



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0033227
(43) 공개일자 2009년04월01일

(51) Int. Cl.

H01L 31/0224 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7000937

(22) 출원일자 2009년01월16일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2009년01월16일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/071599

국제출원일자 2007년06월19일

(87) 국제공개번호 WO 2007/149883

국제공개일자 2007년12월27일

(30) 우선권주장

60/805,185 2006년06월19일 미국(US)

(71) 출원인

캐보트 코퍼레이션

미합중국 매사추세츠 02210-2019 보스턴, 스위트
1300, 투 씨포트 라인

(72) 발명자

코다스, 토이보, 티.

미국 87122 뉴멕시코주 앨버커키 산 라파엘 애비
뉴 엔이 11102

울자카, 미오드라그

미국 87111 뉴멕시코주 앨버커키 인스브룩 코트
엔이 6109

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영, 양영준

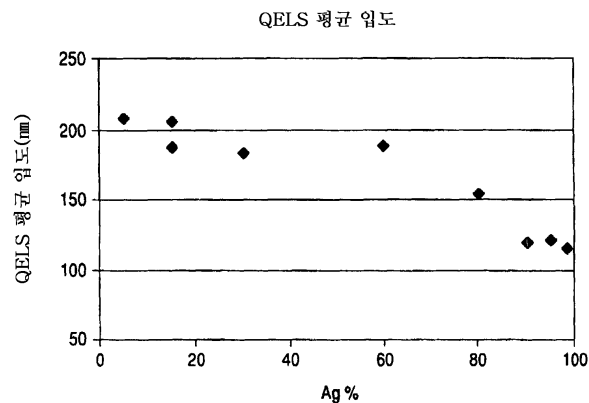
전체 청구항 수 : 총 78 항

(54) 광전지 전도성 특징부 및 그의 형성 방법

(57) 요약

광전지 전도성 특징부 및 광전지 전도성 특징부를 형성하는 방법이 기술되어 있다. 이 방법은 (a) 기재의 적어도 일부에, 1차 입도가 약 10 내지 500 nm 미만이고 세라믹 물질의 연속 또는 비연속 코팅물을 포함하는 금속-함유 입자를 포함하는 조성물을 침적하고; (b) 이 조성물이 광전지 전도성 특징부의 적어도 일부를 형성하도록 조성물을 가열함을 포함한다. 금속-함유 입자는 바람직하게는 불꽃 분사에 의해 생성된다.

대표도 - 도20



(72) 발명자

햄프덴-스미스, 마크, 제이.

미국 87107 뉴멕시코주 앨버커키 파드레 로베르토
엔더블유 5808

포토우, 조지, 피.

미국 87120 뉴멕시코주 앨버커키 컴버랜드 로드 엔
더블유 4809

김, 형락

미국 87111 뉴멕시코주 앨버커키 파크트리 엔이
6220

코왈스키, 마크, 에이치.

미국 87122 뉴멕시코주 앨버커키 벤투라 스트리트
엔이 9215

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 기재의 적어도 일부에, 1차 입도가 약 10 nm 내지 500 nm 미만이고 세라믹 물질의 연속 또는 비연속 코팅물을 포함하는 금속-함유 입자를 포함하는 조성물을 침적하고; (b) 이 조성물이 광전지 전도성 특징부의 적어도 일부를 형성하도록 조성물을 가열함을 포함하는, 광전지 전도성 특징부의 형성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 금속-함유 입자의 입도가 약 10 nm 내지 약 300 nm인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 금속-함유 입자의 입도가 약 10 nm 내지 약 200 nm인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 금속-함유 입자의 입도가 약 10 nm 내지 약 100 nm인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 입자의 크기 분포가 입자의 90 중량% 이상이 2 μm 미만의 입도를 갖는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 입자의 크기 분포가 입자의 90 중량% 이상이 1 μm 미만의 입도를 갖는 것인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 입자의 크기 분포가 입자의 1 중량% 이상이 1 μm 보다 큰 입도를 갖는 것인 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 입자의 크기 분포가 입자의 5 중량% 이상이 1 μm 보다 큰 입도를 갖는 것인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 입자의 금속 대 세라믹 물질의 체적비가 9:1 이상인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 입자의 금속 대 세라믹 물질의 체적비가 19:1 이상인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 조성물이 세라믹 물질의 매트릭스 내 다수의 금속-함유 입자의 응집물을 포함하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 응집물의 입도가 500 nm 미만인 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 응집물의 입도가 75 nm 내지 200 nm인 방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 응집물이 응집물 하나 당 금속-함유 입자를 평균 20개 미만으로 포함하는 방법.

청구항 15

제11항에 있어서, 응집물이 응집물 하나 당 금속-함유 입자를 평균 5개 미만으로 포함하는 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 금속이 은, 구리, 금, 팔라듐, 백금, 니켈, 코발트, 아연, 몰리브덴, 텅스텐 및 이들의 합금 중에서 선택되는 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 금속이 루테튬, 티탄 및 이들의 합금 중에서 선택되는 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 세라믹 물질이 다수의 금속 산화물의 혼합물을 포함하는 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 세라믹 물질이 규소, 아연, 지르코늄, 알루미늄, 티탄, 루테튬, 주석 및 세륨 중에서 선택되는 1종 이상의 원소의 산화물을 포함하는 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 세라믹 물질이 규소, 아연, 지르코늄, 알루미늄, 티탄, 루테튬, 주석 및 세륨 중에서 선택되는 1종 이상의 원소의 2종 이상의 산화물을 포함하는 방법.

청구항 21

제1항에 있어서, 세라믹 물질이 납, 스트론튬, 나트륨, 칼슘, 비스무스 및 붕소 중에서 선택되는 1종 이상의 원소의 산화물을 포함하는 방법.

청구항 22

제1항에 있어서, 세라믹 물질이 납, 스트론튬, 나트륨, 칼슘, 비스무스 및 붕소 중에서 선택되는 1종 이상의 원소의 2종 이상의 산화물을 포함하는 방법.

청구항 23

제1항에 있어서, 금속이 은을 포함하고 세라믹 물질이 실리카를 포함하는 방법.

청구항 24

제1항에 있어서, 침적이 평판 인쇄(lithographic printing), 그라비아 인쇄(gravure printing), 플렉소 인쇄(flexo printing), 광패턴화 인쇄(photopatterning printing), 드랍 온 디맨드 인쇄(drop on demand printing), 시린지 인쇄(syringe printing) 및 에어로졸 젯팅(aerosol jetting)으로 이루어진 군에서 선택되는 방법.

청구항 25

제1항에 있어서, 침적이 스크린 인쇄를 포함하는 방법.

청구항 26

제1항에 있어서, 침적이 직접 기록 인쇄를 포함하는 방법.

청구항 27

제1항에 있어서, 침적이 잉크 젯 인쇄를 포함하는 방법.

청구항 28

제1항에 있어서, 가열이 조성물을 약 400 내지 약 1000 °C로 가열하여 기재 위에 광전지 전도성 특징부를 형성함을 포함하는 방법.

청구항 29

제1항에 있어서, 가열이 조성물을 약 700 내지 약 1000 °C로 가열하여 기재 위에 광전지 전도성 특징부를 형성함을 포함하는 방법.

청구항 30

제1항에 있어서, 가열이 조성물을 약 400 내지 약 700 °C로 가열하여 기재 위에 광전지 전도성 특징부를 형성함을 포함하는 방법.

청구항 31

제1항에 있어서, 전도성 특징부의 두께가 1 μm 보다 큰 방법.

청구항 32

제1항에 있어서, 전도성 특징부의 두께가 5 μm 보다 큰 방법.

청구항 33

제1항에 있어서, 전도성 특징부의 두께가 약 50 nm 내지 약 1 μm 인 방법.

청구항 34

제1항에 있어서, 전도성 특징부의 두께가 약 50 nm 내지 약 200 nm인 방법.

청구항 35

제1항에 있어서, 전도성 특징부의 두께가 약 100 nm 내지 약 500 nm인 방법.

청구항 36

제1항에 있어서, 전도성 특징부가 일련의 핑거(finger) 선 및 이들 핑거 선에 본질적으로 직각으로 침적되어 있는 집전극(collector) 선을 포함하는 방법.

청구항 37

제1항에 있어서, 평행한 핑거 선 또는 집전극 선 또는 이들 둘다의 폭이 200 μm 미만인 방법.

청구항 38

제1항에 있어서, 평행한 핑거 선 또는 집전극 선 또는 이들 둘다의 폭이 100 μm 미만인 방법.

청구항 39

제1항에 있어서, 조성물이 분산제를 포함하는 방법.

청구항 40

제39항에 있어서, 분산제가 폴리아크릴산의 암모늄 염 또는 나트륨 염; 스티렌 아크릴 중합체; 축합된 나프탈렌 술포네이트; 중합된 알킬 나프탈렌 술포산; EO-PO-EO 블록 중합체의 포스페이트; 및 EO-PO-아크릴 중합체로 이루어진 군에서 선택되는 방법.

청구항 41

제39항에 있어서, 분산제가 PVP를 포함하는 방법.

청구항 42

제1항에 있어서, 조성물의 점도가 약 5,000 cP보다 큰 방법.

청구항 43

제1항에 있어서, 조성물의 점도가 약 100 cP 미만인 방법.

청구항 44

제1항에 있어서, 조성물의 점도가 약 50 내지 약 300 cP인 방법.

청구항 45

제1항에 있어서, 조성물의 표면장력이 약 20 내지 약 60 다인/cm인 방법.

청구항 46

제1항에 있어서, 조성물의 표면장력이 약 20 내지 약 40 다인/cm인 방법.

청구항 47

제1항에 있어서, 금속-함유 입자가 하나 이상의 관능기로 관능화되어 있는 방법.

청구항 48

제47항에 있어서, 관능기가 실란을 포함하는 방법.

청구항 49

제48항에 있어서, 실란이 헥사메틸 디실라잔을 포함하는 방법.

청구항 50

제47항에 있어서, 관능기가 실록산을 포함하는 방법.

청구항 51

제50항에 있어서, 실록산이 에틸렌 옥사이드 관능성 실록산을 포함하는 방법.

청구항 52

제50항에 있어서, 실록산이 젤레스트(Gelst) 2-메톡시(폴리에틸렌옥시) 프로필트리메톡시실란을 포함하는 방법.

청구항 53

(a) 금속-함유 기재와 전기 접촉되는, 금속을 포함하는 금속성 입자의 침출 네트워크; 및 (b) 5 중량% 미만의 양으로 세라믹 물질을 포함하고, 이때 침출 네트워크의 저항이 금속의 벌크(bulk) 저항의 5배 미만인, 광전지 전도성 특징부.

청구항 54

제53항에 있어서, 세라믹 물질의 양이 3 중량% 미만인 전도성 특징부.

청구항 55

제53항에 있어서, 세라믹 물질의 양이 2 중량% 미만인 전도성 특징부.

청구항 56

제53항에 있어서, 세라믹 물질의 양이 1 중량% 미만인 전도성 특징부.

청구항 57

제53항에 있어서, 침출 네트워크의 저항이 금속의 벌크 저항의 3배 미만인 전도성 특징부.

청구항 58

제53항에 있어서, 침출 네트워크의 저항이 금속의 벌크 저항의 2배 미만인 전도성 특징부.

청구항 59

제53항에 있어서, 침출 네트워크의 저항이 금속의 벌크 저항의 $1\frac{1}{2}$ 배 미만인 전도성 특징부.

청구항 60

제53항에 있어서, 침출 네트워크의 저항이 $8\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 미만인 전도성 특징부.

청구항 61

제53항에 있어서, 침출 네트워크의 저항이 $5\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 미만인 전도성 특징부.

청구항 62

제53항에 있어서, 침출 네트워크의 저항이 $2\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 미만인 전도성 특징부.

청구항 63

제53항에 있어서, 금속이 은, 구리, 금, 팔라듐, 백금, 니켈, 코발트, 아연, 몰리브덴, 텅스텐 및 이들의 합금 중에서 선택되는 전도성 특징부.

청구항 64

제53항에 있어서, 금속이 루테튬, 티탄 및 이들의 합금 중에서 선택되는 전도성 특징부.

청구항 65

제53항에 있어서, 세라믹 물질이 다수의 금속 산화물의 혼합물을 포함하는 전도성 특징부.

청구항 66

제53항에 있어서, 세라믹 물질이 규소, 아연, 지르코늄, 알루미늄, 티탄, 루테튬, 주석 및 세륨 중에서 선택되는 1종 이상의 원소의 산화물을 포함하는 전도성 특징부.

청구항 67

제53항에 있어서, 세라믹 물질이 규소, 아연, 지르코늄, 알루미늄, 티탄, 루테튬, 주석 및 세륨 중에서 선택되는 1종 이상의 원소의 2종 이상의 산화물을 포함하는 전도성 특징부.

청구항 68

제53항에 있어서, 세라믹 물질이 납, 스트론튬, 나트륨, 칼슘, 비스무스 및 붕소 중에서 선택되는 1종 이상의 원소의 산화물을 포함하는 전도성 특징부.

청구항 69

제53항에 있어서, 세라믹 물질이 납, 스트론튬, 나트륨, 칼슘, 비스무스 및 붕소 중에서 선택되는 1종 이상의 원소의 2종 이상의 산화물을 포함하는 전도성 특징부.

청구항 70

제53항에 있어서, 금속이 은을 포함하고 세라믹 물질이 실리카를 포함하는 전도성 특징부.

청구항 71

제53항에 있어서, 전도성 특징부의 두께가 $1\ \mu\text{m}$ 미만인 전도성 특징부.

청구항 72

제53항에 있어서, 전도성 특징부의 두께가 $5\ \mu\text{m}$ 미만인 전도성 특징부.

청구항 73

제53항에 있어서, 전도성 특징부의 두께가 약 50 nm 내지 약 1 μm 인 전도성 특징부.

청구항 74

제53항에 있어서, 전도성 특징부의 두께가 약 50 nm 내지 약 200 nm인 전도성 특징부.

청구항 75

제53항에 있어서, 전도성 특징부의 두께가 약 100 nm 내지 약 500 nm인 전도성 특징부.

청구항 76

제53항에 있어서, 일련의 핑거 선 및 이들 핑거 선에 본질적으로 직각으로 침적되어 있는 집전극 선을 포함하는 전도성 특징부.

청구항 77

제53항에 있어서, 평행한 핑거 선 또는 집전극 선 또는 이들 둘다의 폭이 200 μm 미만인 전도성 특징부.

청구항 78

제53항에 있어서, 평행한 핑거 선 또는 집전극 선 또는 이들 둘다의 폭이 100 μm 미만인 전도성 특징부.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 금속-함유 나노입자, 그의 합성 및 광전지 전도성 특징부(예: 태양 전지에 사용되는 것)의 형성에서의 그의 용도에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 태양 전지 효율의 개선은 태양 전지 기술의 광범위한 시장 채택에 중요한 영향을 미친다. 예를 들어, 태양 전지의 전방 그리드 전극(grid electrode)의 개선된 성능으로부터 유도된 0.2 %의 전지 효율 개선은 2010년 태양 전지 제조 시장에 2억 5천만 달러 정도의 비용 절감을 가져올 수 있다.
- <3> 태양 전지 효율에 대한 제한의 주된 원인은 전방 그리드 전극의 접촉저항(contact resistance) 및 선저항(line resistance)이다. 전형적인 태양 전지의 일부를 도 1에 개략적으로 도시하였다. 태양 전지의 전방 그리드 전극을 형성하기 위한 전형적인 방법은 스크린 인쇄(screen printing)이다. 전방 그리드 전극을 형성하기 위한 공지의 스크린 인쇄 방법에서, 고 접촉저항은 스크린 인쇄 페이스트(paste)를 태양 전지의 부동태층에 적용한 후에 태양 전지의 가공 조건의 결과로서 발생한다. 부동태층은 종종 질화 규소를 포함한다. 전형적인 스크린 인쇄 페이스트는 마이크로미터-크기의 납유리 입자를 5 중량%보다 많이, 그리고 마이크로미터 크기의 은 입자를 75 중량% 정도로 포함한다. 유리 입자는 높은 가공 온도(예컨대, >800 $^{\circ}\text{C}$)에서 이미터(emitter)/전극 계면의 질화 규소 층을 에칭(etching)한다. 질화 규소 층의 에칭은 전극과 이미터 표면(예컨대, n형 반도체의 표면) 사이의 만족스러운 접촉을 달성하기 위하여 필요하다. 그러나, 이러한 높은 온도에서는, 태양 전지의 규소 이미터층 내 은의 확산 속도가 높아, 바람직하지 않게는 n형 반도체층의 완전 에칭이 일어날 수 있다. 은에 의해 전지의 분로(shunting)가 일어날 수 있기 때문에, n형 반도체층의 완전 에칭은 바람직하지 않다.
- <4> 또한, 스크린 인쇄를 사용하여 전방 그리드 전극을 형성하는 경우, 벌크(bulk) 전극층에 존재하는 일정량의 납유리의 결과로서 높은 선저항이 발생한다. 납유리 입자는 비교적 크기 때문에(μm 크기 범위), 납유리 입자는 비교적 낮은 반응성을 나타내고 전술한 가공 조건하에 치밀질을 형성하도록 소결되지 않는다. 벌크 전극층 내 소결되지 않은 유리 입자의 존재는 그 층의 공극율을 높인다. 벌크 전극층의 다공성은 벌크 전극층의 선저항을 높인다.
- <5> 스크린 인쇄는 전방 그리드 전극을 인쇄하기 위한 저렴하고 빠른 방법이지만, 또한 약 100 μm 보다 좁은 그리드 선(gridline)의 인쇄는 가능하지 않다. 또한, 태양 전지는 기계적으로 취급되어야 한다는 점 때문에 스크린 인쇄 방법에 의해 태양 전지가 파손될 수 있다. 따라서, 전지 파손을 최소화하면서도, 폭 100 μm 이하의 그리드선을 제공하는 전방 그리드 전극을 인쇄하는 방법이 필요하다. 예를 들어, 그리드선 전극의 폭을 100 μm 에서 50 μm 로 줄임으로써 표준의 태양 전지의 활성 면적이 2 % 추가될 것이다. 또한, 접촉저항 및 선저항을 최소화하는

전방 그리드 전극을 인쇄하는 방법이 필요하다.

<6> 발명의 요약

<7> 놀랍게도, 전술한 요구를 충족시키는 효율적인 방법은 중합체성 물질 또는 세라믹 물질(예: 금속 산화물)이 표면 코팅되어 있는 본 발명의 나노-크기의 금속 입자를 포함하는 잉크로부터 광전지 전도성 특징부를 형성하는 것임이 밝혀졌다. 바람직하게는, 표면 코팅물은 부동태층(예컨대, 질화 규소 층)을 예칭할 수 있어서, 인접한 입자의 금속상들을 함께 소결시켜 이미터층(예컨대, n형 반도체층)과 직접 전기접촉되는 연속 전극 구조를 형성할 수 있다. 표면 코팅되어 있는 나노-크기의 금속 입자는 그의 마이크로미터-크기의 대응물보다 높은 반응성을 가질 것으로, 전지의 가공 온도가 낮아진다. 더 낮은 가공 온도는 태양 전지의 규소 이미터층 내로의 은의 확산을 최소화할 수 있으므로, 전지의 분리가 최소화된다. 또한, 표면 코팅되어 있는 나노-크기의 금속 입자는 소결 온도가 더 낮을 것이고, 이미터 계면으로의 은의 전달이 더 나아지도록 은 용해/재침전을 위한 상 공간을 바꿀 가능성을 갖는다. 또한, 표면 코팅되어 있는 나노-크기의 금속 입자는 마이크로미터-크기의 입자에 비하여 더 높은 반응성 및 더 낮은 소결 온도(높은 입자간 확산속도)를 가질 것으로, 더 치밀한 전극층을 생성하게 하고 이미터 계면에서 더 많은 공기 접촉의 기회를 부여할 것이다. 마지막으로, 표면 코팅되어 있는 나노-크기의 금속 입자는 그의 크기 때문에 부동태층의 표면 조도에 더 우수하게 일치되고, 표면과의 공기 물리접촉을 증가시켜 예칭을 증가시킬 수 있을 것이다.

<8> 금속-함유 나노입자는 금속 또는 금속 합금을 함유하는 입자로서, 평균 입도가 1 내지 1000 nm 미만이다. 이러한 입자는, 예를 들어 은 나노입자를 기재에 적용한 다음(예를 들어, 잉크 젯(ink jet) 인쇄에 의해) 별크상은 의 용점보다 상당히 낮은 온도에서 소결시켜 바람직한 전도체를 생성할 수 있는 전자 장치를 위한 전기 전도체의 생성에서와 같은 광범위한 가능한 용도를 갖는다.

<9> 제1 양상에서, 본 발명은 (a) 기재의 적어도 일부에, 1차 입도가 약 10 내지 500 nm 미만이고 세라믹 물질의 연속 또는 비연속 코팅물을 포함하는 금속-함유 입자를 포함하는 조성물을 침적(deposit)하고; (b) 이 조성물이 광전지 전도성 특징부의 적어도 일부를 형성하도록 조성물을 가열함을 포함하는, 광전지 전도성 특징부의 형성 방법에 관한 것이다.

<10> 본원에 사용된 입도란, 중량 평균 입도를 뜻한다.

<11> 본 발명의 제1 양상에 따른 일부 실시양태에서, 금속-함유 입자의 1차 입도는 약 10 내지 약 500 nm, 예를 들어 약 10 내지 약 300 nm, 약 10 내지 약 200 nm, 약 10 내지 약 100 nm, 약 10 내지 약 80 nm, 약 10 nm 내지 약 60 nm, 예를 들어 약 30 내지 약 50 nm이다. 전형적으로, 이러한 금속-함유 입자는 입자의 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상이 500 nm 미만의 크기를 갖는 입도 분포를 갖는다. 일부 실시양태에서, 금속-함유 입자는 입자의 90 중량% 이상의 크기가 2 μm 미만, 예컨대 1 μm 미만인 입도 분포를 갖는다. 또한, 금속-함유 입자는 임의로는 소량의 마이크로미터-크기의 입자를 포함한다. 예를 들어, 입자는 입자의 1 중량% 이상, 예컨대 5 중량% 이상의 크기가 1 μm보다 큰 입도 분포를 가질 수 있다.

<12> 본 발명의 제1 양상에 따른 일부 실시양태에서, 각 입자의 금속 대 세라믹 물질의 체적비는 9:1 이상, 예를 들어 19:1 이상, 예를 들어 98:1 이상이다. 일부 실시양태에서, 각 입자의 금속 대 세라믹 물질의 중량비는 8:2 이상이다.

<13> 또 하나의 양상에서, 금속-함유 입자를 포함하는 조성물은 세라믹 물질의 매트릭스 내 다수의 금속-함유 입자의 응집물을 포함한다. 일부 실시양태에서, 응집물은 입도가 500 nm 미만이다. 임의로는, 각 응집물은 입도가 100 nm 미만인 금속-함유 입자를 포함한다.

<14> 본 발명의 제1 양상에 따른 일부 실시양태에서, 응집물의 입도는 300 nm 미만, 예를 들어 200 nm 미만, 예를 들어 100 nm 미만이고, 일부 경우에서 50 nm 미만이다. 일부 실시양태에서, 응집물의 입도는 75 내지 500 nm, 예컨대 75 내지 300 nm, 75 내지 약 200 nm, 또는 100 내지 500 nm이다. 전형적으로, 응집물은 응집물 하나 당 상기 금속-함유 입자를 평균 20개 미만, 예를 들어 평균 10개 미만, 예를 들어 평균 5개 미만으로 포함한다.

<15> 본 발명에 따른 제1 양상에 따른 일부 실시양태에서, 금속은 은, 구리, 금, 팔라듐, 백금, 니켈, 코발트, 아연, 몰리브덴, 텅스텐, 및 이들의 합금 중에서 선택된다. 일부 실시양태에서, 금속은 루테튬, 티탄, 및 이들의 합금 중에서 선택된다. 일부 실시양태에서, 세라믹 물질은 다수의 금속 산화물의 혼합물, 예컨대 규소, 아연, 지르코늄, 알루미늄, 티탄, 루테튬, 주석 및 세륨 중에서 선택되는 1종 이상의 원소의 산화물을 포함한다. 다른 실시양태에서, 세라믹 물질은 규소, 아연, 지르코늄, 알루미늄, 티탄, 루테튬, 주석 및 세륨 중에서 선택되는 1종 이상의 원소의 2종 이상의 산화물을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 세라믹 물질은 납, 스트론튬,

나트륨, 칼슘, 비스무스 및 붕소 중에서 선택되는 1종 이상의 원소의 산화물을 포함한다. 다른 실시양태에서, 세라믹 물질은 납, 스트론튬, 나트륨, 칼슘, 비스무스 및 붕소 중에서 선택되는 1종 이상의 원소의 2종 이상의 산화물을 포함한다. 바람직하게는, 상기 금속은 은이고 상기 세라믹 물질은 실리카이다.

- <16> 본 발명의 제1 양상에 따른 일부 실시양태에서, 금속-함유 입자는 하나 이상의 관능기로 관능화된다. 일부 실시양태에서, 관능기는 실란, 예컨대 헥사메틸 디실라잔을 포함하는 실란을 포함한다. 다른 실시양태에서, 관능기는 실록산, 예컨대 에틸렌 옥사이드 관능성 실록산(예: 젤레스트(Gelst) 2-메톡시(폴리에틸렌옥시) 프로필트 리메톡시실란)을 포함한다.
- <17> 본 발명의 제1 양상에 따른 일부 실시양태에서, 침적은 평판 인쇄(lithographic printing), 그라비아 인쇄(gravure printing), 플렉소 인쇄(flexo printing), 광패턴화 인쇄(photopatterning printing), 드랍 온 디맨드 인쇄(drop on demand printing), 시린지 인쇄(syringe printing) 및 에어로졸 젯팅(aerosol jetting)으로 이루어진 군에서 선택된다. 일부 실시양태에서, 침적은 스크린 인쇄를 포함한다. 다른 실시양태에서, 침적은 직접 기록 인쇄(direct write printing)를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 침적은 잉크 젯 인쇄를 포함한다.
- <18> 본 발명의 제1 양상에 따른 일부 실시양태에서, 가열은 조성물을 약 400 내지 약 1000 °C로, 예컨대 약 700 내지 약 1000 °C로, 약 400 내지 약 700 °C로 가열하여 기재 위에 광전지 전도성 특징부를 형성함을 포함한다.
- <19> 본 발명의 제1 양상에 따른 일부 실시양태에서, 조성물은 잉크 형태일 때 입자의 분산을 촉진하는 1종 이상의 분산제를 포함한다. 일부 실시양태에서, 분산제는 폴리아크릴산의 암모늄 염 또는 나트륨 염; 스티렌 아크릴 중합체; 축합된 나프탈렌 술포네이트; 중합된 알킬 나프탈렌 술포산; EO-PO-EO 블록 중합체의 포스페이트; 및 EO-PO-아크릴 중합체로 이루어진 군에서 선택된다. 바람직한 실시양태에서, 분산제는 폴리비닐 피롤리돈(PVP)을 포함한다.
- <20> 본 발명의 제1 양상에 따른 일부 실시양태에서, 조성물의 점도는 약 5,000 cP보다 크고, 예컨대 7000 cP보다 크고, 1000 cP보다 크다. 다른 실시양태에서, 조성물의 점도는 약 100 cP 미만, 예컨대 약 50 cP 미만, 약 10 cP 미만, 약 5 cP 미만, 약 1 cP 미만이다. 또 다른 실시양태에서, 조성물의 점도는 약 50 cP 내지 약 300 cP, 약 50 내지 약 200 cP, 약 50 내지 약 100 cP이다.
- <21> 본 발명의 제1 양상에 따른 일부 실시양태에서, 조성물의 표면장력은 약 20 내지 약 60 다인/cm, 예컨대 약 20 내지 약 40 다인/cm이다.
- <22> 본 발명의 제1 양상에 따른 일부 실시양태에서, 전도성 특징부의 두께는 1 μm 보다 크고, 예컨대 5 μm 보다 크다. 일부 실시양태에서, 전도성 특징부의 두께는 약 50 nm 내지 약 1 μm , 예컨대 약 50 내지 약 200 nm, 약 100 내지 약 500 nm이다.
- <23> 본 발명의 제1 양상에 따른 일부 실시양태에서, 전도성 특징부는 일련의 핑거(finger) 선 및 이들 핑거 선에 본질적으로 직각으로 침적되어 있는 집전극(collector) 선을 포함한다. 일부 실시양태에서, 평행한 핑거 선 또는 집전극 선 또는 이들 둘다의 폭은 200 μm 미만, 예컨대 100 μm 미만이다.
- <24> 본 발명의 방법은, 특히 낮은 세라믹(예컨대, 유리) 농도를 가질 수 있는 고 전도성 특징부를 형성하는 능력을 제공한다. 제2 양상에서, 예를 들어 본 발명은 (a) 규소-함유 기재와 전기 접촉되는, 금속을 포함하는 금속성 입자의 침출 네트워크; 및 (b) 5 중량% 미만, 예컨대 3 중량% 미만, 2 중량% 미만, 1 중량% 미만의 양으로 세라믹 물질을 포함하고, 이때 침출 네트워크가 금속의 벌크 저항의 5배 미만, 예컨대, 3배 미만, 2배 미만, 1½배 미만의 저항을 갖는, 광전지 전도성 특징부에 관한 것이다. 본 발명의 제2 양상에 따른 일부 실시양태에서, 침출 네트워크는 8 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 미만, 예컨대 5 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 미만, 2 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 미만인 저항을 갖는다.
- <25> 본 발명의 제2 양상에 따른 일부 실시양태에서, 금속은 은, 구리, 금, 팔라듐, 백금, 니켈, 코발트, 아연, 몰리브덴, 텅스텐, 및 이들의 합금 중에서 선택된다. 일부 실시양태에서, 금속은 루테튬, 티탄 및 이들의 합금 중에서 선택된다. 일부 실시양태에서, 세라믹 물질은 다수의 금속 산화물의 혼합물, 예컨대 규소, 아연, 지르코늄, 알루미늄, 티탄, 루테튬, 주석 및 세륨 중에서 선택되는 1종 이상의 원소의 산화물을 포함한다. 다른 실시양태에서, 세라믹 물질은 규소, 아연, 지르코늄, 알루미늄, 티탄, 루테튬, 주석 및 세륨 중에서 선택되는 1종 이상의 원소의 2종 이상의 산화물을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 세라믹 물질은 납, 스트론튬, 나트륨, 칼슘, 비스무스 및 붕소 중에서 선택되는 1종 이상의 원소의 산화물을 포함한다. 다른 실시양태에서, 세라믹 물질은 납, 스트론튬, 나트륨, 칼슘, 비스무스 및 붕소 중에서 선택되는 1종 이상의 원소의 2종 이상의 산화물을 포함한다. 바람직하게는, 상기 금속은 은이고 상기 세라믹 물질은 실리카이다.

<26> 본 발명의 제2 양상에 따른 일부 실시양태에서, 전도성 특징부의 두께는 1 μm 보다 크고, 예컨대 5 μm 보다 크다. 다른 실시양태에서, 전도성 특징부의 두께는 약 50 nm 내지 약 1 μm , 예컨대 약 50 내지 약 200 nm, 약 100 내지 약 500 nm이다. 일부 실시양태에서, 전도성 특징부는 일련의 평거 선 및 이들 평거 선에 본질적으로 직각으로 침적되어 있는 집전극 선을 포함한다. 일부 실시양태에서, 평행한 평거 선 또는 집전극 선 또는 이들 둘다의 폭은 200 μm 미만, 예컨대 100 μm 미만이다.

발명의 상세한 설명

<53> 본 발명은 하나의 실시양태에서 (a) 기재의 적어도 일부에, 1차 입도가 약 10 내지 500 nm 미만이고 세라믹 물질의 연속 또는 비연속 코팅물을 포함하는 금속-함유 입자를 포함하는 조성물을 침적하고; (b) 선구물질 조성물이 광전지 전도성 특징부의 적어도 일부를 형성하도록 조성물을 가열함을 포함하는, 광전지 전도성 특징부의 형성 방법에 관한 것이다. 일부 실시양태에서, 세라믹-코팅된, 금속-함유 나노입자는 1단계 증기상 공정에서 생성된다.

<54> 금속-함유 입자

<55> 본 발명의 광전지 전도성 특징부를 생성하는데 사용되는 입자는 코어/셸 배열을 갖는데, 이때 코어는 금속 또는 금속 합금으로 이루어지고 셸은 세라믹 물질로 이루어진다. 입자는 세라믹 물질의 분리된 연속 또는 비연속 코팅물을 갖는 개개의 금속-함유 입자로서 존재할 수 있고/있거나, 입자는 세라믹 물질의 통상의 매트릭스 내 다수의 금속-함유 입자의 응집물로서 존재할 수 있다. 이하에 더 상세하게 논의되겠지만, 응집물 및/또는 개개의 입자로서 금속-함유 입자의 특질은 증기상 합성 공정에 유입되는 금속 및 세라믹 선구물질의 상대적인 양에 따라 좌우될 것이다. 일부 실시양태에서, 금속-함유 입자는 결정질 금속-함유 입자이다.

<56> 입자 내 금속은 실질적으로 임의의 유형의 금속을 포함할 수 있고, 단일 금속 및 금속 합금을 둘다 포함할 수 있다. 특히 바람직한 금속으로는 팔라듐(Pd), 은(Ag), 니켈(Ni), 코발트(Co), 구리(Cu), 금(Au), 백금(Pt), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 아연(Zn), 루테튬(Ru) 및 티탄(Ti) 등에서 선택된 1종 이상이 있다. 전형적인 합금으로는 Cu/Ni, Cu/Zn 및 Pd/Pt 합금 뿐만 아니라, Ag/Pd 합금(예: Ag:Pd 비가 약 70:30인 것)이 있다. 팔라듐, 은, 니켈, 구리, 금 및 백금 중 1종 이상을 포함하는 금속-함유 입자가 바람직하고, 더욱 더 특히는 팔라듐, 은, 니켈 및 구리 중 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는, 금속은 은 또는 은 합금이다.

<57> 유사하게는, 세라믹 물질의 선택은 좁게 한정되지 않지만, 증기상 합성 공정에서 세라믹 물질이 금속보다 더 높은 온도에서 응축하는 보통의 경우에, 금속 및 세라믹의 상대적인 표면 습윤 특성은 금속을 재분포시켜(금속이 세라믹에 응축하기 때문에) 최종 입자의 코어에 대한 표면층을 형성하는 것일 수 있다. 전형적으로 세라믹 셸 물질로는 산화물, 예를 들어 규소, 지르코늄, 티탄, 알루미늄, 세륨, 아연, 주석, 비스무스, 몰리브덴, 망간, 바나듐, 니오브, 탄탈륨, 텅스텐, 철, 크롬, 코발트, 니켈, 구리, 이트륨, 마그네슘, 토륨, 루테튬 및 가돌리늄 중 1종 이상의 산화물이 있다. 일부 실시양태에서, 세라믹 물질은 다수의 금속 산화물의 혼합물을 포함한다. 다른 실시양태에서, 세라믹 셸 물질은 규소, 지르코늄, 티탄, 알루미늄, 세륨, 아연, 주석, 비스무스, 몰리브덴, 망간, 바나듐, 니오브, 탄탈륨, 텅스텐, 철, 크롬, 코발트, 니켈, 구리, 이트륨, 마그네슘, 토륨, 루테튬 및 가돌리늄 중 2종 이상의 산화물을 포함한다. 일부 실시양태에서, 세라믹 셸 물질은 납, 스트론튬, 나트륨, 칼슘, 비스무스 및 붕소 중에서 선택된 1종 이상의 원소의 산화물을 포함한다. 일부 실시양태에서, 세라믹 셸 물질은 납, 스트론튬, 나트륨, 칼슘, 비스무스 및 붕소 중에서 선택된 1종 이상의 원소의 2종 이상의 산화물을 포함한다. 일부 바람직한 산화물은 실리카, 티타니아, 지르코니아, 세리아 및 산화 주석이고, 실리카가 특히 바람직하다. 모든 경우에서, 이들 산화물은 소량 또는 다량의 도핑제(dopant) 원소로 도핑될 수 있는데, 이때 도핑 농도가 높으면 별개의 혼합 금속 산화물 상이 형성될 수 있다. 일부 경우에서, 세라믹 물질로서 사용되는 산화물 또는 산화물들은 입자에 유리화 같은 셸을 생성할 수 있다. 산화물은 2종 이상의 원소로 이루어지는 복합 산화물일 수 있다(예컨대, Y-Yb-O, Ba-Ti-O, Zn-Si-B-O 등). 또한, 다양한 다른 세라믹 물질을 사용하여 입자 셸, 예를 들어 탄화물(예: 탄화 규소 또는 탄화 티탄); 붕화물(예: 붕화 티탄); 및 질화물(질화 규소 또는 질화 티탄 포함); 규화물(예: 규화 티탄); 옥시질화물; 옥시황화물; 및 옥시탄화물을 생성할 수 있다.

<58> 금속 코어 및 세라믹 셸로 선택되는 특정 물질에 따라, 최종 입자는 코팅되지 않은 금속의 나노입자에 비하여 관능성이 강화되거나 부가될 수 있다. 예를 들어, 산화물층은 부분적으로 투명한 착색층일 수 있고, 이 경우에 최종의 금속/금속 산화물 입자는 색과 함께 금속성 반사를 나타낼 수 있다. 또한, 셸 물질로서 SiO_2 가 사용되는 경우, 실리카 표면을 처리하기 위한 다양한 공지의 방법(예: 실란화, 소수성 또는 친수성 특성의 부여, 실리

카 표면에서의 상이한 리간드의 부가, 표면 산도의 개질 등)을 사용하여 입자에 관능성(예: 강화된 접착성, 개선된 내구성 및 환경 저항성, 및 감소된 경화 시간)을 제공할 수 있다. 일부 실시양태에서, 입자는 하나 이상의 관능기로 관능화된다. 일부 실시양태에서, 관능기는 실란, 예컨대 헥사메틸 디실라잔을 포함하는 실란을 포함한다. 다른 실시양태에서, 관능기는 실록산, 예컨대 에틸렌 산화물 관능성 실록산(예: 젤레스트 2-메톡시(폴리에틸렌옥시) 프로필트리메톡시실란)을 포함한다.

<59> 본 발명의 일부 실시양태의 입자(개개의 입자로서 또는 응집물의 일부로서)는, X선 회절(XRD)에 의해 측정된 크기가 50 nm 미만이고, 투과형 전자 현미경(TEM)에 의해 측정된 1차 입도가 약 10 내지 100 nm 미만, 전형적으로는 약 10 내지 80 nm, 예를 들어 약 10 내지 약 50 nm, 또는 약 20 내지 약 60 nm, 예를 들어 약 30 내지 약 50 nm인 작은 결정 영역을 갖는다.

<60> 일부 실시양태에서, 입자의 1차 입도는 약 10 내지 약 500 nm, 예를 들어 약 10 내지 약 300 nm, 약 10 내지 약 200 nm, 약 10 내지 약 100 nm이다.

<61> 또한, 일부 실시양태에서, 금속 또는 금속 합금 영역은, 응집물로서 존재하든지 또는 개개의 코팅된 입자로서 존재하든지, 입자의 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상의 입도가 500 nm 미만인 좁은 입도 분포를 나타내는 경향이 있고, 이때 입도 분포는 준전기 광산란(QELS)을 사용하여 측정한다. 일부 실시양태에서, 금속-함유 입자는 입자의 90 중량% 이상의 입도가 2 μm 미만, 예컨대 1 μm 미만인 입도 분포를 갖는다. 또한, 선택 가능한 실시양태에서, 금속-함유 입자는 소량의 마이크로미터-크기의 입자를 포함한다. 예를 들어, 입자는 임의로는 입자의 1 중량% 이상, 예컨대 5 중량% 이상 또는 10 중량% 이상의 입도가 1 μm 보다 큰 입도 분포를 갖는다.

<62> 일부 실시양태에서, 금속-함유 입자가 응집물로서 분말 배치 내에 존재하는 경우, 응집물은 일반적으로는 중량 평균 입도가 500 nm 미만, 예를 들어 300 nm 미만, 예를 들어 200 nm 미만, 일부 경우에는 100 nm 미만, 50 nm 미만이고, 이때 응집물 입도는 준전기 광산란(QELS)을 사용하여 측정한다. 일부 실시양태에서, 응집물의 입도는 75 내지 500 nm, 예컨대 75 내지 300 nm, 75 내지 약 200 nm, 또는 100 내지 500 nm이다. 전형적으로는, 응집물은 각각 응집물 하나 당 상기 금속-함유 입자를 평균 20개 미만, 예를 들어 평균 10개 미만, 예를 들어 평균 5개 미만으로 포함한다.

<63> 응집물은 그의 작은 크기 때문에, 바람직하게는 분쇄 없이 잉크 젯팅(ink jetting) 가능하다. 전형적으로, 응집물은 응집물 하나 당 상기 금속-함유 입자를 평균 20개 미만, 예를 들어 평균 10개 미만, 예를 들어 평균 5개 미만으로 포함한다.

<64> 일부 실시양태에서, 입자가 개개의 코팅된 금속-함유 입자이고/입자이든지, 세라믹 물질의 통상의 매트릭스 내 다수의 금속-함유 입자의 응집물이든지, 각 입자 내 금속 대 세라믹 물질의 체적비는 보통 9:1(금속 90 체적%/세라믹 10 체적%) 이상, 예를 들어 19:1(금속 95 체적%/세라믹 5 체적%) 이상, 98:1(금속 98 체적%/세라믹 1 체적%) 이상이다. 그 결과, 세라믹 코팅의 두께는 보통 매우 얇아서(전형적으로 10 nm 미만), 실리카-코팅된 은 입자의 바람직한 실시양태의 경우에, 코팅물이 입자의 응집을 방지하기는 하지만, 입자로부터 생성되는 박막은 반사성이고, 높은 은 농도에서(>95 중량%) 입자가 전도성이다.

<65> 증기상 합성

<66> 본 발명의 방법에서 사용된 입자는 나노입자의 금속/합금 코어 및 세라믹 코팅물의 선구물질들을 고온의 반응 대역에서 기화시켜 세라믹의 증기 및 금속/합금의 증기를 형성한 후, 이들 증기를 응축/핵형성시켜 원하는 나노입자를 형성하는 1단계 방법에 의해 생성할 수 있다. 보통의 경우, 세라믹 물질은 금속/합금보다 높은 비점을 가지므로, 금속 성분보다 먼저 증기로부터 응축하는 것으로 생각된다. 임의의 특정 이론에 결부시키려는 것이 아니라, 금속/합금 증기는 이미 형성되어 있는 세라믹 입자에 금속/합금 나노클러스터(nanocluster)로서 응축하는 것으로 생각된다. 그러나, 관련된 높은 온도에서, 금속/합금은 매우 이동성이고, 입자는 더 낮은 표면 에너지의 세라믹 성분이 금속-함유 나노입자의 외부 코팅물로서 존재하는 열역학적으로 바람직한 형태로 재배열하는 것으로 생각된다.

<67> "선구물질"이란 용어는 나노입자에 포함시키기 위한 1종 이상의 성분을 포함하는 조성물을 뜻한다. "성분"이란 나노입자의 일부가 되는 선구물질의 일부 이상의 식별가능한 부분을 뜻한다. 예를 들어, 전체 조성물이 나노입자에 포함되는 경우에 성분은 선구물질의 전체 조성물일 수 있다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 세라믹 물질 자체는 기화되어 금속/합금 선구물질의 증기와 접촉된다. 그러나, 더 자주, 성분은 선구물질의 전체 조성물보다 적은 임의의 것일 것이고, 오직 선구물질의 조성물 및 나노입자 내에 존재하는 구성 요소일 수 있다. 예

를 들어, 이는 종종 고온 반응 대역에서 선구물질이 분해되는 경우이고, 분해 생성물 내 1종 이상의 원소는 분해 생성물의 추가 반응의 존재하 또는 부재하에 나노입자의 일부, 예를 들어 금속/합금 코어 또는 금속 산화물 코팅물이 된다.

- <68> 선구물질은 기화될 임의의 물질, 또는 기화되고 필요에 따라 분해되어 고온의 반응 대역에서 바람직한 세라믹 및 금속/합금 증기를 생성할 수 있는 중간생성물을 갖는 임의의 물질일 수 있다. 금속/합금 성분의 경우에서, 선구물질은 일반적으로 액체 매개체에 용해될 수 있는 1종 이상의 금속 염일 것이다. 이러한 염은 질산염 및 염화물과 같은 단순한 무기 산 염을 포함할 수 있다. 그러나, 고온의 반응 대역이 불꽃 반응기의 일부인 바람직한 실시양태에서, 유기 산의 염(예: 금속 카르복실레이트, 금속 알콕사이드, 또는 다른 유기 유도체) 형태의 1종 이상의 선구물질을 사용하여, 선구물질이 불꽃 반응기 연료의 일부 이상을 제공하는 것이 바람직할 수 있다. 유사하게는, 유기 유도체는, 예를 들어 세라믹 셀이 실리콘인 경우 적합한 선구물질이 핵사메틸디실록산을 포함하도록, 세라믹 셀의 선구물질로서 사용될 수 있다.
- <69> 본 발명의 합성 방법을 수행함에 있어서, 세라믹 셀에 의해 둘러싸여 있는 금속 코어를 포함하는 바람직한 나노입자를 생성할 때 금속 선구물질 대 세라믹 선구물질의 체적비가 중요한 것으로 밝혀졌다. 자세한 비는 사용된 특정 금속 및 세라믹에 의존하지만, 일반적으로 선구물질 혼합물 내 금속 대 세라믹의 체적비는 4:1 이상, 예를 들어 9:1 이상, 예를 들어 19:1 이상, 47:1 이상 또는 98:1 이상일 것이다.
- <70> 일반적으로, 선구물질은 기체가 아닌 상태로 고온의 반응 대역에 도입된다. 오히려, 선구물질은 반응기 내로 도입될 때 반응기에 대한 액체, 고체 또는 초임계 유체 공급물 중 1종 이상이거나, 또는 그의 일부일 것이다. 하나의 편리한 실행에서, 선구물질은 비기체 분산상 물질 내에, 예를 들어 내부 반응기 체적에 분무되는 액체의 액적으로 함유된다.
- <71> 바람직한 실시양태에서, 금속/합금 선구물질 및 세라믹 선구물질의 기화는 이들 선구물질을 1종 이상의 액체 매개체 내에 분산시키고, 액체 매개체(들)를 분무하여 선구물질들을 함유하는 에어로졸을 생성한 다음, 에어로졸을 고온의 반응 대역(예: 플라즈마 반응기에 의해 또는 더 바람직하게는 불꽃 분사기 또는 레이저 반응기에 의해 생성된 반응 대역)으로 도입함으로써 달성된다. 일반적으로, 고온의 반응 대역은 1000 °C 이상, 예를 들어 1500 °C 이상, 예를 들어 2000 °C 이상의 온도이다. 일반적으로, 반응 대역의 온도가 높을수록 더 큰 나노입자의 형성에 유리하다.
- <72> 금속/합금 코어의 선구물질은 세라믹 셀의 선구물질과 동일한 액체 매개체에 분산될 수 있거나 또는 이들 선구물질은 상이한 액체 매개체에 분산될 수 있다. 게다가, 각 선구물질은 액체 매개체에 부분적으로 또는 전체적으로 용해되어 액체 매개체에 분산될 수 있거나, 그 대신에 분무 후 생성된 에어로졸이 선구물질 입자를 함유하는 액적을 포함하도록 선구물질은 고체 선구물질 입자의 슬러리 또는 유화액으로서 액체 매개체에 분산될 수 있다.
- <73> 액체 매개체는 유기, 수성 또는 유기/수성 혼합물일 수 있다. 유기 액체 매개체의 일부 비제한적인 예로는 알콜(예컨대, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올), 유기 산, 글리콜, 알데히드, 케톤, 에테르, 왁스, 또는 연료 오일(예컨대, 케로센 또는 디젤 오일), 톨루엔 및 가솔린이 있다. 유기 액체 이외에 또는 그 대신에, 액체 매개체는 전형적으로 수성일 무기 액체를 포함할 수 있다. 이러한 무기 액체의 몇몇 비제한적인 예로는 물 및 수용액이 있고, 이들은 pH가 중성, 산성 또는 염기성일 수 있다. 액체 매개체는 상호 가용성인 액체 성분들의 혼합물, 예를 들어 상호 가용성인 유기 액체들의 혼합물, 또는 물과 1종 이상의 유기 액체(물과 상호 가용성인 유기 액체, 예컨대 일부 알콜, 에테르, 케톤, 알데히드 등)의 혼합물을 포함할 수 있다. 또 다르게는, 액체 매개체는 다수의 분리된 액체 상, 예를 들어 유화액(예: 수중유형 또는 유중수형 유화액)을 함유할 수 있다.
- <74> 매개체는, 선구물질(들)의 담체로서 작용하는 것 이외에, 다양한 다른 기능을 가질 수 있다. 예를 들어, 고온의 반응 대역이 불꽃 분사 반응기의 일부인 경우, 액체 매개체는 불꽃 반응기의 불꽃에서의 연소를 위한 연료 또는 산화제인 성분일 수 있거나 또는 그를 포함한다. 이러한 액체 내 연료 또는 산화제는 불꽃에서의 연소를 유도하는 주요 또는 보조 연료 또는 산화제일 수 있다.
- <75> 선구물질을 액체 매개체 내 에어로졸로서 고온의 반응 대역에 도입하는 경우, 하나의 바람직한 실시양태에서 에어로졸 액적은 기체상에 분산된다. 기체상은 기체 성분의 임의의 조합물을 임의의 농도로 포함할 수 있다. 기체상은 반응기에서 불활성(즉, 비반응성)인 성분만을 포함할 수 있거나 또는 기체상은 1종 이상의 반응성 성분을 포함할 수 있다(즉, 반응기 내에서 분해되거나, 그렇지 않으면 반응함). 고온의 반응 대역이 불꽃 반응기에 생성되는 경우, 기체상은 불꽃 내의 연소를 위한 기체 연료 및/또는 산화제를 포함할 수 있다. 적합한 기체 산

화제의 비제한적인 예는 기체 산소(공기로부터 기체상을 만들거나 또는 공기를 포함하는 기상을 만듦으로써 제 공될 수 있었음) 및 일산화 탄소이다. 기체상에 포함될 수 있었던 기체 연료의 비제한적인 예로는 수소 기체 및 기체 유기 물질, 예를 들어 탄화 수소(예컨대, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄)가 있다. 종종, 기체상은 적어도, 불꽃에 따로 따로 전달되는 산화제(보통은 공기 중 산소) 및 연료를 포함할 것이다. 또 다르게는, 기체상은 불꽃 내의 연소를 위해 미리 혼합된 연료 및 산화제를 포함할 수 있다. 또한, 기체상은 1종보다 많은 산화제 및/또는 1종보다 많은 연료를 함유하는 기체 혼합물을 포함할 수 있다. 또한, 기체상은 나노입자의 물질을 위한 1종 이상의 기체 선구물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 세라믹 셸이 산화물 물질을 포함하는 경우, 기체 선구 물질은 산소-함유 기체(예: 공기)일 수 있다.

<76> 선구물질을 액체 매개체 내 에어로졸로서 고온의 반응 대역에 도입하는 경우, 에어로졸은 액체를 액적으로 분산시키는 임의의 적합한 장치(예를 들어, 분사 노즐)를 사용하여 생성할 수 있다. 적합한 분사 노즐의 예로는 초음파 분사 노즐, 다중유체 분사 노즐 및 가압 분사 노즐이 있다. 적합한 다중유체 분사 노즐의 하나의 예는 이하 상세하게 논의되는 도 5 및 도 6에 도시되어 있다.

<77> 초음파 분사 노즐은 액체를 작은 액적으로 분해하도록 초음파 주파수에서 진동되는 압전 물질을 사용함으로써 액체의 액적을 생성한다. 가압 노즐은 액체를 액적으로 분해하기 위하여 압력 및 분리기 또는 체를 사용한다. 일부 경우에서, 가압 노즐은 액체를 가압하여 액적으로 분해하기 위하여 액체 자체로부터 생성되는 약간의 증기를 사용함을 포함할 수 있다. 초음파 노즐 및 가압 노즐을 사용하는 하나의 이점은 액체 액적을 생성하는데 추가의 유체가 필요하지 않다는 것이다. 이것은 액체 매개체에 용해되어 있는 선구물질이 감수성이고/감수성이거나 다중유체 분사 노즐에 사용된 다른 보통의 유체와 양립되지 않는 상황에서 유용할 수 있다.

<78> 액체 매질을 분산시키기 위해 분사 노즐을 사용하는 것 이외에, 액체의 분산 액적을 생성하기에 적합한 다른 임의의 장치 또는 기기를 액적 생성 단계에 사용할 수 있다. 액체의 액적을 생성할 때 유용한 장치의 하나의 예는 초음파 생성기이다. 초음파 생성기는 변환기를 사용하여 액체를 액적으로 분해하는 매우 높은 주파수에서 액체를 진동시킨다. 본 발명과 함께 유용한 초음파 생성기의 하나의 예는 본원에 참조로 인용되어 있는 미국 특허 제6,338,809호에 개시되어 있다. 액체의 액적을 생성할 때 유용한 장치의 다른 예는 카본 블랙 생성에 사용되는 것과 같은 고에너지 분무기이다.

<79> 하나의 바람직한 실시양태에서, 코팅된 나노입자는 불꽃 반응기를 사용하여 생성된다. "불꽃 반응기"란 반응기가 작동될 때 하나의 불꽃 보다는 하나 이상의 불꽃에 의해 직접 가열되는 내부 반응기 체적을 갖는 반응기를 뜻한다. "직접 가열"이란 고온의 불꽃 배출물이 내부 반응기 체적 내로 흐름을 뜻한다. 용어 "불꽃"은 발광 연소 구역을 뜻한다.

<80> 불꽃 반응기의 각 불꽃은 전형적으로 버너(burner)에 의해 생성될 것이고, 버너를 통해 산화제 및 연료가 연소를 위한 불꽃에 공급된다. 불꽃의 형태 및 다른 특성은 버너 설계에 의해 영향받기는 하겠지만, 버너는 불꽃의 생성에 사용하기에 적합한 설계의 임의의 버너일 수 있다. 불꽃 반응기의 불꽃을 생성하는데 사용될 수 있는 일부 전형적인 버너 설계는, 본원에 참조로 인용되어 있는, 2006년 1월 20일자로 출원된 미국 특허출원 제 11/335,727호(변리사 서류 번호 제2005A004.2호)에 상세하게 논의되어 있다. 불꽃 반응기의 각 불꽃은 임의의 바람직한 방향으로 배향시킬 수 있다. 불꽃 배향의 일부 비제한적인 예로는 수평 연장, 수직 연장 또는 수직과 수평 사이의 임의의 중간 각도로의 연장이 있다. 불꽃 반응기가 다수의 불꽃을 갖는 경우, 일부 불꽃 또는 모든 불꽃은 동일하거나 상이한 배향을 가질 수 있다.

<81> 불꽃 반응기의 각 불꽃은 종종 산화제 및 연료에 불을 붙여 불꽃을 생성하는 발화원과 관련될 것이다. 일부 경우에, 발화원은 산화제 및 연료의 연소를 일으키는 초기 발화원을 제공하는 것 이외에, 불꽃 반응기의 불꽃을 유지시키는 연속 발화원/에너지원을 또한 제공할 수 있는 하나 이상의 안내 불꽃일 것이다. 안내 불꽃은 주요 불꽃을 생성하는데 사용된 동일한 산화제 및 연료, 또는 상이한 연료 및/또는 산화제로부터 생성될 수 있다. 예를 들어, 동일한 연료를 사용할 때, 안내 불꽃은 불꽃 반응기의 불꽃을 생성하는데 사용되는 다채널 버너의 한 채널을 통해 흐르는 작은 흐름의 연료를 사용하여 생성될 수 있다. 작은 흐름의 연료는 산화제와 미리 혼합될 수 있거나 또는 주위 환경으로부터 산소를 소비하여 안내 불꽃을 생성할 수 있다. 발화원은 안내 불꽃에 한정되지 않고, 일부 경우에 발화원은 스파크(spark) 또는 다른 발화원일 수 있다.

<82> 또한, 각 불꽃은 다양한 특성(예컨대, 불꽃 형태, 온도 추이, 불꽃 균일성, 불꽃 안정성)을 가질 수 있는데, 이들은 버너 설계, 버너 공급물의 특성, 및 불꽃이 놓인 밀폐물의 형태와 같은 요인에 의해 영향받는다.

<83> 불꽃의 하나의 중요한 양상은 그의 기하학적 외형, 또는 불꽃의 모양이다. 어떤 외형은 더 균일한 불꽃 특징을

제공하는 경향이 있는데, 그 특징은 비교적 균일한 특성을 갖는 나노입자의 제조를 촉진한다. 불꽃의 하나의 기하학적 변수는 불꽃을 통한 흐름의 방향에 수직인 불꽃 기부의 횡단면 모양이다. 이러한 횡단면 모양은 주로 버너 설계에 의해 영향받지만, 그 모양은 밀폐물의 외형 및 불꽃 안팎의 유체 흐름과 같은 다른 요인에 의해서도 영향받을 수 있다. 그밖의 기하학적 변수로는 불꽃의 길이 및 폭 특징이 있다. 이와 관련하여, 불꽃 길이란 흐름 방향으로 중방향으로의 불꽃의 가장 긴 치수를 가리키고, 불꽃 폭이란 흐름 방향으로 수직인 불꽃을 가로질러 가장 긴 치수를 가리킨다. 불꽃 길이 및 폭에 대하여는, 폭이 더 넓고 면적이 더 큰 불꽃일수록, 불꽃을 가로질러 온도가 더 균일할 가능성이 있는데, 불꽃 둘레에서의 가장자리 효과는 불꽃의 전체 면적에 비례하여 감소하기 때문이다.

<84> 온도 추이의 조절에 도움이 되는 불꽃(들)의 모양 이외에, 불꽃에 도입되는 공급물을 조절하는 것도 가능하다. 중요한 조절 변수의 하나의 예는 불꽃에 공급되는 산화제에 대한 연료(예컨대, 액체 매개체)의 비이다. 일부 실시양태에서, 불꽃에 도입되는 선구물질은 쉽게 산화될 수 있고, 연료 대 산화제 비를 연료 풍부 비로 유지하여 불꽃에 과량의 산소가 도입되지 않도록 하는 것이 바람직할 수 있다. 연료 풍부 환경은 불꽃에 도입되는 모든 산소가 연소될 것임을 보장하며, 불꽃 반응기 내에 나노입자 또는 선구물질을 산화시킬 과량의 산소는 존재하지 않을 것이다. 달리 말하자면, 존재하는 모든 연료의 완전 연소를 촉진하는 화학양론적 양의 산소가 공급물에 있어서, 과량의 산소가 남지 않는다. 다른 실시양태에서, 산소가 풍부한 연료 대 산화제 비를 갖는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 금속 산화물 세라믹을 제조하는 경우, 불꽃 내의 환경 및 과량의 산소를 갖는 불꽃 반응기 내의 환경을 유지하는 것이 바람직할 수 있다.

<85> 불꽃 및 불꽃 반응기 내의 환경 이외에, 연료 대 산화제 비는 불꽃 온도와 같은 불꽃의 다른 양상을 조절한다. 연료 대 산화제 비가 연료 풍부 비이면, 불꽃 반응기는 연소되지 않은 연료를 함유할 것이다. 반응하지 않은 연료는 불꽃 반응기에 제공되는 모든 연료가 연소되는 경우보다 더 낮은 온도의 불꽃을 생성한다. 연소되지 않은 연료는 또한 생성물 입자에 탄소 오염을 도입할 수 있다. 따라서, 불꽃의 온도를 고온으로 유지하기 위하여 모든 연료를 연소시키는 것이 바람직한 상황에서, 불꽃 또는 불꽃 반응기에 제공되는 모든 연료가 확실히 연소되도록 불꽃 반응기에 과량의 산화제를 제공하는 것이 바람직할 것이다. 그러나, 불꽃의 온도를 더 낮은 온도로 유지하는 것이 바람직하다면, 일정량의 연료만이 연소되어 불꽃이 바람직한 온도를 초과하지 않도록 연료 대 산화제 비는 연료 풍부 비일 수 있다.

<86> 불꽃에 공급되는 연료 및 산화제의 총량은 연소된 기체의 속도를 결정하고, 그 속도는 불꽃에서 형성된 제1 입자의 체류 시간을 조절한다. 1차 입자의 불꽃 내 체류 시간은 생성물의 입도를 결정하고, 일부 경우에는 생성물 입자의 형태를 결정한다. 산소 대 연료의 상대적인 비는 또한 불꽃 내 입자의 농도를 결정하고, 이 농도는 최종 생성물의 입도 및 형태를 결정한다. 불꽃 내 입자의 농도가 높을수록, 응집된 입자는 더 작거나 적을 것이다.

<87> 연료의 특정한 유형도 또한 불꽃의 온도에 영향을 줄 것이다. 불꽃의 온도 이외에, 연료의 선택은 다른 고려사항을 포함할 수 있다. 연소되어 불꽃을 생성하는데 사용되는 연료는 기체이거나 기체가 아닐 수 있다. 비기체 연료는 액체, 고체 또는 이들 둘의 조합물일 수 있다. 일부 경우에서, 불꽃을 형성하도록 연소된 불꽃은 또한 선구물질의 용매로서 기능할 수 있다. 이것의 이점은 연소시 선구물질 변환에 최적의 조건을 제공하는 각 액적 내에서 선구물질이 연료로 둘러싸여 있다는 것이다. 다른 실시양태에서, 액체 연료는 선구물질의 용매로서 유용하지만, 필요한 모든 반응에 필요한 열을 불꽃 반응기 내에 생성하기에 충분한 에너지를 함유하지 않는다. 이러한 경우에서, 액체 연료는 다른 액체 연료 및/또는 기체 연료로 보충될 수 있고, 이들은 연소되어 불꽃 반응기에 추가의 열을 제공한다. 본 발명의 방법과 함께 사용될 수 있는 기체 연료의 비제한적인 예로는 메탄, 프로판, 부탄, 수소 및 아세틸렌이 있다. 본 발명의 방법과 함께 사용될 수 있는 액체 연료의 일부 비제한적인 예로는 알콜, 톨루엔, 아세톤, 이소옥탄, 산 및 더 중질의 탄화 수소(예: 케로센 및 디젤유)가 있다.

<88> 기체 및 비기체 연료의 선택을 위해 사용될 수 있는 하나의 기준은 연료 연소의 엔탈피이다. 연료 연소의 엔탈피는 불꽃의 온도, 관련된 불꽃 속도(불꽃 안정성에 영향을 줌) 및 탄소 입자를 형성하지 않고 깨끗하게 연소되는 연료의 능력을 결정한다. 일반적으로, 연료의 엔탈피가 높을수록 더 큰 나노입자의 형성에 유리한 더 고온의 불꽃이 생성된다.

<89> 일부 경우에서, 연료는 선구물질이 저에너지 연료인 액체에 가용성일 때 용해되는 것이 바람직할 수 있는 액체의 조합물일 것이다. 이러한 경우에서, 저에너지 연료(예컨대, 액체 매개체)를 사용하여 선구물질을 용해시킬 수 있지만, 추가의 더 고에너지의 연료는 불꽃 반응기 내에 필요한 열을 생성하도록 저에너지 연료를 보충할 수 있다. 일부 경우에서, 두 액체 연료는 서로에게 완전히 가용성이 아닐 수 있는데, 이러한 경우에 액체는 두 상

을 갖는 다수상 액체(즉, 유화액)일 것이다. 또 다르게는, 두 액체 연료는 별개의 도관으로부터 불꽃에 따로 따로 도입될 수 있다(예컨대, 다중유체 노즐의 경우에서). 다른 경우에는, 두 액체가 서로 상호 가용성이어서 하나의 상을 형성할 수 있다. 다른 경우에서 불꽃에 2종보다 많은 액체 연료가 도입될 수 있고, 액체는 서로에게 완전 가용성이거나 또는 유화액의 형태일 수 있음에 유의한다.

<90> 연료를 연소시켜 불꽃을 형성하는데 사용되는 산화제는 기체 산화제 또는 비기체 산화제일 수 있다. 비기체 산화제는 액체, 고체 또는 이들 둘의 조합물일 수 있다. 그러나, 바람직하게는 산화제는 기체 산화제이고 임의로는 산소를 포함할 것이다. 산소는 본질적으로 다른 기체를 함유하지 않는 불꽃 반응기에 도입될 수 있다(예: 실질적으로 순수한 산소 기체의 흐름). 다른 경우에서, 산소는 다른 기체(예: 질소)의 혼합물을 갖는 불꽃 반응기(공기를 사용하는 경우)에 도입될 것이다. 기체 산화제를 갖는 것이 바람직하지만, 일부 경우에는 산화제는 액체일 수 있다. 산화제로서 사용될 수 있는 액체의 몇몇 예로는 무기 산이 있다. 또한, 불꽃 반응기에 도입되는 산화제는 기체 산화제 또는 액체 산화제의 조합물일 수 있다. 이는 비기체 선구물질을 이를 분산시킬 액체에 용해시키는 것이 바람직한 경우 및 불꽃 반응기 내에 있을 때 산화제를 비기체 선구물질에 매우 가깝게 위치시키는 것이 바람직한 경우 그러할 수 있다. 이러한 경우에, 선구물질은 산화제로서 기능하는 액체 용매에 용해될 수 있다.

<91> 불꽃 반응기의 각 불꽃으로부터의 배출물은 유로, 또는 불꽃 반응기 속 도관의 내부 경로를 통하여 흐른다. 본원에 사용된 바와 같이, "도관"이란 불꽃 반응기를 통한 유체의 운반을 위한 한정된 통로를 가리킨다. 불꽃 반응기가 다수의 불꽃을 포함하는 경우, 임의의 주어진 불꽃으로부터의 배출물은 그 불꽃을 위한 별개의 도관 또는 하나보다 많은 불꽃으로부터의 배출물을 위한 공통 도관 내로 흐를 수 있다. 그러나, 궁극적으로 각 불꽃으로부터 흐르는 흐름은 일반적으로 불꽃 반응기로부터 배출되기 전에 하나의 도관에서 합쳐진다.

<92> 불꽃 반응기 속 도관은 유체 유동에 이용할 수 있는 다양한 횡단면 모양 및 구역을 가질 수 있고, 그의 일부 비제한적인 예로는 원형, 타원형, 사각형 또는 직사각형이 있다. 그러나, 대부분의 경우에서 원형의 횡단면을 갖는 도관이 바람직한데, 날카로운 모서리 또는 각이 존재하면 도관 표면에서의 침적을 촉진할 수 있는 원치않는 흐름 또는 난류를 생성할 수 있기 때문이다. 도관의 벽은 불꽃 반응기 내의 온도 및 압력 조건을 견디기에 적합한 임의의 물질로 만들어질 수 있다. 불꽃 반응기를 통해 흐르는 유체의 특질은 또한 불꽃 반응기 내 임의의 장소에 사용된 구조물 소재의 선택에 영향을 줄 수 있다. 그러나, 도관 벽 소재의 선택에 영향을 주는 가장 중요한 변수는 일반적으로 온도이다. 예를 들어, 석영은 약 1200 °C 이하의 온도에 적합한 소재일 수 있지만, 약 1500 °C 이하의 온도의 경우에 도관으로 가능한 소재로는 알루미늄, 멀라이트 및 탄화 규소가 있다. 또 다른 예로서, 약 1700 °C 이하의 가공 온도의 경우, 그라파이트 또는 그라파이트화 세라믹이 도관 소재로 사용될 수 있을 것이다.

<93> 선구물질은, 본원에서 제1 대역으로도 불리는, 매우 고온의 대역에서 불꽃 반응기에 도입되는데, 이 대역은 제1 대역의 그 부분을 통해 흐르는 물질의 실질적으로 전부가 증기상일 정도로 충분히 뜨겁다. 선구물질은 임의의 메카니즘에 의해 증기상에 들어갈 수 있다. 예를 들어, 선구물질은 간단하게 기화되거나, 또는 1종 이상의 선구물질은 분해되어 기체상에 분해 생성물의 일부로서 들어가는 최종 나노입자의 성분을 생성할 수 있다. 그러나, 결국 이 성분은 입자의 핵형성과 성장이 일어남에 따라 기체상을 떠난다. 이 성분을 기체상으로부터 제거하는 것은 온도 강하에 따른 간단한 응축을 포함하거나 또는 부가 반응을 포함할 수 있다. 예를 들어, 남아 있는 기화된 선구물질은 임의의 표면 반응 메카니즘에 의해 이미 핵형성된 단량체의 표면 위에서 반응할 수 있다.

<94> 성장 단계는 입자 핵형성부터 시작하여, 작은 입자들의 충돌 및 응집, 및 더 큰 입자로의 소결에 의해 또는 성장 중인 나노입자에 부가하기 위해 불꽃 반응기로의 부가 물질의 첨가에 의해 계속된다. 나노입자의 성장은 나노입자에 이미 존재하는 것과 동일한 유형의 첨가된 물질 또는 상이한 물질(예: 나노입자의 용합, 소결 및/또는 유착을 촉진하기 위한 용제)의 첨가를 포함할 수 있다. 반응기의 제1 대역의 온도 및 체류 시간에 따라, 이들 입자는 응고시 완전히 용합하여 개개의 구를 형성할 수 있거나, 또는 부분적으로 용합하여 딱딱한 프랙탈형(fractal-like) 응집물을 형성할 수 있다. 일반적으로, 불꽃 반응기의 온도 및 체류 시간을 증가시켜 나노입자의 입도를 증가시킨다. 유사하게, 액체 매개체 내 선구물질 농도의 증가는 나노입자의 크기를 증가시키는 경향이 있다.

<95> 극도로 작은 입자를 제조하는 경우, 성장 단계는 대부분 또는 오로지 불꽃 바로 뒤에 불꽃 반응기의 제1 대역 내에서 일어난다. 그러나, 더 큰 입도가 바람직한 경우에는, 불꽃 반응기의 제1 대역에 존재하는 것 이외에 가공이 필요할 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, 나노입자의 "성장"이란 나노입자의 중량 평균 입도를 증가시키는 것을 가리킨다. 성장 단계의 일부 이상은 임의로는, 나노입자를 바람직한 중량 평균 입도 범위 내로 제어가능

하게 성장시키기에 더 적합한, 제1 대역의 하류에 있는 불꽃 반응기의 체적 내에서 수행될 것이다. 불꽃 반응기의 이러한 하류 부분을 상기 논의된 제1 대역으로부터 편리하게 구별하기 위해, 본원에서 제2 대역으로 부른다. 대부분의 경우에서, 제1 대역은 불꽃 반응기 내의 가장 뜨거운 부분일 것이다.

- <96> 성장 중인 나노입자 흐름의 제2 대역 내 체류 시간은 제1 대역 또는 고온 대역 내 체류 시간보다 더 길 수 있다. "체류 시간"이란 용어는, 전 대역의 평균 흐름 속도 및 대역의 외형에 근거하여 유동성 흐름이 특정 대역(예컨대, 제1 대역 또는 제2 대역) 내에 남아 있는 시간의 길이를 뜻한다. 예를 들어, 유동성 흐름은 전형적으로 제1 대역(또한 불꽃) 내 체류 시간이 1 ms, 10 ms, 100 ms 및 250 ms로 이루어진 군에서 선택되는 하한, 및 500 ms, 400 ms, 300 ms, 200 ms 및 100 ms로 이루어진 군에서 선택되는 상한을 갖는 범위 이내이다. 하나의 실시양태에서, 유동성 흐름의 제2 대역 내 체류 시간은 제1 대역 내 체류 시간의 2배 이상, 4배, 6배 또는 10배로 길다. 따라서, 유동성 흐름의 제2 대역 내 체류 시간은 종종 50 ms, 100, 500 ms, 1초 및 2초로 이루어진 군에서 선택되는 하한, 및 1초, 2초, 3초, 5초 및 10초로 이루어진 군에서 선택되는 상한을 갖는 범위 이내이다. 하나의 실시양태에서, 제1 대역 및 제2 대역의 총 체류 시간은 100 ms, 200 ms, 300 ms, 500 ms 및 1초로 이루어진 군에서 선택되는 하한, 및 1초, 2초, 3초, 5초 및 10초로 이루어진 군에서 선택되는 상한을 갖는 범위 이내이다.
- <97> 나노입자의 제2 대역 내 적당한 체류 시간을 결정함에 있어서, 바람직한 중량 평균 입도, 나노입자 내 물질의 용점(및 소결 온도), 제2 대역 내의 온도, 및 유동성 흐름 내의 나노입자의 개수 농도(즉, 유동성 흐름의 단위 체적 당 나노입자의 수)를 포함한, 고려해야 할 인자가 몇 가지 있다.
- <98> 제2 대역을 통해 흐르는 나노입자의 개수 농도에 관하여는, 이러한 개수 농도가 충분히 크다면, 나노입자는 더 빈번하게 충돌하는 경향이 있어서 입자를 더 빨리 성장시킬 더 좋은 기회를 제공하고, 제2 대역 내 체류 시간이 더 적게 필요하여, 바람직한 중량 평균 입도를 달성할 것이다. 바꿔 말하자면, 제2 대역 내의 나노입자 농도가 작으면, 나노입자 사이의 충돌은 덜 빈번할 것이며, 입자 성장은 반드시 더 느리게 진행될 것이다. 게다가, 본원에서 "특정적 개수 농도"로서 불리는, 나노입자의 특정한 개수 농도가 있는데, 이 개수 농도 미만에서는 입자 충돌이 매우 드물어지므로, 실제 목적에 있어서 나노입자는 입자 충돌로 인한 성장을 효과적으로 중지한다. 특정적 개수 농도는 상이한 중량 평균 입도에 따라 상이할 것이다.
- <99> 제2 대역 내 온도를 나노입자의 충돌에 의한 나노입자의 성장을 촉진하도록 정한다면(즉, 입자 충돌에 의해 융합하여 하나의 나노입자를 형성하기에 충분히 높게), 나노입자의 개수 농도 및 제2 대역 내 체류 시간의 제어는 두 가지의 중요한 제어 변수이다. 따라서, 제2 대역 내 나노입자의 개수 농도가 특정 농도로 유지되면, 제2 대역 내 체류 시간은 바람직한 정도의 충돌을 달성하도록 변하여 바람직한 범위의 중량 평균 입도를 달성할 수 있다. 그러나, 체류 시간이 정해지면, 바람직한 중량 평균 입도가 정해진 체류 시간 이내에 달성되도록 제2 대역 내 나노입자의 개수 농도를 제어할 수 있다. 중량 평균 입도의 제어는, 예를 들어 제2 대역 내 온도의 변화 및 제1 대역 내 공급물 내 선구물질 농도의 변화, 또는 이들 둘의 조합에 의해, 또는 반응기 횡단면적 및/또는 불꽃의 횡단면적을 가장 넓은 시점에서 변화시킴으로써 달성할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 가장 넓은 시점의 불꽃 횡단면적 대 동일한 시점의 반응기 횡단면적의 비는 바람직하게는 0.01 내지 0.25이다. 바꿔 말하자면, 제2 대역 내의 정해진 체류 시간 및 온도 추이에 있어서, 제2 대역 내의 바람직한 체적 농도를 달성하기 위하여 제1 대역으로 공급되는 비기체 선구물질(및 기타 선구물질)의 농도를 조절하여, 바람직한 중량 평균 입도에 맞는 특징적인 체적 농도 이상을 달성할 수 있다.
- <100> 불꽃 반응기의 제2 대역 내의 온도 제어는 매우 중요하다. 제2 대역의 온도를 특정한 승온 범위 이내로 유지하는 것은 유동성 흐름에 이미 존재하는 열(예컨대, 제1 대역 내 불꽃으로부터의 잔여 열)을 유지시킴을 포함할 수 있다. 이는, 예를 들어 제2 대역 속 도관의 전부 또는 일부를 절연시켜 열 손실을 감소시키고 전 제2 대역에서 더 높은 온도를 유지시킴으로써 이루어질 수 있다. 제2 대역을 절연시키는 것 이외에 또는 그 대신에, 제2 대역에 열을 가하여 제2 대역에서 바람직한 온도 추이를 유지할 수 있다.
- <101> 제2 대역의 온도는 나노입자의 물질이 기화되거나 열분해될 온도보다 아래로, 그러나 나노입자의 금속 및/또는 세라믹 성분의 소결 온도보다 높게 유지된다. "소결 온도"란 서로 달라 붙는 충돌 입자가 융합하여 제2 대역의 체류 시간 이내에 새로운 1차 입자를 형성할 최소 온도를 뜻한다. 따라서, 나노입자의 소결 온도는 나노입자 내 물질 및 나노입자의 제2 대역 내 체류 시간, 및 나노입자의 크기에 따라 다를 것이다. 나노입자의 성장이 입자 충돌에 의한 상당량의 성장을 포함하는 실시양태에서, 나노입자는 제2 대역의 소결 온도에서, 바람직하게는 그보다 높은 온도에서 유지될 것이다.
- <102> 일부 경우에서, 나노입자를 함유한 유동성 흐름을 급냉 매질과 접촉시켜 유동성 흐름이 제2 대역으로 들어가기

전에 유동성 흐름의 온도를 낮추는 것이 바람직할 수 있다. 급냉 매질은 유동성 흐름보다 온도가 낮고, 유동성 흐름과 혼합되면 유동성 흐름의 온도를 낮추며, 따라서 유동성 흐름 내 나노입자의 온도도 또한 낮춘다. 급냉 단계는 나노입자의 온도를 임의의 바람직한 정도로 낮출 수 있다. 예를 들어, 유동성 흐름의 온도를 약 500 내지 약 40,000 °C/s의 속도로 낮출 수 있다. 일부 용도에서, 유동성 흐름의 온도를 약 30,000 °C/s 또는 약 20,000 °C/s 또는 약 10,000 °C/s 또는 약 5,000 °C/s 또는 약 1,000 °C/s의 속도로 낮출 수 있다.

<103> 급냉 매질은 바람직하게는 급냉 기체를 포함한다. 급냉 기체는 불꽃 반응기에 도입된 후에는 비반응성일 수 있고, 유동성 흐름의 온도를 낮추기 위하여 단독으로 도입될 수 있다. 이는, 예를 들어 추가의 충돌에 의한 나노입자의 성장을 중지시키는 것이 바람직한 경우에 그러할 수 있다. 급냉 단계는 유동성 흐름을 희석하여 입자 충돌의 빈도를 줄이고, 온도를 떨어뜨려 충돌 입자들이 함께 융합하여 새로운 1차 입자를 형성할 가능성을 줄임으로써 추가 성장의 중지를 도울 수 있다. 추가의 입자 성장을 중지시키는 것이 바람직한 경우, 급냉 단계에서 나오는 냉각된 흐름은 바람직하게는 나노입자의 소결 온도보다 낮아야 한다. 그 다음, 냉각된 나노입자를 수집할 수 있다. 즉, 유동성 흐름의 기체상으로부터 분리할 수 있다.

<104> 급냉 단계는 또한 나노입자가 유동성 흐름 내에서 형성되어 핵형성됨에 따라 나노입자의 특정한 특성을 보유하는데 있어서 유용할 수 있다. 예를 들어, 나노입자가 최종 용도에 사용하기에 바람직한 특정한 상으로써 핵형성되어 형성된다면, 급냉 단계는, 급냉되지 않을 경우에는 재결정화되거나 또는 상이한 결정질 상으로 변환될, 바람직한 상을 보유하는데 도움이 될 수 있다. 달리 말하자면, 급냉 단계는, 나노입자가 핵형성되어 형성된 특정한 결정 구조를 보유하는 것이 바람직한 경우, 나노입자의 재결정화를 중지시키기에 유용할 수 있다. 또 다르게는, 급냉 기체는 비반응성일 수 있지만, 나노입자 성장을 중지시키지 않을 것이고, 그 대신 단지 온도를 낮춰 약간의 추가 가공이 더 낮은 온도에서 일어나도록 도모할 것이다.

<105> 다른 대안으로서, 급냉 기체는 불꽃 반응기 내에서 반응성이거나 반응성으로 되는 1종 이상의 성분, 예를 들어 나노입자의 물질과 반응성이거나 또는 불꽃 반응기 내 유동성 흐름의 기체상의 몇몇 성분과 반응성인 1종 이상의 성분을 포함한다는 점에서 반응성일 수 있다. 하나의 예로서, 급냉 기체는 나노입자에 첨가될 부가적인 물질의 선구물질을 함유할 수 있다. 선구물질은 나노입자에 물질을 제공하기 전에 급냉 대역에서 반응을 겪거나 또는 임의의 반응을 겪지 않을 수 있다. 하나의 특정한 예로, 급냉 기체는 산소를 함유할 수 있는데, 산소는 나노입자 내 금속과 반응하여 나노입자 내 금속 산화물의 생성을 촉진하거나, 또는 나노입자에 함유되어 있는 탄소와 반응하여 그를 CO₂로 변환시킬 수 있다. 급냉은 또한 열역학적으로 바람직하지 않은 상을 동역학적으로 제어하고 생성함으로써 준안정상(metastable phase)의 생성에 도움이 될 수 있다.

<106> 급냉 매질은 보통 제1 대역의 바로 아래 하류의 급냉 대역에서 불꽃 반응기로 도입된다. 그러나, 급냉 매질은 또한, 예를 들어 급냉 매질을 버너를 통해 그리고 분사 노즐을 적당히 설계하여 선구물질 분사물 주위로 도입함으로써 제1 대역으로 도입할 수 있다. 이로써 주요 분사 불꽃을 둘러싸는 냉각 "싸개(envelope)"가 제공된다. 또 다르게는, 급냉 매질은 버너의 가운데로 도입될 수 있고, 불꽃에 의해 둘러싸일 수 있다. 이로써 불꽃은 그의 핵에서부터 급냉된다. 마지막으로, 불꽃을 내부 및 외부에서 냉각시키는데 상기 두 접근법을 병용할 수 있다.

<107> 다른 실시양태에서, 불꽃 분사 반응기에 의해 생성된 불꽃을 일부분 이상 둘러싸서, (a) 불꽃을 냉각하는 것; (b) 불꽃 분사 시스템을 통한 생성물 나노입자의 흐름을 촉진하는 것; (c) 불꽃 주위에 있는 임의의 금속 표면을 냉각하는 것; (d) 버너 및/또는 불꽃을 둘러싸는 내부 반응기 체적 내에서 난류 구역의 형성을 방지하는 것; 및 (e) 불꽃 및/또는 내부 반응기 체적에 부가 물질(예컨대, 산화제 또는 부가 선구물질 매질)을 도입하는 것 중 하나 이상을 달성하는 덮개(sheathing) 매질을 제공하는 것이 바람직할 수 있다. 전형적으로, 덮개 매질은 기체, 예를 들어 산소, 질소, 공기, 재이용 배출기체 또는 수증기를 포함한다. 다른 실시양태에서, 덮개 매질은 분무화된 물을 추가로 포함한다. 덮개 매질이 분무화된 물을 포함하는 경우, 덮개 매질은 임의로는 덮개 매질의 총 체적을 기준으로 약 10 내지 약 100 체적%, 예컨대 약 50 내지 약 100 체적% 또는 약 90 내지 약 100 체적%의 양으로 분무화된 물을 포함한다.

<108> 금속 입자의 입도 및 응집은 불꽃에서 처음 형성되는 세라믹 입자의 입도를 제어함으로써 제어할 수 있다. 금속의 높은 증기압 및 세라믹의 훨씬 더 낮은 증기압으로 인하여, 불꽃에서 형성되는 세라믹 증기가 응결하여 세라믹의 고체 입자를 형성하고 그 동안 금속은 여전히 증기 형태인 것으로 가정된다. 세라믹 입자는 충돌 및 응집을 통해 성장하여 상기 언급된 변수에 의해 결정되는 형태 및 입도를 갖는 1차 입자 또는 응집 입자를 형성할 것이다. 공간 및 시간의 임의의 시점에서, 금속 증기는 이미 존재하는 세라믹 입자의 표면에서 핵형성되기 시작하여, 세라믹 입자/응집물의 표면 내 또는 표면 위에서 금속 입자가 형성된다. 고온에서의 금속의 높은 이동

성, 금속/세라믹의 상호확산, 및 금속/세라믹 습윤 특성 때문에, 금속은 코어로 이동하고 금속 산화물은 새로운 복합물 입자의 바깥쪽으로 이동하여 코팅된 입자를 형성하는 식으로 자기 자신을 재배열한다. 세라믹 내에 캡슐화된 금속의 크기는 원래의 세라믹 입자/응집물의 크기 및 반응기 내의 금속 농도에 따라 좌우된다. 원래의 세라믹 입자 내 금속의 상호 확산은 고온에서 격렬히 일어나지만, 별개의 세라믹 입자/응집물 사이의 금속의 확산은 응집물 바깥의 세라믹의 존재 때문에 매우 한정된다(또는 존재하지 않는다). 각 세라믹 입자/응집물은 금속이 확산하여 구형 금속 입자를 형성할 수 있는 공간 내의 별개의 영역이다. 동시에, 세라믹 입자/영역은 상이한 응집물들 사이의 금속 확산에 대한 차단벽의 역할을 하는데, 그렇지 않으면 훨씬 더 큰 금속 입자가 형성된다.

<109> 바람직하게는, 본 발명의 불꽃 분사 공정은 밀폐된 불꽃 분사 시스템에 존재하는데, 이는 불꽃 분사 시스템이 그의 주변으로부터 불꽃을 분리시키고, 예컨대 연료/산화제, 선구물질 및 액체 매개체의 제어 유입을 가능케 하여 공정을 계측하고 정밀하게 제어할 수 있음을 뜻한다.

<110> 도면을 참조로 하면, 밀폐된 불꽃 분사 시스템의 하나의 실시양태가 도 2에 도시되어 있는데, 원형 횡단면의 관형 도관(108), 버너(112), 및 버너(112)에 의해 생성되고 관형 도관(108) 내에 배치되어 있는 불꽃(114)을 포함하는 불꽃 반응기(106)를 포함한다. 불꽃 반응기(106)는 불꽃(114) 및 불꽃 바로 가까이의 내부 반응기 체적을 포함하는 매우 고온의 제1 대역(116)을 갖는다. 선구물질 매질을 포함하는 공급물(120)은 버너(112)를 통해 불꽃(114) 내로 직접 공급될 수 있다. 불꽃(114)을 위한 연료 및 산화제를 공급물(120)의 일부로서 그리고/또는 그와 별개로 불꽃(114)에 도입할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 선구물질 매질에 바람직하게 존재하는 액체 매개체는 연료로서 작용한다.

<111> 불꽃 반응기(106)는 또한 나노입자의 성장을 도와 바람직한 범위 내의 중량 평균 입도를 얻기 위한 제2 대역(134)을 갖는다. 도 2에 도시된 바와 같이, 제2 대역은 제1 대역(116)의 하류에 있는 도관(108) 내의 체적이다. 제2 대역(134)은 임의로는 제1 대역(116)보다 더 길고 내부 반응기 체적을 더 많이 차지하며, 제2 대역(134) 내 체류 시간은 제1 대역(116)에서보다 상당히 더 길 수 있다.

<112> 임의로는, 절연재(도시되지 않음)가, 제2 대역(134)을 포함하는 도관(108)의 일부를 둘러싸고 절연시킨다. 부가적으로 또는 선택적으로, 제2 대역(134) 또는 그의 일부는 가열기(도시되지 않음)에 의해 둘러싸여 있는데, 가열기는 유동성 흐름이 제2 대역 내에 있는 동안 유동성 흐름 내로 열을 유입하는데 사용된다. 가열기에 의해 제2 대역(134)에 가해지는 부가의 열은, 가열기가 사용되지 않은 경우일 때보다 높은 제2 대역의 승온으로 나노입자를 유지하기 위한 제어를 제공한다. 가열기는 제2 대역 내의 유동성 흐름에 열을 제공하는 임의의 장치 또는 장치들의 조합물일 수 있다. 예를 들어, 가열기는 하나 이상의 불꽃을 포함할 수 있거나 또는 불꽃 또는 순환하는 열전달 유체에 의해 가열될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 가열기는 독립적으로 제2 대역(134)의 길이를 따라 제어가능한 가열 대역을 포함하므로, 제2 대역(134) 내의 상이한 하위대역을 독립적으로 가열할 수 있다. 이는, 예를 들어 제2 대역이 다수의 독립적으로 제어가능한 가열 대역을 포함하는 고온 벽의 관형 노인 경우 그러할 수 있다.

<113> 도 2에 도시된 불꽃 분사 시스템을 작동하는 동안, 액체 매개체 내에 금속 코어 및 금속 산화물 셀의 선구물질들을 포함하는 선구물질 매질의 공급물(120)을 버너(112)를 통해 제1 대역(116)으로 도입한다. 산화제 및 연료도 또한 연소를 위한 버너(112)를 통해 불꽃에 공급되어 불꽃(114)을 유지시킨다. 산화제 및/또는 연료는 공급물(120)과 함께 또는 그와는 별개로 버너(112)에 공급될 수 있다. 제1 대역(116)에서, 일어나는 물리화학적 현상은 다음 순서로 일어난다: 액적 증발, 액체 매개체 및/또는 선구물질의 연소, 선구물질 반응/분해, 핵형성에 의한 입자 형성, 응고 및 소결에 의한 입자 성장, 및 입자 표면으로부터 입자 코어로의 금속 역전. 그 다음, 입자 성장 및 금속 역전은 제2 대역(134) 내로 계속된다.

<114> 도 3 및 도 4는 도 2에 도시된 불꽃 반응기 시스템의 변형을 도시하는데, 이때 선구물질 매질의 공급물은 상이한 위치에서 제1 대역(116)으로 도입된다. 도 3에서, 공급물(122)을 도 2에서와 같이 버너(112)를 통해서라기 보다는, 불꽃(114)의 끝을 향해 제1 대역(116)으로 도입한다. 도 4에서, 비기체 선구물질(126)의 공급물은 불꽃(114)에 인접해 있지만 불꽃(114) 끝의 바로 너머에 있는 제1 대역(116)으로 도입된다.

<115> 도 2 내지 도 4는 선구물질 매질을 어떻게 불꽃 반응기 내로 도입할 수 있는지의 예일 뿐이다. 또한 선구물질 매질의 다수의 공급물이 불꽃 반응기(106) 내로 도입될 수 있고, 상이한 공급물은 상이한 장소에서 도입된다(예를 들어, 도 2 내지 도 4의 공급물(120, 122, 126)의 동시 도입).

<116> 이제 도 5 내지 도 7을 참조로 하면, 이들 도면은 도 2 내지 도 4에 도시된 불꽃 분사 반응기에 사용하기에 적

합한 불꽃 분사 노즐 조립물을 예시한다. 분사 노즐 조립물은 일반적으로 (932)로 도시되어 있는데, 외부 벽 (904)을 갖는 실질적으로 원통형인 분무 공급물 노즐(900), 근위 말단(924) 및 원위 말단(923)을 포함한다. 가운데에 배치된 선구물질 공급물 도관(907), 도관(907) 주위로 연장되고 그와 동축인 고리 모양의 분무 매질 공급물 도관(908) 및 분무 매질 공급물 도관(908) 및 선구물질 매질 공급물 도관(907) 주위에 등각으로 이격되어 있는 다수의 연료/산화제 공급물 도관(909)이 노즐 전체에 종방향으로 계속된다. 편리하게는, 노즐 조립물은 또한 하나 이상의 고리 모양의 보조 도관(934)을 포함하는데, 이들은 도관들(908,909) 사이에 배치되어 반응기에 보조 물질을 공급한다. 노즐 조립물의 모양은 바람직하게는 실질적으로 원통형이지만, 노즐 조립물의 모양은 임의의 적합한 기하학적 모양일 수 있다(예컨대, 사각형 및 타원형).

<117> 도 5에 도시된 바와 같이, 선구물질 매질 공급물 도관(907)은 직경(δ)을 가지고, 분무 매질 도관(908)은 직경(γ)을 가지고, 연료/산화제 도관(909)은 직경(ϵ)을 갖는다. 선구물질 매질 도관(907) 및 분무 매질 도관(908)은 거리(η)에 의해 분리되어 있는 반면에, 각 연료/산화제 도관(909) 및 선구물질 매질 도관(907)은 거리(λ)에 의해 분리되어 있다. η 의 값은 선구물질 매질 도관의 바깥을 흐르는 선구물질 매질이 분무 매질 도관의 밖을 흐르는 분무 매질에 의해 분무화되도록 선구물질 매질 도관(907)이 분무 매질 도관(908)에 충분히 가까운 정도일 것이다. λ 의 값은 불꽃 분사 공정 동안 선구물질 매질이 연료/산화제 불꽃에 의해 발화되도록 연료/산화제의 발화로부터 형성된 불꽃이 선구물질 매질 도관에 충분히 가까운 정도일 것이다.

<118> δ 의 값은 (i) 선구물질 매질 공급물 도관의 바깥을 흐르는 선구물질 매질 액적의 크기; 및 (ii) 본 발명의 방법에 따라 불꽃 분사될 수 있는 선구물질 매질의 양(즉, 처리량)을 제어한다. γ 의 값은 분무 매질 도관의 바깥을 흐를 수 있는 분무 매질의 양을 제어한다. ϵ 의 값은 연료/산화제 도관의 바깥을 흐르는 연료/산화제의 체적 및 속도를 제어한다.

<119> 작동 중에, 연료/산화제(916)는 연료/산화제 도관(909)으로 공급되어 노즐 조립물의 근위 말단(924)으로부터 원위 말단(923)으로 흐른다. 연료/산화제는, 원위 말단(923)에서 연료/산화제 도관(909)을 나옴에 따라, 예컨대 부가의 안내 불꽃에 의해 발화되어, 내부 반응기 체적(921)을 직접 가열하는 불꽃을 형성한다. 동시에, 분무 매질(917) 및 선구물질 매질(918)이 각각 분무 매질 도관(908) 및 선구물질 매질 도관(907)으로 공급되고, 가압하에 노즐 조립물의 근위 말단(924)으로부터 원위 말단(923)으로 흐른다. 분무 매질 및 선구물질 매질이 노즐 조립물의 원위 말단(923)을 나옴에 따라, 선구물질 매질이 내부 반응기 체적(921)으로 도입되면서 분무 매질이 선구물질 매질을 분무시켜 액적을 형성한다. 이어서, 분무화된 선구물질 매질은 상기 도관(909)을 나오는 연소 연료/산화제 혼합물에 의해 발화된다.

<120> 하나의 실시양태에서, 분무 공급물 노즐(900)은, 내벽(912) 및 외벽(913)에 의해 한정되는 덮개 매질 노즐 지지체 구조물(919)에 의해 둘러싸이고 그와 직접 접촉되어 있다. 덮개 매질 노즐 지지체 구조물은 다수의 실질적으로 종방향 연장되는 덮개 매질 노즐(915)을 포함한다. 도시된 바와 같이, 덮개 매질 노즐 지지체 구조물은 덮개 매질 노즐(915)을 한정하는 구멍을 갖는 고리 모양의 판으로 이루어진다. 덮개 매질 노즐(915)은 덮개 매질 유입구(922)를 거쳐 덮개 매질 폐쇄공간(plenum)(920)과 유체연통되어 있다. 덮개 매질 노즐은 또한, 덮개 매질이 내부 반응기 체적 내로 흐를 수 있는 덮개 매질 출구(933)를 포함한다. 덮개 매질 폐쇄공간(920)은 내벽(926) 및 외벽(925)을 포함하는 덮개 매질 폐쇄공간 하우징(housing)(927) 내에 수용되어 있다. 덮개 매질 공급물(929)은 하우징(927) 내 유입구(928)를 거쳐 폐쇄공간(920) 내로 공급된다.

<121> 도 6에 도시된 바와 같이, 덮개 매질 폐쇄공간 유입구(928)는, 덮개 매질이 내부 폐쇄공간 하우징 벽(926)을 따라 접선 방향으로 덮개 매질 폐쇄공간(920) 내로 도입되도록, 바람직하게는 덮개 매질 폐쇄공간 하우징(927) 위에 위치한다. 덮개 매질은 도입된 후, 폐쇄공간(920)으로부터 덮개 매질 출구(922)를 통해 내부 반응기 체적(921) 내로 흐른다. 덮개 매질을 내부 폐쇄공간 하우징 벽을 따라 접선 방향으로 도입하는 하나의 이점은 덮개 매질 노즐 지지체 구조물 전체에 걸쳐 또한 불꽃 주위에 덮개 매질의 균일하고 고른 분포가 가능하다는 것이다.

<122> **조성물의 제조**

<123> 본 발명의 임의의 실시양태의 광전지 전도성 특징부를 형성하는데 사용되는 조성물은, 조성물을 기재 위에 침적하기 위해 사용된 방법에 따라, 잉크 또는 페이스트일 수 있다. 조성물은 바람직하게는 전술한 금속-함유 입자를 포함한다. 또한, 조성물은 바람직하게는 매개체를 포함한다. 임의로는, 조성물은 또한 1종 이상의 첨가제(예: 1종 이상의 분산제)를 포함할 수 있다.

<124> 제형에 따라, 본 발명의 조성물은, 예컨대 스크린 인쇄, 평판 인쇄, 그라비아 인쇄, 플렉소 인쇄, 광패턴화 인쇄, 시린지 인쇄, 에어로졸 젯팅, 압전 인쇄, 감열 인쇄, 드랍 온 디맨드 인쇄 또는 연속 잉크 젯 인쇄, 바람직

하계는 잉크 젯 인쇄 또는 직접 기록 인쇄를 포함한 다수의 상이한 인쇄 방법에서 유용할 수 있다. 조성물 내 입자 부하량은 물질 및 실행될 특정한 인쇄 공정에 따라 크게 좌우되지만, 다양한 실시양태에서, 조성물 내 입자 부하량은 전체 조성물의 총 중량을 기준으로 약 2 중량% 이상, 예컨대 약 5 중량% 이상, 약 10 중량% 이상, 약 15 중량% 이상, 약 20 중량% 또는 약 50 중량% 이상이다. 본 발명의 광전지 전도성 특징부를 형성하는데 사용되는 조성물에 유용한 입자의 총 부하량은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 75 중량% 이하, 예컨대 약 40 중량% 이하, 약 20 중량% 이하, 약 10 중량% 이하 또는 약 5 중량% 이하인 것이 바람직하다. 다양한 실시양태에서, 범위의 면에서, 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 금속-함유 입자 약 1 내지 약 60 중량%, 예컨대 약 2 내지 약 40 중량%, 약 5 내지 약 25 중량% 또는 약 10 내지 약 20 중량%를 포함한다. 다양한 다른 실시양태에서, 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 금속-함유 입자 약 40 내지 약 75 중량%, 예컨대 금속성 입자 약 40 내지 약 60 중량%를 포함한다. 물론, 여전히 유용한 결과를 제공하는 최대 부하량은 또한 금속-함유 입자의 밀도에 따라 좌우된다. 달리 말하자면, 예를 들어 금속-함유 입자의 금속 밀도가 높을수록, 허용가능하고 바람직한 부하량(중량%)은 더 클 것이다.

<125> 조성물은 바람직하게는 금속-함유 입자 이외에 매개체를 포함한다. 하나의 실시양태에서, 이들 조성물은 전술한 바와 같이 항응집 물질, 예를 들어 중합체 또는 계면활성제를 추가로 포함한다. 조성물에 사용하기 위한 매개체는 바람직하게는 금속-함유 입자를 안정적으로 분산시킬 수 있는 액체이다. 예를 들어, 금속-함유 입자의 실질적인 응집 및/또는 침전 없이, 수일 동안 또는 심지어 1주, 2주, 3주 또는 수개월 또는 그보다 훨씬 오래 동안 실온에서 유지될 수 있는 조성물을 제공할 수 있는 매개체가 바람직하다. 이를 위하여, 매개체가 금속-함유 입자의 표면과 양립가능한 것이 또한 바람직하다. 하나의 실시양태에서, 매개체는 1종 이상의 극성 성분(용매)(예: 양성자성 용매) 또는 1종 이상의 비양성자성 비극성 성분, 또는 이들의 혼합물(로) 포함한다(주로 이루어진다). 하나의 실시양태에서, 매개체는 알콜, 폴리에틸렌, 아민, 아미드, 에스테르, 산, 케톤, 에테르, 물, 포화 탄화수소, 불포화 탄화수소 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 용매이다.

<126> 일부 실시양태에서, 매개체는 2종 이상의 혼합물, 임의로는 2종 이상의 유기 용매, 예컨대 3종 이상의 혼합물 또는 4종 이상의 유기 용매의 혼합물을 포함한다. 용매를 1종보다 많이 사용하는 것이 바람직한데, 무엇보다도 조성물의 다양한 특성들을 동시에 조절할 수 있고(예컨대, 점도, 표면장력, 소기의 기재와의 접촉각 등), 상기 모든 특성들을 최적의 값에 가능한 가깝게 만들 수 있기 때문이다. 매개체의 비제한적인 예는, 본원에 참조로 인용되어 있는, 예컨대 미국 특허 제4,877,451호; 제5,679,724호; 제5,725,647호, 제5,837,041호; 제5,837,045호 및 제5,853,470호에 개시되어 있다. 다른 실시양태에서, 매개체는 물, 임의로는 주로 물을 포함한다.

<127> 본 발명에 따른 일부 실시양태에서, 조성물의 점도는 약 5,000 cP보다 크고, 예컨대 7000 cP보다 크고, 10,000 cP보다 크다. 상기 언급한 점도를 갖는 조성물은 본 발명의 임의의 스크린-인쇄 실시양태에서 특히 유용하다. 다른 실시양태에서, 조성물의 점도는 약 100 cP 미만, 예컨대 약 50 cP 미만, 약 10 cP 미만, 약 5 cP 미만 및 약 1 cP 미만이다. 또 다른 실시양태에서, 조성물의 점도는 약 50 내지 약 300 cP, 예컨대 약 50 내지 약 200 cP 및 약 50 내지 약 100 cP이다. 본 발명의 제1 양상에 따른 일부 실시양태에서, 조성물의 표면장력은 약 20 내지 약 60 다인/cm, 예컨대, 약 20 내지 약 40 다인/cm이다. 본원에 사용된 점도 및 표면장력은 25 °C에서의 것이다.

<128> 금속-함유 입자를 포함하는 조성물은 임의로는 1종 이상의 첨가제, 예를 들어 비제한적으로 완충제, 중합체, 수지(예컨대, 테르핀올 내 에틸 셀룰로즈 용액 20 중량%), 분산제, 증점제, 접착 촉진제, 유연성 개질제, 계면활성제(술페이트 이온, 술포네이트 이온, 카르복실레이트 이온, 포스페이트 이온, 암모늄 이온 또는 포스포늄 이온을 포함하는 이온을 포함한 이온성, 비이온성, 음이온성, 양이온성, 양쪽이온성 계면활성제; 계면활성제의 비제한적인 예는 나트륨 디라우레트 포스포네이트 10(DLP-10)임), 습윤각 변경제, 흡습제(예컨대, 글리세롤, 에틸렌 글리콜, 2-피롤리돈 및 1,5-펜탄디올), 결정화 저해제(예컨대, 29,000 MW PVP), 결합제, 염료/안료 등을 포함한다. 접착 촉진제의 비제한적인 예로는 셀락(shellac), 라텍스, 아크릴레이트, 기타 중합체, 금속 또는 금속 원소 산화물(예컨대, SiO₂, CuO)이 있다. 접착 촉진제의 추가의 예는 본원에 참조로 인용되어 있는 미국 특허 제5,750,194호에 기술되어 있다. 유연성 개질제의 비제한적인 예로는 졸텍스 250(SOLTHIX 250)(루브리졸(Lubrizol)), 졸스퍼스 21000(SOLSPERSE 21000)(루브리졸), 스티렌 알릴 알콜(SAA), 에틸 셀룰로즈, 카르복시 메틸셀룰로즈, 니트로셀룰로즈, 폴리알킬렌 카르보네이트, 에틸 니트로셀룰로즈 등이 있다.

<129> 결합제의 비제한적인 예로는 라텍스, 셀락, 아크릴레이트 등이 있다. 또한, 중합체(비제한적인 예: 중합체성 산 중합체, 아크릴 중합체, PVP, PVP의 공중합체(알칸, 스티렌 등), 폴리플루오로실리케이트 중합체, 다중플루오르화 텔로머(이 아이 듀폰 드 네무어 앤 캄파니(E. I. DuPont de Nemours & Co.)에 의해 제조된 조닐(Zonyl

TM) 제품 포함), 및 스티렌 아크릴의 공중합체(예컨대, 존슨 폴리머 코포레이션(Johnson Polymer Corp.)으로부터 상표명 존크릴(JoncrylTM)로 판매되는 것)는, 커플링제(예컨대, 산화 아연, 티타네이트 및 실란)와 같은 물질이 할 수 있는 바와 같이, 중합체 기재에 대한 금속성 입자 및/또는 금속성 나노입자의 접착을 개선할 수 있다. 이들 물질은 물과 특징부의 상호작용을 감소시켜 특징부를 더 내구성으로 만들 뿐만 아니라, 기재에 대한 특징부의 접착을 증가시키도록 기능할 수 있다. 접착 촉진제를 또한 잉크에 포함시켜 반사성 특징부의 내구성을 개선할 수도 있다.

<130> 극성 및 비극성 액체 매질에 사용하기 위한 분산제의 비제한적인 예로는 중합체, 이온성 분산제, 비이온성 분산제, 공중합체, 블럭 공중합체, 아크릴, 스티렌 아크릴, 스티렌성 분산제, 폴리에스테르, 폴리에테르와 폴리카르보네이트의 공중합체, 폴리아크릴산의 암모늄 염; 스티렌 아크릴 중합체의 암모늄 염; 중합체성 카르복실산; 중합체성 카르복실산의 나트륨 염; 음이온성 거대분자 계면활성제, 축합된 나프탈렌 술폰산; 메틸 히드록시에틸 셀룰로즈; 음이온성 및 비이온성 계면활성제; 폴리카르복실산 계면활성제; 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르; 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노올리에이트; 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노스테아레이트; 다관능성 올리고머의 염; 나트륨 도데실 벤젠 술포네이트; 알킬페녹시폴리(에틸렌옥시)에탄올의 술포이트 에스테르의 나트륨 또는 암모늄 염; 카르복실화 고분자전해질의 나트륨 염; 축합된 나프탈렌 술포네이트의 나트륨 염; 디술폰산의 나트륨 염; 폴리아크릴산의 나트륨 염; 중합된 알킬 나프탈렌 술폰산의 나트륨 염; 중합된 알킬-아릴 술폰산의 나트륨 염; 중합된 치환된 알킬-아릴 술폰산의 나트륨 염; 중합된 치환된 벤조이드 알킬 술폰산의 나트륨 염; 나트륨 테트라보네이트; 카르복실화 고분자전해질 알킬페놀 에톡실레이트의 암모늄 염; 나프탈렌 술폰산 포름알데히드의 축합 생성물; 알콕실화 노볼락의 술포-숙신산 에스테르 축합 생성물; 노닐페놀 노볼락 에톡실레이트; 크레졸-포름알데히드-셰퍼(schaffer) 염의 축합 생성물; 크레졸-포름알데히드 축합 생성물의 나트륨 염; 지방산 메틸 타루라이드 나트륨 염; EO-PO-EO 블럭 중합체의 포스페이트; 2,4,6-트리-(1-페닐에틸)-페놀 폴리글리콜 에테르 인산 에스테르; 2,4,6-트리-1(1-페닐에틸)-페놀 폴리글리콜 에테르 모노포스페이트 트리에탄올아민 염; 4 EO와의 트리-2급-부틸페놀 폴리글리콜 에테르 인산 에스테르; 6 EO와의 알킬 폴리글리콜 에테르 인산 에스테르; 8 EO와의 알킬 폴리글리콜 에테르 인산 에스테르; 2,4,6-트리-(1-페닐에틸)-페놀 폴리글리콜 에테르 술포이트 암모늄 염; 에톡실화 피마자유의 술포숙신산 에스테르; 만니톨; 나트륨 라우릴 술포이트; 및 모노사카라이드 및 디사카라이드가 있다. EO-PO-아크릴 중합체, 나트륨 또는 암모늄 염. 일부 실시양태에서, 분산제는 폴리아크릴산의 암모늄 염; 스티렌 아크릴 중합체의 암모늄 염; 축합된 나프탈렌 술포네이트의 나트륨 염; 중합된 알킬 나프탈렌 술폰산의 나트륨 염; EO-PO-EO 블럭 중합체의 포스페이트; EO-PO-아크릴 중합체의 나트륨 염; 및 EO-PO-아크릴 중합체의 암모늄 염으로 이루어진 군에서 선택된다. 바람직한 실시양태에서, 분산제는 폴리비닐 피롤리돈(PVP)을 포함한다.

<131> 일부 실시양태에서, 조성물은 금속-함유 입자 1 내지 20 중량%(예컨대, 1-10 중량%, 5-20 중량% 및 5-15 중량%), 폴리비닐 피롤리돈 0.1 내지 5 중량%(예컨대, 0-0.1 중량%, 1-5 중량% 및 2-5 중량%; 평균 MW=29,000), 물 40 내지 80 중량%(예컨대, 40-50 중량%, 40-60 중량% 및 50-80 중량%), 글리세롤 0 내지 50 중량%(예컨대, 0-20 중량%, 10-40 중량% 및 20-50 중량%), 및 DLP-10 0.01 내지 1.5 중량%(예컨대, 0.01-1 중량%, 0.5-1.5 중량% 및 0.9-1.5 중량%)를 포함한다.

<132> 또한, 조성물은 임의로는, 본원에 참조로 인용되어 있는, 미국 특허 제5,662,286호; 제5,624,485호; 제4,567,213호; 제4,390,369호; 제5,662,736호; 제5,596,027호; 제5,786,410호; 제5,643,356호; 제5,642,141호에 기술된 방법에 따라 제형화될 수 있다. 또한, 조성물은 임의로는 본원에 참조로 인용되어 있는 PCT 특허출원 공개공보 W094/03546호에 기술된 방법에 따라 제형화될 수 있다. 마지막으로, 조성물은 임의로는, 본원에 참조로 인용되어 있는, 유럽 특허출원 EP0745479호; EP0805192호; EP0745651호; 및 EP0952195호에 기술된 방법에 따라 제형화될 수 있다. 선택적인 실시양태에서, 조성물은 물(40-80 중량%), 글리세롤(0-60 중량%), 계면활성제(0-10 중량%, 예컨대, DLP-10), 및 완충제(0-2 중량%; 예컨대, 수산화 암모늄)를 함께 사용하여 제형화할 수 있다. 조성물은 또한 임의로는, 물(84 중량%), 2-피롤리돈(2 중량%), 우레아(0.2 중량%), 글리세린(2.1 중량%), 디에틸렌 글리콜(7.5 중량%) 및 수르피놀(SURFYNOL, 등록상표) 104 E(0.2 중량%)를 함께 사용하여 제형화할 수 있다. 조성물은 또한 임의로는, 물(85 중량%), 2-피롤리돈(2 중량%), 글리세린(2 중량%), 디에틸렌 글리콜(2 중량%) 및 이소프로필 알콜(5 중량%)을 함께 사용하여 제형화할 수 있다.

<133> 본 발명에 따른 금속-함유 입자를 포함하는 조성물은 침적되고 저온에서 광전지 전도성 특징부로 변환될 수 있어서, 비교적 낮은 용점 또는 분해점을 갖는 다양한 물질의 사용이 가능하다. 본 발명에 따라 특히 유용한 유형의 물질으로는 다중플루오르화된 화합물, 폴리이미드, 에폭시(유리-충전된 에폭시 포함), 폴리카르보네이트 및 기타 다수의 중합체가 있다. 일부 실시양태에서, 기재는 또한 셀룰로즈계 물질(예: 나무 또는 종이), 아세

테이트, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐 클로라이드, 아크릴로니트릴, 부타디엔(ABS), 가요성 섬유판, 중합체성 부직물, 천, 금속성 호일 및 얇은 유리를 포함할 수 있다. 특히 바람직한 기재로는 p-규소 기판이 있다.

<134> **광전지 전도성 특징부: 형성 및 특징**

<135> 금속-함유 입자를 포함하는 조성물은, 기재 위에 침적된 후, 광전지 전도성 특징부의 일부분 이상을 형성하도록 처리된다. 처리는 다수의 단계를 포함할 수 있거나, 또는 하나의 단계(예: 조성물을 광전지 전도성 특징부를 형성하기에 충분한 시간 동안 변환 온도에서 신속하게 가열하고 유지키는 경우)로 일어날 수 있다. 가열은 노, 광원(예: 가열등 및/또는 레이저)을 사용하여 이루어질 수 있다. 광전지 전도성 특징부는 형성 후에 후처리될 수 있다. 예를 들어, 존재하는 상들의 결정도는, 예를 들어 레이저 가공에 의해 증가시킬 수 있다. 후처리에는 또한 전자 특징부의 세정 및/또는 캡슐화, 또는 다른 개질을 포함할 수 있다.

<136> 일부 실시양태에서, 광전지 전도성 특징부를 형성하는 처리는 조성물을 약 400 내지 약 1000 °C, 예컨대 약 700 내지 약 1000 °C, 약 400 내지 약 700 °C로 가열하여 기재 위에 광전지 전도성 특징부를 형성함을 포함한다. 상기 언급한 온도에서 조성물을 가열하면, 금속-함유 입자가 소결하여 금속성 입자의 침출 네트워크가 얻어진다. 따라서, 생성된 광전지 특징부는 금속성 입자의 침출 네트워크 뿐만 아니라, 세라믹 물질도 또한 포함한다.

<137> 일부 실시양태에서, 광전지 전도성 특징부는 조성물을 가열하는 동안 금속-함유 입자에 존재하는 세라믹 물질에 의해 에칭될 수 있는 층, 예컨대 p-규소 기판 위의 질화 규소층과 같은 부동태층을 포함한다. 이러한 실시양태에서, 광전지 전도성 특징부는 (a) 규소-함유 기재와 전기 접촉되어 있는, 금속을 포함하는 금속성 입자의 침출 네트워크; 및 (b) 세라믹 물질을 포함한다.

<138> 본 발명의 조성물 및 방법은 종래의 광전지 전도성 특징부에서보다 세라믹 함량이 적은 광전지 특징부를 형성하는 능력을 제공한다. 바람직한 실시양태에서, 세라믹 물질은 전도성 특징부에 5 중량% 미만, 예컨대 3 중량% 미만, 2 중량% 미만, 1 중량% 미만의 양으로 존재한다. 비교적 낮은 세라믹 함량의 결과로서, 본 발명의 조성물 및 방법은 종래의 광전지 전도성 특징부에 비하여 전도성이 개선된 광전지 전도성 특징부를 형성하는 능력을 제공한다. 예를 들어, 일부 전형적인 바람직한 실시양태에서, 침출 네트워크의 저항은 금속의 벌크 저항의 5배 미만, 예컨대 3배 미만, 2배 미만, 또는 1½배 미만이다. 일부 실시양태에서, 침출 네트워크의 저항은 8 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 미만, 예컨대 5 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 미만 또는 2 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 미만이다.

<139> 본 발명의 제2 양상에 따른 일부 실시양태에서, 전도성 특징부의 두께는 1 μm 보다 크고, 예컨대 5 μm 보다 크다. 이러한 두께의 전도성 특징부는, 예를 들어 조성물을 다수의 경로로 인쇄함으로써 형성될 수 있다. 다른 실시양태에서, 전도성 특징부의 두께는 약 50 nm 내지 약 1 μm , 예컨대 약 50 내지 약 200 nm, 약 100 내지 약 500 nm이다. 일부 실시양태에서, 전도성 특징부는 일련의 평거 선 및 이들 평거 선에 본질적으로 직각으로 배치되어 있는 집전기 선을 포함한다. 임의의 인쇄 공정이 사용되는 경우(예컨대, 잉크 젯 인쇄 공정), 비교적 얇은 선폭을 갖는 전도성 특징부가 형성될 수 있다. 일부 실시양태에서, 예를 들어 평행한 평거 선 또는 집전기 선, 또는 이들 둘의 폭은 200 μm 미만, 예컨대 100 μm 미만이다.

<140> 본 발명의 실시양태의 광전지 전도성 특징부에 포함되는 금속은 은, 구리, 금, 팔라듐, 백금, 니켈, 코발트, 아연, 몰리브덴, 텅스텐 및 이들의 합금 중에서 선택된다. 일부 실시양태에서, 금속은 루테튬, 티탄 및 이들의 합금 중에서 선택된다. 본 발명의 실시양태의 광전지 전도성 특징부에 포함되는 세라믹 물질은 다수의 금속 산화물, 예컨대 규소, 아연, 지르코늄, 알루미늄, 티탄, 루테튬, 주석 및 세륨 중에서 선택되는 1종 이상의 원소의 산화물의 혼합물을 포함하는 세라믹 물질 중에서 선택된다. 다른 실시양태에서, 세라믹 물질은 규소, 아연, 지르코늄, 알루미늄, 티탄, 루테튬, 주석 및 세륨 중에서 선택되는 1종 이상의 원소의 2종 이상의 산화물을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 세라믹 물질은 납, 스트론튬, 나트륨, 칼슘, 비스무스 및 붕소 중에서 선택되는 1종 이상의 원소의 산화물을 포함한다. 다른 실시양태에서, 세라믹 물질은 납, 스트론튬, 나트륨, 칼슘, 비스무스 및 붕소 중에서 선택되는 1종 이상의 원소의 2종 이상의 산화물을 포함한다. 바람직하게는, 상기 금속은 은이고 상기 세라믹 물질은 실리카이다.

<141> **용도**

<142> 사용된 금속 및 세라믹에 따라, 본원에 기술한 코팅된 입자는 전술한 광전지 용도에서 뿐만 아니라, 광학, 전자, 연료 전지에서의 용도를 포함한 광범위한 잠재적 용도를 갖는다.

<143> 하나의 실시양태에서, 본 발명의 코팅된 입자의 비제한적인 용도로는, 본원에 참조로 인용되어 있는, 2006년 1

월 13일자로 출원된 미국 특허출원 제11/331,233호, 2006년 5월 31일자로 출원된 미국 특허출원 제11/443,248호, 2006년 5월 31일자로 출원된 미국 특허출원 제11/443,264호, 2006년 5월 31일자로 출원된 미국 특허출원 제11/443,303호, 2006년 5월 31일자로 출원된 미국 특허출원 제11/443,304호에 기술된 것과 같은 위조방지 및 그래픽 용도가 있다.

<144> 다른 실시양태에서, 본 발명의 코팅된 입자의 비제한적인 용도로는, 예를 들어 본원에 참조로 인용되어 있는, 2006년 5월 31일자로 출원된 미국 특허출원 제11/443,131호, 2006년 1월 13일자로 출원된 미국 특허출원 제11/331,231호, 2006년 1월 13일자로 출원된 미국 특허출원 제11/331,186호, 2006년 1월 13일자로 출원된 미국 특허출원 제11/331,237호, 2006년 1월 13일자로 출원된 미국 특허출원 제11/331,190호, 2006년 1월 13일자로 출원된 미국 특허출원 제11/331,239호, 2006년 1월 13일자로 출원된 미국 특허출원 제11/331,187호 및 2002년 10월 4일자로 출원된 미국 특허출원 제10/265,179호에 기술된 바와 같이, 예를 들어 다양한 회로, 태양 전지판, 플라즈마 텔레비전, 휴대폰, 휴대용 컴퓨터 등의 도체, 저항기, 유전체, 축전기 등과 같은 전자 및 인쇄가능 전자 용도 및 표시 용도에서의 사용이 있다.

<145> 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 코팅된 입자의 비제한적인 용도로는, 예를 들어 본원에 참조로 인용되어 있는, 2006년 1월 10일자로 출원된 미국 특허출원 제11/328,147호, 2003년 4월 16일자로 출원된 미국 특허출원 제10/417,417호, 2005년 3월 15일자로 출원된 미국 특허출원 제11/081,768호, 2005년 3월 15일자로 출원된 미국 특허출원 제11/081,705호, 및 미국 특허 제6,103,393호, 제6,660,680호 및 제6,967,183호에 기술된 것과 같은 연료 전지 용도에 사용하기 위한 전기촉매로서의 용도가 있다.

<146> 이제 본 발명을 하기의 비제한적인 실시예를 참조로 하여 더 설명하겠다.

실시예

<147> 실시예 1 내지 8

<148> 은 네오데카노에이트 및 헥사메틸디실록산(HMDS)을 톨루엔 내에서 상이한 양으로 미리 혼합하여 5/95 내지 98/2의 다양한 Ag/SiO₂ 중량비를 갖는 시험 용액을 생성하였다(하기 표 1 참조). 각 용액을 40 slpm으로 흐르는 산소 분산 기체에 분산시키고, 도 5 내지 도 7에 도시된 것과 유사한 불꽃 분사 반응기에 10 ml/분의 속도로 공급하였다. 반응기의 발화원은 2 slpm으로 공급되는 메탄 및 4 slpm으로 공급되는 산소가 연료로 공급된 안내 불꽃이었지만, 버너(들)의 연료는 선구물질(은 네오데카노에이트 및 HMDS) 및 톨루엔 담체에 의해 공급되었다. 또한, 반응기는 200 slpm으로 공급되는 산소 덮개 및 900 slpm으로 공급되는 산소 급냉 매질을 포함하였다. 노즐 팁의 직경(도 5에서 δ)은 0.5 mm이었다.

<149> 생성된 생성물을 여과 수집기에 모았고, 투과형 전자 현미경(TEM), 주사 투과형 전자 현미경(STEM), 준전기 광산란(QELS) 및 기타 분석학적 측정을 사용하여 분석하였다. 실시예 4 내지 8의 생성물에 대한 TEM 및 STEM 분석의 결과는 도 8 내지 13에 도시되어 있다. 예상외로 선구물질 혼합물 내 Ag/SiO₂ 비가 최종 생성물의 특성에 극적으로 영향을 주는 것으로 나타났다. 낮은 Ag/SiO 선구물질 비(Ag 20 중량% 미만)의 경우, 생성된 생성물은 별개의 SiO₂ 및 Ag 입자와 Ag/SiO₂의 약간의 복합 입자의 혼합물로 이루어졌다. 더 높은 Ag/SiO₂ 선구물질 비(Ag 60 중량% 이상)에서는, 생성물은 예상외로 Ag의 작은 입자(20 내지 60 nm 이상)가 SiO₂ 코팅물 내에 캡슐화되어 있는 독특한 형태를 보인다. 도 14에 도시된 바와 같이, QELS는 Ag/SiO₂ 비가 더 높은 생성물이 100 nm 근처에 중심을 둔 비교적 좁은 입도 분포를 가지고 실질적으로 약 500 nm보다 큰 입자가 없음을 나타냈다.

<150> 또한, SiO₂ 코팅 두께 및 Ag 입자의 입도는 Ag/SiO₂ 비 및 가공 조건을 조절함으로써 제어될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 코팅층 두께 및 SiO₂ 코팅 물질의 필요량 사이의 관계는 도 15(a)에 도시되어 있다. 은(10 g/cm³)과 실리카(2.2 g/cm³) 사이의 밀도 차 때문에, 은의 실질적인 차폐를 달성하기 위하여는 매우 작은 농도의 실리카가 필요하였다. 이는 도 15(b)에 도시되어 있는데, 복합물 Ag/SiO₂ 입자 내의 은 농도를 중량 평균 입도가 20 nm 인 Ag 코어 입자의 코팅 두께에 대하여 그래프로 나타내었다. 이 실시예에서, 20 nm의 은 입자 위에 1 nm의 점착층을 제공하는데 7 중량% 미만의 SiO₂가 필요하였다. 은 코어 입자의 직경이 클수록, 동일한 코팅 층두께를 얻는데 필요한 실리카의 양이 더 적다.

<151> 도 16은 생성물 내 은의 XRD 미소결정 크기에 대한 최종 미립자 생성물 내 은 부하량(중량%)의 영향을 예시한다. 최종 생성물 내 Ag의 XRD 결정 크기는 은의 중량%가 증가함에 따라 증가한다는 것을 도 16으로부터

알 것이다. 은 부하량이 80 % 미만인 경우, 결정 크기는 <10 nm이고, 은 부하량의 증가에 의해 거의 영향받지 않았다. 부하량이 클수록(>80 %), 결정 크기는 은 부하량에 크게 의존하였는데, 은 부하량이 99 %일 때 약 25 nm까지 증가하였다.

<152> 도 17은 최종 미립자 생성물의 BET 표면적에 대한 최종 미립자 생성물 내 은 부하량(중량%)의 영향을 예시한다. 도 17은 은의 중량%가 5 %에서 60 %로 증가함에 따라 최종 생성물의 비표면적이 매우 약간 변화하였음을 나타낸다. 이러한 저 부하량의 Ag의 경우, 최종 생성물의 특성은 SiO₂의 특성에 의해 좌우되며, 따라서 BET에 의해 측정된 표면적이 높다. 더 큰 Ag 부하량 및 특히 Ag 부하량이 80 %보다 큰 경우, 최종 생성물의 특성은 은의 특성에 의해 좌우되며, 그 결과 BET에 의해 측정된 비표면적이 상당히 감소한다.

<153> 도 18은 최종 미립자 생성물 내 은 응집물의 크기에 대한 최종 미립자 생성물 내 은 부하량(중량%)의 영향을 예시하는데, 은 부하량이 20 중량%에서 98 중량%로 증가함에 따라 응집물 크기는 약 150 nm에서 약 100 nm로 약간 감소하였다.

<154> 도 19는 최종 미립자 생성물의 밀도에 대한 최종 미립자 생성물 내 은 부하량(중량%)의 영향을 예시하는데, 은 부하량이 증가함에 따라 밀도가 증가하는 경향이 있음을 나타낸다.

<155> 도 20은 QELS에 의해 결정된 최종 미립자 생성물의 평균 입도에 대한 최종 미립자 생성물의 은 부하량(중량%)의 영향을 예시하는데, 은 부하량이 20 중량%에서 98 중량%로 증가함에 따라 평균 입도는 약 200 nm에서 약 120 nm로 감소하였다.

<156> 각 분말 생성물은 하기 표 1에 나타낸 반사율을 갖는 인쇄된 특징부를 생성하도록 쉽게 잉크 젯팅될 수 있는 수성 잉크로 제형화된다.

표 1

실시예	선구물질 성분 Ag 중량%/SiO ₂ 중량%	나노입자 내 SiO ₂ 의 체적 %	인쇄된 특징부의 반사율
1	5		비반사성
2	15	96	비반사성
3	30	91	비반사성
4	60	75	비반사성
5	80	53	
6	90	33	부분 반사성
7	95	20	반사성
8	98	8.5	반사성

<158> 실시예 9

<159> 상기 실시예 1 내지 8에서와 동일한 과정을 사용하여 Ag:SiO₂ 중량비 90:10, 98:2, 99:1 및 99.5:0.5의 입자를 생성하였다. 처음 3종의 물질(90:10, 98:2, 99:1)은 물에 쉽게 분산가능하였고, QELS 측정 결과 평균 입도가 약 100 nm이었다. 그러나, 99.5:0.5의 물질은 쉽게 분산되지 않았고, QELS 측정 결과 약 100 nm의 입자의 개체군 뿐만 아니라 100 μm보다 큰 입자가 존재하였다. 이로부터 상기 방법으로 생성된 은 입자들 중 일부는 그의 응집을 방해하는 SiO₂로 코팅되어 있음을 알 수 있었다. 그러나, 다른 Ag 입자는 SiO₂로 불충분하게 코팅되어 있는데(또는 전혀 코팅되지 않았음), 그 결과 분산될 때 빨리 가라앉는 더 큰 입자로 모이거나 응집되었다. 도 21(a) 및 도 21(b)는 99.5:0.5 물질의 TEM 영상을 나타내는데, 일부 입자는 매우 얇은 SiO₂ 층으로 코팅되어 있는 반면에, 다른 입자들은 함께 융합되어 있는 것으로 보인다.

<160> 실시예 10(비교예)

<161> 하기 실시예는 코팅된 금속 입자를 생성하지 않는 두 금속/금속 산화물 물질 시스템을 기술한다. 은 네오데카노에이트 및 아연 에틸헥사노에이트 선구물질을 톨루엔 내에서 상이한 양으로 미리 혼합하여 90/10 내지 95/5의 다양한 Ag/ZnO 중량비를 갖는 시험 용액을 생성하였다. 각 용액을 40 slpm으로 흐르는 산소 분산 기체에 분산시키고, 도 5 내지 도 7에 도시된 것과 유사한 불꽃 분사 반응기에 10 ml/분의 속도로 공급하였다. 반응기의 발화원은 2 slpm으로 공급되는 메탄 및 4 slpm으로 공급되는 산소가 연료로 공급된 안내 불꽃이었지만,

버너(들)의 연료는 선구물질(은 네오데카노에이트 및 Zn 에틸헥사노에이트) 및 톨루엔 담체에 의해 공급되었다. 또한, 반응기는 200 slpm으로 공급되는 산소 덮개 및 900 slpm으로 공급되는 산소 급냉 매질을 포함하였다. 노즐 팁의 직경은 0.5 mm이었다.

<162> 생성된 생성물을 여과 수집기에 모았고, 투과형 전자 현미경(TEM), 주사 투과형 전자 현미경(STEM), 준전기 광산란(QELS) 및 기타 분석학적 측정을 사용하여 분석하였다. Ag/ZnO=90:10 생성물의 TEM 분석의 결과는 도 22에 도시되어 있다. SiO₂와는 달리, ZnO는 Ag 입자를 캡슐화하는 코팅물/매트릭스를 형성하지 않는 것으로 밝혀졌다. TEM 영상으로부터 Ag 입자가 서로 융합되고 이들을 분리시키는 ZnO 코팅물이 없음을 알 수 있었다. 그 대신에, ZnO는 별개의 더 큰 결정질 입자의 형태로 나타났다. Ag/SiO₂를 성공적으로 분산시키는데 사용된 동일한 과정을 사용하여 Ag/ZnO 물질을 물에 분산시킨 경우, 상기 물질은 쉽게 분산되지 않고 QELS에 의해 측정된 입도는 3 μm보다 크다. 이러한 Ag/ZnO 입자는 매우 빨리 가라앉는다.

<163> 실시예 11

<164> 이 실시예는 저렴하고 쉽게 입수가 가능한 선구물질로부터의 Ag/SiO₂ 입자의 생성을 기술한다. Ag 니트레이트 및 헥사메틸디실록산(HMDS)을 에탄올과 에틸렌 글리콜의 혼합물 내에서 미리 혼합하여 95:5 내지 99:1 및 98:2의 다양한 Ag/SiO₂ 중량비를 갖는 용액을 생성하였다. 각 용액을 40 slpm으로 흐르는 산소 분산 기체에 분산시키고, 도 5 내지 도 7에 도시된 것과 유사한 불꽃 분사 반응기로 10 ml/분의 속도로 공급하였다. 반응기의 발화원은 2 slpm으로 공급되는 메탄 및 4 slpm으로 공급되는 산소가 연료로 공급된 안내 불꽃이었지만, 버너(들)의 연료는 선구물질(은 니트레이트 및 HMDS) 및 에탄올/에틸렌 글리콜 담체에 의해 공급되었다. 또한, 반응기는 200 slpm으로 공급되는 산소 덮개 및 900 slpm으로 공급되는 산소 급냉 매질을 포함하였다. 노즐 팁의 직경은 0.5 mm이었다.

<165> 생성된 생성물을 여과 수집기에 모았고, 투과형 전자 현미경(TEM), 주사 투과형 전자 현미경(STEM), 준전기 광산란(QELS) 및 기타 분석학적 측정을 사용하여 분석하였다. TEM 분석의 결과는 도 23에 도시되어 있다. 은 니트레이트 선구물질로부터 합성된 생성된 Ag/SiO₂ 생성물은 은 네오데카노에이트 선구물질을 사용하여 생성된 것과 유사한 독특한 형태를 나타내었다. 도 23에 도시된 바와 같이, 니트레이트로부터 제조된 생성된 Ag/SiO₂는 SiO₂ 코팅물 내에 캡슐화된 Ag의 작은 입자(20 내지 60 nm)로 이루어졌다. TEM 영상은 니트레이트 선구물질로부터 제조된 생성물의 SiO₂ 코팅물은 다른 선구물질로부터 제조된 생성물보다 다소 덜 균질하였음을 나타냈다. 그러나, AgNO₃ 선구물질을 사용하여 생성된 99:1 및 90:10의 Ag:SiO₂는 둘다 물에 쉽게 분산되었으며, QELS 측정 결과 평균 크기는 140 nm이었다. 이 혼합물은 밤새 정치된 후에 뚜렷한 침전 없이 잘 분산된 채로 남아 있었다.

<166> 실시예 12

<167> 잉크 1: 브랜슨(Branson) 초음파 혼(ultrasonic horn)에 의해 은-실리카 입자를 물에 10 질량%로 분산시켰다. 이 현탁액에 분말 질량에 대하여 약 5 질량%로 PVP(MW 29000)를 첨가하였다. PVP에 의한 분산물을 5분간의 초음파욕에 의해 혼합시켰다. 이 분산액에 글리세롤을 첨가하고 보텍스(vortex) 혼합기에 의해 약 1분 동안 혼합하고, 잉크를 초음파욕에서 10분간 혼합하였다. 최종 조성은 은-실리카 입자 약 9.0 중량%, PVP 0.5 중량%, 글리세롤 9.9 중량%, 물 80.6 중량%이었다. 잉크를 1.2 μm의 유리 극세사 주사 여과기를 통해 여과하고, 그 다음 1.5 μm의 나일론 주사 여과기를 통해 여과하였다.

<168> 실시예 13

<169> 잉크 2A, 2B: 글리세롤이 다른 흡습제로 치환된, 잉크 1과 유사한 잉크를 생성하였다. 잉크 2A의 경우, 글리세롤 대신에 2-피롤리돈을 사용하였다. 최종의 조성물은 은-실리카 입자 약 9.9 중량%, PVP 0.4 중량%, 2-피롤리돈 10.0 중량%, 탈이온수 79.7 중량%였다. 잉크 2B의 경우, 글리세롤 대신에 1,5-펜탄디올을 사용하였다. 최종 조성은 은-실리카 입자 약 9.9 중량%, PVP 0.4 중량%, 1,5-펜탄디올 10.0 중량%, 탈이온수 79.7 중량%였다. 두 잉크를 보텍스 혼합기 및 초음파욕에 의해 가공하고, 0.7 μm의 유리 주사 여과기를 통해 여과하였다.

<170> 실시예 14

<171> 잉크 3A: 잉크 1과 유사한 잉크가 생성되었다. 조성물은 은-실리카 약 9.9 중량%, PVP 0.4 중량%, 글리세롤 10.0 중량%, 탈이온수 79.7 중량%였다. 성분들을 보텍스 혼합기에 의해 혼합한 다음, 초음파욕에서 10분 동안

혼합하였다. 잉크를 0.7 μm 의 유리 주사 여과기를 통해 여과하였다.

<172> 실시예 15

잉크 4: 에틸렌 옥사이드 관능성 실록산(젤레스트 2-메톡시(폴리에틸렌옥시) 프로필트리메톡시실란)으로 미리 개질시킨 은-실리카 입자를 pH 11.1의 KOH 수용액에 20 중량%의 부하량으로 분산시키고, 브랜스 초음파 혼에 의해 분산시켰다. DLP-10 계면활성제, 물 및 글리세롤을 첨가하여 압전 잉크 젯 헤드의 가동성을 위한 잉크를 생성하였다. 최종 조성은 은-실리카 입자 약 5.0 중량%, 물 39.9 중량%, 글리세롤 54.9 중량%, DLP-10 0.2 중량%이었고, 실록산 및 KOH가 약간 소량 있었다. 잉크는 24.7 $^{\circ}\text{C}$ 에서 브룩필드(Brookfield) 측정에 의해 8.6 cP의 점도를 나타냈다. 표면장력은 24.4 $^{\circ}\text{C}$ 에서 윌헬미 플레이트(Wilhelmy plate)를 가지고 크루스(Kruss) K-100 장력계를 사용하여 34.7 mN/m로서 측정되었다. 잉크를 0.45 μm 폴리비닐리덴 디플루오라이드(PVDF) 주사 여과기로 여과하였다.

<174> 실시예 16

잉크 5: 초음파 혼을 사용하여 50 중량%의 비교적 높은 부하량에서 물 내 은-실리카 입자 분산액을 달성하였다. 이 분산액에 은-실리카 입자 분말에 대하여 약 5 중량%이도록 PVP(29,000 MW)를 첨가하고, 약 1분 동안 보텍스 혼합하고, 초음파욕에서 10분 동안 교반하였다. 이 분산액에, DLP-10 및 글리세롤을 첨가하여 디매틱스(Dimatix) 잉크 젯 헤드를 통해 침적하기 위한 잉크를 형성하였다. 최종 조성은 은-실리카 입자 약 44.3 중량%, 글리세롤 8.9 중량%, DLP-10 0.2 중량%, PVP 2.3 중량% 및 탈이온수 44.3 중량%이었다. 잉크의 점도는 24.9 $^{\circ}\text{C}$ 에서 브룩필드 HVDV II+ 점도계에 의해 5.8 cP로서 측정되었다. 잉크의 표면장력은 윌헬미 플레이트 기술을 사용하여 크루스 K100 장력계로 측정하였을 때 23.3 $^{\circ}\text{C}$ 에서 34.4 mN/m이었다. 은 부하량은 용해 및 적정 기술에 의해 은 45.1 및 45.2 중량%의 두 측정값으로써 확인되었다.

<176> 실시예 17

잉크 6: 은-실리카 입자의 55 중량% 분산액으로부터 잉크 5와 유사한 고부하량의 잉크를 생성하였다. 이러한 경우에, 초기 분산액은 은-실리카 입자 60 중량%에서 제조되었다. PVP(29,000 MW)를 분말에 대하여 5 중량%로 첨가하고, 이 분산액을 48시간동안 50 ml 바이알에서 침전시키고 입도 분포 중 가장 큰 입도를 분리하기 위하여 주사기에 의해 따라 버렸다. 분산액을 0.7 μm 의 유리 극세사 주사 여과기 몇 개에 의해 여과하였다. 분산액을 DLP-10 및 글리세롤로 개질하였다. 최종 조성은 은-실리카 입자 약 44 중량%, 글리세롤 20.0 중량%, DLP-10 0.1 중량%, PVP 2.3 중량% 및 탈이온수 33.6 중량%였다. 잉크의 점도는 25.0 $^{\circ}\text{C}$ 에서 브룩필드 HVDV II+ 점도계에 의해 11.4 cP로서 측정되었다. 잉크의 표면장력은 윌헬미 플레이트 기술을 사용하여 크루스 K100 장력계로 측정하였을 때, 23.2 $^{\circ}\text{C}$ 에서 34.9 mN/m이었다. 잉크 밀도는 잉크 밀도 컵으로 1.82 g/ml로서 측정되었다.

<178> 실시예 18

노화 실험: PVP를 갖는 수성 은-실리카 입자 분산액을 다양한 다른 첨가제(흡습제, 계면활성제 및 pH 변경제)를 가지고 잉크로 만들었다. 잉크는 16 내지 21일 및 43 내지 44일에서 노화 특징에 대하여 시험하였다. 노화는 말버 제타사이저(Malver Zetasizer) 기기에서 준전기 광산란에 의해 입도를 어쿠사이저(Accusizer)에서 계수된 큰 입자를 비교함을 특징으로 한다. 선택된 주요 흡습제는 글리세롤, 에틸렌 글리콜 및 폴리에틸렌 글리콜 200(PET 200)이었다. 최상의 노화 특징을 갖는 잉크는 흡습제로서 폴리에틸렌 글리콜 200을 갖는 잉크였다. 이들 잉크는 눈에 띄만한 노화를 나타내지 않았고, PVP 캡(cap)을 갖는 은-실리카 분산액에 필적하였지만, 글리세롤 및 에틸렌 글리콜 함유 잉크는 입자 성장을 44 내지 45일까지 나타냈다. 예외는 글리세롤, DLP-10 및 암모니아의 조합물을 갖는 잉크였다. DLP-10과 더 높은 pH의 조합은 입자 성장을 늦추는 것으로 보였다.

<180> 실시예 19

잉크 7: 상기 노화 결과에 근거하여, 흡습제로서 PEG-200을 사용하여 잉크를 제형화하였다. 수르피놀 440을 사용하여 잉크의 표면장력을 낮추었다. 이 잉크는 물에 분산된 은-실리카 입자의 15.5 중량% 분산액을 사용하여 제형화하였다. 최종의 제형은 은-실리카 입자 약 8.27 중량%, 29,000 MW PVP 0.41 중량%, 수르피놀 440 0.36 중량%, PEG 200 46.3 중량% 및 탈이온수 46.3 중량%이었다. 잉크의 점도는 25.0 $^{\circ}\text{C}$ 에서 브룩필드 HVDV II+ 점도계에 의해 8.4 cP로서 측정되었다. 잉크의 표면장력은 윌헬미 플레이트 기술을 사용하여 크루스 K100 장력계에 의해 측정하였을 때 실온에서 33.5 mN/m이었다. 잉크 밀도는 실온에서 잉크 밀도 컵으로 1.17 g/ml로서 측정되었다. 잉크의 pH는 5.5이었다. 말버 제타사이저에 의해 측정된 z-평균 입도는 133.8 nm이었다. 0.56 μm / 0.1 ml보다 큰 잉크의 거대입자 계수는 5.5×10^7 이었고, 1.0 μm / 0.1 ml보다 큰 계수는 1.4×10^5 이었다.

- <182> **실시예 20**
- <183> 잉크 8: 더 작은 입도 분포 및 더 작은 거대입자 계수를 갖는 더 농축된 기재 분산액을 사용하여 잉크 7에 유사한 잉크를 제조하였다. 맬번 제타싸이저에 의해 측정된 분산액의 z-평균 입도는 97.8 nm이었다. 0.56 $\mu\text{m}/0.1\text{ ml}$ 보다 큰 분산액의 거대입자 계수는 7.9×10^6 이었고, 1.0 $\mu\text{m}/0.1\text{ ml}$ 보다 큰 계수는 1.8×10^4 이었다. 잉크의 점도는 24.8 $^{\circ}\text{C}$ 에서 브룩필드 HVDV II+ 점도계에 의해 8.5 cP로서 측정되었다. 잉크의 표면장력은 실온에서 월헬미 플레이트 기법을 사용하여 크루스 K100 장력계로 측정하였을 때 실온에서 33.95 mN/m이었다. 잉크 밀도는 실온에서 잉크 밀도 컵으로 1.17 g/ml로서 측정되었다. 잉크의 pH는 5.8이었다. 맬번 제타싸이저에 의해 측정된 z-평균 입도는 100.1 nm이었다. 0.56 $\mu\text{m}/0.1\text{ ml}$ 보다 큰 거대입자 계수는 7.8×10^6 이었고, 1.0 $\mu\text{m}/0.1\text{ ml}$ 보다 큰 잉크의 거대입자 계수는 1.6×10^4 이었다.
- <184> **실시예 21**
- <185> 잉크 9: 잉크의 기재로서 잉크 8과 동일한 농도의 분산액을 사용하여 잉크 7 및 8의 대안 잉크를 제조하였다. 최종의 배합물은 은-실리카 입자 약 7.18 중량%, 29,000 MW PVP 0.36 중량%, 수르피놀 440 0.10 중량%, 글리세롤 55.82 중량% 및 탈이온수 36.54 중량%이었다. 잉크의 점도는 브룩필드 HVDV II+ 점도계에 의해 24.8 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10.9 cP로서 측정되었다. 잉크의 표면장력은 월헬미 플레이트 기술을 사용하여 크루스 K100 장력계로 측정하였을 때 실온에서 34.4 mN/m이었다. 잉크 밀도는 실온에서 잉크 밀도 컵으로 1.24 g/ml이었다. 잉크의 pH는 3.95이었다. 맬번 제타싸이저에 의해 측정된 z-평균 입도는 207.2 nm이었다. 0.56 $\mu\text{m}/0.1\text{ ml}$ 보다 큰 잉크의 거대입자 계수는 7.4×10^7 이었고, 1.0 $\mu\text{m}/0.1\text{ ml}$ 보다 큰 계수는 2.1×10^7 이었다. 입도 데이터는 15일 후에 얻은 데이터를 나타내며 이는 시간에 따른 노화를 나타낸다.
- <186> **실시예 22**
- <187> 은-실리카 입자를 헥사메틸디실라잔(다우(Dow) 6079)으로 개질시켜 유기 용매와의 적합성을 제공하였다. 그 다음, 병을 초음파욕에 담금으로써, 관능화된 입자를 메틸 에틸 케톤(MEK)에 20 중량%로 분산시켰다. 이로써 연속 잉크 젯(CIJ) 제형에 적합한 매개체를 갖는 분산액이 생성되었다.
- <188> **실시예 23**
- <189> 나노-크기의(5-500 nm) 유리 프린트 입자는 다음의 조성으로 제조되었다:
- <190> 유리 A: Bi_2O_3 55 중량%; B_2O_3 23 중량%; 및 ZnO 22 중량%. 이들 입자의 평균 입도는 120 nm이고, 불꽃 분사 열분해에 의해 생성되었다. 유리 A의 TEM 영상은 도 24에 도시되어 있다.
- <191> 유리 B: Bi_2O_3 80 중량%; B_2O_3 5 중량%; ZnO 5 중량%; SrO 5 중량%; 및 SiO_2 5 중량%. 이들 입자의 평균 입도는 110 nm이고, 불꽃 분사 열분해에 의해 생성되었다. 은-금속 산화물 복합물은 다음과 같이 제조되었다: 복합물 A: Ag 99중량%; 및 SiO_2 1 중량%; 복합물 B: Ag 99중량%; 및 유리 A 1 중량%; 및 복합물 C: Ag 99중량%; 및 유리 B 1 중량%. 유리 A의 TEM 영상은 도 25에 도시되어 있다. 복합물 B 나노입자의 SEM 영상은 도 26에 도시되어 있다.
- <192> **실시예 24**
- <193> 스크린 인쇄를 위한 은 페이스트를 다음과 같이 제조하였다:
- <194> 페이스트 A: Ag-실리카 85 중량%; 나노-크기의(5-500 nm) 유리 프린트 입자 1 중량%; 중합체성 분산제(예컨대, 폴리에테르와 폴리카르보네이트의 공중합체) 0.05 중량%; 및 물/에틸렌 글리콜 13.95 중량%. 물 대 에틸렌 글리콜의 비율은 50/50 중량%이었다.
- <195> 페이스트 B: Ag-유리 A(또는 B) 80 중량% + 중합체성 분산제 4 중량%; 수지(예컨대, 테르핀올 내 20 중량% 에틸셀룰로즈 용액); 및 페이스트 매개체 14 중량%. 이러한 경우에서, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르를 페이스트 매개체로서 사용하였다.
- <196> 페이스트 제형화는 바람직한 페이스트 점도에 따라 변화였다.
- <197> 지금까지 본 발명을 특정한 실시양태를 참조하여 기술하고 예시하였지만, 당업자라면 본 발명이 본원에 반드시 예시되어 있지는 않은 변화에 적합할 것임을 알 것이다. 이러한 이유로, 본 발명의 진정한 범주를 결정하기 위

하여는 오로지 첨부된 청구의 범위만을 참조하여야 한다.

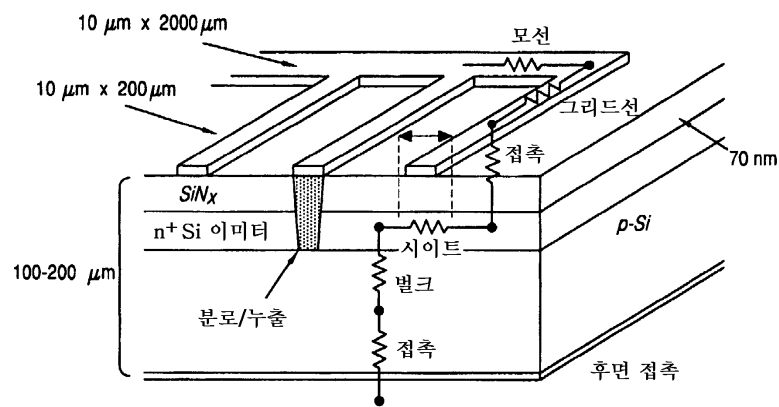
도면의 간단한 설명

- <27> 도 1은 전기 연결 통로를 도시하는 태양 전지의 개략적인 도면이다.
- <28> 도 2는 본 발명의 하나의 양상에 사용하기 위한 불꽃 반응기의 횡단면도이다.
- <29> 도 3은 본 발명의 다른 양상에 사용하기 위한 불꽃 반응기의 횡단면도이다.
- <30> 도 4는 본 발명의 또 다른 양상에 사용하기 위한 불꽃 반응기의 횡단면도이다.
- <31> 도 5는 도 2 내지 도 4에 도시된 것과 같은 불꽃 반응기에 사용하기 위한 노즐 조립물의 횡단면도이다.
- <32> 도 6은 도 5의 노즐 조립물의 최전방 횡단면도를 제공한다.
- <33> 도 7은 도 4의 노즐 조립물의 전방 사시도를 제공한다.
- <34> 도 8(a) 및 도 8(b)는 실시예 3에 따라 선구물질 혼합물 내 30 중량%의 Ag 부하량을 사용하여 생성한 Ag/SiO₂ 입자의 상이한 배율에서의 투과형 전자 현미경(TEM) 사진이다.
- <35> 도 9(a) 및 도 9(b)는 각각, 실시예 5에 따라 선구물질 혼합물 내 80 중량%의 Ag 부하량을 사용하여 생성한 Ag/SiO₂ 입자의 TEM 사진 및 주사형 터널링 전자 현미경(scanning tunneling electron microscope, STEM) 사진이다.
- <36> 도 10(a) 및 도 10(b)는 각각, 실시예 6에 따라 선구물질 혼합물 내 90 중량%의 Ag 부하량을 사용하여 생성한 Ag/SiO₂ 입자의 STEM 및 TEM 사진이다.
- <37> 도 11(a) 및 도 11(b)는 각각, 실시예 7에 따라 선구물질 혼합물 내 95 중량%의 Ag 부하량을 사용하여 생성한 Ag/SiO₂ 입자의 STEM 및 TEM 사진이다.
- <38> 도 12는 실시예 5에 따라 선구물질 혼합물 내 80 중량%의 Ag 부하량을 사용하여 생성한 Ag/SiO₂ 입자의 도 8(a)의 사진보다 높은 배율에서의 TEM 사진이다.
- <39> 도 13은 실시예 8에 따라 선구물질 혼합물 내 98 중량%의 Ag 부하량을 사용하여 생성한 Ag/SiO₂ 입자의 TEM 사진이다.
- <40> 도 14는 실시예 8에 따라 생성한 Ag/SiO₂ 입자의, 준전기 광산란(quasi-electric light scattering, QELS)에 의해 측정된 입도 분포를 도시하는 그래프이다.
- <41> 도 15(a)는 Ag 입도의 함수로서, Ag 선구물질에 대한 SiO₂ 코팅 두께를 나타내는 그래프이고, 도 15(b)는 20 nm Ag 입자의 은 선구물질 함량에 대한 SiO₂ 코팅 두께를 나타내는 그래프이다.
- <42> 도 16은 최종 생성물 내 은 함량 중량%에 대한 최종 생성물 내 Ag의 x선 회절(XRD) 결정 크기를 나타내는 그래프이다.
- <43> 도 17은 최종 미립자 생성물의 BET 표면적에 대한 최종 생성물 내 은 함량 중량%를 나타내는 그래프이다.
- <44> 도 18은 최종 미립자 생성물 내 은 응집물의 크기에 대한 최종 생성물 내 은 함량 중량%를 나타내는 그래프이다.
- <45> 도 19는 최종 미립자 생성물의 밀도에 대한 최종 생성물 내 은 함량 중량%를 나타내는 그래프이다.
- <46> 도 20은 QELS에 의해 결정된 최종 미립자 생성물의 평균 입도에 대한 최종 생성물 내 은 함량 중량%를 나타내는 그래프이다.
- <47> 도 21(a) 및 도 21(b)는 실시예 7에 따라 선구물질 혼합물 내 95 중량%의 Ag 부하량을 사용하여 생성한 Ag/SiO₂ 입자의 TEM 사진이다.
- <48> 도 22는 실시예 10에 따라 선구물질 혼합물 내 Ag 90 중량%의 Ag 부하량을 사용하여 생성한 Ag/ZnO 입자의 TEM 사진이다.

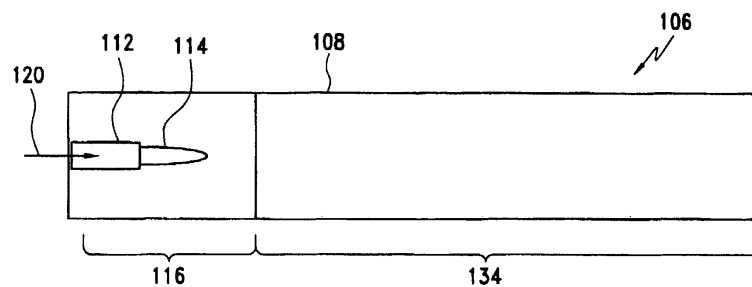
- <49> 도 23은 실시예 11에 따라 은 공급원으로서 AgNO_3 을 사용하고 선구물질 혼합물 내 Ag 99 중량%의 Ag 부하량을 사용하여 생성한 Ag/SiO₂ 입자의 TEM 사진이다.
- <50> 도 24는 Bi₂O₃ 55 중량%; B₂O₃ 23 중량%; 및 ZnO 22 중량%를 함유하는 유리 프리트(glass frit) 입자의 TEM 사진이다.
- <51> 도 25는 Ag 99 중량% 및 SiO₂ 1 중량%를 함유하는 은-실리카 나노복합물의 TEM 사진이다.
- <52> 도 26은 은 코어(core) 99 중량% 및 셸(shell)(Bi₂O₃ 55 중량%; B₂O₃ 23 중량%; 및 ZnO 22 중량%) 1 중량%를 함유하는 나노복합물의 SEM 사진이다.

도면

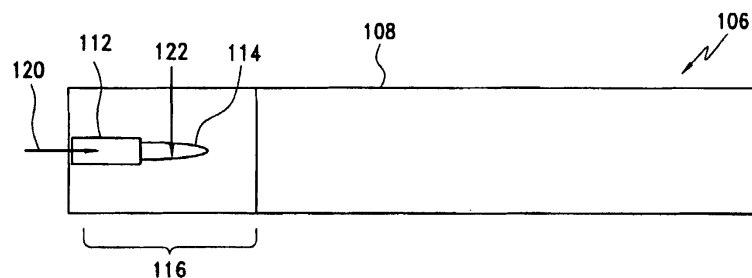
도면1



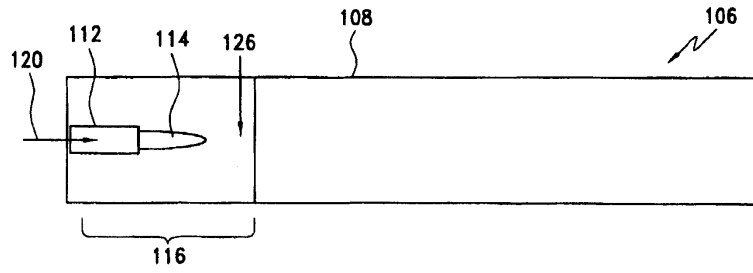
도면2



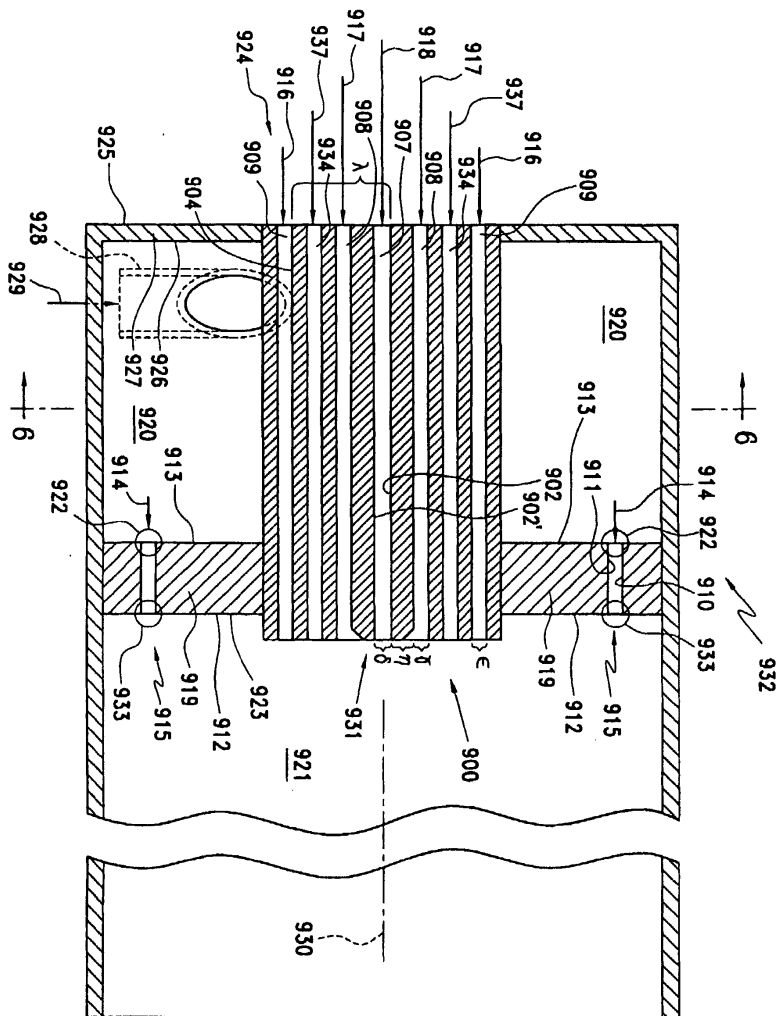
도면3



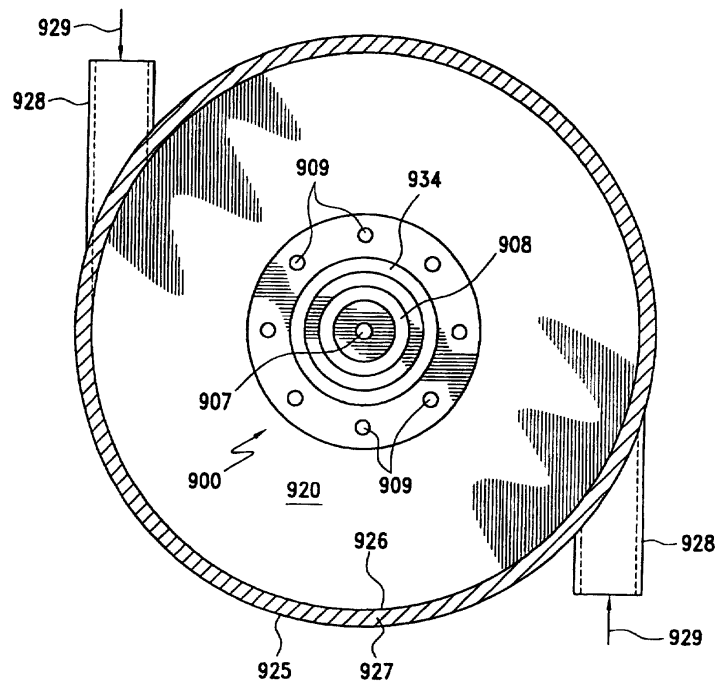
도면4



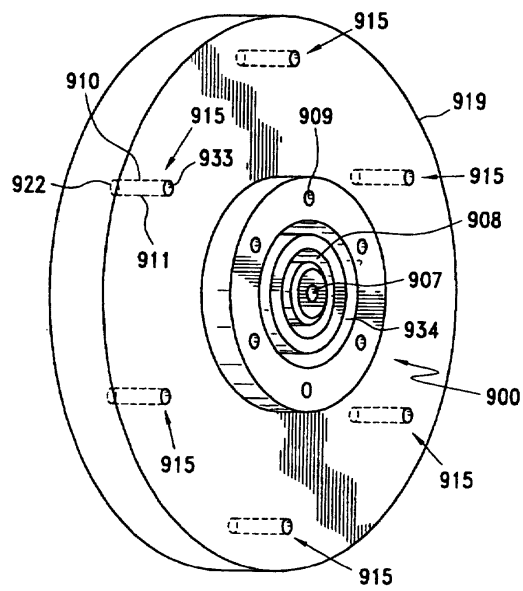
도면5



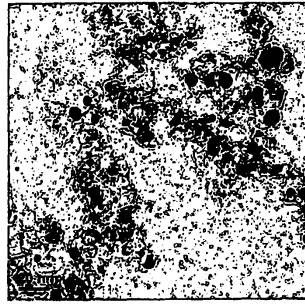
도면6



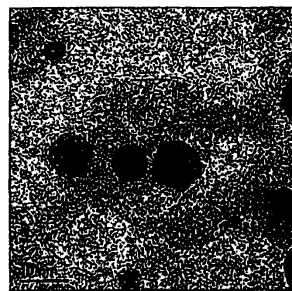
도면7



도면8a



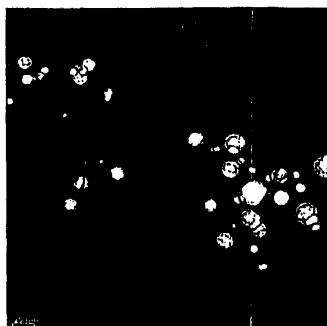
도면8b



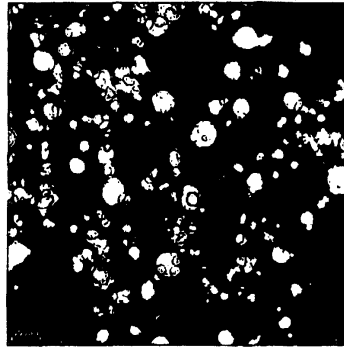
도면9a



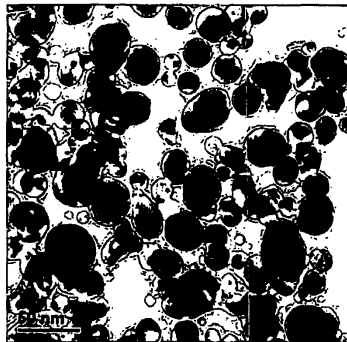
도면9b



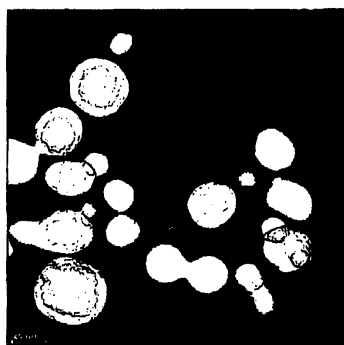
도면10a



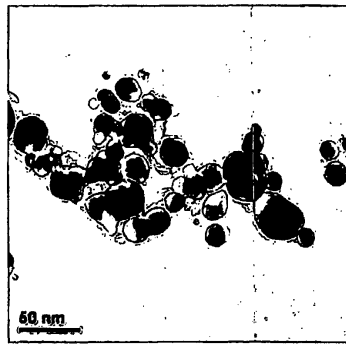
도면10b



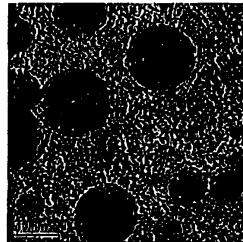
도면11a



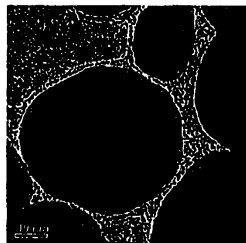
도면11b



도면12

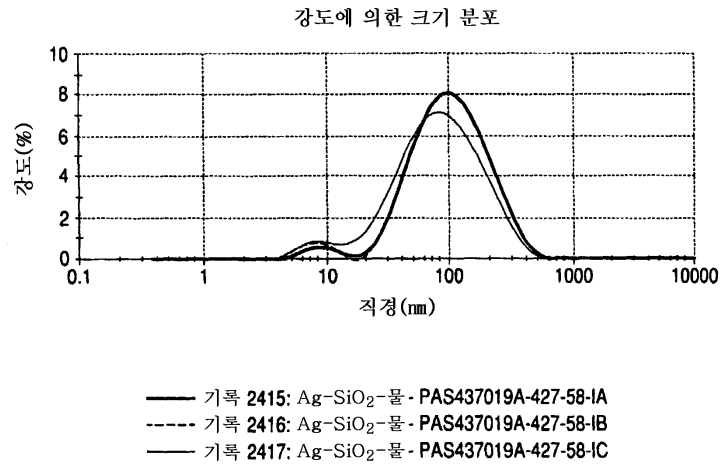


도면13

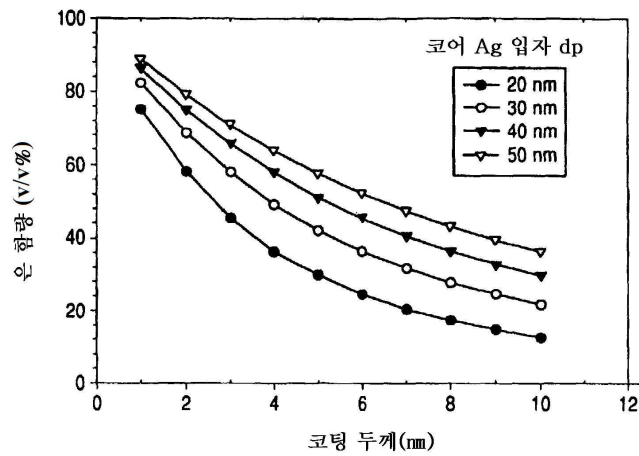


도면14

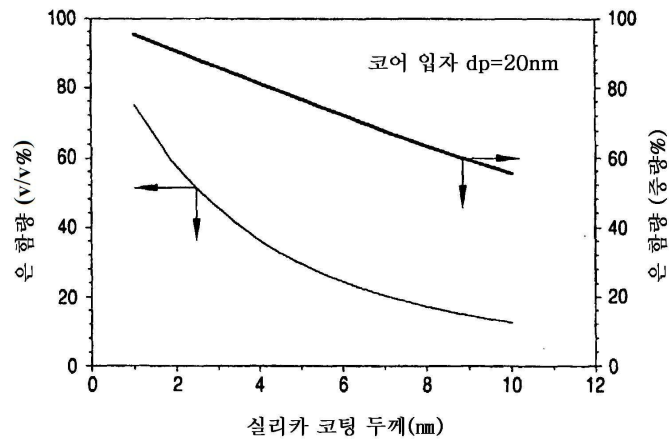
		직경 (nm)	강도 (%)	폭 (nm)
Z-평균 (nm):	86.51	피크 1: 120.5	96.82	81.28
PDI:	0.184	피크 2: 9.14	3.178	2.62
차단 :	0.8	피크 3: 0	0	0



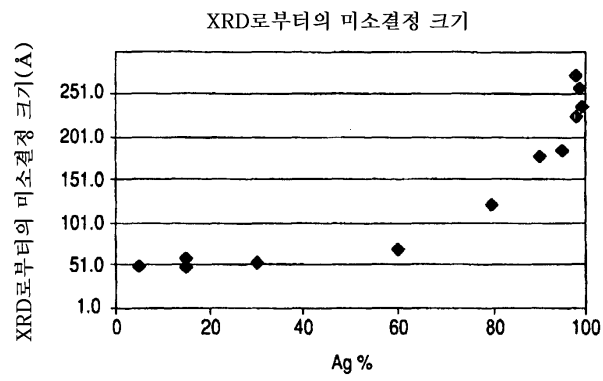
도면15a



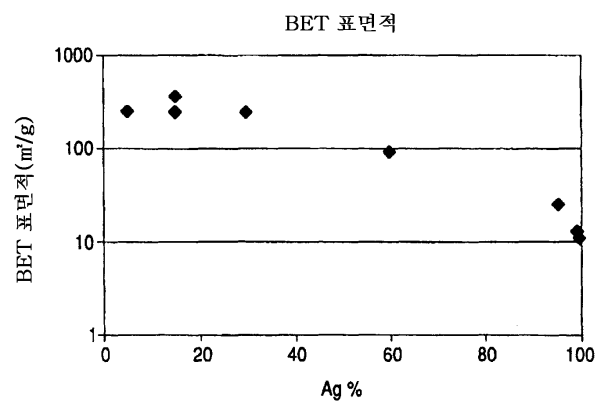
도면15b



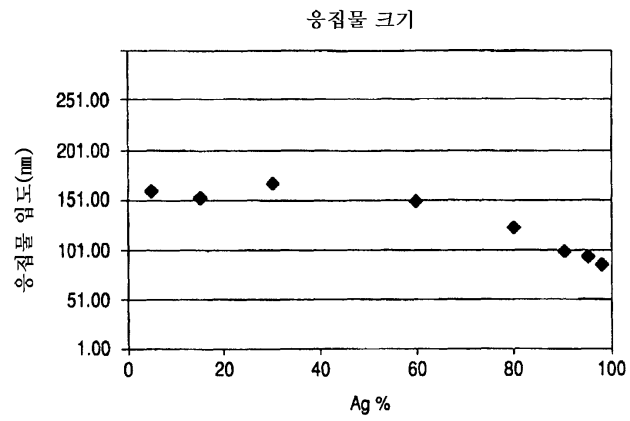
도면16



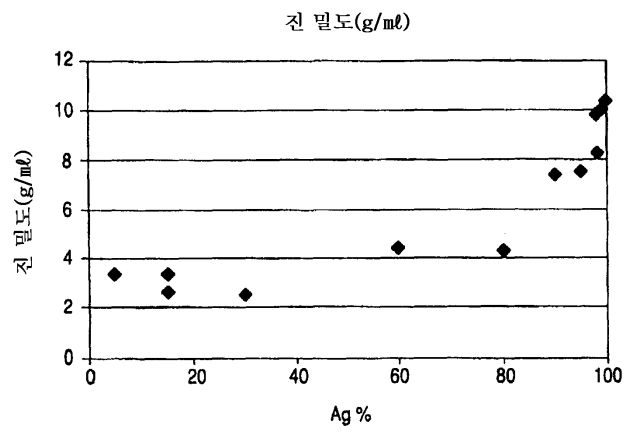
도면17



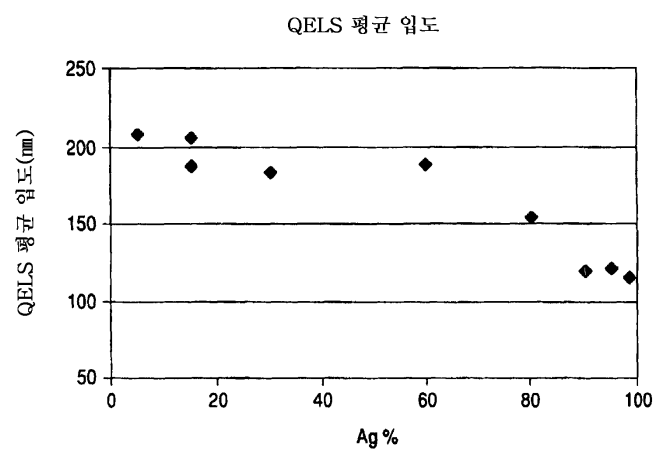
도면18



도면19



도면20



도면21a



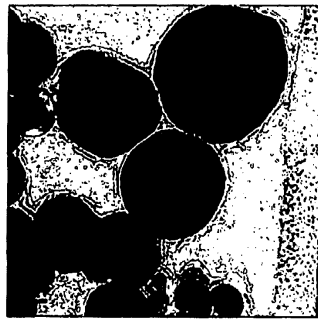
도면21b



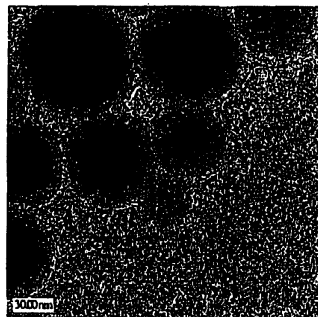
도면22



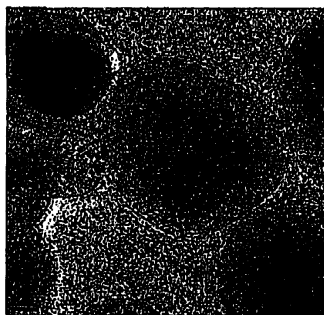
도면23



도면24



도면25



도면26

