



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0128370
(43) 공개일자 2016년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 1/00 (2006.01) **B22F 1/02** (2006.01)
B22F 9/24 (2006.01) **C30B 29/02** (2006.01)
C30B 7/14 (2006.01) **H05K 1/09** (2006.01)

(52) CPC특허분류
B22F 1/0022 (2013.01)
B22F 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7026792
(22) 출원일자(국제) 2015년03월03일
 심사청구일자 **없음**
(85) 번역문제출일자 2016년09월27일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2015/051536
(87) 국제공개번호 WO 2015/132719
 국제공개일자 2015년09월11일
(30) 우선권주장
 1403731.1 2014년03월03일 영국(GB)

(71) 출원인
피.브이. 나노 셀 리미티드
 이스라엘 미그달 해미 23101 피오박스 236 하나파
 스트리트 28
(72) 발명자
데 라 베가, 페르난도
 이스라엘 3090359 지크론 야코브 비알리크 스트리
 트 7
펠라메드, 세묜
 이스라엘 2906212 키르얏 암 해이트로그 스트리트
 6
(74) 대리인
특허법인아주김장리

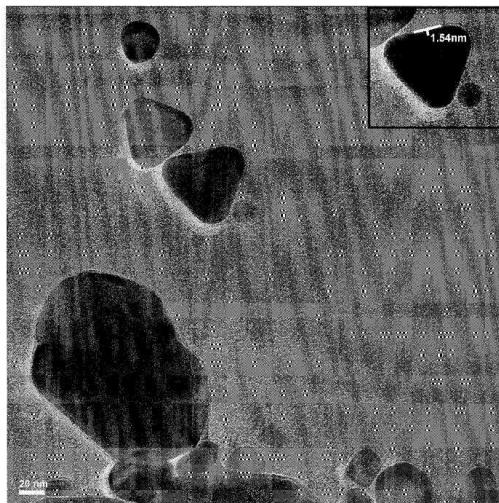
전체 청구항 수 : 총 29 항

(54) 발명의 명칭 **나노메트릭 구리 제제**

(57) 요 약

나노메트릭 단결정 금속성 구리 입자를 함유하는 제제, 및 이 제제를 제조하는 방법.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류

B22F 9/24 (2013.01)

C30B 29/02 (2013.01)

C30B 7/14 (2013.01)

H05K 1/097 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

나노메트릭 금속성 구리 입자를 포함하는 입상체 물질을 포함하는 제제(formulation)로서,

상기 입상체 물질의 적어도 10%가 단결정 금속성 구리 입자이고, 상기 입상체 물질의 평균 2차 입자 크기(d_{50})가 20 내지 200 나노미터(nm)의 범위 내이며, 상기 나노메트릭 금속성 구리 입자는 적어도 1종의 분산제에 의해 적어도 부분적으로 피복되어 있고;

상기 입상체 물질 내 결정성 산화제1구리 대 상기 나노메트릭 금속성 구리 입자의 농도비가 최대 0.4인, 제제.

청구항 2

제1항에 있어서, 층을 형성하는 상기 분산제의 계산된 두께(S)가 0.4 내지 4nm, 0.4 내지 3.5nm, 0.4 내지 3nm, 0.4 내지 2.5nm, 0.4 내지 2.2nm 또는 0.4 내지 2nm의 범위 내인, 제제.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 두께는 적어도 0.6nm, 적어도 0.8nm, 적어도 1.0nm, 적어도 1.2nm 또는 적어도 1.5nm인, 제제.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분산제는 중합체 분산제인, 제제.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 50개의 입자를 가진 고해상도 주사 전자 현미경(High-Resolution Scanning Electron Microscopy: HRSEM) 필드에서 입자의 수동 계수에 의해 결정된, 상기 입상체 물질의 적어도 2%, 적어도 3%, 적어도 5% 또는 적어도 7%가 삼각형 형태를 가진 단결정 금속성 구리 입자인, 제제.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 10개의 입자를 가진 고해상도 투과 전자 현미경(High-Resolution Transmission Electron Microscope: HRTEM) 이미지 필드에서 입자의 수동 계수에 의해 결정된, 상기 입상체 물질의 적어도 5%, 적어도 8%, 적어도 10% 또는 적어도 15%가 삼각형 형태를 가진 단결정 금속성 구리 입자인, 제제.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 10개의 입자를 가진 고해상도 투과 전자 현미경(HRTEM) 필드에서 입자의 수동 계수에 의해 결정된, 상기 입상체 물질의 적어도 8%, 적어도 10%, 적어도 12%, 적어도 15%, 적어도 18% 또는 적어도 20%가 삼각형 또는 육각형 형태를 가진 단결정 금속성 구리 입자인, 제제.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 농도비가 최대 0.35, 최대 0.30, 최대 0.25, 최대 0.20, 최대 0.15, 최대 0.12, 최대 0.10, 최대 0.08, 최대 0.06, 최대 0.05, 최대 0.04 또는 최대 0.035인, 제제.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 평균 2차 입자 크기가 최대 180nm, 최대 150nm, 최대 120nm, 최대 100nm, 최대 90nm, 최대 85nm, 최대 80nm 또는 최대 75nm인, 제제.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 평균 2차 입자 크기가 적어도 25nm, 적어도 30nm, 적어도 35nm, 적어도 40nm, 적어도 45nm 또는 적어도 50nm인, 제제.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 입상체 물질의 적어도 15%, 적어도 20%, 적어도 25%, 적어도 30%, 적어도 40%, 적어도 50%, 적어도 60%, 적어도 70% 또는 적어도 80%가 상기 단결정 금속성 구리 입자인, 제제.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분산제는 폴리비닐피롤리돈(PVP)을 포함하거나 주로 포함하거나, 또는 폴리비닐피롤리돈(PVP)으로 본질적으로 이루어진, 제제.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분산제의 중량평균분자량이 15,000 내지 150,000의 범위 내인, 제제.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 제1 용매를 더 포함하되, 상기 입상체 물질과 상기 용매는 분산액을 형성하고, 상기 분산액 중의 상기 입상체 물질의 농도가 15중량% 내지 70중량%, 15중량% 내지 65%, 20중량% 내지 75중량%, 25중량% 내지 75중량%, 30중량% 내지 75중량%, 20중량% 내지 65중량%, 25중량% 내지 65중량% 또는 30중량% 내지 65중량%의 범위 내인, 제제.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 제1 용매는 임의로 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 벤질 알코올 및 터피네올로 이루어진 군으로부터 선택된 알코올을 포함하거나 또는 주로 포함하는, 제제.

청구항 16

제14항에 있어서, 상기 제1 용매는 글리콜 및 글리콜 에터로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 용매를 포함하거나 또는 주로 포함하는, 제제.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분산제는 아라비아 검(gum arabic), 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리아크릴산(PAA), 폴리알릴아민(PAAm), 폴리소듐 스타이렌 설포네이트(PSS), 3-(아미노프로필)트라이메톡시실란(APS), 지방산, 라우릴 아민, 세틸트라이메틸암모늄 브로마이드(CTAB) 및 테트라옥틸암모늄 브로마이드(TOA B)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 분산액을 포함하거나 또는 주로 포함하는, 제제.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분산제 대 상기 입상체 물질의 중량비가 최대 0.04, 최대 0.03, 최대 0.025, 최대 0.022 또는 최대 0.020, 그리고 적어도 0.015, 적어도 0.016, 적어도 0.017, 적어도 0.018, 적어도 0.019 또는 적어도 0.020인, 제제.

청구항 19

제15항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 입상체 물질이 적응되고, 상기 분산제와 상기 용매는 상기 분산액 중 결정성 산화제1구리 농도가 적어도 2개월, 적어도 3개월, 적어도 4개월, 적어도 6개월 또는 적어도 12개월의 과정에 걸쳐서 실질적으로 유지되도록 선택되는, 제제.

청구항 20

제15항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 입상체 물질이 적응되고, 상기 분산제와 상기 용매는, 적어

도 2개월, 적어도 3개월, 적어도 4개월, 적어도 6개월 또는 적어도 12개월의 과정에 걸쳐서, 절대 퍼센트 기준으로, 2 퍼센트 이내로, 1.5 퍼센트 이내로 또는 1 퍼센트 이내로 유지되도록 선택되는, 제제.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 단계들을 포함하는 방법에 따라서 제조된 제제:

(a) 제1 분산제의 존재 하에 산성 수성 매질 중 제2구리 이온에 수소화붕소를 첨가하여, 상기 제2구리 이온을 환원시키고 그리고 제1 분산액 중에 상기 나노메트릭 금속성 구리 입자를 생성하는 단계; 및

(b) 생성물 분산액 중에 상기 나노메트릭 금속성 구리 입자를 제공하는 단계.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 수소화붕소를 첨가하는 것은 증분식 첨가로서 수행되는, 제제.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 방법은 상기 수성 매질의 pH가 최대 7인 경우에 상기 증분식 첨가를 제한하는(curtail) 단계를 더 포함하는, 제제.

청구항 24

제22항에 있어서, 상기 방법은 상기 수성 매질의 pH가 2.5 내지 7의 범위 내, 2.5 내지 6.5의 범위 내 또는 2.5 내지 6의 범위 내인 경우 상기 증분식 첨가를 제한하는, 제제.

청구항 25

제21항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수성 매질은 단계 (a) 동안 1.5 미만, 1.0 미만 또는 0.5 미만의 pH를 달성하는, 제제.

청구항 26

제21항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은, 상기 입상체 물질의 적어도 10%를 단결정 금속성 구리 입자로서 유지하면서, 그리고 상기 입상체 물질의 상기 평균 2차 입자 크기를 20 내지 200nm의 범위 내로 상기 생성물 분산액 중에 유지하면서, 적어도 6개월 동안 상기 분산액을 에이징(aging)시키는 단계를 더 포함하는, 제제.

청구항 27

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 평균 2차 입자 크기는 40 내지 90nm의 범위 내이고, 층을 형성하는 상기 분산제의 계산된 두께가 0.6 내지 3nm의 범위 내이며, 상기 입상체 물질의 적어도 40%가 상기 단결정 금속성 구리 입자이고, 상기 분산제는 PVP를 포함하는, 제제.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 입상체 물질이 분산액 중에 배치되고, 상기 분산액 중의 상기 입상체 물질의 농도가 20% 내지 65%의 범위 또는 20% 내지 60%의 범위 내이며, 상기 분산제의 양이 상기 구리 입자의 중량의 최대 4중량%이고, 상기 분산액의 점도가 25°C에서 최대 70cP, 최대 60cP, 최대 50cP 또는 최대 45cP인, 제제.

청구항 29

제28항에 있어서, 상기 분산액 중 상기 입상체 물질의 상기 농도는 적어도 25%, 적어도 30%, 적어도 35%, 적어도 40%, 적어도 45% 또는 적어도 50%인, 제제.

발명의 설명

기술 분야

본 출원은 영국 특허 출원 제GB1403731.1호(출원일: 2014년 3월 3일, 발명의 명칭: Nanometric Copper Formulations")로부터의 우선권을 주장하며, 이 기초출원은 마치 본 명세서에 전체적으로 개시된 것처럼 참고로

본 명세서에 편입된다.

발명의 기술분야

본 발명은 단결정 금속성 구리 입자를 함유하는 나노메트릭(nanometric) 구리 제제 및 안정적인 분산액(dispersion), 그리고 이러한 제제 및 분산액을 제조하는 방법에 관한 것이다.

발명의 내용

본 발명의 몇몇 교시에 따르면, 나노메트릭 금속성 구리 입자를 포함하는 입상체 물질을 포함하는 제제(formulation)가 제공되며, 이때 입상체 물질의 적어도 10%가 단결정 금속성 구리 입자이고, 입상체 물질의 평균 2차 입자 크기(d_{50})가 20 내지 200 나노미터(nm)의 범위 내이며, 나노메트릭 금속성 구리 입자가 적어도 1종의 분산제(dispersant)에 의해 적어도 부분적으로 퍼복되어 있고; 입상체 물질 내 결정성 산화제1구리 대 나노메트릭 금속성 구리 입자의 농도비가 최대 0.4이다.

본 발명의 다른 양상에 따르면, 하기 단계들을 포함하는 방법이 제공된다: (a) 분산제의 존재 하에, 산성 수성 매질 중 제2구리 이온(cupric ion)에 수소화붕소를 첨가하여 제2구리 이온을 환원시키고 제1 분산액 중에 나노메트릭 금속성 구리 입자를 생성하는 단계; 및 (b) 생성물 분산액 중에 나노메트릭 금속성 구리 입자를 제공하는 단계.

본 발명의 다른 양상에 따르면, 이 방법에 따라 제조된 제제가 제공된다.

본 발명의 다른 양상에 따르면, (a) 제1 분산제의 존재 하에 수성 매질 중 산성 pH에서 제2구리 이온에 수소화붕소를 첨가하여 제2구리 이온을 환원시키고 그리고 제1 분산액 중에 나노메트릭 금속성 구리 입자를 생성하는 단계; 및 (b) 나노메트릭 금속성 구리 입자로부터 수성 매질의 적어도 일부를 분리시키는 단계를 포함하는, 나노메트릭 금속성 구리 입자를 함유하는 제제를 제조하는 방법이 제공된다.

기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 상기 방법은 수성 매질의 pH가 최대 7인 경우 또는 수성 매질의 pH가 2.5 내지 7의 범위 내, 2.5 내지 6.5의 범위 내 또는 2.5 내지 6의 범위 내인 경우 중분식 첨가를 제한하는(curtail) 단계를 더 포함한다.

기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 상기 방법은 생성물 분산액 중에 나노메트릭 금속성 구리 입자를 제공하기 위하여 제1 분산액을 처리하는 단계를 더 포함한다.

기재된 바람직한 실시형태에서 추가의 특징에 따르면, 농도비는 최대 0.35, 최대 0.30, 최대 0.25, 최대 0.20, 최대 0.15, 최대 0.12, 최대 0.10, 최대 0.08, 최대 0.06, 최대 0.05, 최대 0.04 또는 최대 0.035이다.

기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 평균 2차 입자 크기는 최대 180nm, 최대 150nm, 최대 120nm, 최대 100nm 또는 최대 80nm이다.

기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 평균 2차 입자 크기는 적어도 25nm, 적어도 30nm, 적어도 35nm, 적어도 40nm, 적어도 45nm 또는 적어도 50nm이다.

기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 입상체 물질의 적어도 15%, 적어도 20%, 적어도 25%, 적어도 30%, 적어도 40%, 적어도 50%, 적어도 60%, 적어도 70% 또는 적어도 80%는 단결정 금속성 구리 입자이다. 전형적으로, 입상체 물질 중 입자의 대부분이 단결정 금속성 구리 입자일 수 있다.

기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 구리 입자의 비전기저항률(specific electrical resistivity)이, 표준 열 소성 후, 최대 $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 최대 $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 최대 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 최대 $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 최대 $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 또는 최대 $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이다.

기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 구리 입자의 비전기저항률이, 표준 열 소성 후, 5×10^{-5} 내지 $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 범위 내, 8×10^{-5} 내지 $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 범위 내, 또는 1×10^{-4} 내지 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 범위 내이다.

기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 분산제는 폴리비닐피롤리돈(PVP) 또는 순수한 폴리비닐피롤리돈을 포함하거나, 주로 포함하거나, 이것으로 본질적으로 이루어진다.

기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 분산제는 폴리비닐피롤리돈(PVP), 아라비아 검(gum

arabic), 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리아크릴산(PAA), 폴리알릴아민(PAAm), 폴리소듐 스타이렌 설포네이트(PSS), 3-(아미노프로필)트라이메톡시실란(APS), 지방산, 라우릴 아민, 세틸트라이메틸암모늄 브로마이드(CTAB) 및 테트라옥틸암모늄 브로마이드(TOAB)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 분산제를 포함하거나 또는 주로 포함한다.

- [0018] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 분산제의 중량평균분자량은 8,000 내지 500,000, 10,000 내지 500,000, 15,000 내지 500,000, 20,000 내지 500,000, 30,000 내지 500,000, 15,000 내지 300,000, 15,000 내지 200,000, 15,000 내지 150,000, 또는 30,000 내지 150,000의 범위 내이다.
- [0019] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 제제는 적어도 제1 용매, 입상체 물질, 및 분산액을 형성하는 용매를 더 포함한다.
- [0020] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 분산액 중의 입상체 물질의 농도가 5중량% 내지 90중량%, 5중량% 내지 85중량%, 5중량% 내지 80중량%, 5중량% 내지 75중량%, 5중량% 내지 70중량%, 5중량% 내지 65중량%, 10중량% 내지 75중량%, 10중량% 내지 70중량%, 10중량% 내지 65중량%, 15중량% 내지 80중량%, 15중량% 내지 70중량%, 15중량% 내지 65중량%, 20중량% 내지 75중량%, 25중량% 내지 75중량%, 30중량% 내지 75중량%, 20중량% 내지 65중량%, 25중량% 내지 65중량%, 25중량% 내지 60중량%, 25중량% 내지 55중량%, 30중량% 내지 60중량%, 30중량% 내지 55중량%, 또는 30중량% 내지 65중량%의 범위 내이다.
- [0021] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 분산액 중의 입상체 물질의 농도는 적어도 35중량%, 적어도 40중량%, 적어도 45중량% 또는 적어도 50중량%이다.
- [0022] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 제1 용매는 알코올을 포함하거나 또는 주로 포함한다.
- [0023] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 알코올은 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 벤질알코올 및 터페네올로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 알코올을 포함한다.
- [0024] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 제1 용매는 글리콜 및 글리콜 에터로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 용매를 포함하거나 또는 주로 포함한다.
- [0025] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 글리콜은 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 뷰틸렌 글리콜, 펜틸렌 글리콜 및 헥실렌 글리콜로 이루어진 글리콜의 군으로부터 선택된다.
- [0026] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 글리콜은 다이에틸렌글리콜 및 트라이에틸렌글리콜 중 적어도 하나를 포함하거나 또는 주로 포함한다.
- [0027] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 글리콜 에터는 에틸렌 글리콜 에터 및 프로필렌 글리콜 에터로 이루어진 글리콜 에터의 군으로부터 선택된다.
- [0028] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 글리콜 에터는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에터, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에터, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에터, 프로필렌 글리콜 모노뷰틸 에터, 프로필렌 글리콜 모노-t-뷰틸 에터, 프로필렌 글리콜 모노페닐 에터, 다이프로필렌 글리콜 모노메틸 에터, 다이프로필렌 글리콜 모노에틸 에터, 다이프로필렌 글리콜 모노프로필 에터, 다이프로필렌 글리콜 모노뷰틸 에터, 프로필렌 글리콜 모노-t-뷰틸 에터, 트라이프로필렌 글리콜 모노프로필 에터 및 트라이프로필렌 글리콜 모노뷰틸 에터로 이루어진 글리콜 에터의 군으로부터 선택된 적어도 1종의 글리콜 에터를 포함한다.
- [0029] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 글리콜 에터는 에틸렌 글리콜 모노메틸 에터, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에터, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에터, 에틸렌 글리콜 모노뷰틸 에터, 에틸렌 글리콜 모노페닐 에터, 다이에틸렌 글리콜 모노메틸 에터, 다이에틸렌 글리콜 모노에틸 에터, 다이에틸렌 글리콜 모노프로필 에터, 다이에틸렌 글리콜 모노뷰틸 에터, 다이에틸렌 글리콜 모노-t-뷰틸 에터, 트라이에틸렌 글리콜 모노뷰틸 에터로 이루어진 글리콜 에터의 군으로부터 선택된 적어도 1종의 글리콜 에터를 포함한다.
- [0030] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 적어도 1종의 분산제 대 입상체 물질의 중량비는 적어도 0.015, 적어도 0.016, 적어도 0.017, 적어도 0.018, 적어도 0.019 또는 적어도 0.020이다.
- [0031] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 분산제 대 입상체 물질의 중량비는 최대 0.2, 최대 0.16, 최대 0.12, 최대 0.08, 최대 0.05, 최대 0.04, 최대 0.03, 최대 0.025, 최대 0.022 또는 최대

0.020이다.

- [0032] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 입상체 물질은 분산액 중에 배치되고, 분산액 중의 입상체 물질의 농도는 20% 내지 65%, 또는 20% 내지 60%의 범위 내이며, 분산제의 양은 구리 입자의 중량의 최대 4중량%이고, 분산액의 점도는 25°C에서 최대 70cP, 최대 60cP, 최대 50cP 또는 최대 45cP이다.
- [0033] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 분산액 중의 입상체 물질의 농도는 적어도 25% 또는 적어도 30%, 더욱 전형적으로, 적어도 35%, 적어도 40%, 적어도 45% 또는 적어도 50%이다.
- [0034] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 입상체 물질이 적응되고, 분산제와 용매는 산화제1구리 농도가 적어도 2개월, 적어도 3개월, 적어도 4개월, 적어도 6개월 또는 적어도 12개월의 과정에 걸쳐서 실질적으로 유지되도록 선택된다.
- [0035] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 입상체 물질이 적응되고, 분산제와 용매는, 산화제1구리 농도가 적어도 2개월, 적어도 3개월, 적어도 4개월, 적어도 6개월 또는 적어도 12개월의 과정에 걸쳐서, 절대 백분율 기준으로, 2 퍼센트 이내로, 1.5 퍼센트 이내로 또는 1 퍼센트 이내로 유지되도록 선택된다.
- [0036] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 결정성 산화제1구리는 초기 시간에 제제 내에 특정 산화제1구리 농도(Cu_2O 농도(i))를 지니고, 입상체 물질이 적응되며, 분산제와 용매는, 제제 내에서 구리의 초기 농도(총 Cu %)로 정규화된, 초기 시간 후의 결정성 산화제1구리 농도의 증가가 특정 산화제1구리 농도의 값(V) 내에서 유지되도록 선택되되, 상기 값은 백분율로서 표현되고 다음과 같이 정의된다:
- $$V = 100 * (\text{Cu}_2\text{O} \text{ 농도}(t) - \text{Cu}_2\text{O} \text{ 농도}(i)) / (\text{총 Cu \%})$$
- [0037] Cu_2O 농도(t)는 초기 시간에 관하여 경과된 시간 (t)에 평가된 결정성 Cu_2O 의 농도이고; 값(V)은 최대 3%이며, 경과된 시간 (t)는 적어도 2개월이다.
- [0038] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 값(V)은 최대 2%, 최대 1.5%, 최대 1%, 최대 0.8%, 최대 0.6%, 최대 0.5% 또는 최대 0.4%이다.
- [0039] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 경과된 시간은 적어도 3개월, 적어도 4개월, 적어도 6개월 또는 적어도 12개월이다.
- [0040] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 제제는 (a) 분산제의 존재 하에, 산성 수성 매질 중 제2구리 이온에 수소화붕소를 첨가하여 제2구리 이온을 환원시키고 제1 분산액 중에 나노메트릭 금속성 구리 입자를 생성하는 단계; 및 (b) 생성물 분산액 중에 나노메트릭 금속성 구리 입자를 제공하는 단계를 포함하는 방법에 따라서 제조된다.
- [0041] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 상기 방법은 수성 매질의 pH가 최대 7인 경우 충분식 첨가를 제한하는 단계를 더 포함한다.
- [0042] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 상기 방법은 수성 매질의 pH가 2.5 내지 7의 범위 내, 2.5 내지 6.5의 범위 내 또는 2.5 내지 6의 범위 내인 경우 상기 충분식 첨가를 제한하는 단계를 더 포함한다.
- [0043] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 수소화붕소는 수소화붕소 나트륨 또는 수소화붕소 칼륨을 포함하거나 주로 포함하거나 이것으로 실질적으로 이루어진다.
- [0044] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 수소화붕소는 수소화붕소 나트륨 또는 수소화붕소 칼륨을 포함하거나 주로 포함하거나 이것으로 본질적으로 이루어진다.
- [0045] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 상기 방법은 생성물 분산액 중에 제2 분산액을 도입하는 단계를 더 포함한다.
- [0046] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 제2 분산제는 폴리비닐파롤리돈(PVP)을 포함하거나 주로 포함하거나 이것으로 본질적으로 이루어진다.
- [0047] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 수소화붕소의 첨가는 적어도 15분, 적어도 30분 또는 적어도 60의 과정에 걸쳐서 수행된다.
- [0048] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 단계 (a)에 이어서, 나노메트릭 금속성 구리 입자는 세척되고 농축된다.

- [0049] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 수성 매질은 단계 (a) 동안 1.5 미만, 1.0 미만 또는 0.5 미만의 pH를 달성한다.
- [0050] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 단계 (a)에 이어서, 상기 방법은 생성물 분산액을 생성하기 위하여 입자로부터 수성 매질의 적어도 일부를 교환하는 단계를 포함한다.
- [0051] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 상기 교환하는 단계는 입상체 물질을 농축시켜 생성물 분산액을 형성하는 단계를 포함하되, 생성물 분산액은 제1 분산액에 관하여 입상체 물질 중에 농축된다.
- [0052] 기재된 바람직한 실시형태의 또 다른 추가의 특징에 따르면, 상기 방법은, 상기 입상체 물질의 적어도 10%를 단결정 금속성 구리 입자로서 유지하면서, 그리고 입상체 물질의 평균 2차 입자 크기를 20 내지 200nm의 범위 내로 생성물 분산액 중에 유지하면서, 적어도 6개월, 적어도 9개월, 적어도 12개월, 적어도 18개월 또는 적어도 24개월 동안 분산액을 에이징(aging)시키는 단계를 더 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0053] 상기 논의는 하기 수반되는 도면(1 내지 6)과 함께 취해지는 경우 본 발명의 이하의 상세한 설명으로부터 더욱 용이하게 이해될 것이다:
- 도 1은 본 발명의 일 양상에 따른 나노메트릭 구리 생성물을 생성하는 방법의 개략적 블록도;
- 도 2는 실시예 3에 기재된 본 발명의 실시형태에 따라 생성된 나노메트릭 구리 입자를 함유하는 전형적인 필드 (field)를 나타낸 고해상도 주사 전자 현미경(High-Resolution Scanning Electron Microscopy: HRSEM) 이미지;
- 도 3은 실시예 4에 기재된 본 발명의 실시형태에 따라 생성된 나노메트릭 구리 입자를 함유하는 전형적인 필드를 나타낸 투과형 전자 현미경(Transmission Electron Microscopy: TEM) 이미지;
- 도 4는 실시예 4에 기재된 실시형태에 따라 생성된 나노메트릭 구리 입자의 전자 후방 산란 회절(Electron Back Scattered Diffraction: EBSD) 패턴;
- 도 5는 도 4에서 제공된 EBSD 패턴에 기초한 결정성 구리 금속의 각종 회절 패턴 특징의 확인을 제공하는 도면;
- 도 6은 본 발명의 일 양상에 따른, 나노메트릭 구리 생성물의 분말 X-선 회절 패턴을 제공하는 도면;
- 도 7은 불활성 분위기 중에서 구리 나노입자의 샘플에 대한 열중량 분석(thermal gravimetric analysis: TGA) 플롯을 제공하는 도면; 및
- 도 8은 분산제충에 의해 둘러싸인 구리 나노입자의 개념적 도해.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0054] 나노메트릭 단결정 금속성 구리 입자를 함유하는 본 발명의 제제 및 분산액, 그리고 이러한 제제 및 분산액을 제조하는 본 발명의 방법의 원리는 도면 및 수반되는 설명을 참조하여 보다 잘 이해될 것이다.
- [0055] 본 발명의 적어도 하나의 실시형태를 상세히 설명하기 전에, 본 발명은 이의 적용분야가 하기 설명에 기재되거나 도면에 예시된 구성요소의 구성 및 배열의 세부사항으로 제한되지 않음이 이해되어야 한다. 본 발명은 다른 실시형태일 수 있거나, 다양한 방식으로 실시되거나 수행될 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용된 어구 및 술어는 설명의 목적을 위한 것으로, 제한으로서 간주되어서는 안 되는 것이 이해되어야 한다.
- [0056] 본 발명자들은 입자의 큰 분획이 단결정 입자인 나노메트릭 구리 입자를 생성시키는 방법을 발견하였다. 그러나, 본 발명자들은 나노메트릭 구리 입자의 안정적인 분산액의 생성이 극도로 복잡하고, 종종 반직관적인 문제인 것을 발견하였다. 안정적인 분산액의 생성은 이러한 분산액을 최종 생성 분산액에서 사용될 수 있는 다양한 유기 용매 중에서 직접 생성시키는 경우에 특히 문제가 될 수 있다. 또한, 미리 제조된(예를 들어, 시판되는) 나노메트릭 구리 입자로부터의 안정적인 분산액의 생성은 또한 극도로 어렵고 예측할 수 없는 것으로 밝혀졌다.
- [0057] 이들 난점에도 불구하고, 본 발명자들은 놀랍게도 안정적인 분산액을 유지하면서 이에 따라서 단결정 나노메트릭 구리 입자가, 심지어 유기 용매와의 접촉 또는 치환 동안, 그리고 적어도 2중량%의 구리, 더욱 전형적으로, 적어도 10%, 적어도 20%, 적어도 30%, 적어도 40%, 적어도 50%, 적어도 60%, 적어도 70%, 적어도 80%, 또는 90 중량%까지의 구리를 지닌 농축된 분산액의 제제 중에 그들의 모노결정성 속성을 유지하는 이러한 나노메트릭 구

리 입자를 정제하는 방법을 발견하였다.

[0058] 나아가, 본 발명의 방법은 거의 또는 대부분 단결정 구리 입자를 포함하는 입상체 물질을 함유하는 농축된 분산액을 -- 응집 없이 -- 제조하는 것이 유리할 수 있으며, 입상체 물질(전형적으로, 단결정 구리 입자)은 적어도 20nm, 적어도 25nm, 적어도 30nm, 적어도 35nm, 적어도 40nm, 적어도 45nm 또는 적어도 50nm의 평균 2차 입자 크기를 특징으로 한다. 분산액 중 입상체 물질(전형적으로, 단결정 구리 입자)은 최대 200nm 또는 최대 180nm, 더욱 전형적으로, 최대 150nm, 최대 120nm, 최대 100nm 또는 최대 80nm의 평균 2차 입자 크기를 지닐 수 있다.

[0059] 본 발명자들은 구리 입자의 단결정 구조가 소결 후에 낮은 비전기저항률을 얻는데 있어서 결정적인 인자인 것으로 믿고 있다. 본 발명자들은 또한 구리 입자의 단결정 구조가 적절한 응집을 받는 일 없이 구리 나노입자의 고도로 농축된 분산액의 제제를 가능하게 하는 것으로 믿고 있다.

[0060] 다른 방법에 따라 단결정 구리 나노입자를 생성하는 것이 가능할 수 있지만, 본 발명의 분산액은 하기를 포함하는 수개의 방법 중 적어도 하나로 구별될 수 있다:

[0061] 1. 평균 2차 입자 크기(d_{50});

[0062] 2. 분산액 중 구리 입자의 농도;

[0063] 3. 구리 입자 내 단결정 구리 입자의 중량 백분율;

[0064] 4. 결정성 산화제1구리 대 결정성 나노메트릭 금속 구리의 농도비;

[0065] 5. 입상체 물질의 열 소결을 수반하는 입상체 물질의 전기저항률; 및

[0066] 6. 분산액의 점도.

1. 평균 입자 크기

[0068] 본 발명의 농축된 분산액에 있어서, 평균 2차 입자 크기(d_{50})의 나노메트릭 구리 입자는 20 내지 200nm의 범위 내이다. 이들 분산액 중의 입상체 물질은 10% 초과의 단결정 금속성 구리 입자, 더욱 전형적으로는, 거의 또는 대부분 단결정 금속성 구리 입자를 함유할 수 있다.

[0069] 80nm의 직경을 가진 단결정 입자의 생성은 10nm의 직경을 가진 단결정 입자의 크기의 500배를 넘는 것 [(80/10)³ = 512]이 강조되어야 한다. 용매 중 10nm 내지 80nm의 직경으로부터의 단결정 입자의 성장은, 초기에 10 나노미터 단결정 입자를 형성할 필요가 있지만, 10 나노미터 단결정 입자 상에 500배를 넘는 과포화 구리의 침착을 필요로 한다.

[0070] 결정화 과정에서, 핵화 및 응집을 비롯한 경쟁 기전이 결정 성장에 관하여 간섭할 수 있거나 심지어 우세할 수 있다. 난용성 물질 등이 반응 과정에서 용액으로부터 침전되는 반응성 침전 과정의 경우, 이러한 경쟁 과정은 특히 극도로 높은 전체 과포화 수준, 및 더욱 더 높은 국소 과포화 수준의 관점에서 크게 선호될 수 있다. 이러한 경쟁 과정은 고체 반응성 입자의 존재로 인해 더욱 선호될 수 있으며, 이 주위에서 국소 과포화는 결정 성장에 비해 핵형성 및 응집이 더욱 더 선호될 수 있다. 본 발명의 방법에서, 구리 입자는 상기 반응 과정에서 용액으로부터 침전된다. 그러므로, 거의 또는 대부분 단결정 구리 입자인 구리 입자의 생성은 적어도 예기치 않은 것으로 보인다. 20nm, 전형적으로 그 이상의 d_{50} 을 갖는 단결정 구리 생성물의 생성은 놀라운 것이다.

2. 분산액 중 구리 입자의 농도

[0072] 본 발명의 농축 분산액 중의 나노메트릭 구리 입자의 농도는 전형적으로 5 중량% 내지 90 중량%의 범위 내이다. 나노입자의 생성이 전형적으로 수행됨으로써, 비교적 희석된 분산액이 얻어진다. 세척, 용매 추가 및/또는 치환 등을 포함할 수 있는 희석 분산액의 워크업(workup)은 구리 나노입자의 응집의 주요 기여자일 수 있다. 하기 기재되는 본 발명의 방법은, 반응 단계에서 높은 백분율의 단결정 구리 나노입자를 생성하고 구리 나노입자의 응집을 커다란 정도로 방지함으로써 이러한 높은 백분율을 크게 보존한다.

3. 구리 입자 내의 단결정 구리의 중량 백분율

[0074] 본 발명의 농축 분산액에 있어서, 나노메트릭 구리 입자는, 중량 기준으로, 입자수 기준으로 또는 단면 기준으로, 부분적으로, 거의 또는 대부분 단결정 구리 입자일 수 있다. 단결정 입자의 존재는 전자 후방 산란 회절(EBSD)에 의해 정성적으로 입증되었다. 결과의 정량화는 이후에 매우 상세히 기재되는 바와 같이 무작위적으로 선택된 지점에서 복수의 스캔을 수행함으로써 달성되었다. 본 발명자들은, 본 발명의 분산액 중에서, 나노메

릭 구리 입자의 적어도 10%가 단결정 금속성 구리 입자이고, 더욱 전형적으로, 나노메트릭 구리 입자의 적어도 15%, 적어도 20%, 적어도 25%, 적어도 30%, 적어도 40%, 적어도 50%, 적어도 60%, 적어도 70% 또는 적어도 80% 가 단결정 금속성 구리 입자인 것을 발견하였다.

[0075] 4. 결정성 산화제1구리 대 나노메트릭 금속 구리의 농도비.

본 발명의 농축 분산액은 구리 나노입자와 산소의 반응에 기인하는 작은 백분율의 산화제1구리(Cu_2O)를 함유할 수 있다. 산화제1구리의 존재는 분말 X-선 회절(분말 XRD)에 의해서 정성적으로 입증되었다. 본 발명자들은, 본 발명의 분산액에서, 결정성 산화제1구리 대 나노메트릭 결정성 금속성 구리의 농도비가 최대 0.4, 최대 0.35, 또는 최대 0.30, 전형적으로, 최대 0.25, 최대 0.20, 최대 0.15, 최대 0.12, 최대 0.10, 최대 0.08, 최대 0.06 또는 최대 0.03인 것을 발견하였다.

[0077] 5. 분산액 중 입상체 물질의 전기저항률

본 발명의 농축 분산액에서, 열 소결 후의 입상체 물질, 특히 구리 입자는, 특정 범위의 전기저항률을 특징으로 할 수 있다. 입상체 물질의 전기저항률은 4탐침(Four Point Probe: 4PP)법을 이용해서 측정되었다. 본 발명자들은, 이하에 더욱 상세히 기재되는 바와 같이 300°C에서 30분 동안 입상체 물질의 표준 열 소성 후의 본 발명의 제제에서, 전기저항률은 최대 $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 더욱 전형적으로, 최대 $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 최대 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 최대 $8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 최대 $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 최대 $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 또는 최대 $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 인 것을 발견하였다. 소결된 입상체 물질의 비전기저항률은 5×10^{-5} 내지 $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 범위 내, 8×10^{-5} 내지 $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 범위 내, 또는 1×10^{-4} 내지 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 범위 내일 수 있다.

[0079] 6. 분산액의 점도

본 발명의 농축 분산액에서, 분산액의 점도는 분산액이 이용될 수 있는 가능한 적용분야에 크게 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 잉크젯 인쇄에 적합한 분산액은 젯팅 온도에서 약 5 내지 60cP, 더욱 전형적으로, 5 내지 40cP의 점도를 필요로 할 수 있다.

[0080] 분산액을 생성하는데 이용되는 물질 및 방법의 각종 양상은, 이용되는 분산제의 종류 및 분산액 중의 그의 농도, 이용되는 용매의 종류 및 분산액 중의 그의 농도, 그리고 분산액 중의 고형물의 농도를 비롯하여 얻어지는 분산액의 점도에 영향을 미친다.

[0081] 본 발명자들은 본 발명의 제제 중의 입상체 물질이 높은 백분율의 비교적 평활한-측면 나노입자, 특히 단결정 구리 나노입자를 함유할 수 있는 것을 발견하였다. 본 발명자들은 또한 본 발명의 제제 중의 입상체 물질이 각종 다른 나노메트릭 구리 입자에 관하여 입상체 물질의 단위 중량당 더 적은 분산제를 필요로 할 수 있는 것을 발견하였다. 이론에 의해 얇매이길 원치 않지만, 본 발명자들은 이 구조 특성이 적어도 6개월, 적어도 12개월 또는 적어도 18개월의 보관에 걸쳐서 물리적 및 화학적 안정성을 유지하면서 비교적 작은 농도의 분산제(또는 분산제총 두께)를 필요로 하는 본 발명의 분산액의 능력에 기여하는 것으로 믿어왔다. 게다가, 각종 분산액 중의 본 발명의 입상체 물질의 사용은 종래 기술의 나노메트릭 구리 입자를 이용하는 유사한 분산액에 비해서 이를 분산액의 점도를 현저하게 저감시킬 수 있다.

[0082] 분산액의 점도는 이하에 기재된 바와 같이 각종 농도의 구리 입자에 대해서 측정되었다. 본 발명자들은 본 발명의 분산액에서 25°C에서의 점도가 최대 10000 cP, 최대 5000 cP, 또는 최대 2000 cP, 더욱 전형적으로, 최대 1000 cP, 최대 600 cP, 최대 300 cP, 최대 200 cP, 최대 120cP, 최대 80 cP, 최대 60 cP, 최대 45 cP, 최대 35 cP, 최대 25 cP 또는 최대 20 cP인 것을 발견하였다.

[0083] 이제 도면을 참조하면, 도 1은 본 발명의 일 양상에 따라 나노메트릭 구리 생성물을 제조하는 방법의 개략적 블록도이다. 해당 방법은 이하의 단계들을 포함할 수 있다:

[0084] 단계 1: 제1 분산제의 존재 하에 수소화붕소를 이용해서 수성 매질 중 제2구리 이온을 저감시켜, 나노메트릭 금속성 구리 입자를 환원시키는 단계(여기서 구리 입자는 20 내지 200nm 범위 내의 평균 2차 입자 크기를 지님);

[0085] 단계 2: 단계 1의 구리 입자를 정제시키는 단계; 수성 매질은 또한 부분적으로 입자로부터 제거되어 대부분 구리 입자를 함유하는 농축액을 형성할 수 있음;

[0086] 단계 3: 정제된 구리 입자에 적어도 1종의 용매를 도입시키고, 대부분의 또는 모든 수성 매질을 상기 용매로 대

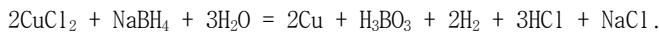
체시키는 단계.

[0088] 나노메트릭 구리 생성물을 생성시키는 본 발명의 방법의 다양한 실시형태는 이제 추가로 상세히 기재될 것이다.

단계 1

[0090] 적어도 1종의 가용성 구리 화합물을 수성 용매 중에 용해시켜 용해된 제2구리 이온을 함유하는 제1의 수용액을 형성한다. 환원체인, 알칼리 수소화붕소(예컨대, 수소화붕소 나트륨 또는 수소화붕소 칼륨)를 이어서 예컨대 반연속 방식으로, 바람직하게는, 이 제1 용액에 격렬한 교반 하에 충분식으로 첨가할 수 있다.

[0091] 가용성 구리 화합물이 염화제2구리이고, 알칼리 수소화붕소가 수소화붕소 나트륨인 것으로 가정하면, 전체적인 반응 화학량론은 실질적으로 다음과 같을 수 있다:



[0093] 그러나 각종 부반응 또는 경쟁 반응이 일어날 수도 있다.

[0094] 소포제가 필요에 따라서 해당 방법의 단계들 중 어느 것인가에서 발포를 제어, 방지 또는 저감시키기 위하여 도입될 수 있다. 전형적으로, 소포제는 제1 용액에 알칼리 수소화붕소의 도입 전에 첨가될 수 있다.

[0095] 일단 제1 용액이 형성되면, 제2 용액의 도입과 제1 용액과 제2 용액의 성분들 간의 화학 반응을 통해서, 불활성 가스, 예컨대, 아르곤이 분산액 중의 구리 입자의 산화를 저감시키기 위하여 용액을 통해서 지속적으로 취입되거나 버블링될 수 있다.

[0096] 격렬한 기계적 혼합이 적용될 수 있고, 주위 온도 범위(전형적으로 10°C 내지 35°C) 내에서 시작될 수 있다.

[0097] 각종 분산체, 특히 폴리비닐피롤리돈(PVP)이 반응 혼합물 내에 이용될 수 있다. 이러한 분산제의 존재는 반응 동안 그리고 후속 처리과정 전에 입자의 응집을 저감 또는 실질적으로 억제시킬 수 있다.

[0098] PVP의 사용은 특히 유리한 것으로 판명되었다. PVP의 평균 분자량이 약 2,000 내지 약 3,000,000 그램/몰의 범위일 수 있지만, 본 발명자들은 대부분의 경우에 약 8,000 내지 700,000 그램/몰, 10,000 내지 500,000 그램/몰, 10,000 내지 350,000 그램/몰, 10,000 내지 250,000 그램/몰, 10,000 내지 200,000 그램/몰, 10,000 내지 150,000 그램/몰, 또는 10,000 내지 100,000 그램/몰의 중량평균분자량을 지닌 PVP 분자가 특히 유효한 것으로 판명하였다. 더욱 전형적으로, PVP의 평균 분자량은 적어도 15,000 그램/몰, 적어도 20,000 그램/몰, 적어도 25,000 그램/몰, 적어도 30,000 그램/몰, 또는 적어도 35,000 그램/몰이다.

[0099] 본 발명의 각종 제제 및 분산액을 제조함에 있어서, 본 발명자들은, 이들 입자가 응집 또는 현저한 응집을 받는 일 없이, 단결정 금속성 구리 입자를 형성하는 것이 유리한 것으로 판명하였다. 이하에 상세히 기재된 구리 나노입자 형성 반응은, 유리하게는, 적어도 1종의 용해된 구리염을 함유하는 산성 용액 중에서 시행될 수 있다.

[0100] 용액의 pH는 반응을 통해서 모니터링될 수 있다. 본 발명자들은, 수소화붕소가 반응 혼합물에 충분식으로 첨가됨에 따라서 pH가 먼저 감소될 수 있는 것을 관찰하였다. 수소화붕소의 충분식 첨가가 지속됨에 따라서, pH는 후속하여 고도로 산성인 pH로부터 크게 단조 방식으로 상승될 수 있고, 이것은 0에, 적어도 2의 pH에, 그리고 약 10까지 근접할 수 있다.

[0101] 본 발명자들은, 놀랍게도, pH가 특정 컷오프점 이상으로 상승하도록 허용될 경우, 구리 입자의 응집이 불리하게 뒤따를 수 있음을 발견하였다. 특히, 컷오프 pH가 7 초과, 7.5 초과, 8 초과, 8.5 초과, 또는 9 초과로 증가함에 따라서, 증가된 응집이 수개의 실험에서 관찰되었다. 일반적으로, 더 높은 염기성 pH는 더 높은 응집도와 상관되었다. 따라서, 본 발명에 따르면, 수소화붕소의 충분식 첨가가 제한되고, 구리 나노입자 형성 반응이 최대 7, 최대 6.5, 최대 6, 최대 5.5, 최대 5, 최대 4.5, 최대 4, 최대 3.5, 최대 3, 또는 최대 2.5의 최대 반응 혼합물 pH에 상당하는 종말점에서 완결된다. 하지만, 본 발명자들은 약 2.5 이하의 pH에서 그러나 금속성 구리로의 구리 값의 전환이 손상될 수도 있는 것을 발견하였다.

단계 2

[0103] 전형적으로, 물 또는 수성 용매는 적절한 정제 시스템에서 단계 1의 얻어지는 분산액을 정제시키는데 이용될 수 있다. 물 또는 수성 용매의 정제 시스템에의 도입은, 불리한 응집이 일어나지 않거나 현저하게 저감되는 것을 보증하기 위하여 임의의 시각에 입상체 물질(또는 구리 입자)의 농도를 미리 설정된 값(90중량% 미만, 바람직하게는 80% 미만, 70% 미만 또는 60% 미만)으로 유지하면서 소비된 수성 액을 교체하도록 제어될 수 있다. 그 결과, 수성 액 중 실질적으로 모든 염 및 대부분의 분산액이 형상을 유해하게 변화시키거나 구리 입자를 응집시키

는 일 없이 제거된다.

- [0104] 수성 용매는 물 이외에도 유기 용매, 예를 들어, 극성 유기 용매를 함유할 수 있다. 단계 2에서 생성된 스트림은 전형적으로 대부분의 나노메트릭 구리 입자를 함유하는 농축물, 및 낮은 농도의 구리 나노입자를 함유하는 비교적 희석된 스트림을 함유하고, 바람직하게는 구리 나노입자를 실질적으로 함유하지 않는 비교적 희석된 스트림을 포함한다. 단계 2에서, 형성된 구리 입자와 함께 존재하는 실질적으로 모든 염, 분산제의 일부, 미반응 물질, 부생성 불순물 및 액체의 일부가 제거된다. 흔히, 염(은 중량을 기초로 함), 분산제(은 중량을 기초로 함) 및 구리 입자(분산액 중량을 기초로 함)의 최종 농도의 특정 값이 미리 설정되고, 이러한 미리 설정된 값이 충족되는 경우에 단계 2의 작업이 완료된 것으로 간주된다.
- [0105] 단계 1을 참조하여 위에서 기재된 바와 같이, 구리 나노입자의 산화 및 구리 산화물의 형성을 방지하거나 적어도 저감시키기 위하여, 단계 2는 유리하게는 아르곤과 같은 불활성 기체의 일정한 흐름 하에 수행될 수 있다.
- [0106] 본 발명자들은, 단계 2가 방법을 경제적으로 수행될 수 없게 할 수도 있는 수성상에서의 구리 입자의 분획 손실 없이 수성 액체로부터 구리 입자를 분리시킬 수 있는 적어도 하나의 막을 갖는 막 정제 시스템과 같은 정밀여과 시스템에서 수행될 수 있는 것을 발견하였다.
- [0107] 대안적으로, 단계 2는 원심분리 시스템을 이용해서 수행될 수 있다. 그러나, 이 정제 방법은 덜 바람직한데, 그 이유는 원심분리 절차가 구리 금속 입자의 현저한 응집을 초래할 수 있기 때문이다. 또한, 원심분리된 나노입자가 재분산되어 생성물 분산액을 형성할 수 있고, 추가의 조작 및 취급이 구리 금속의 추가적 산화를 초래할 수 있다.
- [0108] 본 발명에 대한 일반적인 관련된 정밀여과 시스템 및 방법은 문헌[Pagana et al., "Applied Pilot-Scale Studies on Ceramic Membrane Processes for the Treatment of Wastewater Streams" (Global NEST Journal, Vol. 8, No. 1, pp 23-30, 2006)]에 개시되어 있고, 이 문헌은 마치 본 명세서에 완전히 기술된 것처럼 본 명세서에 참고로 그의 전문이 편입된다.
- [0109] 막 정제 시스템의 적어도 하나의 막은 분산액 중의 나노메트릭 구리 입자를 여과시킬 수 있어야 한다. 이를 위해, 이 막의 특징적인 기공 크기는 나노메트릭 구리 입자를 보유하기에 적합한 범위 내일 수 있다. 막은 금속 물질, 세라믹 물질, 중합체 물질, 또는 당업자에게 공지될 수 있는 다른 물질로 제조될 수 있다.
- [0110] 단계 3
- [0111] 적어도 1종의 유기 용매는 단계 2에서 사용된 방법과 유사한 방법에서 단계 2에서 수득된 정제된 분산액의 수성 액체의 대부분을 대체할 수 있다. 동일한 정제 시스템이 사용될 수 있다. 수성 액체를 대체하는데 있어서, 다양한 생성물 및 적용분야에 필수적일 수 있는 구리 입자의 추가의 정제가 달성된다.
- [0112] 그러나, 유기 용매는, 특정의 바람직한 값 미만으로 입상체 물질(또는 구리 입자)의 농도를 유지하기 위하여, 바람직한 유기 용매의 동시 첨가와 함께, 수성 액체가 증발되는 증발 시스템에서 수성 액체를 대체할 수 있다. 전형적으로, 고형물의 농도는 최대 90중량%, 최대 85중량% 또는 최대 80%이다.
- [0113] 임의로, 추가의 디캔테이션(decantation) 단계가, 분산액으로부터 보다 큰 입자를 분리해내기 위하여, 단계 2에서의 분산액의 세척과 단계 3에서의 분산액의 용매의 변화 사이에 추가될 수 있다.
- [0114] 유기 용매는 유리하게는 물에서 가용성일 수 있고, 단계 2로부터 남아있는 분산제 또는 분산제들을 용이하게 용해시킬 수 있다. 단독이거나 적어도 하나의 추가 용매와 혼합된 다양한 용매가 상기 방법의 단계 3을 위한 용매로 적절할 수 있다. 이러한 용매는 에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 헥실렌 글리콜과 같은 글리콜; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소프로판올, 뷰탄올, 예컨대, 1-뷰탄올, 벤질 알코올 및 터피네올 등과 같은 알코올; 글리콜 에터를 포함하지만 이들로 제한되는 것은 아니다. 이들 용매는 또한 공-용매로서 이용될 수도 있다.
- [0115] 용매를 위하여 이용될 수 있는 적절한 글리콜 에터는, 에틸렌 또는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에터, 에틸렌 또는 프로필렌 글리콜 모노에틸 에터, 에틸렌 또는 프로필렌 글리콜 모노프로필 에터, 에틸렌 또는 프로필렌 글리콜 모노뷰틸 에터, 에틸렌 또는 프로필렌 글리콜 모노-*t*-뷰틸 에터, 에틸렌 또는 프로필렌 글리콜 모노페닐 에터, 다이에틸렌 또는 다이프로필렌 글리콜 모노메틸 에터, 다이에틸렌 또는 다이프로필렌 글리콜 모노에틸 에터, 다이에틸렌 또는 다이프로필렌 글리콜 모노프로필 에터, 다이에틸렌 또는 다이프로필렌 글리콜 모노뷰틸 에터, 트라이에틸렌 글리콜 메틸 에터 또는 트라이프로필렌 글리콜 메틸 에터(TPM), 트라이에틸렌 또는 트라이프로필렌 글리콜 모노프로필 에터, 및 트라이에틸렌 또는 트라이프로필렌 글리콜 모노뷰틸 에터를 포함하지만

이들로 제한되는 것은 아니다.

[0116] 프로필렌 글리콜 메틸 에터 아세테이트(PMA)와 같은 아세테이트 또는 아세톤을 포함하는 각종 용매가 단계 3에서 이용하기에 덜 적합하거나 적합하지 않을 수 있다.

저장 수명

[0118] 단계 1에 기재된 바와 같이 나노메트릭 구리 입자를 제조함으로써 그리고 단계 2 및 3에 기재된 바와 같은 워크-업 절차를 수행함으로써, 본 발명의 나노메트릭 구리 분산액은 이례적인 안정성(적어도 6개월, 더욱 전형적으로 적어도 12개월, 적어도 18개월 또는 적어도 24개월의 보장된 저장 수명을지님)이 달성될 수 있다.

[0119] 본 발명의 분산액은, 4탐침(4PP)법을 이용해서 측정된 바와 같은, 매우 낮은 비저항률 값(최대 $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 최대 $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 최대 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 최대 $8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 최대 $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 최대 $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 최대 $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 최대 $8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, 최대 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, 최대 $2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, 또는 최대 $1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$)을 특징으로 할 수 있다.

[0120] 본 발명의 분산액은 20 내지 200nm의 범위 내에 평균 2차 입자 크기(d_{50})를 지닌 입상체 물질을 특징으로 할 수 있다. 이들 분산액 중의 입상체 물질은 단결정 금속성 구리 입자를 주로 함유할 수 있다. 본 발명의 분산액 내의 고형물 분획(또는 "입상체 물질")은 EBSD에 의해 측정된 바와 같이 적어도 10%, 적어도 15%, 적어도 20%, 적어도 25%, 적어도 30%, 적어도 40%, 적어도 50%, 적어도 60% 또는 적어도 70%의 단결정 금속성 구리 입자를 함유할 수 있다.

[0121] 본 발명자들은, 본 발명의 나노메트릭 구리 입자의 분산액의 제조 시, 금속성 구리 입자의 산화제1구리로의 부분 산화가 관찰될 수 있는 것을 발견하였다. 그러나, 아르곤 등과 같은 불활성 기체의 일정한 흐름 하에, 산화 반응은 크게 저감되거나 방지될 수 있다. 따라서, 입상체 물질 중 산화제1구리 대 금속성 구리의 농도비는 최대 0.4 또는 최대 0.35, 더욱 전형적으로, 최대 0.30, 최대 0.25, 최대 0.20, 최대 0.15, 최대 0.12, 또는 최대 0.10일 수 있다.

[0122] 더욱 특히, 본 발명자들은, 본 발명의 분산액이 분말 X-선 회절(XRD)을 이용해서 측정된 바와 같이 최대 0.4 또는 최대 0.35, 더욱 전형적으로, 최대 0.3, 최대 0.2, 최대 0.15, 최대 0.2 최대 0.10, 최대 0.09, 최대 0.08, 최대 0.06 또는 최대 0.03의 결정성 산화제1구리 대 나노메트릭 결정성 금속성 구리의 낮은 농도비를 특징으로 할 수 있는 것을 발견하였다.

[0123] 실시예 3 및 4를 참조하여 이하에 더욱 상세히 설명된 도 2 및 도 3에 도시된 바와 같이, 단결정 금속성 구리 입자는 독특한 기하 형태를 지니고 응집물 또는 다결정 금속성 구리 입자보다 더 평활한 표면을 지닌다.

[0124] 이론에 의해 얹매이는 일 없이, 본 발명의 제제 및 분산액 중의 단결정 금속성 구리 나노입자의 평활한 표면은 낮은 농도의 산화된 표면적에 기여할 수 있다. 이론에 의해 제한되길 원치 않지만, 본 발명자들은, 단결정 구리 나노입자의 평활한 표면, 산소 및 물 분자가 결정 표면 상에 열등하게 흡착될 수 있고 용이하게 탈착될 수 있어, 명백히 구리산화물을 생성하기 위하여 이웃한 구리 원자와 반응할 기회를 저감시킬 수 있는 것으로 믿고 있다. 이와 대조적으로, 구리 나노입자 응집체 또는 다결정 금속성 구리 나노입자는 특징적으로 안정화된 흡착 부위의 상대 존재비를 지닐 수 있어, 구리 표면에 대한 가속된 공격 비율 및 더 높은 구리 산화물 대 구리의 비를 초래할 수 있다.

[0125] 단결정 구리 나노입자의 평활한 표면 및 산화제1구리의 환원된 형태는, 위에서 개시된 바와 같이, 부가적으로 본 명세서에 개시된 본 발명의 분산액의 안정성에 기여한다. 실시예 17을 참조하여 이하에 기재된 바와 같이, 본 발명의 분산액은 적어도 12개월 안정적인 채로 유지될 수 있으며, 이 기간 동안 분산액 중의 산화제1구리 또는 결정성 산화제1구리의 농도가 7 퍼센트 미만, 5 퍼센트 미만, 3 퍼센트 미만, 더욱 전형적으로, 1.5 퍼센트 미만만큼 증가된다. 몇몇 경우에, 본 발명자들은 분산액 중의 산화제1구리 또는 결정성 산화제1구리의 농도가 15개월 또는 18개월의 기간에 걸쳐서도 전혀 증가하지 않는 것을 발견하였다.

[0126] 본 발명의 분산액의 농도는 단계 3에서 첨가된 용매의 용적, 그리고 분산액이 사용될 특정 적용 분야에 크게 의존한다. 즉, 본 발명의 분산액은 25°C에서 측정된 바와 같이 상당히 낮은 점도값(최대 10000 cP, 더욱 전형적으로, 최대 5000 cP, 최대 2000 cP, 최대 1000 cP, 최대 600 cP, 최대 300 cP, 최대 200 cP, 최대 120cP, 최대 80 cP, 최대 60 cP, 최대 45 cP, 최대 35 cP, 최대 25 cP 또는 최대 20 cP)을 특징으로 할 수 있다.

- [0127] 본 발명의 다른 실시형태에서, 본 발명자들은 정제 단계(단계 2)가 마이크로-분리막을 이용하여 교차흐름 정밀여과에 의해 유리하게 수행될 수 있는 것을 발견하였다. 이러한 방법은 여과액 종의 크기가 막 기공 또는 개구의 크기에 도달할 경우에 과도하게 그리고 실행 불가능하게 느려질 수 있다. 또한, 여과액 종의 크기가 막 개구의 크기와 동일하거나 이를 초과할 경우 정밀여과막 방법이 심지어 실질적으로 불가능해질 수 있다. 이러한 분리 방법을 이용하는 것에 대한 추가적인, 혹은 더욱더 유의한 방해물은 마이크로-분리기(예를 들어, 나노-막)에 의해 방해되는 입자 또는 종과 마이크로-분리기를 통해 통과할 것으로 추정되는 종 사이의 상대적 크기에 관한 것이다. 본 발명자들은 특정 분산체, 예를 들어, PVP가 정밀여과 정제를 수행하는데 효과적인 것을 발견하였다.
- [0128] 따라서, 본 발명의 하나의 바람직한 실시형태에 따르면, PVP 분산체는 구리 입자와 관련하여 그리고 막 개구의 특징적인 직경과 관련하여 적어도 하나의 협소한 특징적인 치수/직경을 갖는다. 분산체의 이러한 협소한 특징적인 치수/직경은 바람직하게는 구리 입자의 평균 2차 입자 크기의 절반 미만이다.
- [0129] 따라서, 폴리비닐피롤리돈의 평균 분자량은 전형적으로 다양한 적합한 마이크로-막을 통해 통과하기 위해 약 1,000,000 미만의 중량평균분자량(MW)을 가져야 하는 한편, 폴리비닐피롤리돈의 MW는 반응 단계들 중 하나 또는 둘 모두에서 반응성 및/또는 상용성 문제를 회피하기 위해 바람직하게는 약 8,000을 초과해야 한다. 감소되는 분리 효율에도 불구하고, PVP가 적어도 20,000, 적어도 30,000, 적어도, 40,000 또는 적어도 50,000의 MW를 갖는 것이 일반적으로 바람직하다.
- [0130] 중공-섬유 정밀여과막이 유리하게 사용되었으나, 중합체 및/또는 금속 정밀여과 막이 또한 기본적으로 적합할 수 있다. 막 시스템은 정적이거나 동적(예를 들어, 분리를 촉진시키기 위해 진동 메커니즘을 가짐)일 수 있다.
- [0131] 본 발명의 방법과 함께 사용하기 위한 전형적인 마이크로-분리 또는 정밀여과막은 물/용매 및 미세 물질이 통과할 수 있는 높은 길이 대 폭 종횡비를 갖는 전형적으로 원통형인 하나 이상의 기공을 갖는다. 많은 경우에, 막은 전형적으로 긴 원통과 같은 형태이지만, 다른 기하 구조가 실용적일 수 있다.
- [0132] 본 발명자들은 200 나노미터 미만의 기공 직경을 갖는 막이 본 발명의 방법에서 사용하기에 적합할 수 있는 것을 발견하였다. 일부 적용분야에서, 바람직한 기공 직경은 100nm 미만이다. 일반적으로, 막의 기공 직경 또는 공칭 기공 직경은 다양한 종이 막 개구를 통해 통과할 수 있도록 하기 위해 적어도 20nm, 흔히, 적어도 40nm일 수 있으므로, 분리 동역학은 터무니없이 낮지 않다.
- [0133] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시형태에 따르면, 분산체 크기와 형상 그리고 막 개구의 크기는 개구를 통한 구리 나노입자의 통과가 방해되거나 실질적으로 방지되면서 분산체 분자가 개구를 통과하도록 선택될 수 있다.
- [0134] 실시예
- [0135] 이제, 상기 설명과 함께 비제한적인 방식으로 본 발명을 예시하는 하기 실시예들이 참조된다.
- [0136] 이러한 실시예를 수행하는데, 더욱 일반적으로는 본 명세서에서 사용되는 화합물은 하기에서 확인된다:
- [0137] CuCl₂ · 2H₂O, 99% - 시그마-알드리치사(Sigma-Aldrich)
- [0138] NaBH₄ - 아크로스 오르가닉스사(Acros organics).
- [0139] 폴리비닐피롤리돈(PVP), MW=55,000 - 시그마-알드리치사
- [0140] 소포제 콘트라스풀(Contraspum) 1012 - 침머 앤드 쉬바르츠사(Zschimmer & Schwarz)(독일)
- [0141] 에틸렌 글리콜(EG) - 시그마-알드리치사
- [0142] 프로필렌 글리콜(PG) - 시그마-알드리치사
- [0143] 헥실렌 글리콜(HG) - 시그마-알드리치사
- [0144] 트라이프로필렌 글리콜 모노 메틸 에터(TPM) - 시그마-알드리치사
- [0145] 다이에틸렌 글리콜 모노메틸 에터(DGME) - 시그마-알드리치사
- [0146] 에탄올 - 시그마-알드리치사
- [0147] 벤질 알코올(BA) - 시그마-알드리치사
- [0148] 아이오넥스 정수 시스템(Ionex water purification system)(퓨리테크사(PuriTech), 벨기에 텔레시에 소재)을

이용하여 탈이온수를 이용하여 수용액을 제조하였다. 모든 시약 및 용매를 추가의 정제 없이 사용되었다.

[0149] 실시예와 함께 사용된 기기는 하기에서 확인된다:

[0150] 입자 크기 분석(d_{50})은 브룩헤븐 90플러스(Brookhaven 90Plus) 입자 크기 분석기(브룩헤븐 인스트루먼츠 코포레이션(Brookhaven Instruments Corporation), 뉴욕주의 홀츠빌시에 소재)를 이용하여 수행하였다. 고해상도 주사 전자 현미경(HRSEM) 이미지는 HRSEM SUPRA-40(Zeiss)을 이용해서 얻었다. 전자 후방 산란 회절(EBSD) 패턴은 OIM(orientation image microscopy) 채널 5(옥스포드 인스트루먼츠사(Oxford Instruments))에 대한 부착을 이용해서 얻었다. EBSD: $E = 20$ kV, 작업 거리 - 15mm의 전형적인 가동 조건에서, 빔의 해상도는 대략 30 nm 내지 40nm이고, 스팟 크기는 4.5이며, 프로브 전류는 약 0.5 nA이고, EBSD 패턴에 대한 수집 시간은 300이며, 간격은 50이다. EBSD 이미지는 후방 전자를 이용해서 촬영하였다.

[0151] SEM 측정에 대한 샘플은 실온에서 진공(0.1 mbar) 하의 후속 건조와 함께 작은 크기의 Si-웨이퍼 상에 1점적의 회석된 (1% w/w) Cu 분산액을 배치함으로써 제조하였다.

[0152] 고해상도 투과 전자 현미경(High Resolution Transmission Electron Microscope: HRTEM) 이미지는 환형 DF(Dark-Field) 및 BF(Bright-Field) 검출기를 포함하는 디지털 스캐닝 디바이스(STEM)와, 그리고 원소 분석용의 써모 사이언티픽 에너지-분산 X-선 분광계(EDS) 시스템과 통합된 200 kV에서 JEOL JEM-2100(LaB6)을 이용해서 일반적으로 얻었다. TEM 관찰은 BF 및 DF 이미지, HRTEM 이미지 및 선택된 영역 전자 회절(selected area electron diffraction: SAED) 패턴을 촬영함으로써 행하였다.

[0153] TEM 측정용의 샘플은 400-메쉬 탄소-코팅된 니켈 그리드 상에 1점적의 회석된 Cu 분산액(대략 25,000배)을 배치함으로써 제조하였다.

[0154] XRD 측정은 40kV, 40mA, 2θ 범위 20 내지 80°, 스캐닝 단계 0.03°, 단계 시간 2초에서 Ni-여과된 Cu K α 방사선($\lambda=0.154\text{nm}$)에서 작동하는 D5000 회절계(지멘스사, 독일)에 의해 통상 수행되었다.

[0155] XRD 측정용의 샘플은 다음과 같이 제조하였다: 구리 나노입자(약 0.5 내지 1 그램)를 과잉의 아세톤을 이용해서 분산액으로부터 석출시키고 아르곤 하에 원심분리하고 아세톤으로 수회 세정하고, 아르곤 송풍에 의해 건조시키고; 이어서 얻어진 분말을 후속 조작 동안 가능한 산화를 방지하기 위하여 아피존-M 그리즈(apizone-M grease)와 혼합하였다.

[0156] 열중량 분석(TGA)은 TA 인스트루먼츠(TA Instruments)(등록상표)의 유니버설 V4.5A를 이용해서 수행하였다.

[0157] 증발은 건조 진공 펌프(20 mbar)가 장착된 R-215 로타베이퍼(Rotavapor)(등록상표) 증발기(부치 라보테크닉 아게(BÜCHI) Labortechnik AG, 스위스의 플라빌에 소재)를 이용해서 수행하였다.

[0158] 분산액의 정제(여과)는 중공 섬유막을 포함하는 교차흐름 막 시스템(하이플러스 맴브레인 제조사(Hyflux Membrane Manufacturing Ltd.), 싱가포르)을 이용해서 행하였다.

실시예 1

[0160] 102g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.6 mol) 및 18.5g PVP(MW=55,000)를 900mL 탈이온수(용액 A)에 용해시켰다. 소포제(포마스터(FOAMASTER)(등록상표) NXZ) 10점적을 도입하였다. 이 절차 전체를 통하여 아르곤을 3L 용기 내에 액상에 취입하였다. 45g NaBH_4 를 300mL 탈이온수(용액 B)에 용해시켰다. 용액 B를 격렬한 기계식 교반(500 내지 600 rpm) 하에 용액 A에 매우 서서히 도입하였다(대략 7cc/분). 초기 온도는 약 25°C였고, 최종 온도는 70°C 미만이었다. 금속성 구리 나노입자가 형성되었고, 용액 B의 첨가는 반응 혼합물의 pH가 5.1일 때 끝냈다. 분산액을 추가로 10분 동안 교반하고, 이어서 추가의 처리를 대기하기 위하여 저장 탱크로 옮겼다. 얻어진 분산액의 색은 암적색이었고, 이것은 구리 나노입자 분산액의 특징이다.

[0161] 교차흐름 정밀여과(이하에 설명됨)를 이용한 정제 후 반응 혼합물의 입자 크기 분석(브룩헤븐 90플러스 입자 크기 분석기)에 의해 약 40nm의 평균 입자 크기(d_{50})를 수득하였다.

실시예 2A

[0163] 실시예 1에서 제조된 분산액을 이용하고, 추가량의 용액 B를 이 분산액에 점차로 첨가하였다. 분산액 용액의 pH가 10.0에 도달하였다. 이 pH에서 금속성 구리 입자는 고도로 응집되었다.

[0164] **실시예 2B**

4.62g의 PVP를 이용해서 실시예 1을 반복하였다. 이들 조건 하에, 생성된 상당한 부분의 금속성 구리 입자가 응집되었다.

[0166] **실시예 2C**

9.25g의 PVP를 이용해서 실시예 1을 반복하였다. 이들 조건 하에, 생성된 금속성 구리 입자의 일부가 응집되었다.

[0168] **실시예 2D**

55.5g의 PVP를 이용해서 실시예 1을 반복하였다. 이들 조건 하에, 생성된 금속성 구리 입자는 단결정인 것으로 판명되었지만, 실시예 1에서 얻어진 것보다 훨씬 작았다.

[0170] **실시예 2E**

37.0g의 PVP를 이용해서 실시예 1을 반복하였다. 이들 조건 하에, 생성된 금속성 구리 입자는 단결정인 것으로 판명되었지만, 실시예 1에서 얻어진 것보다 훨씬 작았다.

[0172] **실시예 3:**[0173] **수중 Cu 분산액의 정제**

약 37g의 나노메트릭 구리 입자를 함유하는, 실시예 1로부터의 반응 혼합물로부터의 분산액 1300mℓ는 약 50ℓ의 탈이온수를 이용해서 교차-흐름 정밀여과 시스템에서 정제(세척)하였다.

세척 과정은 분산액 중의 염이 실제로 제거될 때까지 계속하였고, 분산제는 구리 입자의 중량의 3%의 미리 설정된 농도로 감소되었다. 얻어진 세척된 분산액 샘플의 최종 색은 암적색이었고, 이것은 구리 나노입자 분산액의 특징적인 색이다.

[0176] 수중 구리 나노입자의 얻어진 세척된 분산액의 금속 로딩(metal loading)은 약 5% w/w(Cu^0 금속에 대해서 계산됨)였다. 구리 분산액의 금속 로딩%는 600°C에서 작은 샘플(0.5g)을 소성함으로써 결정되었고; 그리고 소성 동안 모든 Cu가 CuO 로 전환된 것으로 가정하여 금속성 Cu에 대해서 재계산되었다.

[0177] 세척된 구리 입자의 입자 크기 분석에 의해 브룩헤븐 90플러스 입자 크기 분석기를 이용해서 약 40nm의 평균 입자 크기(d_{50})를 수득하였다.

[0178] 얻어진 나노메트릭 입자의 HRSEM 이미지는 도 2(확대배율 100,000배)에 제공된다. 이 이미지에서, 용이하게 관찰 가능한 삼각형 및 육각형, 절두된 팔각형, 절두된 십각형 및 단결정성 입자에 대해서 전형적일 수 있는 기타 기하 형태 등과 같은 단결정성 형태를 가진 각종 유형의 응집되지 않은 입자가 존재하고 있다. HRSEM 이미지의 하부 좌측 모서리에 표시된 예시적인 3.3cm × 3.3cm 면적 필드에 있어서, 본 발명자들은 총 110개의 입자 중 명백한 단결정 형태를 가진 적어도 27개의 입자를 분명히 확인하였다(입자 기준으로 24.5%). 이들 확인된 결정의 일부는 마킹(점선표시)되어 있다. 보다 명백한 화상(또는 보다 고해상도)에서, 다른 83개의 입자 중 다수가 또한 단결정인 것으로 분명히 확인 가능한 것이 이해될 것이다.

[0179] 실제로, 적어도 20개, 적어도 30개, 적어도 50개 또는 적어도 100개의 입자를 포함하는 몇몇 HRSEM 필드 또는 이미지 프레임에서, 본 발명자들은 입자 기준으로 명백한 단결정 형태를 가진 입자의 적어도 25%, 적어도 35%, 적어도 40%, 적어도 50% 또는 적어도 60%를 분명히 확인하였다.

[0180] **실시예 4: 물의 유기 용매로의 교체**[0181] **(물-에틸렌 글리콜 용매 교환)**

[0182] 실시예 3에서와 유사한 방식으로 제조된, 구리 입자 약 30g을 포함하는, 수중 구리 입자의 분산액의 600mℓ 부분을, 2ℓ 플라스크에 일정한 아르곤 취입 하에 도입하고, 이 플라스크에 대략 60 그램의 에틸렌 글리콜을 첨가하였다. 이어서 플라스크를 R-215 로타베이퍼(등록상표) 증발기에 연결하고, 대략 10분의 가열 후에, 160 mbar에서 물의 증발이 시작될 때까지 진공을 점차로 증가시켰다. 증발이 완료될 때까지 진공 조건을 유지하였다. 얻어진 60mℓ 구리 분산액은 약 24.4g의 나노메트릭 구리를 함유하였고 총 약 84g으로 칭량되었다. 에틸렌 글리콜 중 얻어진 분산액의 금속 로딩은 29%(금속성 구리)였고; 점도는 34cP(25°C에서)였다.

- [0183] 물-에틸렌 글리콜 교환 후의 구리 분산액의 입자 크기 분석에 의해 약 40nm의 평균 입자 크기(d_{50})가 수득되었다.
- [0184] 도 3은 얻어진 나노메트릭 구리 입자의 예시적인 HRTEM 이미지를 제공한다. 이들 입자는 HRTEM에서 특성규명되기 전 18개월에 걸쳐서 에틸렌 글리콜 중에서 저장("에이징")되었다. 입자의 대부분은 특징적인 기하 형태를 가진 단결정성 FCC Cu였고, 이들 중 삼각형 및 육각형 입자였다(즉, 삼각형 형태 및 육각형 형태를 각각 지님). HRTEM 이미지의 상세한 분석은 단결정 입자가 거의 완전히 산화되지 않은 채 남아 있었고, 얇은 Cu 산화물 층이 비-단결정 입자의 표면 상에 주로 형성된 것을 나타내었다.
- [0185] 본 발명자들은, 본 발명의 제제 중의 입상체 물질이 각종 기타 나노메트릭 구리 입자에 관하여 입상체 물질의 단위 중량당 더 적은 분산제를 필요로 할 수 있는 것을 확인하였다. 도 3에 도시된 바와 같이, 단결정의 면들은 극히 평활하고 평탄도로부터의 최대 편자는 예시적인 측정된 결정에서 단지 1.54nm이다. 본 발명자들은, 이 구조적 특성이 적어도 6개월, 적어도 12개월 또는 적어도 18개월의 보관에 걸쳐서 물리적 및 화학적 안정성을 유지하면서 분산제의 비교적 작은 농도를 필요로 하는 본 발명의 분산액의 능력에 기여하는 것으로 여기고 있다. 게다가 각종 분산액 중의 본 발명의 입상체 물질의 사용은, 종래 기술의 나노메트릭 구리 입자를 이용하는 유사한 분산액에 비해서, 이들 분산액의 점도를 명백히 저감시킬 수 있다.
- [0186] 본 발명자들은 본 발명의 반응 방법, 특히 격렬한 교반 하에 수소화붕소의 산성 매질 내로의 느리면서도 점차적인 도입이 단결정의 형성에 그리고 결정 면의 평활도에 기여하는 것으로 여기고 있다.
- [0187] 본 발명자들은 실시예 4에 기재된 것과 같은 분산액의 물리적 안정성을 관찰하였고, 이러한 분산액이 물리적으로 안정적이고 산화 관점에서도 안정적인 것을 확인하였다. 이러한 분산액은 그들의 암적색을 보유하였고, 응집의 증거를 보이지 않았다.
- [0188] 이 예시적인 HRTEM 이미지 프레임에서, 13개의 개별적인 입자와, 전체적으로 혹은 대부분 이 프레임 내에 있는 하나의 커다란 응집물을 관찰할 수 있다. 14개의 입자 중, 6개는 그들의 확정적인 기하 형태(x로 표기됨)에 의해 단결정인 것으로 확인될 수 있다. 이들 중, 적어도 2개는 삼각형이고, 적어도 1개는 육각형(절두형)이다. 따라서, 입자의 총 수에 대한 단결정 구리 입자의 관찰된 비는 6/14이거나, 또는 40%를 넘는다. 입자의 총수에 대한 삼각형 또는 육각형 형태를 가진 단결정 구리 입자의 관찰된 비는 3/14이거나 또는 20%를 넘는다.
- [0189] **실시예 5**
- [0190] 단결정 구리 나노입자의 존재는 전자 후방 산란 회절(EBSD)에 의해 정성적으로 입증되었다.
- [0191] EBSD는 분산액 중 입상체 물질의 샘플의 표면으로부터 회절 패턴을 생성한다. EBSD의 당업자라면 용이하게 이해하게 될 이 절차는 다음과 같다:
1. 샘플이 포커스된 전자빔을 이용해서 스캐닝되고, 회절 패턴이 얻어진다.
 2. 회절 이미지의 해석은 기기 소프트웨어를 이용하여 수행된다(기본적인 구리 결정학적 데이터를 비교한다).
 3. 회절의 "솔루션(solution)"은 정합되고, 이것은 결정의 배향을 나타내며, 모든 기쿠치 선(kikuchi line)은 격자 내의 이의 적합된 결정학적 평면과 서로 관련된다. 기쿠치 선과 결정학적 평면 사이에 완전한 매치가 존재하는 경우(이론적 데이터에 따름), 회절은 단결정의 배향을 결정한다.
- [0192] 나노메트릭 구리 입자의 경우에, 완전한 솔루션이 항상 수득될 수는 없고, 때로는 솔루션이 전혀 존재하지 않는다. 이것은 빔이 결정립계에 위치되는 것을 나타낼 수 있다. 대안적으로, 빔이 2개의 결정립 사이에 위치되는 경우에 완전한 솔루션이 수득되지 않을 수 있다.
- [0193] **실시예 6**
- [0194] 실시예 5의 기본 절차 후, 본 발명자들은 나노메트릭 구리의 샘플 내 단결정 금속성 구리 나노입자의 존재를 정량화하였다. 정량화는 무작위로 선택된 지점에서 복수회(적어도 5회, 바람직하게는 적어도 10회) 스캔을 수행함으로써 달성되었다.
- [0195] 도 4는 실시예 4에 기재된 실시형태에 따라 생성된 나노메트릭 구리 입자의 전자 후방 산란 회절(EBSD) 패턴이고; 도 5는, 도 4에 제공된 EBSD 패턴에 기초하여, 결정성 구리 금속의 각종 회절 패턴 특징의 확인을 제공한다.
- [0196] 모든 무작위로 선택된 스캐닝 지점에 대해서, 구리 단결정에 대한 회절 및 정합 솔루션이 얻어졌다. 얻어진 회

절 패턴들의 각각은 상이한 결정 배향을 결정하였다. 얻어진 착오배향 분포의 분석은 그 분포가 이론적 무작위 분포에 매우 가깝고, 샘플 중 결정의 바람직한 배향이 없는 것을 나타내었으며; 그 결정은 "독립적"이다.

[0200] 나노메트릭 입자를 가진 샘플에 대해서, 입자 자체로부터의 회절을 얻는 제한이 있다. 탐침이 위치되는 모든 개소는 아니지만, 공지된 솔루션을 가진 완전한 회절 패턴을 얻는 것이 가능하다. 알갱이/단결정이 30 nm 내지 40 nm 보다 다소 작은 경우에, 명백한 회절 패턴을 얻는데 문제가 있을 수 있다. 따라서, 통계학적으로 말해서, 본 발명자들이 샘플의 상이한 지점에 대해서 솔루션을 가진 회절 패턴을 얻었다는 사실은, 알갱이 크기가 적어도 대략 30 nm 내지 40 nm인 것을 나타낸다. 이 값은 HRSEM 이미지(도 2)로부터 그리고 PSD 측정으로부터 얻어진 본 발명의 샘플에서 입자의 평균 크기와 정합한다. 따라서 이것은 본 발명의 구리 나노분산액 중의 입자가 주로 단결정인 것을 나타낸다.

[0201] EBSD를 이용해서 본 발명의 각종 나노메트릭 구리-함유 제제를 시험함에 있어서, 스캔의 적어도 10%, 적어도 20%, 적어도 30% 또는 적어도 50%가 단결정 구리 나노입자에 대해서 실질적으로 완전한 정합을 나타낸다. 더욱 전형적으로, 스캔의 적어도 60%, 적어도 70%, 적어도 80% 또는 적어도 90%가 단결정 구리 나노입자에 대해서 실질적으로 완전한 정합을 나타낸다.

[0202] 본 발명자들은 스캔의 적어도 30%가 단결정 구리 나노입자에 대해 실질적으로 완전한 정합을 발생시키는 경우, 나노메트릭 구리 입자의 대부분이 실제로 단결정 입자(입자의 수를 기초로 함)인 것을 발견하였다. 스캔의 적어도 50%가 단결정 구리 나노입자에 대해 실질적으로 완전한 정합을 발생시키는 경우, 나노메트릭 구리 입자의 적어도 60%, 전형적으로 적어도 70%는 단결정 입자이다.

[0203] 이론상, 이러한 정량적 EBSD 스캐닝 방법은 샘플의 상부층 또는 단면의 정량적 평가를 제공할 수 있다. 그러나, 실제로는, 이러한 정량적 평가는 특히 극도로 광범위한 입자 크기 분포를 갖지 않는 샘플에 대해 단결정 구리 입자를 특징으로 하는 구리 입자의 분획을 면밀히 반영한다.

실시예 7

[0205] 도 2는 본 발명에 따라 생성된 나노메트릭 구리 입자를 함유하는 샘플의 SEM 이미지이다. 샘플 내의 무작위적으로 선택된 위치가 6개의 위치에서 스캐닝되었다. 위에서 기재된 바와 같은 EBSD를 이용해서, 6개의 위치 중 5개에서, 구리 단결정에 대한 완전한 정합이 얻어졌다.

[0206] 실시예 6에서 생성된 회절의 각각은 상이한 배향을 지녔다. 게다가 얻어진 배향 분포는 이론적인 무작위 분포에 매우 가깝고, 이것은 샘플의 나노메트릭 구리 입자에서 바람직한 배향이 없는 것을 나타낸다.

실시예 8

[0208] 본 발명의 구리 입자의 분산액을 하기와 같이 비저항률을 시험을 위해 침착시키고 열적으로 제조하였다:

[0209] 분산액을 공기-작동 디스펜서에 의해서 현미경 유리 슬라이드 상에 좁은 선으로서 인쇄하였다. Cu-선을 가진 슬라이드를 100°C에서 10분 동안 (공기 중에서) 예열하고 나서, 아르곤 분위기에서 300°C에서의 오븐 속에서 30분 동안 가열하였다. 전형적으로, 선 폭은 약 1 mm이고, 두께는 약 10 마이크로이다.

[0210] 4탐침 측정을 이용해서, 비저항률이 얻어진다.

실시예 9

[0212] 에틸렌 글리콜(EG) 중 본 발명의 구리 입자의 분산액은 실시예 8에 제공된 절차에 따른 비저항률 시험을 위하여 준비되었다. 샘플은 대략 25 nm 내지 29%의 금속 로딩을 지녔다.

[0213] 실시예 8에서 제공된 절차에 따라 결정된 비저항률은 약 $9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ (밸크 저항률의 50배)였다

실시예 10A

[0215] 본 발명의 구리 나노입자 제제 내의 산화제1구리의 존재는 실시예 4에서 생성된 구리 분산액을 이용해서 분말 X-선 회절(XRD)에 의해서 정성적으로 그리고 정량적으로 입증되었다.

[0216] 나노메트릭 구리 생성물은 위에서 제공된 절차에 따른 X-선 회절 분석을 위하여 준비되었다.

[0217] 도 6은 본 발명의 나노메트릭 구리 생성물의 분말 X-선 회절 패턴을 제공한다. 피크 위치 및 2-θ의 함수로서의 반치전폭(full width at half maximum: FWHM)은 표 1에 제공된다.

표 1

[0218]

피크 번호	2-제타 (°)	FWHM (°)
1	36.803	0.48(2)
2	43.703	0.240
3	50.803	0.447
4	74.453	0.42

[0219]

산화제1구리가 대략 36.8° 의 2- Θ 값을 지니고 금속성 구리가 대략 43.7° 의 2- Θ 값을 지니므로, XRD 스캔에서 두 피크의 존재는 본 발명의 분산액 중의 산화제1구리의 존재를 나타내고; 이를 피크의 상대 강도는 분산액 중 구리 금속과 산화제1구리의 상대 농도를 나타낸다.

[0220]

결정성 Cu_2O 함량은 금속성 $\text{Cu}(2\Theta=43.7^\circ)$ 와 $\text{Cu}_2\text{O}(2\Theta=36.8^\circ)$ 의 주된 특징적인 피크들 간의 피크 면적비를 계산함으로써 정량적으로 평가되었다.

[0221]

XRD를 사용하여 결정성 Cu_2O 함량의 정량적인 평가가 실시예 4, 11, 12, 13, 14 및 15에 기재된 분산액을 포함하는 많은 샘플에 대해서 수행되었다. 그 결과의 일부가 이하의 표 2에 제공된다. 결정성 Cu_2O 대 금속성 구리 함량의 농도비(피크 1의 면적 대 피크 2의 면적)는, 모든 실시예에 대해서, 유의하게 0.4 미만, 0.35 미만, 0.3 미만, 0.25 미만, 0.2 미만, 또는 0.15 미만이었다. 많은 경우에, 결정성 Cu_2O 대 총 구리 함량의 중량비는 최대 0.12, 최대 0.10, 최대 0.08, 최대 0.06, 최대 0.05, 최대 0.04 또는 최대 0.035였다.

[0222]

마찬가지로, Cu_2O 농도는 피크 1과 피크 2의 총 면적에 대한 피크 1의 면적으로서 정의된다.

실시예 10B

[0224]

분산액 중 입상체 물질, 특히 분산액 중 구리 나노입자의 평균 입도의 추정은, XRD 스캔으로부터 얻었다. 평균 입도(nm 단위)는 표 1에 제공된 데이터를 이용해서 그리고 테바이-셰러 방정식(Debye-Scherrer equation)을 이용해서 계산될 수 있다:

[0225]

$$D=0.9 \cdot \lambda / \text{FWHM}(\text{rad}) \cdot \cos(\Theta)$$

[0226]

식 중:

λ 는 X-선 방사선의 파장이며, 사용된 특정 기기에서는 0.1541nm였고;

[0228]

FWHM는 피크의 반치전폭(rad 단위)이고 다음과 같으며:

[0229]

$$\text{FWHM}(\text{°}) \times 3.14:180 = 0.24 \times 3.14:180(\text{rad});$$

[0230]

" Θ "는 회절각이고; " Θ "= $43.702:2$;

[0231]

0.9의 미결정 형상 인자가 가정되었다. 따라서, Cu 나노입자의 입도 $D(\text{nm})$ 는 다음과 같이 계산된다:

[0232]

$$D=0.9 \times 0.1541 / [(0.24 \times 3.14:180) \cdot \cos(43.702:2)] = \text{대략 } 36\text{nm}.$$

[0233]

이 값, 즉, 입자 크기 분석(브룩헤븐 90플러스 입자 크기 분석기)에 의해 측정된 40nm의 평균 입자 크기와, HRSEM 이미지에서 관찰된 규범적 입자의 개략적인 크기 간의 강력한 일치는 나노분산액 중의 구리가 주로 단결정인 입자로 구성된 것을 시시한다.

[0234]

실시예 11

[0235]

60% 금속 로딩을 가진 에틸렌 글리콜 중의 Cu 분산액

[0236]

실시예 3에서와 같이 제조된 약 42g의 구리 입자를 함유하는 수중 구리 분산액 약 900mL를 일정한 아르곤 휘입하에 2 L 플라스크에 도입하고, 이 플라스크에 대략 25 그램의 에틸렌 글리콜을 첨가하였다. 이어서 플라스크를 로타베이퍼 증발기에 연결하고, 물을 실시예 4에서와 같이 증발시켰다. 얻어진 52 그램의 구리 분산액(대략 20 mL)은 31 그램의 나노메트릭 구리를 함유하였고, 이것은 약 60%의 금속 로딩(금속성 구리)에 대응한다. 점도는 25°C에서 약 1400cP였다.

[0237] **실시예 12A 및 12B**[0238] **증가된 분산제%를 가진 에틸렌 글리콜 중의 Cu 분산액**[0239] **실시예 12A**

약 37g의 나노메트릭 구리 입자를 함유하는 실시예 1로부터의 반응 혼합물로부터의 분산액 1300mℓ를, 분산액 중 염이 실제로 제거될 때까지, 교차-흐름 정밀여과 시스템에서 정제(세척)시켰다.

적용된 세척 모드는 다음과 같이 수행되었다: 각 세척 사이클에서, 4 ℓ의 "신선한" 탈이온수를 1.3 ℓ의 농축된 분산액에 첨가하고; 각 사이클의 희석률은 따라서 5.3:1.3 ≈ 4였다.

반응 혼합물 중의 염소 이온의 농도는 대략 42g/1300mℓ ≈ 32000ppm이었고; 소망의 최종 농도는 10ppm 미만이었으며; 요구되는 희석률은 32000:10=3200였다. 따라서, 염을 씻어내기 위하여, 요구되는 희석률(3200 초과) 또는 24 ℓ의 물에 도달하도록 6회의 세척 사이클($4^6 \approx 4100$)을 적용하였다.

세척 과정의 이 지점에서, 단지 24 ℓ의 물을 인가한 후에, 분산제 수준은 단지 구리 입자의 중량의 10%의 농도로 저감되었다. 얻어진 세척된 분산액 샘플의 최종 색은 암적색이었고, 이것은 구리 나노입자 분산액의 특정적인 색이다. 최종 분산액은 600mℓ로 농축되었다.

대략 28g의 구리를 함유하는 10% 분산제/Cu비를 가진 수중 정제된 구리 분산액 600mℓ에 56 그램의 에틸렌 글리콜을, 아르곤 취입 하에 첨가하였다. 이어서 물을 실시예 4에서와 같이 로타베이퍼 증발기에서 증발시켰다. 얻어진 82 그램의 구리 분산액(대략 60mℓ)은 24 그램의 나노메트릭 구리를 함유하였고, 이것은 약 29%의 금속 로딩(금속성 구리)에 대응한다. 점도는 (실시예 4에서의 3% 분산제를 가진 샘플이 34cP인 것에 비해서) 25°C에서 약 130cP였으며, 이는 잉크젯 인쇄에 대한 최대 점도 한계를 초과하였다.

[0245] **실시예 12B**

약 37 그램의 나노메트릭 구리 입자를 함유하는, 실시예 1로부터의 반응 혼합물로부터의 분산액 1300mℓ를 교차-흐름 정밀여과 시스템에서 정제(세척)시켰다.

8회의 세척 사이클을 적용하였으며, 이는 약 32 ℓ의 탈이온수에 상당한다. 각 세척 사이클에서, 4 ℓ의 "신선한" 물이 실시예 12A에서와 마찬가지로 1.3 ℓ의 농축된 분산액에 첨가되었다.

세척 사이클 후에, 분산제 수준은 구리 입자의 중량의 6%의 농도로 저감되었다. 얻어진 세척된 분산액의 최종 색은 암적색이었다. 최종 분산액은 600mℓ로 농축되었다.

대략 27g의 구리를 함유하는 6% 분산제/Cu비를 가진 수중 정제된 구리 분산액 600mℓ에, 아르곤 취입 하에 54 그램의 에틸렌 글리콜을 첨가하였다. 물을 이어서 실시예 4에서와 같이 로타베이퍼 증발기에서 증발시켰다. 얻어진 79 그램의 구리 분산액(대략 55mℓ)은 23 그램의 나노메트릭 구리를 함유하였고, 이것은 약 29%의 금속 로딩(금속성 구리)에 대응하였다. 점도는 25°C에서 약 70cP였다.

[0250] **실시예 12C**[0251] **분산제/Cu비의 결정**

통상 w/w %PVP/Cu로서 제공되는 분산제(PVP)/Cu 중량/중량비는, 열중량 분석(TGA)을 이용해서 측정될 수 있다.

도 7은 분석 동안 구리 금속의 산화를 방지하기 위하여 불활성 분위기(아르곤) 중에서 수행된, 실시예 12(B)로부터의 나노분산액에 대한 열중량 분석(TGA) 플롯을 제공한다. TGA 측정을 행하기 전에, 구리 나노입자는 (아르곤 하에) 용매로부터 건조되었고, 건조된 구리 입자의 8.75mg의 샘플이 분석되었다. 샘플은 중량 변화를 모니터링하면서 600°C까지 점차적으로 가열하였다. 유기 분산제는 300°C 내지 500°C 사이에서 완전히 분해되었고, 600°C에서 단지 깨끗한 구리 금속만을 남겼다. 구리 금속의 최종 중량으로 나눈, 300°C 내지 500°C 사이의 온도 범위에서의 대응하는 중량 손실은 대략 5%의 분산제/Cu비를 생성하였다.

유사한 분석이 다른 구리 나노분산액 샘플에 대해서 수행되었다.

[0255] **실시예 12D**[0256] **분산제총 두께의 계산**

- [0257] 상이한 PVP/Cu비에 대해서 분산체(PVP)층의 두께의 근사값을 입증하기 위하여, 구리 나노입자는 흔히 도 8에 도시된 바와 같이 외측 유기 중합체 셀(shell)에 의해 코팅된 구리 금속 코어를 가진 구형 입자로서 표현된다.
- [0258] 이 표현에서, 구리 코어의 직경은 d 이고, 분산체(이제부터 비제한적인 예로서 PVP)층의 두께(δ)는 S 이며, 전체 입자의 직경은 D 이므로, $D=d+2S$ 이다.
- [0259] 상이한 PVP/Cu비에 대해서 S 의 근사값은 하기에 따라서 계산된다:
- [0260] (1) PVP/Cu 중량비는 실시예 12(C)에 나타낸 절차에 따라서 상이한 샘플에 대해서 측정되고, K (%PVP/Cu=100K)로서 표시된다:
- [0261]
$$K = \frac{W_{PVP}}{W_{Cu}}$$
- [0262] (2) 두 층의 밀도가 실질적으로 문헌값과 동일하다고 가정한다 - Cu 밀도는 $\rho_{Cu}=8.96\text{g}/\text{m}^3$ 이고, PVP 밀도는 $\rho_{PVP}=1.207\text{g}/\text{m}^3$ 이며 - 밀도비는 다음과 같다:
- [0263]
$$\rho_{Cu}/\rho_{PVP} = 8.96/1.207 = 7.4$$
- [0264] (3) 구리 코어의 용적으로 V_{Cu} 를, 그리고 PVP 외측 셀의 용적으로 V_{PVP} 를 규정한다:
- [0265]
$$W_{PVP}/W_{Cu} = K = V_{PVP} \times \rho_{PVP} / V_{Cu} \times \rho_{Cu}$$
- [0266] (4) (3)으로부터:
- [0267]
$$V_{Cu}/V_{PVP} = (\rho_{PVP} / \rho_{Cu})/K = 1/7.4K$$
 또는 $V_{PVP} = 7.4KV_{Cu}$
- [0268] (5) 전체 입자의 용적은 $V_D=V_{Cu}+V_{PVP}$ 이거나, (4)와 합하면 다음과 같이 된다:
- [0269]
$$V_D=V_{Cu} + 7.4KV_{Cu} = (1+7.4K)V_{Cu}$$
- [0270] (6) (5)로부터 다음과 같이 된다:
- [0271]
$$V_D/V_{Cu}=1+7.4K$$
- [0272] (7) 두 구에 대한 직경 비 D/d 가 $(V_D/V_{Cu})^{1/3}$ 과 동일하므로, (6)을 이용해서 다음을 얻는다:
- [0273]
$$D/d=(1+7.4K)^{1/3}$$
 또는 $D/d=\sqrt[3]{1+7.4K}$
- [0274] (8) 따라서, 임의의 선택된 Cu 코어 직경 d 및 측정된 PVP/Cu 비 K 에 대해서:
- [0275]
$$D=\sqrt[3]{1+7.4K}d, \text{ 및 } S=(D-d)/2$$
- [0276] 이 모델에서 S/d 비는 K 의 값에 좌우되고, 주어진 K 에 대해서, S/d 가 상이한 코어 직경을 가진 입자에 대해서 동일한 것이 강조되어야 한다.
- [0277] 실시예 3, 12(A) 및 12(B)에 대한 계산 결과는 표 2에 요약되어 있다:

표 2

[0278] 상이한 PVP/Cu비 및 상이한 Cu 코어 직경(d)에 대한 PVP층 폭(S) 및 전체 입자 직경(D)의 예시적인 계산

Cu 코어 직경(d), nm	%PVP/Cu=3%		%PVP/Cu=5%		%PVP/Cu=10%	
	K=0.03		K=0.05		K=0.10	
	S, nm	D, nm	S, nm	D, nm	S, nm	D, nm
20	0.7	21.4	1.1	22.2	2.0	24
50	1.75	53.5	2.75	55.5	5.0	60.0
100	3.5	107	5.5	111	10	120
150	5.25	160.5	8.25	166.5	15	180

[0279] **실시예 13**[0280] **프로필렌 글리콜(PG) 중 Cu 분산액**

실시예 3에서와 같이 제조된 약 28 그램의 구리 입자를 함유하는 수중 구리 분산액 600mℓ에, 아르곤 취입 하에 60 그램의 프로필렌 글리콜을 첨가하였다. 이어서 플라스크를 로타베이퍼 중발기에 연결하고, 물을 실시예 4에서와 같이 중발시켰다. 얻어진 80 그램의 구리 분산액(대략 60mℓ)은 21 그램의 나노메트릭 구리를 함유하였고, 이것은 약 26%의 금속 로딩(금속성 구리)에 대응한다. 점도는 25°C에서 약 40cP였다.

[0282] **실시예 14**[0283] **헥실렌 글리콜(HG) 중 Cu 분산액**

실시예 3에서와 같이 제조된 약 28 그램의 구리 입자를 함유하는 수중 구리 분산액 600mℓ에, 아르곤 취입 하에 60 그램의 헥실렌 글리콜을 첨가하였다. 이어서 플라스크를 로타베이퍼 중발기에 연결하고, 물을 실시예 4에서와 같이 중발시켰다. 얻어진 82 그램의 구리 분산액(대략 60mℓ)은 24 그램의 나노메트릭 구리를 함유하였고, 이것은 약 29%의 금속 로딩(금속성 구리)에 대응한다. 점도는 25°C에서 약 180cP였다.

[0285] **실시예 15A**[0286] **트라이프로필렌 글리콜 모노 메틸 에터(TPM) 중 Cu 분산액**

제1 단계에서, 물-에탄올 용매 교환은 교차흐름막 시스템을 이용해서 수행하였다. 이를 위하여, 실시예 3에서와 같이 제조되고 약 30 그램의 나노메트릭 구리 입자를 함유하는 수중 구리 분산액 600mℓ를, 에탄올 2.5 ℥를 이용해서 "세척"하였다.

제2 단계에서, 에탄올-TPM 용매 교환을 수행하였다. 약 24 그램의 구리 입자를 함유하는 에탄올 중 구리 분산액 400mℓ에 58 그램의 TPM을 아르곤 취입 하에 첨가하였다. 에탄올을 이어서 실시예 4에서 물에 대해서 행한 것과 같이 로타베이퍼 중발기를 이용해서 중발시켰다. 얻어진 80 그램의 구리 분산액(대략 60mℓ)은 23 그램의 나노메트릭 구리를 함유하였고, 이것은 약 29%의 금속 로딩(금속성 구리)에 대응한다. 점도는 25°C에서 약 15cP였다.

[0289] **실시예 15B**[0290] **다이에틸렌 글리콜 모노메틸 에터(DGME) 중 Cu 분산액**

실시예 15A를 반복하였지만, 제2 단계에서 다이에틸렌 글리콜 모노메틸 에터(DGME)를 이용하였다. 약 24 그램의 구리 입자를 함유하는 에탄올 중 구리 분산액 400mℓ에 16 그램의 DGME를 아르곤 취입 하에 첨가하였다. 얻어진 구리 분산액(38 그램)은 23 그램의 나노메트릭 구리를 함유하였고, 이것은 약 60.5%의 금속 로딩(금속성 구리)에 대응한다. 점도는 25°C에서 약 40cP였다.

[0292] **실시예 16**[0293] **벤질 알코올(BA) 중 Cu 분산액**

실시예 3에서와 같이 제조된 약 5 그램의 구리 입자를 함유하는 구리 분산액 100mℓ에, 10 그램의 벤질 알코올을 아르곤 취입 하에 첨가하였다. 2상 혼합물이 형성되었다. 물을 이어서 실시예 4에서처럼 로타베이퍼 중발기에서 중발시켰다. 얻어진 최종 분산액(12 그램)은 암적색 내지 자색(Cu 나노분산액의 특징임)이었고, (육안 검사에 의한 그리고 광학 현미경 관찰에 의한 것을 포함하여) 안정적인 나노분산액인 것으로 판명되었다.

[0295] **실시예 17**[0296] **산화 안정성 ("에이징")**

실시예 4, 11, 12 및 15에 기재된 예시적인 분산액에 약 20°C에서의 산화 안정성("에이징") 시험을 실시하였다. 그 결과는 표 3에 제공된다. 각종 샘플에서, 결정성 산화제1구리의 농도(또는 "산화제1구리 농도" -- 분말 XRD를 이용해서 피크 1 및 피크 2의 총 면적에 대한 피크 1의 면적)는 적어도 1개월, 적어도 2개월, 적어도 3개월 또는 적어도 12개월의 과정에 걸쳐서 실질적으로 유지되었다.

입상체 물질이 적응되었고, 분산체와 용매는 입상체 물질 중 산화제1구리 농도가 적어도 1개월, 적어도 2개월, 적어도 3개월 또는 적어도 12개월의 과정에 걸쳐서 "절대 백분율"을 기초로 2 퍼센트 이내, 1.5 퍼센트 이내, 1.2 퍼센트 이내 또는 1.0 퍼센트 이내로 유지되도록(예컨대, 실시예 15: [(8.5%-8.3%) = 0.2%]) 선택되었다.

[0299] 구체적으로, 분산제의 양은 구리 입자의 적어도 2중량%, 적어도 2.2중량%, 적어도 2.4중량% 또는 적어도 2.6중량%에서 유지되었다. 입상체 물질은 특히 평활한 면을 가진 단결정뿐만 아니라 높은 분획의 단결정을 생성하기 위하여 본 발명의 방법에 따라서 제조되었다. 잉크젯에 적합한 점도를 얻기 위하여, 분산제의 양은 구리 입자의 중량의 최대 5%, 최대 4.5%, 최대 4% 또는 최대 3.5%에서 유지되었다. 비교적 높은 양의 분산제 및/또는 고형분을 함유하는 분산액에 대해서, 낮은 점도(예컨대, TPM)를 얻는데 기여하는 용매가 바람직할 수 있다.

표 3

[0300] 챔플	분산제 %	총 Cu % (분산액 중 %Cu ⁰ 로서 표현됨)	점도 cP (25 °C)	XRD 데이터에 기초한 Cu ₂ O의 양(%w/w)	
				제조된 그대로, 또는 (Cu ₂ O (i))	시간 후 (Cu ₂ O (t))
실시예 #4 (EG 중)	3%	29%	34 cP	제조된 그대로	1개월 후
				7.4%	6.3%
실시예 #11 (EG 중)	3%	60%	1400 cP	제조된 그대로	12 개월 후
				5.5%	5.8%
실시예 #12 (EG 중)	10%	29%	130 cP	제조된 그대로	2 개월 후
				3.2%	3.2%
실시예 #15 (TPM 중)	3%	29%	15 cP	제조된 그대로	3개월 후
				8.3%	8.5%

[0301] 산화적 안정성의 다른 표현에 있어서, 입상체 물질이 적응되었고, 분산제와 용매는, 구리의 총 초기 또는 이전에 측정된 농도(총 Cu %)에 의해 정규화된 시간 경과에 따른 산화제1구리 농도의 증가가 V값 이내에 유지되도록 선택되었으며, V값은 백분율로서 표현되고 다음에 의해 정의된다:

$$V = 100 \cdot (\text{Cu}_2\text{O} \text{ 농도}(t) - \text{Cu}_2\text{O} \text{ 농도}(i)) / (\text{총 Cu \%})$$

[0303] 식 중,

[0304] Cu₂O 농도(i)는 Cu₂O의 초기 또는 이전에 측정된 농도이고; 그리고

[0305] Cu₂O 농도(t)는 시간 t에서 평가된 Cu₂O의 농도이다.

[0306] 예로서: 실시예 15에서: 3개월의 과정에 걸쳐서 $V = [100 \cdot (8.5\% - 8.3\%) / (29\%) = 0.69\%]$.

[0307] 더욱 일반적으로, 구리의 총 초기 또는 이전에 측정된 농도로 정규화된 시간 경과에 따른 산화제1구리 농도의 증가는, 적어도 2개월, 적어도 3개월 또는 적어도 12개월의 과정에 걸쳐서 3%, 2%, 1.5%, 1%, 0.8%, 0.6%, 0.5% 또는 0.4%의 V값 이내에서 유지되었다.

[0308] 추가의 예에서, 실시예 15의 분산액은 총 7개월 동안 실온에서 에이징되었고, 7개월 후의 산화제1구리 농도 (Cu₂O 농도(t=7))는 8.6%인 것으로 판명되었다. 초기 3개월 기간 후 4개월 기간에 대해서,

$$V=100 \cdot (8.6\% - 8.5\%) / (29\%) = 0.34\%$$

[0310] 여기서 29%는 분산액 중 구리의 총 농도(총 Cu %)이고, 분산액 중 %Cu⁰로서 표현된다.

[0311] 실시예 18

[0312] "역" 반응

[0313] 실시예 1에서와 같이 동일한 시약의 비가 이용되었지만, 이 경우에, CuCl₂ 용액은 NaBH₄ 용액에 첨가되었다.

[0314] 10.2 그램의 CuCl₂ · 2H₂O(0.06 mol) 및 1.8 그램의 PVP(MW=55,000)를 90mL의 탈이온수(용액 A)에 용해시켰다. 4.5 그램의 NaBH₄와 0.6 그램의 PVP를 30mL의 탈이온수(용액 B)에 용해시켰다. 3 점적의 소포제를 또한 용액 B에 도입하였다. 용액 A를 격렬한 기계식 교반(400 rpm) 하에 용액 B에 매우 서서히 도입하였다(대략 2cc/분). 이 절차를 통해서, 아르곤을 반응 혼합물을 통해 취입하였다. 초기 온도는 약 25°C였고, 최종 온도는 60°C 미만이었다. 용액 A의 첨가가 완료된 후, 반응 혼합물의 pH는 6.0이었다. 얻어진 분산액의 색은 Cu₂O 나노입자의 특

징적인 색인 황색이었고, 이것은 Cu₂O가 "역" 반응의 주된 생성물인 것을 나타낸다.

[0315] 본 발명의 제제에서, 분산액 중 PVP 대 입상체 물질의 중량비는 0.01 내지 0.5, 0.015 내지 0.4, 0.015 내지 0.3 또는 0.015 내지 0.2의 범위 내일 수 있다. 더욱 전형적으로, PVP 대 입상체 물질의 중량비는 최대 0.18, 최대 0.16, 최대 0.12, 최대 0.08, 최대 0.05, 최대 0.04, 최대 0.03, 최대 0.025, 최대 0.022 또는 최대 0.020이다.

[0316] 전형적으로, 본 발명의 제제는 금속 카복실레이트 등과 같은 유기 금속 물질이 전형적으로 없거나 실질적으로 없다. 몇몇 실시형태에 있어서, 이러한 물질은 입상체 물질의 총 중량의 최대 8%, 최대 6%, 최대 4%, 최대 2% 또는 최대 0.5%를 구성한다.

[0317] 본 명세서에서 그리고 하기 청구범위 부문에서 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 입상체 물질과 관련하여 용어 "평균 2차 입자 크기"는, 입상체 물질의 평균 직경을 지칭하고, 단결정의 직경뿐만 아니라 응집된 입자의 직경을 포함하도록 구체적으로 의미한다.

[0318] 본 명세서에서 그리고 하기 청구범위 부문에서 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 건조 입상체 물질에 관하여 이용되는 용어 "평균 직경"은, 적어도 50개의 입자를 포함하는 대표적인 HRSEM 이미지를 이용한 크기 측정에 의해 결정된 바와 같이 그리고 당업자에 의해 이용되는 강건한 수법에 따라서 입상체 물질의 평균 직경을 지칭한다.

[0319] 본 명세서에서 그리고 하기 청구범위 부문에서 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 분산액 중 입상체 물질과 관련하여 이용되는 용어 "평균 직경"은, 브룩헤븐 90플러스 입자 크기 분석기(브룩헤븐 인스트루먼츠 코포레이션, 뉴욕주의 훌츠빌시에 소재)에 의해, 또는 입수 불가능하다면, 5 내지 2000nm 범위를 통한 동등한 구형 입자 크기를 측정하는데 적합한 기능적으로-등가인 입자 크기 분석기에 의해, 스토크스-아인슈타인 방정식을 이용해서 계산된 등가 구형 입자 크기(d_{50})를 지칭한다.

[0320] 상기 평균 직경을 결정하는데 있어서, 입자 크기 분석은 하기 조건 하에서 입자 크기 분석기를 작동시키도록 훈련되고 자격을 갖춘 직원에 의해 입자 크기 분석기를 이용하여 전문적이고 재현가능한 방식으로 수행된다:

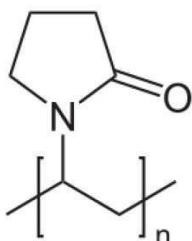
[0321] (1) 입상체 물질의 대표적인 샘플이 수득되는 조건;

[0322] (2) 분석이 각각의 액체 중의 입상체 물질의 분산액에 대해 수행되는 조건;

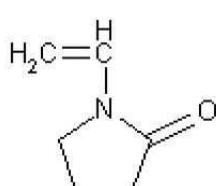
[0323] (3) 분석이 실온에서 수행되는 조건;

[0324] (4) 산란각이 90도인 조건.

[0325] 본 명세서에서 그리고 하기 청구범위 부문에서 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 용어 "폴리비닐파롤리돈"(PVP로도 공지됨)은 하기 분자 구조를 갖거나 포함하는 수용성 중합체를 나타낸다:



[0326] PVP는 전형적으로 하기 구조를 갖는 비닐 파롤리돈 단량체로부터 제조된다:



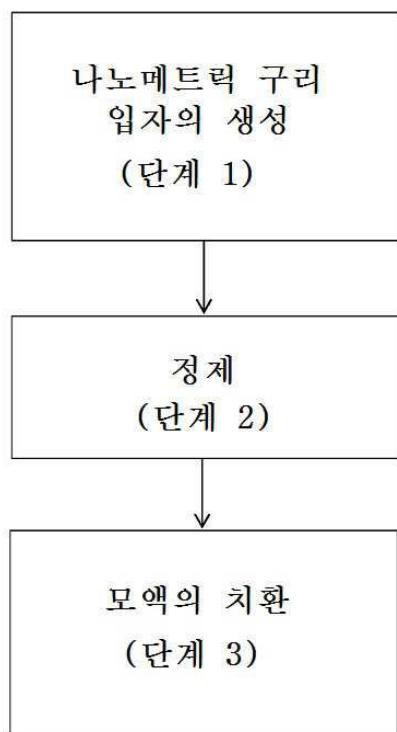
[0327] PVP 분산체의 시판 제품은 다른 모이어티(moiety)에 PVP를 부착(예를 들어, 그라프트)시킴으로써 생성된 중합체를 포함한다. 본 명세서에서 그리고 하기 청구범위 부문에서 본 명세서에서 이용되는 바와 같이 용어 "폴리비닐

피롤리돈"은 이러한 분산체를 포함한다. 용어 "순수한 폴리비닐피롤리돈"은 이러한 분산체를 배제하는 것을 의미한다.

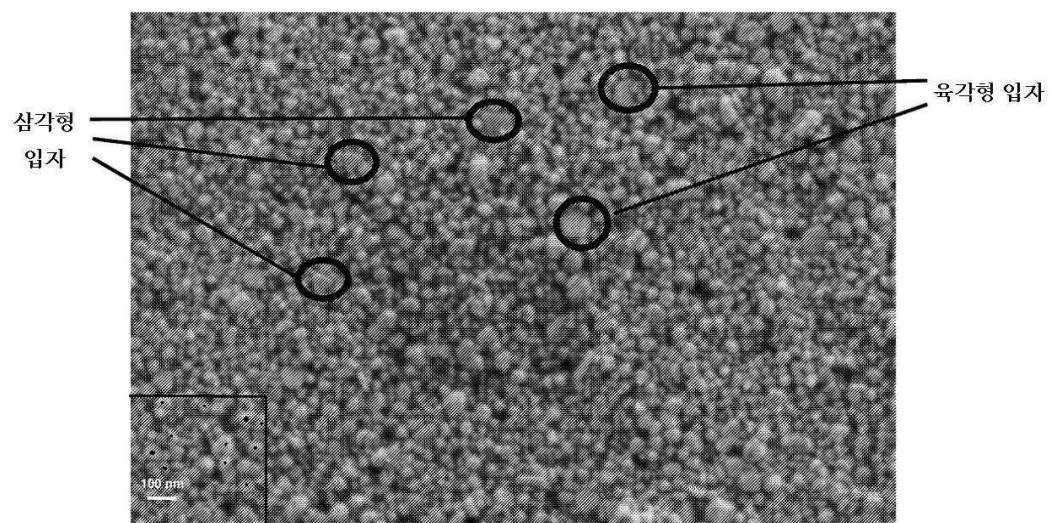
- [0330] 본 명세서에서 그리고 하기 청구범위 부문에서 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 입상체 물질 중 금속성 구리 입자에 관하여 용어 "단결정" 등은, (달리 지시되지 않는 한) 상기 실시예 5에 기재된 표준 전자 후방 산란 회절(EBSD) 방법에 의해 결정된 바와 같은 단결정 구리 입자를 지칭한다. 본 명세서에서 그리고 하기 청구범위 부문에서 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 샘플 내 단결정 입자의 분획 또는 백분율의 임의의 정량적 평가는, 달리 지시되지 않는 한, 실시예 6에 기재된 정량적 EBSD 결정 방법에 따라 수행된다. 이론상으로는, 이러한 정량적 EBSD 스캐닝 방법은 샘플의 상부층 또는 단면의 정량적 평가를 제공하나, 실제로는, 이러한 정량적 평가는 특히 극도로 광범위한 입자 크기 분포를 갖지 않는 샘플에 대해 단결정성 특징을 갖는 금속성 구리 입자의 분획을 면밀히 반영한다.
- [0331] 따라서, 본 명세서에서 그리고 하기 청구범위 부문에서 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 금속성 구리 입자와 관련하여 용어 "대부분"은 하기 중 적어도 하나를 지칭한다: 무작위로 선택된 EBSD 스캔의 적어도 30%가 실시예 6에 기재된 절차에 따라 구리 단결정에 대해 실질적으로 완전한 정합을 발생시키는 것 또는 구리 입자의 수를 기초로 하여 구리 입자의 50%를 초과하는 것.
- [0332] 본 명세서에서 그리고 하기 청구범위 부문에서 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 제제 또는 분산액과 관련하여 용어 "총 Cu %", "구리의 총 농도", "구리의 총 초기 농도" 등은, 제제 또는 분산액 중의 금속성 및 산화물 형태로 구리의 총량을 지칭하며, 제제 또는 분산액 중 $\%Cu^0$ 로서 정량적으로 표현된다.
- [0333] 본 명세서에서 그리고 하기 청구범위 부문에서 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 용어 "표준 소결" 또는 "표준 열 소결"은 실시예 8에 기재된 소결 절차를 지칭한다.
- [0334] 본 명세서에서 그리고 하기 청구범위 부문에서 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 결정성 산화제1구리 및 금속성 구리 입자 등과 관련하여 용어 "농도비"란 실시예 10A에 기재된 바와 같이 분말 XRD를 사용한 결정성 산화제1구리 및 금속성 구리의 면적비를 지칭한다.
- [0335] 본 명세서에서 그리고 하기 청구범위 부문에서 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 용어 "Cu₂O 농도" 또는 "산화제1구리 농도"는 실시예 10A에 기재된 바와 같이 분말 XRD를 사용한 피크 1 및 피크 2의 총 면적에 대한 피크 1에 대한 면적을 지칭한다.
- [0336] 본 명세서에서 그리고 하기 청구범위 부문에서 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 제제 또는 분산액 중 상, 분산체 또는 용매와 관련해서 용어 "주된" 또는 "주로"는, 상, 분산체 또는 용매 내에 중량에 의한 최대 성분을 지칭한다.
- [0337] 명확을 기하기 위하여 개별의 실시형태의 맥락에서 기재되는 본 발명의 소정의 특징이 또한 단일의 실시형태에서 조합되어 제공될 수 있음이 이해될 것이다. 역으로, 간결을 기하기 위하여 단일한 실시형태의 맥락에서 기재되는 본 발명의 다양한 특징이 또한 개별적으로 또는 임의의 적합한 하위조합으로 제공될 수 있다. 마찬가지로, 하나 이상의 특정 청구항에 종속하는 청구항의 내용은 일반적으로 다른 특정되지 않은 청구항에 종속할 수 있거나, 또는 이들 사이에 임의의 구체적인 명백한 불일치가 존재하지 않는 그의 내용과 조합될 수 있다.
- [0338] 본 발명은 그의 특정 실시형태와 함께 기재되었지만, 많은 대안, 변형 및 변화가 당업자에게 자명할 것임은 명백하다. 따라서, 첨부된 청구범위의 사상 및 광범위한 범위 내에 속하는 그러한 모든 대안, 변형 및 변화를 포함하도록 의도된다.

도면

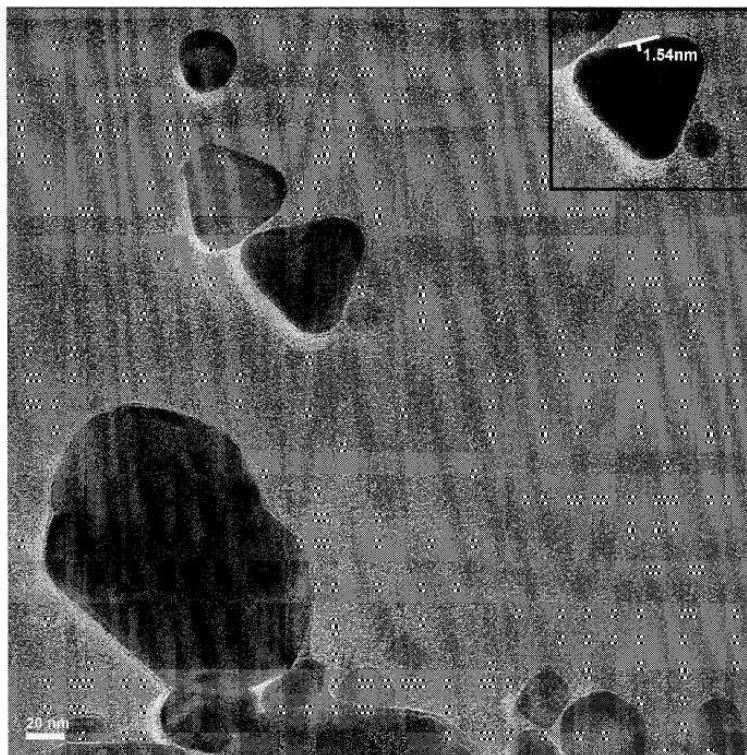
도면1



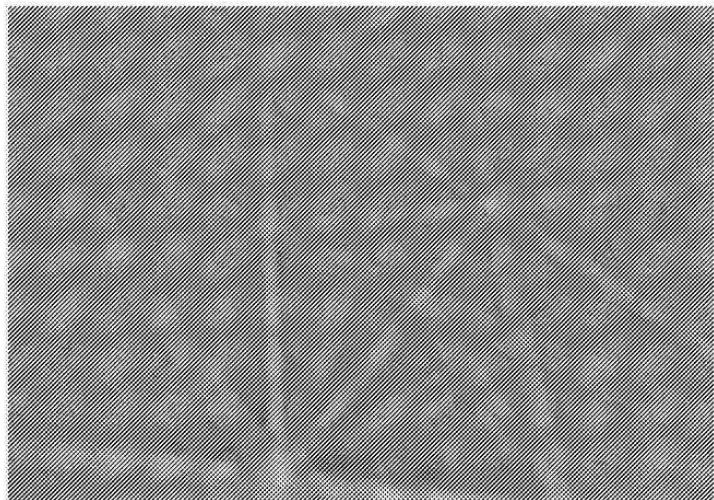
도면2



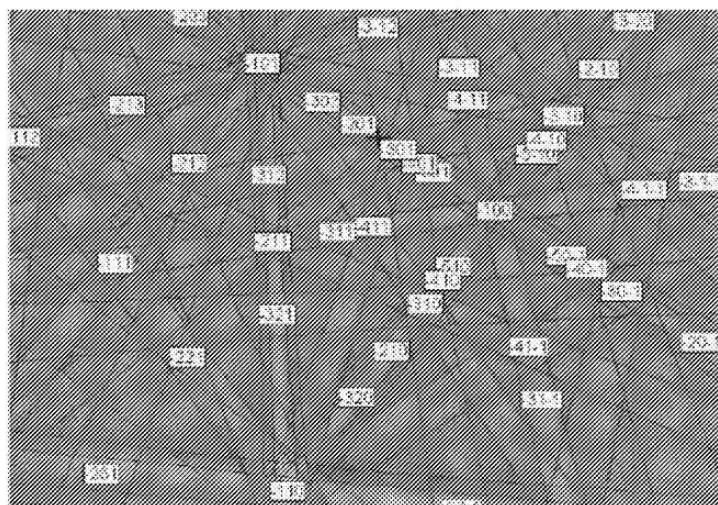
도면3



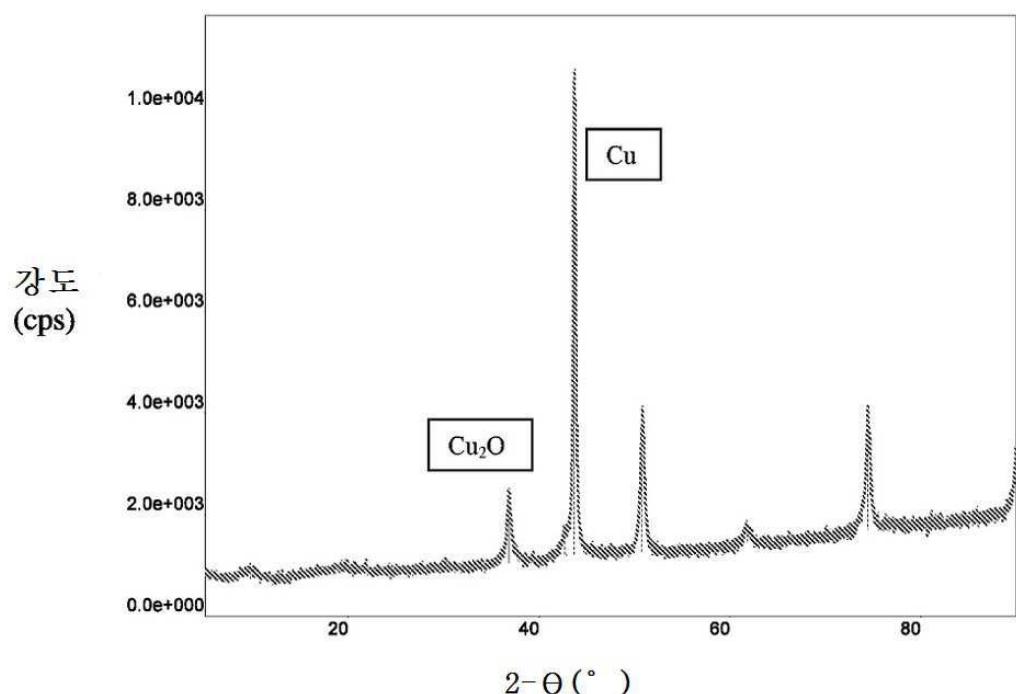
도면4



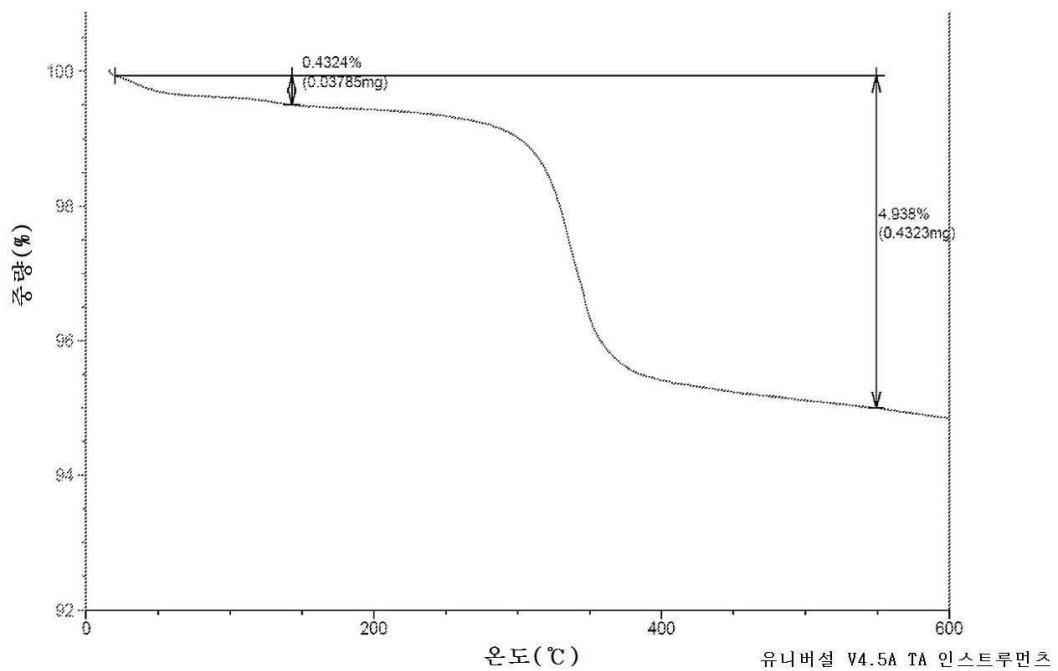
도면5



도면6



도면7



도면8

