

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2011년 11월 10일 (10.11.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/139102 A2

- (51) 국제특허분류:
B82B 3/00 (2006.01) C01G 3/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/003353
- (22) 국제출원일: 2011년 5월 4일 (04.05.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0042295 2010년 5월 6일 (06.05.2010) KR
10-2011-0041901 2011년 5월 3일 (03.05.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 인천 서구 가좌동 472-2, 404-205 Incheon (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 김병욱 (KIM, Byung-Uk) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-931 Gyeonggi-Do (KR). 김성배 (KIM, Seong-Bae) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-931 Gyeonggi-Do (KR). 이성현 (LEE, Sung-Hyun) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-931 Gyeonggi-Do (KR). 유현석 (YOO, Hyun-Seok) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-931 Gyeonggi-Do (KR). 이승혁 (LEE, Seung-

Hyuk) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-931 Gyeonggi-Do (KR).

(74) 대리인: 원영호 (WON, Young-ho); 서울 강남구 역삼동 642-6 성지하이츠 3 차빌딩 407 호, 135-717 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

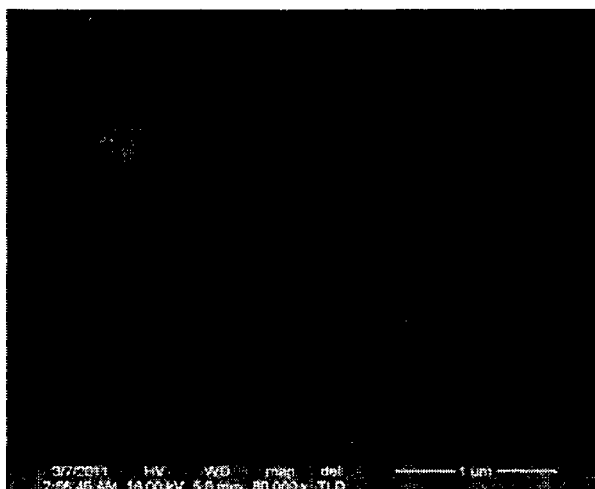
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COPPER NANOPARTICLES CAPABLE OF BEING FIRED AT ATMOSPHERIC PRESSURE

(54) 발명의 명칭 : 대기압에서 소성 가능한 구리 나노입자의 제조방법

[Fig. 5]



(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing copper nanoparticles capable of being fired at atmospheric pressure. The method of the present invention involves adding strongly basic low nucleophilic organic amines or organic diamines to a copper precursor solution, and performing a reduction process on the resultant mixture to produce copper nanoparticles. The thus-produced copper nanoparticles are small and uniform, and are not oxidized even when being fired at atmospheric pressure in which partial pressure of oxygen exists, thus exhibiting superior electrical conductivity, and can be valuably used as materials for metal ink in lieu of expensive silver particles.

(57) 요약서: 본 발명은 대기압에서 소성가능한 구리 나노입자의 제조방법에 관한 것으로서, 구리 전구체 용액에 강염기성 저친핵체성 유기아민 또는 유기디아민을 첨가한 후 환원시키는 본 발명의 방법에 의해 제조된 구리 나노입자는 입자가 작고 균일하면서도 산소분압이 있는 대기압 하에서 소성시에도 산화가 일어나지 않아 우수한 전기전도도를 나타낼 수 있어 고가의 은 입자를 대신하여 금속잉크재료로서 유용하게 사용될 수 있다.



공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 대기압에서 소성 가능한 구리 나노입자의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 산소 분압이 있는 대기압 하에서 소성시에도 산화가 일어나지 않아 우수한 전기전도도를 나타낼 수 있는 구리 나노입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 전자 부품의 소형화 및 다양한 기관의 적용 추세에 따라 다양한 인쇄 방식을 통한 박막에의 미세 배선의 형성에 대한 요구가 증가하고 있으며, 이러한 다양한 인쇄 방식에 적용하기 위해 용매에 균일하게 분산된 미세한 금속 입자가 필요로 되고 있다.
- [3] 특히 수지 필름에 회로를 인쇄하는 연성인쇄회로기관(FPCB, flexible printed circuit board)의 경우, 리소그래피(lithography)를 이용하면 복잡한 일련의 공정, 즉 도포, 건조, 노광, 에칭, 제거 등을 거쳐야 하기 때문에 공정 중에 연성 기관 자체가 손상되는 문제가 있었다. 따라서 수지 필름 위에 직접 회로를 그릴 수 있는 단분산된 금속 나노입자의 잉크가 절실히 요구되고 있다.
- [4] 은 나노잉크의 주성분인 은 나노입자의 경우, 화학적으로 안정성이 우수하고 전기전도도도 우수하여 인쇄 전자분야에서 금속배선용 잉크 재료로 주목받고 있다. 또한, 은 나노입자는 많은 합성법들이 알려져 있고 비교적 쉽게 대량생산화가 가능하여 그 응용분야가 점차 다양화되고 있다. 하지만, 그럼에도 불구하고 은 입자를 적용할 경우 합성비용이 기하급수적으로 증가하며, 소성 후 습기에 의한 이온 이동(migration) 및 응집(agglomeration) 등이 발생할 수 있다는 문제가 있었다.
- [5] 이에, 은 입자의 대체용으로 구리 입자가 많이 연구 및 시도되고 있으며, 실제로 구리 입자가 은 입자의 단점인 높은 비용 및 습기에 의한 이온 이동과 응집 등을 억제할 수 있으며 전기전도도 또한 우수한 것으로 알려져 있다.
- [6] 하지만, 구리 입자는 대기 중에서 쉽게 산화되는 치명적인 단점이 있고, 구리 나노입자 생성 단계에서부터 입자 생성 후 소성 공정까지 산소가 배제된 공정을 거쳐야만 은 입자를 대체할 수 있을만한 수준의 전기전도도를 나타낼 수 있다. 일반적인 습식합성으로 구리 나노입자를 대기압 조건에서 합성할 경우에는, 건조 단계에서 모두 산화가 되거나 용액 단계에서 산소와 접촉하는 부분부터 산화가 일어난다. 이에, 구리 나노입자 합성 단계에서 고분자 수지 등으로 구리 입자를 둘러싸 구리 입자의 안정화를 꾀하는 기술이 도입되었다. 그러나 이러한 방법은 합성 후 구리 입자가 안정화되었다고 하더라도 입자를 인쇄전자용 잉크나 페이스트로 만들어서 인쇄 후 소성을 하는 공정에서 질소 분위기나 진공 분위기에서 소성을 하여야만 구리 입자가 산화되지 않고 견딜 수 있다는 단점이

있었다.

- [7] 종래의 구리 나노입자의 합성법으로서 주로 고온기상법 같은 물리적인 방법이나 그라인딩하는 방법, 전기분해하는 방법 등이 이용되고 있는데, 이러한 합성법들은 구리나 다른 기타 금속을 쉽게 합성할 수 있지만, 이렇게 합성된 구리 입자는 용액상에 재분산되는 공정에서 분산안정성이 매우 낮아져 나노잉크로 이용될 수 없다. 이에, 분산안정성을 높이기 위해 용액합성법을 통한 구리 나노입자 합성법이 제시되었는데 (주로 "폴리올(polyol)법"으로 지칭됨), 이 방법에 의하면 폴리비닐피롤리돈(PVP) 등의 고분자 수지로 구리 입자를 둘러싸 구리 입자의 분산안정성을 향상시킬 수는 있으나, 대량 합성이 어렵고 250°C 이상의 고온 및 질소 분위기에서 소성하여야만 전도도를 나타낼 수 있어 이 방법은 상용화가 어려운 실정이다.
- [8] 최근 폴리올법 이외에도 다양한 용액합성법이 소개되고 있는데, 미국 특허공개 제2008-0278181호는 아르곤(Ar) 분위기에서 헥사데칸다이올(hexadecandiol)을 이용하여 구리 아세틸아세톤 전구체를 고온에서 환원시키면서 올레산을 캡핑제(capping agent)로 활용하여 구리 나노입자를 생성하는 방법을 개시하고 있다. 그러나 이러한 모든 합성과정에서 산소가 배제된 상태에서 진행되어야만 균일상의 나노입자를 얻을 수 있었기에, 이 방법 또한 대기압에서 급격한 산화가 진행되는 문제점을 극복하지 못하였다.
- [9] 또한 구리 나노분말의 크기가 크면 용매 안에서 구리 입자의 분산성이 낮아지게 되는데, 이를 해결하기 위하여 구리 입자의 크기를 줄이면 산소와의 반응성이 증가하여 좋은 소성 특성을 얻지 못할 수도 있다.
- [10] 따라서 환원 후에 기압 분위기에서 소성하거나 잉크나 페이스트의 조성물에서 소성할 경우 산화가 일어나지 않으면서도 입자 크기가 작은 구리 나노입자의 개발에 대한 요구가 절실한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 따라서 본 발명의 목적은 질소 분위기나 진공 분위기에서 소성하여야만 구리 산화막의 생성이 방지되던 기존의 문제점을 해결하여 산소 분압이 있는 대기압 하에서 소성시에도 산화가 일어나지 않아 우수한 전기전도도를 나타낼 수 있으며, 입자 크기가 작아 용매에서의 분산성이 우수한 구리 나노입자를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [12] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은
- [13] (1) 구리 전구체를 물, 유기용매 또는 이들의 혼합물에 용해시켜 구리 전구체 용액을 제조하는 단계;
- [14] (2) 상기 구리 전구체 용액에 강염기성 저친핵체성 유기아민, 또는 $\text{NH}_2\text{-A-NH}_2$ 로 표시되는 유기디아민 (상기 식에서, A는 치환되거나 치환되지 않은 C_4 내지 C

- 20의 알킬, 시클로 알킬 또는 아릴이다)을 첨가하고 교반하는 단계; 및
- [15] (3) 상기 단계 (2)에서 얻어진 용액에 환원제를 첨가하고 교반하여 구리 금속을 환원, 석출시키는 단계를 포함하는, 구리 나노입자의 제조방법을 제공한다.
- [16] 또한 본 발명은 상기 방법에 따라 제조된 구리 나노입자를 제공한다.
- [17] 또한 본 발명은 상기 구리 나노입자를 포함하는 잉크 조성물을 제공한다.
- [18] 또한 본 발명은 상기 잉크 조성물을 금속 배선 형성에 사용하여 금속 배선을 형성하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [19] 본 발명의 방법에 따라 제조된 구리 나노입자는 입자 크기가 작아 용매에서의 분산성이 우수할 뿐 아니라, 산소 분압이 있는 대기압 하에서 소성시에도 산화가 일어나지 않고, 저온 조건에서도 소성이 가능하여 우수한 전기전도도를 나타낼 수 있으므로, 고가의 은 입자를 대신하여 금속 잉크재료로서, 특히 금속 배선용 잉크재료로서 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1 및 2는 각각 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 구리 나노입자의 주사전자현미경(SEM) 및 에너지 산란 X-선 분광기(EDX) 분석결과이다.
- [21] 도 3 및 4는 각각 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 구리 나노입자를 분산 용매에 분산시켜 얻은 분산액을 상압에서 소성한 후(시험예) EDX 및 SEM 표면 분석한 결과이다.
- [22] 도 5는 본 발명에 따른 실시예 8에서 제조된 구리 나노입자의 SEM 분석 결과이다.
- [23] 도 6은 본 발명에 따른 실시예 8에서 제조된 구리 나노입자를 분산 용매에 분산시켜 얻은 분산액을 상압에서 소성한 후(시험예) SEM 표면 분석한 결과이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [24] 본 발명에 따른 구리 나노입자는
- [25] (1) 구리 전구체를 물, 유기용매 또는 이들의 혼합물에 용해시켜 구리 전구체 용액을 제조하는 단계;
- [26] (2) 상기 구리 전구체 용액에 강염기성 저친핵체성 유기아민 또는 유기디아민을 첨가하고 교반하는 단계; 및
- [27] (3) 상기 단계 (2)에서 얻어진 용액에 환원제를 첨가하고 교반하여 구리 금속을 환원, 석출시키는 단계를 통해서 제조된다.
- [28] 종래에는 구리 나노입자의 분산성을 향상시키기 위해, 일반적으로 고분자 수지나 긴 사슬형 단분자 화합물로 구리 나노입자를 둘러싸는 방법을 이용하였고, 이러한 고분자 수지로는 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐아세테이트(PVA) 등이, 긴 사슬형 단분자 화합물로는 지방산 탄화수소 화합물이 주로 사용되었다. 그러나 구리 나노입자를 형성하는 과정에서 첨가된

PVP 또는 PVA 등은 오히려 소성 온도를 높일 뿐만 아니라 열분해되는 과정에서 오히려 산소를 공급하는 인자가 되어 구리 나노입자의 상압 소성을 불가능하게 만든다.

- [29] 또한, 구리 입자를 둘러싸는 PVP 및 유기 지방산 등은 PKa를 작게, 즉 pH가 7 이하가 되도록 분위기를 형성하고 있으므로, 구리 입자는 페이스트로 제조 후 전기화학적으로 Cu 이온으로 존재할 가능성이 많아지고 공기와 접촉하는 면에서부터 산화가 빠르게 일어날 수 있다. 또한 PVP 및 유기 지방산이 구리 입자를 단단하게 감싸고 있어 공기 중 페이스트가 산화되지 않는다고 하더라도 소성시 PVP 및 유기 지방산이 분해되어 없어져 소성과 동시에 산화가 일어날 가능성이 많아지게 된다. 따라서 근본적으로 PKa가 작은, 즉 pH가 7 이하인 화합물로 둘러싸인 구리 입자는 상압 소성이 불가능하다고 할 수 있다.
- [30] 본 발명은 이러한 문제를 해결하기 위해 염기도가 높은 아민을 선택하였다. 하지만, 염기도가 높은 모든 아민이 적용되는 것은 아니며, 모노에탄올 아민과 같이 높은 염기도를 가지고 있으면서 강한 친핵체로서의 아민에 의해서 구리 입자는 페이스트로 제조시 또는 합성 과정에서 Cu(OH)₂로 존재할 가능성이 높아지고, 전기화학적으로 아민 분위기에서 높은 산화환원전위를 갖는 구리의 특성상 Cu(OH)₂의 존재 가능성은 당연하다고 볼 수 있다. 이러한 Cu(OH)₂는 100 °C 미만에서 분해되면서 쉽게 구리 산화물을 형성한다. 또한 아민이 구리 입자에 단단하게 공유결합을 하는 구리-아민으로 존재하더라도 고온 소성시 아민이 분해되면서 동시에 Cu(OH)₂에서 구리 산화물로 변할 가능성이 높아진다.
- [31] 그러므로 본 발명에서는 염기도가 높고 약한 친핵체로서의 아민을 적용하여 하기 반응식 1과 같은 반응을 유도한다.
- [32] [반응식 1]
- [33] $\text{CuCl}_2 + 2\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{NH} + 2\text{H}_2\text{O}$
- [34] $\rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{NH}^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{OH}^-$
- [35] $\rightarrow \text{Cu} + 2\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{NH}^+\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
- [36] 상기 반응식 1에 기재된 반응이 유도되지 않을 경우 [Cu(NH₃)₄]²⁺와 같은 착화합물이 생성되면서 구리 입자는 Cu(OH)₂로 쉽게 산화된다.
- [37] 즉, 기존의 구리 나노입자 합성반응에서 사용된 아민은 단순히 알칼리도를 맞춰주는 역할을 하였으나, 본 발명에서는 구리 착화합물을 만들지 않고 환원공정 및 용매 중에 전기화학적으로 구리 산화물이 생기지 않는 안정한 용액상을 제공하는 유기아민을 선별적으로 사용하는 것을 특징으로 하며, 이러한 염기도가 높고 약한 친핵체성을 갖는 물질을 프로톤 스펀지 (proton sponge)라고 지칭하기도 한다.
- [38] 또한 본 발명에서는 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 유기디아민(Diamine)을 적용하여 하기 반응식 2와 같은 반응을 유도한다.
- [39] [반응식 2]
- [40] $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{NR}_1\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

[41] $\rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{HNR}_1\text{NH}^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{OH}^-$

[42] $\rightarrow \text{Cu}^{1+} + \text{Cl}^- + \text{HNR}_1\text{NH}^+\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$

[43] $\rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}^- + \text{HNR}_1\text{NH}^+\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$

[44] 상기 반응식 1과 같은 반응이 유도 되지 않을 경우에도 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 와 같은 착화합물이 생성되면서 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 로 쉽게 산화가 진행되게 된다.

[45] 따라서 본 발명은 상기와 같은 유기디아민 선별하여 사용하는 것을 특징으로 하며, 상기와 같은 순차적인 반응 진행으로 인해, 구리 입자의 크기를 효과적으로 줄이고 분산성을 개선할 수 있을 뿐 아니라, 대기압 소성시 부분적으로 산화되는 현상도 억제 할 수 있다.

[46] 본 발명에 따른 구리 나노입자의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명하면 다음과 같다.

[47] 단계 (1)

[48] 단계 (1)은 구리 전구체를 물, 유기용매 또는 이들의 혼합물에 용해시켜 구리 전구체 용액을 제조하는 단계이다.

[49] 본 발명에 사용되는 구리 전구체의 구체적인 예로는 시안화동($\text{Cu}(\text{CN})_2$), 구리옥살산($\text{Cu}(\text{COO})_2$), 구리아세트산(CH_3COOCu), 구리탄산염(CuCO_3), 염화제2구리(CuCl_2), 염화제1구리(CuCl), 황산구리(CuSO_4), 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[50] 본 발명에 사용되는 유기용매로는 안정적으로 용액상을 유지할 수 있는 극성이 작거나 비극성인 유기용매가 적합하며, 바람직하게는 수산기를 가지며 비점이 200°C 이하인 비극성 유기용매가 사용될 수 있다. 이러한 유기용매의 구체적인 예로는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 메틸에테르, 디에틸렌글리콜 에틸에테르, 디에틸렌글리콜 부틸에테르, 디프로필렌글리콜 메틸에테르, 글리세롤, 에틸렌글리콜 메틸에틸에테르, 에틸렌글리콜 메틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 메틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 에틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 부틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 부틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 에틸에테르 아세테이트, 테르펜올, 시트룰레올, 리날올, 멘톨, TPN(클로로타로닐), MEDG(디에틸렌글리콜 메틸에틸에테르), BCA(부틸 카르비톨 아세테이트), BDG(부틸 디글리콜) 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[51] 또한 이러한 유기용매는 구리 나노입자 형성 후에 분산 용매로도 사용될 수 있다.

[52] 단계 (2)

[53] 단계 (2)는 상기 단계 (1)에서 제조된 구리 전구체 용액에 강염기성 저친핵체성 유기아민 또는 유기디아민을 첨가하고 교반하는 단계이다.

[54] 본 발명에서 사용가능한 강염기성 저친핵체성 유기아민으로는 3차 아민 또는

아민기가 입체적으로 둘러싸인 형태의 힌더드 아민(hindered amine)이 적합하다. 이의 구체적인 예로는 피롤리딘, 메틸피롤리딘, 피페라딘, 피페라진, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리아소부틸아민, 테트라메틸구아니딘, 2,4-디메틸-3-페닐아민, 디이소프로필-3-페닐아민, 디메틸아미노-2,4-디메틸펜탄, 에틸디사이클로헥실아민, 에틸디이소프로필아민, 펜타메틸피페리딘, 디에탄올아민, 1,8-비스 디메틸아미노나프탈렌 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

- [55] 또한 본 발명에서 사용가능한 유기디아민으로는 $\text{NH}_2\text{-A-NH}_2$ 로 표시되는 유기디아민이 적합하며, 상기 식에서, A는 치환되는 C_4 내지 C_{20} 의 알킬, 시클로 알킬 또는 아릴이다. 이의 구체적인 예로는 1,3-디아미노부탄, 1,5-나프탈렌디아민, 1,8-디아미노옥탄, 1,6-디아미노헥산, 2-메틸-1,5-디아미노펜탄, 1,3-디아미노펜탄, 2,2-디메틸-1,3-디아미노프로판, m-자일렌디아민, 테트라메틸-2부탄-1,3-디아민, 테트라메틸-p-페닐렌디아민, 2,6-디아미노톨루엔, 디에틸에틸렌디아민 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [56] 상기 강염기성 저친핵체성 유기아민은 구리 전구체 용액의 알칼리도를 10 내지 12 범위로 만드는 양으로 첨가할 수 있다.
- [57] 핵생성 초기 단계에서 용매는 임계값 이상의 크기를 갖는 입자 생성 후 입자의 성장 및 입자의 엉김 현상을 억제하면서 안정된 입자 성장에 중요한 역할을 한다. 즉, 반응이 진행됨에 따라 농도가 작아지는 금속 전구체에 의해 입자의 분포가 넓어지고 입자의 생성보다는 입자의 성장으로 반응이 진행되는 것을 억제하면서 입자의 분포가 작아지게 하는 역할을 한다.
- [58] 상기 단계 (2)는, 강염기성 저친핵체성 유기아민을 사용하는 경우에는 15 내지 60°C 에서, 유기디아민을 사용하는 경우에는 15 내지 90°C 에서 수행되는 것이 바람직한데, 구리 전구체 용액에 유기아민을 투입한 후 상기 온도를 유지하면서 더 이상 용액의 색상의 변화가 없을 때까지 교반을 유지하도록 한다. 반응온도가 15°C 미만일 경우에는 반응 시간이 오래 걸리면서 입도 분포가 넓어지고, 온도가 각각 60°C 및 90°C 를 초과할 경우에는 입자의 성장이 활발하여 원하는 나노 크기의 입자를 얻기 힘들어지는 문제가 있다.
- [59] 단계 (3)
- [60] 단계 (3)은 상기 단계 (2)에서 얻어진 용액에 단계 (2)와 동일한 온도 조건 하에서 환원제를 첨가하고 교반하여 구리 금속을 환원, 석출시키는 단계이다.
- [61] 본 발명에 사용되는 환원제는 구리 금속을 환원시키는 역할을 수행하는 것으로, 하이드라진 또는 이의 유도체, 하이드록시아민, 소듐 피로포스페이트, 소듐 보로하이드라이드, 소비톨, 피로카텍콜 및 카텍콜로 이루어진 군으로 선택된 1종 이상의 화합물을 사용할 수 있다.
- [62] 환원제는 구리 전구체 중 구리 금속 1 mole를 기준으로 1 내지 2 mole 양으로 사용될 수 있다.
- [63] 상기 방법으로 환원, 석출된 구리 나노입자는 반응 완료 후 즉시 증류수, 아세톤

또는 알콜로 급냉시킨 다음 원심분리하여 반응 부산물 등과 분리한다. 이 방법을 2-3회 실시하여 구리 금속에 부착되어 있는 여러 가지 부산물 등을 씻어낸다.

[64] 세척된 구리 나노입자를, 상기 단계 (1)에서 사용한 유기용매를 비롯하여 통상적으로 사용되는 분산 용매에 넣고 필요에 따라 초음파 분산 또는 롤 밀링(roll milling)하여 분산시킨 후 다양한 입도 및 표면 분석방법(예: 레이저 산란(laser scattering), 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscopy), 에너지 분산 X-선 분광기(EDX, energy dispersive X-ray spectroscopy))을 통해 분석한다.

[65] 본 발명에 따라 제조된 구리 나노입자는 20 내지 200 nm, 바람직하게는, 유기디아민을 사용하는 경우, 평균 40 내지 70 nm의 균일한 입경을 가질 수 있으며, 산소 분압이 있는 대기압 하에서 소성시에도 산화가 일어나지 않아 우수한 전기전도도를 나타낼 수 있어 고가의 은 입자를 대신하여 금속 잉크재료로서(특히 금속 배선용) 유용하게 사용될 수 있다. 즉, 고분자를 흡착시키는 기존의 방식에 의해 제조된 구리 나노입자는 250 °C 미만에서 소성시 만족할 만한 수준의 전기전도도를 나타낼 수 없으나, 본 발명의 방법에 의해 제조된 구리 나노입자는 저온(300 °C 이하, 바람직하게는 250 °C 이하) 및 상압 조건에서 소성시에도 만족할 만한 수준의 전기전도도를 나타낼 수 있다.

[66] 또한 본 발명은 상기 구리 나노입자를 포함하는 잉크 조성물을 제공한다. 본 발명의 구리 나노입자는 우수한 전기전도도를 유지하므로, 이를 포함하는 잉크 조성물은 우수한 전기전도도가 요구되는 금속 배선 형성용 잉크로서 유용하게 사용될 수 있다.

[67] 상기 금속 잉크 조성물은 상기와 같은 제조방법에 의해 제조된 구리 나노입자를 용매에 재분산시킴으로써 제조될 수 있다. 이때 금속 잉크 조성물은 구리 나노입자 및 각종 용매와 하부막과의 부착력을 높이기 위해 올리고머 또는 폴리머를 추가로 포함할 수 있다.

[68] 상기 잉크 조성물의 제조에 사용되는 용매로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 2-부탄올, 옥탄올, 2-에틸헥사놀, 펜탄올, 벤질알콜, 헥산올, 2-헥산올, 사이클로헥산올, 테르피네올 및 노나놀과 같은 알코올류; 메틸렌글리콜, 에틸렌글리콜, 부틸렌글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 에틸렌글리콜 메틸에테르, 에틸렌글리콜 에틸에테르, 에틸렌글리콜 부틸에테르, 디에틸렌글리콜 메틸에테르, 디에틸렌글리콜 에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 부틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디에틸렌글리콜 디부틸에테르, 디에틸렌글리콜 메틸에틸 에테르, 프로필렌글리콜 메틸에테르, 디프로필렌글리콜 메틸에테르, 프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트, 디프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 부틸에테르 아세테이트 및 에틸렌 글리콜 에틸에테르 아세테이트와 같은 글리콜류; 및 톨루엔, 자일렌, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 및 에틸락테이트와 같은 유기용매를 사용할 수 있으며, 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할

수 있다.

[69] 상기 구리 나노입자의 재분산시 초음파 분산, 균질기를 통한 분산 등의 물리적인 방법 등을 통해서 일정한 분산 효과를 나타내도록 하는 것이 바람직하다. 상기 잉크 조성물 내에 포함되는 구리 나노입자의 함량은 그 용도에 따라 적절히 조절될 수 있으나, 바람직하게는 잉크 조성물 총 중량에 대하여 30 내지 90 중량%의 양으로 포함될 수 있다.

[70] 또한 상기 잉크 조성물이 금속 배선 형성으로 사용되는 경우, 금속 배선 형성용 조성물을 기재에 인쇄한 후 대기압에서 소성하는 단계를 포함하는 방법에 따라 제조될 수 있으며, 상기 소성은 300 °C 이하, 바람직하게는 200 °C 이하의 온도에서 수행될 수 있다.

[71] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[72] [실시예 1]

[73] 금속 전구체로서 구리 전구체 CuCl_2 30 g을 물 450 ml에 용해시킨 수용액에 1,8-비스디메틸아미노나프탈렌 27.5 g을 첨가하고 녹색의 혼합용액이 겔상의 연녹색의 물질로 변할 때까지 강제 교반을 실시하였다. 이후 하이드라진 27.5 g을 천천히 투입하여 용액이 검붉은색 또는 진한 적색으로 변할 때까지 강제 교반을 실시하였다. 이때 반응 온도는 40 °C로 유지하였다.

[74] 원심분리를 통해 검붉은색의 분말을 회수하여 메탄올로 여러 번 세척 및 회수를 반복한 후 대기압 분위기에서 보관하였다.

[75] 수득된 구리 나노입자에 대해 SEM 및 EDX 분석을 수행하였으며, 그 결과를 각각 도 1 및 2에 나타내었다.

[76] 도 1에 나타난 바와 같이, 구리 나노입자는 50-90 nm의 입도 분포를 나타내었다.

[77] [실시예 2]

[78] 구리 전구체를 물에 용해시킨 수용액에 테트라메틸구아니딘 25.4 g을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 구리나노입자를 제조하였다.

[79] 수득된 구리 나노입자에 대해 SEM 입도 분석한 결과 구리 나노입자는 20-60 nm의 입도 분포를 나타내었다.

[80] [실시예 3]

[81] 구리 전구체를 물에 용해시킨 수용액에 트리에틸아민 22.3 g을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 구리나노입자를 제조하였다.

[82] 수득된 구리 나노입자에 대해 SEM 입도 분석한 결과 구리 나노입자는 80-120 nm의 입도 분포를 나타내었다.

[83] [실시예 4]

[84] 구리 전구체를 물에 용해시킨 수용액에 트리메틸아민 13.0 g을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 구리나노입자를 제조하였다.

[85] 수득된 구리 나노입자에 대해 SEM 입도 분석한 결과 구리 나노입자는 20-80

nm의 입도 분포를 나타내었다.

[86] [실시예 5]

[87] 구리 전구체를 물에 용해시킨 수용액에 에틸디이소프로필아민 28.4 g을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 구리나노입자를 제조하였다.

[88] 수득된 구리 나노입자에 대해 SEM 입도 분석한 결과 구리 나노입자는 100-150 nm의 입도 분포를 나타내었다.

[89] [실시예 6]

[90] 구리 전구체 CuCl_2 67.2g 을 순수 1L에 용해시킨 수용액에 디아미노부탄(1,4-diaminobutane) 44 g을 첨가하고, 교반 후 하이드라진 32g을 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 구리나노입자를 제조하였다.

[91] 수득된 구리 나노입자에 대해 SEM 입도 분석한 결과 구리 나노입자는 55-70 nm의 입도 분포를 나타내었다.

[92] [실시예 7]

[93] 구리 전구체를 용해시킨 수용액에 디아미노펜탄(1,5-diaminopentane) 51 g을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 구리나노입자를 제조하였다.

[94] 수득된 구리 나노입자에 대해 SEM 입도 분석한 결과 구리 나노입자는 50-55 nm의 입도 분포를 나타내었다.

[95] [실시예 8]

[96] 구리 전구체를 용해시킨 수용액에 메틸펜타디아민(2-methyl-1,5-pentane diamine) 58.1 g을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 구리나노입자를 제조하였다.

[97] 수득된 구리 나노입자에 대해 SEM 입도 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[98] 도 5에 나타난 바와 같이, 구리 나노입자는 40-50 nm의 입도 분포를 나타내었다.

[99] [비교예 1]

[100] 구리 전구체를 물에 용해시킨 수용액에 부틸아민 16.3 g을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 구리나노입자를 제조하였다.

[101] 그러나 반응을 끝내고 반응기를 개봉하자 공기와 맞닿는 부분부터 산화되어 연녹색의 구리 하이드록사이드 화합물로 변화하여 목적하는 구리 나노입자를 수득하지 못하였다.

[102] [시험예 1]

[103] 유기아민으로서 강염기성 및 저친핵성 유기아민을 사용한 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 구리 나노입자 각각을 하기 표 1에 제시된 바와 같이 다양한 분산 용매에 분산시킨 다음, 상기 분산액을 상압에서 소성하여 전기전도도를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[104] 또한 실시예 1에서 제조된 구리 나노입자의 분산액을 상압에서 소성한 후 EDX 및 SEM 표면 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 3 및 4에 나타내었다.

[105] 표 1

[Table 1]

구리 나노입자			분산 용매		소성 온도(°C)	전도도 ($\Omega/\square$)
종류	입도분포(n m)	함량 (중량%)	종류	함량 (중량%)		
실시예 1	50-90	78	TPN	22	300	0.12
실시예 2	20-60	78	TPN	22	300	0.1
실시예 3	80-120	78	TPN	22	300	0.1
실시예 3	80-120	78	MEDG	22	250	0.15
실시예 3	80-120	78	BCA	22	300	0.21
실시예 3	80-120	78	BDG	22	350	0.11
실시예 4	20-80	78	TPN	22	300	0.1
실시예 5	100-150	78	TPN	22	300	0.25

[106]

[107] (* TPN: 클로로타로닐, MEDG: 디에틸렌글리콜 메틸에틸에테르, BCA: 부틸 카르비톨 아세테이트, BDG: 부틸 디글리콜)

[108] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 유기아민으로서 강염기성 및 저친핵성 유기아민을 사용한 실시예 1 내지 5에서 제조된 구리 나노입자는 산소 분압이 있는 대기압 하에서 소성시에도 산화가 일어나지 않아 우수한 전기전도도를 나타냄을 확인할 수 있다.

[109] 또한, 도 3의 EDX 분석결과에 나타난 바와 같이 소성 후 표면 분석을 통해 산소의 양을 확인하였으나 5 원자%(atomic%) 정도로 단순 용매 기인성으로 보이는 산소만 확인될 뿐 거의 산화가 일어나지 않은 것을 확인할 수 있었으며, 도 4의 SEM 사진에 나타난 바와 같이 표면이 치밀한 구리막이 얻어짐을 확인할 수 있었다.

[110] [시험예 2]

[111] 유기아민으로서 유기디아민을 사용한 상기 실시예 6 내지 8에서 제조된 구리 나노입자 각각을 하기 표 2에 제시된 바와 같이 다양한 분산 용매에 분산시킨 다음, 상기 분산액을 상압에서 소성하여 전기전도도를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[112] 또한 실시예 8에서 제조된 구리 나노입자를 BDG에 분산시킨 분산액을 상압에서 소성한 후 SEM 표면 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[113] 표 2

[Table 2]

구리 나노입자			분산 용매		소성 온도(°C)	전도도 ($\Omega/\square$)
종류	입도분포(n m)	함량 (중량%)	종류	함량 (중량%)		
실시예 6	55-70	78	TPN	22	200	0.2
실시예 6	55-70	78	TPN	22	150	0.3
실시예 7	50-55	78	MEDG	22	200	0.15
실시예 7	50-55	78	BCA	22	200	0.21
실시예 8	40-50	78	BDG	22	200	0.1
실시예 8	40-50	78	TPN	22	200	0.2
실시예 8	40-50	78	TPN	22	150	0.25

[114]

[115] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 유기아민으로서 유기디아민을 사용한 실시예 6 내지 8에서 제조된 구리 나노입자는 산소 분압이 있는 대기압 하에서 낮은 온도, 바람직하게는 200 °C 이하로 소성시에도 산화가 일어나지 않아 우수한 전기전도도를 나타냄을 확인할 수 있다. 또한 유기아민으로서 강염기성 및 저친핵성 유기아민을 사용한 경우보다 대체적으로 더 작고 균일한 구리 나노입자를 얻을 수 있음을 확인하였다.

[116] 또한 도 6의 SEM 사진에 나타난 바와 같이 유기아민으로서 강염기성 및 저친핵성 유기아민을 사용한 경우보다 표면이 더 치밀한 구리막을 얻을 수 있음을 확인하였다.

산업상 이용가능성

[117] 본 발명의 방법에 따라 제조된 구리 나노입자는 입자 크기가 작아 용매에서의 분산성이 우수할 뿐 아니라, 산소 분압이 있는 대기압 하에서 소성시에도 산화가 일어나지 않고, 저온 조건에서도 소성이 가능하여 우수한 전기전도도를 나타낼 수 있으므로, 고가의 은 입자를 대신하여 금속 잉크재료로서, 특히 금속 배선용 잉크재료로서 유용하게 사용될 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] (1) 구리 전구체를 물, 유기용매 또는 이들의 혼합물에 용해시켜 구리 전구체 용액을 제조하는 단계;
 (2) 상기 구리 전구체 용액에 강염기성 및 저친핵체성 유기아민, 또는 $\text{NH}_2\text{-A-NH}_2$ 로 표시되는 유기디아민 (상기 식에서, A는 치환되거나 치환되지 않은 C_4 내지 C_{20} 의 알킬, 시클로 알킬 또는 아릴이다)을 첨가하고 교반하는 단계; 및
 (3) 상기 단계 (2)에서 얻어진 용액에 환원제를 첨가하고 교반하여 구리 금속을 환원, 석출시키는 단계를 포함하는 구리 나노입자의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 단계 (1)에 사용되는 구리 전구체가 시안화동($\text{Cu}(\text{CN})_2$), 구리옥살산($\text{Cu}(\text{COO})_2$), 구리아세트산(CH_3COOCu), 구리탄산염(CuCO_3), 염화제2구리(CuCl_2), 염화제1구리(CuCl), 황산구리(CuSO_4), 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 구리 나노입자의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 단계 (1)에 사용되는 유기용매가 수산기를 가지며 비점이 200°C 이하인 비극성 유기용매인 것을 특징으로 하는 구리 나노입자의 제조방법.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
 상기 유기용매가 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 메틸에테르, 디에틸렌글리콜 에틸에테르, 디에틸렌글리콜 부틸에테르, 디프로필렌글리콜 메틸에테르, 글리세롤, 에틸렌글리콜 메틸에틸에테르, 에틸렌글리콜 메틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 메틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 에틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 부틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 부틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 에틸에테르 아세테이트, 데르핀올, 시트룰레올, 리날올, 멘톨, TPN(클로로타로닐), MEDG(디에틸렌글리콜 메틸에틸에테르), BCA(부틸 카르비톨 아세테이트), BDG(부틸 디글리콜) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 구리 나노입자의 제조방법.

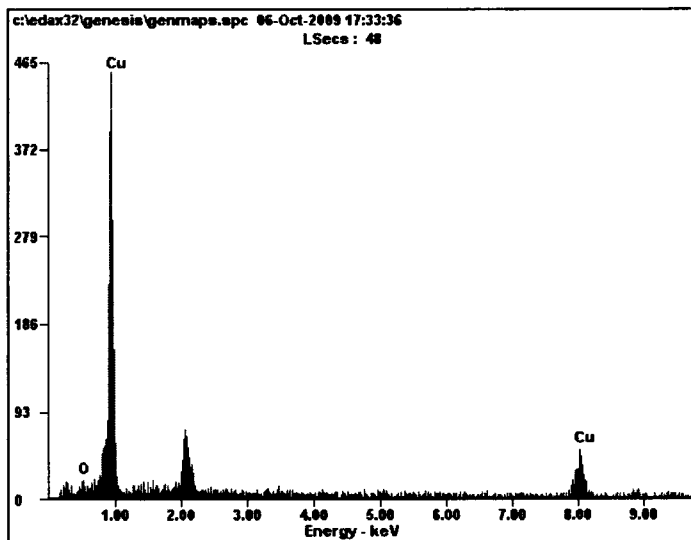
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 단계 (2)에 사용되는 강염기성 및 저친핵체성 유기아민이 3차 아민 또는 아민기가 입체적으로 둘러싸인 형태의 힌더드 아민(hindered amine)인 것을 특징으로 하는 구리 나노입자의 제조방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 유기아민이 피롤리딘, 메틸피롤리딘, 피페라딘, 피페라진, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리에소부틸아민, 테트라메틸구아니딘, 2,4-디메틸-3-페닐아민, 디이소프로필-3-페닐아민, 디메틸아미노-2,4-디메틸펜탄, 에틸디사이클로헥실아민, 에틸디이소프로필아민, 펜타메틸피페리딘, 디에탄올아민, 1,8-비스 디메틸아미노나프탈렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 구리 나노입자의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 단계 (2)에 사용되는 유기디아민이 1,3-디아미노부탄, 1,5-나프탈렌디아민, 1,8-디아미노옥탄, 1,6-디아미노헥산, 2-메틸-1,5-디아미노펜탄, 1,3-디아미노펜탄, 2,2-디메틸-1,3-디아미노프로판, m-자일렌디아민, 테트라메틸-2부탄-1,3-디아민, 테트라메틸-p-페닐렌디아민, 2,6-디아미노톨루엔, 디에틸에틸렌디아민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 구리 나노입자의 제조방법.
- [청구항 8] 상기 단계 (2)에서, 유기아민을 첨가하여 구리 전구체 용액의 알칼리도를 10 내지 12 범위로 조절하는 것을 특징으로 하는 구리 나노입자의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
강염기성 및 저친핵체성 유기아민을 사용하는 경우, 상기 단계 (2)를 15 내지 60°C에서 수행하는 것을 특징으로 하는 구리 나노입자의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
유기디아민을 사용하는 경우, 상기 단계 (2)를 15 내지 90°C에서 수행하는 것을 특징으로 하는 구리 나노입자의 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 단계 (3)에 사용되는 환원제가 하이드라진 또는 이의 유도체, 하이드록시아민, 소듐 피로포스페이트, 소듐 보로하이드라이드, 소비톨, 피로카텍콜, 카텍콜 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 구리 나노입자의

- 제조방법.
- [청구항 12] 제1항의 방법에 따라 제조된 구리 나노입자.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
강염기성 및 저친핵체성 유기아민을 사용하여 제조된 상기 구리 나노입자가 20 내지 200 nm의 입경을 갖는 것을 특징으로 하는 구리 나노입자.
- [청구항 14] 제12항에 있어서,
유기디아민을 사용하여 제조된 상기 구리 나노입자가 40 내지 70 nm의 입경을 갖는 것을 특징으로 하는 구리 나노입자.
- [청구항 15] 제12항의 구리 나노입자를 포함하는 잉크 조성물.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 잉크 조성물이 금속 배선 형성용임을 특징으로 하는 잉크 조성물.
- [청구항 17] 제16항의 금속 배선 형성용 조성물을 기재에 인쇄한 후
대기압에서 소성하는 것을 특징으로 하는 금속 배선의 형성방법.
- [청구항 18] 제17항에 있어서,
상기 소성이 300°C 이하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 금속 배선의 형성방법.

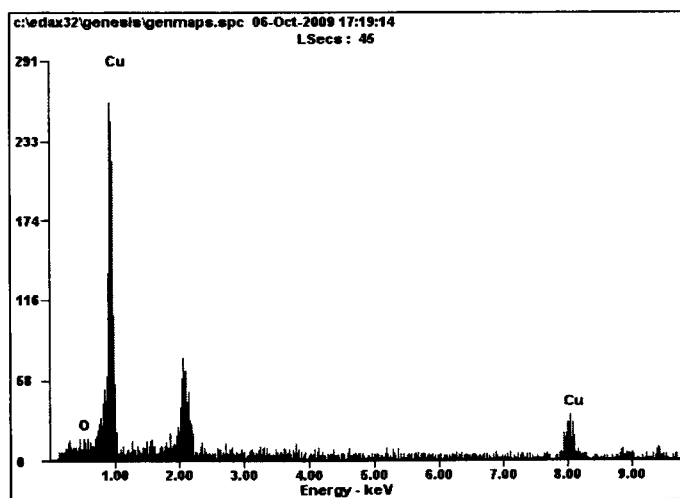
[Fig. 1]



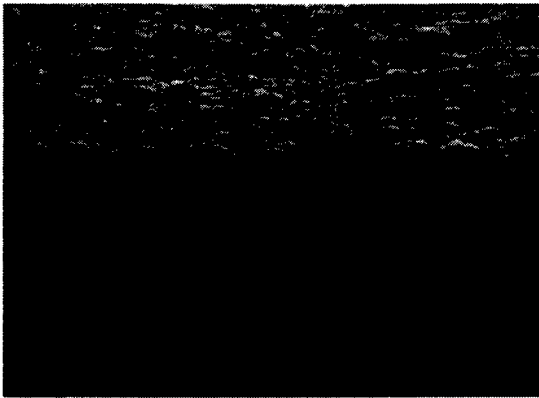
[Fig. 2]



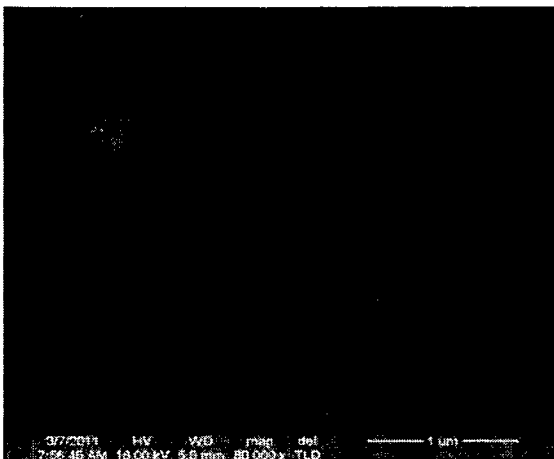
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]

