



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월31일

(11) 등록번호 10-2404062

(24) 등록일자 2022년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09D 11/52* (2014.01) *C09D 11/033* (2014.01)  
*C09D 11/037* (2014.01)  
 (52) CPC특허분류  
*C09D 11/52* (2013.01)  
*C09D 11/033* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2018-0092763  
 (22) 출원일자 2018년08월09일  
 심사청구일자 2021년08월03일  
 (65) 공개번호 10-2019-0024693  
 (43) 공개일자 2019년03월08일  
 (30) 우선권주장  
 15/692,201 2017년08월31일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2008531810 A\*  
 JP2014080579 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**제록스 코포레이션**  
 미국 06851-1056 코네티컷주 노워크 메리트 7 201  
 피.오. 박스 4505  
 (72) 발명자  
**발케브 케오시케리안**  
 캐나다 엘4제이 7이8 온타리오 손힐 마운트필드  
 크레센트 40  
**미셸 엔. 크레티엔**  
 캐나다 엘5엔 3브이8 온타리오 미시소가 코치포드  
 웨이 6430  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**특허법인태평양**

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 조미선

(54) 발명의 명칭 전도성 은 인쇄를 위한 분자 유기 반응성 잉크

**(57) 요약**

금속 염 아민 착물(metal salt amine complex); 안정한 자유 라디칼(stable free radical), 광 산 발생제(photoacid generator), 및 열 산 발생제(thermal acid generator)로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물; 및 선택적인 용매를 포함하되, 상기 금속 염 아민 착물이 금속 염과 아민으로부터 형성된 잉크 조성물. 금속 염 아민 착물을 형성하는 단계; 안정한 자유 라디칼, 광 산 발생제, 및 열 산 발생제로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 상기 금속 염 아민 착물에 첨가하여 잉크를 형성하는 단계를 포함하는 방법. 금속 염 아민 착물; 안정한 자유 라디칼, 광 산 발생제, 및 열 산 발생제로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물; 및 선택적인 용매를 포함하되, 상기 금속 염 아민 착물이 금속 염과 아민으로부터 형성된 잉크 조성물을 제공하는 단계; 기판 상에 상기 잉크 조성물을 침착시켜, 침착된 특징부를 형성하는 단계; 및 상기 기판 상에 전도성 특징부를 형성하도록 상기 기판 상의 침착된 특징부를 처리하는 단계를 포함하는 방법.

(52) CPC특허분류

**C09D 11/037** (2013.01)

(72) 발명자

**아델라 고레데마**

캐나다 엘9지 0이1 온타리오 안캐스터 존 프레데릭  
드라이브 335

**차드 스미스슨**

캐나다 엠6에이치 3더블유3 온타리오 토론토 세인  
트 클라렌스 에비뉴 334

---

**사라 제이. 벨라**

캐나다 엘9티 8이1 온타리오 밀턴 리고 크로싱 921

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

금속 염 아민 착물;

자유 라디칼, 광 산 발생제, 및 열 산 발생제로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물; 및

용매;를 포함하는 잉크 조성물로서,

상기 금속 염 아민 착물은 은 염 및 아민으로부터 형성되고,

상기 금속 염 아민 착물은 암모니아, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 에틸렌다이아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군의 구성원을 포함하는 아민을 사용하여 형성되는 잉크 조성물.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 은은 원소 은, 은 합금, 또는 이들의 조합인 잉크 조성물.

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 자유 라디칼은 나이트록사이드(nitroxide), 하이드라질(hydrazyl), 트리틸 라디칼(trityl radical), 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 잉크 조성물.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 자유 라디칼은 하이드록시템포(hydroxytempo), 옥소템포(oxotempo), 템포(tempo), 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 나이트록사이드인 잉크 조성물.

#### 청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 용매는 물, 유기 용매, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 잉크 조성물.

#### 청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 금속 염 아민 착물 중의 아민은 상기 금속 염과 금속 염 아민 착물을 형성하는 것에 부가하여 용매로서 추가로 작용하는 잉크 조성물.

#### 청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 금속 염은 은 벤조에이트, 은 할라이드, 은 카보네이트, 은 시트레이트, 은 요오테이트, 은 요오다이드, 은 나이트라이트, 은 나이트레이트, 은 아세테이트, 은 포스페이트, 은 셀페이트, 은 셀파이드, 은 트리플루오로아세테이트, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 잉크 조성물.

#### 청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 은 염은 은 나이트레이트, 은 아세테이트, 은 플루오라이드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 구성원을 포함하는 잉크 조성물.

#### 청구항 10

은 암모니아 착물;

자유 라디칼; 및

용매;를 포함하는 잉크 조성물로서,

상기 은 암모니아 착물은 은 나이트레이트 및 암모니아로부터 형성되는 잉크 조성물.

#### 청구항 11

금속 염 아민 착물을 형성하는 단계; 및

자유 라디칼, 광 산 발생제, 및 열 산 발생제로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물을 상기 금속 염 아민 착물에 첨가하여 잉크 조성물을 형성하는 단계;를 포함하는 잉크 조성물의 형성 방법으로서,

상기 금속 염 아민 착물은 은 염 및 아민으로부터 형성되고,

상기 금속 염 아민 착물은 암모니아, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 에틸렌다이아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군의 구성원을 포함하는 아민을 사용하여 형성되는 방법.

#### 청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 금속 염 아민 착물을 형성하는 단계는:

은 염 및 물을 합치는 단계; 및

아민을 첨가하여 금속 염 아민 착물을 형성하는 단계;를 포함하는 방법.

#### 청구항 13

청구항 11에 있어서,

상기 금속 염 아민 착물을 형성하는 단계는:

은 염을 제공하는 단계;

아민을 첨가하여 금속 염 아민 착물을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 아민은 상기 금속 염과 금속 아민 착물을 형성하는 것에 부가하여 잉크 용매로서 작용하는 방법.

#### 청구항 14

금속 염 아민 착물; 자유 라디칼, 광 산 발생제, 및 열 산 발생제로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물; 및 용매;를 포함하는 잉크 조성물을 제공하는 단계;

기판 상에 상기 잉크 조성물을 침착(depositing)시켜 침착된 특징부(deposited features)를 형성하는 단계; 및

상기 기판 상의 상기 침착된 특징부를 처리하여 상기 기판 상에 전도성 특징부를 형성하는 단계;를 포함하는 전도성 특징부의 형성 방법으로서,

상기 금속 염 아민 착물은 은 염 및 아민으로부터 형성되고,

상기 금속 염 아민 착물은 암모니아, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 에틸렌다이아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군의 구성원을 포함하는 아민을 사용하여 형성되는 방법.

#### 청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 침착된 특징부의 처리는 상기 아민을 증발시켜서 상기 은 염 아민 착물의 은 염이 상기 기판 상에서 환원되는 것을 허용하여서 상기 전도성 특징부를 형성하는 것을 포함하는 방법.

#### 청구항 16

청구항 14에 있어서,

상기 침착된 특징부의 처리는 상기 아민을 실온에서 증발시켜서 상기 은 염 아민 착물의 은 염이 상기 기판 상에서 환원되는 것을 허용하여서 상기 전도성 특징부를 형성하는 것을 포함하거나; 또는

상기 침착된 특징부의 처리는 상기 아민을 30℃ 내지 150℃의 승온에서 증발시켜서 상기 은 염 아민 착물의 은 염이 상기 기판 상에서 환원되는 것을 허용하여서 상기 전도성 특징부를 형성하는 것을 포함하는 방법.

#### 청구항 17

청구항 14에 있어서,

상기 침착된 특징부의 처리는 상기 침착된 특징부를 UV 광으로 조사하여 상기 은 염 아민 착물을 환원시키는 산을 발생시켜서 상기 전도성 특징부를 형성하는 것을 포함하는 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본원에는, 금속 염 아민 착물(metal salt amine complex); 안정한 자유 라디칼(stable free radical), 광 산 발생제(photoacid generator), 및 열 산 발생제(thermal acid generator)로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물; 및 선택적인 용매를 포함하되, 상기 금속 염 아민 착물이 금속 염과 아민으로부터 형성되는 잉크 조성물이 개시되어 있다. 또한, 금속 염 아민 착물을 형성하고; 안정한 자유 라디칼, 광 산 발생제, 및 열 산 발생제로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 상기 금속 염 아민 착물에 첨가하여 잉크를 형성하는 것을 포함하는 방법이 개시되어 있다. 또한, 금속 염 아민 착물; 안정한 자유 라디칼, 광 산 발생제, 및 열 산 발생제로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물; 및 선택적인 용매를 포함하되, 상기 금속 염 아민 착물이 금속 염과 아민으로부터 형성된 잉크 조성물을 제공하고; 상기 잉크 조성물을 기판(substrate) 상에 침착(depositing)시켜서 침착된 특징부(deposited features)를 형성시키며; 상기 기판(substrate) 상에 전도성 특징부(conductive features)를 형성시키도록 상기 기판 상의 상기 침착된 특징부를 처리하는 것을 포함하는 방법이 개시되어 있다.

#### 배경 기술

[0003] 전도성 잉크는 전자장치 적용을 위한 전도성 패턴(conductive pattern)을 제작하는데 바람직하다.

[0004] 전도성 패턴을 인쇄하기 위해 현재 3가지 광의 방법이 현재 있다. 하나의 방법은 금속성 플레이크를 인쇄하는 것이다. 두번째 방법은 안정화된 금속 나노입자를 준비하고, 이어서 이들을 인쇄한 후에 소결하는 것이다. 이 방법은 벌크 금속이 필요로 했을 온도보다 훨씬 낮은 온도에서의 소결을 가능하게 한다. 세번째 방법은 금속성 착물을 인쇄하고, 이어서 이를 이미지 기판 혹은 사물 상에서 화학적 수단에 의해 금속으로 전환시키는 것이다.

[0005] 인쇄가능한 전자 잉크는 일반적으로 상기 방법, 예컨대, 은 플레이크의 인쇄, 은 나노입자의 인쇄, 또는 인쇄 이전에 전도성 소자 또는 전도성 전구체로서 은 착물의 이용 중 하나를 이용한다. 이들 잉크 카테고리 각각의 경우에, 잉크 안정성, 제조 용이성 및 인쇄후 필요사항에서 결점이 있을 수 있다. 금속성 플레이크는 잉크 젯 인쇄를 통해 인쇄하기가 곤란할 수 있다. 나노입자 잉크는 제조 및 안정성 유지가 곤란할 수 있다. 상기 나노입자의 크기가 예컨대, 평균 입경 5 나노미터로부터 10 나노미터로 매우 적게 증가하더라도 소결 온도에서 30℃ 변화를 초래할 수 있다. 금속 착물 전구체는 인쇄 선택범위(printing latitude) 측면에서 융통성을 제공하지만, 제조 및 취급이 곤란할 수 있고, 염두내지 못할 정도의 고 비용일 수 있다.

[0006] 은 나노입자 잉크를 비롯하여 용액 공정가능한 전도성 물질은 전자장치 일체화(electronic device integration)에 중요한 역할을 한다. 적합한 용매에 쉽게 분산될 수 있고 전극 및 전기적 인터커넥터(electrical interconnector)와 같은 전자 장치에서 스핀 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating), 에어로졸 인쇄

(aerosol printing) 및 잉크 젯 인쇄 기법을 비롯한 저-비용의 용액 침착 및 패턴화 기법에 의해 다양한 전도성 특징부를 제작하는데 사용될 수 있는 전도성 잉크가 특히 요구되고 있다.

[0007] Xerox® Corporation 은 유기아민에 의해 안정화되는 나노은 입자를 발명하였다. 미국특허 제8,765,025호는 본원에서의 인용에 의해 본원에 전체적으로 포함되는 것으로, 유기-안정화된 금속 나노입자 및 용매를 포함하되, 상기 선택된 용매가 분산 파라미터 약  $16 \text{ MPa}^{0.5}$  이상, 및 극성 파라미터와 수소 결합 파라미터의 합 약  $8.0 \text{ MPa}^{0.5}$  이하인 한센(Hansen) 용해도 파라미터를 갖는 금속 나노입자 조성물을 기재하고 있다. 미국특허 제 7,270,694호는 본원에서의 인용에 의해 본원에 전체적으로 포함되는 것으로, 환원제, 유기아민을 포함하는 안정화제, 및 용매를 포함하는 제1 혼합물에 은 화합물을 점증적으로(incrementally) 첨가함으로써 하이드라진 화합물을 포함하는 환원제와 은 화합물을 반응시키는 것을 포함하는, 안정화된 은 나노입자를 제조하는 방법을 기재하고 있다.

[0008] 미국 특허출원 제13/866,704호는 본원에서의 인용에 의해 본원에 전체적으로 포함되는 것으로, 하이드라진을 포함하는 환원제, 유기아민을 포함하는 안정화제, 및 용매를 포함하는 제1혼합물에 은 화합물을 점증적으로 첨가함으로써 상기 환원제와 은 화합물을 반응시키는 것을 포함하는, 제1방법에 의해 제조된 안정화된 금속-함유 나노입자를 기재하고 있다. 미국 특허출원 제14/188,284호는 본원에서의 인용에 의해 본원에 전체적으로 포함되는 것으로, 그라비아(gravure) 및 플렉소그래픽(flexographic) 인쇄를 위해 높은 은 함량을 갖는 전도성 잉크 및 상기 전도성 잉크의 제조방법을 기재하고 있다.

[0009] 미국 특허출원 제15/061,618호는 본원에서의 인용에 의해 본원에 전체적으로 포함되는 것으로, 그 요약서에, 금속 나노입자; 상기 금속 나노입자와 양립가능한(compatible) 적어도 1종의 방향족 탄화수소 용매; 상기 금속 나노입자와 양립가능한 적어도 1종의 지방족 탄화수소 용매를 포함하는 잉크 조성물로, 상기 잉크 조성물이 상기 잉크 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 45중량% 보다 많은 금속 함량을 갖고; 상기 잉크 조성물이 약 20 내지 약 30 °C 온도에서 약 5 내지 약 30 센티포이즈의 점도를 갖는 잉크 조성물을 기재하고 있다. 상기 잉크 조성물을 제조하는 방법. 공압(pneumatic) 에어로졸 인쇄를 포함하는, 상기 잉크 조성물을 인쇄하는 방법.

[0010] 미국 특허출원 제14/630,899호는 본원에서의 인용에 의해 본원에 전체적으로 포함되는 것으로, 그 요약서에, 인쇄 시스템을 선택하고; 상기 인쇄 시스템과 매칭되는 잉크 특성을 갖는 잉크 조성물을 선택하고; 기관 상에 상기 잉크 조성물을 침착시켜, 이미지를 형성하거나, 침착된 특징부를 형성하거나, 또는 이들이 조합된 형태를 형성하고; 선택적으로는, 상기 기관 상에 전도성 특징부를 형성하도록 상기 침착된 특징부를 가열하고; 상기 잉크 조성물을 침착한 후에 인쇄후 처리를 수행하는 것을 포함하는 방법을 기재하고 있다.

[0011] 미국 특허출원 제14/594,746호는 본원에서의 인용에 의해 본원에 전체적으로 포함되는 것으로, 그의 요약서에, 은 나노입자; 폴리스티렌; 및 잉크 비히클(ink vehicle)을 포함하는 나노은 잉크 조성물을 기재하고 있다. 은 나노입자; 폴리스티렌; 및 잉크 비히클을 합하는 것을 포함하는, 나노은 잉크 조성물을 제조하는 방법. 은 나노입자; 폴리스티렌; 및 잉크 비히클을 포함하는 나노은 잉크 조성물을 제공하고; 상기 나노은 잉크 조성물을 기관 상에 침착시켜 침착된 특징부를 형성하며; 상기 기관 상에 전도성 특징부를 형성하도록 상기 기관 상의 상기 침착된 특징부를 가열하는 것을 포함하는, 플렉소그래픽(flexographic) 및 그라비아(gravure) 인쇄 방법을 이용하여 기관 상에 전도성 특징부를 형성하는 방법.

[0012] 미국 특허출원 제 15/339,399호는 본원에서의 인용에 의해 본원에 전체적으로 포함되는 것으로, 그의 요약서에, 금속 나노입자; 잉크 조성물에 원하는 점도를 부여하고 상기 금속 나노입자의 소결 온도에서 증발하는 열 분해성 점성 액체; 선택적인 용매를 포함하는 잉크 조성물로, 상기 잉크 조성물이 상기 잉크 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 25 중량% 미만의 금속 함량을 갖고; 상기 잉크 조성물이 약 20 내지 약 30 °C 온도에서 약 50 내지 약 200 센티포이즈의 점도를 갖는 잉크 조성물을 기재하고 있다. 상기 잉크 조성물을 제조하고 상기 잉크 조성물을 인쇄하는 방법. 상기 잉크 조성물을 포함하는 플렉소그래픽 인쇄 방법 또는 그라비아 인쇄 방법.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0014] 현재 입수가능한 전도성 잉크는 이들의 의도 목적에 적합하지만, 전도성 잉크 적용에 적합한 개선된 잉크에 대한 요구가 여전히 있다. 또한, 저 비용이고 제조하기가 용이하고 인쇄후 복잡성이 적은 잉크를 제조하기 위한 대안적인 수단에 대한 요구가 여전히 있다. 또한, 2차원 및 3차원 인쇄 용도 둘다에서 전도성 잉크로 적합한

개선된 잉크에 대한 요구가 여전히 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0016] 전술한 미국특허 및 특허 공개공보 각각의 적절한 구성요소 및 방법 측면이 본원 실시양태 개시내용을 위해 선택될 수 있다. 또한, 본 출원 전체에서, 다양한 공개공보, 특허 및 공개된 특허출원이 명시적 인용에 의해 참조된다. 본 출원에서 참조된 상기 공개공보, 특허 및 공개된 특허출원의 개시내용은 본 발명이 속한 기술분야의 현상태를 보다 완전하게 기재하기 위해 여기서 참조에 의해 본 개시내용에 포함된다.
- [0017] 금속 염 아민 착물; 안정한 자유 라디칼, 광 산 발생제, 및 열 산 발생제로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물; 및 선택적인 용매를 포함하되, 상기 금속 염 아민 착물이 금속 염과 아민으로부터 형성되는 잉크 조성물이 기재되어 있다.
- [0018] 또한, 금속 염 아민 착물을 형성하고; 안정한 자유 라디칼, 광 산 발생제, 및 열 산 발생제로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 상기 금속 염 아민 착물에 첨가하여 잉크를 형성하는 것을 포함하는 방법이 기재되어 있다.
- [0019] 또한, 금속 염 아민 착물; 안정한 자유 라디칼, 광 산 발생제, 및 열 산 발생제로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물; 및 선택적인 용매를 포함하되, 상기 금속 염 아민 착물이 금속 염과 아민으로부터 형성되는 잉크 조성물을 제공하고; 상기 잉크 조성물을 기판 상에 침착시켜서 침착된 특징부를 형성시키며; 상기 기판 상에 전도성 특징부를 형성하도록 상기 기판 상의 상기 침착된 특징부를 처리하는 것을 포함하는 방법이 제공된다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본원의 분자 유기 반응성 잉크 조성물(molecular organic reactive ink composition)은 실온에서 안정한 선반 잉크(shelf ink)를 포함한다. 상기 분자 유기 반응성 잉크는 침착, 예를 들어 인쇄될 수 있으며, 증발되어 전도성 특징부를 생성시킬 수 있다. 상기 잉크 조성물은 금속 염 아민 착물; 안정한 자유 라디칼; 및 선택적인 용매를 포함하되, 상기 금속 염 아민 착물은 금속 염과 아민으로부터 형성된다.
- [0022] 실시양태에서, 본원의 잉크 조성물은 금속 염 아민 착물; 안정한 자유 라디칼, 광 산 발생제, 및 열 산 발생제로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물; 및 선택적인 용매;를 포함하고, 상기 금속 염 아민 착물은 금속 염과 아민으로부터 형성된다.
- [0023] 실시양태에서, 금속 염 전구체는 아민과 합쳐져서, 처음에 아민 금속 착물을 형성한다. 상기 아민 금속 착물은 안정한 자유 라디칼과 혼합된다. 상기 안정한 자유 라디칼의 존재하에, 상기 아민 금속 착물은 실온에서 안정하다. 생성된 잉크는 임의의 적합한 또는 원하는 인쇄 방법을 이용하여 인쇄될 수 있다. 실시양태에서, 상기 인쇄된 잉크는 이어서 실온 내지 금속 전도로(conductive metal pathway)를 제공하기에 적합한 승온으로 가열된다. 실시양태에서, 상기 아민 금속 착물은 아민 은 착물이다.
- [0024] 실시양태에서, 금속 염 전구체는 아민과 합쳐져서, 처음에 아민 금속 착물을 형성한다. 이어서, 상기 아민 금속 착물은 광 산 발생제 물질과 혼합되고, 실시양태의 경우에 단순 혼합에 의해 실온에서 혼합된다. 생성된 잉크는 임의의 적합한 또는 원하는 방법을 이용하여 인쇄될 수 있다. 실시양태에서, 상기 인쇄된 잉크는 이어서 임의의 적합한 또는 원하는 온도에서, 실시양태의 경우에 적용에 따라 선택된 실온 내지 승온의 온도에서, 조사(irradiation)에 노출되어, 실시양태의 경우에 자외선(UV) 복사에 노출되어, 상기 금속 착물을 환원시키고 금속 전도를 제공하는 산을 발생시킨다. 실시양태에서, 상기 아민 금속 착물은 아민 은 착물이다.
- [0026] **금속 염.**
- [0027] 본원 실시양태를 위해 선택된 상기 금속 염은 임의의 적합한 또는 원하는 금속을 포함할 수 있다. 실시양태에서, 상기 금속 염은 은, 코발트, 구리, 니켈, 금, 팔라듐, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 포함한다.
- [0028] 실시양태에서, 상기 은은 원소 은, 은 합금, 또는 이들의 조합물일 수 있다. 실시양태에서, 상기 은은 순수한 은, 은 합금 또는 은 화합물로 코팅되거나 도금된 기재(base material)일 수 있다. 예컨대, 상기 기재는 은 도금된 구리 플레이트일 수 있다. 상기 은 합금은 Au, Cu, Ni, Co, Pd, Pt, Ti, V, Mn, Fe, Cr, Zr, Nb, Mo, W, Ru, Cd, Ta, Re, Os, Ir, Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Pb, Bi, Si, As, Hg, Sm, Eu, Th, Mg, Ca, Sr, 및 Ba 로부터 선택된 적어도 1종의 금속으로부터 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



- [0029] 실시양태에서, 상기 은 화합물은 (i) 1종 이상의 다른 금속 및 (ii) 1종 이상의 비-금속중 하나 또는 둘다를 포함할 수 있다. 적합한 다른 금속은 예컨대, Al, Au, Pt, Pd, Cu, Co, Cr, In, 및 Ni, 특히 예컨대, Au, Pt, Pd, Cu, Cr, Ni, 및 이들의 혼합물과 같은 전이금속을 포함한다. 예시적인 금속 복합물은 Au-Ag, Ag-Cu, Au-Ag-Cu, 및 Au-Ag-Pd 이다. 상기 금속 복합물 중 적합한 비-금속은 예컨대, Si, C, 및 Ge 를 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 은은 원소 은으로 구성된다.
- [0030] 실시양태에서, 상기 금속은 유일하게 원소 은을 포함할 수 있거나 또는 다른 금속과의 복합물을 비롯한 은 복합물일 수 있다. 이러한 은 복합물은 (i) 1종 이상의 다른 금속 및 (ii) 1종 이상의 비-금속중 하나 또는 둘다를 포함할 수 있다. 적합한 다른 금속은 예컨대, Al, Au, Pt, Pd, Cu, Co, Cr, In 및 N, 예컨대, Au, Pt, Pd, Cu, Cr, Ni 및 이들의 혼합물과 같은 전이금속을 포함한다. 예시적인 금속 복합물은 Au-Ag, Ag-Cu, Au-Ag-Cu 및 Au-Ag-Pd 이다. 상기 은 복합물 중 적합한 비-금속은 예컨대, Si, C 및 Ge를 포함한다. 상기 은 복합물 중 다양한 비-은 구성요소는 예컨대, 약 0.01 중량% 내지 약 99.9 중량%, 약 10 중량% 내지 약 90 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 실시양태에서, 상기 은 복합물은 은과 1종, 2종 또는 그 이상의 다른 금속으로 구성된 금속 합금이며, 은이 예컨대 상기 복합물의 적어도 약 20 중량%, 또는 상기 복합물의 약 50 중량% 초과를 구성한다. 달리 표기하지 않는 한, 상기 은-함유 복합물의 구성요소에 대해 본원에 기재된 중량 퍼센트는 안정화제를 포함하지 않는다.
- [0031] 은 복합물로 구성된 은은 예컨대, (i) 은 화합물(또는 은(I) 이온-함유 화합물과 같은 화합물들); 및 (ii) 또 다른 금속 염(또는 염들) 또는 또 다른 비-금속 (또는 비-금속들)의 혼합물을 이용함으로써 환원 단계 동안에 만들어질 수 있다.
- [0032] 상기 금속 염은 임의의 적합한 또는 원하는 양으로 상기 금속 염 아민 착물에 존재할 수 있다. 실시양태에서, 상기 금속 염은 약 15 내지 약 50, 또는 약 25 내지 약 40, 또는 약 33 내지 약 35 몰%의 양으로 상기 금속 염 아민 착물에 존재한다.
- [0033] 일부 실시양태에서, 상기 금속 염 아민 착물은 은 염 아민 착물 또는 은 염 암모니아 착물을 포함한다.
- [0034] 본원의 상기 잉크 조성물에서, 상기 금속 염은 아민의 존재하에 금속 염 아민 착물을 형성한다. 실시양태의 경우에 안정한 자유 나이트록사이드(nitroxide)의 존재하에, 상기 잉크 조성물은 실온에서 안정하다. 실온은, 예컨대, 약 20 내지 약 25 °C 일 수 있다.
- [0035] 임의의 적합한 또는 원하는 금속 염이 선택될 수 있다. 임의의 적합한 또는 원하는 금속이 본원에서 전술한 상기 금속을 비롯하여 상기 금속 염을 위해 사용될 수 있다. 실시양태에서, 상기 금속 염은 코발트, 은, 구리, 니켈, 금, 팔라듐 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 포함한다. 실시양태에서, 상기 금속 염은 금속 벤조에이트, 금속 할라이드, 금속 카보네이트, 금속 시트레이트, 금속 요오데이트, 금속 요오다이드, 금속 나이트라이드, 금속 나이트레이트, 금속 아세테이트, 금속 포스페이트, 금속 셀페이트, 금속 셀파이드, 금속 트리플루오로아세테이트, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0036] 특정 실시양태에서, 상기 금속 염은 질산 은, 아세트산 은, 플루오르화 은 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 구성원을 포함한다.
- [0038] **아민.**
- [0039] 임의의 적합한 또는 원하는 아민이 상기 금속 염 아민 착물을 위해 선택될 수 있다. 실시양태에서, 상기 금속 염 아민 착물은 암모니아, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민 및 이들의 이성질체 및 조합물, 에틸렌다이아민과 같은 다이아민, 트리아민, 폴리아민, 및 이들의 조합물로 이루어진 군의 구성원을 포함하는 아민을 사용하여 형성된다.
- [0040] 상기 아민은 임의의 적합한 또는 원하는 양으로 상기 금속 염 아민 착물에 존재할 수 있다. 실시양태에서, 상기 아민은 약 50 내지 약 500, 또는 약 200 내지 약 400, 또는 약 200 내지 약 300 몰%의 양으로 상기 금속 염 아민 착물에 존재한다.
- [0041] 상기 금속 염 아민 착물은 임의의 적합한 또는 원하는 양으로 상기 잉크 조성물에 존재할 수 있다. 실시양태에서, 상기 금속 염 아민 착물은 상기 잉크 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 5 내지 약 80, 또는 약 10 내지 약 50, 또는 약 15 내지 약 35 중량%의 양으로 상기 잉크 조성물에 존재한다.
- [0043] **안정한 자유 라디칼.**



[0044] 상기 잉크 조성물은, 은 이온이 탈보호(deprotect)되면 상기 은 이온을 은 금속으로 환원시킬 수 있는 화합물을 포함한다.

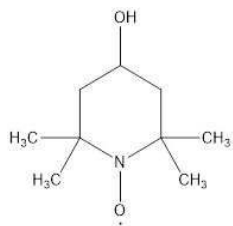
[0045] 실시양태에서, 상기 잉크 조성물은 안정한 자유 라디칼을 포함한다. 본원에서 사용될 때 안정한 자유 라디칼은 고형물로 또는 용액에서 안정한 홀전자(unpaired electron)를 갖는 분자를 의미한다.

[0046] 임의의 적합한 또는 원하는 안정한 자유 라디칼이 선택될 수 있다. 실시양태에서, 상기 안정한 자유 라디칼은 아미녹실 라디칼(나이트록사이드로도 알려져 있음), 하이드라질, 및 트리틸 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물, 및 이들의 조합물이다.

[0047] 일부 실시양태에서, 상기 안정한 자유 라디칼은 하이드록시템포(hydroxytempo), 템포(tempo), 옥소템포(oxotempo), 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 나이트록사이드이다.

[0048] 실시양태에서, 소위 4-Hydroxy-TEMPO 또는 TEMPOL로도 명명되고 공식적으로는 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘-1-옥실인 하이드록시템포는 하기 화학식/화학식들의 화합물이다:

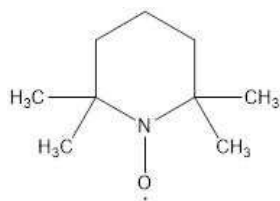
### 화학식 1



[0049]

[0050] 실시양태에서, 소위 (2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-1-일)옥실로도 명명되는 템포는 하기 화학식의 화합물이다:

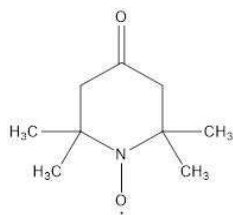
### 화학식 2



[0051]

[0052] 실시양태에서, 소위 4-옥소-템포로도 명명되는 옥소템포는 하기 화학식의 화합물이다:

### 화학식 3



[0053]

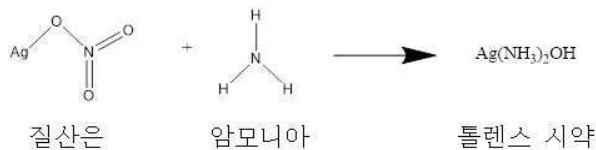
[0054] 상기 안정한 자유 라디칼은 잉크 조성물 중에 임의의 적합한 또는 원하는 양으로 존재할 수 있다. 실시양태에서, 상기 안정한 자유 라디칼은 상기 은 염 농도의 약 10 내지 약 200, 또는 약 30 내지 약 150, 또는 약 50 내

지 약 100 몰%의 양으로 상기 잉크 조성물에 존재한다.

[0055] 특정 실시양태에서, 은 염 전구체 및 아민이 합쳐져서 아민 은 착물을 형성한다. 이어서, 상기 아민 은 착물은 실온에서 안정한 자유 라디칼, 실시양태의 경우에 안정한 자유 나이트록사이드와 단순 혼합에 의해 혼합되어, 잉크 조성물을 형성한다. 이어서, 상기 잉크 조성물은 임의의 적합한 또는 원하는 인쇄 방법을 이용하여, 실시양태의 경우에 2차원 인쇄 방법, 3차원 인쇄 방법 또는 이들을 조합한 방법을 이용하여 인쇄될 수 있고, 이어서 실온 내지 상기 아민을 제거하고 전도성 은 이미지를 형성하기에 충분한 적합한 온도로 가열될 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 아민은 실온에서 증발될 수 있다. 상기 전도성 은 이미지는 임의의 적합한 또는 원하는 용도를 위해 이용될 수 있으며, 실시양태의 경우에 회로 또는 3차원 사물에 은 전도로를 제공할 수 있다.

[0056] 은을 제조하는 고전적인 방법은 톨렌스 시약(Tollen's reagent)을 사용하는 것으로, 은 암모니아 착물을 제조하기 위해 질산은이 하기 반응식에 따라 암모니아와 혼합된다.

[0057] [반응식]



[0058]

[0059] 이어서, 상기 은 암모니아 착물(톨렌스 시약)은 상이한 수단에 의해 환원되어 순은을 제공할 수 있다

[0060] 상기 은은 순금속으로 환원되기 위해 전자를 필요로 한다. 상기 전자를 제공하기 위해 임의의 적합한 또는 원하는 방법이 이용될 수 있다. 실시양태에서, 안정한 자유 라디칼이 선택될 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 안정한 자유 라디칼 전자 공급원으로 나이트록사이드를 이용함으로써 상기 전자 공급원이 제공될 수 있다.

[0061] 상기 안정한 자유 라디칼과 상기 금속 염 용액의 혼합은 순간적으로 상기 순금속의 형성을 초래한다. 이와 같이, 상기 안정한 자유 라디칼과 질산은 용액의 혼합은 순간적으로 순은의 형성을 초래한다.

[0062] 실시양태에서, 본원의 상기 방법은 상기 착물을 불안정화시키는 상기 아민이 증발되고 상기 금속 니트레이트가 상기 안정한 자유 라디칼에 의해 환원될 때까지 톨렌스 시약을 안정한 자유 라디칼과 혼합하여, 실시양태의 경우에 나이트록사이드와 혼합하여, 안정한 잉크 조성물을 제공하는 것을 포함한다.

[0063] 상기 아민의 증발은 임의의 적합한 또는 원하는 방법에 의해 수행될 수 있다. 실시양태에서, 상기 증발은 실온에서 또는 승온에서 이루어질 수 있다. 실시양태에서, 승온은 약 40 내지 약 150 °C, 또는 약 50 내지 약 130 °C, 또는 약 60 내지 약 120 °C 일 수 있다.

[0065] **광 산 발생제.**

[0066] 실시양태에서, 전도성 금속 인쇄를 위한 분자 유기 반응성 잉크는 광에 의해 발생하는 산(photogenerated acid)을 이용하여 제공된다.

[0067] 실시양태에서, 본원의 상기 방법은 잉크 조성물이 조사되어(irradiated) 산을 발생시키고 상기 착물을 금속으로 환원시킬 때까지 톨렌스 시약과 광 산 발생제를 혼합시켜 안정한 잉크 조성물을 제공하는 것을 포함한다.

[0068] 실시양태에서, 금속 염 전구체는 아민과 합쳐져서, 처음에 아민 금속 착물을 형성한다. 이어서, 상기 아민 금속 착물은 광 산 발생제 물질과 혼합된다.

[0069] 이와 같이, 상기 금속이 환원되도록 처리될 때까지 안정하게 있는 안정한 자유 라디칼을 포함하는 본원에 기재된 상기 실시양태와 유사하게, 산이 상기 환원을 수행할 수 있다. 이러한 사상은 광에 의해 발생하는 산을 사용하는 것으로, 상기 광에 의해 발생하는 산은 염기와의 즉각적인 반응을 야기시키지 않으면서 톨렌스 시약과 쉽게 혼합될 수 있으며 UV 광으로 조사시 동일 장소에서 상기 산을 발생시켜 상기 착물을 금속성 은으로 환원시킨다. 또한, 상기 아민의 증발을 증가시키기 위해 열이 동시에 이용될 수도 있다.

[0070] 임의의 적합한 또는 개시된 광 산 발생제가 본원 실시양태를 위해 선택될 수 있다. 광 산 발생제는 포토레지스트 분야에 널리 알려져 있으며, 상기 산업에서 통상적으로 사용된다. 이러한 통상적인 광 산 발생제는 BASF에서 판매되는 것과 같은 것이 있고, 이온성 (수성용) 및 비-이온성 시스템 둘다로 입수가 가능하다. 예로는

Irgacure® 250, CGI 725, Irgacure® PAG 103 및 기타를 포함한다. 다른 적합한 광 산 발생제는 니트레이트 및 트리플레이트와 같은 쉽게 입수가 가능한 다이페닐요오도늄 염을 포함한다.

[0071] 상기 잉크의 경화가능한 구성요소의 경화를 개시하기 위해, 복사(radiation), 예컨대 UV 광 복사를 흡수하는 광 개시제가 광 산 발생제로 사용될 수 있다. 유리 라디칼 중합에 의해 경화되는 잉크, 예컨대, 아크릴레이트 기를 함유하는 잉크 또는 폴리아미드로 구성된 잉크를 위한 광개시제로서, 벤조페논, 벤조인 에테르, 벤질 케탈, α-하이드록시알킬페논, α-아미노알킬페논 및 Ciba 사의 IRGACURE 및 DAROCUR 상품명으로 시판되는 아실포스핀 광개시제와 같은 광개시제가 언급될 수 있다. 특정한 예는 2,4,6-트리메틸벤조일다이페닐포스핀 옥사이드 (BASF LUCIRIN TPO 로 입수가가능함); 2,4,6-트리메틸벤조일에톡시페닐포스핀 옥사이드 (BASF LUCIRIN TPO-L 로 입수가가능함); 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐-포스핀 옥사이드 (Ciba IRGACURE 819 로 입수가가능함) 및 다른 아실 포스핀; 2-메틸-1-(4-메틸티오)페닐-2-(4-모폴리닐)-1-프로판논 (Ciba IRGACURE 907 로 입수가가능함) 및 1-(4-(2-하이드록시에톡시)페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온 (Ciba IRGACURE 2959 로 입수가가능함); 2-벤질 2-다이메틸아미노 1-(4-모폴리노페닐) 부타논-1 (Ciba IRGACURE 369 로 입수가가능함); 2-하이드록시-1-(4-(4-(2-하이드록시-2-메틸프로피오닐)-벤질)-페닐)-2-메틸프로판-1-온 (Ciba IRGACURE 127 로 입수가가능함); 2-다이메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-모폴리노-4-일페닐)-부타논 (Ciba IRGACURE 379 로 입수가가능함); 티타노센; 이소프로필티옥산톤; 1-하이드록시-사이클로헥실페닐케톤; 벤조페논; 2,4,6-트리메틸벤조페논; 4-메틸벤조페논; 다이페닐-(2,4,6-트리메틸벤조일) 포스핀 옥사이드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스핀산 에틸 에스테르; 올리고 (2-하이드록시-2-메틸-1-(4-(1-메틸비닐)페닐) 프로판논); 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판논; 벤질-다이메틸케탈; 및 이들의 혼합물을 포함한다. 아민 상승제 (amine synergist), 즉, 수소 원자를 광개시제에 제공하여, 중합을 개시하는 라디칼 화학종 (radical species)을 형성하는 공-개시제 (아민 상승제는 또한 상기 잉크에 용해된 산소를 소비할 수 있다 - 산소가 자유 라디칼 중합을 억제하므로 산소가 소비되면 중합 속도가 증가한다), 예컨대, 에틸-4-다이메틸아미노벤조에이트 및 2-에틸헥실-4-다이메틸아미노벤조에이트가 또한 언급될 수 있다. 이들 리스트는 완전한 것이 아니며, UV 광과 같은 원하는 복사 과정에 노출될 때 상기 자유 라디칼 반응을 개시하는 임의의 공지된 광개시제가 제한없이 사용될 수 있다.

[0072] 본원에서 사용될 때 복사는 개시제의 존재하 또는 부재하를 포함하여 광 및 열 공급원을 비롯한 복사 공급원에 노출될 때의 모든 형태의 경화를 망라하기 위한 것이다. 복사 경화 경로의 예는 바람직하게는 광개시제 및/또는 증감제 (sensitizer)의 존재하에, 예컨대, 파장 200 - 400 nm 을 갖는 자외선(UV) 광 또는 그 이상의 거의 비가시성인 광을 이용한 경화, 바람직하게는 광개시제의 부재하에 e-빔 복사를 이용한 경화, 고온 열 개시제 (바람직하게는 토출 온도 (jetting temperature) 에서 대체적으로 불활성임)의 존재하에 또는 부재하에서의 열 경화를 이용한 경화, 및 이들의 적절한 조합을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 실시양태에서, 조사는 자외선 조사를 포함한다.

[0073] 조사는 임의의 적합한 또는 원하는 시간동안 이루어질 수 있다. 실시양태에서, 상기 인쇄된 잉크는 약 0.1 초 내지 약 10 분, 또는 약 5 초 내지 약 1 분, 또는 약 10 초 내지 약 30 초동안 조사될 수 있다.

[0074] 일부 실시양태에서, 상기 인쇄된 잉크는 약 0.1 초 내지 약 10 분, 또는 약 5 초 내지 약 1 분, 또는 약 10 초 내지 약 30 초동안 UV 조사될 수 있다.

[0075] 상기 금속 염 아민 착물은 본원에서 전술한 바와 같은 임의의 적합한 또는 원하는 양으로 상기 잉크 조성물에 존재할 수 있다.

[0076] 상기 광 산 발생제는 임의의 적합한 또는 원하는 양으로 잉크 조성물에 존재할 수 있다. 실시양태에서, 상기 광 산 발생제는 상기 금속 염 농도, 실시양태의 경우에 상기 은 염 농도의 약 10 내지 약 200, 또는 약 30 내지 약 150, 또는 약 50 내지 약 100 몰%의 양으로 상기 잉크 조성물에 존재한다.

[0078] **열 산 발생제.**

[0079] 실시양태에서, 전도성 금속 인쇄를 위한 분자 유기 반응성 잉크가 열 발생제 산을 이용하여 제공된다.

[0080] 실시양태에서, 본원에 기재된 바와 같은 아민 금속 착물은 실온에서 단순 혼합에 의해 열 산 발생제 물질과 혼합된다. 생성된 잉크는 이어서 적절한 방법을 이용하여 2D 또는 3D 인쇄될 수 있으며, 이어서 실온 내지 승온으로, 예컨대, 약 130 °C 까지 (용도에 따라 좌우됨) 가열되어, 상기 금속 착물을 환원시켜서 회로 또는 3D 사물에 금속 전도로를 제공하는 산을 발생시킨다.

[0081] 실시양태에서, 본원의 상기 방법은 상기 잉크 조성물이 가열되어 상기 산을 발생시키고 상기 착물을 상기 금속으로 환원시킬 때까지 톨렌스 시약과 열 산 발생제 물질을 혼합하여 안정한 잉크 조성물을 제공하는 것을 포함

한다.

[0082] 실시양태에서, 금속 염 전구체는 아민과 합쳐져서, 처음에 아민 금속 착물을 형성한다. 이어서, 상기 아민 금속 착물은 열 산 발생제 물질과 혼합된다.

[0083] 실시양태에서, 산은 환원을 수행할 수 있다. 이러한 사상은 블로킹된 산(blocked acid)을 이용하는 것으로, 상기 블로킹된 산은 염기와 극각적인 반응을 야기하지 않으면서 톨렌스 시약과 쉽게 혼합될 수 있으며 가열시에 동일 장소에서 상기 산을 발생시켜서 상기 착물을 금속성 은으로 환원시킨다. 또한, 열의 이용은 상기 염기의 증발을 용이하게 하고 상기 은 금속의 형성에 일조한다. 이와 같이 착물화 아민 및 블로킹된 산을 신중하게 선택하면, 열에 의해 발생된 산은 100 °C 미만에서 상기 은 염을 은 금속으로 환원시킨다.

[0084] 임의의 적합한 또는 원하는 열 산 발생제가 본원 실시양태를 위해 선택될 수 있다. 시판되는 블로킹된 산은 아민 블로킹되거나 혹은 공유결합에 의해 블로킹된 것으로 입수가능하다. 시판 물질은 예컨대, King Industries에서 수득할 수 있다. 상이한 온도의 산 발생제에 대해서는 표 1을 참조한다.

표 1

블로킹된 산 촉매	분 경화(minutes cure) (°C)
NACURE 8924	25
NACURE 2500	80
NACURE 2501	80
NACURE 2530	80
NACURE X49-110	90
NACURE 2107	90
NACURE 2547	90
NACURE 2558	90
NACURE 3327	107

[0085]

[0087] 가열은 임의의 적합한 또는 원하는 온도까지 가열하는 것을 포함할 수 있다. 실시양태에서, 상기 인쇄된 잉크는 약 40 내지 약 150 °C, 또는 약 60 내지 약 120 °C, 또는 약 80 내지 약 100 °C의 온도까지 가열될 수 있다.

[0088] 임의의 적합한 또는 원하는 시간동안 가열될 수 있다. 실시양태에서, 상기 인쇄된 잉크는 약 1 내지 약 180 분, 또는 약 20 내지 약 120 분, 또는 약 30 내지 약 60 분동안 가열될 수 있다.

[0089] 상기 금속 염 아민 착물은 전술한 바와 같은 임의의 적합한 또는 원하는 양으로 상기 잉크 조성물에 존재할 수 있다.

[0090] 상기 열 산 발생제는 임의의 적합한 또는 원하는 양으로 잉크 조성물에 존재할 수 있다. 실시양태에서, 상기 열 산 발생제는 상기 금속 염 농도, 실시양태의 경우에 상기 은 염 농도의 약 10 내지 약 200, 또는 약 30 내지 약 150, 또는 약 50 내지 약 100 몰%의 양으로 상기 잉크 조성물에 존재한다.

[0092] 용매.

[0093] 상기 잉크 조성물은 용매를 함유할 수 있다. 임의의 적합한 또는 원하는 용매가 선택될 수 있다. 실시양태에서, 상기 선택된 용매는 상기 은 아민 착물/니트록사이드 시스템과 혼화성(miscible)이다. 상기 아민이 수용성인 경우, 물 또는 물과 부가적인 용매의 조합물이 선택될 수 있다. 상기 부가적인 용매는 물과 혼화성인 용매를 비롯하여 임의의 적합한 또는 원하는 용매일 수 있다. 물을 함유하는 것이 바람직하지 않은 경우, 상기 선택된 아민이 유기 용매에 가용성이라면 상기 용매는 상기 유기 용매일 수 있다.

[0094] 실시양태에서, 상기 용매는 물, 유기 용매, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 상기 용매는 물, 알코올, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0095] 적합한 물-혼화성 용매는 부탄올, 아세트알데하이드, 아세톤, 아세토니트릴, 1,2-부탄다이올, 1,3-부탄다이올,

1,4-부탄다이올, 2-부톡시에탄올, 다이에탄올아민, 다이에틸렌트리아민, 다이메틸포름아미드, 다이메톡시에탄, 다이메틸 설펍사이드, 1,4-다이옥산, 에탄올, 에틸아민, 에틸렌 글리콜, 포름산, 푸르푸릴 알코올, 글리세롤, 메탄올, 메틸 다이에탄올아민, 1-프로판올, 1,3-프로판다이올, 1,5-펜탄다이올, 2-프로판올, 프로필렌 글리콜, 피리딘, 테트라하이드로푸란, 트리에틸렌 글리콜, 테트라하이드로푸란, 및 이들의 조합물을 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다.

[0096] 상기 용매는 임의의 적합한 또는 원하는 양으로 상기 잉크 조성물에 존재할 수 있다. 실시양태에서, 상기 용매는 상기 잉크 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 5 내지 약 95, 또는 약 10 내지 약 70, 또는 약 15 내지 약 50 중량%의 양으로 상기 잉크 조성물 착물에 존재한다.

[0097] 실시양태에서, 상기 금속 아민 착물의 상기 아민은 상기 금속 염과 함께 금속 아민 착물을 형성하는 것에 부가하여 용매로도 더 작용한다. 이 경우에, 상기 잉크 조성물은 선택적으로 물 또는 다른 용매를 함유할 수 있거나, 또는 유일한 용매로 상기 금속 아민 착물의 아민을 함유할 수 있다. 이러한 경우에, 상기 아민은 상기 중량의 대부분(the bulk)을 구성할 것이다. 이러한 실시양태에서, 상기 아민은 상기 잉크 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 5 내지 약 95, 또는 약 10 내지 약 70, 또는 약 15 내지 약 50 중량%의 양으로 상기 잉크 조성물에 존재한다.

[0098] 상기 잉크 조성물은 상기 성분들을 단순 혼합하는 것과 같은 임의의 적합한 방법에 의해 제조될 수 있다. 하나의 방법은 상기 잉크 성분 모두를 혼합하고 상기 혼합물을 여과하여 잉크를 수득하는 것을 수반한다. 잉크는 상기 성분들을 혼합하고, 필요시 가열하고, 여과한 후에 임의의 목적하는 부가적인 첨가제를 상기 혼합물에 첨가하고, 균일한 혼합물이 수득될 때까지, 실시양태의 경우에 약 5 내지 약 10 분, 약 24 시간까지, 적당히 진탕하면서 실온에서 혼합하여 제조될 수 있다. 대안적으로, 상기 선택적인 잉크 첨가제는 상기 잉크 제조방법동안 다른 잉크 성분과 혼합될 수 있으며, 이는 임의의 원하는 절차, 예컨대 상기 성분들을 전부 혼합하고 필요시 가열하고 여과하는 것에 의해 일어난다.

[0099] 실시양태에서, 본원 방법은 금속 염 아민 착물을 형성하고; 안정한 자유 라디칼, 광 산 발생제, 및 열 산 발생제로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 상기 금속 염 아민 착물에 첨가하여 잉크를 형성하는 것을 포함한다.

[0100] 실시양태에서, 상기 잉크 조성물은 금속 염 아민 착물을 형성하고; 안정한 자유 라디칼을 상기 금속 염 아민 착물에 첨가하여 잉크를 형성하는 것을 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0101] 실시양태에서, 상기 잉크 조성물은 금속 염 아민 착물을 형성하고; 안정한 자유 라디칼을 상기 금속 염 아민 착물에 첨가하여 잉크를 형성하되, 상기 금속 염 아민 착물을 형성하는 것이 금속 염과 물을 합치는 것을 포함하며; 아민을 첨가하여 상기 금속 염 아민 착물을 형성하는 것에 의해 제조될 수 있다.

[0102] 실시양태에서, 상기 잉크 조성물은 금속 염 아민 착물을 형성하고; 안정한 자유 라디칼을 상기 금속 염 아민 착물에 첨가하여 잉크를 형성하되, 상기 금속 염 아민 착물을 형성하는 것이 금속 염을 제공하는 것과; 아민을 첨가하여 상기 금속 염 아민 착물을 형성하되, 상기 아민이 상기 금속 염과 함께 상기 금속 아민 착물을 형성하는 것에 부가하여 잉크 용매로도 더 작용하는 것에 의해 제조될 수 있다.

[0103] 상기 잉크 조성물은 임의의 적합한 또는 원하는 인쇄 방법에서 이용될 수 있다. 상기 분자 유기 반응성 잉크 조성물은 임의의 적합한 또는 원하는 방법에 의해 침착될 수 있다. 실시양태에서, 상기 분자 유기 반응성 잉크 조성물은, 기판 상에, 실시양태의 경우에 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 필름 상에, 상기 분자 유기 반응성 잉크 조성물을 코팅하고, 상기 아민의 증발을 허용하며, 선택적으로는 생성된 층의 비저항(resistivity)을 측정하는 것을 포함하는 방법에 의해 침착될 수 있다.

[0104] 실시양태에서, 본원에서 기판 상에 전도성 특징부를 형성하는 방법은 본 발명의 잉크 조성물을 제공하고; 상기 잉크 조성물을 기판 상에 침착시켜, 침착된 특징부를 형성하고; 상기 기판 상의 침착된 특징부를 가열하여, 상기 기판 상에 전도성 특징부를 형성하는 것을 포함한다. 실시양태에서, 기판 상에 전도성 특징부를 형성하는 방법은 잉크 젯 인쇄 방법, 2차원 인쇄 방법, 3차원 인쇄 방법, 플렉소그래픽 인쇄 방법, 그라비아 인쇄 방법, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0105] 실시양태에서, 본원의 방법은 본 발명의 잉크 조성물을 제공하고; 상기 잉크 조성물을 기판 상에 침착시켜, 침착된 특징부, 잉크 이미지, 또는 이들의 조합을 형성하는 것을 포함한다. 실시양태에서, 상기 방법은 상기 기판 상에 전도성 특징부를 형성하도록 상기 기판 상의 상기 침착된 특징부를 가열하거나 또는 다르게 처리하는



것을 더 포함한다.

- [0106] 실시양태에서, 본원의 방법은 금속 염 아민 착물; 안정한 자유 라디칼, 광 산 발생제, 및 열 산 발생제로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물; 및 선택적인 용매를 포함하되, 상기 금속 염 아민 착물은 금속 염 및 아민로부터 형성되는 잉크 조성물을 제공하고; 상기 잉크 조성물을 기판 상에 침착시켜, 침착된 특징부를 형성하며; 상기 기판 상에 전도성 특징부를 형성하도록 상기 기판 상의 상기 침착된 특징부를 처리하는 것을 포함한다.
- [0107] 실시양태에서, 본원의 방법은 금속 염 아민 착물; 안정한 자유 라디칼; 및 선택적인 용매를 포함하되, 상기 금속 염 아민 착물은 금속 염 및 아민로부터 형성되는 잉크 조성물을 제공하고; 상기 잉크 조성물을 기판 상에 침착시켜, 침착된 특징부를 형성하며; 상기 기판 상에 전도성 특징부를 형성하도록 상기 기판 상의 상기 침착된 특징부를 처리하는 것을 포함한다.
- [0108] 상기 침착된 특징부의 처리는 임의의 적합한 또는 원하는 방법을 포함할 수 있으며, 실시양태의 경우에 상기 인쇄된 이미지로부터 전도성 특징부의 형성이 초래하는 방법을 포함할 수 있다. 실시양태에서, 상기 침착된 특징부의 처리는 상기 아민을 증발시키거나 혹은 아민의 증발을 허용하여, 상기 금속 염 아민 착물의 상기 금속 염이 상기 기판 상에서 환원되는 것을 허용하여서 전도성 특징부를 형성한다.
- [0109] 처리는 임의의 적합한 또는 원하는 방법에 의해 임의의 적합한 또는 원하는 온도 혹은 다른 조건에서 수행될 수 있다. 실시양태에서, 상기 침착된 특징부의 처리는 상기 아민을 증발시키는 것을 포함한다. 실시양태에서, 상기 침착된 특징부의 처리는 상기 아민을 실온에서 증발시키는 것을 포함하여, 상기 금속 염 아민 착물의 상기 금속 염이 상기 기판 상에서 환원되는 것을 허용하여 전도성 특징부를 형성한다.
- [0110] 실시양태에서, 상기 침착된 특징부의 처리는 약 30 내지 약 140 °C, 또는 약 45 내지 약 125 °C, 또는 약 60 내지 약 90 °C의 승온에서 상기 아민을 증발시키는 것을 포함한다.
- [0111] 이와 같이, 상기 코팅된 기판은 임의의 적합한 또는 원하는 온도에서 건조될 수 있다. 실시양태에서, 상기 코팅된 기판은 약 25 내지 약 150 °C, 또는 약 40 내지 약 120 °C, 또는 약 60 내지 약 90 °C의 온도에서 건조된다. 일부 실시양태에서, PET 필름과 같은 상기 코팅된 필름은 실온, 50 °C, 및 130 °C에서 건조된다. 상기 필름의 중량은 건조(dryness)시켜 측정될 수 있으며, 이 지점에 최종 비저항이 취해진다.
- [0112] 상기 잉크 조성물로부터, 전기 전도성 소자와 같은 전도성 특징부의 제작은, 기판 상에 다른 선택적인 층 혹은 층들을 형성시키기 전 또는 후의 임의의 적합한 시점에, 특히, 2차원 인쇄 방법, 3차원 인쇄 방법, 플렉소그래픽 및 그래비아 인쇄 방법을 비롯한 임의의 적합한 침착 기법을 이용하여 기판 상에 상기 조성물을 침착시킴으로써 수행될 수 있다. 상기 기판 상에 상기 잉크 조성물의 이러한 침착은 기판 상에서 또는 층상화된 물질을 이미 함유한 기판, 예컨대, 반도체 층 및/또는 절연층 상에서 일어날 수 있다.
- [0113] 상기 금속 특징부가 침착되어지는 상기 기판은 실리콘, 유리 평판, 플라스틱 필름, 시이트(sheet), 패브릭, 혹은 종이(paper)를 비롯한 임의의 적합한 기판일 수 있다. 구조적으로 가요성인 장치(structurally flexible device)의 경우, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리이미드 시이트 등과 같은 플라스틱 기판이 이용될 수 있다. 인쇄 차원(printing dimensions)은 임의의 적합한 또는 원하는 인쇄 차원일 수 있다. 상기 기판의 두께는 임의의 적합한 또는 원하는 두께일 수 있다. 실시양태에서, 상기 기판의 두께는 예컨대, 약 10 마이크로미터부터 10 밀리미터 너머까지, 또는 특히 가요성 플라스틱 기판의 경우에는 약 50 마이크로미터부터 약 2 밀리미터까지, 또는 유리 또는 실리콘과 같이 단단한 기판(rigid substrate)의 경우에는 약 0.4부터 약 10 밀리미터까지일 수 있다.
- [0114] 상기 침착된 잉크 조성물의 가열은 임의의 적합한 또는 원하는 온도까지에서 수행될 수 있으며, 예컨대, 약 30 °C 내지 약 200 °C 까지, 또는 상기 아민의 증발을 유도하고 상기 금속 염이 환원되는 것을 허용하여 전자 장치의 전기 전도성 소자로 사용하기에 적합한 전기 전도성 층을 형성하는데 충분한 임의의 온도까지에서 수행될 수 있다. 상기 가열 온도는 앞서 침착된 층 혹은 상기 기판 상의 특성에 부정적인 변화를 야기시키지 않는 것이다. 실시양태에서, 낮은 가열 온도의 이용은 200 °C 미만의 어닐링 (annealing) 온도를 갖는 저가의 플라스틱 기판의 이용을 허용한다. 본원에 기재된 바와 같이, 상기 가열 온도는 또한 상기 열분해성 점성 액체가 분해되거나 증발하는 온도이다.
- [0115] 상기 가열은 임의의 적합한 또는 원하는 시간, 예컨대, 약 0.01 초 내지 약 10 시간일 수 있다. 상기 가열은 공기 중에서, 불활성 분위기 중에서, 예컨대, 질소 혹은 아르곤 하에, 또는 환원성 분위기 중에서, 예컨대 약 1 내지 약 20 체적% 수소를 함유하는 질소 하에 실시될 수 있다. 상기 가열은 또한 표준기압 또는 예컨대, 약

1000 mbar 내지 약 0.01 mbar의 감압하에 실시될 수 있다.

[0116] 가열은 1) 아민을 증발하고/하거나, (2) 임의의 선택적인 안정화제를 제거하고/하거나, (3) 상기 금속을 어닐링 하기 위해서 상기 가열된 물질 또는 기관에 충분한 에너지를 부여할 수 있는 임의의 기법을 포함한다. 가열 기법의 예는 열역학적 가열 (예컨대, 고온 평판, 오븐 및 버너), 적외선 ("IR") 복사, 레이저 빔, 섬광(flash light), 마이크로파 복사, 또는 자외선("UV") 복사, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0117] 실시양태에서, 가열 후에, 결과로 얻은 전기 전도성 라인 은 약 0.025 내지 약 10 마이크로미터, 또는 약 0.03 내지 약 5 마이크로미터 범위의 두께를 갖는다. 일부 실시양태에서, 가열 후에, 결과로 얻은 전기 전도성 라인 은 약 0.04 내지 약 2.5 마이크로미터의 두께를 갖는다. 실시양태에서, 상기 잉크 조성물은 약 0.05 내지 약 1 마이크로미터의 인쇄된 이미지 라인 두께에서 약 75,000 내지 약 250,000 S/cm 의 가열후 벌크 전도율(bulk conductivity after heating)을 갖는 인쇄된 이미지를 제공한다.

[0118] 실시양태에서, 본원의 상기 잉크 조성물은 약 50,000 S/cm 보다 큰 벌크 전도율을 갖는다. 상기 침착된 나노 은 잉크 조성물을 가열함으로써 생성된 결과로 얻은 금속 소자의 전도율은 예컨대, 약 100 지멘스/센티미터 (S/cm) 보다 크거나, 약 1,000 S/cm 보다 크거나, 약 2,000 S/cm 보다 크거나, 약 5,000 S/cm 보다 크거나, 약 10,000 S/cm 보다 크거나, 약 50,000 S/cm 보다 크다.

[0119] 상기 결과로 얻은 소자는 전극, 전도성 패드, 인터커넥트(interconnect), 전도성 라인, 전도성 트랙 등과 같은 임의의 적합한 혹은 원하는 용도를 위해, 박막 트랜지스터, 유기 발광 다이오드, RFID 태그, 광전지 (photovoltaic), 디스플레이, 인쇄 안테나, 및 전도성 소자 또는 구성요소를 필요로 하는 기타 전자 장치와 같은 전자 장치에서 사용될 수 있다.

## [0121] 실시예

[0122] 하기 실시예는 본 개시내용의 다양한 화학종을 더 한정하기 위해 제시된다. 이들 실시예는 단지 예시를 위한 것으로, 본 개시내용의 범위를 제한하려는 것이 아니다. 또한, 부 및 %는 달리 기재되어 있지 않다면 중량을 기준으로 한다.

## [0124] 실시예 1

[0125] 대조군. 바이알에 질산은 (1.69 그램, 0.01 몰) 및 이어서 메틸아민 용액 (3 그램, 0.04 몰)을 첨가하고, 완전히 용해될 때까지 약 5분동안 교반하였다 (발열성). 소량의 분취액을 칭량하고, 이어서 3개의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 필름 상에 코팅하였다. 각각의 코팅된 필름을 오븐에서 130 °C 까지 가열하였다. 때때로, 상기 필름을 꺼내어 2점 프로브(2 point probe)를 사용하여 비저항과 함께 중량 손실을 측정하였다. 결과가 표 2에 나타나있다.

표 2

시간 (분)	비저항 (ohms) (130 °C)	중량 (그램) (130 °C)
0		0.251
5	30,000	0.103
20	30,000	0.098
60	30,000	0.089

[0126]

## [0128] 실시예 2

[0129] 염기로서 메틸아민과 함께 질산 은. 질산 은 (1.69 그램, 0.01 몰)을 함유한 바이알에 메틸아민 용액 (물과 함께 40 중량%, 3.1 그램, 0.04 몰)을 첨가하였다. 이것을 완전히 용해될 때까지 약 5분동안 교반하였고, 이어서 하이드록시탐포 (0.86 그램, 0.005 몰)을 첨가하였다. 이것을 5분동안 교반하여, 오렌지색 잉크를 생성시켰다.

[0130] 이어서, 소량의 분취액을 3개의 PET 필름 상에 코팅하고, 이어서 각각을 테스트하고, 오븐에서 실온, 50 °C 및



130 ℃ 로 별도로 가열하였다. 때때로, 상기 필름을 꺼내어 2점 프로브를 사용하여 비저항과 함께 중량 손실을 측정하였다. 온도에서의 설정 시간 후에, 상기 실온 및 50 ℃의 필름을 130 ℃ 까지 가열하였다. 결과에 대해서 표 3을 참조한다. 표 2에서 밀줄친 시간은 상기 필름이 130 ℃까지 올라가는데 걸린 시간을 나타내었다. 상기 필름은 일반적으로 지속적으로 중량 손실되었다.

표 3

					중량 (그램)		
	비저항 (ohms)			시간	실온	50 ℃	130 ℃
시간 (분)	실온	50 ℃	130 ℃	0	0.178	0.145	0.164
8	100	2.2	1		0.132	0.095	0.079
20	50	3	0.6		0.113	0.076	0.067
12	0.7	2	0.6		0.083	0.062	0.048
40	0.5	0.5	0.6		미측정	0.053	미측정
1,080	0.6	0.6	0.6		0.049	0.042	0.047

[0131]

[0132]

실시에 2의 상기 잉크를 사용하여 PET 필름 상에 이미지를 형성시켰다. 실시에 2의 상기 잉크를 실온, 60 ℃ 및 130 ℃에서 인쇄하였다. 은 고형물이 3가지 온도 모두에서 형성되었다. 온도가 높을수록 상기 인쇄된 잉크가 은으로 보다 빨리 전환되었다.

[0134]

### 실시에 3

[0135]

메틸아민, 하이드록시템포, 및 에탄올과 함께 아세트산 은. 아세트산 은 (1.66 그램, 0.01 몰)을 함유한 바이알에 메틸아민 용액 (물과 함께 40 중량%, 3 그램, 0.04 몰) 및 에탄올 (1 그램)을 첨가하였다. 이것을 완전히 용해될 때까지 교반하고, 이어서 하이드록시템포 (0.86 그램, 0.005 몰)를 첨가하였다. 이를 5분동안 교반하여, 오렌지색 잉크를 생성시켰다.

[0136]

이어서, 소량 분취액인 1몰 아세트산 은, 4몰 메틸아민, 0.5몰 하이드록시템포, 1 그램 에탄올을 3개의 PET 필름 상에 코팅하고, 이어서 각각의 코팅된 필름을 테스트하고, 오븐에서 실온, 50 ℃ 및 130 ℃로 별도로 가열하였다. 때때로, 상기 필름을 꺼내고, 2점 프로브를 사용하여 비저항과 함께 중량 손실을 측정하였다. 온도에서의 설정 시간 후에, 상기 실온 및 50 ℃의 필름을 130 ℃까지 가열하였다. 결과에 대해서는 표 4를 참조한다. 표 3의 밀줄친 시간은 상기 필름이 130 ℃까지 올라가는데 걸린 시간을 나타내었다. 상기 필름은 일반적으로 지속적으로 중량 손실되었다.

표 4

					중량 (그램)		
	비저항 (ohms)			시간	실온	50 °C	130 °C
시간 (분)	실온	50 °C	130 °C	0	0.115	0.109	0.063
5	액체	액체	20,000,000		0.115	0.069	0.014
35	액체	25	50		미측정	0.055	0.008
60	10,000	미측정	2		0.072	미측정	0.008
1	미측정	5	미측정		미측정	0.027	미측정
30	미측정	0.5	미측정		미측정	0.017	미측정
60	0.5	0.3	2		0.02	0.017	0.008

[0137]

[0139]

아세트산 은은 물에서 훨씬 적게 용해되기 때문에, 상기 알코올은 가열 동안 상기 아세트산 은의 어느 정도의 용해를 가능하게 한다 (아민 증발시에 형성되기 때문). 알코올 및 신속한 가열이 없다면, 상기 아세트산 은은 나이트록사이드에 의한 환원이 일어나기 전에 용액으로부터 석출되어 비-전도성 층을 발생시킬 것임을 유념한다.

[0140]

실시예 3의 상기 잉크를 사용하여 PET 필름 상에 이미지를 형성시켰다. 실시예 3의 상기 잉크를 실온, 60 °C 및 130 °C에서 인쇄하였다. 은 고형물이 3가지 온도 모두에서 형성되었다. 상기 온도가 높을수록 상기 인쇄된 잉크가 은으로 더 빨리 전환되었다.

[0141]

이와 같이, 은 구조체는 분자 유기 반응성 잉크로부터, 실시양태의 경우에는 은 전구체 잉크로부터, 짧은 잉크 형성 단계에서의 물질들의 단순 혼합 및 상기 은 구조물을 제공하는 상이한 온도로의 단순 가열에 의해 형성된다.

[0143]

#### 실시예 4

[0144]

예측 실시예 (Prophetic Example) 4. 바이알에 질산 은 (1.69 그램, 0.01 몰) 및 이어서 부틸아민 (2.8 그램, 0.04 몰)을 첨가하고, 완전히 용해될 때까지 교반한다 (약 5분 소요되는 발열 반응). 이 용액에 Irgacure® 250 (4.9 그램)을 첨가한다. 이어서, 이 잉크를 잉크 젯, 에어로졸 젯하거나, 또는 그라비아 또는 플렉소그래픽 잉크로 도포하고, 이어서 자외선 광에 노출하여 은 금속을 제공할 수 있다.

[0146]

#### 실시예 5

[0147]

예측 실시예 5. 바이알에 질산 은 (1.69 그램, 0.01 몰), 및 이어서 부틸아민 (2.8 그램, 0.04 몰)을 첨가하고, 완전히 용해될 때까지 교반한다 (발열성이고 약 5분). 여기에 NACURE X49-110 (5 그램)을 첨가할 수 있다. 이어서, 이 잉크를 잉크 젯, 에어로졸 젯하거나, 또는 그라비아 또는 플렉소그래픽 잉크로 도포하고, 이어서 100 °C 까지 가열하여 은 금속을 제공할 수 있다.

[0148]

이와 같이, 실시양태에서 금속 구조물, 실시양태의 경우에 은 구조물이, 짧은 잉크 형성 단계에서 시판 물질들을 단순 혼합하고 금속 구조물을 제공하기 위해 실온 또는 승온에서 자외선 조사에 단순 노출하거나 가열하는 것에 의해 금속 전구체 잉크로부터 형성될 수 있다.

[0149]

전술한 혹은 그 밖의 특징 및 기능의 변형 및 그의 대안이 많은 다른 상이한 시스템 혹은 용도에 바람직하게 결합될 수 있음이 이해될 것이다. 또한, 본원에서 현재 예상하지 못하거나 기대하지 못한 다양한 대안, 변경, 변

형 또는 개선이 하기 청구범위와 관련된 당업계 숙련자들에 의해 후속적으로 이루어질 수 있다. 청구항에 특정하게 인용되지 않은 한, 청구범위의 단계 혹은 구성요소는 임의의 구체적인 순서, 갯수, 위치, 크기, 형상, 각도, 색상, 또는 물질에 있어서 명세서 혹은 임의의 다른 청구항으로부터 이해되거나 대입되지 않아야 한다.