
- [0035] 분산 공정에 있어서의 용매로서는, 예를 들어, n-옥탄과 n-부탄을 혼합 용액이, 피복 은 미립자의 분산에 바람직하다.
- [0036] 본 발명에 있어서는, 옥살산은이 알킬아민과 혼합되기 전에, 용매에 의해 습윤되어 있으므로, N, N-디메틸-1, 3-디아미노프로판과 혼합하였을 때에, 옥살산은의 분해 반응 및 알킬아민의 구성 성분의 증발을 충분히 억제할 수 있어, 반응이 균일하게 진행하고, N, N-디메틸-1, 3-디아미노프로판 배위 은 착체가 생성된다.
- [0037] 또한, N, N-디메틸-1, 3-디아미노프로판 배위 은 착체에 헥실아민과 도데실아민 및 올레산을 첨가하는 제2 공정에 있어서도, 용매의 존재에 의해, 생성되는 은 입자 표면의 보호제 조성이 균일해진다.
- [0038] 용매가 없는 경우에는, N, N-디메틸-1, 3-디아미노프로판 배위 은 착체가 생성될 때에, 교반이 곤란한 고형물로 되고, 여기에 헥실아민과 도데실아민 및 올레산을 첨가하여 은 입자를 생성시켜도, 고체와 액체의 반응으로 되기 때문에, 그 계면에서만 반응이 진행하여 불균일해지고, 개개의 은 미립자에 흡착하는 보호제 조성에 편차가 발생한다. 예를 들어, 탄소수가 많은 도데실아민이 표면에 리치한 입자가 존재하면, 소결시에 도데실아민의 비중이 높기 때문에 그 소결 시간이 길어진다고 생각된다. 또한, 도데실기끼리의 소수성 상호작용에 의해 보호제

막이 안정화되기 때문에 소결하기 어려워지는 것이 예상된다.

[0039] 결과로서, 정확한 이유는 밝혀지지 않았지만, 은 미립자 잉크를 PET 기판에 도포하고 바로(0~5분간 정도), 100 °C라고 하는 저온에서 소결할 수 있었다. 또한, 소결체는, 경면을 갖고, 또한, 그 체적 저항은 $12 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 이하라는 양호한 결과가 얻어졌다. 또한, 은 미립자 잉크를 기판에 도포하고, 200°C에서 소성한 경우, 그 체적 저항은 $2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 이하로 되었다.

[0040] [실시예]

[0041] 이하, 본 발명의 실시예를 구체적으로 설명한다.

[0042] 실시예에 관한 은 미립자 잉크를, 이하와 같이 제조하였다.

[0043] 제1 공정에서는, N, N-디메틸-1, 3-디아미노프로판을 30~200wt %의 유기 용매에 의해 습윤된 옥살산은과 함께 혼련하여, N, N-디메틸-1, 3-디아미노프로판 배위 은 착체를 형성하였다. 제2 공정에서는, 제1 공정의 혼합물에, 헥실아민(탄소수 6) 및 도데실아민(탄소수 12)과 지방산인 올레산(탄소수 19)을 첨가하여 혼련하였다.

[0044] 상세하게는, 제1 공정에서, 옥살산은은, 질산은과 옥살산 이수화물로부터 합성하고, 이것에 유기 용체를 첨가하였다. 본 실시예에서는, 전체 알킬아민의 몰수가 대략 옥살산은에 대해 4~6배 몰량으로 되도록 알킬아민을 첨가하였다. 옥살산은 분자 내에는 2개의 은 원자가 존재하기 때문에, 상기한 알킬아민의 양은, 은 원자를 기준으로 하면 2~3배 몰량에 상당한다. 구체적으로는, 유기 용매 30wt % 습윤 옥살산은 2.17g(Ag=10.0mmol), N, N-디메틸-1, 3-디아미노프로판 0.78g(7.61mmol)으로 하였다. 옥살산은의 투입 후, 실온에서 크림상으로 될 때까지 혼련함으로써, 옥살산은을 백색의 물질로 변화시키고, 당해 변화가 외견적으로 종료하였다고 인정되는 시점에서 혼련을 종료하였다.

[0045] 제2 공정에서는, 제1 공정에서의 혼합물에 대해, n-헥실아민 1.16g(11.42mmol)과, n-도데실아민 0.18g(0.95mmol)을 첨가하고, 또한, 올레산 0.042g \approx 44.9 μL(Ag에 대해 1.5mol%)을 첨가하고, 이것을 실온에서 크림상으로 될 때까지 혼련하고, 제1 공정과 마찬가지로, 외견적으로 변화가 종료하였다고 인정되는 시점에서 혼련을 종료하였다.

[0046] 상기에서 얻어지는 점성이 있는 백색 물질에 대해, 알킬아민이 용해 가능한 디에틸에테르를 첨가함으로써 백색 물질에 결합하지 않고 있는 미반응의 알킬아민을 분리 제거한 후, 잔류하는 백색 물질의 IR 스펙트럼(적외선 흡수 스펙트럼)을 측정한 바, 알킬아민의 알킬쇄에 기인하는 흡수가 관찰되었다. 이로부터, 상기에서 얻어진 백색 물질은 옥살산은과 알킬아민이 결합하여 이루어지는 것인 것이 나타내어지고, 옥살산은의 은 원자에 대해 알킬아민의 아미노기가 배위 결합하여 이루어지는 착화합물이라고 추정되었다.

[0047] 제3 공정에서는, 얻어진 착화합물을 오일 배스에 끓기고, 100°C의 온도 설정에서 가열 혼련을 행하였다. 혼련의 개시 후 바로 이산화탄소의 발생을 수반하는 반응이 개시되고, 그 후, 이산화탄소의 발생이 완료될 때까지 혼련을 행함으로써, 청색 광택을 띠는 은 미립자를 아민 혼합물 중에 혼탁한 혼탁액을 얻었다.

[0048] 다음으로, 원심 분리 공정에서는, 상기 혼탁액의 분산매를 치환하기 위해, 메탄올 4g을 첨가하여 교반 후, 원심 분리에 의해 은 미립자를 침전시키고, 또한, 상청액을 제거하여 분리하고, 분리한 은 미립자에 대해, 다시 메탄올 4g을 첨가하여, 교반, 원심 분리를 행함으로써 은 미립자를 침전시켜 분리하였다.

[0049] 분산 공정에서는, 상기 은 미립자에, 혼합 후의 은 농도가 1~50wt %, 바람직하게는 20~50wt %로 되도록 n-부탄올과 n-옥탄의 혼합 용매(체적비 1:4)를 첨가하여 용해하고, 짙은 황동색의 피복 은 미립자가 독립 분산한 은 미립자 잉크를 얻었다. 이 짙은 황동색은, 제조된 피복 은 미립자에 있어서, 은 미립자의 표면 원자가 화합물 등을 형성하지 않고 금속 상태인 것에 의해, 금속 은에 기인하는 극대 파장이 396nm 정도인 표면 플라즈몬 밴드를 나타내고 있는 것 및 용매 중에서 은 나노 미립자가 독립 분산하고 있는 것을 나타내는 것이다. 또한, n-부탄올과 n-옥탄 이외의 용매, 예를 들어, 펜탄올, 데칸을 사용해도 된다.

[0050] 은 미립자 잉크의 TEM 사진을 도 1에 나타낸다. 도 1로부터 은 미립자가 양호하게 분산하고, 또한, 입자 직경이 10~15nm의 범위에 있는 것을 알 수 있다.

[0051] 은 미립자 중의 은 농도는, 메탄올 세정 후의 침전물을 TG-DTA 측정함으로써 결정하였다.

[0052] 또한, 메탄올을 첨가하여 원심 분리한 Ag 침전물을 각 용매에 용해하여 제작한 은 미립자 잉크를 FID의 캐필러리 칼럼을 갖는 (GC)가스 크로마토그래프에 직접 넣음으로써 아민 성분의 분석을 행하고, 은 미립자에 흡착하고 있는 보호제의 조성을 조사하였다.

- [0053] 또한, 본 은 미립자 잉크를 스판 코트함으로써(1000~2000 회전시킨 PET 필름 상에 Ag 잉크를 적하하여), PET 상에 은을 성막하였다. 얻어진 은 코트 PET 필름을 수지 매립하고, 그 후 연마에 의해 은 피막 단면을 얻었다. 이 SEM 관찰을 행하여 그 막 두께를 측정한 바, 각 은 피막의 막 두께는 500nm 정도였다(도 2). 각 가열 시간에서 은제 막 필름의 전기 저항을 측정하였다. 전기 저항은, 4탐침법(로레스타-GP 미쓰비시 가가꾸 애널리테크)으로 행하였다. 체적 저항은, SEM 관찰에 의해 추측한 은 피막의 막 두께로부터 산출하였다.
- [0054] 도 3에, 다음 실험예 2, 6, 8 및 비교예 1에서 제작한 은 미립자 잉크를, 스판 코트에 의해 제막하고, 소성 온도 100°C에서 소결(막 두께 500nm)시킨 경우의 소성 시간과 체적 저항의 실측값에서의 관계를 나타낸다. 또한, 체적 저항의 최솟값은, 100°C의 가열이 의해 $12 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 되고, 200°C의 가열에서는 $2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 되었다.
- [0055] [실험예]
- [0056] 표 1에 실험예 1~15를 나타낸다. 또한, 비교예 1~8을 표 2에 나타낸다.

표 1

실험 예	첨가성분의 용매	잉크의 용매	첨가량: mmol				은 미립자와 생성	잉크의 안정성
			디아민	헥실아민	도페실아민	올레산		
실험 예 1	메탄올	옥탄부탄을 4:1	7.61	11.42	0.95	0.15	O	O
실험 예 2	n-헥산	옥탄부탄을 4:1	7.61	11.42	0.95	0.15	O	O
실험 예 3	톨루엔	옥탄부탄을 4:1	7.61	11.42	0.95	0.15	O	O
실험 예 4	n-부탄올	옥탄부탄을 4:1	7.61	11.42	0.95	0.15	O	O
실험 예 5	n-옥탄	옥탄부탄을 4:1	7.61	11.42	0.95	0.15	O	O
실험 예 6	n-데카	옥탄부탄을 4:1	7.61	11.42	0.95	0.15	O	O
실험 예 7	n-도데카	옥탄부탄을 4:1	7.61	11.42	0.95	0.15	O	O
실험 예 8	α -터파네올	옥탄부탄을 4:1	7.61	11.42	0.95	0.15	O	O
실험 예 9	n-헥산	데카부탄을 2:1	7.61	11.42	0.95	0.15	O	O
실험 예 10	n-데카	데카부탄을 4:1	7.61	11.42	0.95	0.15	O	O
실험 예 11	n-도데카	옥탄펜타놀 3:1	7.61	11.42	0.95	0.15	O	O
실험 예 12	n-헥산	옥탄헥사놀 4:1	7.61	11.42	0.95	0.15	O	O
실험 예 13	n-데카	옥탄부탄을 4:1	7.61	11.42	0.47	0.15	O	O
실험 예 14	n-데카	옥탄부탄을 4:1	7.61	11.42	1.90	0.15	O	O
실험 예 15	n-데카	옥탄부탄을 4:1	7.61	22.85	0.95	0.15	O	O

표 2

합성지의 용매	잉크의 용매	첨가량:mmoi				은 미립자와의 생성	잉크의 안정성	
		디아민	헥실아민	도데실아민	올레산			
비교예 1	무	옥탄부탄을 4:1	7.61	11.40	0.95	0.15	○	○
비교예 2	클로로포름	—	7.61	11.40	0.95	0.15	×	—
비교예 3	물	옥탄부탄을 4:1	7.61	11.40	0.95	0.15	○	×
비교예 4	n-티트라티친	옥탄부탄을 4:1	7.61	11.40	0.95	0.15	○	○
비교예 5	n-데칸	옥탄부탄을 4:1	22.84	11.40	0.95	0.15	○	×
비교예 6	n-페인	옥탄부탄을 4:1	7.61	11.40	0.95	0.45	○	○
비교예 7	n-데칸	옥탄부탄을 4:1	7.61	11.40	0.95	0.08	○	×
비교예 8	n-데칸	테트라데칸부탄을 7:3	7.61	11.40	0.95	0.15	○	○

[0058]

[0059] 실험예 1~8 및 비교예 2~4는 각종 유기 용매에 의한 습윤 있음, 비교예 1은 습윤 없음, 실험예 9~12 및 비교예 8은, 최종적으로 분산시키는 유기 용제의 종류를 검토하고 있다. 실험예 13~15 및 비교예 5~7에서는 옥살산은에 대한 N, N-디메틸-1, 3-디아미노프로판, 헥실아민, 도데실아민, 올레산의 첨가량을 검토하여 은 미립자 잉크를 제작한 것이다.

[0060]

실험예 1~15는, 은 미립자 잉크를 합성할 수 있고, 1개월 이상 침전을 생성하지 않는 안정된 잉크로 된다. 한편, 비교예 2에서는, 은 미립자의 합성을 할 수 없고, 잉크는 얻어지지 않는다. 또한, 비교예 3, 5, 7에서는, 은 미립자는 합성할 수 있지만, 그 후, 은 침전이 생성되어, 안정성이 나쁜 잉크로 된다.

[0061]

표 3은, 실험예 1~15 및 표 4는, 비교예 1~8에서 각각 제작한 은 미립자 잉크 중에 포함되는 헥실아민과 도데실아민의 몰비 및 올레산 mmol과 은 중량 g비 및 잉크를 PET 필름 상에 스핀 코트하고, 소결체를 100°C에서 형성하였을 때의 체적 저항값(20분 가열과 120분 가열시의) 결과를 나타낸다. 또한, 표 3, 4에, 100°C에서 소결시킨 막의 표면을 육안에 의해 관찰하여, 경면(0), 불선명(△), 혼탁(×)의 3단계에서의 평가를 나타낸다.

표 3

	액설/도체설 (mol/mol)	올레산/A _G (mmol/g)	제작 저항 $\mu \Omega \cdot \text{cm}$		100°C 120분 후 의 막의 경변성
			100°C 120분 후	100°C 20분 후	
실험 예 1	7	0.077	15.43	23.24	○
실험 예 2	6	0.073	11.99	17.82	○
실험 예 3	9	0.066	9.21	11.5	○
실험 예 4	6	0.055	10.04	13.13	○
실험 예 5	7	0.080	10.37	15.32	○
실험 예 6	7	0.075	22.31	12.30	○
실험 예 7	7	0.098	9.37	14.33	○
실험 예 8	6	0.092	16.63	28.71	○
실험 예 9	8	0.095	15.34	27.43	○
실험 예 10	7	0.073	18.79	32.19	○
실험 예 11	5	0.078	22.38	35.64	○
실험 예 12	7	0.085	13.49	19.27	○
실험 예 13	30	0.088	22.3	48.54	○
실험 예 14	3	0.040	16.9	50.108	○
실험 예 15	60	0.025	20.41	49.962	○

[0062]

표 4

	헥실/도데실 (mol/mol)	올레산/Ag (mmol/g)	체적 저항 $\mu \Omega \cdot \text{cm}$		100°C 120분 후의 막의 경면성
			100°C 120분 후	100°C 20분 후	
비교 예 1	8	0.051	25.52	64.74	△
비교 예 2	—	—	—	—	—
비교 예 3	—	—	—	—	—
비교 예 4	6	0.095	5.268	3294100	×
비교 예 5	11	0.030	—	—	—
비교 예 6	5	0.328	59144000	41541500	×
비교 예 7	6	0.020	12.59	16.773	O
비교 예 8	7	0.070	336.18	1978000	×

[0063]

[0064] 안정된 은 미립자 잉크가 합성 가능한 실험에 1~15의 헥실아민과 도데실아민의 비율은 3~60으로 되고, 올레산 양이 은 중량에 대해 0.025~0.098mmol/g의 범위였다. 또한, 실험에 1~15에서는 PET 기판에 스판 코트 후, 100 °C에서 소결하였을 때의 체적 저항값이 20분에서, 50.108 $\mu \Omega \cdot \text{cm}$ 이하로 되어 단시간에 전기 저항이 낮아지고, 경면 상태의 은막으로 되었다.

[0065]

한편, 옥살산은을 용매로 습윤시키지 않고 제작한 비교 예 1에서는, 안정된 미립자 잉크가 되지만, PET 기판에 스판 코트 후, 100°C에서 소결하였을 때의 체적 저항값이 20분에서, 60 $\mu \Omega \cdot \text{cm}$ 를 상회하여, 습윤으로 제작한 경우보다도 체적 저항의 저하가 늦다. 또한, 120분 가열해도 25 $\mu \Omega \cdot \text{cm}$ 를 하회하는 체적 저항으로는 되지 않는다. 또한, 소결 후의 은막 면은 불선험해져 있었다.

[0066]

비교 예 4에서는, 체적 저항이 매우 높아 전도성이 낮은 막으로 된다. 이것은 테트라데칸으로 옥살산은을 습윤 시켜 은 미립자 잉크를 합성하고 있지만, 최종적인 잉크의 상태로 되어도 잉크 중에는 약간 테트라데칸이 남아 있기 때문에, 잉크를 100°C에서 소결시켰을 때에는, 비점이 높은 테트라데칸이 잔류하여, 전기 저항이 낮아지지 않는다고 생각된다. 또한, 소결 후의 은막 면은 혼탁해져 있었다.

[0067]

비교 예 5에서는, 데칸 습윤에서, N, N-디메틸-1, 3-디아미노프로판의 첨가량이 통상의 3배로 제작한 것이며, 은 미립자 잉크의 합성은 가능하지만, 잉크의 안정성은 나쁘다. 이것은 보호제로서 은 미립자 표면에 N, N-디메틸

-1, 3-디아미노프로판이 많이 흡착하여, 기타 보호제의 흡착량이 충분하지 않기 때문이라고 생각된다.

[0068] 비교예 6은 데칸 습윤에서, 올레산의 첨가량이 통상의 3배로 제작한 것이며, 안정성이 매우 높은 은 미립자 잉크가 얻어진다. 잉크 중의 올레산 양이 은 중량에 대해 0.3mmol/g 이상이며 잉크 중의 올레산 양이 실험에 1~15에 대해 과잉으로 많아져 있다. 이것을 제막하면 체적 저항이 매우 높고 전도성이 낮은 막으로 된다. 또한, 소결 후의 은막 면은 혼탁해져 있었다.

[0069] 비교예 7은 데칸 습윤에서, 올레산의 첨가량이 통상의 1/3배로 제작한 것이며, 제막하면 체적 저항이 낮아, 양호한 전도성을 갖지만, 잉크의 장기 안정성이 나빠, 1개월 정도에서 침전이 발생한다. 이것은, 잉크 중의 올레산 양이 은 중량에 대해 0.02mmol/g밖에 없는 것에 기인하고 있다.

[0070] 비교예 8에서는, 데칸 습윤에서, 용매로 테트라데칸/부탄올(7:3)을 사용한 것이며, 안정된 잉크가 얻어진다. 그러나, 비점이 높은 테트라데칸을 다량으로 포함하므로, 제막하면 체적 저항이 매우 높아 전도성이 낮은 막으로 된다.

[0071] 최종적인 은 미립자 잉크 중에 포함되는 헥실아민/도데실아민의 비율은, 제작한 은 미립자 잉크를 가스 크로마토그래피로 분석하여, 산출하였다. 분석 방법을 이하에 나타낸다.

[0072] 칼럼:Stabilwax-DB 30m×0.25mmID, 막 두께 0.25μm

[0073] 승온 조건:80°C(유지 5min)~200°C(유지 20min), 승온 20°C/min, 주입구 온도:200°C, 스플릿 방식(20:1)

[0074] 검출기 온도:210°C, FID

[0075] 캐리어 가스:헬륨 160kPa

[0076] 주입량:1 μL

[0077] 상기한 방법으로 샘플을 분석한 경우, 2.45~2.65min.에 헥실아민 유래의 피크가, 3.10~3.30min.에 디아민 유래의 피크가, 10.40~10.50min.에 도데실아민 유래의 피크가 검출된다(도 5). 이들 피크 면적과, 사전에 제작한 검량선으로부터 Ag 잉크 중에 포함되는 각 보호제 농도를 결정하였다.

[0078] 최종적인 은 미립자 잉크 중에 포함되는 올레산 몰과 은 중량의 비율은, 제작한 은 미립자 잉크를 가스 크로마토그래피로 분석하여, 산출하였다. 분석 방법을 이하에 나타낸다.

[0079] 칼럼:Stabilwax-DA 30m×0.25mmID, 막 두께 0.25μm

[0080] 칼럼 온도:250°C

[0081] 주입구 온도:250°C, 스플릿 방식(20:1)

[0082] 검출기 온도:230°C, FID

[0083] 캐리어 가스:헬륨 160kPa

[0084] 주입량:1 μL

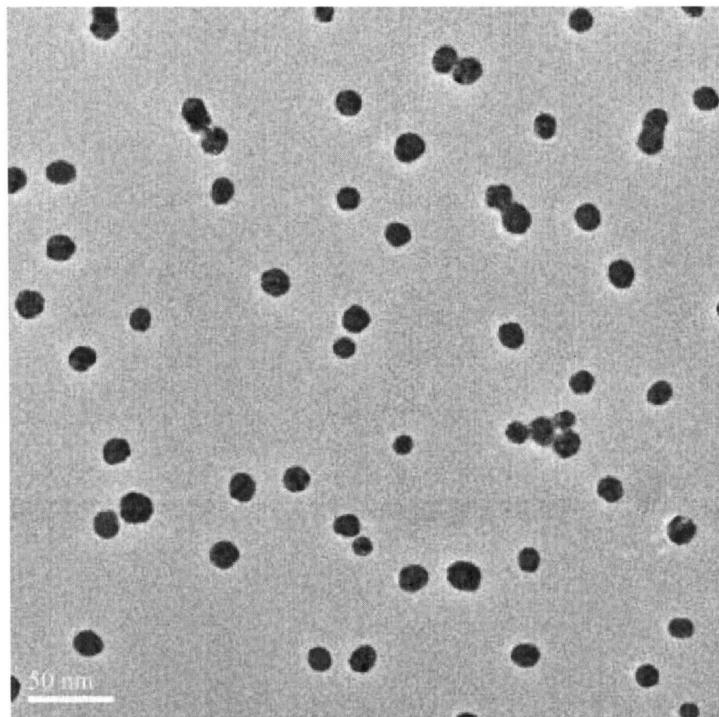
[0085] 상기한 방법으로 샘플을 분석한 경우, 11.90~12.35min.에 올레산 유래의 피크가 검출된다(도 6). 이 피크 면적과, 사전에 제작한 검량선으로부터 Ag 잉크 중에 포함되는 각 보호제 농도를 결정하였다.

산업상 이용가능성

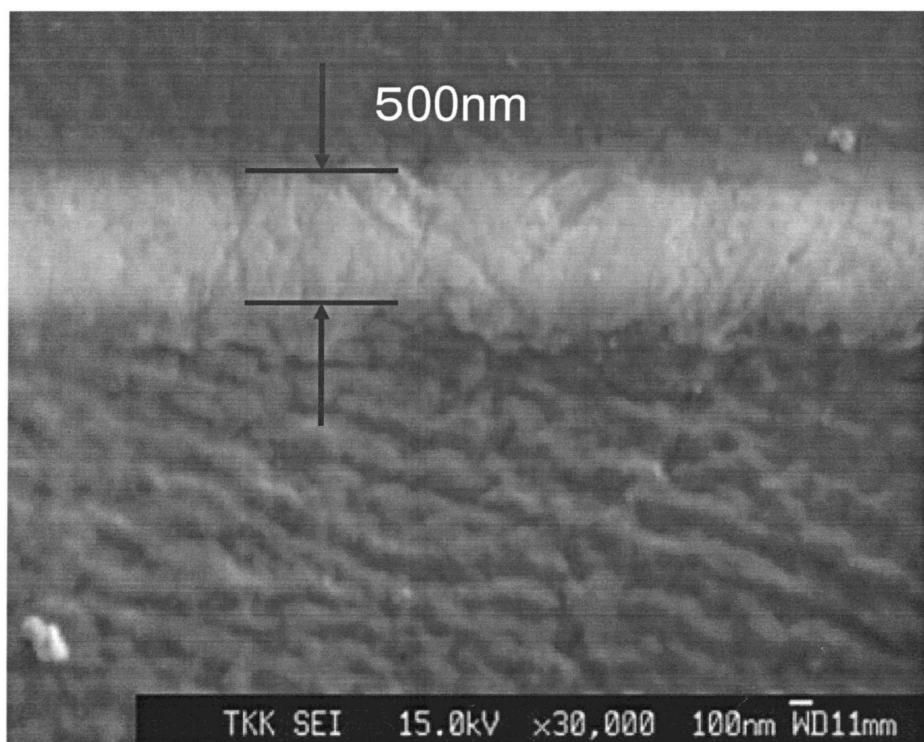
[0086] 본 발명에 관한 은 미립자 잉크는, 도포 소결하였을 때, 도막의 소결체의 체적 저항이 작고, 또한, 경면으로 되므로, 프린트 배선판에 있어서의 도전성 은 배선에 사용할 수 있다. 또한, 소결체는 경면이므로, 광학적인 반사면을 용이하게 형성할 수 있다.

도면

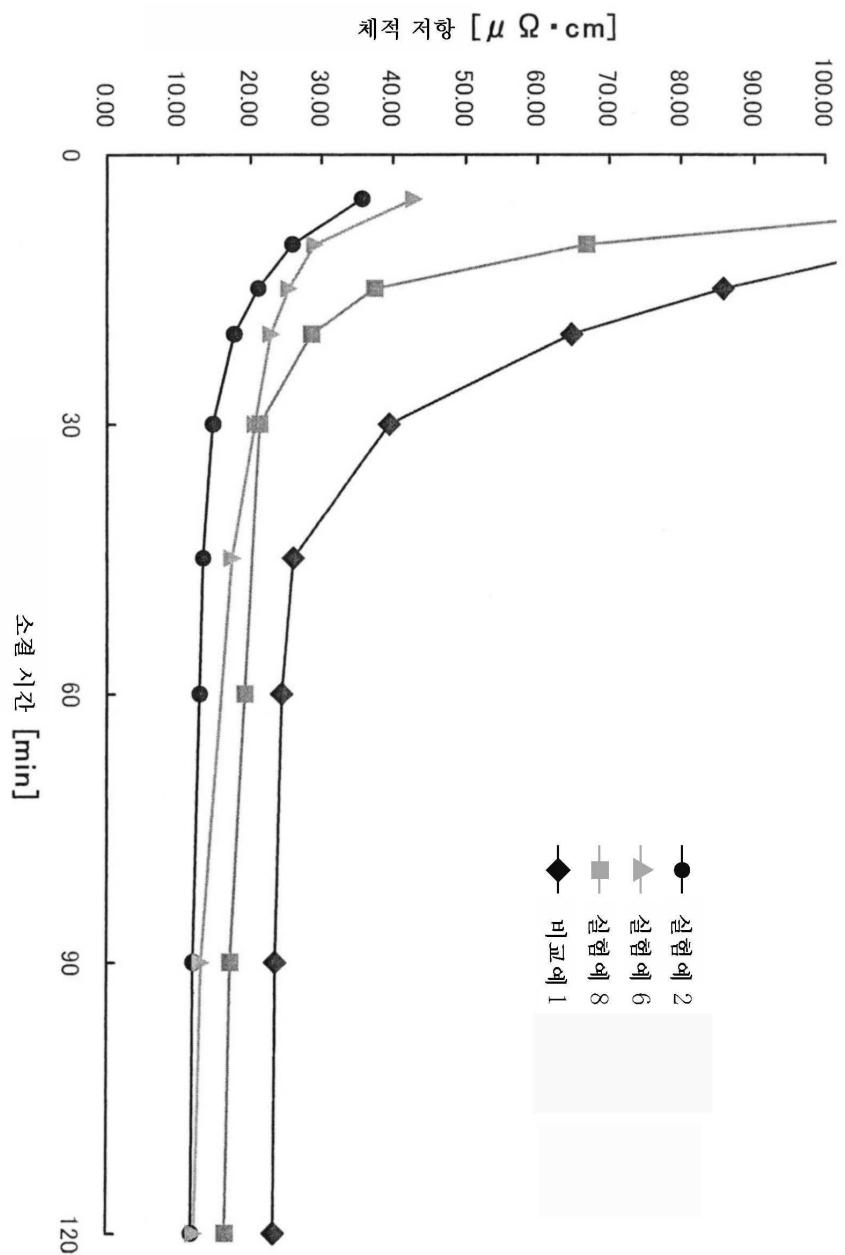
도면1



도면2



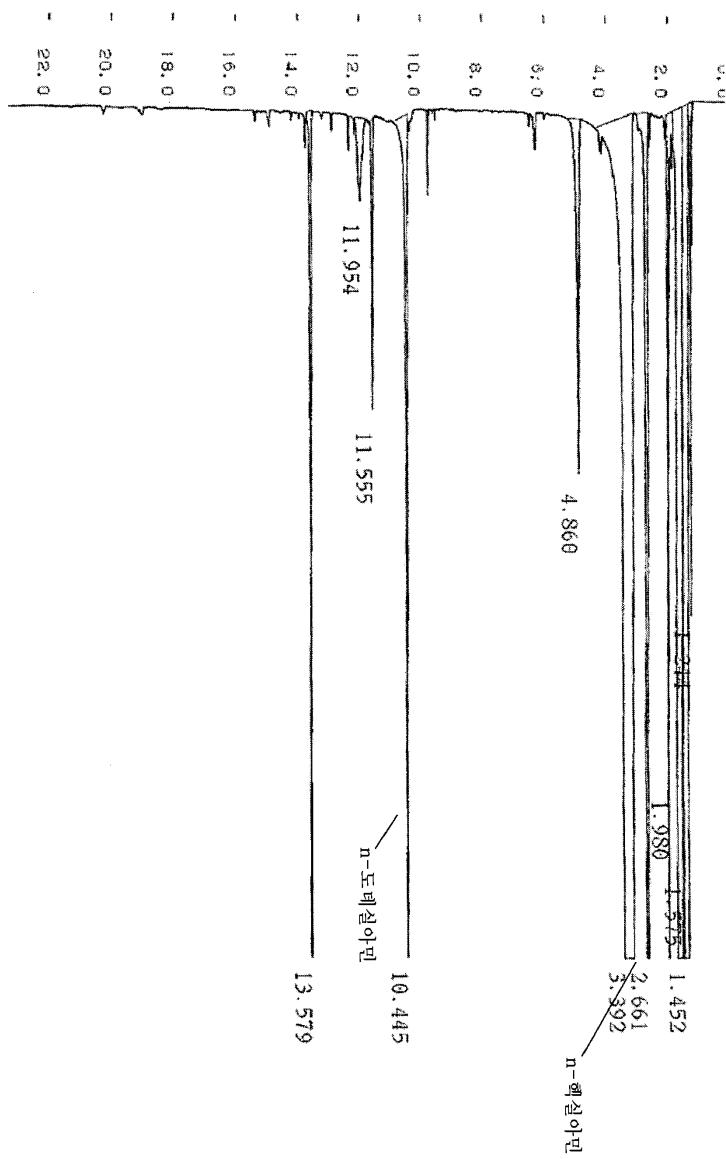
도면3



도면4



도면5



도면6

