



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2016-0092092

(43) 공개일자

2016년08월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 11/52 (2014.01)

C09D 11/037 (2014.01)

H01B 1/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09D 11/52 (2013.01)

C09D 11/037 (2013.01)

(21) 출원번호

10-2015-0011995

(22) 출원일자

2015년01월26일

심사청구일자

2015년01월26일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

김홍두

경기도 용인시 기흥구 사은로126번길 46 312동 1601호 (보라동, 현대모닝사이드1차아파트)

아낙 케빈 레이

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 우정원2334호

(74) 대리인

김연권

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 측면에 따라 제조된 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물을 기판 상에 도포한 경우 열 어닐링 동안에도 금속 박막의 패턴이 유지되어 인쇄 회로의 불량률을 야기하지 않으며 기판과의 접착력도 강화된다. 또한, 본 발명의 전도성 잉크로 인해 낮은 저항을 갖는 박막을 제공하고, 낮은 온도에서도 전도성이 높은 금속 박막을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01B 1/20 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012R1A1A2003620

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공분야기초연구사업

연구과제명 인쇄전자용 저온공정 구리전극 잉크재료 개발 및 특성연구

기 여 율 1/1

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2014.05.01 ~ 2015.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

구리 포르메이트(copper formate)를 유기용매에 분산시킨 후 모노아민(mono amine)과 디아민(diamine)을 동시에 첨가하여 전도성 잉크 조성물을 생성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 구리 포르메이트는,

구리 전구체를 물에 용해한 후 무수물과 반응시켜 구리 하이드록실 카보네이트(copper hydroxyl carbonate)를 생성하는 단계; 및

상기 구리 하이드록실 카보네이트를 유기산과 반응시켜 구리 포르메이트(copper formate)를 생성하는 단계를 통해 제조되는 것을 특징으로 하는 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 구리 전구체는 황산구리(CuSO_4), 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 염화구리(CuCl_2) 및 초산구리($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 무수물은 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산칼륨(K_2CO_3) 및 탄산리튬(Li_2CO_3)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 유기산은 포름산인 것을 특징으로 하는 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 유기용매는 에탄올, 메탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 트리플루오르에탄올(trifluoroethanol), 2-메톡시에탄올(2-methoxyethanol), 메틸에스테르, 및 에틸에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 모노아민은 n-펜틸아민(n-pentyl amine), n-헥실아민(n-hexylamine), 2-에틸-1-헥실아민(2-ethyl-1-hexylamine), n-헵틸아민(n-heptylamine), n-옥틸아민(n-octylamine), n-노닐아민(n-nonylamine), 및 n-데실아민(n-decylamine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 디아민은 에틸렌디아민(ethylene diamine), 프로필렌디아민(propylene diamine), 부틸렌디아민(butylene diamine), 펜타메틸렌디아민(pentamethylene diamine), 헥사메틸렌 디아민(hexamethylene diamine), 헵타메틸렌디아민(heptamethylene diamine), 및 옥타메틸렌디아민(octamethylene diamine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 구리 포르메이트 : 상기 모노아민 : 상기 디아민 = 1 : 3~4 : 0.01~1의 몰비(mol ratio)로 첨가되어 반응하는 것을 특징으로 하는 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 의해 제조되는 전도성 잉크 조성물을 기판 상에 도포하여 50 °C ~ 300°C의 온도에서 소성하는 단계를 포함하는 금속 구리 박막의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 도포 방법은 스핀코팅, 스프레이 코팅, 물 코팅, 딥 코팅, 플로 코팅, 또는 닥터블레이드 코팅 방법인 것을 특징으로 하는 금속 구리 박막의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 기판은 유리기판, 실리콘 기판, 세라믹 기판, 또는 폴리머 기판인 것을 특징으로 하는 금속 구리 박막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 회로기관, 스크린 패널, 태양 전지 등과 같은 전자 기기의 성능 및 안정성은 전도성 부품의 효율에 의존하며, 특히 복잡하고 상세한 회로 패턴에 의존한다. 이러한 회로 패턴들은 포토리소그래피와 에칭 공정으로 만들어지는데, 이러한 공정들은 주변 환경의 영향을 많이 받아 공정 중에 연성인쇄회로기관(FPCB) 자체가 손상되는 경우도 있다. 최근, 전자회로망에서 새로운 구조를 만들기 위한 인쇄 전자에 대해 많은 연구가 진행되었다. 이전 연구에 비해 제조비용을 낮추고, 대면적에도 적용이 가능하며, 플렉서블 기관에서도 실현 가능한 연구가 진행되었다. 이러한 기술은 금속성 나노입자, 전도성 폴리머, 및 유기-금속 화합물로부터 제조될 수 있는 전도성 잉크를 사용한다.
- [0003] 은(silver)은 금속 전구체로 매우 인기있고 널리 사용되었다. 은은 화학적으로 안정성성이 우수하고, 뛰어난 전기 전도성을 갖고 있으며 산화에 대한 저항이 높다. 은의 단점은 값이 비싸고, 전기 화학적으로 이동하여 회로를 망가뜨릴 수 있다. 이러한 은에 대한 대안으로 구리에 대해 많은 연구가 시도되었으며, 구리는 값이 싸고, 전기 화학적 이동도 거의 없으며 은과 비교할만한 전도성을 가지고 있다. 그러나, 구리 또한 적용에 있어서 한계가 있으며 공기 중에서 쉽게 산화될 수 있다. 즉 구리 나노입자 생성 단계에서부터 입자 생성 후 소성 공정까지 산소가 배제된 공정을 거쳐야만 은 입자를 대체할 수 있을만한 수준의 전기전도도를 나타내며, 일반적인 습식합성으로 구리 나노입자를 대기압 조건에서 합성할 경우에는 건조 단계에서 모두 산화되거나 용액 단계에서 산소와 접촉하는 부분부터 산화가 일어난다.
- [0004] 구리가 산화되는 것을 방지하기 위해 이전의 연구들은 산화 방지에 대해 연구하였고, 올레산과 같은 피복제(capping agent)를 이용하여 구리가 산화되는 것을 방지하는 방법이 있었으나, 이러한 방법 역시 산소가 배제된 상태에서 진행되어야만 균일상의 구리 나노입자를 얻을 수 있어서 대기압에서 급격한 산화가 진행되는 문제점을 극복하지 못하였다. 전도성 잉크 제조시에 구리 나노입자의 분산성을 높이기 위해 수소, 및 포름산 분위기 하에서 레이저 소결(laser sintering), 하소(calcination)와 같은 일부 단계들이 도입되기도 하였다.
- [0005] 구리-아민 복합체로부터 제조된 구리 전도성 잉크는 상대적으로 쉽게 제조되며, 낮은 온도에서 전도성이 높은 박막을 제공한다. 그러나, 이렇게 제조된 종래의 잉크들은 유리 기관 상에서 열 어닐링 동안에 이동하는 경향이 있고, 온도가 증가함에 따라 점도가 변하여 최종적으로 기관상에 인쇄된 패턴을 변형시킨다. 변형된 인쇄 패턴은 회로상의 불량을 야기하므로, 열 어닐링 동안에도 패턴을 유지하여 기관상에 인쇄된 패턴을 변형시키지 않는 새로운 전도성 잉크 조성물이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 열 어닐링 동안에도 기관상에 인쇄된 패턴을 유지하여 인쇄 회로의 불량을 야기하지 않고, 낮은 온도에서도 전도성이 높은 박막을 제공할 수 있는 전도성 잉크 조성물의 제조방법이 제공된다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 일 실시예에 따른 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물의 제조방법은, 구리 포르메이트(copper formate)를 유기용매에 분산시킨 후 모노아민(mono amine)과 디아민(diamine)을 동시에 첨가하여 전도성 잉크 조성물을 생성하는 단계를 포함한다.
- [0008] 본 발명의 일 측에 따른 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물의 제조방법에서, 구리 포르메이트는, 구리 전구체를 물에 용해한 후 무수물과 반응시켜 구리 하이드록실 카보네이트(copper hydroxyl carbonate)를 생성하는 단계; 및 상기 구리 하이드록실 카보네이트를 유기산과 반응시켜 구리 포르메이트(copper formate)를 생성하는 단계를 통해 제조된다.
- [0009] 본 발명의 일 측에 따른 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물의 제조방법에서, 상기 구리 전구체는 황산구리(CuSO_4), 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 염화구리(CuCl_2) 및 초산구리($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)로 이루어진 군으로부터 선택된다.

- [0010] 본 발명의 일 측면에 따른 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물의 제조방법에서, 상기 무수물은 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산칼륨(K_2CO_3) 및 탄산리튬(Li_2CO_3)로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0011] 본 발명의 일 측면에 따른 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물의 제조방법에서, 상기 유기산은 포름산인 것을 특징으로 하는 구리-아민 복합체를 포함한다.
- [0012] 본 발명의 일 측면에 따른 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물의 제조방법에서, 상기 유기용매는 에탄올, 메탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 트리플루오르에탄올(trifluoroethanol), 2-메톡시에탄올(2-methoxyethanol), 메틸에스테르, 및 에틸에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0013] 본 발명의 일 측면에 따른 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물의 제조방법에서, 상기 모노아민은 n-펜틸아민(n-pentyl amine), n-헥실아민(n-hexylamine), 2-에틸-1-헥실아민(2-ethyl-1-hexylamine), n-헵틸아민(n-heptylamine), n-옥틸아민(n-octylamine), n-노닐아민(n-nonylamine), 및 n-데실아민(n-decylamine)으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0014] 본 발명의 일 측면에 따른 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물의 제조방법에서, 상기 디아민은 에틸렌디아민(ethylene diamine), 프로필렌디아민(propylene diamine), 부틸렌디아민(butylene diamine), 펜타메틸렌디아민(pentamethylene diamine), 헥사메틸렌 디아민(hexamethylene diamine), 헵타메틸렌디아민(heptamethylene diamine), 및 옥타메틸렌디아민(octamethylene diamine)으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0015] 본 발명의 일 측면에 따른 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물의 제조방법에서, 상기 구리 포르메이트 : 상기 모노아민 : 상기 디아민 = 1 : 3~4 : 0.01~1의 몰비(mol ratio)로 반응한다.
- [0016] 본 발명의 다른 실시예에 따른 금속 구리 박막의 제조방법은, 상기에서 제조되는 전도성 잉크 조성물을 기판 상에 도포하여 50 °C ~ 300 °C의 온도에서 소성하는 것을 포함한다.
- [0017] 본 발명의 일 측면에 따른 금속 구리 박막의 제조방법에서, 상기 도포 방법은 스핀코팅, 스프레이 코팅, 롤 코팅, 딥 코팅, 플로 코팅, 또는 닥터블레이드 코팅 방법이다.
- [0018] 본 발명의 일 측면에 따른 금속 구리 박막의 제조방법에서, 상기 기판은 유리기판, 실리콘 기판, 세라믹 기판, 또는 폴리머 기판이다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명의 일 측면에 따라 제조된 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물을 기판 상에 도포한 경우 열 어닐링 동안에도 금속 박막의 패턴이 유지되어 인쇄 회로의 불량률을 야기하지 않았으며 기판과의 접착력도 강화되었다. 또한, 본 발명의 전도성 잉크로 인해 낮은 저항을 갖는 박막을 제공하고, 낮은 온도에서도 전도성이 높은 금속 박막을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 2개의 구리 원자에 배위된 바이덴테이트 리간드(bidentate ligand)로 디아민의 제안된 구조를 나타낸다.
- 도 2는 본 발명에 따른 구리 포르메이트와 아민의 복합체로 제조된 잉크의 열중량 분석(TGA) 결과를 나타낸다.
- 도 3은 헥사메틸렌디아민의 구리 1 몰에 대비한 몰% 함량에 따른 기판상에서의 잉크의 접착각을 나타낸다.
- 도 4는 헥사메틸렌디아민의 함량에 따른 열 어닐링 전후에 있어서 기판상에서 금속 박막의 패턴 이미지를 나타낸다.
- 도 5a는 n-헥실아민, 헥사메틸렌디아민, 및 구리 포르메이트로 제조된 잉크로 만든 박막의 체적 저항률(volume resistivity)을 나타낸다.
- 도 5b는 혼합 아민(모노아민 2개 이상을 혼합함 : n-헥실아민 + 2-에틸-1-헥실아민이 혼합됨)이 첨가된 잉크로부터 제조된 박막의 체적 저항률을 나타낸다.
- 도 6은 광학 현미경을 사용하여 얻어진, 혼합 아민(모노아민 2개 이상을 혼합함 : n-헥실아민 + 2-에틸-1-헥실

아민이 혼합됨)을 포함하는 잉크로부터 제조된 금속 박막 표면의 이미지를 나타낸다.

도 7은 FE-SEM(Field Emission SEM)으로부터 얻어진 이미지를 나타낸다.

도 8은 7.5 몰% 헥사메틸렌디아민(a), 9 몰% 헥사메틸렌디아민(b)을 포함하는 잉크로부터 제조된 박막의 XRD 패턴이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하에서 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐리는 경우 그 상세한 설명을 생략하기로 한다. 또한, 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 설정된 용어들로서 이는 생산자의 의도 또는 당업계의 관례에 따라 달라질 수 있으므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0022] 이하 본 발명의 일 측면에 따른 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물의 제조방법에 대해 상세하게 설명한다.
- [0023] 본 발명에서 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물의 제조방법은, 구리 포르메이트를 유기용매에 분산시킨 후 모노아민(mono amine)과 디아민(diamine)을 동시에 첨가하여 전도성 잉크 조성물을 얻는 단계를 포함한다.
- [0024] 종래의 전도성 잉크 조성물은 구리 나노입자의 분산성을 개선하기 위해 고분자 수지나 긴 사슬형 단분자 화합물로 구리 나노입자를 둘러싸는 방법을 이용하였으며, 구리 입자의 상압 소성을 가능하게 하기 위해 아민 화합물을 사용하였다. 아민 화합물로는 모노에탄올 아민을 사용한 경우 아민이 강한 친핵체 역할을 하고, 페이스트 제조시 구리 나노입자가 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 로 존재한다고 하였다. 이는 구리가 전기화학적으로 아민 분위기에서 높은 산화환원전위를 갖는 특성으로 볼 때 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 로 존재할 가능성이 높다고 할 수 있다. 즉, 종래의 전도성 잉크 조성물에서도 아민 화합물을 사용한 예가 있으나, 상압 소성을 가능하게 하기 위한 목적이고, 아민 화합물 1개를 사용하였다.
- [0025] 본 발명에서는 전도성 잉크 조성물을 제조할 때에 구리 포르메이트에 모노아민과 디아민을 동시에 첨가함으로써 구리 입자 주위에 아민기가 달라붙어 *in-situ* 상에서 네트워크화를 시켜서 온도가 상승하더라도 이러한 구조를 유지할 수 있다. 도 1은 2개의 구리 원자에 배워된 바이덴테이트 리간드(bidentate ligand)로 디아민의 제안된 구조를 나타낸다. 본 발명에서 사용되는 디아민은 도 1에서 보여준 바와 같이 2개의 좌표 사이트를 차지할 수 있는 2개의 아미노 그룹을 가지고 있으며, 구리 원자 주위에 고착되어 네트워크화를 형성한다. 이로 인해 본 발명에서 제조되는 전도성 잉크를 기판에 도포한 후 열 어닐링을 수행하더라도 구리 금속 박막의 패턴이 유지될 수 있다.
- [0026] 본 발명에서 구리 포르메이트는, 구리 전구체를 물에 용해한 후 무수물과 반응시켜 구리 하이드록실 카보네이트(copper hydroxyl carbonate)를 생성하는 단계, 및 상기 구리 하이드록실 카보네이트를 유기산과 반응시켜 구리 포르메이트를 생성하는 단계를 통해 제조될 수 있다.
- [0027] 먼저, 구리 하이드록실 카보네이트(copper hydroxyl carbonate)는 구리 전구체를 물에 용해시킨 후 무수물과 반응시켜서 제조된다.
- [0028] 여기서, 구리 전구체는 황산구리(CuSO_4), 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 염화구리(CuCl_2) 및 초산구리($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 무수물은 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산칼륨(K_2CO_3) 및 탄산리튬(Li_2CO_3)로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0029] 또한, 상기 구리 하이드록실 카보네이트를 제조하기 위한 반응은 아래의 반응식 (1)에 따라 진행되며, 이때 반응물의 몰 비(mol ratio)는 구리 전구체 : 무수물 : 물 = 2:2:1이며, 반응식 (1)에 나타난 바와 같이 반응은 이산화탄소(CO_2)가 완전히 방출될 때까지 진행된 후 종료된다. 이후 침전물을 분리한 후 탈이온수와 에탄올로 세척

한 후 건조하여 구리 하이드록실 카보네이트를 제조한다.

[0030] $2\text{CuX}_2 + 2\text{M}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 4\text{MX} + \text{CO}_2 \uparrow$ 반응식 (1)

[0031] 그 다음으로, 구리 포르메이트(copper formate)는 구리 하이드록실 카보네이트를 유기산과 반응시켜서 제조된다.

[0032] 여기서, 구리 하이드록실 카보네이트를 유기산과 반응시키는 단계에서, 상기 유기산은 포름산, 포름산 이외에 다른 아세트산, 옥살산, 구연산과 같은 카르복시산과 반응시킬 수 있으며, 포름산을 포함한 저온 분해가능한 카르복시산인 것을 특징으로 하는 구리-아민 복합체를 포함한다. 본 발명에서 사용되는 유기산은 저온에서 분해가 잘되는 유기산을 사용하는 것이 바람직하며, 상기 포름산은 분해시 환원력을 지닌 것을 특징으로 한다.

[0033] 또한, 상기 구리 포르메이트를 제조하기 위한 반응은 아래의 반응식 (2)에 따라 진행되며, 이때 반응물의 몰 비(mol ratio)는 구리 하이드록실 카보네이트 : 포름산 = 1:4이며, 이와 같은 반응은 구리 하이드록실 카보네이트와 포름산을 첨가한 후 거품이 없어질 때까지 교반을 계속하고, 이산화탄소(CO_2)가 완전히 방출될 때까지 진행된 후 종료된다. 이후 침전물을 분리하고 에탄올로 세척한 후 건조하여 구리 포르메이트를 제조한다. 카르복시산은 탄산보다 강산이기 때문에 카르복시산을 갖는 유기산은 반응식 (2)과 같은 형태로 탄산을 배출하면서 치환반응이 일어난다.

[0034] $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 4 \text{HCOOH} \rightarrow 2 \text{Cu}(\text{OOCH})_2 + 2 \text{CO}_2 \uparrow + 3 \text{H}_2\text{O}$ 반응식 (2)

[0035] 이와 달리, 구리 포르메이트는 고온 소결시 리간드인 포르메이트(HCOO^-)가 이산화탄소와 수소로 분해되면서 구리(II) 금속을 환원시킬 수 있는 물질로써 외부의 환원제 없이도 구리 전구체를 환원 소결시킬 수 있는 장점이 있으며, 이는 시중에서도 저렴한 가격으로 구입이 가능하다.

[0036] 본 발명에서는 구리 포르메이트를 직접 제조하여 사용하였으며, 상기에서와 같이 시중에 유통되는 구리 포르메이트를 직접 구입하여 사용하여도 동일한 특성을 보여준다.

[0037] 본 발명의 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크는 구리 포르메이트를 유기용매에 분산시킨 후 모노아민(monoamine)과 디아민(diamine)을 동시에 첨가하여 반응시켜서 제조된다.

[0038] 여기서, 상기 유기용매는 에탄올, 메탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 트리플루오르에탄올(trifluoroethanol), 2-메톡시에탄올(2-methoxyethanol)과 같은 알콜류와 메틸에스테르, 에틸에스테르와 같은 에스테르계로 낮은 비등점을 지닌 용매로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 모노아민은 n-펜틸아민(n-pentylamine), n-헥실아민(n-hexylamine), 2-에틸-1-헥실아민(2-ethyl-1-hexylamine), n-헵틸아민(n-heptylamine), n-옥틸아민(n-octylamine), n-노닐아민(n-nonylamine), 및 n-데실아민(n-decylamine) 등과 같이 탄소수가 5-10개로 구성된 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 디아민은 에틸렌디아민(ethylene diamine), 프로필렌디아민(propylene diamine), 부틸렌디아민(butylene diamine), 펜타메틸렌디아민(pentamethylene diamine), 헥사메틸렌디아민(hexamethylene diamine), 헵타메틸렌디아민(heptamethylene diamine), 및 옥타메틸렌디아민(octamethylene diamine) 등과 같이 탄소수가 2-10개로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0039] 또한, 상기 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크를 제조할 때, 상기 구리 포르메이트 : 상기 모노아민 : 상기 디아민은 각각 1 : 3~4 : 0.01~1의 몰비(mol ratio)로 반응한다. 이후, 사용된 유기용매를 제거하여 전도성 잉크를 제조한다. 종래의 발명과 같이 바인더를 포함하여 제조되는 잉크 조성물을 사용하여 금속 박막 패턴을 형성할 경우 전도성이 급격히 낮아지기 때문에, 본 발명에서는 바인더를 사용하지 않는다.

[0040] 본 발명의 다른 실시예에 따른 금속 구리 박막의 제조방법은, 상기에서 제조되는 전도성 잉크 조성물을 기판 상에 도포하여 50 °C ~ 300 °C의 온도에서 소성하며, 필요에 따라서는 플라즈마 전처리, 적외선 램프, 마이크로웨이브 또는 UV 램프를 동시에 사용할 수 있다.

[0041] 여기서, 상기 도포 방법은 스핀코팅, 스프레이 코팅, 롤 코팅, 딥 코팅, 플로 코팅, 또는 닥터블레이드 코팅 방

법일 수 있고, 상기 기판은 유리기판, 실리콘 기판, 세라믹 기판, 또는 폴리머 기판일 수 있다.

[0042] 본 발명에서는 전도성 잉크 제조시에 디아민과 모노아민이 동시에 첨가되어 열 어닐링 동안에도 금속 박막 패턴을 유지한다. 디아민과 모노아민이 동시에 첨가됨으로써 열 어닐링 동안에 전도성 잉크의 거동을 결정하고, 생성되는 금속 박막의 저항을 결정한다. 즉, 본 발명에 따른 전도성 잉크를 기판 상에 도포하여 금속 박막 패턴을 형성할 경우, 열 어닐링 동안에도 금속 박막의 패턴이 유지되어 인쇄 회로의 불량을 야기하지 않으며 기판과의 접착력도 강화시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 전도성 잉크로 인해 낮은 저항을 갖는 박막을 제공하고, 낮은 온도에서도 전도성이 높은 금속 박막을 제공할 수 있다.

[0043] 이하에서는 본 발명의 일 측에 따른 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크 조성물의 제조방법에 대한 실시예를 설명한다.

[0044] 실시예

[0045] 구리 하이드록실 카보네이트(copper hydroxyl carbonate)의 합성

[0046] 구리 하이드록실 카보네이트를 제조하기 위해 Na_2CO_3 (무수물, 99.0%, Duksan)과 CuSO_4 (99.0%, S.P.C. GR Reagent)의 수용액을 사용하였다. 먼저, 25℃에서 100 mL의 1.25M Na_2CO_3 를 100 mL의 1.25M CuSO_4 에 서서히 첨가하면서 교반하였다. 상기의 반응식 (1)에 나타난 바와 같이 반응은 이산화탄소(CO_2)가 완전히 방출될 때까지 진행된 후 종료되었다. 반응 종료 후 침전물을 걸러내고, 탈이온수와 에탄올로 세척한 후 진공 오븐 45℃에서 6시간 동안 건조하여 구리 하이드록실 카보네이트(copper hydroxyl carbonate)를 제조하였다.

[0047] 구리 포르메이트(copper formate)의 합성

[0048] 구리 포르메이트를 제조하기 위해, 500 mL의 30% HCOOH (85.0%, Duksan)에 0.21g의 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 를 첨가하였고, 거품이 없어질 때까지 교반을 계속하였다. 상기의 반응식 (2)에서와 같이 이산화탄소가 방출되었으며, 2시간 내지 3시간 동안 냉장 보관하여 침전시켰다. 파란색의 구리 포르메이트가 여과되었고 에탄올로 2번 세척한 후 진공 오븐 65℃에서 48시간 동안 건조하였다.

[0049] 구리 전도성 잉크 제조 (1)

[0050] 구리 포르메이트 0.5g을 35℃에서 30분 동안 메탄올에 녹였다. 모노아민으로 n-헥실아민(n-hexylamine) 1.3 mL와, 디아민으로 헥사메틸렌 디아민(hexamethylene diamine) 0.038g을 분산시키면서 첨가하여 30분 동안 교반하였다. 이후, 65℃에서 2시간 동안 공기 오븐에서 건조한 후 회전 증발기를 통해 메탄올을 제거하여 구리 전도성 잉크를 제조하였다.

[0051] 구리 전도성 잉크 제조 (2)

[0052] 구리 포르메이트 0.5g을 35℃에서 30분 동안 메탄올에 녹였다. 모노아민으로 2-에틸-1-헥실아민(2-ethyl-1-hexylamine) 1.27 mL와, 디아민으로 헥사메틸렌 디아민(hexamethylene diamine) 0.038g을 분산시키면서 첨가하여 30분 동안 교반하였다. 이후, 65℃에서 2시간 동안 공기 오븐에서 건조한 후 회전 증발기를 통해 메탄올을 제거하여 구리 전도성 잉크를 제조하였다.

[0053] 전도성 박막 제조

[0054] 제조된 구리 전도성 잉크 ((1) 및 (2))를 산소 플라즈마-처리된 유리 기판 상에 도포하고, 포름산 30 mL과 메탄올 10 mL의 혼합된 용액에 질소가스를 불어 넣어서 환원제로 사용하였으며, 5분 동안 170℃에서 어닐링을 수행

하였다.

[0055] 박막 표면 상의 얼룩을 제거하기 위해 산(acid)으로 처리할 수 있으며, 필요한 경우 박막을 세척하기 위해 메탄올이 첨가될 수 있다.

[0056] 기기분석 및 비교예

[0057] 상기 실시예에 따라 제조된 잉크의 열분해는 열중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA, TA instrument, Q50)에 의해 측정하였고, 착화제가 없는 구리 포르메이트로부터 제조된 잉크와 비교하였다. 2 mg의 샘플을 백금 팬(platinum pan)에 투입하고, 40 L/min의 유속에서 질소 가스 분위기 하에서 10℃/min의 속도로 30℃부터 300℃까지 승온시켰다. 제조된 박막의 전기 전도성을 알기 위해 4침법(4-point probe, MS Tech) 및 Keithley 2400 Source Meter을 이용하여 저항을 측정하였다. 전도성 박막의 표면 상태는 주사 전자 현미경(SEM, Hitachi S-4800) 및 광학 현미경(Olympus BX51)을 이용하여 조사하였다. 결정 구조는 X-선 회절분석기(XRD, Bruker D8 Advance)를 이용하여 조사하였다.

[0058] 실험결과 및 논의

[0059] 상기 실시예에서는 구리 포르메이트에 모노아민과 디아민을 동시에 첨가하여 구리-아민 복합체 형태의 진한 파란색의 용액을 얻었으며, 이를 이용하여 전도성 잉크를 제조하였다.

[0060] Cu^{2+} 는 6개의 좌표를 선호하는 것으로 알려졌다(2011, S.J.Kim et. al.). 각각의 포르메이트 그룹이 2개의 좌표 사이트(coordination site)를 차지하고 있으며, 나머지 2개의 좌표 사이트는 모노아민 또는 디아민의 아미노 그룹이 차지할 수 있다. 이는 하기의 반응식 3과 같이 구리 포르메이트와 아민의 몰 비가 1:2로 혼합되어 잉크가 제조되기 때문이다.

[0061] $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 + 2\text{R-NH}_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{RNH}_2)_2$ 반응식 (3)

[0062] 도 1은 2개의 구리 원자에 배워된 바이덴테이트 리간드(bidentate ligand)로 디아민의 제안된 구조를 나타낸다.

[0063] 디아민은 도 1에서 보여준 바와 같이 2개의 좌표 사이트를 차지할 수 있는 2개의 아미노 그룹을 가지고 있다. 따라서, 구리 이온 1몰당 4몰의 아민을 활용할 수 있으며, 전체 농도는 모노아민과 디아민의 농도의 합으로 결정된다.

[0064] 도 2는 본 발명에 따른 구리 포르메이트와 아민의 복합체로 제조된 잉크의 열중량 분석(TGA) 결과를 나타낸다.

[0065] 도 2를 참고하면, 구리 포르메이트로 제조된 잉크와 아민의 복합체로 제조된 잉크의 분해 온도가 감소했다. 도 2의 (a)에서와 같이 구리 포르메이트로 제조된 잉크는 230℃에서 분해되었으나, 도 2의 (b)에서와 같이 구리 포르메이트/n-헥실아민 복합체를 형성한 후 제조된 잉크는 분해 온도가 150℃로 낮아졌으며, 또한 도 2의 (c)에서와 같이 구리 포르메이트/헥사메틸렌 디아민과 복합체를 형성한 후 제조된 잉크는 분해 온도가 165℃로 감소했다. 도 2의 (a)와 도 2의 (c)를 비교하면, 디아민이 첨가된 경우가 모노아민이 첨가된 경우보다 분해 온도가 높았다.

[0066] 구리 포르메이트와 함께 모노아민 또는 디아민을 사용할 경우, 이러한 분해 온도의 감소는 더 낮은 온도(특히 200℃ 이하)에서 열화되는 기관에 적용될 수 있는 전도성 잉크의 제조가 가능하다는 것을 보여준다.

[0067] 본 발명에서는 모노아민과 디아민을 동시에 사용하였으며, 디아민을 더 첨가하는 주된 목적은 열 어닐링 동안에 기관 상에 인쇄된 전도성 금속 박막 패턴이 증가된 온도에서도 변형되지 않을 정도로 충분한 점도를 만들기 위함이다. 잉크에 열이 가해지면 잉크의 점도는 감소한다. 도 1에 나타난 바와 같이, 디아민의 2개의 아미노 그룹은 서로 다른 2개의 구리 원자에 결합될 수 있다. 이는 2개의 구리 원자를 더 가깝게 하고, 점도가 증가될 수 있도록 서로 간에 더 강한 인력을 갖게 하며, 이는 잉크 입자의 접촉각 증가에 의해 분명해진다. 잉크 입자들이 더 응집하게 되어 변형에 대해 더 강한 저항을 갖게 된다. 도 3은 디아민의 함량에 따른 기관상에서의 잉크의

접촉각을 나타낸다. 도 3을 참고하면, 헥사메틸렌디아민(DA)이 구리 1몰 대비 0 몰%, 5 몰%, 및 7.5 몰%로 첨가된 경우에 따라 접촉각이 꾸준히 증가됨을 알 수 있다. 헥사메틸렌디아민이 10 몰%로 첨가된 잉크의 경우 접촉각이 67.8° 로 가장 높음을 알 수 있다. 또한, 본 발명에서 디아민은 구리 1몰당 1 몰% ~ 100 몰% 비율로 첨가될 수 있다.

[0068] 도 4는 헥사메틸렌디아민의 함량에 따른 열 어닐링 전후에 있어서 기관상에서 금속 박막의 패턴 이미지를 나타낸다. 도 4를 참고하면, 헥사메틸렌디아민이 전혀 첨가되지 않은 잉크로 형성된 금속 박막 패턴은 열 어닐링 동안에 원형의 패턴을 형성하였고, 헥사메틸렌디아민이 5 몰% 첨가된 잉크로 형성된 금속 박막 패턴은 변형되거나 확대된 패턴을 보여주었으며, 헥사메틸렌디아민을 적어도 7.5 몰% 이상 포함한 잉크로 형성된 금속 박막 패턴은 열 어닐링 동안에 금속 박막 패턴의 이동 또는 변형이 전혀 관찰되지 않았다.

[0069] 본 발명에서 기관상의 박막의 접착력은 모노아민 뿐만 아니라 디아민을 추가로 더 첨가함으로써 증가했다. 이는 디아민을 포함하지 않는 잉크로부터 제조되는 박막은 기관상으로부터 천천히 떨어지는데, 디아민을 포함하는 잉크로부터 제조되는 박막은 여전히 기관상에 그대로 붙어있다. 모노아민만을 사용했을 경우, 모노아민이 디아민보다 증기압이 더 높으며, 이로 인해 모노아민이 더 쉽게 증발하기 때문이다.

[0070] 본 발명에서는 전도성 잉크 제조시 모노아민 뿐만 아니라 디아민을 추가로 더 첨가함으로써 박막이 더 높은 저항성을 갖게 되었다. 도 5a는 n-헥실아민, 헥사메틸렌디아민, 및 구리 포르메이트로 제조된 잉크로 만든 박막의 체적 저항률(volume resistivity)을 나타낸다. 벌크 구리의 저항이 $1.68 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 이고, 디아민을 첨가하지 않은 잉크로 제조된 박막이 가장 낮은 저항인 $1.84 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 을 나타냈다. 디아민을 5 몰%, 7.5 몰%, 10 몰% 첨가한 잉크로 제조된 박막은 각각 $50.70 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, $41.81 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 및 $62.53 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 을 나타내었다.

[0071] 도 5b는 혼합 아민(모노아민 2개 이상을 혼합함)이 첨가된 잉크로부터 제조된 박막의 체적 저항률을 나타낸다. 도 5b에서 혼합 아민은 n-헥실아민과 2-에틸-1-헥실아민을 혼합한 것이며, 이들의 몰 비(mol ratio)는 박막의 품질이 가장 양호했던 n-헥실아민 : 2-에틸-1-헥실아민 = 1.75 : 0.25 이었으며, 2-에틸-1-헥실아민을 더 첨가할 경우에는 열 어닐링 동안에 격렬하게 반응했고, 폭발하거나 과도한 거품이 발생했다. 도 5b를 참고하면, 모노아민 1개가 아닌 혼합 아민이 착화제로 사용되었을 때 저항이 상당히 떨어졌음을 알 수 있으며, 디아민의 함량이 증가할 수록 저항률이 높아져 박막의 전도성은 감소한다. 도 5b에서 헥사메틸렌디아민이 7.5 몰%로 첨가된 잉크는 가장 낮은 저항인 $4.99 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 를 갖는 금속 박막을 제조하였고, 헥사메틸렌디아민이 10 몰%로 첨가된 잉크는 가장 높은 저항인 $35.97 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 를 갖는 금속 박막을 제조하였다. 이러한 값은 벌크 구리에 비해 각각 3배, 20배이다.

[0072] 저항의 변화를 측정하기 위해 박막의 표면을 조사하였으며, 도 6은 광학 현미경을 사용하여 얻어진, 혼합 아민(모노아민 2개 이상을 혼합함)을 포함하는 잉크로부터 제조된 금속 박막 표면의 이미지를 나타낸다. 도 6을 참고하면, 디아민의 함량이 증가할수록 박막이 다공성으로 변화하는 것을 알 수 있으며, 공극률이 클수록 입자들 사이에 연결이 되지 않아 박막의 전도성은 떨어진다.

[0073] 도 7은 혼합아민과 헥사메틸렌디아민을 이용하여 얻은 구리 박막의 FE-SEM(Field Emission SEM)으로부터 얻어진 이미지를 나타낸다. 도 7을 참고하면, FE-SEM은 입자의 방향성과 분포를 더 잘 보여주며, 헥사메틸렌디아민이 7.5 몰%, 9 몰%로 첨가된 잉크로부터 제조된 박막은 디아민의 함량의 영향을 더 잘 보여주며, 디아민의 함량이 높을수록 더 많은 갭이 발견되었으며, 헥사메틸렌디아민이 7.5 몰%로 첨가된 경우 작은 입자들이 많아서 입자들 사이를 연결하여 큰 입자들 사이의 갭(gap)을 채울 수 있었다. 헥사메틸렌디아민은 모노아민에 비해 끓는점이 높기 때문에, 헥사메틸렌디아민을 많이 포함하는 잉크는 응집된 입자를 성장시키기에 충분한 시간을 갖지 못한다. 따라서, 헥사메틸렌디아민이 많이 포함된 잉크로부터 제조된 박막은 어닐링 동안에 더 많은 공극을 나타낸다.

[0074] 박막의 결정 구조는 X-선 회절분석기를 이용하여 측정하였다. 도 8은 7.5 몰% 헥사메틸렌디아민(a), 9 몰% 헥사메틸렌디아민(b)을 포함하는 잉크로부터 제조된 박막의 XRD 패턴이다. 도 8을 참고하면, 왼쪽에서부터 3개의 높고 좁은 피크가 각각 Cu(111), Cu(110), 및 Cu(200)을 나타낸다. 그래프의 대부분인 넓은 피크는 Cu_2O 를 나타낸다. Cu(111)과 Cu_2O 의 상대적인 피크 강도를 비교해 보면, 더 적은 헥사메틸렌디아민을 포함하는 잉크의 [Cu/Cu₂O]가 더 많은 헥사메틸렌디아민을 포함하는 잉크의 [Cu/Cu₂O]보다 크다. 더 많은 헥사메틸렌디아민을 포함하는 잉크는 열 어닐링 동안에 완전히 분해되는 데에 더 많은 시간이 걸리며, 이로 인해 산소와 반응하는 시간이 길어져서 더 많은 Cu_2O 를 만들어낸다.

[0075] 본 발명에서는 헥사 메틸렌 디아민 이외에 1,7-디아미노헵탄(1,7-diaminoheptane, DAH)와 1,4-디아미노부탄(1,4-diaminobutane, DAB)을 사용하여 잉크를 제조하였다. 1,7-디아미노헵탄(DAH)을 포함하는 잉크의 경우, 1,7-디아미노헵탄(DAH)의 함량이 1%보다 낮을 경우 어닐링 후에 전도성 구리 박막이 형성되지 않았으며, 대신에 빨간색 표면을 갖는 박막이 형성되었다. 이는 1,7-디아미노헵탄(DAH)이 헥사메틸렌 디아민보다 더 높은 끓는점을 가지고 있어서 구리-아민 복합체로부터 제거되는 데에 더 많은 시간과 높은 온도가 요구되어 빨간색의 Cu_2O 가 제조된 것으로 보인다.

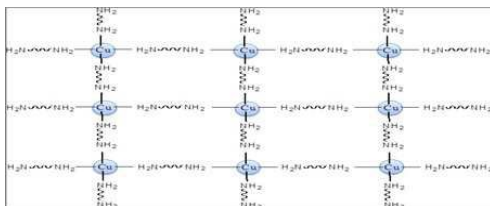
[0076] 결과적으로, 본 발명에서는 전도성 잉크 제조시 모노아민과 디아민을 동시에 첨가함으로써 열 어닐링 동안에 기관상의 금속 박막 패턴을 유지할 정도로 충분한 점도를 갖는 구리-아민 복합체를 포함하는 전도성 잉크를 제조하였다. 디아민은 분자 사이의 응집력을 강화하기 위해 사용되었고, 디아민과 구리의 몰 비[DA/Cu]가 적어도 7.5 몰% 이상일 경우 전도성 패턴을 유지하기에 충분함을 밝혀냈다. 그러나, 디아민의 함량이 증가할수록 생성된 박막의 다공성, 저항률이 증가하므로, 디아민의 함량은 7.5 몰% ~ 10 몰%일 때 전도성 박막의 특성이 가장 우수함을 알 수 있다.

[0077] 또한, 모노아민을 1개 사용하는 경우보다 모노아민 2개를 혼합한 혼합 아민을 사용할 경우 전도성 박막의 전도성이 개선됨을 알 수 있으며, 이때 혼합 아민을 구성하는 n-헥실아민 : 2-에틸-1-헥실아민의 몰 비는 1.75 : 0.25였다. 7.5 몰%의 디아민을 포함하는 잉크로 제조된 박막의 경우, 박막의 저항률이 $4.99 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 떨어졌다.

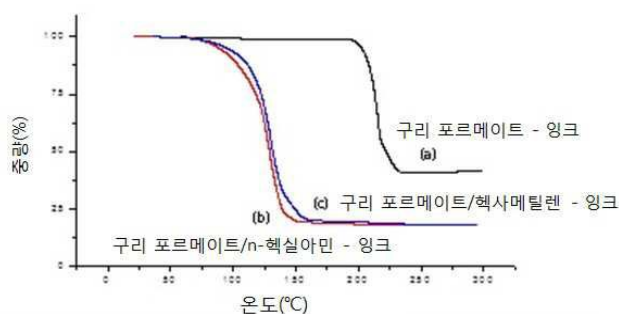
[0078] 이상에서 실시예를 중심으로 설명하였으나 이는 단지 예시일 뿐 본 발명을 한정하는 것이 아니며, 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 본 실시예의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 이상에 예시되지 않은 여러 가지의 변형과 응용이 가능함을 알 수 있을 것이다. 예를 들어, 실시예에 구체적으로 나타난 각 구성요소는 변형하여 실시할 수 있는 것이다. 그리고 이러한 변형과 응용에 관계된 차이점들은 첨부된 청구 범위에서 규정하는 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

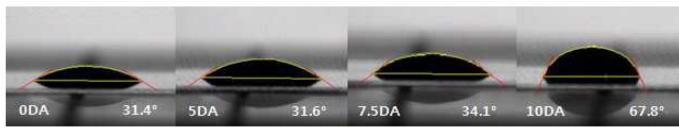
도면1



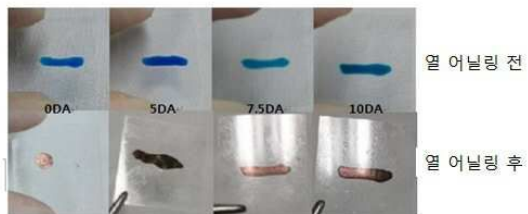
도면2



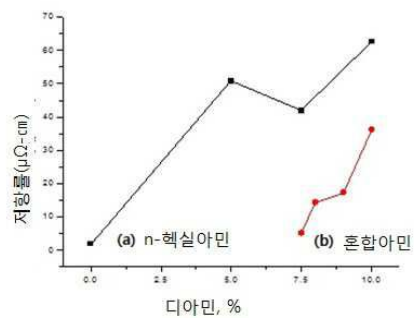
도면3



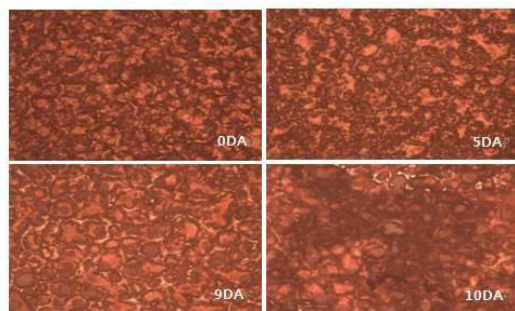
도면4



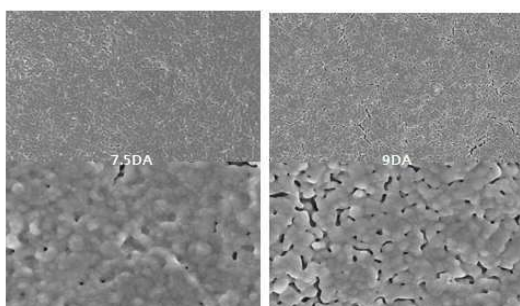
도면5



도면6



도면7



도면8

