



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월11일
(11) 등록번호 10-1405656
(24) 등록일자 2014년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/22 (2006.01) C09D 11/30 (2014.01)
H05K 1/09 (2006.01) B22F 9/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7008459
(22) 출원일자(국제) 2007년10월12일
심사청구일자 2012년10월11일
(85) 번역문제출일자 2009년04월24일
(65) 공개번호 10-2009-0069182
(43) 공개일자 2009년06월29일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/008876
(87) 국제공개번호 WO 2008/049519
국제공개일자 2008년05월02일
(30) 우선권주장
10 2006 050 380.5 2006년10월25일 독일(DE)
10 2007 037 079.4 2007년08월06일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
JP2005507452 A*
JP2004119790 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
클라리언트 인터내셔널 리미티드
스위스 체하-4132 무텐즈 1 로타우스슈트라쎄 61
(72) 발명자
블, 마티아스
독일 51061 쾰른 밀츠스트라쎄 1
아이텐, 스테파니
독일 51371 레버쿠젠 하인리히-뵐-스트라쎄 42
키일스트라, 요한
독일 51519 오펜탈 쿠엘렌베크 10
(74) 대리인
위혜숙, 양영준

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 한상일

(54) 발명의 명칭 은을 함유한 수성 조성물 및 전기 전도성 또는 반사 코팅의 제조를 위한 그의 용도

(57) 요약

본 발명은 은-함유 분산 수-함유 조성물 및 전기 전도성 및/또는 광학 반사 코팅을 생성하는 그의 용도를 기술한다.

조성물은

- a) 레이저 상판 분광기를 사용하여 측정시 150 nm 이하, 바람직하게는 100 nm 이하, 특히 바람직하게는 40 내지 80 nm의 유효 직경을 가지며 바이모달 크기 분포를 갖는 은 금속 입자 0.5 내지 30 중량부,
- b) 물 및 임의로는 30 중량부 이하의 용매 50 내지 99.5 중량부,
- c) 1종 이상의 특히 중합체성 분산제 0.01 내지 10 중량부,
- d) 막-형성제 0 내지 5 중량부, 및 임의로는
- e) 첨가제 0 내지 5 중량부,
- f) 전도성 중합체 0 내지 5 중량부

를 적어도 함유하고, 150 mPa.s 이하의 점도를 갖는다.

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 레이저 상관 분광기를 사용하여 측정시, 150 nm 이하의 유효 직경을 가지며 바이모달(bimodal) 크기 분포를 갖는 은 금속 입자 0.5 내지 30 중량부,
- b) 물 50 내지 99.5 중량부,
- c) 1종 이상의 분산제 0.01 내지 10 중량부,
- d) 막-형성제 0 내지 5 중량부,
- e) 안료, 소포제, 광 안정화제, 광학 증백제(optical brightener), 부식 억제제, 산화방지제, 살조제(algicide), 가소제, 증점제, 표면 활성 물질의 군으로부터 선택되는 첨가제 0 내지 5 중량부,
- f) 전도성 중합체 0 내지 5 중량부

를 적어도 함유하고, 점도가 150 mPa.s 이하인 것을 특징으로 하는 은-함유 분산 수-함유 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 분산제가 중합체성 분산제인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 분산제가, 알콕실레이트, 알킬올아미드, 에스테르, 아민 옥시드, 알킬 폴리글루코시드, 알킬페놀, 아릴알킬페놀, 수용성 단일중합체, 수용성 랜덤 공중합체, 수용성 블록 공중합체, 수용성 그래프트 중합체, 폴리비닐 알코올과 폴리비닐 아세테이트의 공중합체, 폴리비닐피롤리돈, 셀룰로오스, 전분, 젤라틴, 젤라틴 유도체, 아미노산의 중합체, 폴리에틸렌, 폴리아스파르트산, 폴리아크릴레이트, 폴리에틸렌 술포네이트, 폴리스티렌 술포네이트, 폴리메타크릴레이트, 방향족 술포산과 포름알데히드의 축합 생성물, 나프탈렌 술포네이트, 리그닌 술포네이트, 아크릴 단량체의 공중합체, 폴리에틸렌이민, 폴리비닐아민, 폴리알릴아민, 폴리(2-비닐피리딘), 블록 코폴리에테르, 폴리스티렌 블록을 갖는 블록 코폴리에테르 및/또는 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드의 군으로부터 선택된 1종 이상의 제제인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 분산제가 블록 코폴리에테르 및 폴리스티렌 블록을 갖는 블록 코폴리에테르의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 성분 b)가 30 중량부 이하의 용매를 추가로 포함하는 것인 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 성분 b)의 용매가 C₁- 내지 C₅-알코올, 에테르 및 케톤의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 막-형성제 d)가 폴리디메틸실록산, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴레이트의 암모늄 염, 실록산, 왁스 조합물, 안료-활성 기를 갖는 공중합체, 저분자량 중합체, 히드록시에틸 셀룰로오스, 폴리비닐알코올의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 전도성 중합체 f)가 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리파라페닐렌, 폴리에틸렌-디옥시티오펜, 폴리플루오렌, 폴리아세틸렌의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 은 입자 a)가 레이저 상관 분광기에 의해 측정시, 10 내지 150 nm의 유효 입자 직경을 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 은 입자 a)가 레이저 상관 분광기에 의해 측정시, 40 내지 80 nm의 유효 입자 직경을 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 은 입자 a)가 1 내지 20 중량부의 비율로 존재하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 분산제 c)의 농도가 0.02 내지 5 중량부인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 분산 은 입자가 100,000 Da 이하의 필터 미세도(fineness)로 막 여과된 것임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 조성물로부터 수득되는, 선폭이 100 μm 미만인 전도체 스트립.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 잉크젯 기술을 사용하여 기판 표면 상에 인쇄하고, 열 처리하여 물 및, 적용되는 경우, 용매를 제거하는 것을 특징으로 하는, 100 μm 미만의 선폭을 갖는 전도체 스트립의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 조성물이 140℃ 이하의 온도에서 열 처리 되는 것인 제조 방법.

청구항 17

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 20 μm 미만의 선폭을 갖는 기판의 미리 형성된 구조에 도입하고, 적용된 조성물을 열 처리하여 물 및, 적용되는 경우, 용매를 제거하는 것을 특징으로 하는, 20 μm 미만의 선폭을 갖는 전도체 스트립의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 적용된 조성물이 140℃ 이하의 온도에서 열 처리 되는 것인 제조 방법.

청구항 19

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 조성물로부터 수득가능한 전기 전도성 및/또는 광학 반사 코팅을 갖는 기판.

청구항 20

제19항에 있어서, 전기 전도성 코팅이, 100 μm 미만의 선폭을 가지며 전도도가 $7 \cdot 10^6 \text{ S/m}$ 이상인 전도체 스트립을 포함하는 것을 특징으로 하는 기판.

명세서

기술분야

본 발명은 전기 전도층의 제조를 위한 미분된 금속 입자 및 금속 현탁액에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 플라스틱 구조 성분은 일반적으로 우수한 기계적 특성 및 일부 경우에 또한 우수한 광학 특성 (예를 들어, 폴리 카르보네이트의 경우 투명성)을 갖지만, 대부분의 산업용 플라스틱은 전기 절연체이다.
- [0003] 투명 플라스틱의 경우, 안정성과 같은 기계적 특성, 투명성과 같은 광학 특성, 및 전기 전도도와 같은 전기적 특성의 조합은 광범위한 응용 분야에 대해 무수한 이점을 제공할 수 있다. 이들 중 첫번째는 성분의 투명성이며, 이는 많은 응용분야, 예를 들어 자동차 제조업 또는 건물용 창문, 또는 확장된 전기 이용 (전기 가열, 전자 기 방사 차폐, 표면 전하의 소산)과 결합하도록 의도된 장치의 점점창에 있어서 가능한 한 높아야 한다. 동시에, 대부분의 경우에서 기본 물질의 기계적 안정성, 및 또한 최종 형상에 관한 디자인 자유도는 가능한 한 높아야 한다. 선풍이 매우 좁게 선택될 수 있기 때문에, 높은 전도성 전기 전도체로서 태양전지 기술 분야 (광기전 장치)에서의 용도도 실제 가능하다. 이 경우의 이점은 광원을 향하는 면 상에 존재하는 전기 전도체의 낮은 표면 피복률의 결과이다.
- [0004] 나노미터 범위의 금속 입자로 충전된 잉크를 사용함으로써, 실질적으로 임의의 형상을 갖는 박막 전기 전도성 스트립을 예를 들어 잉크젯 기술을 사용하여 예를 들어 플라스틱 필름 상에 인쇄할 수 있다. 이 경우, 특히 이러한 전도체 스트립의 선풍이 약 $20\ \mu\text{m}$ 이하인 것이 특히 바람직하다. 이 정도 한계에서는, 구조가 일반적으로 육안으로 인지하기 매우 어렵고, 성가신 광학 효과가 투명한 성분에서 발생하지 않는다.
- [0005] 상기 기술된 미세도(fineness)를 갖는, 즉 표면 상에서, 특히 중합체 기판 상에서 시각적으로 인지하기 어렵거나, 또는 전혀 인지할 수 없는 전도성 스트립 (선풍이 $20\ \mu\text{m}$ 미만인 구조)을 제조하는 추가로 가능한 방법은 전처리 단계에서 기판에 필요한 구조화를 제공한 후 생성된 구조를 전도성 물질로 충전하는 것이다.
- [0006] 그러나, 또한 하기 추가 요건들이, 비록 지금까지 공지된 잉크가 이러한 요건을 모두 만족시킬 수는 없더라도, 가능한 경우 충족되어야 한다.
- [0007] 전기 전도성 스트립은 내열성 (즉, 단기간 동안 400°C 까지 안정함)이고 또한 기계적으로 가요성이어야 하며, 이를 제조하는데 사용되는 금속 입자 잉크는 $100\ \mu\text{m}$ 이하 ($20\ \mu\text{m}$ 까지)의 선 두께를 갖는 스트립의 생성을 허용해야 하고, 공지된 전도성 페이스트보다 가공하기에 보다 편리하고 용이해야 한다. 이는 잉크젯 방법이 사용될 경우 페이스트가 유의하게 낮은 점도를 가져야 하고, 또한 적절한 습윤성 및 번짐(spreading) 능력을 가져야 하고, 통상적인 전도성 페이스트보다 작은 입자를 함유해야 한다는 것을 의미한다. 특히, 습윤 거동 및 번짐 능력은 상술한 예비구조화된 표면의 함몰부 충전 가능성과 연관지어 고려되어야 한다. 이러한 특정 용도를 위해, 잉크는 상기 특정된 특성 이외에 또한 선풍된 기판 상에서 낮은 접촉각 (45° 미만) 및/또는 가능한 한 큰 표면 장력 ($10\ \text{mN/m}$ 초과)을 가져야 한다.
- [0008] 특히, 인쇄, 건조 및 열처리된 잉크의 전기 비전도도가 또한 $10^2\ \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 보다 유의하게 우수해야 한다. 열처리는 특히 140°C 의 최대 온도, 즉 예를 들어 폴리카르보네이트의 연화점에서 수행되어야 한다. 이외에, 형성되는 전도체 스트립은 물질이 연장될 경우에도 이들이 전도성을 보유할 수 있도록 가능한 한 기계적으로 가요성이어야 한다. 특히 전도성 스트립은 또한 통상적으로 사용되는 기판, 특히 폴리카르보네이트에 특히 우수한 접착성을 나타내어야 한다.
- [0009] 이러한 잉크에 대한 매우 특정한 요건은 금속 입자의 입자 크기가 $20\ \mu\text{m}$ 보다 훨씬 낮아야 하고, 잉크는 낮은 점도 ($150\ \text{mPa} \cdot \text{s}$ 미만)를 가져야 한다. 또한 조성물의 형태로 사용되는 입자가 인쇄 절차 후 조밀한 패킹(packing) 배열을 형성하는 경우 경우 낮은 농도 및 낮은 가공 온도에서도 인쇄된 구조의 원하는 전도도가 얻어지므로 유리한 것으로 나타난다.
- [0010] 더 특별한 다른 목적은 폴리카르보네이트 물질에 대해 폴리카르보네이트의 3차원 구조 상의 반사 표면을 가능한 한 간단하게 제조하는 적합한 방식을 찾는 것이다. 이 목적을 위해 지금까지 사용된 통상적인 방법은 예를 들어 상기 조건 하에서 증기화 또는 분무될 수 있는 알루미늄 또는 다른 금속을 사용하는 스퍼터링 (물리적 증착, PVD)이나, 이것은 반사 코팅으로 3차원 구조를 피복할 경우 단점을 갖고 (스퍼터링되는 매트릭스의 불균일한 피복), 또한 비교적 복잡한 장치의 사용 (감압된 압력 하에서 작동, 진공 기술 및 압력 잠금 사용)을 요구한다. 또한, PVD 및 분무 방법은 스퍼터링된 층의 기판에 대한 접착력에 있어서 단점을 갖는다. 따라서, 생성되는 금속 층은 먼저 보호성 락커(lacquer)를 도포하지 않고는 직접 만질 수 없다 (그냥 만질 경우 층이 파괴될 것임).
- [0011] 알. 더블유. 베스트 (R.W. Vest, 문헌 [Metallo-organic materials for Improved Thick Film Reliability, Nov. 1, 1980, Final Report, Contract No. N00163-79-C-0352, National Avionic Center])는 전도체 스트립을

위한 인쇄가능한 조성물을 기술하고 있지만, 전도도를 생성하기 위해 여기서 요구되는 온도는 250℃로서, 많은 산업용 플라스틱에 대해 가능한 적용 온도를 훨씬 초과한다.

- [0012] 미국 특허 제US-A-5,882,722호 및 동 제US-A-6,036,889호는 금속 입자, 전구체 및 유기 용매를 함유하고, 200℃ 초과 온도에서만 전도성 구조체를 형성하는 전도성 조성물을 기술하고 있다. 또한, 이 경우 조성물의 점도는 매우 높아서 기본적으로 이 조성물은 잉크젯 프린터에서 처리할 수 없다.
- [0013] 낮은 소결 온도를 갖는 저 점도 용액으로서 쉽게 분해가능한 은 화합물을 기재로 한 조성물은 문헌 WO03/032084(A2)의 주제이다. 낮은 분해 온도는 여기에서도 개시되었지만, 수득되는 구조의 비전도도는 언급되지 않았다. 은 조성물을 사용하여 전도성 코팅을 획득할 수 있는 가장 낮은 온도는 185℃로 언급되었다.
- [0014] WO-2003/038002 A2 및 US-A-2005/0078158은 특히 나트륨 셀룰로오스 메틸카르복실산으로 안정화된 은 나노입자를 갖는 조성물을 기술한다. 이들 문헌은 예를 들어 열 또는 응집체에 의한 후-처리의 필요성을 기술하고 있지만, 가공 온도 및 조성물로부터 수득되는 미세구조의 전도도를 전혀 개시하고 있지 않다. 또한, 사용되고 수득된 나노입자의 크기 범위는 100 nm 미만이어야 하지만 정확한 분포는 개시되지 않았다. 개시된 조성물의 함량은 1.2 중량% 이하이다. 그러나, 60 내지 74 중량%의 비율도 가능할 수 있다고 기재되어 있다. 또한 이것은 생성 조성물 점도의 가파른 증가로 인해 잉크젯 인쇄에 적합하지 않다는 것이 기술되어 있다. 잉크의 사용이 가능한 것과 관련된 함량의 상한은 개시되어 있지 않다.
- [0015] WO 2006/072959 A2에는 예를 들어 잉크젯 인쇄를 위해 사용될 수 있는 금속 나노입자를 수득하기 위한 방법이 개시되어 있다. 이와 관련하여 20 nm 미만의 크기 및 공지되지 않은 크기 분포의 나노입자를 수득한다. 바이모달(bimodal) 분포는 개시되어 있지 않다. 생성된 조성물의 사용가능한 함량은 0.5 내지 80 중량%의 범위이다. 또한, 제조 방법에서, 수용성 중합체에 의한 은 아세테이트의 예비 환원이 특히 수득된 나노입자의 응집을 방지하기 위해 필요하다는 것이 개시되었다. 따라서, 생성된 조성물에서 또한 예비 환원에 사용되는 중합체는 상기 기술된 효과를 유지할 수 있도록 여전히 입자와 상호작용하거나 또는 그에 결합되는 것이 명백하다. 예비 환원, 주 환원, 증발에 의한 농축 및 최종 조성물을 포함하는 잉크의 조성물까지의 전체적으로 보다 복잡한 방법이 개시되었고, 이는 대규모, 비용 효율적인 응용가능성은 가정될 수 없다는 것을 의미한다.
- [0016] 콜로이드 금속 나노입자를 형성하기 위한 다른 경로는 US-2004/0147618에 개시되어 있다. 2 내지 10 nm 크기의 금속성 나노입자의 모노모달(monomodal) 분포가 용매에 수용성 중합체와 함께 금속 염을 용해시키고 보호성 기체(예를 들어 질소 또는 아르곤) 하에서 방사선으로 처리하여 수득된다. 수득된 분산액의 잉크로서의 용도가 언급되었다. 그러나, 이러한 잉크의 조성물은 개시되지 않았다. 특히, 잉크 조성물에서 실제로 사용될 수 있는 금속 입자의 양은 주어지지 않았다. 또한, 이 경우 역시 보호성 기체 하의 공정에 의한 잉크의 제조는 대규모 공정에는 매우 곤란하다.
- [0017] WO 20058/0136638에서는 낮은 소결 온도를 달성하기 위해, 은 및 금 나노입자의 혼합물을 사용하였다. 200℃의 소결 온도에서 출발하는 우수한 전도도가 여기에 언급되었다.
- [0018] 문헌 EP 1 493 780 A1은 150℃에서 열 처리 후 매우 우수한 전도체인 은 페이스트를 기술하고 있으나, 이 조성물은 너무 점도가 높아 잉크젯 인쇄에 사용될 수 없다.
- [0019] 캐보트사(Cabot)는 잉크젯 기술을 사용하여 도포될 수 있는 은 전도성 잉크인 제품 "Cabot Ink-jet Silver Conductor AG-IJ-G-100-S1"을 제공한다. 폴리카르보네이트와 같은 플라스틱에 대한 접착성에 관한 실험은 존재하는 문헌에 언급되지 않았다.
- [0020] 하리마사(HARIMA)는 나노입자를 기재로 하고 낮은 점도를 갖는 은 전도성 잉크인 제품 라인인 "NP 시리즈 나노-페이스트(NP Series Nano-Paste)"를 제공한다. 그러나, 하리마는 소결 온도가 210℃ 내지 230℃임을 명기하고 있다. 이러한 가공 온도는 페이스트가 중합체 인쇄에 부적합하다는 것을 의미한다.
- [0021] 상기 언급된 목적은 하기 기술된 은-함유 조성물을 사용하여 달성될 수 있다. 특히, 폴리카르보네이트로 제조된 물품은 특히 견고하게 부착된 은의 얇은 광택 층으로 특히 단순하고 비용 효율적인 방식으로, 예를 들어 침지 또는 캐스팅 후 열처리에 의해 균일하게 코팅될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 조성물을 사용하여 구조 공동(cavity)을 충전함으로써 시각적으로 인지하기 어렵거나, 또는 전혀 인지할 수 없는 예비-구성된 표면 전도체 스트립(예를 들어 폴리카르보네이트 상의 20 μm 미만의 폭) 상에서 생성하는 것이 가능하다.
- [0022] 경제적 측면으로부터, 매우 얇은 층의 은조차도 파괴되지 않는 반사층을 생성하는데 충분하고 은은 이러한 조성물에 있어서 고가의 원재료이기 때문에, 사용되는 레커 중의 가능한 가장 낮은 농도의 은 및 얇은 층이 여기서

바람직하다.

[0023] 상기 언급된 특별한 목적, 플라스틱 인쇄의 목적은 프린터, 예를 들어 피에조-잉크젯(piezo-inkjet) 프린터를 사용하여 기관, 예를 들어 폴리카르보네이트 상에 도포될 수 있고, 도포 후 또는 동안 (또는 둘다) 가열되어 목적하는 전기 전도도를 갖는 층을 형성할 수 있는 은-함유 조성물을 사용함으로써 해결된다. 이 조성물은 바람직하게는 낮은 후-처리 온도 (140℃ 이하)에서조차도 전기 전도도를 발생시켜 예를 들어 폴리카르보네이트와 같은 물질 상에서 전기 구조의 생성을 가능하게 한다.

[0024] 시각적으로 인지하기 어렵거나 또는 전혀 인지할 수 없는 전도체 스트립을 제조하는 요구된 목적은 또한 유사한 방식으로, 스트립 및/또는 함몰부에 예비 구조화된 표면을 의도적으로 형성하여 달성될 수 있다.

발명의 상세한 설명

[0025] 본 발명은

[0026] a) 레이저 상판 분광기를 사용하여 측정시 150 nm 이하, 바람직하게는 100 nm 이하, 특히 바람직하게는 40 내지 80 nm의 유효 직경을 가지며 입자 크기 분포가 바이모달인 은 금속 입자 0.5 내지 30 중량부,

[0027] b) 물 및 임의로는 30 중량부 이하의 용매 50 내지 99.5 중량부,

[0028] c) 1종 이상의 특히 중합체성 분산제 0.01 내지 10 중량부,

[0029] d) 막-형성제 0 내지 5 중량부, 및 임의로는

[0030] e) 첨가제 0 내지 5 중량부,

[0031] f) 전도성 중합체 0 내지 5 중량부

[0032] 를 적어도 함유하고, 점도가 150 mPa.s 이하인 것을 특징으로 하는 은-함유 분산 수-함유 조성물을 제공한다.

[0033] 예비 구조화된 기관에 도포하는 경우, 조성물은 또한 기관에 가능한 한 낮은 접촉각 (즉, 폴리카르보네이트 상의 45° 미만)을 형성하고, 가능한 한 높은 표면 장력 (10 mN/m 초과)을 갖는 것을 특징으로 한다. 바람직하게는, 이 경우에 접촉각이 30° 미만이고/이거나 조성물의 표면 장력이 20 mN/m 초과이다. 특히 바람직하게는, 이 경우 접촉각은 10° 미만이고, 조성물의 표면 장력은 40 mN/m 초과이다. 접촉각은 25℃에서 보통 조건 하에서 폴리카르보네이트 상에서 측정된다.

[0034] 조성물의 성분의 중량부의 합은 특히 100 중량부이다.

[0035] 레이저 상판 분광기를 사용하는 크기의 측정은 문헌으로부터 공지되어 있고, 예를 들어 문헌 [T. Allen, Particle Size Measurements, vol. 1, Kluwer Academic Publishers, 1999]에 기술되어 있다.

[0036] 분산제는 바람직하게는 알콕실레이트, 알킬올아미드, 에스테르, 아민 옥시드, 알킬 폴리글루코시드, 알킬페놀, 아릴알킬페놀, 수용성 단일중합체, 수용성 랜덤 공중합체, 수용성 블록 공중합체, 수용성 그래프트 중합체, 특히 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 알코올과 폴리비닐 아세테이트의 공중합체, 폴리비닐 피롤리돈, 셀룰로오스, 전분, 젤라틴, 젤라틴 유도체, 아미노산의 중합체, 폴리리신, 폴리아스파르트산, 폴리아크릴레이트, 폴리에틸렌 술포네이트, 폴리스티렌 술포네이트, 폴리메타크릴레이트, 방향족 술포산과 포름알데히드의 축합 생성물, 나프탈렌 술포네이트, 리그닌 술포네이트, 아크릴 단량체의 공중합체, 폴리에틸렌이민, 폴리비닐아민, 폴리알릴아민, 폴리(2-비닐피리딘), 블록 코폴리에테르, 폴리스티렌 블록을 갖는 블록 코폴리에테르 및/또는 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드의 군으로부터 선택된 1종 이상의 체제를 포함한다.

[0037] 분산제는 특히 바람직하게는 폴리비닐피롤리돈, 블록 코폴리에테르 및 폴리스티렌 블록을 갖는 블록 코폴리에테르의 조합으로부터 선택된다. 분자량이 약 10000 amu인 폴리비닐피롤리돈 (예를 들어, 플루카사(Fluka)로부터의 PVP K15) 및 분자량이 약 360000 amu인 폴리비닐피롤리돈 (예를 들어, 플루카사로부터의 PVP K90)이 매우 특히 바람직하고, 건조 분산물에 대해 62 중량%의 C₂-폴리에테르, 23 중량%의 C₃-폴리에테르 및 15 중량%의 폴리스티렌을 가지며 7:2 단위의 C₂-폴리에테르 대 C₃-폴리에테르의 블록 길이 비율을 갖는, 폴리스티렌 블록을 갖는 블록 코폴리에테르 (예를 들어, 베젤 소재의 BYK-케미(BYK-Chemie)로부터의 Disperbyk 190)가 특히 바람직하게 사용된다.

[0038] C₁- 내지 C₅- 알코올, 특히 C₁- 내지 C₃- 알코올, 에테르, 특히 디옥살란, 케톤, 특히 아세톤의 군으로부터 특히

바람직하게 선택되는 용매 b)가 사용된다.

- [0039] 막-형성제 d)는 바람직하게는 폴리디메틸실록산, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴레이트의 암모늄염, 실록산, 왁스 조합물, 안료-활성 기를 갖는 공중합체, 저분자량 중합체, 히드록시에틸 셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 또는 상기 언급된 분산제의 군, 특히 여기서 바람직하게는 예를 들어 베젤 소재의 BYK-케미사로부터의 분산제 BYK 356, 폴리아크릴레이트 및 아크릴레이트 공중합체의 암모늄 염인 동일 회사로부터의 BYK 154의 군으로부터 선택된다.
- [0040] 첨가제 e)는 바람직하게는 안료, 소포제, 광 안정화제, 광학 증백제(optical brightener), 부식 억제제, 산화방지제, 살조제(algicide), 가소제, 증점제, 표면-활성 물질의 조합으로부터 선택된다. Pluronic PE10400 (루트빅사켄 소재의 바스프사(BASF)로부터), 40 중량%의 C₂-폴리에테르를 사용하는 C₃-폴리에테르, C₂-폴리에테르, C₃-폴리에테르 단위의 삼원블록 공중합체가 첨가제로서 가장 특히 바람직하게 사용된다.
- [0041] 전도성 중합체 f)는 바람직하게는 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리파라페닐렌, 폴리에틸렌-디옥시티오펜, 폴리플루오렌, 폴리아세틸렌의 조합으로부터 선택되고, 특히 바람직하게는 폴리스티렌 술폰산과 조합된 폴리에틸렌-디옥시티오펜이다.
- [0042] 특히 바람직한 조성물은 은 입자 a)가 레이저 상판 분광기에 의해 측정된 10 내지 150 nm, 바람직하게는 40 내지 80 nm의 유효 입자 직경을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0043] 은 입자 a)는 바람직하게는 1 내지 20 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 6 중량부의 비율로 조성물에 존재한다.
- [0044] 분산제 c)의 농도는 바람직하게는 0.02 내지 5 중량부, 특히 바람직하게는 0.04 내지 2 중량부이다.
- [0045] 특히 유리한 조성물은 정제 및 농축 목적을 위해 은 졸을 100,000 Da 이하의 필터 미세도로 막 여과시킴으로써 수득된다.
- [0046] 본 발명은 또한 전기 전도성 및/또는 광학 반사 코팅, 특히 100 μm 미만, 바람직하게는 80 μm 미만의 선폴을 갖는 전도체 스트립을 제조하는, 본 발명에 따른 조성물의 용도를 제공한다.
- [0047] 본 발명은 또한 신규 조성물을 잉크젯 기술을 사용하여 기관 표면 상에 인쇄하고 특히 140°C 미만의 온도에서 열 처리하여 잔류하는 물 및 임의로는 용매를 제거할 뿐만 아니라 존재하는 은 입자를 소결시키는 것을 특징으로 하는 100 μm 미만, 바람직하게는 80 μm 미만의 선폴을 갖는 전도체 스트립의 제조 방법을 제공한다.
- [0048] 또한, 본 발명은 신규 조성물을 20 μm 미만의 선폴을 갖는 기관의 미리 형성된 구조에 도입하고, 적용된 조성물을 특히 140°C 미만의 온도에서 열 처리하여 물 및 임의로는 용매를 제거하는, 20 μm 미만의 선폴을 갖는 전도체 스트립의 제조 방법을 제공한다.
- [0049] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 조성물로부터 수득가능한 전기 전도성 및/또는 광학 반사 코팅을 갖는 기관, 특히 투명 플라스틱 기관을 제공한다.
- [0050] 특히 바람직한 것은 전기 전도성 코팅이 100 μm 미만, 바람직하게는 80 μm 미만의 선폴을 가지며 전도도가 $7 \cdot 10^6$ S/m 이상인 전도체 스트립을 포함하는 것을 특징으로 하는 기관이다.
- [0051] 신규 조성물은 상기 기술된 바와 같이, 바이모달 크기 분포를 갖는 은 입자를 포함한다. 놀랍게도, 바이모달 분포가 비교적 낮은 함량의 은 나노입자에서도 전도성 구조를 형성하는데 유리하다는 것이 발견되었다. 이는 보다 큰 분자들 사이에 형성된 간격이 보다 작은 입자에 의해 충전된다는 사실에 기인한 것이 추정될 수 있다. 이 방식으로, 보다 큰 연속적으로 연결된 접촉 표면이 잉크의 열 후-처리시 형성된다. 따라서, 생성된 조성물은 보다 낮은 질량 함량에서 대략적으로 동일한 유효 직경에서 대략적으로 단분산 분포를 갖는 잉크와 동일한 전도도를 갖거나, 또는 동일한 질량 함량 및 동일한 유효 직경에서 보다 높은 전도도를 갖는다.
- [0052] 상기 기술된 요건은 또한 은 나노입자, 용매, 막-형성제, 분산제 및 가능하게는 다른 첨가제를 함유하는 조성물에 의해 충족된다. 조성물은 바람직하게는 바이모달 분포로 실질적으로 75 nm의 유효 직경을 갖는 작은 은 나노입자를 0.5 내지 20 중량%, 바람직하게는 2 내지 5 중량%의 낮은 농도로 함유하며, 이는 단지 소량의 분산제만이 필요하다는 것을 의미한다. 추측컨대, 또한 이는 140°C의 낮은 후-처리 온도가 높은 전도도를 생성하는데 충분한 이유이다. 조성물은 예를 들어 잉크젯 인쇄 기술, 또는 침지, 플러딩(flooding) 또는 캐스팅 방법에 의해 폴리카르보네이트에 적용한 후에 건조시키고 수 시간 동안 140°C에서 컨디셔닝할 수 있다. 이어서, 접착

성이 매우 높은 전기 전도성 구조, 또는 2차원 표면에 도포하는 경우 광학적 반사 층 (둘다 폴리카르보네이트에 매우 잘 접착됨)이 수득된다.

[0053] 조성물에 바람직하게 사용되는 은 졸은 분산제를 첨가한 후 포름알데히드 수용액 (FA)과 같은 환원제로 환원시켜 Ag_2O 로부터 제조된다. 이를 위해, Ag_2O 졸은 예를 들어 질산은 용액을 NaOH와 급속 교반하여 배치식으로 제조하거나 또는 미공개 독일 출원 제10 2006 017 696호에 따르는 마이크로믹서를 사용하여 연속 공정으로 제조한다. 독일 출원 제10 2006 017 696호의 내용을 본 특허 출원의 개시 내용에 포함시키고자 한다. 이어서, Ag_2O 나노입자를 배치식 절차로 과량의 FA를 사용하여 환원시키고, 이어서 생성물을 원심분리, 또는 막 여과에 의해, 바람직하게는 막 여과에 의해 정제한다. 이 절차는 은 나노입자의 표면에 결합된 유기 보조 물질의 양을 이 방식으로 낮게 유지할 수 있고, 또한 바이모달 크기 분포가 수득될 수 있기 때문에 특히 바람직하다. 특히, 전처리 단계, 예를 들어 중합체의 존재 하에서의 사전 환원, 또는 에너지 추가 이외의 추가 후-처리 단계, 예를 들어 전구체 시스템의 활성화 또는 응집이 이 경우 필요하지 않다.

[0054] 또한, 놀랍게도 투석여과(diafiltration) 또는 원심분리 후 은 분산액 중 분산제 c)의 함량이 생성된 구조의 전도도에 결정적인 영향을 미치는 것이 발견되었다.

실시예

[0056] 실시예 1

[0057] 원심분리에 의해 정제된 은 입자의 제조

[0058] 부피비 1:1의 0.054 몰 가성 소다 용액 및 분산제 Disperbyk 190 (제조업체: BYK 케미) (1 g/ℓ)의 혼합물을 0.054 몰 질산은 용액에 첨가하고 10분 동안 교반하였다. 갈색 Ag_2O 나노졸을 생성하였다. 4.6 몰의 포름알데히드 수용액을 이 반응 혼합물에 교반하면서 첨가하여 Ag^+ 대 환원제의 몰비가 1:10이 되도록 하였다. 이 혼합물을 60℃로 가열하고, 30분 동안 이 온도를 유지한 후, 냉각시켰다. 입자를 원심분리 (30000 rpm에서 60분)에 의해 정제하고 초음파 에너지를 적용함으로써 (1분) 완전 탈이온수에 재분산하였다. 이 공정을 2회 반복하였다. 5 중량%의 고체 함량 (은 입자 및 분산제)을 갖는 콜로이드 안정성 졸을 이 방식으로 수득하였다. 수율은 거의 100%였다. 은 분산액은 원심분리 후 원소 분석에 따르면 은 함량에 대해 3 중량%의 Disperbyk 190을 함유하였다. 레이저 상관 분광기를 사용한 조사는 73 nm의 유효 입자 직경을 제공하였다.

[0059] 실시예 2

[0060] 막 여과에 의해 정제된 은 입자의 제조

[0061] 부피비 1:1의 0.054 몰 가성 소다 용액 및 분산제 Disperbyk 190 (제조업체: BYK 케미) (1 g/ℓ)의 혼합물을 0.054 몰 질산은 용액에 첨가하고 10분 동안 교반하였다. 4.6 몰 포름알데히드 수용액을 이 반응 혼합물에 교반하면서 첨가하여 Ag^+ 대 환원제의 몰비가 1:10이 되도록 하였다. 이 혼합물을 60℃로 가열하고, 30분 동안 이 온도를 유지한 후, 냉각시켰다. 제1 단계에서, 입자를 투석여과에 의해 미반응 원료로부터 분리한 후, 졸을 농축시켰으며, 이를 위해 30000 달톤 막을 사용하였다. 10 중량%의 고체 함량 (은 입자 및 분산제)을 갖는 콜로이드 안정성 졸을 수득하였다. Disperbyk 190의 비율은 막 여과 후 원소 분석에 따르면 은 함량에 대해 6 중량%였다. 레이저 상관 분광기를 사용한 조사는 78 nm의 유효 입자 직경을 제공하였다.

[0062] 실시예 3

[0063] 은 잉크의 조성물

[0064] 99 중량부의 물, 1 중량부의 디옥살란, 0.03 중량부의 PVP K15 및 0.17 중량부의 Disperbyk 190의 혼합물 1 ml를 실시예 2로부터의 8 중량% 은 졸 1 ml에 첨가하고 철저히 교반하였다. 이 혼합물 한 방울을 PC 상에 위치시키고 140℃에서 1 시간 동안 소결시켰다. 상기 방울의 상대적 전기 저항은 0.1 옴이었다.

[0065] 실시예 4

[0066] 은 잉크의 조성물

[0067] 92 중량부의 물, 8 중량부의 에탄올, 0.01 중량부의 PVP K15 및 0.15 중량부의 PVP K90의 혼합물 1 ml를 실시예 2로부터의 8 중량% 은 졸 1 ml에 첨가하고 철저히 교반하였다. 이 혼합물 한 방울을 PC 상에 위치시키고

140℃에서 1 시간 동안 소결시켰다. 상기 방울의 상대적 전기 저항은 0.1 옴이었다.

[0068] 실시예 5

[0069] 은 잉크의 조성물

[0070] 90 중량부의 물, 10 중량부의 에탄올, 0.6 중량부의 PVP K15 및 0.3 중량부의 Pluronic PE 10400의 혼합물 1 ml를 실시예 2로부터의 8 중량% 은 졸 1 ml에 첨가하고 철저히 교반하였다. 수득된 잉크는 특히 피에조-잉크-젯 프린터를 사용하여 PC 상에 인쇄하기에 특히 우수하였다. 수득된 선을 공기 중에서 17시간 동안 140℃에서 유지하였다. 이어서 측정된 비전도도, 7×10^6 S/m는 금속성 은의 전기 전도도의 10%로 양호하다.

[0071] 실시예 6

[0072] 은 잉크의 조성물 (EID 1034 V14)

[0073] 99 중량부의 물, 1 중량부의 에탄올, 0.01 중량부의 PVP K90 및 0.04 중량부의 Pluronic PE 10400, 및 0.02 중량부의 BYK 356의 혼합물 1 ml를 실시예 2로부터의 8 중량% 은 졸 1 ml에 첨가하고 철저히 교반하였다. 이 혼합물의 한 방울을 PC 상에 위치시키고 140℃에서 1 시간 동안 소결하였다. 수득된 잉크는 폴리카르보네이트를 사용하는 삽입 성형에 특히 우수하였다.

[0074] 실시예 7

[0075] 은 잉크의 조성물

[0076] 1.5 ml의 순수 에탄올을 8.5 ml의 실시예 2로부터의 18.5 중량%의 은 졸에 첨가하였다. 이를 위해, 0.05 g의 폴리비닐피롤리돈 K15를 0.04 g의 플루오닉 PE 10400 및 0.03 g의 BYK 348과 함께 계량투입하였다. 생성된 조성물을 균일한 회갈색 분산액이 형성되도록 철저히 혼합하였다. 수득되는 잉크는 사전 구조화된 폴리카르보네이트 상에 시각적으로, 즉 육안으로 인지하기 어렵거나 또는 전혀 인지할 수 없는 선을 생성하는데 특히 적합하다. 폴리카르보네이트 상의 구조를 잉크로 충전하고 140℃에서 17 시간 동안 건조시켰다. 잉크로부터 형성된 방울의 상대 전기 저항은 0.1 옴이었다. 조성물의 표면 장력은 22 mN/m였다.

[0077] 결과

[0078] 접착력

[0079] 접착력을 시험하기 위해, 은 분산액을 시험하면서 "플러딩(flooding)"에 의해, 즉 일정 각도에서 막을 기울임으로써 폴리카르보네이트 막을 코팅하였고, 실시예 1 내지 6의 잉크가 미처리 폴리카르보네이트 막 위에서 아래로 흐르게 하였다. 이어서, 막을 공기 중에서 17 시간 동안 약 140℃에서 건조시키고 저장하였다. 수득되는 코팅의 두께는 약 1 μ m (실시예 1로부터의 잉크의 경우)이었고 상업적으로 시판 중인 비교 잉크 (Cabot Ink-jet Silver Conductor AG-U-G-100-S1)를 사용하는 경우 약 6 μ m였다. 비교 잉크 층의 보다 큰 두께는 그의 고체 함량이 보다 높기 때문이었다.

[0080] 실시예 1에 따른 본 발명에 따른 잉크로부터의 은 층의 접착력을 상업적으로 입수가 가능한 잉크로부터의 은 층의 것과 2개 방식으로 비교하였다. 한편으로는, 소위 크로스-해치(cross-hatch) 접착 테스트를 수행하였다. 코팅물을 둘다 평행선을 따라 수차례 칼로 기판에 대해 수직 아래로 절단하고 이어서 이들에 대해 직각으로 절단하였다. 이어서, 접착 테이프를 스크래치된 영역 상에서 누르고 다시 떼어냈다. 접착 테이프를 떼어낸 후 형성된 이미지는 폴리카르보네이트 막에 대한 코팅물의 접착력에 관하여 순수하게 정성적인 결과를 생성한다. 여기서, 실시예 1에 따라 잉크로 코팅된 막은 놀랍게도 은 층의 접착 (도 1)이 실질적으로 종래 기술에 따른 잉크로부터 은 층의 접착 (도 2)보다 실질적으로 우수한 것을 예시하였다. 실시예 1에 따른 잉크로부터 은 층과 종래 기술로부터의 은 층의 접착력을 비교하기 위한 다른 방법으로서, 작은 금속 조각을 잉크를 칠한 표면에 접착시켰다. 금속 조각을 분당 3°의 속도로 회전시키고, 조각이 지지체로부터 떨어지는데 필요한 토크(torque)를 측정하였다.

[0081] 기본적으로, 2개의 상이한 유형의 파괴 - 잉크가 기판으로부터 떨어지는 경우인 접착 파괴 (adhesion fracture)와, 기판과 은 층 사이의 접착력이 은 층 내에서 작용하는 힘보다 크기 때문에 파괴가 은 층 내에서 발생하는 경우인 응집 파괴 (cohesion fracture)가 구별될 수 있다. 기본적으로, 응집 파괴는 은 층과 기판 사이의 우수한 접착의 표시이다.

[0082] 2개의 은 층 각각으로부터의 6개의 샘플을 실시예 1에 따라 잉크를 사용하여 상기 기술된 방식으로 측정하였다.

평균 측정값은 종래 기술로부터 잉크의 경우에 접촉 파괴가 발생하고, 평균 1.26 Nm에서 발생하며, 실시예 1에 따른 잉크의 경우는 응집 파괴가 발생하며, 평균 4.24 Nm에서 발생하는 것으로 나타났다.

[0083] 이 경우에서 층 두께는 종래 기술에 따른 잉크에 대해 약 6 μm 이고 실시예 1에 따른 잉크에 대해 약 1 μm 였다.

[0084] 전기 비전도도

[0085] 전도성 코팅을 위한 기판으로서 사용되는 폴리카르보네이트가 전기 전도성 구조 생성을 위한 후-처리 온도를 약 140°C로 제한하기 때문에, 이러한 후-처리는 오직 최대 140°C까지의 저온에서만 수행될 수 있다. 가능한 가장 낮은 후-처리 온도의 결과로서의 인쇄된 구조의 가능한 최대 전기 전도도는 대부분의 상업적인 중합체에 있어서 매우 중요하다.

[0086] 잉크젯 프린터를 사용하여 폴리카르보네이트 상에 인쇄된, 실시예 1 내지 5에 따른 잉크의, 길이가 약 4 cm인 선의 전기 비전도도를 약 140°C에서 17 시간의 후-처리 후 측정하였다. 이를 위해, 선의 전도성 단면적을 백색 광 형상 현미경(topography microscope)을 사용하여 측정하였다. 4개의 접촉점을 1 cm, 2 cm 및 1cm의 간격으로 은 전도성 아교를 사용하여 탑재하고, 선의 전도도를 2 cm 길이 상에서 4점 측정에 의해 측정하였다.

[0087] 이것은 단면적 자료를 사용하면 실시예 5에 따른 잉크에 대해 $7 \times 10^6 \text{ S/m}$ (고체 은의 전도도의 약 10%)의 비전도도를 제공하였고, 이는 또한 약 $4 \times 10^6 \text{ S/m}$ 의 캐보트로부터의 비교 잉크의 값보다, 또한 약 140°C에서의 전처리 후에도, 더 컸다.

[0088] 삽입 성형성 (insert mouldability)

[0089] 실시예 6으로부터의 잉크의 방울을 폴리카르보네이트 막 (Makrofol) 상에 위치시켰다. 이 방울을 실온에서 건조시키고, 건조된 잉크를 공기 중에서 17 시간 동안 140°C에서 유지하였다.

[0090] 이 방식으로 수득된 은색 광택의 방울을 삽입 몰드에 위치시키고 액체 폴리카르보네이트를 그 위에 분무하였다.

[0091] 수득된 샘플은 은색 광택의 방울의 형상은 삽입 성형 동안 우세한 고압 및 고온의 효과 하에서 광학적으로 변하지 않았고, 따라서 실시예 6에서 기술된 잉크는 또한 삽입 성형 공정에서 사용하기에 적합하다는 것을 나타내었다.

도면의 간단한 설명

[0055] 본 발명은 이후 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명된다. 도 1은 스크래치 시험 후 폴리카르보네이트 상의 본 발명에 따른 코팅물의 현미경 사진을 나타낸다. 도 2는 스크래치 시험 후 종래 기술에 따른 코팅물의 현미경 사진을 나타낸다.

도면

도면1



도면2

