

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 5월 8일 (08.05.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/069698 A1

- (51) 국제특허분류:
B22F 9/24 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/009189
- (22) 국제출원일: 2012년 11월 2일 (02.11.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0123478 2012년 11월 2일 (02.11.2012) KR
- (71) 출원인: 한국과학기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 136-791 서울시 성북구 화랑로 14길 5, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 오영제 (OH, Young-Jei); 150-796 서울시 영등포구 여의도동 한양아파트 H-409, Seoul (KR). 김세훈 (KIM, Se-Hoon); 745-803 경상북도 문경시 문경읍 요성리 469, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (74) 대리인: 박장원 (PARK, Jang-Won); 135-814 서울시 강남구 논현동 49-4 번지 신영와코루빌딩 3층, 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, BN, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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).

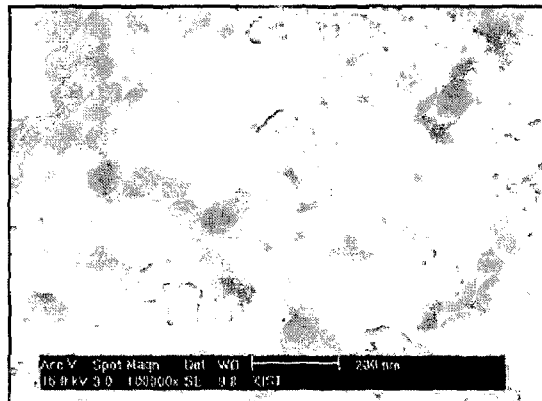
규칙 4.17에 의한 선언서:

— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

[다음 쪽 계속]

(54) Title: OXIDATION RESISTANT COPPER NANOPARTICLES AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭: 내산화성 구리 나노 입자의 제조방법 및 내산화성 구리 나노 입자



(57) Abstract: The present invention relates to oxidation resistant copper nanoparticles, and to a method for producing the same, which includes the steps of: preparing a first solution composed of a solvent, a polymer, and an organic acid; stirring the first solution to produce a first stirred solution; mixing the first stirred solution, a copper precursor, and a first reducing agent to produce a second reactant solution; mixing a second reducing agent with the second reactant solution to produce a third reactant solution; and collecting copper nanoparticles separated from the third reactant solution, which is a very simple process performing the reactions at a normal temperature under atmospheric conditions to produce copper nanoparticles, and an eco-friendly method firstly applying a watery solvent so as to achieve mass production of copper nanoparticles only by mixing solutions. In particular, the copper nanoparticles according to the present invention may have excellent oxidation resistant properties to prevent them from being oxidized for three months or more even when preserved at a normal temperature under atmospheric conditions.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2014/069698 A1

**공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

— 청구범위 보정서 및 설명서와 함께 (조약 제 19 조(1))

본 발명의 구리 나노 입자의 제조방법 및 내산화성 구리 나노 입자는 용매, 고분자, 및 유기산을 포함하는 제 1 용액을 준비하고 상기 제 1 용액을 교반하여 제 1 교반용액을 제조하는 용액제조단계, 상기 제 1 교반용액, 구리전구체, 및 제 1 환원제를 혼합하여 제 2 반응용액을 제조하는 반응단계, 상기 제 2 반응용액에 제 2 환원제를 혼합하고 제 3 반응용액을 제조하는 제조단계, 그리고 상기 제 3 반응용액에 포함된 구리 나노 입자를 분리하여 회수하는 회수단계를 포함하여 상온 및 공기분위기의 조건 하에서 반응이 이루어지면서도 매우 간단한 공정으로 구리 나노 입자의 제조가 가능하고 수계용매를 처음 적용시킨 친환경적인 방식으로 구리 나노 입자의 대량 생산이 용액 혼합만으로도 가능하도록 한 구리 나노 입자의 제조방법에 대한 것이다. 특히, 본 발명에 따른 구리 나노 입자는 상온, 공기 중에 보관하여도 3 개월 이상 산화되지 않은 상태로 보관할 수 있을 정도로 내산화성이 우수한 것일 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 내산화성 구리 나노 입자의 제조방법 및 내산화성 구리 나노 입자

기술분야

- [1] 본 발명은 내산화성 구리 나노 입자의 제조방법 및 내산화성 구리 나노 입자에 대한 것으로, 상온에서 수계 용매를 적용 가능한 간단하고 친환경적인 방식으로 제조하면서도, 상온에서 공기 중에 보관하여도 우수한 내산화성을 가지는 구리 나노 입자를 대량 생산할 수 있는 구리 나노 입자의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 전도성 라인 및 능동소자를 구현하기 위해서는 전도성 패턴을 형성하기 위한 나노 잉크의 개발이 요구되며, 이러한 나노 잉크에 사용되는 전도성 입자의 종류로는 위하여 금, 은, 구리가 있다.
- [3] 그러나, 금(Au)과 은(Ag)은 가격이 고가이기 때문에, 구리(Cu)와 같은 저가의 비금속을 이용하여 나노 잉크를 제조하기 위한 연구가 진행되고 있지만, 구리(Cu)는 금이나 은과 같은 귀금속계에 비하여 산화되기 쉬운 특성이 있어서, 내산화성을 갖는 구리 나노 입자의 제조가 쉽지 않은 문제점이 있다. 이러한 이유로 현재까지 개발된 구리 나노 입자는 주로 구리 나노 입자가 유기 용매에 혼합되어 있는 것이 대부분이다.
- [4] 대한민국 특허공개공보 제2011-0125145호에서는 질소분위기에서 70 °C 내지 110 °C 온도에서 톨루엔과 같은 유기용매를 사용함으로써 약 30nm 이상의 크기를 가지는 나노 구리입자를 제조하였으며, 대한민국 특허공개공보 제2007-0080467호에서는 200 °C 내지 350 °C 온도에서 환원 분위기 또는 비활성 분위기를 사용함으로써 70 내지 130 nm 크기의 구리 나노 입자를 제조하였다. 하지만 상기 발명들에서 구리 나노 입자는 그 크기가 크며, 제조시에 고온 조건의 실험 분위기가 필요하고, 부가공정이 필요하다는 단점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명의 목적은, 수열합성 등에서 이루어지는 승온과 같은 부가 공정 없이, 상온 및 공기분위기의 조건 하에서 간단히 반응이 이루어질 수 있어서, 간단하게 구리 나노 입자의 제조가 가능한 방법을 제공한다. 본 발명의 방법은, 최초로 수계용매를 적용하면서도 용액혼합만으로 내산화성이 우수한 구리 나노 입자를 제조할 수 있어서, 친환경적인 방식으로 내산화성이 우수한 구리 나노 입자의 대량 생산이 제조방법에 대한 것이다.
- [6] 상기 제조방법으로 제조한 내산화성 구리 나노 입자는, 상온에서 공기 중에 보관하여도 적어도 3개월 이상 산화되지 않고 보관이 가능한 우수한 내산화성을 가지는 것일 수 있다. 따라서, 장기 보관성이 우수한 구리 나노 입자를 제공할 수

있으며, 이러한 구리 나노 입자는 디스플레이, RFID, 유연성 기관, 태양전지, TFT, 메모리소자 등에 포함되는 전도성 패턴 형성 등의 필요한 구리 잉크로 적용될 수 있다.

과제 해결 수단

- [7] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 나노 입자의 제조방법은, 용매, 고분자, 및 유기산을 포함하는 제1용액을 준비하고 상기 제1용액을 교반하여 제1교반용액을 제조하는 용액제조단계; 상기 제1교반용액, 구리전구체, 및 제1환원제를 혼합하여 제2반응용액을 제조하는 반응단계; 상기 제2반응용액에 제2환원제를 혼합하고 30분 내지 5시간 동안 반응시켜 구리 나노 입자를 포함하는 제3반응용액을 제조하는 제조단계; 그리고, 상기 제3반응용액에 포함된 구리 나노 입자를 분리, 회수하는 회수단계;를 포함한다.
- [8] 상기 반응단계는, 상기 제1교반용액과 구리전구체를 포함하는 제2용액을 준비하고, 상기 제2용액을 30분 내지 5시간 동안 반응시켜 제1반응용액을 제조하는 제1반응단계; 그리고, 상기 제1반응용액에 제1환원제를 혼합하고 30분 내지 5시간 동안 반응시켜 제2반응용액을 제조하는 제2반응단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [9] 상기 유기산은 아스코르빅산 (Ascorbic acid), 에리소르빈산 (Erythorbic acid), 글루쿠로노락톤 (Glucuronolactone), 트리포민 (Triformin, 2,3-diformyloxypopyl formate) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [10] 상기 제1용액의 교반은 50 내지 500 W로 1 내지 20분 동안 초음파 분산 처리하여 이루어지는 것일 수 있다.
- [11] 상기 구리전구체는 황산구리(CuSO_4), 염화제1구리(CuCl), 염화제2구리(CuCl_2), 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 아세트산구리(CH_3COOCu), 탄산구리(CuCO_3), 시안화구리($\text{Cu}(\text{CN})_2$), 요오드화구리(CuI) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [12] 상기 제1환원제와 제2환원제는 각각 독립적으로 하이드라진($\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{O}$), 소듐 보로하이드라이드(NaBH_4), 소듐 클로라이드(NaCl), 소듐 하이드록사이드(NaOH), 암모니아수(NH_4OH), 브롬화 칼륨(KBr), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있다.
- [13] 상기 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 아세톤, 이소프로필알콜, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 톨루엔, N-메틸-2-피롤리돈 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것일 수 있다.
- [14] 상기 고분자는 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것일 수 있다.

- [15] 상기 구리 나노 입자는 구형 또는 침상인 것일 수 있다.
- [16] 상기 구리 나노 입자는 그 크기가 10 nm 이하인 것일 수 있다.
- [17] 상기 제1환원제는 상기 구리전구체를 기준으로 0.1 내지 1의 몰비로 적용되는 것일 수 있다.
- [18] 상기 제2환원제는 상기 구리전구체를 기준으로 0.01 내지 0.1의 몰비로 적용되는 것일 수 있다.
- [19] 상기 제3반응용액은 pH가 6 내지 8인 것일 수 있다.
- [20] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 내산화성 구리 나노 입자는, 구리 나노 입자, 그리고 상기 구리 나노 입자를 감싸는 환원된 고분자층을 포함한다.
- [21] 상기 고분자층은 O²-기가 제거된 고분자를 포함하는 것일 수 있다.
- [22] 상기 고분자층은 환원된 폴리아세틸렌(polyacetylene), 환원된 폴리아닐린(polyaniline), 환원된 폴리피롤(polypyrrole), 환원된 폴리티오펜(polythiophene), 환원된 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), 환원된 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나로 이루어진 것일 수 있다.
- [23] 상기 내산화성 구리 나노 입자는 공기분위기 및 20 °C의 조건에서 90일 동안 내산화성이 유지될 수 있다.
- [24] 상기 내산화성 구리 나노 입자는 pH가 6 내지 8인 것일 수 있다.
- [25] 상기 내산화성 구리 나노 입자는 그 크기가 10 nm 이하인 것일 수 있다.
- [26] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 구리 잉크는, 상기 내산화성 구리 나노 입자를 포함한다.
- [27]
- [28] 본 발명에서 제1 또는 제2 와 같은 서수를 포함하는 용어가 사용될 수 있으나, 이는 다양한 구성요소들을 설명할 때에 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별시키는 목적으로만 사용되며, 상기 용어들에 의해서 각 구성요소들이 한정되지 않는다.
- [29] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [30] 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 나노 입자의 제조방법은 용액제조단계, 반응단계, 제조단계, 그리고 회수단계를 포함한다.
- [31] 상기 용액제조단계는 용매, 고분자 및 유기산을 포함하는 제1용액을 준비하고 상기 제1용액을 교반하여 제1교반용액을 제조하는 과정을 포함한다.
- [32] 상기 용매는 구리전구체가 용해될 수 있는 용액이라면 적용할 수 있고, 구체적으로 물, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 아세톤, 이소프로필알콜, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 톨루엔, N-메틸-2-피롤리돈 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다. 상기 물은 증류수, 탈이온수 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [33] 상기 용매로 물이 적용되는 경우에는, 구리 나노 입자의 대량 생산에

유리하면서도 유기용매를 사용하는 경우와 비교하여 친환경적으로 구리 나노 입자를 제조할 수 있다.

- [34] 상기 고분자는 전도성고분자 또는 비전도성고분자가 사용될 수 있고, 구체적으로 상기 전도성고분자로는 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나가 사용될 수 있으며, 상기 비전도성 고분자로서 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone)가 포함되어 사용될 수 있다. 상기 고분자를 상기 제1용액에 포함하는 경우에는 입자의 성장과 산화현상을 막을 수 있다.
- [35] 바람직하게, 상기 고분자는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone)일 수 있다. 상기 고분자로 폴리비닐피롤리돈을 적용하는 경우에는, 나노 입자의 성장을 막을 수 있을 뿐만 아니라, 용매를 물로 적용하여도 잘 녹는 특성이 있어서 친환경적으로 제조할 수 있다.
- [36] 상기 제1용액은 상기 용매와 고분자와 함께 유기산을 더 포함한다. 상기 유기산은 아스코르빅산 (Ascorbic acid), 에리소르빈산 (Erythorbic acid), 글루쿠로노락톤 (Glucuronolactone), 트리포민 (Triformin, 2,3-diformyloxypopyl formate) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있고, 바람직하게 아스코르빅산을 포함하는 것일 수 있다.
- [37] 상기 유기산은 상기 고분자에 포함될 수 있는 O^2 기를 제거하는 역할을 할 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자로 폴리비닐피롤리돈을 사용하면, 구리 나노 입자가 형성되는 과정에서 산화되는 성분에 의하여 구리 나노 입자의 산화를 막을 수 있으나, 폴리비닐피롤리돈 막 자체에 붙어있는 O^2 기에 의하여 추가적인 구리 나노 입자의 산화가 일어날 가능성이 있고, 이때 유기산을 이용하면 상기 폴리비닐피롤리돈에 붙어있는 O^2 를 떼어내어서 구리 나노 입자의 산화를 최소한으로 억제할 수 있다.
- [38] 상기 제1용액의 교반은 기계적인 방법으로 행해질 수 있고, 상온에서 이루어질 수 있다. 여기에서 상온은 승온하지 않은 온도를 의미하며 5 내지 28 °C의 온도를, 일반적으로 18 내지 25 °C의 온도를 의미한다. 상기 제1용액의 교반이 상온에서 이루어지므로, 용해 또는 반응을 위해서 승온이 필요하지 않아서 부가공정이 필요하지 않으며, 간단한 제조과정으로 구리 나노 입자를 제조할 수 있다.
- [39] 상기 제1용액의 교반은 초음파 분산 처리로 이루어질 수 있고, 이러한 경우에는 상기 제1용액을 균일하게 분산시킬 수 있다. 상기 초음파 분산 처리는 바람직하게 50 내지 500 W의 power로 1 내지 20분 동안 이루어지는 것일 수 있고, 이러한 경우 제1용액의 균일한 분산뿐만 아니라 상기 제1용액 내에 포함되어 있는 산소 음이온과 같은 산화 성분 제거시킬 수 있다.
- [40] 상기 반응단계는 상기 제1교반용액과 구리전구체와 제1환원제를 혼합하여 제2반응용액을 제조하는 과정을 포함한다.

- [41] 상기 반응단계에서 상기 제1교반용액에 포함되어 있는 유기산과 고분자가 상기 구리전구체와 제1환원제와 혼합되면서 환원반응을 일으킬 수 있고, 제조단계에서부터 산화가 억제된 구리 나노 입자를 제조할 수 있다.
- [42] 상기 반응단계는 제1반응단계와 제2반응단계를 포함할 수 있다.
- [43] 상기 제1반응단계는 유기산을 포함하는 상기 제1교반용액과 구리전구체 포함하는 제2용액을 준비하고, 상기 제2용액을 30분 내지 5시간 동안 반응시켜 제1반응용액을 제조하는 과정을 포함한다.
- [44] 상기 제1반응단계의 반응의 시간이 상기 범위로 이루어지면, 제조되는 구리 나노 입자의 내산화의 기간을 최대한으로 늘릴 수 있는 우수한 효과가 있다. 더욱 바람직하게, 상기 제1반응단계에서의 반응은 30분 내지 2시간의 범위 내에서 이루어질 수 있다. 특히, 상기 제1환원제가 산소 음이온을 흡수하는 성질이 있는 경우(예를 들어, NaOH를 제1환원제로 적용한 경우)에는 산소 음이온이 흡수되는 것을 최소화하기 위하여 상기 제1반응단계에서의 반응 시간을 30분 내지 2시간으로 할 수 있다.
- [45] 상기 구리전구체는 용액 하에서 구리이온을 형성할 수 있는 화합물이라면 적용할 수 있으며, 구체적으로 상기 구리전구체는 황산구리(CuSO_4), 염화제1구리(CuCl), 염화제2구리(CuCl_2), 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 아세트산구리(CH_3COOCu), 탄산구리(CuCO_3), 시안화구리($\text{Cu}(\text{CN})_2$), 요오드화구리(CuI) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다. 상기 구리전구체는 상기 나열된 화합물과 그 수화물을 포함한다.
- [46] 상기 제1반응단계는 상기 구리전구체를 상기 제1교반용액과 혼합하고 용해시켜서 구리 나노 입자가 형성되기 위해서 필요한 구리이온이 상기 제1반응용액 내에 충분하게 형성되도록 한다. 상기 제1반응단계의 반응이 승온을 통한 고온 상태가 아니라 상온인 상태에서 이루어지기 때문에, 제조과정에서 부가적인 공정이 필요하지 않으며, 공정을 크게 단순화할 수 있다.
- [47] 상기 제2반응단계는 상기 제1반응용액에 제1환원제를 혼합하고 30분 내지 5시간 동안 반응시켜 제2반응용액을 제조하는 과정을 포함한다. 상기 제2반응단계에서의 혼합시간은 상기 제1환원제와 반응하고 상기 제1반응용액 내에 존재하는 구리이온이 환원되어 구리 나노 입자를 형성하기에 적절한 시간일 수 있고, 바람직하게 상기 제2반응단계에서의 반응은 1시간 내지 2시간의 범위 내에서 이루어질 수 있다.
- [48] 상기 제2반응단계에서 상기 제1환원제는 상기 제1반응용액 내에 포함되어 있는 구리이온을 구리 나노 입자 형성을 위해서 환원하는 역할을 한다.
- [49] 상기 제1환원제는 하이드라진($\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{O}$), 소듐 보로하이드라이드(NaBH_4), 소듐 클로라이드(NaCl), 소듐 하이드록사이드(NaOH), 암모니아수(NH_4OH), 브롬화 칼륨(KBr), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있고, 바람직하게 상기 제1환원제는 소듐 하이드록사이드일 수 있다.
- [50] 상기 제1환원제는 상기 구리전구체를 기준으로 0.1 내지 1의 몰비로 적용될 수

있다. 상기 제1환원제를 상기 구리전구체를 기준으로 0.1 내지 1의 몰비로 적용하는 경우에는 제조된 구리 나노 입자의 내산화 기간을 최대로 늘릴 수 있다.

- [51] 상기 제조단계는 상기 제2반응용액에 제2환원제를 혼합하고 10분 내지 5시간 동안 반응시켜 제3반응용액을 제조하는 과정을 포함한다. 상기 제조단계에서의 혼합 시간을 상기 범위로 하는 경우에는 상기 제2반응용액과 제2환원제가 반응하여 내산화성이 우수한 구리 나노 입자를 적절하게 형성할 수 있다. 바람직하게, 상기 제조단계에서의 반응은 30분 내지 2시간의 범위 내에서 이루어질 수 있다.
- [52] 상기 제조단계에서 상기 제2환원제는 하이드라진($N_2H_4H_2O$), 소듐 보로하이드라이드($NaBH_4$), 소듐 클로라이드($NaCl$), 소듐 하이드록사이드($NaOH$), 암모니아수(NH_4OH), 브롬화 칼륨(KBr), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있고, 바람직하게 상기 제2환원제는 소듐 보로하이드라이드일 수 있다.
- [53] 상기 제2환원제는 상기 제1환원제와 같은 것을 적용할 수도, 서로 다른 물질을 적용할 수도 있다.
- [54] 상기 제1환원제와 상기 제2환원제는, 서로 적용의 시기에 시차를 두어 적용할 수 있다. 즉, 제1환원제를 가한 후에 일정한 시간 동안 반응이 이루어지도록 한 후에 제2환원제를 더 적용하여 다시 반응을 시킬 수 있는데, 이는 반응 과정에서 제1반응용액이 산성화 되어있어, 최종 회수단계 이전에 산성화된 용액을 중화시켜야 하는 필요성이 있기 때문이다.
- [55] 상기 제2환원제는 상기 구리전구체를 기준으로 0.01 내지 1의 몰비로 적용되는 것일 수 있다. 상기 제2환원제는 상기 구리전구체를 기준으로 0.01 내지 1의 몰비로 제2환원제를 적용하는 경우에는 제1환원제에 의하여 발생한 용액 내의 산성성분을 중화할 수 있고, 친환경적인 제조법으로 구리 나노 입자를 제조할 수 있다.
- [56] 상기 제조단계는 반응을 종료시키는 과정이 포함될 수 있으며, 상기 반응종료는 제3반응용액의 색이 구리 이온의 환원에 의해서 검은색을 띠는 시점에서 이루어질 수 있다.
- [57] 상기 구리 나노 입자의 제조방법은, 각각의 단계에 따라서 용액의 pH가 달라질 수 있다. 용액제조단계 및 제1반응단계에서는 유기산의 영향으로 용액이 산성인 상태를 유지하나, 제2반응단계에서 사용되는 제1환원제에 의하여 중성 또는 염기성 상태로 바뀔 수 있고, 제조단계에서는 중성 상태인 것이 바람직하다.
- [58] 상기 제조단계에서 상기 제3반응용액은 pH가 6 내지 8인 것일 수 있다. 이는, 제조되는 구리 나노 입자들이 덩어리지는 현상을 막을 수 있기 때문이며, 제3반응용액의 pH가 상기 pH의 범위를 벗어나는 산성 또는 염기성의 상태인 경우에는 입자들이 서로 덩어리지는 현상이 발생할 수 있어서, 제조되는 구리 나노 입자들의 크기가 커지는 현상이 발생할 수 있다. 따라서, 구리 나노 입자의

크기가 작고 우수한 분산도를 가지도록 구리 나노 입자를 제조하기 위해서는, 상기 제3반응용액의 pH가 6 내지 8인 것이 바람직하다.

- [59] 또한, 구리 나노 입자의 제조가 완료되는 시점인 제조단계에서 제3반응용액의 pH가 중성인 경우에는, 회수단계 이후에 남아있는 잔여 용액을 폐기하기가 용이하며, 친환경적인 방식으로 구리 나노 입자를 제조할 수 있다.
- [60] 상기 회수단계는 상기 제3반응용액에 포함된 구리 나노 입자를 분리하여 회수하는 과정을 포함할 수 있다. 상기 회수단계는 상기 용액제조단계, 반응단계, 그리고 제조단계를 거쳐서 상기 제3반응용액에 형성되는 구리 나노 입자를 분리하여 회수하는 과정으로, 용액 내에 존재하는 구리 나노 입자를 분리하여 회수하는 방법이라면 적용이 가능하고, 바람직하게 원심분리를 이용하여서 구리 나노 입자의 회수가 가능하다.
- [61] 상기 회수된 구리 나노 입자는 통상의 방법으로 세척 및 건조 과정을 거칠 수 있으며, 본 발명의 내산화성이 우수한 구리 나노 입자를 얻을 수 있다.
- [62] 상기 구리 나노 입자는 구형 또는 침상인 것일 수 있고, 상기 구리 나노 입자는 입경이 200 nm 미만일 수 있고, 5 내지 200 nm인 것일 수 있다. 또한, 상기 구리 나노 입자는 그 크기가 10 nm 이하인 것을 제조할 수 있고, 바람직하게 5 내지 10 nm 인 것일 수 있다.
- [63] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 내산화성 구리 나노 입자는, 구리 나노 입자, 그리고 상기 구리 나노 입자를 감싸는 환원된 고분자층을 포함한다. 상기 내산화성 구리 나노 입자는 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 나노 입자의 제조방법에 의해서 제조될 수 있고, 그 형상이 구형 또는 침상일 수 있으며, 물을 용매로 하여 제조될 수 있으면서도 내산화성이 우수하여서, 공기분위기 및 20 °C의 조건에서 90일 동안 내산화성이 유지되는 것일 수 있다.
- [64] 상기 내산화성 구리 나노 입자에 포함되는 고분자층은 O²-기가 제거된 고분자일 수 있다. 상기 내산화성 구리 나노 입자는, 고분자층에 의해서 구리 나노 입자를 감싸서, 공기와의 접촉 등에서 유래하는 산화를 억제 효과뿐만 아니라, 고분자 자체에 포함되어 있는 O²-기도 제거하여서, 고분자층을 형성하는 과정에서 이루어질 수 있는 구리 나노 입자의 산화도 억제하여서, 내산화성이 우수한 구리 나노 입자를 제조할 수 있다.
- [65] 상기 내산화성 구리 나노 입자는 pH가 6 내지 8인 것일 수 있고, 이러한 경우에는 입자들이 뭉치는 현상을 억제하고 분산성이 우수한 구리 나노 입자를 제조할 수 있다.
- [66] 상기 내산화성 구리 나노 입자는, 그 크기를 적절하게 조절해서 제조할 수 있고, 특히 10 nm 이하의 미세한 크기의 구리 나노 입자까지 제조할 수 있으며, 5 내지 10 nm의 내산화성 구리 나노 입자를 제공할 수 있다.
- [67] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 구리 잉크는 상기 내산화성 구리 나노 입자를 포함한다. 상기 구리 잉크는 상기 내산화성 구리 나노 입자의 우수한 내산화성으로 인하여, 산화되지 않은 구리 상태를 유지하면서 90일 이상 보관이

가능하고, 미세한 입자크기와 우수한 분산성을 가진 상기 내산화성 구리 나노 입자를 적용하므로, 우수한 인쇄 품질을 가질 수 있다.

[68]

[69] 본 발명의 구리 나노 입자의 제조방법에 따르면, 상온의 공정에서 반응이 진행되어 부가적인 공정이 불필요하고 공정을 단순화시킬 수 있는 장점이 있으며, 물을 용매로 적용할 수 있어서 친환경적이면서도 저렴한 비용으로 구리 나노 입자를 제조할 수 있다. 아울러, 내산화성능이 향상된 구리 나노 입자를 제조할 수 있어서 이를 이용하면 금, 은과 비교하여 비교적 저가이면서도 단순한 방법으로 전도성 패턴 형성 등에 적용될 수 있는 구리 나노 입자를 제조할 수 있다.

[70] 이렇게 제조된 구리 나노 입자는 일반적인 구리 나노 입자가 빠르게 산화가 진행되는 것과 대조적으로 상온의 공기 중에서 1달 이상 산화되지 않는 우수한 내산화 특성을 가질 수 있다. 이러한 특성은, 상온, 공기분위기 하에서 간단한 공정으로 우수한 내산화 특성을 가지는 구리 나노 입자를 제조할 수 있도록 하는 것이며, 내산화성 구리 입자의 대량생산이 가능하도록 할 수 있다.

발명의 효과

[71] 본 발명의 구리 나노 입자의 제조방법은 상온 및 공기분위기의 조건 하에서 반응이 이루어지면서도, 부가공정이 필요 없이 간단하게 제조가 가능한 구리 나노 입자의 제조방법을 제공한다. 또한, 상기 제조방법은 용매로 다양한 용매를 이용할 수 있고, 물과 같은 수계(水系) 용매도 이용할 수 있어서, 친환경적인 방식으로 구리 나노 입자의 대량생산이 가능하다. 또한, 제조된 구리 나노 입자는 입자의 크기가 작고 균일하며, 상온에서 공기 중에 보관하여도 3 개월 이상 산화되지 않는 상태로 보관할 수 있는 우수한 내산화성을 가지는 것이어서 디스플레이 RFID 등의 전자소재에 전도성 패턴 형성을 위한 잉크로 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[72] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 구리 나노 입자 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[73] 도 2은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 구리 나노 입자 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

[74] 도 3은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 구리 나노 입자 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[75] 도 4은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 구리 나노 입자 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

[76] 도 5은 본 발명의 실시예 3에 따라 제조된 구리 나노 입자 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[77] 도 6은 본 발명의 실시예 3에 따라 제조된 구리 나노 입자 투과전자현미경

(TEM) 사진이다.

[78] 도 7은 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 구리 나노 입자 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[79] 도 8은 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 구리 나노 입자 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

[80] 도 9는 본 발명의 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 구리 나노 입자의 XRD 상분석 결과이다.

[81] 도 10는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 구리 나노 입자를 공기 분위기 하에서 30 내지 100일 동안 보관한 후에 기간별로 측정된 XRD의 상분석 결과이다.

발명의 실시를 위한 형태

[82] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[83]

[84] 실시예 1 - 구리 나노 입자 제조

[85] 용매인 증류수(DI water) 200ml와 아스코빅 산(Ascorbic acid) 0.5404g, 고분자인 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone) 1.0045g를 혼합하여 제1용액을 준비하고 이를 상온(약 25 °C)에서 기계적 교반에 의하여 완전히 용해시켜 제1교반용액을 제조하였다(용액제조단계).

[86] 상기 제1교반용액을 교반하면서 구리전구체인 황산제이구리 5수화물($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0.3760g을 혼합하여 제2용액을 준비하고, 1시간 동안 반응시켜 제1반응용액을 제조하였다(제1반응단계).

[87] 상기 제1반응용액에 제1환원제인 소듐 하이드록사이드(Sodium Hydroxide) 6.0675g을 넣고 1시간 동안 반응시켜서 제2반응용액을 제조하였다(제2반응단계).

[88] 상기 제2반응용액에 제2환원제인 소듐 보로하이드라이드(Sodium Borohydride) 0.5635g을 넣고 1시간 동안 반응시켜 제3반응용액을 제조하였다(제조단계).

[89] 상기 제3반응용액의 색이 검은색으로 되었을 때에 반응을 종료하고 형성된 구리 나노 입자를 분리하여 회수하였다(회수단계). 분리 회수는 원심분리기를 이용하였으며, 분리된 구리 나노 입자를 알코올이나 DI water를 사용하여 3회 세척하고 오븐에 건조하여 구리 나노 입자를 수득하였다.

[90] 회수된 실시예 1의 구리 나노 입자는 주사전자현미경(SEM) 사진과 투과전자현미경(TEM) 사진으로 관찰하였으며, 그 사진을 각각 도 1과 도 2에 나타내었다. 상기 도 1 및 도 2를 참조하면, 실시예 1에 따라 제조된 구리 나노 입자는 5 내지 10 nm의 크기를 가지며, 그 형태는 구형으로 관찰되었다.

[91]

[92] 실시예 2 - 구리 나노 입자 제조

[93] 용매인 증류수 (DI water) 200ml와 아스코빅 산(Ascorbic acid) 0.5427g, 고분자인 폴리비닐피로리돈(polyvinylpyrrolidone) 1.0060g를 혼합하여 제1용액을 준비하고 이를 상온(약 25 °C)에서 기계적 교반에 의하여 완전히 용해시켜 제1교반용액을 제조하였다(용액제조단계).

[94] 상기 제1교반용액을 교반하면서 구리전구체인 염화구리(CuCl) 0.3748g을 혼합하여 제2용액을 준비하고, 1시간 동안 반응시켜 제1반응용액을 제조하였다(제1반응단계).

[95] 상기 제1반응용액에 제1환원제인 소듐 하이드록사이드(Sodium Hydroxide) 6.0632g을 넣고 1시간 동안 반응시켜서 제2반응용액을 제조하였다(제2반응단계).

[96] 상기 제2반응용액에 제2환원제인 소듐 보로하이드라이드(Sodium Borohydride) 0.5676g을 넣고 1시간 동안 반응시켜 제3반응용액을 제조하였다(제조단계).

[97] 상기 제3반응용액의 색이 검은색으로 되었을 때에 반응을 종료하고 형성된 구리 나노 입자를 분리하여 회수하였다(회수단계). 분리 회수는 원심분리기를 이용하였으며, 분리된 구리 나노 입자를 알코올이나 DI water를 사용하여 3회 세척하고 오븐에 건조하여 구리 나노 입자를 수득하였다.

[98] 회수된 실시예 2의 구리 나노 입자는 주사전자현미경(SEM) 사진과 투과전자현미경(TEM) 사진으로 관찰하였으며, 그 사진을 각각 도 3과 도 4에 나타내었다. 상기 도 3 및 도 4를 참조하면, 실시예 2에 따라 제조된 구리 나노 입자는 30 내지 50nm의 크기를 가지며, 그 형태는 구형으로 관찰되었다.

[99]

[100] 실시예 3 - 구리 나노 입자 제조

[101] 용매인 증류수 (DI water) 200ml와 아스코빅 산(Ascorbic acid) 0.5451g, 고분자인 폴리비닐피로리돈(polyvinylpyrrolidone) 1.0054g를 혼합하여 제1용액을 준비하고 이를 상온(약 25 °C)에서 기계적 교반에 의하여 완전히 용해시켜 제1교반용액을 제조하였다(용액제조단계).

[102] 상기 제1교반용액을 교반하면서 구리전구체인 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) 0.3730g을 혼합하여 제2용액을 준비하고, 1시간 동안 반응시켜 제1반응용액을 제조하였다(제1반응단계).

[103] 상기 제1반응용액에 제1환원제인 소듐 하이드록사이드(Sodium Hydroxide) 6.0607g을 넣고 1시간 동안 반응시켜서 제2반응용액을 제조하였다(제2반응단계).

[104] 상기 제2반응용액에 제2환원제인 소듐 보로하이드라이드(Sodium Borohydride) 0.5610g을 넣고 1시간 동안 반응시켜 제3반응용액을 제조하였다(제조단계).

[105] 상기 제3반응용액의 색이 검은색으로 되었을 때에 반응을 종료하고 형성된 구리 나노 입자를 분리하여 회수하였다(회수단계). 분리 회수는 원심분리기를

이용하였으며, 분리된 구리 나노 입자를 알코올이나 DI water를 사용하여 3회 세척하고 오븐에 건조하여 구리 나노 입자를 수득하였다.

- [106] 회수된 실시예 3의 구리 나노 입자는 주사전자현미경(SEM) 사진과 투과전자현미경(TEM) 사진으로 관찰하였으며, 그 사진을 각각 도 5과 도 6에 나타내었다. 상기 도 5 및 도 6을 참조하면, 실시예 3에 따라 제조된 구리 나노 입자는 100 내지 130nm의 크기를 가지며, 그 형태는 침상으로 관찰되었다.

[107]

[108] 실시예 4 - 구리 나노 입자 제조

- [109] 용매인 증류수 (DI water) 200ml와 아스코빅 산(Ascorbic acid) 0.5406g, 고분자인 폴리비닐피로리돈(polyvinylpyrrolidone) 1.0085g를 혼합하여 제1용액을 준비하고 이를 상온(약 25 °C)에서 기계적 교반에 의하여 완전히 용해시켜 제1교반용액을 제조하였다(용액제조단계).

- [110] 상기 제1교반용액을 교반하면서 구리전구체인 아세트산구리($\text{Cu}(\text{OAc})_2$) 0.3724g을 혼합하여 제2용액을 준비하고, 1시간 동안 반응시켜 제1반응용액을 제조하였다(제1반응단계).

- [111] 상기 제1반응용액에 제1환원제인 소듐 하이드록사이드(Sodium Hydroxide) 6.0636g을 넣고 1시간 동안 반응시켜서 제2반응용액을 제조하였다(제2반응단계).

- [112] 상기 제2반응용액에 제2환원제인 소듐 보로하이드라이드(Sodium Borohydride) 0.5663g을 넣고 1시간 동안 반응시켜 제3반응용액을 제조하였다(제조단계).

- [113] 상기 제3반응용액의 색이 검은색으로 되었을 때에 반응을 종료하고 형성된 구리 나노 입자를 분리하여 회수하였다(회수단계). 분리 회수는 원심분리기를 이용하였으며, 분리된 구리 나노 입자를 알코올이나 DI water를 사용하여 3회 세척하고 오븐에 건조하여 구리 나노 입자를 수득하였다.

- [114] 회수된 실시예 4의 구리 나노 입자는 주사전자현미경(SEM) 사진과 투과전자현미경(TEM) 사진으로 관찰하였으며, 그 사진을 각각 도 7과 도 8에 나타내었다. 상기 도 7 및 도 8을 참조하면, 실시예 4에 따라 제조된 구리 나노 입자는 150 내지 200nm의 크기를 가지며, 그 형태는 침상이다.

[115]

[116] 측정에 - X선 회절 분석을 통한 내산화성의 측정

- [117] 1) 실시예 1 내지 4의 구리 나노 입자를 이용하여 XRD Peak을 측정하였으며, 그 결과를 도 9에 나타내었다. 상기 도 9를 참조하면, 실시예 1 내지 4의 구리 나노 입자는 모두 구리 입자라는 점을 확인할 수 있고, 특히 실시예 1의 구리 나노 입자는 구리산화물에 해당하는 피크가 나타나지 않아서 산화되지 않은 순수한 구리 나노 입자라는 점이 확인되었다.

- [118] 2) 실시예 1의 구리 나노 입자를 상온(약 25 °C), 공기 분위기 하에서 30일 동안 보관한 후에 XRD를 측정하고 그 결과를 도 10에 나타내었다. 상기 도 10을 참조하면 30일 동안 공기분위기 하에서 보관된 실시예 1의 구리 나노 입자에서

산화구리에 해당하는 피크가 나타나지 않아서 산화되지 않은 순수한 구리 나노 입자임을 확인할 수 있었고, 본 발명의 실시예 1에 다른 구리 나노 입자가 내산화성이 우수함을 확인할 수 있다.

[119] 3) 실시예 1의 구리 나노 입자를 상온(약 25 °C), 공기 분위기 하에서 100일 동안 보관한 후에 XRD를 측정하고 그 결과를 도 10에 나타내었다. 상기 도 10을 참조하면 100일 동안 공기분위기 하에서 보관된 실시예 1의 구리 나노 입자에서 산화구리에 해당하는 피크가 관찰되어서, 100일이 경과된 샘플에서 산화가 약간 일어났음을 확인할 수 있었다.

[120] 상기 측정예의 결과에서, 실시예 1의 구리 나노 입자는 분말의 상태로 상온에서 공기와 접촉한 상태에서 보통은 7일 안에 쉽게 산화됨에 반하여 본 발명은 적어도 30일 또는 90일 동안 보관하여도 산화되지 않은 순수한 구리 나노 입자의 형태로 존재한다는 점을 확인할 수 있었으며, 이는 본 발명의 구리 나노 입자가 우수한 내산화성을 가지고 있다는 점을 보여주는 결과이다.

[121] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

산업상 이용가능성

[122] 본 발명의 구리 나노 입자의 제조방법은 용매로 다양한 용매를 이용할 수 있고, 물과 같은 수계(水系) 용매도 이용할 수 있어서, 친환경적인 방식으로 구리 나노 입자의 대량생산이 가능하다. 또한, 제조된 구리 나노 입자는 우수한 내산화성을 가지는 것이어서 디스플레이 RFID 등의 전자소자에 전도성 패턴 형성을 위한 잉크로 적용될 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 용매, 고분자, 및 유기산을 포함하는 제1용액을 준비하고 상기 제1용액을 교반하여 제1교반용액을 제조하는 용액제조단계, 상기 제1교반용액, 구리전구체, 및 제1환원제를 혼합하여 제2반응용액을 제조하는 반응단계, 상기 제2반응용액에 제2환원제를 혼합하고 30분 내지 5시간 동안 반응시켜 구리 나노 입자를 포함하는 제3반응용액을 제조하는 제조단계, 그리고 상기 제3반응용액에 포함된 구리 나노 입자를 분리, 회수하는 회수단계,를 포함하는 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 반응단계는, 상기 제1교반용액과 구리전구체를 포함하는 제2용액을 준비하고, 상기 제2용액을 30분 내지 5시간 동안 반응시켜 제1반응용액을 제조하는 제1반응단계, 그리고 상기 제1반응용액에 제1환원제를 혼합하고 30분 내지 5시간 동안 반응시켜 제2반응용액을 제조하는 제2반응단계,를 포함하는 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 유기산은 아스코르빅산 (Ascorbic acid), 에리소르빈산 (Erythorbic acid), 글루쿠로노락톤 (Glucuronolactone), 트리포민 (Triformin, 2,3-diformyloxypopyl formate) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 제1용액의 교반은 50 내지 500 W로 1 내지 20분 동안 초음파 분산 처리하여 이루어지는 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 구리전구체는 황산구리(CuSO_4), 염화제1구리(CuCl), 염화제2구리(CuCl_2), 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 아세트산구리(CH_3COOCu), 탄산구리(CuCO_3), 시안화구리($\text{Cu}(\text{CN})_2$), 요오드화구리(CuI) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 제1환원제와 제2환원제는 각각 독립적으로 하이드라진(N_2H_4 , H_2O), 소듐 보로하이드라이드(NaBH_4), 소듐 클로라이드(NaCl), 소듐 하이드록사이드(NaOH), 암모니아수(NH_4OH), 브롬화

칼륨(KBr), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.

[청구항 7]

제1항에 있어서,

상기 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 아세톤, 이소프로필알콜, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 톨루엔, N-메틸-2-피롤리돈 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.

[청구항 8]

제1항에 있어서,

상기 고분자는 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.

[청구항 9]

제1항에 있어서,

상기 구리 나노 입자는 구형 또는 침상인 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.

[청구항 10]

제1항에 있어서,

상기 구리 나노 입자는 그 크기가 10 nm 이하인 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.

[청구항 11]

제1항에 있어서,

상기 제1환원제는 상기 구리전구체를 기준으로 0.1 내지 1의 몰비로 적용되는 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.

[청구항 12]

제1항에 있어서,

상기 제2환원제는 상기 구리전구체를 기준으로 0.01 내지 0.1의 몰비로 적용되는 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.

[청구항 13]

제1항에 있어서,

상기 제3반응용액은 pH가 6 내지 8인 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.

[청구항 14]

구리 나노 입자, 그리고 상기 구리 나노 입자를 감싸는 환원된 고분자층을 포함하는, 내산화성 구리 나노 입자.

[청구항 15]

제14항에 있어서,

상기 고분자층은 O^2 기가 제거된 고분자를 포함하는 것인, 내산화성 구리 나노 입자.

[청구항 16]

제14항에 있어서,

상기 고분자층은 환원된 폴리아세틸렌(polyacetylene), 환원된 폴리아닐린(polyaniline), 환원된 폴리피롤(polypyrrole), 환원된

폴리티오펜(polythiophene), 환원된
폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)),
환원된 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone) 및 이들의
조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나로 이루어진 것인,
내산화성 구리 나노 입자.

- [청구항 17] 제14항에 있어서,
상기 내산화성 구리 나노 입자는 공기분위기 및 20 °C의 조건에서
90일 동안 내산화성이 유지되는 것인, 내산화성 구리 나노 입자.
- [청구항 18] 제14항에 있어서,
상기 내산화성 구리 나노 입자는 pH가 6 내지 8인 것인, 내산화성
구리 나노 입자.
- [청구항 19] 제14항에 있어서,
상기 내산화성 구리 나노 입자는 그 크기가 10 nm 이하인 것인,
내산화성 구리 나노 입자.
- [청구항 20] 제14항에 따른 내산화성 구리 나노 입자를 포함하는, 구리 잉크.

청구범위 보정서
국제사무국 접수일: 2013 년 7 월 5 일 (05.07.2013)

1. (유지) 용매, 고분자, 및 유기산을 포함하는 제 1 용액을 준비하고 상기 제 1 용액을 교반하여 제 1 교반용액을 제조하는 용액제조단계,

상기 제 1 교반용액, 구리전구체, 및 제 1 환원제를 혼합하여 제 2 반응용액을 제조하는 반응단계,

상기 제 2 반응용액에 제 2 환원제를 혼합하고 30 분 내지 5 시간 동안 반응시켜 구리 나노 입자를 포함하는 제 3 반응용액을 제조하는 제조단계, 그리고

상기 제3반응용액에 포함된 구리 나노 입자를 분리, 회수하는 회수단계,를 포함하는 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.

2. (유지) 제 1 항에 있어서,

상기 반응단계는,

상기 제 1 교반용액과 구리전구체를 포함하는 제 2 용액을 준비하고, 상기 제 2 용액을 30 분 내지 5 시간 동안 반응시켜 제 1 반응용액을 제조하는 제 1 반응단계, 그리고

상기 제 1 반응용액에 제 1 환원제를 혼합하고 30 분 내지 5 시간 동안 반응시켜 제 2 반응용액을 제조하는 제 2 반응단계,

를 포함하는 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.

3. (유지) 제 1 항에 있어서,

상기 유기산은 아스코르빅산 (Ascorbic acid), 에리소르빈산 (Erythorbic acid), 글루쿠로노락톤 (Glucuronolactone), 트리포민 (Triformin, 2,3-di-formyloxypropyl formate) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.

4. (유지) 제 1 항에 있어서,

상기 제1용액의 교반은 50 내지 500 W로 1 내지 20분 동안 초음파 분산

처리하여 이루어지는 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.

5. (유지) 제 1 항에 있어서,

상기 구리전구체는 황산구리(CuSO_4), 염화제1구리(CuCl), 염화제2구리(CuCl_2), 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 아세트산구리(CH_3COOCu), 탄산구리(CuCO_3), 시안화구리($\text{Cu}(\text{CN})_2$), 요오드화구리(CuI) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.

6. (유지) 제 1 항에 있어서,

상기 제1환원제와 제2환원제는 각각 독립적으로 하이드라진($\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{O}$), 소듐 보로하이드라이드(NaBH_4), 소듐 클로라이드(NaCl), 소듐 하이드록사이드(NaOH), 암모니아수(NH_4OH), 브롬화 칼륨(KBr), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.

7. (유지) 제 1 항에 있어서,

상기 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 아세톤, 이소프로필알콜, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 톨루엔, N-메틸-2-피롤리돈 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.

8. (유지) 제 1 항에 있어서,

상기 고분자는 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.

9. (유지) 제 1 항에 있어서,

상기 구리 나노 입자는 구형 또는 침상인 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.

10. (유지) 제 1 항에 있어서,
상기 구리 나노 입자는 그 크기가 10 nm 이하인 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.

11. (유지) 제 1 항에 있어서,
상기 제1환원제는 상기 구리전구체를 기준으로 0.1 내지 1의 몰비로 적용되는 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.

12. (유지) 제 1 항에 있어서,
상기 제2환원제는 상기 구리전구체를 기준으로 0.01 내지 0.1의 몰비로 적용되는 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.

13. (유지) 제 1 항에 있어서,
상기 제3반응용액은 pH가 6 내지 8인 것인, 구리 나노 입자의 제조방법.

14. (정정) 구리 나노 입자, 그리고 상기 구리 나노 입자를 감싸는 환원된 고분자층을 포함하고, 공기분위기 및 20℃의 조건에서 90일 동안 내산화성이 유지되는, 내산화성 구리 나노 입자.

15. (유지) 제 14 항에 있어서,
상기 고분자층은 O^2 기가 제거된 고분자를 포함하는 것인, 내산화성 구리 나노 입자.

16. (유지) 제 14 항에 있어서,
상기 고분자층은 환원된 폴리아세틸렌(polyacetylene), 환원된 폴리아닐린(polyaniline), 환원된 폴리피롤(polypyrrole), 환원된 폴리티오펜(polythiophene), 환원된 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), 환원된 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나로 이루어진 것인, 내산화성 구리 나노 입자.

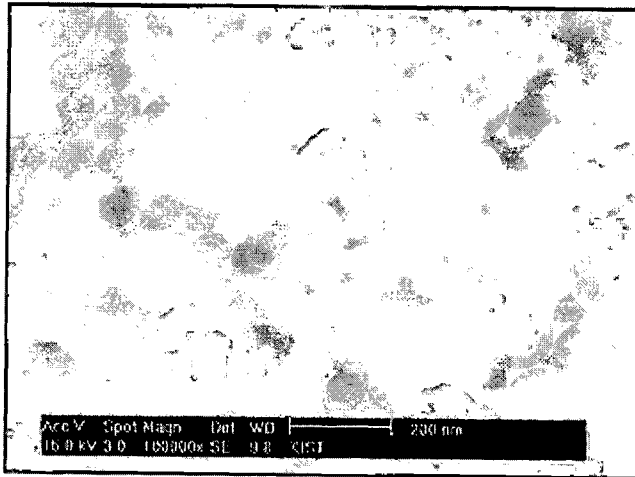
17. (삭제)
18. (유지) 제 14 항에 있어서,
상기 내산화성 구리 나노 입자는 pH가 6 내지 8인 것인, 내산화성 구리 나노 입자.
19. (유지) 제 14 항에 있어서,
상기 내산화성 구리 나노 입자는 그 크기가 10 nm 이하인 것인, 내산화성 구리 나노 입자.
20. (유지) 제14항에 따른 내산화성 구리 나노 입자를 포함하는, 구리 잉크.

조약 제19조(1) 규정의 설명서

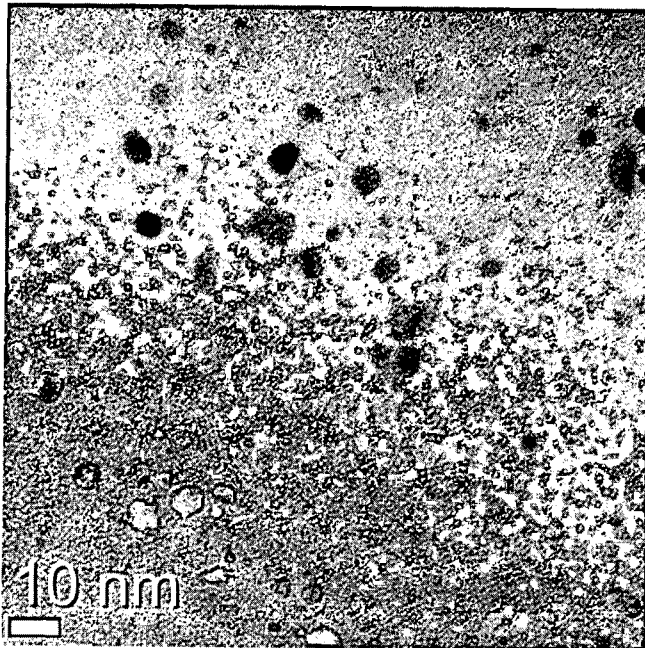
청구항 제1항 내지 제20항을 첨부된 대체 용지의 보정된 제1항 내지 제20항으로 대체하여 주십시오.

제14항에 대하여, 내산화성 구리 나노 입자에 대한 "구리 나노 입자, 그리고 상기 구리 나노 입자를 감싸는 환원된 고분자층을 포함하는" 한정에 대한 기재를, "구리 나노 입자, 그리고 상기 구리 나노 입자를 감싸는 환원된 고분자층을 포함하고, 공기분위기 및 20℃의 조건에서 90일 동안 내산화성이 유지되는" 한정에 대한 기재로 정정하였습니다. 이 보정의 근거는 최초 출원된 명세서의 단락 번호 <23> 및 <63>에서 확인할 수 있습니다.

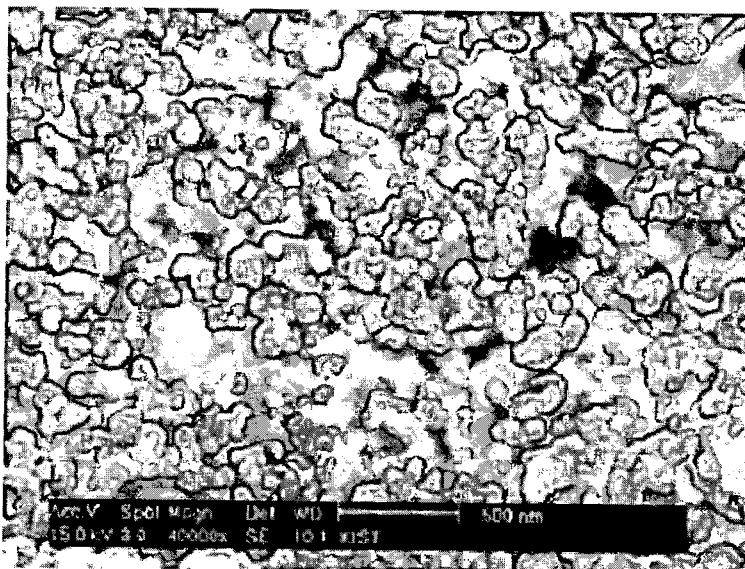
[Fig. 1]



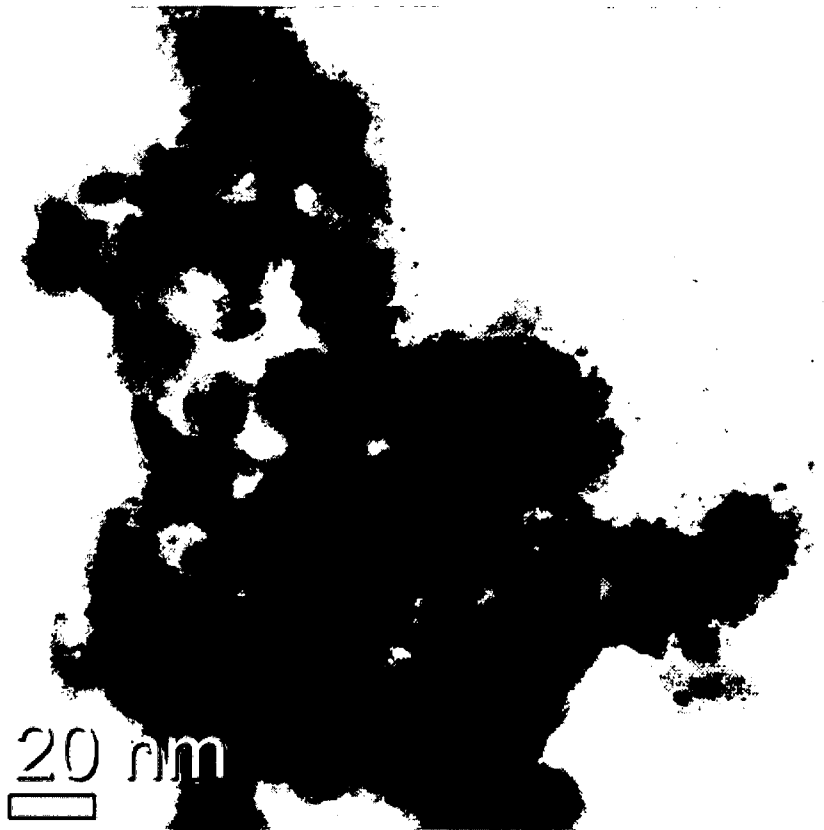
[Fig. 2]



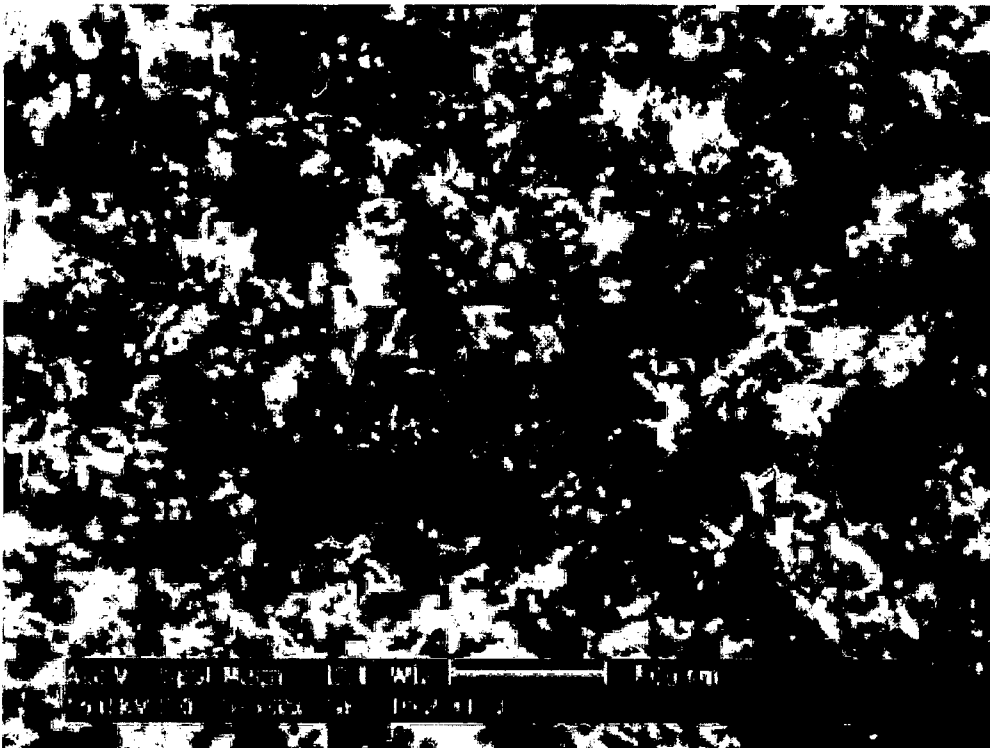
[Fig.3]



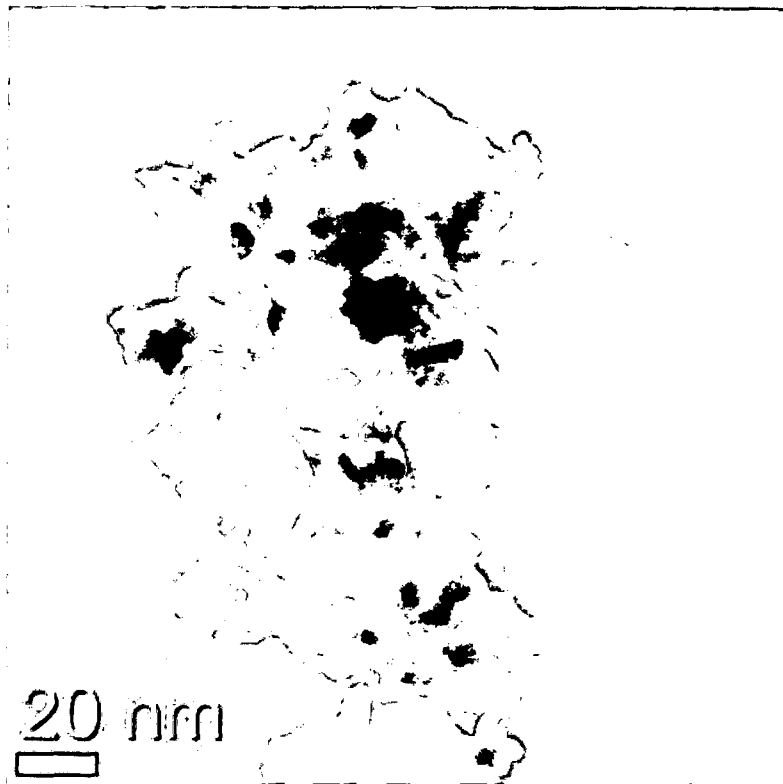
[Fig. 4]



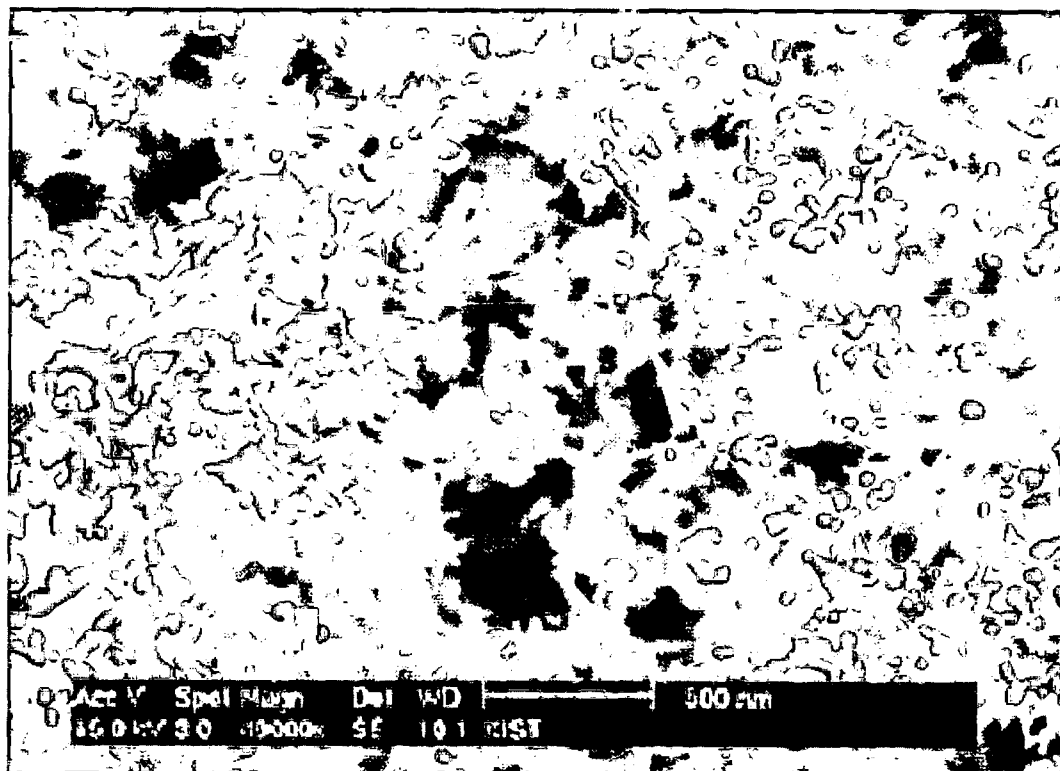
[Fig. 5]



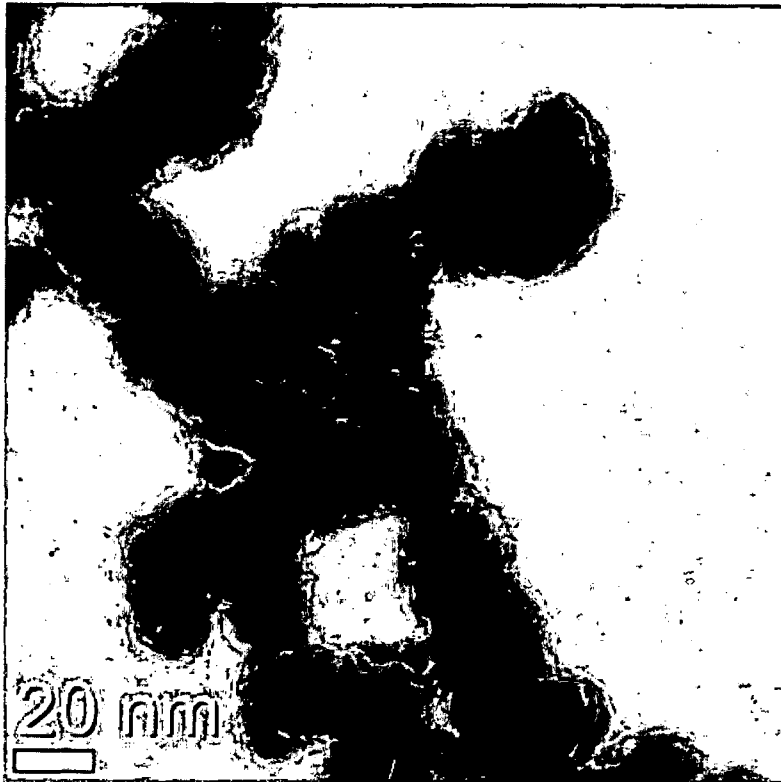
[Fig. 6]



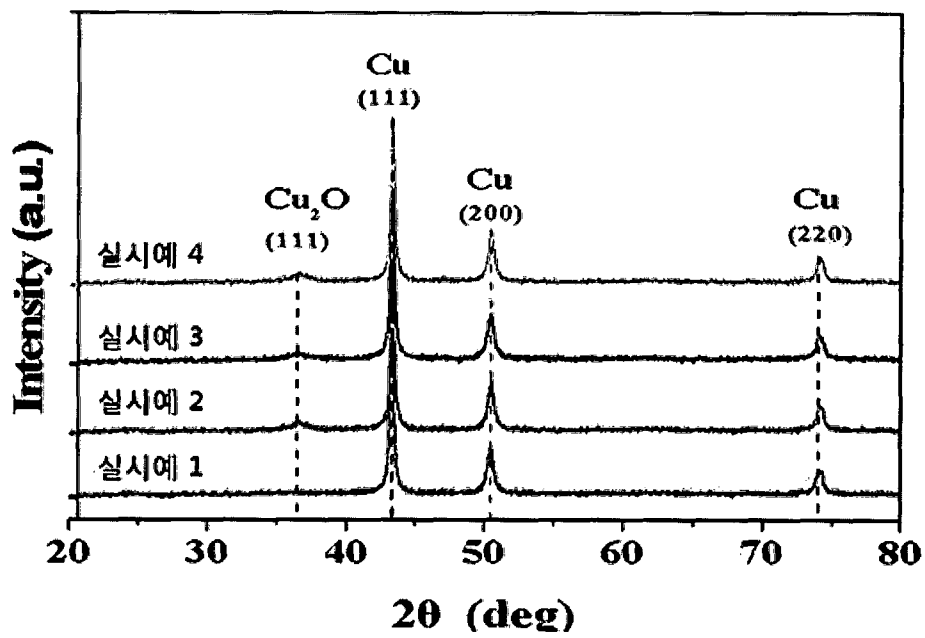
[Fig. 7]



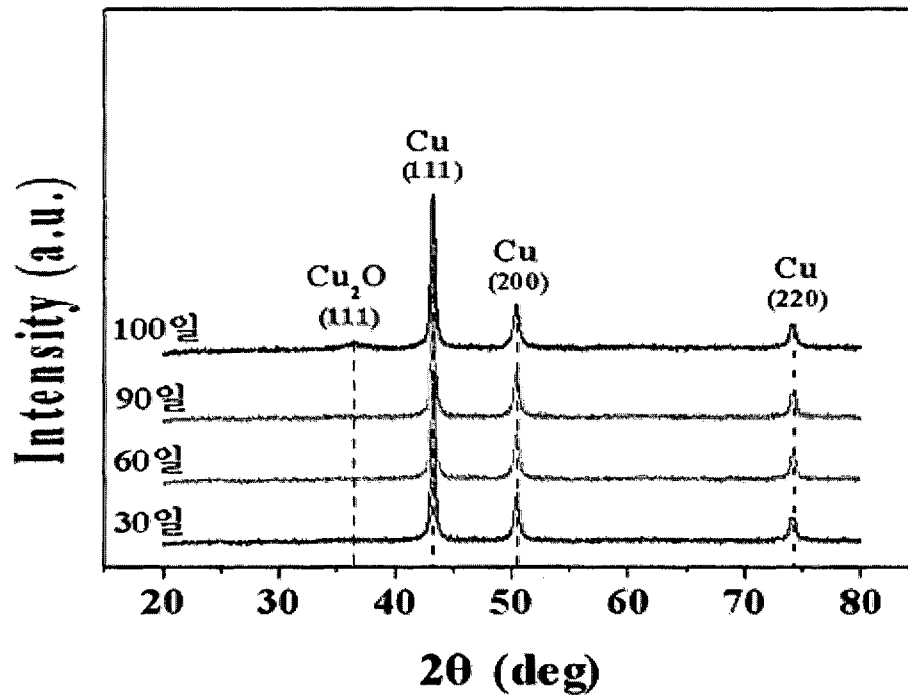
[Fig. 8]



[Fig. 9]



[Fig. 10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/009189**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B22F 9/24(2006.01)i, B22F 1/00(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i, B82Y 40/00(2011.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22F 9/24; B82B 3/00; B22F 1/02; B22F 1/00; B82Y 30/00; C01G 3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: copper nano particle, copper precursor, solvent, polymer, organic acid, reducing agent, stirring, mixing, reaction, separation, collection, oxidation resistance

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	KR 10-2012-0045711 A (CHUNGBUK NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION et al.) 09 May 2012 See abstract and paragraphs [0021]-[0031].	14-16,20 1-13,17-19
A	KR 10-2009-0012028 A (LG CHEM. LTD.) 02 February 2009 See abstract and paragraphs [0010]-[0022].	1-20
A	JP 2008-169474 A (TOHOKU UNIV. et al.) 24 July 2008 See abstract and paragraphs [0014]-[0022].	1-20
A	KR 10-2012-0038878 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 24 April 2012 See abstract and paragraphs [0009]-[0013],[0116]-[0119].	1-20
A	JP 2008-050661 A (SHOEI CHEM. IND., CO.) 06 March 2008 See abstract and paragraphs [0005],[0009] and [0013].	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 MAY 2013 (07.05.2013)

Date of mailing of the international search report

09 MAY 2013 (09.05.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/009189

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0045711 A	09.05.2012	NONE	
KR 10-2009-0012028 A	02.02.2009	CN 101784352 A CN 101784352 B EP 2190613 A2 JP 2010-534280 A US 2010-0116089 A1 US 8236089 B2 WO 2009-014392 A2	21.07.2010 02.11.2011 02.06.2010 04.11.2010 13.05.2010 07.08.2012 29.01.2009
JP 2008-169474 A	24.07.2008	NONE	
KR 10-2012-0038878 A	24.04.2012	CN 102453374 A EP 2441922 A1 JP 2012-082502 A US 2012-0091401 A1	16.05.2012 18.04.2012 26.04.2012 19.04.2012
JP 2008-050661 A	06.03.2008	JP 4725459 B2	13.07.2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B22F 9/24(2006.01)i, B22F 1/00(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i, B82Y 40/00(2011.01)n

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B22F 9/24; B82B 3/00; B22F 1/02; B22F 1/00; B82Y 30/00; C01G 3/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 구리 나노 입자, 구리 전구체, 용매, 고분자, 유기산, 환원제, 교반, 혼합, 반응, 분리, 회수, 내산화성

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X A	KR 10-2012-0045711 A (충북대학교 산학협력단 외) 2012.05.09 요약 및 단락 [0021]-[0031] 참조.	14-16, 20 1-13, 17-19
A	KR 10-2009-0012028 A (주식회사 엘지화학) 2009.02.02 요약 및 단락 [0010]-[0022] 참조.	1-20
A	JP 2008-169474 A (TOHOKU UNIV. 외) 2008.07.24 요약 및 단락 [0014]-[0022] 참조.	1-20
A	KR 10-2012-0038878 A (가부시끼가이샤 도시바) 2012.04.24 요약 및 단락 [0009]-[0013], [0116]-[0119] 참조.	1-20
A	JP 2008-050661 A (SHOEI CHEM. IND., CO.) 2008.03.06 요약 및 단락 [0005], [0009], [0013] 참조.	1-20

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 05월 07일 (07.05.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 05월 09일 (09.05.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

송호근

전화번호 82-42-481-5580



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2012-0045711 A

2012.05.09

없음

KR 10-2009-0012028 A

2009.02.02

CN 101784352 A

2010.07.21

CN 101784352 B

2011.11.02

EP 2190613 A2

2010.06.02

JP 2010-534280 A

2010.11.04

US 2010-0116089 A1

2010.05.13

US 8236089 B2

2012.08.07

WO 2009-014392 A2

2009.01.29

JP 2008-169474 A

2008.07.24

없음

KR 10-2012-0038878 A

2012.04.24

CN 102453374 A

2012.05.16

EP 2441922 A1

2012.04.18

JP 2012-082502 A

2012.04.26

US 2012-0091401 A1

2012.04.19

JP 2008-050661 A

2008.03.06

JP 4725459 B2

2011.07.13