



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0107320
(43) 공개일자 2013년10월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/22 (2006.01) **H01B 13/00** (2006.01)
H05K 1/09 (2006.01) **H05K 3/12** (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7013377
 (22) 출원일자(국제) 2011년10월28일
 심사청구일자 2013년08월22일
 (85) 번역문제출일자 2013년05월24일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/074890
 (87) 국제공개번호 WO 2012/060284
 국제공개일자 2012년05월10일
 (30) 우선권주장
 PCT/JP2010/069453 2010년11월01일 일본(JP)

(71) 출원인
도와 일렉트로닉스 가부시카이가이샤
 일본, 도쿄, 치요다쿠, 소토칸다 4쵸메, 14-1
 (72) 발명자
히노츠, 타카시
 일본 1010021 도쿄 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 14-1
도와 일렉트로닉스 가부시카이가이샤 (내)
히야마, 유토
 일본 1010021 도쿄 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 14-1
도와 일렉트로닉스 가부시카이가이샤 (내)
우에야마, 토시히코
 일본 1010021 도쿄 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 14-1
도와 일렉트로닉스 가부시카이가이샤 (내)
 (74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 7 항

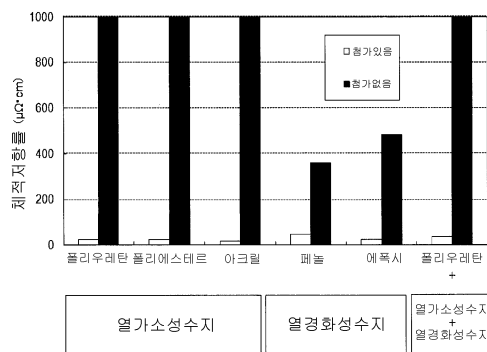
(54) 발명의 명칭 저온 소결성 도전성 페이스트 및 이를 이용한 도전막과 도전막의 형성방법

(57) 요약

내열성이 낮은 기판을 이용하고자 할 경우, 변형 등이 생기지 않는 120℃ 근방에서의 열처리가 요망된다. 또한, 도전성 페이스트에 이용할 수지의 종류에 상관없이 저저항화를 도모할 수 있다면, 목적에 따른 페이스트의 설계도 가능해질 뿐만 아니라, 적용 분야도 넓어진다. 따라서, 본 발명은, 구성될 수지의 종류가 열경화성인지 열가소형인지에 상관없이, 120℃ 정도의 저온이라 하더라도 높은 도전성을 발현하는 도전막을 형성가능한 도전성 페이스트를 제공한다.

또한, 도전성 막의 형성방법으로서, 탄소수 2~6인 유기물로 피복된 은 나노 입자, 분산매 및 수지로 구성되는 페이스트에 탄소수 2~8인 디카르복실산이 첨가된, 도전성 페이스트를 배선 형성 페이스트로서 이용한다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

탄소수 2~6인 카르복실산(dicarboxylic acid) 혹은 그 유도체로 이루어진 유기물로 피복된 은 입자와, 분산매 및 수지와, 탄소수가 2~8인 디카르복실산을 포함하는, 도전성 페이스트.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 도전성 페이스트에 첨가되는 디카르복실산은, 상기 도전성 페이스트의 총 질량에 대해 0.01~2.0질량%인, 도전성 페이스트.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 도전성 페이스트는, 분산제를 더 포함하는, 도전성 페이스트.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 도전성 페이스트는, 열경화성 수지와 열가소형 수지 중 어느 일방, 혹은 양방을 이용하는 것을 특징으로 하는 도전성 페이스트.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 도전성 페이스트를 열처리하여 형성되는 배선은, 은 입자끼리 접촉 혹은 소결됨으로써 도전성을 발현시키는 성질을 가지는, 도전성 페이스트.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 기재된 페이스트에 의해 얻어진 도전막으로서, L*a*b* 표색계에 있어서의 a*값이 2.0 이하인, 도전막.

청구항 7

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 기재된 도전성 페이스트를 기관 상에 도포하는 공정, 대기 중 혹은 비활성 분위기 중에서 100~200℃의 조건으로 열처리 하는 공정으로 이루어진, 도전막의 형성방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 저온 처리에 의해서도 도전성이 우수한 도전 회로를 형성할 수 있는 도전성 페이스트 및 이를 이용하여 제작한 도전막 및 도전막의 형성방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 금속 입자, 수지, 용제로 이루어지는 도전성 페이스트는, 전자기기에 이용되며, 그 중에서도 금속의 미세 배선에 이용되고 있다. 오늘날에는 전자기기의 소형화가 현저히 진행되어, 보다 미세한 배선이 요구되고 있다.

[0003] 종래부터 이용되고 있는 세라믹 기관뿐만 아니라, 고분자로 이루어진 기관의 사용도 검토되고 있다. 그런데, 이러한 고분자 재료는 일반적으로 내열성이 약하다. 종래와 같은 타입의 페이스트로 배선을 형성하고자 할 때, 도전성을 확보하기 위해 필요한 열처리(예컨대, 대기 중에서 1시간에 걸쳐 250℃로 소성 등)를 하면, 변형되는 경우가 있다. 따라서, 이러한 기관에도 이용할 수 있도록, 저온 소성으로도 도전막을 형성가능한 도전성 페이

스트가 요망되고 있다.

- [0004] 저온에서의 소성으로도 도전막을 형성가능한 도전성 페이스트로서는, 특히 최근 들어, 마이크론 급(級)의 입자와는 상이한 물성을 가진 나노 급의 금속 입자(평균 입자 직경 200nm 이하: 이후 「금속 나노 입자」라 함)를 이용한 페이스트가 검토되고 있다. 금속 나노 입자를 채용함으로써, 특히 미세 배선에 적합한 페이스트를 제공할 수 있다.
- [0005] 그러나, 금속 나노 입자의 활성은 극히 높기 때문에, 응집되기 쉽다. 따라서, 입자 표면에 유기물에 의한 보호층을 형성시켜, 입자의 독립성을 담보하고 있는 것이 대부분이다. 그런데, 이러한 보호층은 입자를 보존하는 데에는 유효하게 기여하지만, 금속적인 성질을 발현시킬 때 저해 요인으로서 작용하는 경우가 있다. 구체적으로는, 배선형성이 가능하다 하더라도, 저항이 커서 실용적이지 않은 경우가 있다.
- [0006] 특허문헌 1에 기재된 기술에서는, 나노 급의 은 입자를 이용한 도전성 페이스트에 대해, 이온 교환능(ion exchange capacity)을 가지는 물질을 첨가하면, 은 입자 표면의 유기 보호막을 박리시킬 수 있다고 되어 있다. 그리고 150℃에서 10분 정도의 열처리를 하더라도 4~10 μΩ·cm라는 체적저항률의 배선을 얻을 수 있다고 기재되어 있다. 그러나, 상기의 개시된 기술은, 드라이 온 웨트(dry on wet), 혹은 웨트 온 웨트(wet on wet)와 같은 특수한 도포방법을 채용할 필요가 있어, 복잡한 미세 배선을 형성하기에는 적합하지 않다.
- [0007] 특허문헌 2에는, 도전성 페이스트 중에, 알킬기로 이루어진 측쇄(側鎖)를 가지는 이염기산 및 지환(脂環) 구조를 가지는 이염기산 중 어느 일방을 포함하는, 에폭시 수지와 페놀 수지로 이루어진 도전성 페이스트가 개시되어 있다. 상기 도전성 페이스트는, 상기 이염기산이 은 입자 표면의 산화막을 제거하는 역할을 하여, 180℃로 10분간 열처리함으로써 17~25 μΩ·cm라는 체적저항률을 나타내는 배선을 얻을 수 있다고 기재되어 있다. 그러나, 특허문헌 2에 기재되어 있는 기술은, 150℃보다 낮은 온도의 열처리로 충분한 도전성을 발현시키는 데에는 이르지 못하고 있다.
- [0008] 특허문헌 3에는 카르복실산, 아민류 등으로 피복되는 나노 입자와 산화 은을 이용하여 접합가능한 방법에 대해 개시되어 있다. 특허문헌 4 및 5에는, 카르복실산으로 피복된 나노 급의 은 입자를 이용한 도전성 페이스트의 제작 방법이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개공보 제2010-132736호
- (특허문헌 0002) 일본국 특허공개공보 제2009-298963호
- (특허문헌 0003) 일본국 특허공개공보 제2008-166086호
- (특허문헌 0004) 일본국 특허공개공보 제2010-132736호
- (특허문헌 0005) 일본국 특허공개공보 제2010-153184호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 특히 내열성이 낮은 기판을 이용하고자 하면, 변형 등이 생기지 않는 120℃ 근방에서의 열처리가 요망된다. 즉, 120℃ 정도의 가열 온도로, 도전성 입자 간에 접촉·소결이 생겨 도전성을 발현시키는 도전성 페이스트는, 이용 가치가 매우 높고, 다양한 용도에 응용이 가능하다. 그러나, 상기와 같은 선행 기술에서는 지금까지 저온에서의 처리로, 실용상 충분히 저항이 낮은 도전막을 형성가능한 도전성 페이스트는 제공되지 않고 있다.
- [0011] 또한, 도전성 페이스트에 이용하는 수지의 종류에 상관없이 저저항화를 도모할 수 있는 페이스트를 제공할 수 있게 된다면, 그 목적에 따른 페이스트의 설계도 가능해지고, 적용 분야도 넓어질 것으로 기대된다.
- [0012] 본 발명은 이러한 요망을 감안하여 완성된 것이다. 즉, 본 명세서에서 개시하는 내용은, 120℃ 정도의 낮은 온도에서의 열처리에 의해 형성할 수 있으며, 낮은 체적저항률을 나타내는 도전막을 제안하는 데 있다. 더 구체적으로는, 도전성 페이스트를 구성하는 구성성분인 수지가 열경화성 수지이든, 열가소성 수지이든, 그러한 차이

를 고려하는 일 없이, '저온에서의 처리'라는 조건 하에서 저저항을 나타내는 도전막을 형성할 수 있는 도전성 페이스트를 제안하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명에 따른 도전막을 형성할 수 있는 도전성 페이스트란, 구체적으로는 탄소수 2~6인 유기물로 피복된 은 입자와, 분산매 및 수지와, 탄소수 2~8인 디카르복실산(dicarboxylic acid)을 포함하는 도전성 페이스트이다.
- [0014] 상기 구성 중, 탄소수 2~6인 유기물은, 카르복실산에 기인하는 물질인 것이 바람직하다. 여기서, 카르복실산에 기인하는 물질이란, 카르복실산 혹은 그 유도체로 이루어진 유기물이다. 또한, 「유도체」란 그 주된 구조가 탄소수 2~6인 카르복실산 구조를 가지되, 그 분자 내의 일부분이 다른 관능기로 치환된 것을 말한다.
- [0015] 상기 구성의 도전성 페이스트에 첨가되는 디카르복실산은, 도전성 페이스트의 총 중량에 대해 0.01~2.0질량%의 범위이면 된다.
- [0016] 상기 구성의 도전성 페이스트는, 추가로 분산제를 포함하는 것이면, 더욱 바람직하다.
- [0017] 상기 구성의 도전성 페이스트에 사용되는 수지는, 열경화성 수지, 또는 열가소성 수지, 혹은 열경화성 수지와 열가소성 수지의 혼합물 중 어느 것도 사용이 가능하다.
- [0018] 상기 구성의 도전성 페이스트를 열처리하여 형성되는 배선은, 은 입자끼리 접촉 혹은 소결됨으로써 도전성을 발현시키는 구조를 가진다.
- [0019] 그리고, 상기 구성의 도전성 페이스트를 120℃로 60분간 대기 중에서 소성하여 얻어지는 도전막은, L*a*b* 표색계(表色系)로 나타낸 경우의 a*값이 2.0 이하인 도전막이 된다.
- [0020] 또한, 본 발명의 도전성 배선의 형성방법으로서, 상기 도전성 페이스트를 기판 상에 도포하는 공정, 대기 중 혹은 비활성 분위기 중에서 100~200℃의 조건으로 열처리하여 도포한 상기 도전성 페이스트를 금속막화하는 공정을 가지는 것이다.

발명의 효과

- [0021] 상기한 도전성 페이스트의 구성, 특히 그 구성 중에 디카르복실산을 첨가함으로써, 종래의 도전성 페이스트보다 저온으로 열처리하더라도, 충분히 실용적인 도전성을 가지는 배선을 형성할 수 있게 된다. 아울러, 도전성 페이스트 중에 이용하는 수지는, 열경화성 수지여도 되고, 열가소성 수지여도 되며, 이러한 수지의 혼합물이어도 된다. 즉, 사용할 수지의 종류를 가리지 않는다는 것이 확인되었으므로, 도전성 페이스트를 적용하고자 하는 용도에 유연하게 대응할 수 있게 되어, 이용분야를 비약적으로 확대시킬 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은, 소결 촉진 성분(소결촉진제)과 은 나노 입자 자체 및 이들의 혼합물의 TG도이다.
 도 2는, 각 수지에 대해, 소결 촉진 성분인 말론산을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 체적저항률을 나타낸 도면이며, 참고로, 폴리우레탄 수지와 폴리에스테르 수지 및 폴리우레탄 수지와 이소시아네이트 수지의 혼합수지를 이용한 경우에 있어서 소결 촉진 성분을 첨가하지 않는 경우에는 모두 오버 레인지(over range)였으나, 편의적으로 「1000 μΩ · cm」로 나타내고 있다.
 도 3은, 체적저항률과, 첨가제(소결 촉진 성분)와 은 나노 입자를 피복하는 유기물 성분량의 비와의 관계를 나타낸 도면이다.
 도 4는, 도전성 페이스트를 도포하고, 대기 중에서 120℃로 60분간 가열처리한 소성막의 색차(色差)를 L*a*b* 표색계로 나타냈을 때의 a*값과 체적저항률과의 관계를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 도전성의 금속 입자로서는, 금, 은, 동, 니켈, 알루미늄 등을 이용할 수 있으나, 가격이나 신뢰성의 면에서, 은 이 가장 많이 이용되고 있다. 따라서, 본 명세서에서는, 은 입자를 도전성 입자로서 이용한 예에 대해 구체적으로 설명하겠으나, 은 이외의 물질에 본 발명을 적용하는 데 지장이 있는 것은 아니다.

[0024] <은 나노 입자>

- [0025] 본 발명에서 나노 급의 은 입자를 이용하는 경우에는, 투과형 전자현미경(TEM) 사진으로부터 산출되는 평균 입자 입자 직경으로 200nm 이하, 바람직하게는 1~150nm, 더욱 바람직하게는 10~100nm인 것을 사용한다. 이러한 입자 직경을 가지는 은 입자를 '은 나노 입자'라 부른다. 은 나노 입자를 사용함으로써, 수지를 사용한 도전성 페이스트에 있어서도, 열처리를 120℃ 정도의 저온으로 행하더라도, 높은 도전성을 가지는 도전막을 형성할 수 있다.
- [0026] 투과형 전자현미경에 의한 평균 입자 입자 직경의 평가는, 다음과 같이 행하였다. 우선, 세정 후의 은 나노 입자 2질량부를 시클로헥산 96질량부와 올레산 2질량부의 혼합용액에 첨가하고, 초음파에 의해 분산시켰다. 분산 용액을 지지막이 부착된 Cu 마이크로 그리드에 떨어뜨리고, 건조시킴으로써 TEM 시료로 하였다. 제작한 TEM 시료 마이크로 그리드를 투과형 전자현미경(JEOL Ltd.에서 제조한 JEM-100 CXMark-II)을 사용하여, 100kV의 가속전압으로, 명시야(bright field)에서 입자를 관찰하였다. 또한, 상기 화상을 확대시킴으로써 사진 배율을 30만 배로 한 것을 사용하였다.
- [0027] 얻어진 사진으로부터 입자 직경을 산출하려면, 입자를 직접 버니어 캘리퍼스 등으로 측정할 수도 있지만, 화상 해석 소프트웨어에 의해 입자 직경을 산출할 수도 있다. 이때의 평균 입자 입자 직경은, TEM 사진 중에 있어서의 낱알이 독립된 입자에 대해, 적어도 200개를 측정된 결과를 이용하여, 그 수(數)평균값으로 산정하였다.
- [0028] 유기피복물로 피복된 은 나노 입자 중의 은 함유량은, 회분(灰分)측정용 애시트레이(ashtray)에 시료(유기피복물로 피복된 은 나노 입자)를 0.5g 이상 칭량하여, 회화로(muffle furnace)(Yamato Scientific Co., Ltd.에서 제조한 F0310)에서 약 10℃ / 분의 속도로 700℃까지 온도를 상승시켜, 은 나노 입자의 표면에 존재하는 유기피복물을 제거한 후, 자연방랭(自然放冷)에 의해 로(furnace) 내부의 온도가 500℃ 이하가 된 단계에서 애시트레이를 꺼내어, 테시케이터 내에서 상온까지 냉각시키고, 냉각 후의 시료의 중량과 가열 처리 전의 중량을 비교함으로써 산출하였다. 참고로, 표면을 피복하는 유기물은, 예컨대 TG-MS나 GC-MS 등의 가열 분석 장치를 이용하여, 비활성 분위기 하에서 검출되는 가스 성분에 의해 알 수 있다.
- [0029] 본 발명에서 사용하는 은 나노 입자는, 상기의 평균 입자 입자 직경을 가지는 동시에, 표면이 유기물로 피복되어 있다. 구체적으로 이러한 유기물로서는, 탄소수 2~6인 카르복실산 혹은 그 유도체로 이루어진 유기물이 적합하게 사용될 수 있다. 구체적으로는 다음의 물질로 한정되는 것은 아니지만, 포화지방산인 헥산산(카프론산), 펜탄산(길초산), 부탄산(낙산(酪酸)), 프로판산(프로피온산) 등을 들 수 있다. 또한, 불포화지방산으로는, 소르빈산, 말레산 등을 들 수 있다.
- [0030] 상기한 것들 중, 특히 헥산산, 아디핀산, 소르빈산에 의해 은 나노 입자 표면을 피복시키면, 용이하게 제조할 수 있으며 또한 표면을 유기물로 피복한 은 나노 입자를 분말의 형태로 얻을 수 있다. 분말의 형태로 제공되는 것은, 본 발명과 같이 도전성 페이스트를 형성하는데 있어서, 배합이 용이해지므로 바람직하다. 뿐만 아니라, 이러한 유기물로 표면이 피복된 입자는 입자 입자의 형태를 유지하면서, 응집하여 용이하게 여과회수할 수 있다. 이때의 응집덩어리는 적어도 JISP-3801의 5종 C로 회수가능한 크기이므로, 2.5 μ m 이상이라고 할 수 있다.
- [0031] 참고로, 여과회수하면 청정한 여과액이 얻어지므로, 상기의 2.5 μ m라는 응집(2차) 입자 직경은 이른바 은 나노 입자의 평균 2차 입자 직경(D₅₀)과는 다른 것으로 생각된다. 왜냐하면, 상기의 입자 직경이 D₅₀값이라고 하면, 여과지에 의해 여과되지 못하고 통과하는 응집덩어리도 많이 존재할 것으로 생각되기 때문이다. 따라서, 상기의 응집(2차) 입자 직경은, 평균값이 아니라 적어도 2.5 μ m 정도의 크기를 가지는 응집덩어리가 된다고 해석해도 된다. 또한, 저온(100℃ 미만)에서의 건조 조작을 가하면, 건조분말로서 회수할 수도 있다.
- [0032] 또한, 도전성 페이스트는, 복수의 유기물에 의해 피복된 은 나노 입자를 사용하는 것이나, 혹은 다른 평균 입자 입자 직경을 가진 은 나노 입자를 병용하는 것도 가능하다.
- [0033] <은 미크론 입자>
- [0034] 발명자들은, 어느 정도 입자 직경이 큰 은 입자라 하더라도, 그 표면을 유기물로 피복함으로써, 은 나노 입자와 동일한 효과를 나타낸다는 것을 알아내었다. 평균 입자 직경(D₅₀)이 0.5~20 μ m인, 이들 입자를 은 나노 입자에 대해 '은 미크론 입자'라 부른다. 구체적인 양태로서 피복에 이용하는 유기물은, 탄소수 2~6인 카르복실산 혹은 그 유도체로 이루어진 유기물을 사용하여, 입자 표면을 피복하는 것이다. 피복에 이용하는 유기물은, 다음의 물질로 한정되는 것은 아니지만, 포화지방산인, 헥산산(카프론산), 펜탄산(길초산), 부탄산(낙산), 프로판산(프로피온산) 등을 들 수 있다. 또한, 불포화지방산으로는, 소르빈산, 말레산 등을 들 수 있다.

- [0035] 본 발명에 이용하는 은 미크론 입자는, 제조단계에서부터 유기물로 피복되도록 제작해도 된다. 또한, 시판되고 있는 은 미크론 입자에 대해, 치환법 등에 의해 상기의 유기물을 피복시켜서 제작해도 된다.
- [0036] <분산매>
- [0037] 본 발명에 따른 도전성 페이스트는, 은 입자(은 나노 입자, 혹은 은 미크론 입자)를 분산매에 분산시킨다. 이때 사용하는 분산매는 극성 용매인 것이 바람직하다.
- [0038] 특히, 각종 수지에 대해 상용성을 가지는 것을 사용하면 문제없지만, 물, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 에테르에스테르계, 알코올계, 탄화수소계, 아민계 등의 유기용제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0039] 구체적인 예로서는, 옥탄디올 등의 디올류, 알코올, 폴리올, 글리콜에테르, 1-메틸피롤리디논, 피리딘, 테르피네올, 부틸카르비톨, 부틸카르비톨아세테이트, 텍산올(texanol), 페녹시프로판올, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, γ -부티로락톤, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 메톡시부틸아세테이트, 메톡시프로필아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 락트산에틸, 1-옥탄올 등을 들 수 있다.
- [0040] 특히, 도전성 페이스트는, 일반적으로 인쇄에 의해 회로를 형성하기 위해 사용되므로, 인쇄시에 휘발성이 낮은 고비점(高沸點) 용제를 사용하는 것이 바람직하며, 테르피네올이나 부틸카르비톨아세테이트, 옥탄디올을 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 복수 종류의 용제를 조합하여 사용해도 된다. 상기 용제의 양은, 수지와 금속성분의 총량에 대해 60질량% 이하인 것이 바람직하고, 50질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0041] <분산제 성분>
- [0042] 본 발명에 따른 페이스트에는 분산제를 첨가해도 좋다. 이러한 분산제를 사용함으로써, 도전성 페이스트 중에서는 입자의 독립성을 확보한다. 그 성질로서는, 입자표면과 친화성을 가지는 동시에 분산매에 대해서도 친화성을 가지는 것이면 되며, 시판되고 있는 범용의 제품이어도 좋다. 또한, 1종류를 단독으로 사용하는 것뿐만 아니라, 복수 종류를 병용해도 상관없다. 분산제의 첨가량은, 은 나노 입자 및 은 미크론 입자를 포함한 총 은(銀) 질량에 대해 3.0질량% 이하, 바람직하게는 1.0질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5질량% 이하이다.
- [0043] 적합하게 이용가능한 분산제로서는, 지방산염(비누), α -sul포지방산에스테르염(MES), 알킬벤젠술포산염(ABS), 직쇄 알킬벤젠술포산염(LAS), 알킬황산염(AS), 알킬에테르황산에스테르염(AES), 알킬황산트리에탄올과 같은 저분자 음이온성(아니온성) 화합물, 지방산에탄올아미드, 폴리옥시에틸렌알킬에테르(AE), 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르(APE), 소르비톨, 소르비탄과 같은 저분자 비(非)이온계 화합물, 알킬트리메틸암모늄염, 디알킬디메틸암모늄클로라이드, 알킬피리디늄클로라이드와 같은 저분자 양이온성(카티온성) 화합물, 알킬카르복실베타인, 술포베타인, 레시틴과 같은 저분자 양성계(兩性系) 화합물이나, 나프탈렌술포산염의 포르말린 축합물, 폴리스티렌술포산염, 폴리아크릴산염, 비닐 화합물과 카르복실산계 단량체의 공중합체염, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올 등으로 대표되는 고분자 수계(水系) 분산제, 폴리아크릴산 부분 알킬에스테르, 폴리알킬렌폴리아민과 같은 고분자 비수계(非水系) 분산제, 폴리에틸렌이민, 아미노알킬메타크릴레이트 공중합체와 같은 고분자 카티온계 분산제가 대표적이지만, 본 발명의 입자에 적합하게 적용되는 것이라면, 여기에 예시한 바와 같은 형태의 것 이외의 구조를 가지는 것을 배제하지 않는다.
- [0044] 분산제로서, 구체적인 명칭을 들자면 다음과 같은 것이 알려져 있지만, 상기한 성질을 가지는 경우에는, 본란에 기재된 것 이외의 것의 사용을 배제하지 않는다. 예컨대, 산요 가세이 가부시키가이샤에서 제조한 뷰라이트 LCA-H, LCA-25H 등, 교에이샤 가가쿠 가부시키가이샤에서 제조한 플로렌 DOPA-15B 등, 니혼 루부리질 가부시키가이샤에서 제조한 솔 플러스 AX5, 솔스퍼스 9000, 솔식스 250 등, 에프카 애디티브즈(EFKA Additives)사에서 제조한 EFKA4008 등, 아지노모토 파인 테크노 가부시키가이샤에서 제조한 아지스파 PA111 등, 코그니스 재팬 가부시키가이샤에서 제조한 TEXAPHOR-UV21 등, 빅케미·재팬 가부시키가이샤(BYK Japan KK)에서 제조한 DisperBYK2020이나 BYK220S 등, 쿠스모토 가세이 가부시키가이샤에서 제조한 디스파론 1751N, 하이플라드 ED-152 등, 가부시키가이샤 네오스에서 제조한 FTX-207S, 프타젠트 212P 등, 도아 고세이 가부시키가이샤에서 제조한 AS-1100 등, 가오 가부시키가이샤에서 제조한 카오세라 2000, KDH-154, MX-2045L, 호모게놀 L-18, 레오돌 SP-010V 등, 다이이치 고교 세이야쿠 가부시키가이샤에서 제조한 에판 U103, 시아놀 DC902B, 노이젠 EA-167, 플라이서프 A219B 등, DIC 가부시키가이샤에서 제조한 메가팩 F-477 등, 닛신 가가쿠 고교 가부시키가이샤에서 제조한 실페이스 SAG503A, 다이놀 604 등, 산노프코 가부시키가이샤에서 제조한 SN 스파즈 2180, SN 레벨러 S-906 등, AGC 세이미 케미컬사에서 제조한 S-386 등을 예시할 수 있다.

- [0045] 또한, 분산제 외에, 페이스트의 안정성이나 인쇄성을 개선하기 위한 각종 첨가제를 첨가해도 좋다. 예컨대, 레벨링(leveling)제, 점도 조정제, 레올로지(rheology) 컨트롤제, 소포제, 드리핑(dripping) 방지제 등을 들 수 있다.
- [0046] <수지>
- [0047] 본 발명의 도전성 페이스트에 첨가되어야 할 수지는, 널리 알려진 열경화성 혹은 열가소형 중 어느 하나, 혹은 양쪽 모두를 채용할 수 있다. 수지의 첨가량으로서는, 은 나노 입자와 은 마이크론 입자를 합한 총 은(銀) 질량과 수지의 합계 질량에 대해 2~20질량%, 바람직하게는 2~15질량%의 첨가량으로 하는 것이 좋다. 첨가하는 수지의 양이 너무 많으면, 소성 후에 수지가 필요 이상으로 배선 중에 남게 되어, 도전성을 저하시키기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 수지의 첨가량을 적게 하면, 배선과 기판 간의 밀착성을 확보할 수 없으므로, 적어도 2질량% 정도는 첨가할 필요가 있다.
- [0048] (열가소성 수지)
- [0049] 본 발명에 있어서는, 수지의 열가소성 수지는 모두 사용이 가능하나, 그 중에서도, 아크릴 수지나 폴리에스테르 수지나 폴리우레탄 수지를 첨가하는 것이 바람직하다. 일반적으로 알려진 것으로는, 다음과 같은 것을 들 수 있다. 그러나, 상기한 성질을 가지는 경우에는, 본란에 기재된 것 이외의 것의 사용을 배제하지 않는다.
- [0050] 폴리우레탄 수지는, 통상 시판되고 있는 열가소성 우레탄 수지라면, 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, 폴리올 성분과 유기폴리이소시아네이트를 필수성분으로 하고, 임의성분으로서 사슬신장제(chain-elongating agent), 정지제 등을 이용하여 중합시켜 얻어지는 열가소성 우레탄 수지와 같은 것을 들 수 있다.
- [0051] 여기서, 상기에 이용되는 폴리이소시아네이트로서는, 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI), 리신이소시아네이트(LDI), 이소포론디이소시아네이트(IPDI), 크실렌렌디이소시아네이트(XDI), 수소 첨가 XDI(H₆-XDI), 수소 첨가 MDI(H₁₂-MDI), 트랜스시클로헥산-1,4-다이소시아네이트, 테트라메틸크실렌디이소시아네이트(TMXDI), 1,6,11-운데칸트라이소시아네이트, 1,8-다이소시아네이트-4-이소시아네이트메틸옥탄, 1,3,6-헥사메틸렌트라이소시아네이트, 비시클로헥탄트라이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트(TMDI) 등이나 이들의 유도체를 들 수 있으며, 그 중에서도, 황변성(黃變性)이 적다는 등의 점에서, HDI, IPDI, H₆-XDI, H₁₂-MDI가 보다 적합하다.
- [0052] 또한, 상기 폴리이소시아네이트와 함께 이용되는 폴리올로서는, 폴리올로서의 결정성이 낮은 것이 바람직하다고 생각된다. 구체적으로는, 폴리에틸렌아디페이트(PEA), 폴리부틸렌아디페이트(PBA), 폴리카보네이트(PCD), 폴리테트라메틸렌글리콜(PTMG), 폴리카프로락톤폴리에스테르(PCL), 폴리프로필렌글리콜(PPG) 등을 예시할 수 있다.
- [0053] 아크릴 수지는, (메타)아크릴산에스테르 단위 및/또는 (메타)아크릴산 단위를 구성 단위로서 가지는 수지를 가리킨다. (메타)아크릴산에스테르 또는 (메타)아크릴산의 유도체에 유래하는 구성 단위를 가지고 있는 것 등이어도 좋다.
- [0054] 여기서, (메타)아크릴산에스테르 단위로서는, 예컨대, (메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산에틸, (메타)아크릴산 n-프로필, (메타)아크릴산 n-부틸, (메타)아크릴산 t-부틸, (메타)아크릴산 n-헥실, (메타)아크릴산시클로헥실, (메타)아크릴산 2-에틸헥실, (메타)아크릴산벤질, (메타)아크릴산디시클로펜타닐옥시에틸, (메타)아크릴산디시클로펜타닐, (메타)아크릴산클로로메틸, (메타)아크릴산 2-클로로에틸, (메타)아크릴산 2-히드록시에틸, (메타)아크릴산 3-히드록시프로필, (메타)아크릴산 2,3,4,5,6-펜타히드록시헥실, (메타)아크릴산 2,3,4,5-테트라히드록시펜틸, 2-(히드록시메틸)아크릴산메틸, 2-(히드록시메틸)아크릴산에틸, 2-(히드록시에틸)아크릴산메틸 등의 단량체에 유래하는 구성 단위를 말한다.
- [0055] 한편, (메타)아크릴산 단위로서는, 예컨대, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 2-(히드록시메틸)아크릴산, 2-(히드록시에틸)아크릴산 등의 단량체에 유래하는 구성 단위를 말한다.
- [0056] 폴리에스테르 수지로서는 통상 알려져 있는 모든 수지를 사용할 수 있다. 그 제조방법을 예시하자면, 저분자 디올을 폴리카르복실산 혹은 그 에스테르 형성성 유도체 [산무수물, 저급 알킬(탄소수 1~4) 에스테르, 산 할로젠화물 등] 과의 축합중합에 의해 형성시킨 것이나 저분자 디올을 개시제로 하여 락톤 단량체를 개환중합한 것 등을 들 수 있다. 또한 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용하는 것도 무방하다.
- [0057] (열경화성 수지)

- [0058] 본 발명에 있어서는, 주지의 열경화성 수지를 모두 사용할 수 있다. 구체적으로 예를 들자면, 열경화성 수지로서는, 페놀 수지, 에폭시 수지, 불포화폴리에스테르 수지, 이소시아네이트 화합물, 멜라민 수지, 요소 수지, 실리콘 수지 등으로부터 선택할 수 있다. 여기서는, 에폭시 수지와 페놀 수지에 대해 설명하기로 한다.
- [0059] 본 발명에 따른 에폭시 수지로는, 도막(coated film)의 내후성(weatherability)을 개선하는 효과가 있는 것을 사용한다. 구체적으로, 에폭시 수지로서는, 모노에폭시화합물, 다가(多價) 에폭시화합물 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물이 이용된다. 여기서 모노에폭시화합물로서는, 부틸글리시딜에테르, 헥실글리시딜에테르, 페닐글리시딜에테르, 알릴글리시딜에테르, 파라-tert-부틸페닐글리시딜에테르, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 파라크실릴글리시딜에테르, 글리시딜아세테이트, 글리시딜부티레이트, 글리시딜헥소에이트, 글리시딜벤조에이트 등을 들 수 있다.
- [0060] 다가 에폭시 화합물로서는, 예컨대, 비스페놀A, 비스페놀F, 비스페놀AD, 비스페놀S, 테트라메틸비스페놀A, 테트라메틸비스페놀F, 테트라메틸비스페놀AD, 테트라메틸비스페놀S, 테트라브로모비스페놀A, 테트라클로로비스페놀A, 테트라플루오로비스페놀A 등의 비스페놀류를 글리시딜화한 비스페놀형 에폭시 수지; 비페놀, 디히드록시나프탈렌, 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌 등의 기타 2가(二價) 페놀류를 글리시딜화한 에폭시 수지; 1,1,1-트리스(4-히드록시페닐)메탄, 4,4-(1-(4-(1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸)페닐)에틸리덴)비스페놀 등의 트리스페놀류를 글리시딜화한 에폭시 수지; 1,1,2,2-테트라키스(4-히드록시페닐)에탄 등의 테트라키스페놀류를 글리시딜화한 에폭시 수지; 페놀노볼락, 크레졸노볼락, 비스페놀A노볼락, 브롬화페놀노볼락, 브롬화비스페놀A노볼락 등의 노볼락류를 글리시딜화한 노볼락형 에폭시 수지 등; 다가 페놀류를 글리시딜화한 에폭시 수지, 글리세린이나 폴리에틸렌글리콜 등의 다가 알코올을 글리시딜화한 지방족 에테르형 에폭시 수지; p-옥시안식향산, β-옥시나프토에산 등의 히드록시카르복실산을 글리시딜화한 에테르에스테르형 에폭시 수지; 프탈산, 테레프탈산과 같은 폴리카르복실산을 글리시딜화한 에스테르형 에폭시 수지; 4,4-디아미노디페닐메탄이나 m-아미노페놀 등의 아민 화합물의 글리시딜화물이나 트리글리시딜이소시아누레이트 등의 아민형 에폭시 수지 등의 글리시딜형 에폭시 수지와, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트 등의 지환족 에폭사이드 등이 예시된다.
- [0061] 상기의 에폭시 수지 중에서도, 저장 안정성을 높이는 관점에서 보면, 다가 에폭시 화합물이 바람직하다. 다가 에폭시 화합물 중에서도, 생산성이 압도적으로 높다는 관점에서, 글리시딜형 에폭시 수지가 바람직하다. 또한, 보다 바람직하게는, 경화 시의 접착성이나 내열성이 우수하다는 이유에서, 다가 페놀류를 글리시딜화한 에폭시 수지가 바람직하다. 한층 더 바람직하게는 비스페놀형 에폭시 수지인 것이 좋으며, 특히, 비스페놀A를 글리시딜화한 에폭시 수지와 비스페놀F를 글리시딜화한 에폭시 수지가 좋다.
- [0062] 또한, 수지의 형태로서는 액상을 나타내고 있는 것이 바람직하다. 참고로, 에폭시 당량(equivalent)으로서는 300 이하인 것이 바람직하다. 에폭시 당량이 300보다 커지면, 배선을 형성했을 때의 저항값이 높아지는 동시에 조성물이 고형이 되어, 사용시에 취급이 불편하므로 바람직하지 않다.
- [0063] 열경화성의 페놀 수지로서는, 예컨대, 액상 노볼락형 페놀 수지, 크레졸노볼락 수지, 디시클로펜타디엔계 페놀 수지, 테르펜계 페놀 수지, 트리페놀메탄계 수지, 페놀아랄킬 수지 등을 들 수 있다.
- [0064] <소결 촉진 성분>
- [0065] 본 발명에 따른 도전성 페이스트에는 상기의 성분에 더하여, 소결 촉진 성분으로서의 유기물을 첨가하는 것이 가장 큰 특징이다. 구체적으로는, 적어도 두 개의 카르복실기를 가진 디카르복실산을 선택하는 것이 좋다. 이러한 구성의 물질을 선택하여 첨가함으로써, 유기물로 피복된 은 나노 입자 혹은 은 마이크론 입자로 이루어진 도전성 페이스트는, 저온에서의 열처리에 의해서도, 은 나노 입자 혹은 은 마이크론 입자 간의 소결이 발생하여, 높은 도전성을 발현하는 도전막을 이룰 수 있게 된다.
- [0066] 상기 소결 촉진 성분은, 탄소수가 2~8인 디카르복실산 구조를 가지는 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산 등을 예시할 수 있다. 구조 중에 있어서의 합계 탄소수가 많아지면, 활성이 낮아진다. 그러면, 은 나노 입자 혹은 은 마이크론 입자를 포함한 도전성 페이스트의 저온에서의 열처리는, 높은 도전성을 발현하는 도전막을 이루기가 어려워진다. 저온에서의 열처리로는, 은 나노 입자 혹은 은 마이크론 입자 간의 소결을 발생시키기가 어려워지기 때문이다. 또한, 탄소수가 너무 높은 것을 사용하면, 첨가한 물질 자체가 소결을 억제하거나 혹은 막 내에 잔존함으로써, 높은 도전성을 발현하기 어려워지므로 바람직하지 않다.
- [0067] 보다 구체적으로는, 디카르복실산으로서는, 구조 중에 있어서의 합계 탄소수가 적을수록 바람직하며, 탄소수가 2~8, 바람직하게는 2~7, 더욱 바람직하게는 2~5의 범위인 디카르복실산이다. 또한, 이러한 성분은 도전성

페이스트의 총 중량에 대해 0.01~2.0질량%이면 되며, 바람직하게는 0.1~1.5질량%의 범위이다. 특히, 말론산이나 글루타르산을 첨가하면, 소결 촉진 작용이 생긴다는 것이 확인되었다.

[0068] 도전성 페이스트 중에 포함되는 디카르복실산의 양은, 예컨대 고속 액체 크로마토그래피(HPLC)나, 폴리머계 역상(逆相) 크로마토그래피를 사용하여 확인할 수 있다.

[0069] <도전성 페이스트의 제조>

[0070] 본 발명에 따른 도전성 페이스트는, 위에서 설명한 바와 같이 은 나노 입자 혹은 은 마이크론 입자의 표면이 탄소 수 2~8인 유기물에 의해 피복된 것을 이용하여 제조된다. 이러한 구성의 은 나노 입자 혹은 은 마이크론 입자의 제조방법은 아무런 제한을 받지 않지만, 예컨대 공지의 은 나노 입자 혹은 은 마이크론 입자의 표면을 상기한 범위의 탄소수의 유기물로 치환하는 것 등을 예시할 수 있다.

[0071] 그리고, 유기물로 피복한 은 나노 입자 혹은 은 마이크론 입자와 상기의 성질을 가지는 소결 촉진 성분과 경우에 따라 분산제 및 수지와, 상기의 극성 용매를 혼합한다. 이후, 혼련탈포기(混鍊脫泡機, defoaming kneader)에 도입하여 해당 성분의 혼합반죽물을 형성시킨다. 이후, 경우에 따라 기계적 분산처리를 행하여 도전성 페이스트를 형성시킨다.

[0072] 상기의 기계적 분산처리에는 은 입자의 현저한 깨짐을 수반하지 않는다는 조건 하에서, 공지의 어느 방법도 채용이 가능하다. 구체적으로는, 초음파 분산, 디스퍼(disper), 3단 롤밀(3-roll mill), 볼밀(ball mill), 비즈 밀(bead mill), 2축 니더(kneader), 자공전식(自公轉式) 교반기 등을 예시할 수 있으며, 이것들은 단독으로 혹은 복수를 연속하여 사용하는 것도 가능하다.

[0073] <도전막의 평가>

[0074] (인쇄방법)

[0075] 스크린 인쇄기, 혹은 메탈 마스크를 이용하여, 제작한 도전성 페이스트를 인쇄하고, 소성한 후, 도전막의 평가를 실시하였다. 점도의 조정에는, 레오미터(HAAKE에서 제조한 RheoStress 600), 및 $\phi 35\text{mm}$, 각도 2° 인 콘(cone)을 이용하여 점도를 조절하였다. 측정시의 갭은 0.105mm , 온도는 25°C 의 조건에서, 전단속도를 1.57, 3.13, 6.27, 15.67, 31.34, 62.70, 156.7 [1/s] 로 변화시키면서 각 전단속도에서 20초 후의 값의 점도를 측정하였다. 이 중, 전단속도가 15.67 [1/s] 일 때의 값을 점도로 하였다. 참고로, 실시예, 비교예에 이용한 도전성 페이스트는, 흐림(blur) 등의 인쇄 불량량이 일어나지 않도록, 점도를 $30\text{Pa}\cdot\text{s}$ 가 되도록 제작하였고, 그 배합량은 표 1~표 3에 기재한 대로이다.

[0076] (스크린 인쇄)

[0077] 막두께가 $34\mu\text{m}$ 인 스크린 판(版)을 사용하여, 도전성 페이스트를 선폭 $300\mu\text{m}$ 의 패턴으로 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(Toray Industries, Inc.에서 제조한 Lumirror 75S10)에 인쇄하였다. 얻어진 인쇄 기판을 소성로(Yamato Scientific Co., Ltd.에서 제조한 DKM400)를 이용하여, 대기 중에서 120°C 로 60분간 열처리한 것에 대해, 체적저항률을 측정하였다.

[0078] (메탈 마스크 인쇄)

[0079] 막두께가 $30\mu\text{m}$ 인 메탈 마스크를 사용하여, 도전성 페이스트를 $10\text{mm}\square(10\text{mm square})$ 의 패턴으로 알루미늄 상에 솔리드 인쇄(solid printing)하였다. 얻어진 인쇄 기판을 소성로(Yamato Scientific Co., Ltd.에서 제조한 DKM400)를 이용하여, 대기 중에서 120°C 로 60분간 열처리한 것에 대해, 체적저항률을 측정하였다.

[0080] <체적저항률의 측정>

[0081] (배선)

[0082] 스크린 인쇄에 의해 기판 상에 형성한 배선의 선저항을 2단자형 저항률계(HIOKI E.E. CORPORATION에서 제조한 $m\Omega$ HiTESTER 3540)로 측정하고, 도전막의 두께를 표면조도계(TOKYO SEIMITSU CO., LTD.에서 제조한 SURFCOM 1500D)로 측정하였다. 최종적으로 배선의 체적저항률은, 다음의 식(1)에 의해 구하였다.

[0083]
$$\text{체적저항률}(\mu\Omega\cdot\text{cm}) = \text{실측저항}(\Omega) \times \text{막두께}(\mu\text{m}) \times \text{선폭}(\mu\text{m}) \div \text{선길이}(\mu\text{m}) \times 10^2 \quad \dots (1)$$

[0084] (솔리드 막(solid film))

[0085] 메탈 마스크로 기판 상에 도전성 페이스트를 인쇄하여, 형성된 $10\text{mm}\square$ 패턴의 도전막의 표면저항을 4단자형 저

항를계(Mitsubishi Chemical Corporation에서 제조한 LORESTA GP MCP-T160)로 측정하고, 도전막의 두께를 표면 조도계(TOKYO SEIMITSU CO., LTD.에서 제조한 SURFCOM 1500D)로 측정하였다. 최종적으로, 10mm□ 패턴의 솔리드 막의 체적저항률은 식 (2)에 의해 구하였다.

[0086] 체적저항률($\mu \Omega \cdot \text{cm}$) = 표면저항(Ω/\square) \times 막두께(μm) $\times 100$... (2)

[0087] <색차>

[0088] 도전성 페이스트를 유리기관(EAGLE XG) 상에 세로 2.0~2.5cm, 가로 1.5~2.0cm로 솔리드 인쇄하고, 이것을 대기 중에서 120℃로 60분간 소성하여 막을 형성시킨 것에 대해, 표색(表色)을 측정하였다. 참고로, 색차 측정은, 색차 측정 장치(NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.에서 제조한 SQ-2000)를 사용하여 행하였다. 측정 결과는 L*a*b* 표색계로 표기하였다. 특히, 본 발명에 따른 도전성 페이스트는, L*a*b* 표색계로 나타내었을 때의 a*값에 특징이 있으며, 디카르복실산으로 이루어진 첨가물을 첨가하지 않을 때, 이 값이 2.0보다 높아지고, 첨가한 경우에는 2.0 이하의 값을 나타낸다.

[0089] 즉, a*값이 2.0보다 높은 경우에는, 도전막의 저항이 극단적으로 높은 값을 나타내며, 이보다 낮은 경우에는 도전막의 저항이 낮다. 즉, 본 발명에서는, 완성된 도전막에 디카르복실산이 함유되어, 도전성이 우수한 도전막이 되었을 경우에는, 도전막의 색상(hue)으로 판단할 수 있다.

[0090] (소성에 의한 결정 성장성 평가)

[0091] 도전성 페이스트의 10mm□ 패턴을 구리 혈 셀 판(copper hull cell panel) 상에 인쇄하고, 이것을 대기 중에서 120℃로 60분간 소성하여 막을 형성시킨 것에 대해, X선 회절법에 의해, 결정자 직경을 측정하여 결정의 성장 정도를 확인하였다. 참고로, 이때에는 X선 회절장치(Rigaku Corporation에서 제조한 RINT-2100)를 사용하여 행하였다. 관구(管球)는 코발트 관구를 사용하고, 관 전압 40kV, 관 전류 30mA에서 측정하였다. 결정자의 성장 정도의 산출은, 결정자 직경의 크기로 비교한다. 특히, Ag(111)의 회절면에서 행하므로, $2\theta=40\sim 50^\circ$ 의 범위(스캔 속도: 0.167°/분)에서 측정하였다. 참고로, 결정자 직경은 셰러법(Scherrer method)에 의해 산출하였다.

[0092] (도전성 페이스트 등의 TG에 의한 평가)

[0093] TG측정은, TG/DTA 장치(Seiko Instruments Inc.에서 제조한 TG/DTA 6300)를 이용하여, 분체(粉體) 혹은 도전성 페이스트 20mg을 10℃/min의 승온속도로 상온에서부터 700℃까지 대기 중에서 승온시켜 나갔다.

[0094] 실시예

[0095] 우선, 표 1에 기재한 은 나노 입자를 이용한 예에 대해 설명한다.

[0096] <실시예 1>

[0097] (은 나노 입자의 합성예)

[0098] 실시예에 나타난 입자의 제작예로서, 소르빈산으로 피복된 은 나노 입자를 제조하는 예에 대해 설명한다. 500mL의 비커(beaker)에 질산은(TOYO KAGAKU, INC. 제조) 13.4g을 순수(純水) 72.1g에 용해시켜, 은 용액을 제작하였다.

[0099] 이어서, 5L의 비커에 1.34L의 순수를 넣고, 질소를 30분간 통기시킴으로써, 용존 산소를 제거하면서 60℃까지 승온시켰다. 소르빈산(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제조) 17.9g을 첨가하였다. 그리고 나서, pH 조정을 위해 28%의 암모니아수(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제조) 2.82g을 첨가하였다. 상기 암모니아수의 첨가에 의해 반응이 개시된다. 이것을 교반하면서, 반응 개시로부터 5분 경과 후에 함수 히드라진(순도 80%, Otsuka Chemical Co., Ltd. 제조) 5.96g을 첨가하였다.

[0100] 반응 개시로부터 9분 경과 후에, 제작해 둔 은 용액을 첨가하여 반응시켰다. 이후 30분 숙성시켜 소르빈산으로 피복된 은 나노 입자를 제작하였다. 이후, No5C의 여과지로 여과하고, 순수로 세정하여, 은 나노 입자 응집체를 얻었다. 이와 같이 하여 얻어지는 은 나노 입자 응집체는, 적절히 예컨대 입자 표면의 유기물을 치환하거나, 직접 상기와 동일한 방법을 이용하거나 함으로써 얻어진 것을 사용하였다. 상기 은 나노 입자 응집체를 진공건조기에 의해 대기 중에서 80℃로 12시간의 조건으로 건조시켜, 은 나노 입자의 응집체 건조 분말을 얻었다.

[0101] (도전성 페이스트의 제작)

- [0102] 얻어진 소르빈산 피복 은 나노 입자 응집체의 건조분말(평균 입자 입자 직경 : 100nm) 70g에, 부틸카르비톨아세테이트(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제조) 1.3g과, 열가소성 폴리우레탄 수지 유리아노(UREARNO) 8001(ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 제조) 22.3g과, 고분자계 안료분산제 아지스퍼(AJISPER) PA-111(Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc. 제조) 0.35g과, 말론산(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제조) 0.14g을 각각 첨가하여 혼합하였다.
- [0103] 얻어진 혼합물을 3단 롤(EXAKT Apparatebaus에서 제조한 M-80S)에서 5회 통과시킴으로써 도전성 페이스트를 제작하였다. 제작된 도전성 페이스트는, 점도를 확인하면서, 분산매를 첨가하여, 인쇄에 적절한 점도인 30Pa·s로 조정하였다. 점도 조정의 결과, 최종적으로 첨가한 부틸카르비톨아세테이트는 총 8.9g이 되었다. 얻어진 도전성 페이스트를 기판에 인쇄하여, 120℃에서 60분간의 조건(이후, 「120℃ 60분」으로 기재함.)으로 가열처리하여 도전막을 형성시켰다. 120℃ 60분의 처리에 의해 얻어진 도전막의 체적저항률은, 24 μΩ·cm였다.
- [0104] 상기한 X선 회절에 의한 결정자 직경은 37.65nm였다. 또한, 얻어진 소성막은 약간 황색을 띤 색상을 나타내고 있으며, 색차계에 의해 막의 색차를 구한 바, L*이 60.89, a*가 1.04, b*가 9.31이었다. 또한, SEM에 의해 소성막의 형태를 관찰한 바, 원래는 입자형상을 하고 있던 덩어리가 2 내지 3개씩 용착되어, 1개의 덩어리가 된다는 점이 관측되었다. 이것으로부터, 120℃의 저온이라 하더라도 입자 입자의 형태인 채가 아니라, 입자 성장 (particle growth)이 발생되었음이 확인되었다.
- [0105] 또한, 원래의 분말(소르빈산으로 피복된 은 나노 입자)과 원래의 분말에 첨가제(소결촉진제 : 말론산)를 첨가한 것의 TG도의 비교를 도 1에 나타내었다. 첨가제는 원래의 분말에 대해 0.2질량%를 혼합하고, 원래의 분말과 첨가제의 혼합물을 28mg 덜어내어 평가를 실시하였다. 세로축은 손실 중량(%)이고, 가로축은 온도이다. 이것으로부터, 원래의 분말의 TG도(「나노입자만인 경우」라고 기재)와, 첨가제를 첨가한 TG도(「소결촉진제+나노입자인 경우」라고 기재)가 크게 다르며, 중량 감소가 수렴(收束)되는 온도에서 50℃ 이상의 저하가 보여지고 있음을 알 수 있다.
- [0106] <비교예 1>
- [0107] 실시예 1에 있어서, 첨가제인 말론산을 첨가하지 않은 것 이외에는 실시예 1을 반복하였다. 얻어진 소성막의 물성을 표 1에 나타내었다.
- [0108] X선에 의한 결정자 직경은 29.90nm였다. 또한, 얻어진 소성막은 약간 붉은빛을 띠는 색상을 나타내고 있으며, 색차계에 의해 막의 색차를 구한 바, L*이 63.54, a*가 4.04, b*가 4.05였다. 또한, SEM에 의해 소성막의 형태를 관찰한 바, 미세한 입자가 그대로의 형성으로 유지되고 있었다는 점을 확인할 수 있었다. 이것으로부터, 120℃의 저온이기 때문에, 미세한 입자가 그대로 형태를 유지하여, 입자 성장이 그다지 진행되지 않았음을 알 수 있다.
- [0109] <실시예 2~5>
- [0110] 첨가제인 말론산의 첨가량을 표 1에 나타낸 바와 같은 배합량으로 변화시켜, 실시예 1을 반복하였다. 얻어진 소성막의 물성을 표 1에 나타내었다.
- [0111] 실시예 1~5에 대해, 첨가제의 첨가량과 은 나노 입자로 피복되어 있는 피복제 존재량의 비와 체적저항률의 관계를 도 3에 나타내었다. 도 3에 있어서, 세로축은 체적저항률(μΩ·cm)이고, 가로축은 첨가제량/은 입자 피복제량(질량비)이다. 그 값은 표 1에도 나타내었다. 도 3으로부터, 은 입자 피복제량에 대해 첨가제량의 비율이, 0.25(비율 25%) 이상이 되면, 체적저항률은 매우 낮은 값(36 μΩ·cm 이하)으로 안정됨을 알 수 있다.
- [0112] 참고로, 도 3에서의 첨가제의 첨가량과 은 나노 입자로 피복되어 있는 피복제량의 비는, 첨가제의 첨가량(g)/(은 나노 입자 첨가량(g)×은 입자에 있어서의 피복제 비율)로 나타낼 수 있다. 은 나노 입자의 피복제 비율이란, 상기 회분 측정에 의해 산출되는 유기물 비율이며, 피복제 비율=1-(회분 처리 후의 잔존 중량(g)/회분 처리된 시료 중량(g))×100으로 나타내어진다. 구체적인 수치로 말하자면, 실시예 1에 있어서 사용하고 있는 소르빈산 60nm의 피복제 비율은 0.8질량%이다.
- [0113] <실시예 6~8>
- [0114] 실시예 1에 있어서, 도전성 페이스트를 구성하는 은 나노 입자의 종류를 표 1에 나타낸 바와 같이 각각 변화시킨 것 이외에는 실시예 1의 방법을 반복하였다. 또한, 소르빈산 60nm, 핵산산 20nm, 부탄산 100nm의 피복제 비율은, 각각 1.22질량%, 2.86질량%, 0.8질량%이다. 얻어진 소성막의 물성을 표 1에 나타내었다.

[0115] <실시에 9~10>

[0116] 실시예 1에 있어서, 은 나노 입자와 말론산의 배합량을 표 1에 나타난 바와 같이 변화시킨 것 이외에는 실시예 1의 방법을 반복하였다. 얻어진 소성막의 물성을 표 1에 나타내었다.

[0117] <실시에 11~12, 비교예 2~3>

[0118] 실시예 1에 있어서 첨가하는 첨가제의 종류를 각각 변화시킨 것 이외에는, 실시예 1을 반복하였다. 얻어진 소성막의 물성을 표 1에 나타내었다.

[0119] [표 1]

배합지표	실시예1		실시예2		실시예3		실시예4		실시예5		실시예6		실시예7		실시예8		실시예9		실시예10		실시예11		실시예12		비교예1		비교예2		비교예3	
	소르빈산	말론산	소르빈산	말론산	소르빈산	말론산	소르빈산	말론산	소르빈산	말론산	소르빈산	말론산	소르빈산	말론산	소르빈산	말론산	소르빈산	말론산	소르빈산	말론산	소르빈산	말론산	소르빈산	말론산	소르빈산	말론산	소르빈산	말론산	소르빈산	말론산
입자량 (g)	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
구경상 100nm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
구경상 60nm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
구경상 20nm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
구경상 100nm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
첨가제량 (g)	0.14	1.40	0.07	0.56	1.05	-	-	-	-	-	0.18	0.42	0.14	0.13	0.15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
말론산	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
클루릴산	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
아황산이산화	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
탄산	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
디글리콜산	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
첨가제량(입자 피복제량)	0.25	2.50	0.13	1.00	1.88	0	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
수지량 (g)	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3
용제량 (g)	8.9	7.7	8.3	8.9	8.9	7.3	18.1	18.7	7.2	7.9	6.7	8.3	8.8	8.6	7.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
본질제량 (g)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
막두께	3.1	2.4	2.4	2.7	2.7	2.1	1.9	2.0	2.9	2.7	3.5	2.1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
표기	24	36	110	28	36	OR	27	48	35	48	19	78	177	OR	18	OR	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8

*OR은 저항이 너무 높아서 측정불가

[0120]

[0121] <실시에 13>

[0122] 첨가가 입자 직경에 의존하지 않음을 확인하기 위해, 입자 직경이 한층 더 큰 입자에 적용한 경우에 대해서도 확인하였다. 실시예 1의 은 나노 입자를 대신하여, 소르빈산 피복 은 플레이크 형상 분말(평균입경 : 3 μ m, 피복제 비율 : 0.1질량%)을 이용하고, 또한 표 2에 기재된 배합량으로 한 것 이외에는 실시예 1을 반복하였다. 얻어진 소성막의 물성을 표 2에 나타내었다. 참고로, 은 플레이크 형상 분말은 은 마이크론 입자이다.

[0123] <실시에 14>

[0124] 실시예 13에 있어서, 말론산 첨가량을 표 2에 나타난 양으로 감소시킨 것 이외에는 실시예 13을 반복하였다. 얻어진 소성막의 물성을 표 2에 나타내었다. 약간 저항이 높기는 하지만, 도전막이 형성되어 있음을 알 수 있다.

[0125] <비교예 4>

[0126] 실시예 13에 있어서 말론산을 첨가하지 않은 것 이외에는 실시예 13을 반복하였다. 얻어진 소성막의 물성을 표 2에 나타내었다. 말론산을 첨가하지 않으면, 도전성이 전혀 얻어지지 않음을 알 수 있다.

[0127] <비교예 5>

[0128] 실시예 13에 있어서, 사용하는 은 플레이크 분말을 올레산(탄소수 18)으로 피복한 것으로 치환한 것 이외에는 실시예 13을 반복하였다. 얻어진 소성막의 물성을 표 2에 나타내었다. 소결촉진제인 말론산을 첨가하더라도, 장쇄(長鎖)로 되어 있는 올레산을 사용하면 도전성을 전혀 얻을 수 없음을 알 수 있다.

[0129] <실시예 15>

[0130] 은 나노 입자와 은 마이크론 입자의 혼합상태에서도 동일한 효과가 얻어지는지의 여부를 확인하기 위해, 실시예 13에 있어서의 절반의 양의 플레이크 분말을 실시예 1에서 사용하였던 소르빈산 피복 은 나노 입자로 치환한 것 이외에는 실시예 13을 반복하였다. 얻어진 소성막의 물성을 표 2에 나타내었다. 실시예 13(39 μΩ·cm)보다 저저항인 도전막(28 μΩ·cm)이 형성되어 있음이 확인되었다.

[0131] [표 2]

		실시예13	실시예14	비교예4	비교예5	실시예15
은입자량 (g)	소르빈산	—	—	—	—	35.0
	구형상	70.0	70.0	70.0	—	35.0
첨가제량 (g)	올레산	—	—	—	70.0	—
	말론산	0.14	0.02	—	0.14	0.14
첨가제량/은입자피복제량		2.5	0.25	0	2.5	0.44
수지량 (g)	유리아노8001 (폴리우레탄 수지)	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3
용제량 (g)	BCA (부틸카르비톨 아세테이트)	1.3	2.1	1.6	2.6	5.1
분산제량(g)	아지스퍼 PA111	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
막두께	μm	3.1	2.8	2.8	2.7	2.8
체적저항률	μΩ·cm	39	204	OR	OR	28

*OR은 저항이 너무 높아서 측정불가

[0132]

[0133] 이러한 효과가 특정한 수지에만 발현되는 성질이 아님을 보여주기 위해, 수지의 종류를 다양하게 변화시킨 예에 대해 나타내었다. 참고로, 도 2에, 이러한 체적저항값의 비교를 나타내었다. 이하에서는 이에 대해 상세히 설명한다.

[0134] <실시예 16, 비교예 6>

[0135] 실시예 1에 있어서의 수지(열가소성 폴리우레탄 수지 유리아노 8001)의 양(22.3g)을 표 3에 나타낸 분량(10.6

g)으로 변화시킨 것 이외에는 실시예 1을 반복하였다. 또한, 비교예 6은 실시예 16에 있어서, 말론산을 첨가하지 않은 경우의 결과이다. 표 3에 기재한 대로, 말론산을 첨가함으로써 체적저항률은 측정 불능(비교예 6)이었던 것이, $23 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 16)까지 저하되어, 극적으로 도전성이 양호해졌음을 알 수 있다.

[0136] <실시예 17, 비교예 7>

[0137] 실시예 1에 있어서의 수지(열가소성 폴리우레탄 수지 유리아노 8001)를 다른 수지(TOYOBO CO., LTD.에서 제조한 열가소성 폴리에스테르 수지 바이론 500, 폴리에스테르 수지 고휘분 100질량%)로 변경하고, 또한, 분량도 표 3에 나타난 분량(3.7g)으로 변화시킨 것 이외에는, 실시예 1을 반복하였다. 또한, 비교예 7은 실시예 17에 있어서, 말론산을 첨가하지 않은 경우의 결과이다. 표 3에 기재한 대로, 말론산을 첨가함으로써 체적저항률은 측정 불능(비교예 7)이었던 것이, $26 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 17)까지 저하되어, 극적으로 도전성이 양호해졌음을 알 수 있다.

[0138] <실시예 18, 비교예 8>

[0139] 실시예 1에 있어서의 수지(열가소성 폴리우레탄 수지 유리아노 8001)를 다른 수지(MITSUBISHI RAYON CO., LTD.에서 제조한 열가소성 아크릴 수지 BR-102, 아크릴 수지 고휘분 100질량%)로, 용매(부틸카르비톨아세테이트)를 다른 용매(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.에서 제조한 테르피네올)로 변경하고, 또한, 분량도 표 3에 나타난 분량(3.7g)으로 변화시킨 것 이외에는 실시예 1을 반복하였다. 또한, 비교예 8은 실시예 18에 있어서, 말론산을 첨가하지 않은 경우의 결과이다. 표 3에 기재한 대로, 말론산을 첨가함으로써 체적저항률은 $6300 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ (비교예 8)였던 것이, $18 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 18)까지 저하되어, 극적으로 도전성이 양호해졌음을 알 수 있다.

[0140] <실시예 19, 비교예 9>

[0141] 실시예 1에 있어서의 수지(열가소성 폴리우레탄 수지 유리아노 8001)를 다른 수지(열가소성 폴리우레탄 수지 유리아노 8001)로 변경하고, 또한, 분량도 표 3에 나타난 분량(6.7g)으로 변화시킨 것 이외에는 실시예 1을 반복하였다. 또한, 비교예 9는 실시예 19에 있어서, 말론산을 첨가하지 않은 경우의 결과이다. 표 3에 기재한 대로, 말론산을 첨가함으로써 체적저항률은 $360 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ (비교예 9)였던 것이, $49 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 19)까지 저하되어, 도전성이 양호해졌음을 알 수 있다.

[0142] <실시예 20, 비교예 10>

[0143] 실시예 1의 수지(열가소성 폴리우레탄 수지 유리아노 8001)를 열경화성 에폭시 수지(Mitsubishi Chemical Corporation에서 제조한 828XA, 에폭시 수지 고휘분 100질량%)로, 용매(부틸카르비톨아세테이트)를 다른 용매(테르피네올)로 변경하고, 또한, 분량도 표 3에 나타난 분량(3.7g)으로 한 것 이외에는 실시예 1을 반복하였다. 또한, 비교예 10은 실시예 20에 있어서, 말론산을 첨가하지 않은 경우의 결과이다. 표 3에 기재한 대로, 말론산을 첨가함으로써 체적저항률은 $484 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ (비교예 10)였던 것이, $23 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 20)까지 저하되어, 극적으로 도전성이 양호해졌음을 알 수 있다.

[0144] <실시예 21, 비교예 11>

[0145] 실시예 1의 수지(열가소성 폴리우레탄 수지 유리아노 8001) 22.3g을 열경화성 이소시아네이트 수지(Asahi Kasei Chemicals Corporation에서 제조한 DURANATE SBN-70D) 2.8g과 열가소성 폴리우레탄 수지 유리아노 8001 16.5g으로 변경한 것 이외에는 실시예 1을 반복하였다.

[0146] 또한, 비교예 11은 실시예 21에 있어서, 말론산을 첨가하지 않은 경우의 결과이다. 표 3에 기재한 대로, 말론산을 첨가함으로써 체적저항률은 측정 불능(비교예 11)이었던 것이, $38 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ (실시예 21)까지 저하되어, 극적으로 도전성이 양호해졌음을 알 수 있다. 참고로, 색차계에 의해 막의 색차를 구한 바, 실시예 21에서는 L^* 이 52.98, a^* 가 -0.52, b^* 가 9.37, 비교예 11에서는 L^* 이 64.96, a^* 가 3.90, b^* 가 7.78이었다.

[0147] <실시예 22>

[0148] 실시예 1에 있어서 도전성 페이스트를 구성하는 은 나노 입자의 종류와 첨가량, 용매, 분산제 및 수지의 첨가량을 표 3에 나타난 바와 같이 변화시킨 것 이외에는, 실시예 1을 반복하였다. 용매는 페닐글리콜(Nippon Nyukazai Co., Ltd. 제조)로 변경하였다. 얻어진 소성막의 물성을 표 3에 나타내었다.

[0149] <실시예 23>

[0150] 실시예 21에 있어서 도전성 페이스트를 구성하는 은 나노 입자의 종류, 말론산 및, 분산제의 첨가량을 표 3에 나타난 바와 같이 변화시킨 것 이외에는, 실시예 21을 반복하였다. 얻어진 소성막의 물성을 표 3에

[0157] [표 4]

	실시예1	실시예2	실시예7	실시예18	실시예19	실시예21	비교예1	비교예2	비교예8	비교예9	비교예11
L*	60.89	60.05	62.66	66.01	60.15	52.98	63.54	55.39	62.51	60.65	64.96
a*	1.04	-1.45	0.04	-0.46	0.34	-0.52	4.04	2.20	6.91	4.68	3.90
b*	9.31	15.51	15.05	15.50	10.24	9.37	4.05	4.44	6.74	11.82	7.78
체적저항률 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	24	36	48	18	49	38	OR	OR	6300	360	OR

*OR은 저항이 너무 높아서 측정 불가

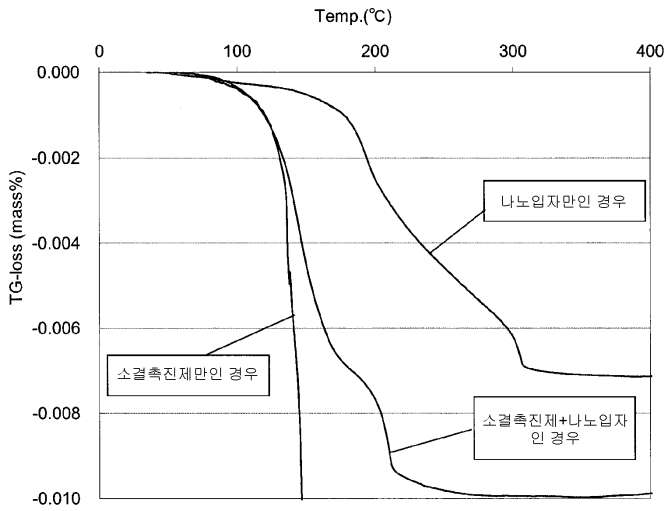
[0158]

[0159] 산업상의 이용 가능성

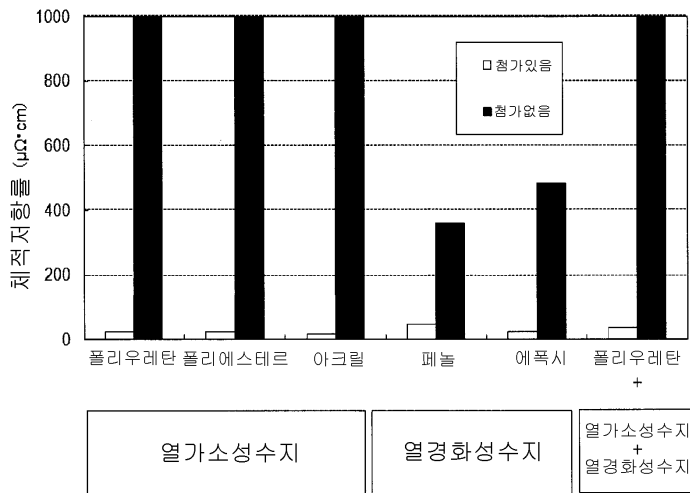
[0160] 본 발명에 따른 도전성 페이스트는, 「인쇄전자(printed electronics)」에 적합하게 사용할 수 있으며, 현재 검토가 진행되고 있는, 인쇄 CPU, 인쇄 조명, 인쇄 태그, 올 프린트 디스플레이, 센서, 프린트 배선판, 유기 태양 전지, 전자북, 나노임프린트(nanoimprint) LED, 액정·PDP 패널, 인쇄 메모리 등에 사용이 가능하다.

도면

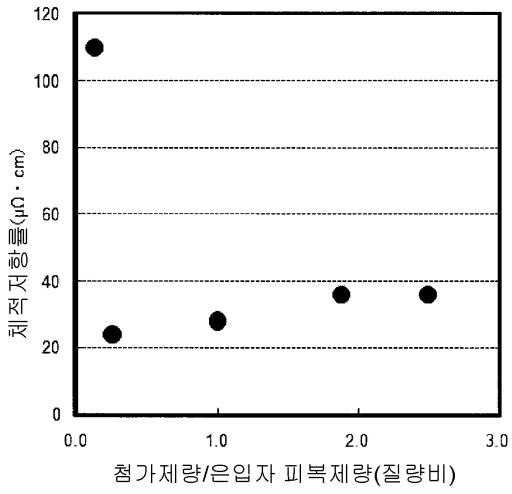
도면1



도면2



도면3



도면4

