



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월13일  
 (11) 등록번호 10-1093465  
 (24) 등록일자 2011년12월07일

(51) Int. Cl.

C01B 6/02 (2006.01) C09D 1/00 (2006.01)  
 C23C 26/00 (2006.01) H05K 3/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7022915

(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년06월09일

심사청구일자 2009년05월01일

(85) 번역문제출일자 2005년11월30일

(65) 공개번호 10-2006-0037260

(43) 공개일자 2006년05월03일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/008370

(87) 국제공개번호 WO 2004/110925

국제공개일자 2004년12월23일

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00164666 2003년06월10일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR100607009 B1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 박종훈

(54) 금속 수소화물 미립자, 그 제조 방법, 금속 수소화물미립자를 함유하는 분산액 및 금속질 재료

### (57) 요 약

대기 중에서도 잘 산화되지 않아 보존안정성이 우수하고, 금속질 재료를 형성하기에 최적인, 평균 입자직경 50nm 이하의 구리, 니켈 또는 팔라듐의 수소화물 미립자 및 그 제조 방법을 제공한다. 또한, 그 위에, 보존안정성이 우수한 구리, 니켈 또는 팔라듐의 수소화물 미립자를 함유하는 분산액 및 그것을 도포, 소성하여 얻어지는 금속질 재료를 제공한다. 본 발명에 의해 얻어지는 구리, 니켈 또는 팔라듐의 수소화물 미립자 및 그 분산액은 다양한 용도에 따라서 적용할 수 있으며, 예를 들어, 분산액을 이용한 프린트 배선 등의 형성·수복, 반도체 패키지 내의 충간 배선, 프린트 배선판과 전자부품의 접합 등의 용도에 이용할 수 있다.

(72) 발명자

사나다 야스히로

일본 가나가와케 요코하마시 가나가와쿠 하자와쵸  
1150반치아사히 가라스 가부시키가이샤 나이

초노자키 겐타로우

일본 가나가와케 요코하마시 가나가와쿠 하자와쵸  
1150반치아사히 가라스 가부시키가이샤 나이

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

평균 입자직경이 50nm 이하인 구리, 니켈 또는 팔라듐의 수소화물 미립자가, 그 표면이, 아미노기, 아미드기, 술파닐기 (-SH), 술파이드형의 술판디일기 (-S-), 히드록실기, 카르복실기, 카르보닐기 및 에테르형의 옥시기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 기를 갖는 탄소수 4~100의 유기 화합물에 의해 피복된 상태로 비수용성의 유기성 액체 중에 분산되어 있는 분산액.

### 청구항 2

구리, 니켈 또는 팔라듐의 금속의 수용성 화합물에 물을 첨가하여, 구리, 니켈 또는 팔라듐의 금속 이온을 함유하는 수용액을 얻는 공정; 상기 수용액에 산을 첨가하여, pH3 이하로 조정하는 공정; 상기 pH3 이하로 조정된 수용액에, 아미노기, 아미드기, 술파닐기 (-SH), 술파이드형의 술판디일기 (-S-), 히드록실기, 카르복실기, 카르보닐기 및 에테르형의 옥시기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 기를 갖는 탄소수 4~100의 유기 화합물, 및 비수용성의 유기성 액체를 첨가하는 공정; 이어서, 교반하면서 환원제를 첨가하여 수용액 중의 구리, 니켈 또는 팔라듐의 금속 이온을 환원하여, 평균 입자직경 50nm 이하의 구리, 니켈 또는 팔라듐의 수소화물 미립자를 생성시키는 공정; 을 거치는 구리, 니켈 또는 팔라듐의 수소화물 미립자를 함유하는 분산액의 제조 방법.

### 청구항 3

제 1 항에 기재된 분산액을 피도포물에 도포한 후, 소성하여 얻어지는 금속질 재료.

### 청구항 4

삭제

## 명세서

### 기술분야

[0001]

본 발명은, 대기 중에서도 잘 산화되지 않아 보존안정성이 우수하고, 금속질 재료를 형성하기에 최적인, 구리, 니켈 또는 팔라듐의 수소화물 미립자 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 그 위에, 보존안정성이 우수한 구리, 니켈 또는 팔라듐의 수소화물 미립자를 함유하는 분산액 및 그것을 도포, 소성하여 얻어지는 금속질 재료에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002]

최근 구리 등의 금속 미립자를 액 중에 분산시킨 분산액으로 이루어지는 잉크를 사용하여 패턴을 형성하고 가열처리함으로써, 금속 미립자끼리 서로 소결시켜 도전체를 형성하는 다양한 방법이 검토되고 있다. 예를 들어, 일본 공개특허공보 2002-324966호에 개시되어 있는 바와 같이, 프린트 배선 등의 회로 패턴의 형성 및 수복(修復) 등을 잉크젯 인쇄법에 의해 형성하는 방법이나, 일본 공개특허공보 2002-126869호에 개시되어 있는 바와 같이, 종래의 납땜 방법을 대신하는, 금속 사이를 접합하는 방법이나, 일본 공개특허공보 2002-334618호에 개시되어 있는 바와 같이, 전자 재료 분야에서의 도금막과 대체가 가능한 도전성 금속막을 형성하는 방법 등을 들 수 있다.

[0003]

상기 서술한 방법은, 종래부터 공지되어 있는 금속 입자의 표면 융해 현상이라는 성질을 이용하고 있다 (「저널 어브 콜겔 사이언스 앤드 테크놀로지 (J. Sol-Gel Science and Technology)」, (네덜란드), 쿠루워 아카데믹 퍼블리셔 (Kluwer Academic Publishers), 2001년, 제22권, p.151-166). 일반적으로, 금속 입자의 표면 융해 현상은 입자 표면에 있는 원자의 이상 격자 진동에 의해 일어나고, 입자직경이 작고, 표면 원자 비율이 높으면 높을 수록 표면 융해 온도가 저하되는 것이 알려져 있다. 예를 들어, 구리의 경우, 벌크체의 융점은 1083°C 이지만, 직경 10nm 정도의 미립자인 경우에는 약 150°C에서 표면 융해가 일어나는 것이 알려져 있다. 이 표면 융해 현상은 금속 입자의 입자직경에 의존하고 있기 때문에 입자끼리 완전히 고착되지 않는 한, 개개의 금속 미립자가 소정의 입자직경을 갖고 있으면 회합 상태에서도 일어나는 현상이다.

[0004]

그러나, 일반적으로 금속은 귀금속을 제외하면 산화되기 쉬우며, 입자직경이 100nm 이하인 미립자인 경우에는 표면적이 커지기 때문에 표면 산화의 영향이 현저해져, 도전체를 형성할 때에도 금속 미립자의 표면이 산화되기

때문에 도전성을 얻기 어려워지는 일이 있다는 문제를 갖고 있다.

### **발명의 상세한 설명**

#### 발명의 개시

[0006] 본 발명은, 평균 입자직경이 50nm 이하인, 구리, 니켈 또는 팔라듐 (이하, 본 금속이라고 한다)의 수소화물 미립자 (이하, 본 수소화물 미립자라고 한다)를 제공한다.

[0007] 또한, 본 발명은, 본 금속의 수용성 화합물 (이하, 본 수용성 금속 화합물이라고 한다)에 물을 첨가하여, 본 금속의 이온 (이하, 본 금속 이온이라고 한다)을 함유하는 수용액을 얻는 공정; 상기 수용액에 산을 첨가하여, pH3 이하로 조정하는 공정; 상기 pH3 이하로 조정된 수용액에, 아미노기, 아미드기, 메르캅토기 (-SH), 슬파이드기 (-S-), 히드록실기, 카르보닐기 및 에테르형의 옥시기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 기를 갖는 탄소수 4~100의 유기 화합물 (이하, 간단하게 본 보호제라고 한다), 및 비수용성의 유기성 액체를 첨가하는 공정; 이어서, 교반하면서 환원제를 첨가하여 수용액 중의 본 금속 이온을 환원하여, 평균 입자직경 50nm 이하의 본 수소화물 미립자를 생성시키는 공정; 을 거치는 본 수소화물 미립자의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 또, 본 발명은, 얻어진 본 수소화물 미립자가, 그 표면이 본 보호제에 의해 피복된 상태로 비수용성의 유기성 액체 중에 분산되어 있는 분산액, 및, 그 분산액을 피도포물에 도포한 후, 소성하여 얻어지는 금속질 재료의 제공도 목적으로 하고 있다.

#### 발명을 실시하기 위한 형태

[0010] 본 수소화물 미립자는, 본 금속의 원자와 수소원자가 결합한 상태로 존재한다. 이 때문에, 본 수소화물 미립자는, 공기 분위기 중에 있어서 본 금속 자체의 미립자에 비하여 잘 산화되지 않고 안정적이어서, 보존성이 우수하기 때문에 바람직하다. 본 수소화물 미립자로는, 구리 또는 니켈의 수소화물 미립자가 전기 저항치가 낮은 금속질 재료를 얻을 수 있기 때문에 특히 바람직하다.

[0011] 본 수소화물 미립자는, 온도 60~100°C에서 본 금속과 수소로 분해되는 성질을 갖는다. 이 때문에, 본 수소화물 미립자를 피도포물에 도포하여 소성할 때, 본 금속 자체의 미립자와는 달리, 미립자 표면에 금속 산화물 피막이 형성되는 일이 거의 없다. 따라서, 표면 용융 현상의 성질에 의해 본 금속 미립자끼리가 용융, 결합하여 신속하게 금속질 재료를 형성할 수 있기 때문에 바람직하다. 소성 온도는, 온도 150~600°C가 바람직하다.

[0012] 본 수소화물 미립자는, 평균 입자직경 50nm 이하이다. 이것에 의해 미세한 배선의 형성이 가능해지기 때문에 바람직하다. 본 수소화물 미립자의 입자직경은 작을수록 표면 용융 온도가 저하되기 때문에 표면 용착이 일어나기 쉬워지고, 또, 치밀한 금속질 재료를 형성할 수 있다는 점에서 도전성의 향상을 기대할 수 있으므로 바람직하다. 본 수소화물 미립자는 평균 입자직경 5~30nm인 것이 특히 바람직하다.

[0013] 본 발명에서는, 본 수소화물 미립자의 평균 입자직경은, 투과형 전자 현미경 (TEM) 또는 주사형 전자 현미경 (SEM)을 사용하여 측정된다. 본 발명에서는, 미립자의 입자직경이란, 관찰되는 1 차 입자의 입자직경을 말하고, 또 평균 입자직경이란, 관측된 미립자 중 무작위로 추출한 100 개의 미립자의 평균치를 구한 것으로 정의한다.

[0014] 본 수소화물 미립자는 습식 환원법에 의해 제조하는 것이 바람직하다. 원료인 본 수용성 금속 화합물을 물에 용해하여 본 금속 이온을 함유하는 수용액을 제작하고, 산을 첨가하여 pH3 이하로 조정한 후, 본 보호제 및 비수용성의 유기성 액체를 첨가하고, 그 후 교반하면서 환원제를 첨가하여 본 금속 이온을 환원시킴으로써, 본 수소화물 미립자를 생성시킬 수 있다.

[0015] 이 본 수소화물 미립자를 생성시킬 때, 본 금속 이온을 함유하는 수용액으로 이루어지는 수층과 본 보호제 및 비수용성의 유기성 액체로 이루어지는 유층(油層)을 교반함으로써, 수분과 유분의 혼탁액이 형성된다. 이 혼탁액의 수분 중에 있어서, 본 금속 이온이 산성 하에서 환원제에 의해 환원되고, 서서히 본 수소화물 미립자가 성장하여 평균 입자직경 50nm 이하의 미립자가 얻어진다. 이 얻어진 본 수소화물 미립자는 즉시, 유분 중에 녹아 들어가 있는 본 보호제에 의해 표면이 피복되고, 유분 중으로 도입되어 안정화하는 것으로 생각된다.

또, 상기 환원 반응의 온도는 5~60°C가 바람직하고, 10~40°C가 특히 바람직하다. 반응 온도가 60°C를 초과하면, 얻어진 본 수소화물 미립자가 분해될 우려가 있기 때문에 바람직하지 못하다.

- [0016] 본 수소화물 미립자가 생성된 후, 이 혼탁액을 방치하면 수층과 유층의 2 층으로 분리된다. 이 유층을 회수함으로써, 비수용성의 유기성 액체 중에 분산된 본 수소화물 미립자의 분산액으로서 얻어진다. 이 분산액은, 그대로 또는 그 밖의 첨가물을 적절히 첨가함으로써 금속질 재료를 형성하기 위한 잉크 (이하, 간단하게 잉크라고 한다)로 사용할 수 있다. 이 얻어진 분산액 또는 잉크는, 본 수소화물 미립자가 비수용성의 유기성 액체 중에 분산되어 있기 때문에, 종래부터 문제가 되고 있던 대기 중에서의 보존으로 인한 금속의 산화를 방지할 수 있어 바람직하다. 또한, 본 수소화물 미립자를 함유하는 분산액은, 본 수소화물 미립자가 본 보호제에 의해 표면이 피복되어 있으므로 본 수소화물 미립자끼리 응집하기 어려워 안정적으로 분산되어 있기 때문에 바람직하다.
- [0017] 또한, 본 수용성 금속 화합물로는, 본 금속의 황산염 화합물, 질산염, 아세트산염, 염화물, 브롬화물 또는 요오드화물 등을 들 수 있다. 본 수용성 금속 화합물은, 농도 0.1~30질량%의 수용액으로 하는 것이 바람직하다. 본 수용성 금속 화합물의 수용액이 농도 0.1질량% 미만이면, 대량의 물이 필요하고, 또한, 얻어지는 본 수소화물 미립자의 생산 효율이 좋지 않기 때문에 바람직하지 못하고, 농도가 30질량%를 초과하면, 얻어지는 본 수소화물 미립자의 응집안정성이 저하되기 때문에 바람직하지 못하다.
- [0018] 또한, pH를 조정하기 위한 산으로는, 시트르산, 말레산, 말론산, 아세트산, 프로피온산, 횡산, 질산, 염산 등이 바람직하고, 또한, 본 금속 이온과 안정적인 착물을 형성하여 본 금속 이온에 대한 수화물의 흡착을 방지하는 점에서, 시트르산, 말레산, 말론산이 특히 바람직하다. 이 pH3 이하로 함으로써, 수용액 중의 본 금속 이온이, 그 후 첨가되는 환원제의 작용에 의해 본 수소화물 미립자로서 얻기 쉬워지기 때문에 바람직하다. pH3을 초과하면, 본 수소화물 미립자가 얻어지지 않고, 본 금속 미립자로 될 우려가 있기 때문에 바람직하지 못하다. 본 수소화물 미립자를 단시간에 생성시킬 수 있다는 점에서 pH는 1~2가 특히 바람직하다.
- [0019] 본 발명에서는, 환원제는, 본 금속 이온에 대하여 1.5~10배의 당량수를 첨가하는 것이 바람직하다. 환원제의 첨가량이 금속 이온에 대하여, 1.5배 당량수 미만이면, 환원 작용이 불충분해져 바람직하지 못하고, 10배 당량수를 초과하면, 얻어지는 본 수소화물 미립자의 응집안정성이 저하되기 때문에 바람직하지 못하다. 환원제로는, 큰 환원 작용이 있다는 점에서 금속 수소화물이 바람직하고, 예를 들어, 수소화리튬알루미늄, 수소화붕소리튬, 수소화붕소나트륨, 수소화리튬, 수소화칼륨, 수소화칼슘을 들 수 있다. 금속 수소화물은, 수소화리튬알루미늄, 수소화붕소리튬, 수소화붕소나트륨이 특히 바람직하다.
- [0020] 또한, 본 발명에서는, 환원제를 첨가하기 전에 본 금속 이온을 함유하는 수용액에 본 보호제를 첨가하는 것이 바람직하다. 이 본 보호제를 첨가하는 것에 의해 본 수소화물 미립자가 얻어진 후, 본 수소화물 미립자의 표면을 배위하여 피복하기 때문에 바람직하다. 이것에 의해, 분산액 또는 잉크 중의 본 수소화물 미립자가 산화되기 어려워지고, 또, 본 수소화물 미립자끼리의 응집을 방지하는 효과가 있기 때문에 바람직하다.
- [0021] 본 보호제는, 탄소수 4~100이다. 탄소수가 4 미만이면, 얻어지는 본 수소화물 미립자의 분산액 중에서의 응집안정성이 불충분해질 우려가 있기 때문에 바람직하지 못하다. 또한, 탄소수가 100을 초과하면, 소성에 의해 금속질 재료를 얻을 때, 잉크 퇴적 중에 탄소가 잔존하여 체적저항률이 증가하기 쉬워진다는 점에서 바람직하지 못하다. 또한, 본 보호제는, 포화, 불포화 중 어느 것이어도 상관없고, 사슬형인 것이 바람직하고, 직쇄형인 것이 특히 바람직하다. 또한, 본 보호제는 탄소수 4~20인 것이 바람직하고, 이것에 의해, 열적 안정성이 있고, 증기압도 적절하며, 핸들링성도 양호하기 때문에 바람직하다. 본 보호제는 탄소수 8~18인 것이 특히 바람직하다.
- [0022] 또한, 본 보호제는, 분자 내에서 아미노기, 아미드기, 메르캅토기 (-SH), 술파이드기 (-S-), 히드록실기, 카르복실기, 카르보닐기 및 에테르형의 옥시기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상을 갖는다. 이들 기는 분자 내에 많으면 많을 수록, 본 수소화물 미립자에 보다 강하게 배위하여 피복할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 이들 기는, 분자 내의 어느 쪽에 위치해도 상관없지만, 말단에 있는 것이 특히 바람직하다.
- [0023] 또한, 본 보호제는, 통상적인 보관 환경의 온도 범위에서 본 수소화물 미립자로부터 탈리되지 않고, 또한, 소성 할 때에는 빠르게 금속 미립자 표면으로부터 탈리할 필요가 있기 때문에, 비등점 60~300°C인 것이 바람직하고, 100~250°C인 것이 특히 바람직하다.
- [0024] 본 보호제로는, 아미노기 또는 아미드기를 함유하는 유기 화합물로는, 옥틸아민, 데실아민, 도데실아민, 테트라데실아민, 헥사데실아민, 스테아릴아민, 올레일아민, 벤질아민, 스테아릴아미드, 올레일아미드 등을 들 수 있다. 메르캅토기, 술파이드기를 함유하는 유기 화합물로는, 데칸티올, 도데칸티올, 트리메틸벤질메르캅탄,

부틸벤질메르캅탄, 헥실솔파이드 등을 들 수 있다. 히드록실기, 카르복실기, 카르보닐기, 에테르형의 옥시기를 함유하는 유기 화합물로는, 도데칸디올, 핵사데칸디올, 도데칸산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 도데칸디온, 디벤조일메탄, 에틸렌글리콜모노데실에테르, 디에틸렌글리콜모노데실에테르, 트리에틸렌글리콜모노데실에테르, 테트라에틸렌글리콜모노데실에테르, 에틸렌글리콜모노도데실에테르, 디에틸렌글리콜모노도데실에테르, 트리에틸렌글리콜모노도데실에테르, 테트라에틸렌글리콜모노도데실에테르, 에틸렌글리콜모노세틸에테르, 디에틸렌글리콜모노세틸에테르 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 옥틸아민, 데실아민, 도데실아민, 테트라데실아민, 핵사데실아민, 스테아릴아민, 올레일아민 또는 벤질아민 등의 아미노기를 갖는 화합물이 본 금속 이온을 수중에서 유충으로 효율적으로 회수할 수 있기 때문에 특히 바람직하고, 데실아민, 도데실아민, 테트라데실아민 또는 핵사데실아민이 가장 바람직하다.

[0025] 본 보호제는, 사용되는 잉크의 용도에 따라서 적절히 선택되지만, 본 수소화물 미립자 100질량부에 대하여 5~300질량부 첨가하는 것이 바람직하다.

[0026] 본 발명에서는, 비수용성의 유기성 액체 (이하, 간단하게 유기성 액체라고 한다)는 분산액 중에서의 용매로서의 기능을 갖기 때문에, 본 수소화물 미립자의 표면을 피복하는 본 보호제와 친화성이 좋은 극성이 적은 것이 바람직하다. 그리고, 유기성 액체는, 금속질 재료를 형성하는 때에도, 도포 후 가열함으로써 비교적 빠르게 증발하여, 열분해를 일으키지 않는 열적 안정성을 갖는 것이 바람직하다. 유기성 액체로는, 예를 들어, 헥산, 햅탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 테트라데칸, 데센, 도데센, 테트라데센, 시클로헥산, 시클로옥탄, 디펜텐, 테르펜, 테르피네올, 자일렌, 틀루엔, 에틸벤젠 및 메시틸렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 것을 사용할 수 있다. 유기성 액체는, 사용되는 잉크의 용도에 따라서 적절히 선택되지만, 본 수소화물 미립자 100질량부에 대하여 20~270질량부 첨가하는 것이 바람직하다.

[0027] 본 발명에 있어서, 분산액을 사용하여 잉크를 제작하는 경우, 그 용도에 따라 적절히 변하기 때문에 일률적으로는 말할 수 없지만, 본 수소화물 미립자의 농도는, 잉크에 대하여 5~60질량%가 바람직하고, 10~50질량%가 특히 바람직하다. 본 수소화물 미립자가 농도 5질량% 미만이면, 소성 후의 잉크 퇴적 경화물의 두께를 충분히 얻기 어렵고, 얻어진 금속질 재료의 도전성이 저하되는 경우가 있기 때문에 바람직하지 못하다. 또한, 농도가 60질량%를 초과하면, 잉크의 점도, 표면장력 등의 잉크 특성이 악화되어 잉크로서 사용하기가 곤란해지기 때문에 바람직하지 못하다. 잉크에는, 그 용도에 따라 적절히 첨가제, 유기 바인더 등을 첨가할 수 있다.

[0028] 본 발명에서는, 금속질 재료를 형성하기 위한 잉크의 도포 방법으로서, 종래부터 공지되어 있는 다양한 방법에 의해 도포할 수 있다. 도포 방법으로는, 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄, 롤 코터, 에어나이프 코터, 블레이드 코터, 바 코터, 그라비아 코터, 다이 코터, 스프레이 코터, 슬라이드 코터 등의 방법을 들 수 있다. 그 중에서도, 잉크젯 인쇄에 의한 방법이 특히 바람직하다. 잉크젯 프린터로 인쇄하는 경우는, 잉크 토출 구멍은  $20\mu\text{m}$  정도이고, 잉크액 방울 직경은, 토출 후 공간 비상(飛翔)시에 변화하고, 피착체에 착탄된 후, 피착체 상에서 확산되는 것이 바람직하다. 토출 직후의 잉크의 직경은 토출구멍 직경 정도이지만, 피착체 착탄 후에는, 부착된 잉크의 직경이  $5\sim100\mu\text{m}$  정도까지 확산된다. 따라서, 잉크 중의 미립자는, 잉크 점성 등에 영향을 주지 않는 한 응집되어 있어도 되고, 그 경우의 응집 직경으로는  $2\mu\text{m}$  이하가 바람직하다.

[0029] 본 발명에 있어서, 잉크를 도포한 후, 금속질 재료를 얻기 위한 소성 방법으로는, 온풍 가열, 열 복사 등의 방법을 들 수 있다. 가열 온도 및 처리 시간은 실체로 요구되는 중요 특성에 따라서 적절히 결정할 수 있다.

[0030] 본 발명의 금속질 재료는, 소성 후에 있어서, 체적저항률이  $100\mu\Omega\text{cm}$  이하인 것이 바람직하다. 체적저항률이  $100\mu\Omega\text{cm}$ 를 초과하면, 전자부품의 도전 전극으로서의 사용이 곤란해지는 경우가 생길 수 있기 때문에 바람직하지 못하다.

### 실시예

[0031] 이하에 본 발명의 실시예 (예 1~6, 예 10 및 예 11) 및 비교예 (예 7~9 및 예 12)를 나타낸다. 또, 본 실시예에서 얻어진, 본 수소화물 미립자의 평균 입자직경은, 투과형 전자 현미경 (히타치제작소 제조, 모델식: H-9000) 또는 주사형 전자 현미경 (히타치제작소 제조, 모델식: S-900)에 의해 측정하였다. X 선 회절은, 리가쿠기기사 제조의 RINT2500에 의해 측정하였다.

[예 1]

- [0033] 유리 용기 내에서, 염화구리 (II) 2수화물 5g 을 중류수 150g 으로 용해하여 구리 이온을 함유하는 수용액을 얻었다. 이 때, 얻어진 수용액의 pH 는 3.4 였다. 여기에, 40% 시트르산 수용액 90g (% 는 질량% 를 의미 한다) 을 첨가하여 잠시 교반한 결과, 얻어진 수용액의 pH 는 1.7 이 되었다. 이 수용액에, 도데실아민 5g 및 시클로헥산 10g 을 혼합한 용액을 첨가하여 세게 교반하면서, 3% 수소화붕소나트륨 수용액 150g 을 천천히 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 정지하여 수층과 유층으로 분리시킨 후, 유층만을 회수하여, 미립자를 분산된 흑색의 잉크를 얻었다. 이 잉크를 1 일 방치시킨 결과, 잉크는 흑색 상태 그대로였다. 이 잉크 중의 미립자를 회수하여 X 선 회절로 동정한 결과, 수소화구리임이 확인되었다. 또한, 이 잉크를 전조시켜 얻어진 미립자 분말에 관해서 미립자의 크기를 측정하면, 평균 입자직경은 약 10nm 임이 확인되었다. 잉크 중의 수소화구리 미립자의 농도는 20% 였다. 이 1 일 방치 후의 잉크를 잉크젯 프린터로 토출하여, 전조시킨 후, 형성된 잉크 퇴적물을, 질소 분위기 중, 500°C 에서 1 시간 열처리한 결과, 두께 4μm 의 막이 형성되었다. 이 막의 체적저항률을 측정한 결과, 15 μΩcm 였다. 또한, 이 막을 X 선 회절로 동정(同定)한 결과, 금속구리임이 확인되었다. 이하, 금속의 동정은 X 선 회절에 의해 실시한다.
- [0034] [예 2]
- [0035] 예 1 에 있어서, 도데실아민 대신에 도데칸티올을 사용하고, 시클로헥산 대신에 톤투엔을 사용한 것 외에는 동일하게 조작한 결과, 미립자가 분산된 흑색의 잉크를 얻었다. 예 1 과 동일하게 하여 측정한 결과, 얻어진 잉크 중의 미립자는 수소화구리이고, 평균 입자직경은 약 10nm 임이 확인되었다. 또한, 예 1 과 동일하게 하여 막을 형성시킨 결과, 막의 체적저항률은 18 μΩcm 이고, 금속구리인 것이 확인되었다.
- [0036] [예 3]
- [0037] 예 1 에 있어서, 도데실아민 대신에, 아미노기, 아미드기 및 에테르형의 옥시기를 갖는 시판되고 있는 3% 의 고분자 분산제 (BykCemie 사 제조, 상품명: Anti-Terra-U, 탄소수는 60~70 정도) 를 사용하고, 시클로헥산 대신에 테트라데칸을 사용한 것 외에는 동일하게 조작한 결과, 미립자가 분산된 흑색의 잉크를 얻었다. 예 1 과 동일하게 하여 측정한 결과, 얻어진 잉크 중의 미립자는 수소화구리이고, 평균 입자직경은 약 10nm 임이 확인되었다. 또한, 예 1 과 동일하게 하여 막을 형성시킨 결과, 막의 체적저항률은 20 μΩcm 이고, 금속구리인 것이 확인되었다.
- [0038] [예 4]
- [0039] 예 1 에 있어서, 시트르산 수용액 대신에 40% 말레산 수용액 54g 을 사용한 것 외에는 동일하게 조작한 결과, 미립자가 분산된 흑색의 잉크를 얻었다. 예 1 과 동일하게 하여 측정한 결과, 얻어진 잉크 중의 미립자는 수소화구리이고, 평균 입경은 약 12nm 임이 확인되었다. 잉크 중의 수소화구리 미립자의 농도는 14% 였다. 또한, 예 1 과 동일하게 하여 막을 형성시킨 결과, 막의 체적저항률은 15 μΩcm 이고, 금속구리인 것이 확인되었다.
- [0040] [예 5]
- [0041] 예 1 에 있어서, 시트르산 수용액 대신에 40% 말론산 수용액 47g 을 사용한 것 외에는 동일하게 조작한 결과, 미립자가 분산된 흑색의 잉크를 얻었다. 예 1 과 동일하게 하여 측정한 결과, 얻어진 잉크 중의 미립자는 수소화구리이고, 평균 입경은 약 11nm 임이 확인되었다. 잉크 중의 수소화구리 미립자의 농도는 11% 였다. 또한, 예 1 과 동일하게 하여 막을 형성시킨 결과, 막의 체적저항률은 15 μΩcm 이고, 금속구리인 것이 확인되었다.
- [0042] [예 6]
- [0043] 예 1 에 있어서, 시트르산 수용액 대신에 35% 염산 수용액 21g 을 사용한 것 외에는 동일하게 조작한 결과, 미립자가 분산된 흑색의 잉크를 얻었다. 예 1 과 동일하게 하여 측정한 결과, 얻어진 잉크 중의 미립자는 수소화구리이고, 평균입경은 약 11nm 임이 확인되었다. 잉크 중의 수소화구리 미립자의 농도는 14% 였다. 또한, 예 1 과 동일하게 하여 막을 형성시킨 결과, 막의 체적저항률은 15 μΩcm 이고, 금속구리인 것이 확인되었다.
- [0044] [예 7]
- [0045] 예 1 에 있어서, 시트르산 수용액을 첨가하지 않은 것 외에는 동일하게 조작한 결과, 미립자가 분산된 흑색의 잉크를 얻었다. 얻어진 잉크를 1 일 방치한 결과, 잉크는 노란색으로 변색되어 있었다. 예 1 과 동일하

계 하여 측정한 결과, 얻어진 잉크 중의 미립자는 아산화구리 ( $Cu_2O$ ) 이고, 평균 입자직경은 약 10nm 임이 확인되었다. 또한, 예 1 과 동일하게 하여 막을 형성시킨 결과, 막의 체적저항률은 전기가 흐르지 않아 측정할 수 없었다. 또한, 이 막을 X 선 회절 장치로 동정한 결과, 아산화구리 ( $Cu_2O$ ) 인 것을 알 수 있었다.

## [0046] [예 8]

예 2 에 있어서, 시트르산 수용액을 첨가하지 않은 것 외에는 동일하게 조작한 결과, 미립자가 분산된 흑색의 잉크를 얻었다. 얻어진 잉크를 1 일 방치한 결과, 잉크는 노란색으로 변색되어 있었다. 예 1 과 동일하게 하여 측정한 결과, 얻어진 잉크 중의 미립자는 아산화구리 ( $Cu_2O$ ) 이고, 평균 입자직경은 약 10nm 임이 확인되었다. 또한, 예 1 과 동일하게 하여 막을 형성시킨 결과, 막의 체적저항률은 전기가 흐르지 않아 측정할 수 없었다. 또한, 이 막을 X 선 회절 장치로 동정한 결과, 아산화구리 ( $Cu_2O$ ) 인 것을 알 수 있었다.

## [0048] [예 9]

예 3 에 있어서, 시트르산 수용액을 첨가하지 않은 것 외에는 동일하게 조작한 결과, 미립자가 분산된 흑색의 잉크를 얻었다. 얻어진 잉크를 1 일 방치한 결과, 잉크는 노란색으로 변색되어 있었다. 예 1 과 동일하게 하여 측정한 결과, 얻어진 잉크 중의 미립자는 아산화구리 ( $Cu_2O$ ) 이고, 평균 입자직경은 약 10nm 임이 확인되었다. 또한, 예 1 과 동일하게 하여 막을 형성시킨 결과, 막의 체적저항률은 전기가 흐르지 않아 측정할 수 없었다. 또한, 이 막을 X 선 회절 장치로 동정한 결과, 아산화구리 ( $Cu_2O$ ) 인 것을 알 수 있었다.

## [0050] [예 10]

예 1 에 있어서, 40% 시트르산 수용액의 사용량을 75g 으로 변경하고, 구리 이온을 함유하는 수용액을 제작한 결과, 얻어진 수용액의 pH 는 2.6 이었다. 또한, 수소화붕소나트륨 수용액의 적하 종료 후, 3 시간 정지하여 수증과 유증으로 분리시킨 것 외에는 예 1 과 동일하게 조작한 결과, 미립자가 분산된 흑색의 잉크를 얻었다. 예 1 과 동일하게 하여 측정한 결과, 얻어진 잉크 중의 미립자는 수소화구리이고, 평균 입자직경은 약 10nm 임이 확인되었다. 또한, 예 1 과 동일하게 하여 막을 형성시킨 결과, 막의 체적저항률은  $15 \mu\Omega\text{cm}$  이고, 금속구리인 것이 확인되었다.

## [0052] [예 11]

유리 용기 내에서, 염화니켈 (II) 6수화물 5g 을 중류수 150g 으로 용해하여 니켈 이온을 함유하는 수용액을 얻었다. 이 때, 얻어진 수용액의 pH 는 3.6 이었다. 여기에, 40% 시트르산 수용액 90g 을 첨가하여 잠시 교반한 결과, 얻어진 수용액의 pH 는 1.9 가 되었다. 이 수용액에, 예 3 과 동일한 고분자 분산제 5g 및 디펜텐 10g 을 혼합한 용액을 첨가하여 세게 교반하면서, 3% 수소화붕소나트륨 수용액 150g 을 천천히 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 정지하여 수증과 유증으로 분리시킨 후, 유증만을 회수하여, 미립자가 분산된 흑색의 잉크를 얻었다. 이 잉크를 1 일 방치시킨 결과, 잉크는 흑색 상태 그대로였다. 이 잉크 중의 미립자를 회수하여 X 선 회절로 동정한 결과, 수소화니켈과 미량의 산화니켈 ( $NiO$ ) 이 생성되어 있음이 확인되었다. 또한, 이 잉크를 건조시켜 얻어진 미립자 분말에 관해서 미립자의 크기를 측정하면, 평균 입자직경은 약 15nm 임이 확인되었다. 잉크 중의 수소화니켈 및 미량의 산화니켈의 농도는 12% 였다. 이 1 일 방치 후의 잉크를 잉크젯 프린터로 토출하여, 건조시킨 후, 형성된 잉크 퇴적물을, 질소 분위기 중,  $500^\circ\text{C}$  에서 1 시간 열처리한 결과, 두께  $2.5\mu\text{m}$  의 막이 형성되었다. 이 막의 체적저항률을 측정한 결과,  $80 \mu\Omega\text{cm}$  였다. 또한, 이 막을 X 선 회절로 동정한 결과, 금속니켈과 미량의 산화니켈 ( $NiO$ ) 인 것이 확인되었다.

## [0054] [예 12]

예 11 에 있어서, 시트르산 수용액을 첨가하지 않은 것 외에는 동일하게 조작한 결과, 미립자가 분산된 흑색의 잉크를 얻었다. 얻어진 잉크를 1 일 방치한 결과, 잉크는 흑갈색으로 변색되어 있었다. 예 1 과 동일하게 하여 측정한 결과, 얻어진 잉크 중의 미립자는 산화니켈 ( $NiO$ ) 이고, 평균 입자직경은 약 10nm 임이 확인되었다.

또한, 예 11 과 동일하게 하여 막을 형성한 결과, 막의 체적저항률은 전기가 흐르지 않아 측정할 수 없었다. 또한, 이 막을 X 선 회절 장치로 동정한 결과, 산화니켈 ( $NiO$ ) 인 것을 알 수 있었다.

**산업상 이용 가능성**

[0057]

본 발명에 의해 얻어지는 본 수소화물 미립자 및 그 분산액은 여러가지 용도에 따라서 적용할 수 있으며, 예를 들어, 분산액을 이용한 프린트 배선 등의 형성·수복, 반도체 패키지 내의 충간 배선, 프린트 배선판과 전자부품의 접합 등의 용도에 이용할 수 있다.