

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 5월 8일 (08.05.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/069866 A1

- (51) 국제특허분류:
H01B 1/20 (2006.01) *H05K 3/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/009664
- (22) 국제출원일: 2013년 10월 29일 (29.10.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0121743 2012년 10월 31일 (31.10.2012) KR
10-2013-0128938 2013년 10월 29일 (29.10.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMI-CHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 404-205 인천시 서구 가좌동 472-2, Incheon (KR).
- (72) 발명자: 김성배 (KIM, Seong-Bae); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 이승혁 (LEE, Seung-Hyuk); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 임준환 (LIM, Jun-Hy-an); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 한주경 (HAN, Ju-Kyung); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 유현석 (YOO, Hyun-Seok); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 김영모 (KIM, Young-Mo); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 원영호 (WON, Young-Ho); 137-881 서울시 서초구 서초대로 356, 1306 호 (서초동, 서초지웰타워), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

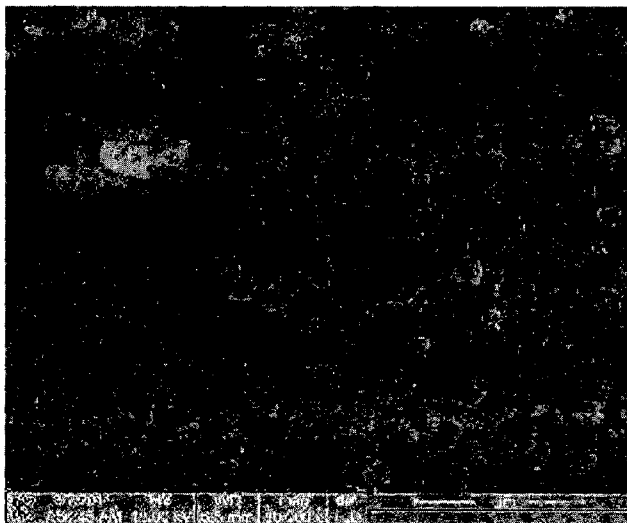
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: COPPER PASTE COMPOSITION FOR PRINTED ELECTRONICS

(54) 발명의 명칭 : 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a copper paste composition for printed electronics, and more specifically, to a copper paste composition for printed electronics having excellent electrical conductivity, adhesive strength with a substrate, and printability due to the inclusion of copper nanoparticles of which the oxidation is inhibited. Specifically, the copper paste composition for printed electronics according to the present invention can show excellent conductivity and printability even at atmospheric pressure since copper nanoparticles or copper-dissimilar metal nanoparticles in which an organic material is thinly coated on the surface thereof is used. Particularly, adhesion is excellent when using dissimilar metal nanoparticles, and thus the dissimilar metal nanoparticles instead of expensive silver particles can be applied to various printed electronics fields.

(57) 요약서: 본 발명은 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 산화가 억제된 구리 나노입자를 포함하여 전기전도도, 기판과의 접착력 및 인쇄성이 우수한 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명에 따른 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물은 표면에 유기물이 얇게 코팅된 구리 나노입자 또는 구리-이종금속 나노입자를 사용함으로써 대기압에서도 우수한 전도도 및 인쇄성을 나타낼 수 있으며, 특히 구리-이

종금속 나노입자를 사용할 경우, 접착력이 우수하므로, 고가의 은 입자를 대신하여 다양한 인쇄전자분야에 적용될 수 있다.

WO 2014/069866 A1

명세서

발명의 명칭: 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 산화가 억제된 구리 나노입자를 포함하여 전기전도도, 기판과의 접착력 및 인쇄성이 우수한 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 인쇄전자(printed electronics) 기술은 용액공정이 가능한 다양한 기능성 잉크소재(functional ink materials)를 직접 인쇄 공정을 이용하여 다양한 전자소자 및 부품 혹은 모듈을 제작하는 기술로, RFID 태그, 조명, 디스플레이, 태양전지, 전지(Battery) 등 반도체나 소자, 회로 등이 쓰이는 거의 모든 영역에 적용될 수 있다.
- [3] 이러한 인쇄전자에 사용되는 잉크재료 중, 전도성 잉크재료는 각종 전자소자의 전극, 배선 등에 주로 사용되며 이때 형성되는 전도성 라인에 필요한 가장 중요한 물성은 바로 전도도이며, 다음으로 중요한 요구사항은 낮은 공정온도, 낮은 제조단가 및 잉크의 안정성 등을 들 수 있다. 현재 주로 사용되고 있거나 활발히 연구되고 있는 전도성 잉크재료로는 전도성 고분자 용액, 금속 나노입자가 분산된 용액, 탄소나노튜브(CNT) 분산 용액 및 이에 대한 복합체 재료를 들 수 있다.
- [4] 현재 가장 활발히 연구되고 있는 금속 나노입자의 경우 높은 전도도를 보유하고 있으나, 이들을 분산시키기 위해 사용되는 분산제를 제거하기 위해서 비교적 높은 소성온도(>150°C)를 요구하며 제조 단가도 비싼 편이다.
- [5] 최근까지 이러한 금속 잉크 페이스트로는 주로 구형의 마이크로(μm) 크기의 은(Ag)으로 구성된 조성물이 쓰이고 있으며, 은으로 구성된 페이스트는 제조하기 쉽고 안정성이 뛰어나 인쇄 후에도 안정적인 장점이 있어 널리 응용이 되고 있지만 가격이 유동적이고 높기 때문에 생산제품의 단가에 안 좋은 영향을 미칠 수밖에 없으며, 구형의 마이크로 은 입자는 저온에서 높은 전기 전도도를 실현하기 어려운 단점이 있다.
- [6] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 각종 인쇄 공정에서 높은 가격의 은을 대체할 수 있으면서 기존공정에 그대로 적용이 가능한 구리(Cu)로 구성된 페이스트 조성물에 대한 관심이 높아지고 있지만, 구리는 대기압에서 산화가 잘 일어나는 단점이 있다.
- [7] 이에, 상기와 같은 종래 비용이 많이 드는 은 조성물이나 구리 조성물의 산화 문제를 해결하고 하부기판과의 접착력이 향상된 구리 페이스트 조성물에 대한 개발이 절실한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 구리의 산화가 억제되어 우수한 전기 전도도, 접착력 및 인쇄성을 나타낼 수 있는 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [9] 본 발명은 또한 상기 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물을 이용하여 우수한 전기 전도도, 접착력 및 인쇄성을 나타낼 수 있는 인쇄전자방법 및 상기 방법에 의하여 제조된 인쇄전자물품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [10] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은
- [11] a) 표면에 유기물이 코팅된 구리(Cu) 나노입자, 구리-이종금속 나노입자 또는 이들의 혼합물 40 내지 90 중량%;
- [12] b) 바인더 수지 1 내지 30 중량%;
- [13] c) 모노머 및 올리고머 1 내지 20 중량%;
- [14] d) 경화제 0.1 내지 3 중량%; 및
- [15] e) 잔량의 용매
- [16] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물을 제공한다.
- [17] 또한 본 발명은 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물을 기재에 인쇄한 후 건조 및 소성을 수행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 인쇄전자방법을 제공한다.
- [18] 또한 본 발명은 상기 인쇄전자방법에 의하여 제조된 인쇄전자물품을 제공한다.

발명의 효과

- [19] 본 발명에 따른 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물은 습식 합성법으로 합성되고 표면에 유기물이 얇게 코팅된 구리 나노입자, 구리-이종금속 나노입자 또는 이들의 혼합물을 사용함으로써 대기압에서도 우수한 전도도 및 인쇄성을 나타낼 수 있으며, 특히 구리-이종금속 나노입자를 사용할 경우, 접착력이 우수하므로, 고가의 은 입자를 대신하여 다양한 인쇄전자분야에 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 합성에 1에서 합성된 구리 나노입자를 나타내는 사진이다.
- [21] 도 2는 합성에 1에서 합성된 구리 나노입자의 EDAX 표면 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- [22] 도 3은 합성에 1에서 합성된 구리 나노입자의 열분석 및 유기물 함량 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- [23] 도 4는 실시예 1의 조성물을 폴리이미드 필름 위에 인쇄하고 소성한 결과를 나타낸 사진이다.
- [24] 도 5는 실시예 1의 조성물의 인쇄성을 평가한 결과를 나타내는 사진이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [25] 본 발명에 따른 건조 및 소성이 동시에 가능한 인쇄용 구리 페이스트 조성물은 a) 표면에 유기물이 코팅된 구리(Cu) 나노입자, 구리-이종금속 나노입자 또는 이들의 혼합물 40 내지 90 중량%; b) 바인더 수지 1 내지 30 중량%; c) 모노머 및 올리고머 1 내지 20 중량%; d) 경화제 0.1 내지 3 중량%; 및 e) 잔량의 용매를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [26] 이하 각 성분들에 대하여 설명한다.
- [27] **a) 표면에 유기물이 코팅된 구리 나노입자**
- [28] 시중에서 일반적으로 판매되고 있는 1 μm 이상의 구리 입자는 저온에서 입자간 용착이 일어나기 힘들어 저저항을 실현하기 힘들며, 장시간 가열하여 용착시킬 경우 산화가 먼저 일어나면서 전도도를 완전히 잃어버리는 단점이 있다. 또한 시중에서 판매되는 구리 입자의 경우 표면에 코팅된 유기물이 없어 쉽게 산화된다.
- [29] 본 발명에서 사용가능한 표면에 유기물이 코팅된 구리 나노입자는 순수한 구리 나노입자에 유기물이 코팅되거나, 구리-이종금속 나노입자에 유기물이 코팅되거나 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기에서 이종금속은 당분야에서 통상적으로 사용하는 구리보다 산화가 빠른 금속이라면 제한없이 사용될 수 있으나, 아연 또는 알루미늄인 것이 바람직하다. 또한 순수 구리 나노입자는 폴리이미드 및 폴리머 기판과의 접착력에 있어서 폴리머 성분을 첨가하더라도 뛰어난 결과를 보이지 못하며, 특히 소성시 입자끼리 용착하면서 입자간 경계면이 커지고 이에 따라 수축율이 커지기 때문에 기판과의 수축율 차이에 의해서 접착력이 좋지 못한 단점이 있으나, 구리보다 산화가 빠른 금속, 구체적인 일례로 아연이나 알루미늄을 고용체 형태로 구리-이종금속 나노입자를 형성할 경우 입자간 용착시 입자간 경계면의 크기를 조절하면서 기판과의 수축율 차이를 줄여 줌으로써 접착력이 좋아지는 장점이 있다. 상기 구리-이종금속 나노입자에서 상기 구리와 이종금속의 함량비율은 구리 100 중량부에 대하여 이종금속이 1 내지 30 중량부로 혼합되어 있는 것이 좋다.
- [30] 본 발명에서 상기 나노입자는 구상이고, 평균입자크기가 50 내지 1,000 nm, 바람직하게는 100 내지 500 nm이며, 표면에 유기물이 코팅되어 산화가 억제된 것임을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 구리 나노입자는 일정 이상의 산소가 존재하는 대기압 상에서 열이 가해지더라도 표면에 코팅된 유기막에 의해 산화가 억제된다.
- [31] 상기 유기물은 아민, 지방산, 지방족아민 또는 머캅토류일 수 있으며, 표면 유기물의 함량은 0.1 내지 10 중량%인 것이 바람직하다. 상기 내인 경우 구리의 산화를 방지하면서 목적하는 전기전도도를 동시에 만족시킬 수 있다.
- [32] 상기 구리 나노입자는 통상의 방법, 예를 들어, 습식 합성법을 이용하여 제조될 수 있다.
- [33] 본 발명의 페이스트 조성물에서 상기 구리 나노입자는 40 내지 90 중량%로 포함될 수 있으며, 40 중량% 미만으로 첨가될 경우 상대적으로 바인더 함량이

높아져 원하는 전도도를 이룰 수 없으며, 90 중량%가 넘을 경우 인쇄를 위한 점탄성 특성이 급격히 나빠지면서 인쇄 성능이 현저히 떨어지는 문제가 있다. 바람직하기로 본 발명의 페이스트 조성물에서 상기 구리 나노입자는 순수한 구리 나노입자 30-70 중량부와 구리-이종금속 나노입자 70-30 중량부가 혼합되어 있는 것이 좋다.

[34] **b) 바인더 수지**

[35] 본 발명에서는 페이스트 조성물에 접착력 및 인쇄를 위한 레올로지 특성을 부여하기 위하여 바인더 수지를 포함한다.

[36] 본 발명에서 사용가능한 바인더 수지로는 셀룰로우스(Cellulose) 계열, 예를 들어 메틸셀룰로우스, 에틸셀룰로우스, 하이드록시프로필셀룰로우스, 하이드록시프로필메틸셀룰로우스, 셀룰로우스아세테이트부트레이트, 카르복실메틸셀룰로우스, 하이드록시에틸셀룰로우스, 에폭시계 수지, 폴리에스테르계 수지 및 이들 중 하나 이상 혼합하여 제조된 공중합체인 것이 좋다.

[37] 본 발명에서 상기 바인더 수지는 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있으며, 1 중량% 미만으로 첨가될 경우 페이스트의 점도가 높아져 인쇄성이 나빠지게 되고, 상기 함량이 30 중량%를 초과하면 페이스트의 점도가 낮아지면서 인쇄 후 패턴이 넓게 퍼지고, 소성 후 전도도 및 분산안정성이 떨어져 보관안정성이 떨어지게 된다.

[38] **c) 모노머 또는 올리고머**

[39] 본 발명에서는 조성물의 유동성 (Viscosity) 특성을 높이기 위해 모노머 또는 올리고머를 사용한다.

[40] 본 발명에서 사용가능한 모노머 및 올리고머로는 아크릴계, 우레탄계 및 에폭시계로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상, 예를 들어 우레탄 아크릴레이트, 다관능기 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트 우레탄 등이 사용될 수 있으며, 분자량이 10,000 이하인 것이 바람직하다.

[41] 본 발명에서 상기 모노머 또는 올리고머는 1 내지 20 중량%로 포함될 수 있으며, 1 중량% 미만으로 첨가될 경우 바인더에 의해서 탄성 특성이 지나치게 높아질 수 있으며, 20 중량%를 초과할 경우 유동성이 지나치게 증가할 수 있다.

[42] **d) 경화제**

[43] 상기 바인더, 및 모노머 및 올리고머의 조합만으로는 다양한 인쇄전자에서 기관과의 접착력을 확보할 수 없기 때문에 열 소성에 의해 경화가 가능한 경화제를 함께 첨가하여 접착력을 높일 수 있다.

[44] 본 발명에서 사용가능한 경화제로는 디메틸아미노프로필 메타아크릴아마이드, 이소시아네이트, 무수 프탈산 등을 사용할 수 있다.

[45] 본 발명에서 상기 경화제는 0.1 내지 3 중량%로 포함될 수 있으며, 0.1 중량% 미만으로 첨가될 경우 충분히 경화가 일어나지 않아 접착력 확보가 어려우며, 3 중량%를 초과할 경우 미반응 경화제로 인해 오히려 접착력을 떨어뜨릴 수 있다.

[46] e) 용매

[47] 본 발명에서는 페이스트의 점도를 조절하고 나노입자의 분산을 강화하기 위하여 용매를 사용한다.

[48] 본 발명에 사용가능한 용매로는 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 메틸 피롤리돈, 테르핀올, 등이 쓰일 수 있으며 함량은 조성물 중 잔부의 양으로 포함될 수 있다.

[49] 또한 본 발명의 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물은 상기 성분들 이외에 필요에 따라 당업계에서 통상적으로 사용되는 첨가제, 예를 들어, 산화방지제, pH 조절제 등을 추가로 포함할 수 있다.

[50] 본 발명은 또한 상기 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물을 기재에 인쇄한 후 건조 및 소성을 수행하는 단계를 포함하는 인쇄전자방법 및 상기 방법에 따라 제조된 인쇄전자물품을 제공한다.

[51] 본 발명에 따른 인쇄전자방법에서는 통상적으로 사용하는 다양한 인쇄공정이 적용될 수 있다, 예를 들어 상기 인쇄는 스크린 (Screen)인쇄, 그라비아 오프-셋 (Gravure off-set) 인쇄, 그라비아 다이렉스(Gravure direct) 인쇄, 임프린팅 등이 있으며, 바람직하게는 스크린 인쇄법이다. 또한 인쇄의 대상인 기판은 공지의 다양한 기판이 적용될 수 있으며, 예를 들어, 연성회로기판, 유리 기판 등에 인쇄될 수 있다. 바람직하기로 상기 기판은 연성회로기판이며, 특히 폴리이미드(PI) 필름인 것이 좋다.

[52] 본 발명의 상기 페이스트 조성물은 각 인쇄 공정에 적합하도록 최적화 되는 것이 바람직하고, 폴리이미드(PI) 필름에 스크린 인쇄방법을 적용할 경우 본 발명의 페이스트 조성물은 10,000 내지 50,000 센티포이즈(cps)의 점도 범위를 갖는 것이 바람직하다.

[53] 본 발명의 구리 페이스트 조성물은 상기와 같이 인쇄공정을 수행한 후, 당분야에서 통상적으로 사용되는 소성 방법에 따라 소성될 수 있으며, 바람직하게는 질소, 산소 또는 아르곤 열풍 단독, MIR(Middle infra red) 램프, 또는 열풍과 MIR 램프를 동시에 사용하여 건조 및 소성될 수 있다.

[54] 구체적으로, 본 발명에 따른 조성물은 220 °C 이하, 바람직하게는 150 내지 200 °C의 뜨거운 질소 또는 산소를 공급하면서 건조, 소성하거나 150 내지 200 °C의 MIR lamp 로 건조, 소성하는 것이 바람직하다.

[55] 일반적인 구리 페이스트 조성물이 대기압에 쉽게 산화되는 반면, 본 발명에 따른 조성물은 표면에 유기물이 코팅된 구리 나노입자를 사용함으로써 대기압에서의 산화를 최대한 억제할 수 있어 전기 전도도가 우수할 뿐 아니라, 접착력 및 인쇄성이 우수하므로, 고가의 은 입자를 대신하여 다양한

인쇄전자분야(예를 들어 RFID 태그, 조명, 디스플레이, 태양전지, 전지(Battery), 반도체, 전자소자, 회로 등)에 다양하게 적용이 가능하며, 특히 연성회로기판의 제조에 있어서 바람직하게 적용될 수 있다.

[56] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[57] **합성예 1: 순수 구리 나노입자의 합성**

[58] 금속 전구체로서 구리 전구체 CuCl_2 30 g을 물 450 ml에 용해시킨 수용액에 트리에틸아민 22.3 g을 첨가하고 녹색의 혼합용액이 겔상의 연녹색 물질로 변할 때까지 강제 교반을 실시하였다. 이후 하이드라진 27.5 g을 천천히 투입하여 용액이 검붉은색 또는 진한 적색으로 변할 때까지 강제 교반을 실시하였다. 이때 반응온도는 45 °C로 유지하였다.

[59] 원심분리 및 침전을 통해 검붉은색의 분말을 회수하여 메탄올로 여러 번 세척 및 회수를 반복한 후 대기압 분위기에서 보관하였다.

[60] 상기에서 제조된 구리 나노입자를 관찰한 결과, 도 1에 나타난 바와 같이, 제조된 구리 나노입자는 100-120 nm의 구상이었다. 또한, EDAX 표면 분석 결과, 도 2에 나타난 바와 같이, 구리 산화물이 거의 없는 구리 입자임을 확인하였다.

[61] 또한, 공기를 불어 넣어주면서 열분석을 통해 표면의 유기물 함량을 측정한 결과, 도 3에 나타난 바와 같이, 유기물 함량은 대략 2% 정도로 측정되었으며, 200 °C 이하에서는 산화가 억제되지만 200 °C 이상에서는 산화가 진행됨을 확인하였다.

[62] **합성예 2: 구리-아연 나노입자의 합성**

[63] 금속 전구체로서 구리 전구체 CuCl_2 30 g 대신에 구리 전구체 CuCl_2 27 g과 아연 전구체 3 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 합성예 1과 동일한 방법으로 구리-아연 나노입자를 합성하였다.

[64] **합성예 3: 구리-알루미늄 나노입자의 합성**

[65] 금속 전구체로서 구리 전구체 CuCl_2 30 g 대신에 구리 전구체 CuCl_2 27 g과 알루미늄 전구체 3 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 합성예 1과 동일한 방법으로 구리-알루미늄 나노입자를 합성하였다.

[66] **실시예 1: 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물의 제조**

[67] 반응기에 에틸 셀룰로오스 중합체 10 g, 용매로서 테르펜올 72 g 및 부틸 카비톨 18 g을 넣고 수지가 완전히 녹을 때까지 65 °C에서 교반하였다. 수지가 완전히 녹으면, 상기 합성예 1에서 제조된 구리 나노입자 30 g에 바인더 수지 8 g을 넣고 완전히 섞일 때까지 페이스트 믹서를 이용하여 일정 이상의 속도로 교반하였다. 이렇게 제조된 구리 페이스트에 3관능기 이상의 아크릴 계열 단량체 중 디펜타아릴트리톨하이드록시펜타아크릴레이트(DPHA) 2.6 g 정도를 첨가한 후, 200 °C 미만의 온도에서 라디칼을 발생하여 열 경화가 가능한 경화제로 0.2 g를 마저 첨가하여 완성하였다. 약 1분간 추가 교반을 진행하여 페이스트 조성물을

완성하였다.

[68] 실시예 2: 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물의 제조

[69] 상기 합성에 1에서 제조된 구리 나노입자 30 g 대신에 상기 합성에 2에서 제조된 구리-아연 나노입자 30 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 페이스트 조성물을 제조하였다.

[70] 실시예 3: 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물의 제조

[71] 상기 합성에 1에서 제조된 구리 나노입자 30 g 대신에 상기 합성에 1에서 제조된 구리 나노입자 15 g 및 합성에 2에서 제조된 구리-아연 나노입자 15 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 페이스트 조성물을 제조하였다.

[72] 실시예 4: 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물의 제조

[73] 상기 합성에 1에서 제조된 구리 나노입자 30 g 대신에 상기 합성에 1에서 제조된 구리 나노입자 15 g 및 합성에 3에서 제조된 구리-알루미늄 나노입자 15 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 페이스트 조성물을 제조하였다.

[74] 실시예 5: 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물의 제조

[75] 아크릴 계열 단량체 대신에 분자량이 2,000 이상인 다 관능기의 우레탄 아크릴레이트 계열의 올리고모를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 페이스트 조성물을 제조하였다.

[76] 실시예 6: 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물의 제조

[77] 아크릴 계열 단량체 대신에 분자량 500 이상인 비스페놀 계열의 에폭시 올리고모를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 페이스트 조성물을 제조하였다.

[78] 실시예 7: 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물의 제조

[79] 에틸 셀룰로오스 중합체 10 g 대신에 에틸 셀룰로오스 중합체 8 g 및 에폭시 수지 2 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 페이스트 조성물을 제조하였다.

[80] 실시예 8: 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물의 제조

[81] 에틸 셀룰로오스 중합체 10 g 대신에 에틸 셀룰로오스 중합체 8 g 및 에폭시 수지 2 g을 사용하고, 아크릴 계열 단량체 대신에 우레탄 계열 단량체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 페이스트 조성물을 제조하였다.

[82] 실시예 9: 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물의 제조

[83] 에틸 셀룰로오스 중합체 10 g 대신에 에틸 셀룰로오스 중합체 8 g 및 에폭시 수지 2 g을 사용하고, 아크릴 계열 단량체 대신에 에폭시 계열 단량체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 페이스트 조성물을 제조하였다.

[84] 실시예 10: 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물의 제조

- [85] 상기 합성에 1에서 제조된 구리 나노입자 30 g 대신에 상기 합성에 1에서 제조된 구리 나노입자 15 g 및 합성에 2에서 제조된 구리-아연 나노입자 15 g을 사용하고, 아크릴 계열 단량체 대신에 우레탄 계열 단량체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 페이스트 조성물을 제조하였다.
- [86] **실시예 11: 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물의 제조**
- [87] 상기 합성에 1에서 제조된 구리 나노입자 30 g 대신에 상기 합성에 1에서 제조된 구리 나노입자 15 g 및 합성에 2에서 제조된 구리-아연 나노입자 15 g을 사용하고, 아크릴 계열 단량체 대신에 에폭시 계열 단량체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 페이스트 조성물을 제조하였다.
- [88] **실시예 12: 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물의 제조**
- [89] 에틸 셀룰로오스 중합체 10 g 대신에 에틸 셀룰로오스 중합체 8 g 및 에폭시 수지 2 g을 사용하고, 상기 합성에 1에서 제조된 구리 나노입자 30 g 대신에 상기 합성에 1에서 제조된 구리 나노입자 15 g 및 합성에 2에서 제조된 구리-아연 나노입자 15 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 페이스트 조성물을 제조하였다.
- [90] **실시예 13: 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물의 제조**
- [91] 에틸 셀룰로오스 중합체 10 g 대신에 에틸 셀룰로오스 중합체 8 g 및 에폭시 수지 2 g을 사용하고, 상기 합성에 1에서 제조된 구리 나노입자 30 g 대신에 상기 합성에 1에서 제조된 구리 나노입자 15 g 및 합성에 2에서 제조된 구리-아연 나노입자 15 g을 사용하고, 아크릴 계열 단량체 대신에 우레탄 계열 단량체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 페이스트 조성물을 제조하였다.
- [92] **실시예 14: 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물의 제조**
- [93] 에틸 셀룰로오스 중합체 10 g 대신에 에틸 셀룰로오스 중합체 8 g 및 에폭시 수지 2 g을 사용하고, 상기 합성에 1에서 제조된 구리 나노입자 30 g 대신에 상기 합성에 1에서 제조된 구리 나노입자 15 g 및 합성에 2에서 제조된 구리-아연 나노입자 15 g을 사용하고, 아크릴 계열 단량체 대신에 에폭시 계열 단량체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 페이스트 조성물을 제조하였다.
- [94] **비교예 1: 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물의 제조**
- [95] 상기 합성에 1에서 제조된 구리 나노입자 30 g 대신에 알드리치사에서 구입한 구리 입자 30 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 페이스트 조성물을 제조하였다.
- [96] **시험예 1**
- [97] 상기 실시예 1 내지 14 및 비교예 1에서 제조된 구리 페이스트 조성물의 물성 평가를 위해, 각 조성물을 패터닝이 형성되어 있는 290 메쉬 스크린 망을 통하여 폴리이미드 필름 위에 인쇄하고, 형성된 도막을 50 °C에서 건조 후 200 °C에서 3분간 열풍으로 소성한 다음(도 4), 멀티 테스터로 인쇄된 패터닝에 직접 측정하여

전도도를 측정하고, 인쇄된 패턴을 ASTM D3359의 방법으로 접착력 평가를 진행하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[98] 또한 각 50/50, 70/70, 90/90, 110/110 (선폭/빈공간)에서 인쇄성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1 및 도 5(실시예 1의 조성물)에 나타내었다. 단선이 없는 것은 "o", 단선이 있는 것은 "x"로 나타내었다.

[99] 표 1

[Table 1]

	전도도(선저항 100 $\mu\text{m}/1\text{ cm}$)	접착력(PI 기판 ASTM D3359)	인쇄성(50 μm 단선 유/무)
실시예 1	2.5	50	o
실시예 2	7.8	95	o
실시예 3	3.4	90	o
실시예 4	30.2	95	o
실시예 5	3.9	50	o
실시예 6	10.5	95	o
실시예 7	3.1	50	o
실시예 8	3.9	90	o
실시예 9	11.8	50	o
실시예 10	4.8	30	o
실시예 11	20.4	95	o
실시예 12	3.8	50	o
실시예 13	4.9	90	o
실시예 14	20.8	90	o
비교예 1	x	5	x

[100]

[101] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 14의 구리 페이스트 조성물은 시판되는 일반 구리 나노입자를 사용한 조성물에 비해 전도도, 접착력 및 인쇄성이 우수함을 확인하였다.

[102] 특히, 동일한 조성물에서 구리-이종금속 나노입자를 사용한 경우 접착력이 크게 증가하는 것을 확인하였으며, 구리-아연 나노입자가 하부접착력에 가장 큰 효과를 나타내었다.

산업상 이용가능성

[103] 본 발명에 따른 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물은 습식 합성법으로 합성되고

표면에 유기물이 얇게 코팅된 구리 나노입자, 구리-이종금속 나노입자 또는 이들의 혼합물을 사용함으로써 대기압에서도 우수한 전도도 및 인쇄성을 나타낼 수 있으며, 특히 구리-이종금속 나노입자를 사용할 경우, 접착력이 우수하므로, 고가의 은 입자를 대신하여 다양한 인쇄전자분야에 적용될 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] a) 표면에 유기물이 코팅된 구리(Cu) 나노입자, 구리-이종금속 나노입자 또는 이들의 혼합물 40 내지 90 중량%;
b) 바인더 수지 1 내지 30 중량%;
c) 모노머 및 올리고머 1 내지 20 중량%;
d) 경화제 0.1 내지 3 중량%; 및
e) 잔량의 용매
를 포함하는 것을 특징으로 하는 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 나노입자는 평균입자크기가 50 내지 1,000 nm인 것을
특징으로 하는 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 이종금속이 아연 또는 알루미늄인 것을 특징으로 하는
인쇄전자용 구리 페이스트 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 구리-이종금속이 구리 100 중량부에 대하여 이종금속 1 내지
30 중량부가 혼합된 것을 특징으로 하는 인쇄전자용 구리
페이스트 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 유기물이 아민인 것을 특징으로 하는 인쇄전자용 구리
페이스트 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 유기물이 입자의 0.1 내지 4 중량%인 것을 특징으로 하는
인쇄전자용 구리 페이스트 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 a)가 순수한 구리 나노입자에 유기물이 코팅된 것 30-70
중량부와 구리-이종금속 나노입자에 유기물이 코팅된 것 70-30
중량부가 혼합된 100 중량부인 것을 특징으로 하는 인쇄전자용
구리 페이스트 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 바인더 수지가 셀룰로오스계, 에폭시계, 폴리에스터계 수지
및 이들 중 하나 이상 혼합하여 제조된 공중합체로 이루어진
군에서 선택된 1종 이상의 것임을 특징으로 하는 인쇄전자용 구리
페이스트 조성물.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 모노머 및 올리고머가 아크릴계, 우레탄계 및 에폭시계로

이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것임을 특징으로 하는
인쇄전자용 구리 페이스트 조성물.

[청구항 10]

제1항에 있어서,

상기 경화제가 디메틸아미노프로필 메타아크릴아마이드,
시소시아네이트, 무수 프탈산으로 이루어진 군에서 선택된 1종
이상의 것임을 특징으로 하는 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물.

[청구항 11]

제1항에 있어서,

상기 용매가 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌
글리콜, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜
모노메틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르,
디에틸렌 글리콜 모노부틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜
모노에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸에테르 아세테이트,
디프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜
모노메틸에테르아세테이트, 메틸 피롤리돈, 테르핀올 및 이들의
혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것임을 특징으로
하는 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물.

[청구항 12]

제1항에 따른 인쇄전자용 구리 페이스트 조성물을 기체에 인쇄한
후 건조 및 소성을 수행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는
전자인쇄방법.

[청구항 13]

제12항에 있어서,

상기 기판이 폴리이미드 필름인 것을 특징으로 하는
전자인쇄방법.

[청구항 14]

제12항에 있어서,

상기 인쇄가 스크린 인쇄인 것을 특징으로 하는 전자인쇄방법.

[청구항 15]

제12항에 있어서,

상기 소성이 150-200 °C에서 이루어지는 것을 특징으로 하는
전자인쇄방법.

[청구항 16]

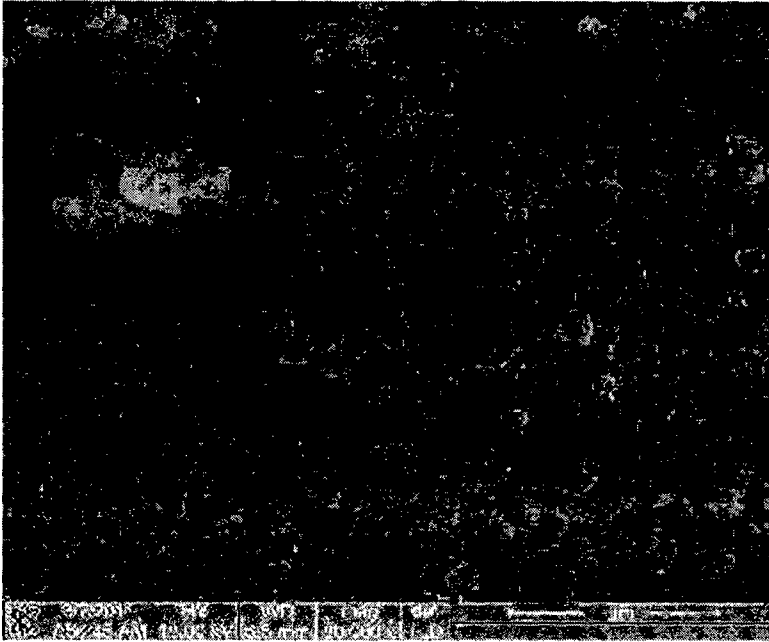
제12항에 따른 전자인쇄방법에 의하여 제조된 전자인쇄물품.

[청구항 17]

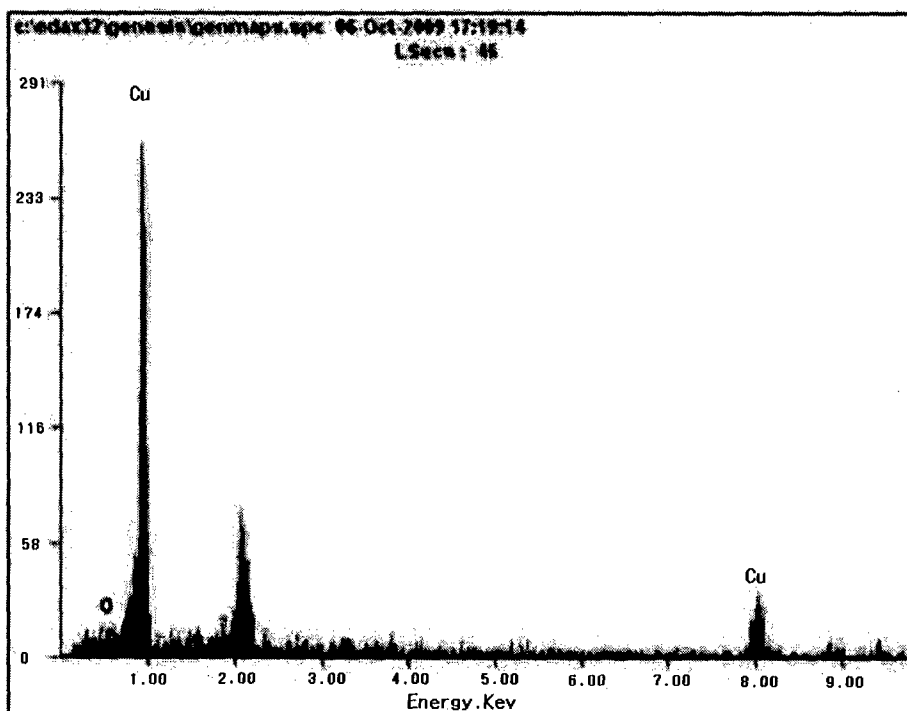
제16항에 있어서,

상기 전자인쇄물품이 연성회로기판인 것을 특징으로 하는
전자인쇄물품.

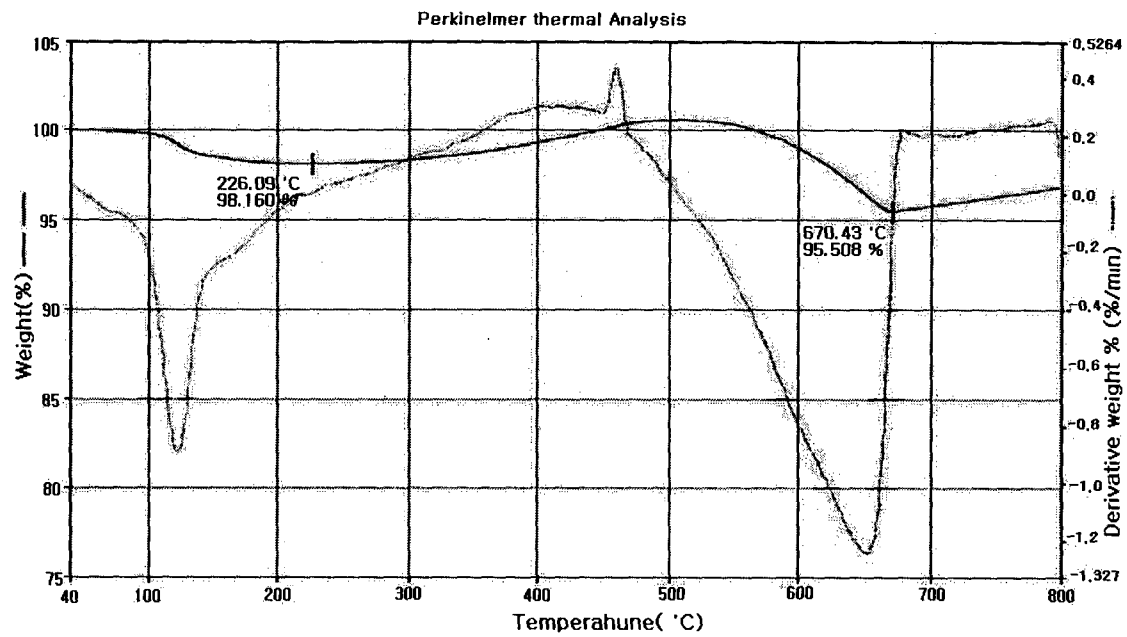
[Fig. 1]



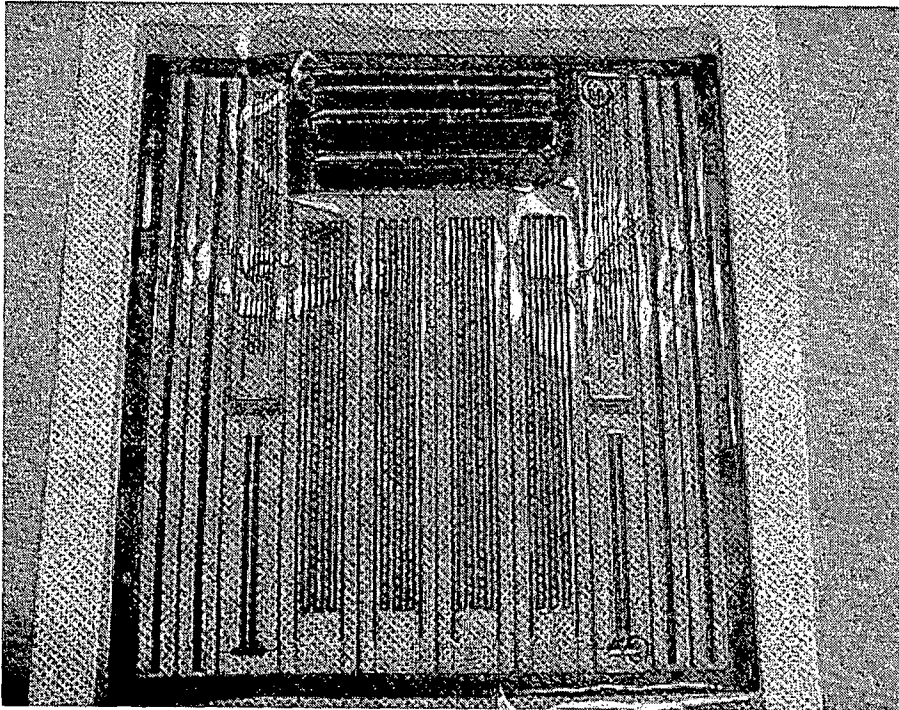
[Fig. 2]



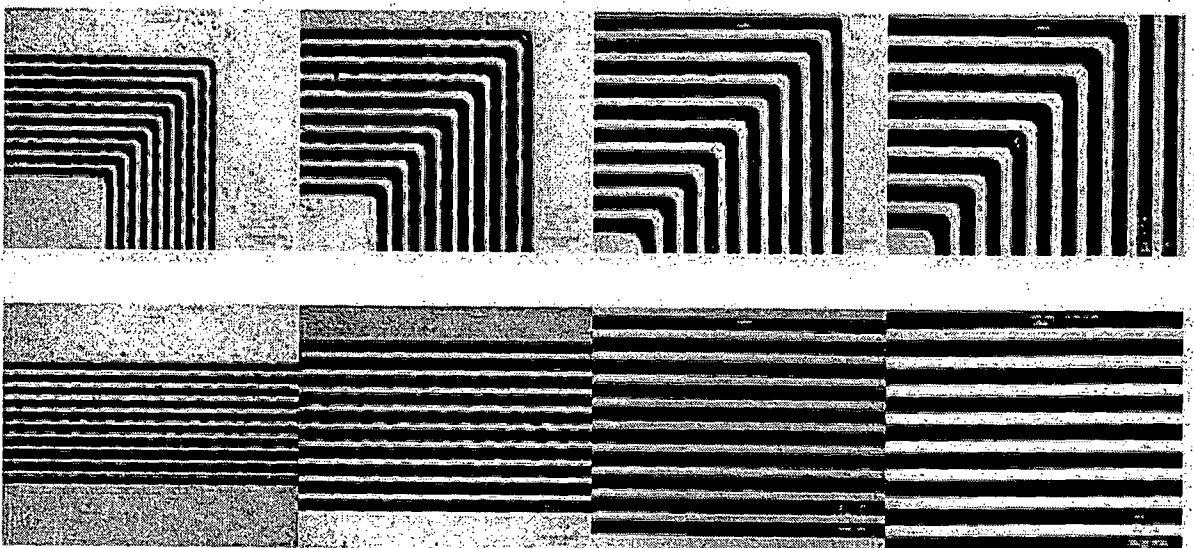
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/009664**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01B 1/20(2006.01)i, H05K 3/00(2006.01)i**

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B 1/20; B82Y 40/00; B05D 3/02; H01B 1/22; B82B 3/00; C23C 26/00; C08K 9/04; H01L 31/042; H05K 3/00

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: printed electronics, copper, paste, electrical conductivity, substrate, organic matter, amine, coating, oxidation, binder

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2012-0097778 A (SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD.) 05 September 2012	1,2,5,6,8-17
A	See abstract; paragraphs [0007]-[0021], [0029], [0030], [0037]-[0067] and [0083].	3,4,7
Y	KR 10-2010-0109791 A (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) 11 October 2010 See abstract; paragraphs [0005] and [0023]-[0036].	1,2,5,6,8-17
A	KR 10-2010-0004376 A (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) 13 January 2010 See abstract; paragraphs [9] and [18]-[36].	1-17
A	US 2006-0210705 A1 (ITOH et al.) 21 September 2006 See abstract; paragraphs [0113]-[0119].	1-17
A	US 2010-0113647 A1 (HARADA et al.) 06 May 2010 See abstract; paragraphs [0058]-[0072].	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 JANUARY 2014 (24.01.2014)

Date of mailing of the international search report

24 JANUARY 2014 (24.01.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/009664

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0097778 A	05/09/2012	CN 102651249 A EP 2500910 A1 JP 2012-178334 A	29/08/2012 19/09/2012 13/09/2012
KR 10-2010-0109791 A	11/10/2010	CN 102388421 A CN 102388421 B EP 2416328 A2 JP 2012-523082 A KR 10-2012-0002969 A TW 201101336 A US 2012-0061626 A1 WO 2010-114272 A2 WO 2010-114272 A3	21/03/2012 08/05/2013 08/02/2012 27/09/2012 09/01/2012 01/01/2011 15/03/2012 07/10/2010 20/01/2011
KR 10-2010-0004376 A	13/01/2010	CN 101618462 A	06/01/2010
US 2006-0210705 A1	21/09/2006	CN 100488339 C CN 1792127 A CN 1792127 C0 EP 1626614 A1 EP 1626614 B1 JP 3939735 B2 KR 10-0841665 B1 KR 10-2006-0021310 A US 7820232 B2 WO 2004-103043 A1	13/05/2009 21/06/2006 21/06/2006 15/02/2006 28/08/2013 04/07/2007 26/06/2008 07/03/2006 26/10/2010 25/11/2004
US 2010-0113647 A1	06/05/2010	JP 2008-050691 A JP 2008-121043 A JP 2008-138286 A JP 2008-231531 A JP 2009-007593 A JP 4248002 B2 JP 4279329 B2 JP 4956386 B2 JP 5144154 B2 KR 10-2009-0043499 A KR 10-2009-0043500 A TW 200812729 A TW 200815097 A TW I378822 B TW I389750 B US 2009-0321689 A1 US 8277693 B2 US 8337726 B2 WO 2008-013198 A1 WO 2008-013199 A1	06/03/2008 29/05/2008 19/06/2008 02/10/2008 15/01/2009 02/04/2009 17/06/2009 20/06/2012 13/02/2013 06/05/2009 06/05/2009 16/03/2008 01/04/2008 11/12/2012 21/03/2013 31/12/2009 02/10/2012 25/12/2012 31/01/2008 31/01/2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01B 1/20(2006.01)i, H05K 3/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01B 1/20; B82Y 40/00; B05D 3/02; H01B 1/22; B82B 3/00; C23C 26/00; C08K 9/04; H01L 31/042; H05K 3/00 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 인쇄전자, 구리, 페이스트, 전기전도도, 기관, 유기물, 아민, 코팅, 산화, 바인더		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2012-0097778 A (삼성전기주식회사) 2012.09.05 요약; 단락 [0007]-[0021], [0029], [0030], [0037]-[0067] 및 [0083] 참조.	1,2,5,6,8-17
A		3,4,7
Y	KR 10-2010-0109791 A (주식회사 동진세미켐) 2010.10.11 요약; 단락 [0005] 및 [0023]-[0036] 참조.	1,2,5,6,8-17
A	KR 10-2010-0004376 A (주식회사 동진세미켐) 2010.01.13 요약; 단락 [9] 및 [18]-[36] 참조.	1-17
A	US 2006-0210705 A1 (ITOHI 외 3명) 2006.09.21 요약; 단락 [0113]-[0119] 참조.	1-17
A	US 2010-0113647 A1 (HARADA 외 6명) 2010.05.06 요약; 단락 [0058]-[0072] 참조.	1-17
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2014년 01월 24일 (24.01.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 01월 24일 (24.01.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 장봉호 전화번호 +82-42-481-3353 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0097778 A	2012/09/05	CN 102651249 A EP 2500910 A1 JP 2012-178334 A	2012/08/29 2012/09/19 2012/09/13
KR 10-2010-0109791 A	2010/10/11	CN 102388421 A CN 102388421 B EP 2416328 A2 JP 2012-523082 A KR 10-2012-0002969 A TW 201101336 A US 2012-0061626 A1 WO 2010-114272 A2 WO 2010-114272 A3	2012/03/21 2013/05/08 2012/02/08 2012/09/27 2012/01/09 2011/01/01 2012/03/15 2010/10/07 2011/01/20
KR 10-2010-0004376 A	2010/01/13	CN 101618462 A	2010/01/06
US 2006-0210705 A1	2006/09/21	CN 100488339 C CN 1792127 A CN 1792127 C0 EP 1626614 A1 EP 1626614 B1 JP 3939735 B2 KR 10-0841665 B1 KR 10-2006-0021310 A US 7820232 B2 WO 2004-103043 A1	2009/05/13 2006/06/21 2006/06/21 2006/02/15 2013/08/28 2007/07/04 2008/06/26 2006/03/07 2010/10/26 2004/11/25
US 2010-0113647 A1	2010/05/06	JP 2008-050691 A JP 2008-121043 A JP 2008-138286 A JP 2008-231531 A JP 2009-007593 A JP 4248002 B2 JP 4279329 B2 JP 4956386 B2 JP 5144154 B2 KR 10-2009-0043499 A KR 10-2009-0043500 A TW 200812729 A TW 200815097 A TW I378822 B TW I389750 B US 2009-0321689 A1 US 8277693 B2 US 8337726 B2 WO 2008-013198 A1 WO 2008-013199 A1	2008/03/06 2008/05/29 2008/06/19 2008/10/02 2009/01/15 2009/04/02 2009/06/17 2012/06/20 2013/02/13 2009/05/06 2009/05/06 2008/03/16 2008/04/01 2012/12/11 2013/03/21 2009/12/31 2012/10/02 2012/12/25 2008/01/31 2008/01/31