



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2013-0010101  
 (43) 공개일자 2013년01월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C23C 24/08* (2006.01) *H05K 3/00* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2011-7025036
- (22) 출원일자(국제) 2010년03월24일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2011년10월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/IL2010/000249
- (87) 국제공개번호 WO 2010/109465  
 국제공개일자 2010년09월30일
- (30) 우선권주장  
 61/162,744 2009년03월24일 미국(US)

- (71) 출원인  
 이슴 리서치 디벨롭먼트 컴퍼니 오브 더 히브루  
 유니버시티 오브 예루살렘, 엘티디.  
 이스라엘 91390 예루살렘 기베트 람 에드몬드 사  
 프라 캠퍼스 하이 테크 파크
- (72) 발명자  
 맥다시, 쉬로모  
 이스라엘, 96626 예루살렘, 36 하네드 스트리트  
 그로우츠코, 마이클  
 이스라엘, 92585 예루살렘, 70/5 트웨르니코브스  
 키 스트리트  
 카미쉬니, 알렉산더  
 이스라엘, 93811 예루살렘, 16/18 쉬로모 벤-요세  
 프 스트리트
- (74) 대리인  
 허용록

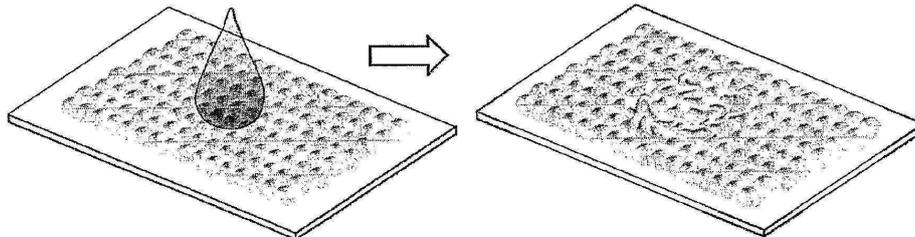
전체 청구항 수 : 총 64 항

(54) 발명의 명칭 **저온에서 나노 입자를 소결하는 방법**

**(57) 요약**

방법은 기질 상에서 패턴을 저온으로 소결하는 것을 개시한다.

**대표도** - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

기질 상에서 나노 입자(NP)를 소결하는 방법에 있어서,

저온에서, 상기 NP를 적어도 하나의 소결제에 접촉시켜서, 상기 기질 상에서 소결된 패턴을 획득하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 기질은 상기 NP의 막으로 사전에 코팅되고, 그 이후에 상기 적어도 하나의 소결제로 처리되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 기질은 상기 적어도 하나의 소결제로 사전에 코팅되고, 그 이후에 상기 NP로 처리되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 NP 및 상기 적어도 하나의 소결제는 수용성 분산액으로 사전에 조성되는 조성물로 되고, 상기 분산액은 상기 기질 상에 적용되어 건조되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 조성물은 상기 적어도 하나의 소결제의 농도를 포함하고,

상기 적어도 하나의 소결제의 농도는 상기 소결제의 기준 응집 농도 미만인 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 패턴은 잉크젯 인쇄에 의해 얻어지는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 7

기질 상에서 자가-소결된 패턴을 형성하는 방법에 있어서,

나노 입자(NP) 및 적어도 하나의 소결제의 수용성 조성물을 상기 기질 상에 잉크-젯 인쇄하는 단계, 및

상기 패턴을 건조시킴으로써, 소결된 패턴을 상기 기질 상에 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

소결은 5 내지 150℃의 온도에서 실행되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 9

제 8 항에 있어서,  
상기 소결 온도는 5 내지 100℃인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 10**

제 8 항에 있어서,  
상기 소결 온도는 5 내지 50℃인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 11**

제 8 항에 있어서,  
상기 소결 온도는 5 내지 30℃인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 12**

제 8 항에 있어서,  
상기 소결 온도는 50℃를 초과하지 않는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 13**

제 8 항에 있어서,  
상기 소결 온도는 20 내지 30℃인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 14**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 소결은 자발적이고, 에너지의 외부 인가를 필요치 않은 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 15**

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 NP는 복수의 하나 이상의 나노 입자의 유형이고, 각각의 유형은 물질, 형상, 크기, 화학적 속성 및 물리적 속성 중 적어도 하나가 서로 다른 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 16**

제 15 항에 있어서,  
복수의 NP는 직경이 100 nm보다 작은 나노 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 17**

제 15 항에 있어서,  
복수의 NP는 금속성 나노 입자, 하나 이상의 금속 산화물의 나노 입자 및 반도체 나노 입자로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 18**

제 15 항에 있어서,  
상기 금속성 NP는, 은, 구리, 금, 인듐, 주석, 철, 코발트, 백금, 티타늄, 티타늄 산화물, 실리콘, 실리콘 산화물 또는 임의의 산화물 또는 이들의 합금으로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 포함한 나노 입자인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 19**

제 7 항에 있어서,

상기 NP는 조성물의 총 중량의 약 1 내지 80% w/w를 구성하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 20**

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 소결제는 NP를 응집시킬 수 있는 응집제 물질인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 21**

제 20 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 소결제는, (i) NP 표면에서 전하의 중성화로 인해 근접하게 위치된 NP의 비가역적인 응집, 및 (ii) NP 표면에서의 스크리닝 전하 중 적어도 하나를 일으키기 위해 선택된 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 22**

제 20 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 소결제는 염, 전하를 띤 폴리머, 산 및 염기로부터 선택된 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 23**

제 22 항에 있어서,

상기 소결제는 클로라이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 24**

제 23 항에 있어서,

클로라이드를 포함한 소결제는 KCl, NaCl, MgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, LiCl 및 CaCl<sub>2</sub>으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 25**

제 22 항에 있어서,

상기 전하를 띤 폴리머는 폴리카이션 또는 폴리아니온인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 26**

제 25 항에 있어서,

상기 폴리카이션은 폴리(다이알릴디메틸암모늄 클로라이드)(PDAC)인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 27**

제 25 항에 있어서,

상기 폴리머는 폴리아미드 및 폴리피롤 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 28**

제 22 항에 있어서,

상기 산은 HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 아세트 산 및 아크릴산으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 29**

제 22 항에 있어서,

상기 염기는 암모니아, 아미노메틸프로판올(AMP) KOH 및 NaOH로부터 선택된 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 30**

제 7 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 소결체는 약 0.1 내지 500 mM의 몰 농도의 조성물에 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 31**

제 7 항에 있어서,

상기 수용성 조성물은 적어도 하나의 분산제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 32**

제 31 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 분산제는 염을 형성할 수 있는 고분자 전해질 및 폴리머 물질 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 33**

제 32 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 분산제는 폴리카르복실산 에스터, 불포화폴리아미드, 폴리카르복실산, 폴리카르복실산의 알킬 아민 염, 폴리아크릴레이트 분산제, 폴리에틸렌아민 분산제 및 폴리우레탄 분산제로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 34**

제 31 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 분산제는 BYK® 190, Disperse BYK® 161, Disperse BYK® 163, Disperse BYK® 164, Disperse BYK® 2000, Disperse BYK® 2001, EFKA® 4046, EFKA® 4047, Solsperse® 40000, Solsperse® 24000 및 XP 1742로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 35**

제 31 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 분산제는 적어도 하나의 계면 활성제인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 36**

제 35 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 계면 활성제는 이온 계면 활성제, 비-이온 계면 활성제 및 양성 이온 계면 활성제로 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 37**

제 36 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 계면 활성제는,

알킬 폴리글리콜 에테르,

알킬 페놀 폴리글리콜 에테르,

알킬, 아릴 또는 알킬아릴 설포네이트, 설페이트, 또는 포스페이트의 암모늄 염 또는 알칼리 금속, 및 술포서씨네이트 염로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 38**

제 37 항에 있어서,

상기 알킬 폴리글리콜 에테르는 라우릴, 트라이데실, 올레일의 액토실레이션 생성물 또는 스틸 알콜로 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 39**

제 37 항에 있어서,

상기 알킬 페놀 폴리글리콜 에테르는 옥틸-또는 노닐페놀, 다이이소프로필 페놀 또는 트리아이소프로필 페놀의 액토실레이션 생성물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 40**

제 37 항에 있어서,

상기 알킬, 아릴 또는 알킬아릴 설포네이트, 설페이트, 또는 포스페이트의 암모늄 염 또는 알칼리 금속은, 소듐 라우릴 설페이트, 소듐 옥틸페놀 글리콜에테르 설페이트, 소듐 도데실벤젠 설포네이트, 소듐 라우릴디글리콜 설페이트, 암모늄 트리-터트-부틸 페놀, 페타-글리콜 설포네이트, 및 옥타-글리콜 설포네이트로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 41**

제 37 항에 있어서,

상기 설포서씨네이트 염은 술포서씨닉산의 디소듐 에톡실레이티드 노닐페놀 에스터, 디소듐 n-옥틸데실 술포서씨네이트, 및 소듐 디옥틸 술포서씨네이트로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 42**

제 31 항에 있어서,

상기 분산제는, 디도데실디메틸암모늄 브로마이드(DDAB), CTAB, CTAC 세틸(하이드록시에틸)(디메틸)암모늄 브로마이드, N,N-디메틸-N-세틸-N-(2-하이드록시에틸)암모늄 클로라이드, 소듐 도데실 설페이트(SDS), 1,2-비스(10,12-트리코사디노일)-sn-글리세로-3-포스포크린, 설포네이트드 트리페닐포스핀, P(m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na)<sub>3</sub> 및 알킬트리페닐-메틸트리설포네이트로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 43**

제 16 항에 있어서,

상기 수용성 조성물은 조성물의 50 내지 90% w/w 양의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 44**

제 7 항에 있어서,

상기 수용성 조성물은, 성능, 환경 효과, 미적 효과를 강화하기 위하거나, 또는 표면 상으로의 조성물의 효율적인 적용을 강화하기 위해 선택된 적어도 하나의 추가물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 45**

제 44 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 추가물은, 완충제, pH 조정제, 살생물제, 봉쇄제, 킬레이팅제, 방청제, 안정제, 보습제, 공동-솔벤트, 고정제, 침투제, 계면 활성제, 착색제, 자기 물질 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 46**

제 1 항 내지 제 45 항 중 어느 한 항에 있어서,

소결된 NP의 패턴은, 코팅, 디핑, 인쇄, 및 잉크젯 인쇄를 포함한 수단에 의해 기질 상에서 형성되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 47**

제 1 항 내지 제 46 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 패턴은 기질의 전체 표면을 덮고, 상기 패턴은 상기 기질 상의 연속적인 패턴이거나, 또는 상기 기질 상의 서로 이격된 복수의 패턴인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 48**

제 47 항에 있어서,

상기 패턴의 두께는 0.05 내지 50 마이크로미터인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 49**

제 1 항 내지 제 48 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기질은 유리, 폴리머 막, 프레임 페이퍼, 다공성 페이퍼, 비-다공성 페이퍼, 코팅 페이퍼, 유연성 페이퍼, 복사 페이퍼, 포토 페이퍼, 유광 포토페이퍼, 반-유광 포토페이퍼, 중량 무광 페이퍼, 빌보드 페이퍼, 비닐 페이퍼, 고광택 폴리머 막, 투명 전도성 물질, 및 플라스틱(폴리(에틸렌 테레프탈레이트), PET, 폴리아크릴레이트(PA), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리에테르술폰(PES), 폴리에틸렌(PE), 폴리이미드(PI), 폴리프로필렌(PP) 및 폴리카보네이트(PC))로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 50**

제 1 항 내지 제 49 항 중 어느 한 항에 있어서,

NP의 소결된 막은 전기 전도성을 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 51**

기질 상에 전기 전도 패턴을 형성하는 방법에 있어서,

실온에서, 상기 기질 상에서 금속성 나노 입자의 막을 적어도 하나의 소결제에 접촉시켜서 전기 전도 패턴을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 52**

기질 상에 전기 전도 패턴을 형성하는 방법에 있어서,

실온에서, 상기 기질 상에서 적어도 하나의 소결제의 막을 금속성 나노 입자에 접촉시켜서 전기 전도 패턴을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 53**

제 51 항 또는 제 52 항에 있어서,

전기 저항률은  $1.6 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$  미만인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 54**

나노 입자(NP), 적어도 하나의 소결제 및 적어도 하나의 분산제를 포함하는 것을 특징으로 하는 수용성 조성물.

**청구항 55**

제 53 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 소결제의 농도는 소결제의 기준 응집 농도 미만인 것을 특징으로 하는 수용성 조성물.

**청구항 56**

제 53 항에 있어서,

상기 조성물에서, NP의 제타 전위는  $|\pm 15| \text{mV}$ 보다 큰 것을 특징으로 하는 수용성 조성물.

**청구항 57**

제 53 항에 있어서,

소결된 패턴을 기질 상에 인쇄하는 방법에 사용되는 것을 특징으로 하는 수용성 조성물.

**청구항 58**

제 56 항에 있어서,

상기 NP의 제타 전위는 액체가 증발하는 동안에  $|\pm 15| \text{mV}$  미만으로 감소되는 것을 특징으로 하는 수용성 조성물.

**청구항 59**

제 53 항에 있어서,

상기 조성물의 점성은 20℃에서 1 cps 내지 60 cps의 범위에 속한 것을 특징으로 하는 수용성 조성물.

**청구항 60**

제 53 항에 있어서,

상기 조성물의 점성은 20℃에서 1 cps 내지 20 cps인 것을 특징으로 하는 수용성 조성물.

**청구항 61**

제 53 항에 있어서,

상기 조성물의 점성은 20℃에서 3 cps 내지 15 cps인 것을 특징으로 하는 수용성 조성물.

**청구항 62**

제 53 항에 있어서,

상기 조성물의 점성은 20℃에서 4 cps 내지 12 cps인 것을 특징으로 하는 수용성 조성물.

**청구항 63**

제 1 항 내지 제 52 항 중 어느 한 항에 따른 방법 또는 제 53 항 내지 제 61 항 중 어느 한 항에 따른 조성물에 따라 준비된 적어도 하나의 소결된 표면을 가지는 것을 특징으로 하는 물품.

**청구항 64**

제 62 항에 있어서,

상기 소결된 표면은 전도성을 가지는 것을 특징으로 하는 물품.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 일반적으로 연속적인 네트워크를 얻기 위해 저온 소결 공정을 사용함으로써, 나노 입자를 소결하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] "플라스틱 전자 장치들(plastic electronics)"로서 알려진 폴리머 기질(polymeric substrates) 상에서의, 그리고 페이퍼(paper)와 같은 민감한 다른 기질 상에서의 전기 회로의 제조 및 포장은 유연하고, 투명하고, 비용이 적은 장치들[1,2]을 통하여 상당한 관심을 불러모았다. 잉크젯 기법(inkJet technology)은 전도 패턴[3,4]을 인쇄하기 위해 이용될 수 있고, 다른 인쇄 방법, 리소그래픽(lithography)[5] 및 스크린 인쇄(screen

printing)[3]의 단점을 극복할 수 있다. 그러나, 유연한 플라스틱 전자 장치의 주요 과제 중 하나는 충분한 저온에서, 폴리머 기질 또는 페이터에 손상을 입히지 않고 전도 패턴을 획득하는 것에 있다.

[0003] 잉크젯 인쇄에 의한 전도 패턴의 제조에 사용된 잉크는 보통, 물이나 솔벤트(solvent)[4,6,7]에서 퍼진 유기 안정제(organic stabilizers)(계면 활성제(surfactants) 및 폴리머) 및 금속성 나노 입자(NPs)를 포함한다. 인쇄 및 건조된 후에, 절연 유기 안정제로 마무리된 전도 금속성 NP로 구성된 패턴은 형성된다. NP 어레이 내에서 절연 유기 물질의 존재로 인하여, 침투로(percolation paths)의 수는 한정되고, 인쇄된 패턴의 저항률(resistivity)은 너무 크다. 이 장애는 종래 방식으로, 사후-인쇄 소결 공정(post-printing sintering process)에 의해 극복되고, 오븐[8-11]에서 150°C보다 통상 높은 온도로 인쇄된 기질을 가열하고, 마이크로웨이브[12] 또는 광 복사(photonic radiation)[13,14,15]를 가하거나, 또는 전기 전압[16]을 인가함으로써, 달성된다. 이 소결 현상은 보통 NP의 감소된 용점 및 이들의 표면의 사전-용융[17-19]으로 인해 일어난다.

[0004] 그러나, 상승 온도에서는 페이퍼 및 플라스틱 기질이 민감하기 때문에, 이와 같은 처리는 보통 이러한 기질에 적합하지 않고, 그러므로, 플라스틱 전자 장치에 대한 유연한 장치의 제조는 소량의 열 저항 폴리머, 예를 들면, 폴리이미드에 제한된다. 명백하게, 기질을 가열하지 않고, 금속성 NP의 소결 작용을 가능케 하는 기법의 필요성이 크다.

[0005] 인쇄된 은 NP의 저항률을 감소시키는 성능은 최근에 Zapka. et al.[20,21]에 의해 증명되었다. 저항률의 감소는 인쇄된 은 패턴을 0.01 내지 0.27M NaCl 용액으로 스탬핑함으로써(stamping) 달성되고, 이 후에, 95°C로 가열된다. 낮은 저항률은 포화 용액인 NaCl의 최고 농도에서만 단지 얻어진다.

[0006] NP를 소결하는 또 다른 방법은 Wakuda et al.에 의해 보고되었고, [22,23]에는 인쇄된 패턴이 솔벤트에 딥핑되고(dipped), 입사 안정제, 도데실아민(dodecylamine)을 명백하게 탈착시키는 것이 개시된다. 매우 높은 저항률은 얻어진다.

[0007] **참조 문헌**

[0008] [1] S. R. Forrest, *Nature* **2004**, 428, 911.

[0009] [2] G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla, *Nature Nanotechnology* **2008**, 3, 270.

[0010] [3] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science* **1994**, 265, 1684.

[0011] [4] S. Sivaramakrishnan, P. J. Chia, Y. C. Yeo, L. L. Chua, P. K. H. Ho, *Nature Materials* **2007**, 6, 149.

[0012] [5] I. Park, S. H. Ko, H. Pan, C. P. Grigoropoulos, A. P. Pisano, J. M. J. Frechet, E. S. Lee, J. H. Jeong, *Advanced Materials* **2008**, 20, 489.

[0013] [6] T. H. J. van Osch, J. Perelaer, A. W. M. de Laat, U. S. Schubert, *Advanced Materials* **2008**, 20, 343.

[0014] [7] D. Kim, S. Jeong, B. K. Park, J. Moon, *Applied Physics Letters* **2006**, 89.

[0015] [8] S. B. Fuller, E. J. Wilhelm, J. A. Jacobson, *Journal of Microelectromechanical Systems* **2002**, 11, 54.

[0016] [9] S. Joo, D. F. Baldwin, *Electronic Components and Technology Conference* **2007**, 212.

[0017] [10] J. B. Szczech, C. M. Megaridis, J. Zhang, D. R. Gamota, *Microscale Thermophysical Engineering* **2004**, 8, 327.

[0018] [11] D. Kim, J. Moon, *Electrochemical and Solid State Letters* **2005**, 8, J30.

[0019] [12] J. Perelaer, B. J. de Gans, U. S. Schubert, *Advanced Materials* **2006**, 18, 2101.

[0020] [13] S. H. Ko, H. Pan, C. P. Grigoropoulos, C. K. Luscombe, J. M. J. Frechet, D. Poulidakos, *Applied Physics Letters* **2007**, 90.

[0021] [14] N. R. Bieri, J. Chung, D. Poulidakos, C. P. Grigoropoulos, *Superlattices and Microstructures*

2004, 35, 437.

- [0022] [15] H-S. Kim, S.R. Dhage, D-E. Shim, H.T. Hahn, *Appl. Phys. A* **2009**, 97, 791.
- [0023] [16] M.L. Allen, M. Aronniemi, T. Mattila, A. Alastalo, K. Ojanpera, M. Suhonen, H. Seppa, *Nanotechnol.* **2008**, 19, 175201.
- [0024] [17] J. W. M. Frenken, J. F. Vanderveen, *Physical Review Letters* **1985**, 54, 134.
- [0025] [18] L. J. Lewis, P. Jensen, J. L. Barrat, *Physical Review B* **1997**, 56, 2248.
- [0026] [19] K. S. Moon, H. Dong, R. Marie, S. Pothukuchi, A. Hunt, Y. Li, C. P. Wong, *Journal of Electronic Materials* **2005**, 34, 168.
- [0027] [20] W. Zapka, W. Voit, C. Loderer, P. Lang, *Digital Fabrication 2008* **2008**, 906-911.
- [0028] [21] T. F. Tadros, *Colloid Stability*. Wiley-VCH: Weinheim, 2007.
- [0029] [22] D. Wakuda, K. Kim, K. Suganuma, *Scripta Materialia* **2008**, 59, 649-652.
- [0030] [23] D. Wakuda, M. Hatamura, K. Suganuma, *Cemical Physics Letters* **2007**, 441, 305-308.
- [0031] [24] Magdassi, S., Kamyshny, A., Aviezer, S., Grouchko, M., W02006072959.
- [0032] [25] P. A. Buffat, *Materials Chemistry and Physics* **2003**, 81, 368.
- [0033] [26] G. Palasantzas, T. Vystavel, S. A. Koch, J. T. M. De Hosson, *Journal of Applied Physics* **2006**, 99.
- [0034] [27] M. Jose-Yacaman, C. Gutierrez-Wing, M. Miki, D. Q. Yang, K. N. Piyakis, E. Sacher, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 9703.
- [0035] [28] T. Hawa, M. R. Zachariah, *Journal of Aerosol Science* **2006**, 37, 1.
- [0036] [29] Y. Chen, R. E. Palmer, J. P. Wilcoxon, *Langmuir* **2006**, 22, 2851.
- [0037] [30] P. A. Buffat, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* **2003**, 361, 291.
- [0038] [31] Hanmura, M. et al., JP20010009486.
- [0039] [32] M. Yoshida, A. Mikami, T. Inoguchi, N. Miura, *Phosphor Handbook*, CRC Press, **2006**.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

- [0040] 본 발명의 목적은 나노 입자를 소결하는 방법을 제공하는 것에 있다.

#### 과제의 해결 수단

- [0041] 본 출원에서, 새로운 기법은 소결제(sintering agent)에 의하여, 저온에서 나노 입자(NPs)의 소결을 달성하기 위해 개시되고, 이는 기질 상에서 NP의 집합 및 응집을 일으킨다. 이는 소결된 NP의 연속적인 네트워크를 초래하고, 금속성 NP의 경우에서, 높은 전기 전도성을 가진다. 폴리(poly)(에틸렌 테레프탈레이트(ethylene terephthalate))(PET)와 같은 기질 상에서, 실온에서 높은 전기 전도성을 가진 소결된 NP의 연속적인 네트워크를 달성하는 본 발명의 방법의 적용 가능성은 증명되었다.
- [0042] 이로써, 본 발명의 일 양태에서, 본 발명은 기질 상에서 나노 입자(NP)를 소결하는 방법이 제공되고, 상기 방법은 저온에서(통상적인 소결 온도보다 낮은 온도에서), 상기 나노 입자를 소결제에 접촉시켜서, 상기 기질 상에서 소결된 패턴을 얻는 단계를 포함한다.
- [0043] 일부 실시예들에서, 기질 상에서 NP를 소결제에 접촉하는 단계는 소결제에 의한 또는 NP에 의한, 기질의 초기 사전 처리(사전-코팅)를 포함하여, 2 개의 단계 방법으로 달성된다. 기질이 소결제로 사전에 처리되는(사전에 코팅되는) 실시예에서, 그 이후에, NP는 사전 처리된 기질 상에 증착되고, NP는 소결 작용을 받을 수 있다. 기질이 NP로 사전에 처리되는(그의 막을 얻기 위해 사전 코팅되는) 실시예들에서, NP 막 형성에 이어서, 막은 소

결제로 처리되고 소결 작용을 받을 수 있다.

- [0044] 다른 실시예들에서, 저온 소결 작용은, 본원에서 "**잉크 조성물**"이라 하는 조성물(formulation)(분산액, dispersion)(NP 및 소결제 모두를 포함함)을 증착함으로써 달성된다. 이로써, 기질을 NP 및 적어도 하나의 소결제에 인쇄 또는 증착 또는 접촉시키기 전에, 이들은 수용성 매질(aqueous medium)에서 사전에 조성된다. 기질 상에서 증착된 다음에, 솔벤트(통상적으로 물)는 증발되고, 이로 인해, 소결제의 농도는 상대적으로 증가하게 됨으로써, NP의 소결 작용은 이루어진다(triggering).
- [0045] 본 발명에 따른 "**수용성 잉크 조성물**"은 정의된 바와 같이, 잉크 조성물이라 하고, 캐리어(carrier) 또는 매질은 물이거나 물을 포함하고; 물은 다양한 순수 성분(purities)을 가질 수 있고, 예를 들면, 증류되고, 탈이온화 등이 될 수 있다. 통상적으로, 조성물은 조성물의 50 내지 90% w/w 양의 물을 포함한다.
- [0046] 일부 실시예들에서, 조성물(분산액)은 소결제의 저 농도, 즉, 기준 응집 농도(CCC) 미만인 농도를 포함하고, 그 결과, 소결제를 포함하여 얻어진 분산액은 장시간 동안 안정된 상태로 남아 있게 된다. 기준 응집 농도는 수용성 분산액(aqueous dispersion)에서 소결제의 안정성에 관련된 표시자(indicator)이고, 분산액 조성물에 첨가될 시에 응집을 일으키는 소결제의 농도이다. 기준 응집 농도는 예를 들면, S. Okamura et al. "Koubunshi Kagaku(Polymer Chemistry)", 17, 601, 1960의 문헌에서 알 수 있다.
- [0047] 대안적으로, 분산액의 제타-전위(zeta-potential)는 분산액에서 소결제의 농도를 변화시키기 위해, 소결제의 측정된 양을 분산액에 추가하는 동안 측정될 수 있고, 응집 농도는 제타-전위가 관측되는 변화 지점에 의해 판별된다. 본 발명의 잉크 조성물에서 퍼진 NP의 제타-전위는 적용되기 전에  $\pm 15$  mV보다 크다. 수용성 매질의(전체적이거나 부분적인) 증발이 일어날 시에, NP의 제타-전위는  $\pm 15$  mV 미만으로 감소된다.
- [0048] 이로써, 본 발명의 또 다른 양태에서, 본 발명은 기질 상에서 자가-소결된 패턴(self-sintered pattern)을 형성하는 방법이 제공되고, 상기 방법은 상기 기질 상에서 나노 입자(NPs)의 수용성 잉크 조성물 및 적어도 하나의 소결제를 잉크젯 인쇄하는 단계, 및 패턴을 건조시켜서 상기 기질 상에서 소결된 패턴을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0049] 일부 실시예들에서, 인쇄 패턴을 건조시킬 시에, 나노 입자의 소결 작용은 통상적으로, 5 내지 150°C의 저온에서 실행된다. 일부 실시예들에서, 온도는 5 내지 100°C에 속한다. 추가적인 실시예들에서, 온도는 5 내지 50°C 또는 5 내지 30°C에 속한다.
- [0050] 일부 실시예들에서, 소결 온도는 50°C를 초과하지 못한다. 다른 실시예들에서, 소결 온도는 실온, 실온 주변의 온도, 즉, 20 내지 30°C의 온도이다.
- [0051] 추가적인 실시예들에서, 소결 작용은 자발적으로 일어나고, 에너지, 예를 들면 열의 외부 인가는 필요치 않다.
- [0052] 개시된 바와 같이, 본 발명의 방법에 따라 얻어진 패턴은 "**자가-소결된다**". 즉, 수용성 매질이 부분적으로 또는 완전하게 건조될 시에 상기 패턴은 자발적으로 소결 작용을 받게 된다. 기질 상에서, 잉크 조성물로의 패턴 형성은 정의되는 바와 같이, 잉크 조성물의 성분을 이용하여 기질의 사전 또는 사후 처리를 필요로 하지 않는다.
- [0053] 방법에서 사용된 본 발명의 수용성 잉크 조성물은 통상적으로 복수의 나노 입자, 적어도 하나의 소결제 및 적어도 하나의 분산제(dispersant)를 포함한다. 복수의 나노 입자는 동일한 물질, 동일한 형상 및/또는 크기, 또는 동일한 화학적 속성 및/또는 물리적인 속성을 가질 수 있거나 그러하지 못할 수 있다.
- [0054] 나노 입자는 통상적으로 크기가 나노미터이고(1 내지 1000nm), 즉, 각각의 나노 입자는 나노메트릭(nanometric)인(1 내지 1000nm) 적어도 하나의 특성을 가지는 것으로 특징이 지어질 수 있다. 일부 실시예들에서, 나노 입자는 나노메트릭 또는 마이크로메트릭(1000nm 초과)의 길이 및 나노메트릭의 직경을 가진 로드(rod)와 같은 입자이다. 다른 실시예들에서, 나노 입자는 나노메트릭의 길이의 로드와 같은 입자이고, 나노 입자의 표면 상에서 나노메트릭 크기의 적어도 하나의 특성(예를 들면, 돌출)을 가진다.
- [0055] 추가적인 실시예들에서, 나노 입자는 나노메트릭 직경의 구형과 같은 입자 또는 실질적으로 구형 입자이다.
- [0056] 일부 실시예들에서, 본 발명의 조성물 또는 하나의 방법은 나노 입자 유형의 혼합물을 사용하고, 이들 나노 입자 유형들 각각은 다른 것으로부터 크기 및/또는 형상이 변화된다. 나노 입자의 혼합물은 통상적으로 직경이 100 nm보다 작은 직경을 적어도 하나 이상 가진 나노 입자를 적어도 5% 포함한다. 다른 실시예들에서, 상기 혼합물은 직경이 100 nm보다 작은 직경을 적어도 하나 이상 가진 나노 입자를 적어도 10% 포함한다. 여전히 다른

실시예들에서, 상기 혼합물은 직경이 100 nm보다 작은 직경을 적어도 하나 이상 가진 나노 입자를 적어도 50% 포함한다.

[0057] 조성물은 NP, 소결제 및 분산제와 더불어, 성능, 환경 효과, 미적 효과 또는 잉크 조성물의 다른 속성을 강화하기 위해 선택된 적어도 하나의 추가물을 더 포함할 수 있다. 일부 잉크젯 적용에 대해서, 조성물은 또한 매끄럽고, 연속적이고 차단되지 않는 잉크젯 작용을 가능케 하는 적어도 하나의 추가물을 포함할 수 있다. 적어도 하나의 추가물은 선택되어, 조성물 및/또는 조성물의 최종 사용 또는 적용의 속성 또는 특징에 기반한 조성물과 통합될 수 있다. 상기와 같은 추가물의 제한되지 않는 예들은 완충제(buffers), pH 조정제, 살생물제(biocides), 봉쇄제(sequestering agents), 킬레이팅제(chelating agents), 방청제(corrosion inhibitors), 안정제, 보습제, 공동-솔벤트(co-solvents), 고정제, 침투제, 계면 활성제, 착색제, 자기 물질 등이다.

[0058] NP는 통상적으로 금속 산화물 또는 반도체 물질로 구성된 금속성 나노 입자 또는 나노 입자이다. 일부 실시예들에서, NP는 은, 구리, 금, 인듐, 주석, 철, 코발트, 백금, 티타늄, 티타늄 산화물, 실리콘, 실리콘 산화물 또는 임의의 산화물 또는 이들의 합금으로부터 선택된 물질로 구성된다. 나노 입자들은 통상적으로 직경이 100 nm보다 작다. NP는 조성물의 총 중량의 약 1 내지 80% w/w를 구성한다.

[0059] 소결제는 특정 상황 하에서 NP를 응집시킬 수 있는 응집제 물질이다. 소결제는 다음 중 적어도 하나를 일으키기 위해 선택되고, 상기 다음의 것들은 이렇하다: (i) NP 표면에서 전하의 중성화로 인해 근접하게 위치한 NP의 비가역적인 응집, (ii) NP 표면에서의 스크리닝 전하(screening charges), (iii) 분산제(dispersing agent)의 증착, 또는 (iv) 합체 및 응집을 가능케 하는 다른 메커니즘. 이로써, 소결제는 염들, 예를 들면, 클로라이드(chlorides), 예를 들면, KCl, NaCl, MgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, LiCl, CaCl<sub>2</sub>; 전하를 띤 폴리머(charged polymer), 폴리케이션, 예를 들면, 폴리(다이알릴디메틸암모늄 클로라이드, diallyldimethylammonium chloride)(PDAC); 폴리이미드, 폴리피롤(polypyrroles); 폴리아니온(polyanions); 폴리아크릴산(PAA), 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine), 카복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose)(CMC), 폴리나프탈렌 설프네이트(polynaphthalene sulfonate)/포름알데히드 폴리(formaldehyde poly)( $\gamma$ -글루탐산(glutamic acid))을 포함한 작용제; 산들, 예를 들면, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 아세트 산, 아크릴산; 및 염기, 예를 들면, 암모니아, 유기 아민(organic amines), 예를 들면, 아미노메틸프로판올(aminomethyl propanol)(AMP), NaOH 및 KOH 중에서 선택된다. 소결제 물 농도는 조성물의 약 0.1 내지 500 mM이다.

[0060] 상술된 바와 같이, 조성물은 또한 적용되기 전에 본 발명의 조성물의 형성 및 안정화를 촉진시킬 수 있는 적어도 하나의 분산제를 포함할 수 있다. 적어도 하나의 분산제는 많은 전해액으로 염을 형성할 수 있는 고분자 전해질(polyelectrolites) 또는 폴리머 물질 중에서 선택된다. 상기와 같은 분산제의 대표적인 예들은 폴리카르복실산 에스터(polycarboxylic acid esters), 불포화폴리아미드(unsaturated polyamides), 폴리카르복실산, 폴리카르복실산의 알킬 아민 염(alkyl amine salts), 폴리아크릴레이트 분산제(polyacrylate dispersants), 폴리에틸렌이민 분산제, 및 폴리우레탄 분산제를 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0061] 일부 실시예들에서, 분산제는: BYK에서 모두를 구입할 수 있는 Disperse BYK<sup>®</sup> 190, Disperse BYK<sup>®</sup> 161, Disperse BYK<sup>®</sup> 163, Disperse BYK<sup>®</sup> 164, Disperse BYK<sup>®</sup> 2000 및 Disperse BYK<sup>®</sup> 2001; EFKA에서 구입할 수 있는 EFKA<sup>®</sup> 4046 및 EFKA<sup>®</sup> 4047; 및 Lubrizol에서 구입할 수 있는 Solsperse<sup>®</sup> 40000 및 Solsperse<sup>®</sup> 24000; 및 Coatex로부터 구입할 수 있는 XP 1742 중 제한 없이 선택된다.

[0062] 추가적인 실시예들에서, 분산제는 이온이 있거나 없는 계면 활성제이다. 일부 실시예들에서, 계면 활성제는 양이온 또는 음이온이다. 추가적인 실시예들에서, 상기 계면 활성제는 비-이온(non-ionic) 또는 양성 이온(zwitterionic)이다. 비-제한되지 않은 예에서, 예를 들면, 양이온 계면 활성제는 예를 들면, 디도데실디메틸암모늄 브로마이드(didodecyldimethylammonium bromide)(DDAB), CTAB, CTAC 세틸(하이드록시에틸)(디메틸)암모늄 브로마이드, N,N-디메틸-N-세틸-N-(2-하이드록시에틸)암모늄 클로라이드(N,N-dimethyl-N-cetyl-N-(2-hydroxyethyl)ammonium chloride)이고, 음이온 계면 활성제는, 예를 들면, 소듐 도데실 설프네이트(sodium dodecyl sulfate)(SDS) 및 다양한 불포화 장쇄 카르복실레이트(unsaturated long-chain carboxylates)이고, 양성 인지질(zwitterionic phospholipids)은, 예를 들면, 1,2-비스(10,12-트리코사디노일)-sn-글리세로-3-포스포크린(1,2-bis(10,12-tricosadiynoyl)-sn-glycero-3-phosphochline)이고, 수용성 포스핀 계면 활성제는, 예를 들면, 설프네이트 트리페닐포스핀(sulfonated triphenylphosphine)의 소듐 염, P(m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na)<sub>3</sub> 및 알킬트리페닐-메틸트리설프네이트(alkyltriphenyl-methyltrisulfonate), RC(p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na)<sub>3</sub>, 알킬 폴리글리콜 에테르(alkyl

polyglycol ethers), 예를 들면, 라우릴(lauryl), 트라이데실(tridecyl), 올레일(oleyl)의 엑토실레이션 생성물(ethoxylation products) 및 스틸 알콜(stearyl alcohols); 알킬 페놀 폴리글리콜 에테르(alkyl phenol polyglycol ethers), 예를 들면, 옥틸-또는 노닐페놀(octyl-or nonylphenol), 다이이소프로필 페놀(diisopropyl phenol), 트리아이소프로필 페놀(triisopropyl phenol)의 엑토실레이션 생성물; 소듐 라우릴 설페이트(sodium lauryl sulfate), 소듐 옥틸페놀 글리콜에테르 설페이트(sodium octylphenol glycoether sulfate), 소듐 도데실벤젠 설포네이트(sodium dodecylbenzene sulfonate), 소듐 라우릴디글리콜 설페이트(sodium lauryldiglycol sulfate), 및 암모늄 트리-tert-부틸 페놀(ammonium tri-tert-butyl phenol) 및 페타- 및 옥타-글리콜 설포네이트(penta-and octa-glycol sulfonates)을 포함한, 알킬, 아릴 또는 알킬아릴 설포네이트(aryl or alkylaryl sulfonates), 설페이트, 포스페이트(phosphates) 등의 암모늄 염 또는 알칼리 금속; 술포서씨네이트 염(sulfosuccinate salts), 예를 들면, 술포서씨닉산(sulfosuccinic acid)의 디소듐 에톡실레이티드 노닐페놀 에스터(disodium ethoxylated nonylphenol ester), 디소듐 n-옥틸데실 술포서씨네이트(disodium n-octyldecyl sulfosuccinate), 소듐 디옥틸 술포서씨네이트(sodium dioctyl sulfosuccinate) 등이다.

[0063] 본 발명의 일부 실시예들에 따라서, 본원에서 개시된 바와 같이, 본 발명의 방법에 따른 잉크 조성물 또는 이의 성분은 잉크젯 인쇄에 의해 기질 상에 적용된다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "잉크젯 인쇄"는, 기질 상에서, 픽셀 × 픽셀 방식으로(in a pixel-by-pixel manner), 잉크 드랍렛(ink droplet)의 증착을 이용하여, 패턴을 생성하는 비-충격적인(비-스탬핑) 방법을 의미한다. 본 발명의 양태에 따라서, 기질 상에서 잉크 또는 이의 성분을 증착시키는 본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 잉크젯 기법은 열적 잉크젯 인쇄, 압전 잉크젯 인쇄 및 연속적인 잉크젯 인쇄를 포함하여, 기술 분야에서 공지된 임의의 잉크젯 기법일 수 있다.

[0064] 본 발명의 잉크 조성물의 자유롭고(unarrested) 효율적인 잉크젯 인쇄를 가능케 하기 위해서, 일부 실시예들에서, 조성물의 점성은 20°C에서 1 cps 내지 60 cps의 범위에 속한다. 추가적인 실시예들에서, 점성은 20°C에서 1 cps 내지 20 cps에 속한다. 다른 실시예들에서, 점성은 20°C에서 3 cps 내지 15 cps에 속하거나, 또는 20°C에서 4 cps 내지 12 cps에 속한다.

[0065] 소결된 NP의 패턴은 이용가능한 수단에 의해, 그리고 막의 크기, 구조물(규칙적인 3D 구조물, 불규칙한 구조물 등)의 복잡성, 사용된 기질 및 NP에 따라서, 기질 상에서 형성된다. 일부 실시예들에서, 패턴은 기질을 상기 NP를 포함한 용액에 접촉시킴으로써 형성되고, 이때 상기 접촉시키는 것은 코팅, 디핑(dipping), 인쇄, 잉크-젯팅, 및 다른 수단으로부터 선택된다.

[0066] 일부 실시예들에서, 패턴은 기질의 전체 표면을 덮는다. 다른 실시예들에서, 패턴은 상기 기질 상의 연속적인 패턴이거나, 또는 상기 기질 상의 서로 이격된 복수의 패턴이다.

[0067] 일부 실시예들에서, 패턴의 두께는 0.05 내지 50 마이크로미터에 속한다.

[0068] 소결된 패턴이 형성되는 상부 상의 기질은 소결 공정에서 통상적으로 사용된 높은 소결 온도로 안정화되거나 분해될 수 있는(손상을 입을 수 있는) 기질일 수 있지만, 본 발명의 소결 조건 하에서는 안정화되고 손상되지 않는 상태로 남아있게 된다. 기질은 단일 물질, 예를 들면, 금속으로 이루어질 수 있고, 기질 물질 그 자체와 동일하거나 서로 다른 표면 물질을 가질 수 있다. 기질 및/또는 그의 표면은 서로 독립적으로, 유리, 폴리머 막, 프레임 페이퍼(plain paper), 다공성 페이퍼(porous paper), 비-다공성 페이퍼, 코팅 페이퍼, 유연성 페이퍼, 복사 페이퍼(copier paper), 포토 페이퍼, 유광 포토페이퍼(glossy photopaper), 반-유광 포토페이퍼, 중량 무광 페이퍼, 빌보드 페이퍼(billboard paper), 비닐 페이퍼(vinyl paper), 고광택 폴리머 막, 투명 전도성 물질, 및 플라스틱(폴리(에틸렌 테레프탈레이트), PET, 폴리아크릴레이트(PA), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate)(PEN), 폴리에테르술포(polyethersulphone)(PES), 폴리에틸렌(PE), 폴리이미드(PI), 폴리프로필렌(polypropylene)(PP), 폴리카보네이트(polycarbonate)(PC)) 등으로부터 선택될 수 있다. 기질은 다공성 기질 또는 매끄러운 기질일 수 있다.

[0069] 일부 실시예들에서, 소결되기 전에 형성된 패턴은 전도성이 없다. 다른 실시예들에서, 소결된 패턴은 전도성을 가지고, 예를 들면, 1%의 벌크 은(bulk silver) 보다 큰 전기 전도성을 가진다. 일부 실시예들에서, 전도 패턴의 전기 저항률은  $1.6 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$  미만이다.

[0070] 일부 실시예들에서, 기질은 적어도 2 개의 분리된 패턴들로 덮이고, 상기 2 개의 분리된 패턴들 각각은 전도적이거나 전도적이지 않을 수 있다. 일부 실시예들에서, 나노 입자 막은 이격된 영역들에서 소결됨으로써, 전도성 영역 및 비-전도성 영역을 가진 패턴을 제공한다.

[0071] 일부 경우에서, 기질은 전도 패턴(또는 막)으로 완전하게 덮이고, 전도성은 기질을 따라 2 개의 지점들에서 측

정될 수 있다.

- [0072] 본 발명의 또 다른 양태에서, 방법은 기질 상에서 전기 전도 패턴을 형성하기 위해 제공되고, 상기 방법은 실온에서, 상기 기질 상에서 금속성 나노 입자의 막을 적어도 하나의 소결제에 접촉시켜서 전기 전도 패턴을 얻는 단계를 포함한다.
- [0073] 추가로, 방법은 기질 상에서 전기 전도 패턴을 형성하기 위해 제공되고, 상기 방법은 실온에서, 기질 상에서 적어도 하나의 소결제의 막을 금속성 나노 입자에 접촉시켜서 전기 전도 패턴을 얻는 단계를 포함한다.
- [0074] 본 발명의 추가적인 양태에서, 기질 상에서 전기 전도 패턴을 형성하는 방법이 제공되고, 상기 방법은 상기 기질 상에 금속성 나노 입자의 막을 형성하는 단계, 실온, 즉, 23 내지 27°C의 온도에서, 상기 막을 적어도 하나의 소결제로 처리하는 단계를 포함하고, 상기 소결제로 처리된 나노 입자는 전도 패턴을 제공하기 위해 소결된다.
- [0075] 본 발명의 또 다른 양태에서, 기질 상에서 전도 패턴을 형성하는 방법이 제공되고, 이때 상기 전도 패턴은 소결되기 전에 전도적이지 않거나 전도적이지 않을 수 있고, 상기 방법은 금속성 나노 입자, 적어도 하나의 소결제 및 액체 캐리어(liquid carrier)를 포함한 합성물로, 상기 기질 상에 패턴을 형성하는 단계, 저온에서 상기 액체 캐리어의 증발을 가능케 하여, 소결된 전도 패턴을 만들어 내는 단계를 포함한다.
- [0076] 본 발명은 또한, 자가-소결 패턴을 기질 상에 인쇄하는 방법을 제공하고, 상기 방법은 본 발명에 따른 잉크 조성물을 기질 상에 적용하는 단계 및 본원에서 기술된 바와 같이, 상기 패턴이 소결되도록 하는 단계를 포함한다.
- [0077] 본 발명의 또 다른 양태에서, 적어도 하나의 기질, 예를 들면, 본 발명의 방법에 따라 전도성을 가지고 준비된 기질을 가진 물품이 제공된다.

**도면의 간단한 설명**

- [0078] 본 발명을 이해하기 위해서 그리고 실제로 본 발명이 어떻게 실행되는지를 보기 위해서, 실시예들은 이제, 첨부된 도면을 참조하여 단이 예에 제한되지 않는 방식으로 기술될 것이며, 상기 도면에서:  
 도 1은 본 발명의 소결 방법(sintering process)을 나타낸 도면이다.  
 도 2는 인쇄된 드랍 영역(drop zone)의 SEM 이미지(중앙), 드랍렛 영역의 외부에서 PDAC에 접촉한 후의 NP 어레이의 확대 이미지(좌측), 드랍렛 영역의 내부에서 PDAC에 접촉한 후의 NP 어레이의 확대 이미지(우측)를 나타낸 도면이다.  
 도 3a-b는 은 NP 수용성 분산액의 제타-전위 및 다양한 PDAC 농도에서 NP 상태의 개략적인 도면을 나타내고(도 3a), 다양한 제타 전위 값에서 입자 크기를 나타낸 도면(도 3b)을 나타낸다.  
 도 4a-c는 유리 상에 인쇄된 음의 전하를 띤 은 NP(도 4a), PDAC로 사전 코팅된 유리(도 4b), 및 PDAC로 사전 코팅된 PET(도 4c)의 SEM 이미지(모든 이미지에 대해 스케일 바(scale bar)는 같음)이다.  
 도 5a-c는 엡손 포토 페이퍼 상에 인쇄된 패턴의 육안으로 보이는 이미지(도 5a), 표면의 SEM 이미지(도 5b), 및 동일한 패턴의 단면의 SEM 이미지(도 5c)이다.  
 도 6a-b는 본 발명에 따른 방법을 나타내기 위한 도면으로서, 도 6a는 EL 장치 및 인쇄 방법의 개략적인 도면이고, 도 6b는 전계발광(electroluminescence)을 하는 장치의 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0079] **실은 소결 작용-메커니즘**
- [0080] **예 1. 실행된 은 NPs 패턴 상에서 PDAC를 이용한 소결 작용.**
- [0081] 본 발명에 따른 소결 방법의 일반적인 도면은 도 1에서 제공된다.
- [0082] 이전에 기술된 바와 같이[24], 폴리아크릴산에 의해 안정화되는, 5 내지 20 nm의 직경을 가진 은 NP로 구성된 수용성 잉크는 유리 슬라이드(glass slide) 상에서 인쇄된 잉크-젯이다. 기대되는 바와 같이, 실온에서 건조된 후, 인쇄된 패턴은 세밀하게 포장된 개별적인 은 NP(도 2의 좌측 확대도)로 구성되고, 옴계 임계치(Ohmmeter threshold)보다 큰 저항률, 즉, 벌크 은 저항률보다 100 만배 큰 저항을 가진다.

- [0083] 다음 단계에서, 폴리케이션의 용액, 폴리(다이알릴디메틸암모늄 클로라이드)(PDAC)는 개별적인 드랍렛(individual droplet)(도 2 중심)으로서 은 패턴의 상부 상에서 인쇄된다. 놀랍게도, 발견되는 바와 같이, 폴리케이션 인쇄 드랍렛의 영역 내에서, 도 2의 우측 확대도에 나타난 바와 같이, 은 NP의 자발적인 소결은 실온(그러나, 은의 용점은 961°C임)에서 발생된다. PDAC의 드랍렛 영역 내에서 소결된 NP와 이 영역 외부에서 양호하게 구속된(well-confined) NP 사이의 차이는 명백하다. 학설에 얽힘 없이, 기대되는 바와 같이, 이 응집은 인쇄 패턴의 상당한 전도성을 일으킨다.
- [0084] 이러한 실온 소결 방법에서 PDAC의 역할을 이해하기 위해, 동일한 NP의 수용성 분산액에 대한 효과는 평가된다. PDAC 농도의 기능으로 상기와 같은 분산액의 제타( $\zeta$ ) 전위 및 평균 입자 크기는 도 3a-3b에 도시된다.
- [0085] 도 3a에서 이해될 수 있는 바와 같이, 본래 NP의  $\zeta$ -전위는  $-47 \pm 3$  mV이고, 이의 음의 값은 PDAC 농도가 증가됨에 따라 감소된다.  $4.2 \cdot 10^{-4}$  wt% PDAC 만큼 낮은 농도에서,  $\zeta$ -전위는 제로 값에 이르게 되고, 고속 침전은 평균 입자 크기의 급격한 증가로 인해 나노 입자의 집성(aggregation)으로 분명하게 관측된다(도 3b). 나아가, PDAC 농도의 증가로 인해, 양의  $\zeta$ -전위(전하 반전(charge inversion))로 나타난 은 NP는 재안정화된다.
- [0086] 도 3a-3b에 따르면, 제로 전하의 지점 주위의 농도에서, PDAC는 전하 중성화에 의해 금속성 NP용 응집체(coagulant)로 역할한다. 흥미롭게도, 이 전하 중성화 처리는 고체 기질의 나노 입자의 세밀한 팩킹 어레이(packed array)로 실행되면, 실제로 실온에서 일어나는 소결 방법인 이들의 비가역적인 응집을 일으킨다. 2 개의 NP가 충분히 근접할 시에 발생하는 개별적인 NP(비-어레이)의 응집 처리는 보고된 바와 같이, 고해상 투과 전자 현미경(high resolution transmission electron microscopy)[16, 25-30]에 의하여, 제 위치에 있는 동안, 금속성 NP의 특성을 나타낸다.
- [0087] **예 2. 실행된 PDAC 층 상에서 Ag NP가 인쇄된 소결 작용.**
- [0088] 실온 소결 방법은 또한, 은 NP 분산액의 드롭이 PDAC로 사전에 코팅된 기질의 상부 상에서 인쇄되는 동안을 관측한다. 인쇄는, PDAC 용액(퍼짐 작용)으로 사전에 코팅되는 유리 및 PET 기질 상에서 처리된다. 발견되는 바와 같이, 최종 인쇄된 패턴은 SEM 이미지(도 4b 및 도 4c)에서 명확하게 나타난 바와 같이, 소결된 NP로 구성된다. 비교해보면, PDAC 사전 코팅이 되지 않은 유리 기질 상의 인쇄는 비-소결된 개별적인 나노 입자로 구성된 패턴을 초래한다(도 4a).
- [0089] 물에 분산된 은 NP 상의 폴리케이션 분자의 응집 효과와 유사하게, 폴리케이션이 "소결제"(은 NP가 증착되기 전에 기질 상의 증착 또는 사전에 인쇄된 은 패턴 상의 인쇄)로 사용될 시에, 은 NP 간의 자유 폴리케이션 체인(free polycation chains)의 확산으로부터 야기된 응집 메커니즘은 전하 중성화를 일으키고, 건조된 소결 패턴을 초래한다.
- [0090] **예 3. 전계발광 장치의 전도 및 형성.**
- [0091] 유연성 페이퍼 및 플라스틱 기질(PDAC로 사전 처리됨) 상의 전도 패턴의 형성에서 본 발명의 실온 소결 방법의 응용 가능성은 (a) 복사 페이퍼, (b) 포토 페이퍼(Epson) 및 (c) 플라스틱(PET) 전계발광(EL) 장치 상에서 은 NP의 잉크-젯 인쇄에 의해 평가된다.
- [0092] 복사 페이퍼 및 EL 장치 상부 층은 은 패턴이 인쇄되기 전에, PDAC(0.1 wt% PDAC 용액의 6  $\mu\text{m}$ 의 습윤 두께(wet thickness))로 사전 코팅된다. 포토 페이퍼의 경우에서, 포토 페이퍼가 이미 PDAC(에너지 분산 분석기(energy dispersive spectrometry, EDS) 데이터에 따라서, 그리고 엡손 특허 [31]에 따라서)를 포함하고 있기 때문에, 어떠한 사전 처리도 필요치 않다. 일반적으로, 발견되는 바와 같이, 2 개의 페이퍼들 상에 인쇄된 패턴들은 소결된다. 도 5는 포토 페이퍼 상에 인쇄된 패턴(도 5a), 및 소결된 표면 층의 SEM 이미지(도 5b) 및 단면 영역(도 5c)을 나타낸다.
- [0093] 발견되는 바와 같이, 패턴은 전도성을 가지고, 엡손 포토 페이퍼 상에서 인쇄되는 동안,  $0.078(\pm 0.005)$   $\Omega$  square 및  $7.8(\pm 0.5)$   $\mu\Omega\text{cm}$ 의 면 저항(sheet resistance) 및 저항률을 각각 가지고, 복사 페이퍼 상에서 인쇄되는 동안,  $0.68(\pm 0.07)$   $\Omega$  square 및  $68(\pm 0.7)$   $\mu\Omega\text{cm}$ 의 면 저항 및 저항률을 각각 가진다(이러한 저항률들은 적어도 6 개월 기간 동안 변함이 없음). 강조되어야 하는 바와 같이, 벌크 은의 저항률보다 단지 5 배가 큰 이 같은 낮은 저항률(포토 페이퍼의 경우)은 지금까지, 장시간 동안 상승 온도[8, 11]로 가열된 금속성 패턴들에

대해서만 보고되었지만, 본 발명의 방법을 이용하면, 낮은 저항률은 실온에서 자발적으로 달성된다. 복사 페이퍼 상에서 달성된 보다 높은 저항률은 아마도 패턴의 균일성에 영향을 미치는 페이퍼의 표면 거칠기로 인한 것이기 때문에, 침투로의 수를 감소시킨다.

[0094] 플라스틱 전자 장치들에 대한 이러한 소결 기법의 적용 가능성을 평가하기 위해, 유연성이 있고 투명한 PET 계 전계발광 장치는 2 개의 단계로 구성되고 상기 2 개의 단계는 이러하다: 1) 4 개의 층들(PET : ITO : ZnS : BaTiO<sub>3</sub>)의 전계발광 장치(MOBIChem Scientific Engineering)[32]는 BaTiO<sub>3</sub> 층의 상부 상에서 PDAC에 의해 코팅되고(0.1 wt% PDAC 용액의 6 μm의 습윤 두께), 실온에서 건조되고, 2) 은 분산액은 PDAC 층의 상부 상에서 잉크-젯으로 직접 인쇄된다(도 6a-b에 개략적으로 도시됨). 증명되는 바와 같이, ITO와 은 전극들 사이에 인가된 전압(100 볼트)은 인쇄된 은 패턴에 대응하는 발광 패턴(90 cd/sqm)을 초래한다.

[0095] **예 4. NaCl에 의한 자가-소결.**

[0096] 상술된 바와 같이, NP를 증착하기 전에 또는 증착한 후에, 소결제를 NP에 넣는 대신에, 소결제의 낮은 농도를 NP 분산액에 추가하는 것이 가능하다. 액체의 증발로 인해, NP는 퍼질 수 있고, 소결제 농도는 증가되고, 이에 따라 NP는 소결될 수 있다.

[0097] 다양한 NaCl 농도는 PAA에 의해 안정화된 15 nm 은 NP에 추가된다. 조성물은 5 wt% 프로필렌 글리콜(propylene glycol), 0.05 wt% BYK 348 및 0 내지 35 mM NaCl을 포함한다. [표 1]은 드로우-다운 기법(draw-down technique)을 이용하여, 이러한 조성물들을 유리 상에 증착시키고 50°C로 건조시킴으로써 얻어진 패턴의 면 저항을 나타낸다.

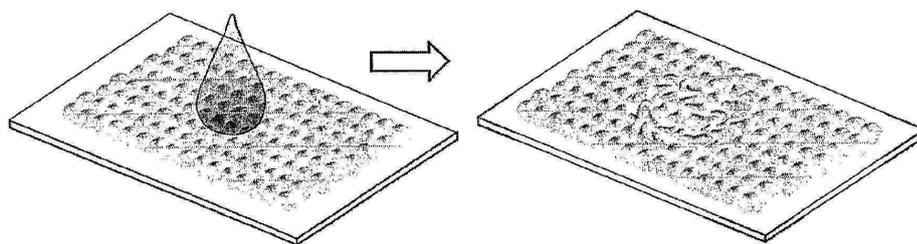
**표 1**

|            |                         |
|------------|-------------------------|
| NaCl 없음    | Rsquare > 20 kΩ/square  |
| 10 mM NaCl | Rsquare > 20 kΩ/square  |
| 20 mM NaCl | Rsquare = 23 Ω/square   |
| 35 mM NaCl | Rsquare = 0.77 Ω/square |

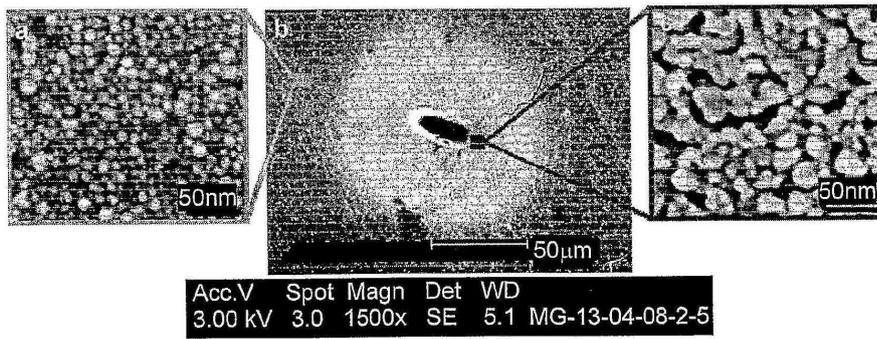
[0099] [표 1] - NaCl의 변화 농도를 이용하여 얻어진 패턴의 면 저항.

**도면**

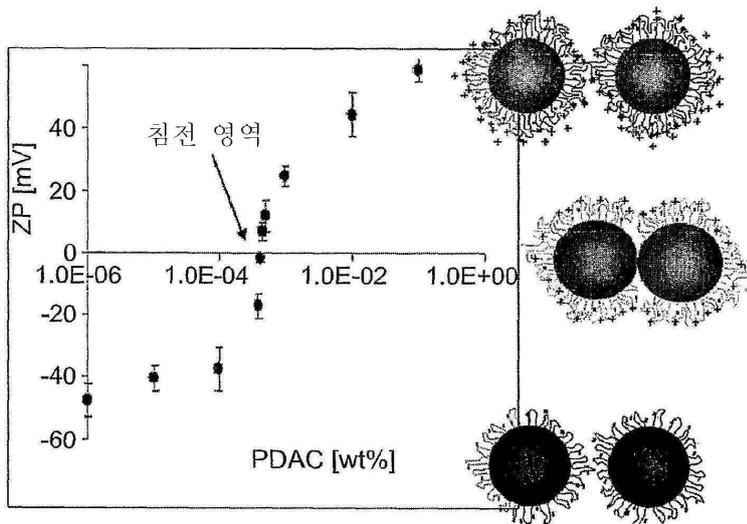
**도면1**



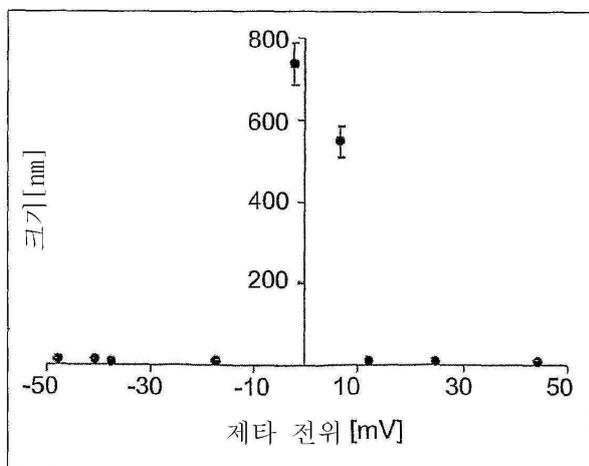
도면2



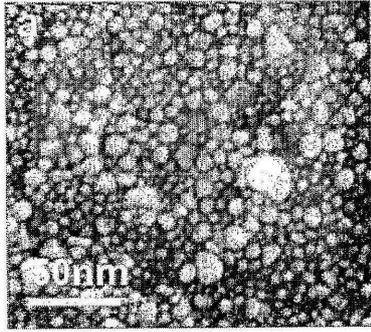
도면3a



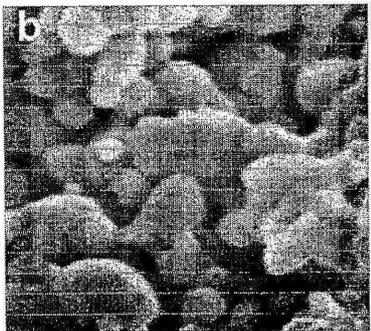
도면3b



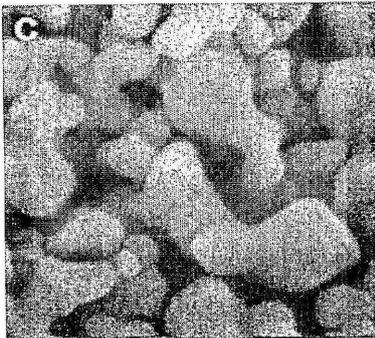
도면4a



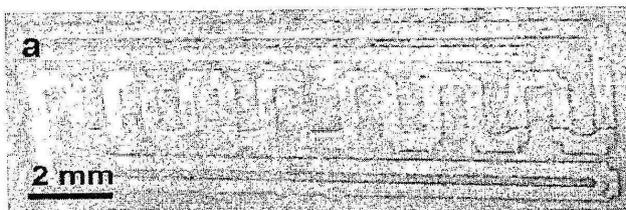
도면4b



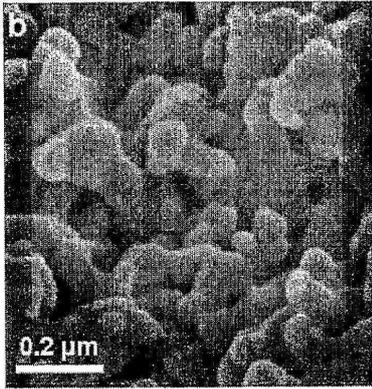
도면4c



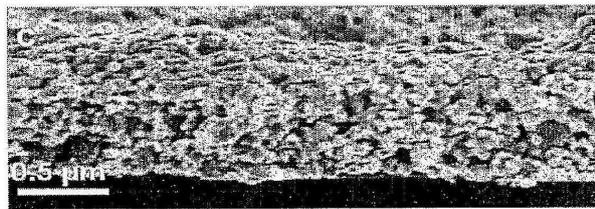
도면5a



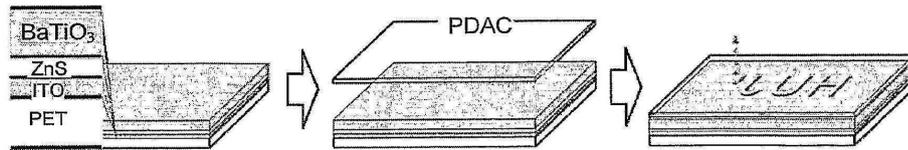
도면5b



도면5c



도면6a



도면6b

