



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년04월18일  
(11) 등록번호 10-2522823  
(24) 등록일자 2023년04월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09D 11/52 (2014.01) C09D 11/033 (2014.01)  
C09D 11/037 (2014.01) C09D 11/32 (2014.01)  
C09D 11/36 (2014.01) H05K 1/03 (2006.01)  
H05K 1/09 (2006.01) H05K 3/12 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C09D 11/52 (2013.01)  
C09D 11/033 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7000929
- (22) 출원일자(국제) 2016년02월02일  
심사청구일자 2021년01월29일
- (85) 번역문제출일자 2018년01월10일
- (65) 공개번호 10-2018-0018694
- (43) 공개일자 2018년02월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/CA2016/050091
- (87) 국제공개번호 WO 2016/197234  
국제공개일자 2016년12월15일
- (30) 우선권주장  
62/174,426 2015년06월11일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2015025157 A\*  
KR1020120036476 A\*  
KR1020150034168 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
내셔널 리서치 카운슬 오브 캐나다  
캐나다, 케이1에이 0알6 온타리오, 오타와, 룸 2  
9씨, 빌딩 엠-55, 몬트리올 로드 1200
- (72) 발명자  
파퀘 산탈  
캐나다 온타리오 케이0에이 1엘0, 카프, 텔라니  
드라이브 130  
라셀레 토마스  
캐나다 온타리오 케이1엘 0에이3 오타와 250이 메  
이어 프라이비트  
말랭팡 패트릭 알.엘.  
캐나다 온타리오 케이4에이 0엘4, 올리언스, 옥크  
레스트 웨이 304
- (74) 대리인  
강명구, 이경민

전체 청구항 수 : 총 20 항

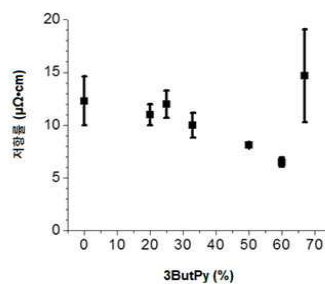
심사관 : 조미선

(54) 발명의 명칭 **고전도성 구리 필름의 제조**

(57) 요약

구리 전구체 조성물은 다음을 포함한다: 제1 구리 전구체 화합물에 배워진 이민 또는 제1 시클릭 아민을 포함하는 제1 구리 복합체; 및, 제2 구리 전구체 화합물에 배워진 1차 아민 또는 제2 시클릭 아민을 포함하는 제2 구리 복합체. 구리 전구체 조성물은 구리 전구체 화합물에 배워진 이민을 포함하는 구리 복합체를 포함한다. 구리 전구체 조성물은 동일 조건 하에서 1차 아민 구리 복합체만 포함하는 필적하는 조성물보다 더 낮은 온도에서 열 분해가 가능하여 약 200  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  이하의 저항률을 갖는 금속 구리 필름을 제조한다. 구리 전구체 조성물 및 용매를 함유하는 잉크는 기판 상에 배치 및 소결되어 금속 구리 필름을 제조한다. 그 위에 필름을 갖는 기판은 전자 기기에 유용하다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

*C09D 11/037* (2013.01)

*C09D 11/32* (2013.01)

*C09D 11/36* (2013.01)

*H05K 1/0393* (2013.01)

*H05K 1/097* (2020.08)

*H05K 3/1283* (2013.01)

---

**명세서**

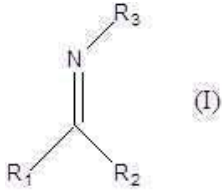
**청구범위**

**청구항 1**

다음을 포함하는 구리 전구체 조성물:

제1 구리 전구체 화합물에 배워된 이민 또는 제1 시클릭 아민을 포함하는 제1 구리 복합체;

이민은 화학식 (I)의 화합물을 포함함



여기서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 동일하거나 상이하고 H, C<sub>1-8</sub> 알킬, C<sub>2-8</sub> 알케닐, C<sub>2-8</sub> 알키닐, C<sub>3-8</sub> 시클로알킬, C<sub>6-14</sub> 아릴, C<sub>7-20</sub> 알크아릴, C<sub>7-20</sub> 아르알킬) OH, O-C<sub>1-8</sub> 알킬, O-C<sub>7-20</sub> 아르알킬, O-C<sub>7-20</sub> 알크아릴, CO<sub>2</sub>-(C<sub>1-8</sub> 알킬), SO<sub>2</sub>-(C<sub>1-8</sub> 알킬) 또는 SO-(C<sub>1-8</sub> 알킬)이거나, 또는 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 함께 결합하여 C<sub>3-8</sub> 고리를 형성하고, 단 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 중의 적어도 하나는 H가 아님,

제1 시클릭 아민은 5-원, 6-원 또는 7-원 고리 구조, 1 내지 30 개의 탄소 원자 및 1 내지 3 개의 질소 원자를 포함함, 여기서 하나 이상의 질소 원자가 고리 구조에 있고 구리와 배워할 수 있음; 및

제2 구리 전구체 화합물에 배워된 1차 아민 또는 제2 시클릭 아민을 포함하는 제2 구리 복합체,

1차 아민은 화학식 R-NH<sub>2</sub>를 포함함, 여기서 R은 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 유기기임,

제2 시클릭 아민은 5-원, 6-원 또는 7-원 고리 구조, 1 내지 30 개의 탄소 원자 및 1 내지 3 질소 원자를 포함함, 여기서 하나 이상의 질소 원자가 고리 구조에 있고 구리와 배워할 수 있음,

제1 및 제2 구리 복합체는 상이한 복합체임,

구리 전구체 조성물은 동일 조건 하에서 제1 구리 복합체가 아니라 제2 구리 복합체만을 포함하는 또 다른 조성물보다 더 낮은 온도에서 열 분해가 가능하여, 200 μΩ·cm 이하의 저항률을 갖는 금속 구리 필름을 제조함.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 제1 구리 복합체는 두 개의 이민 또는 두 개의 시클릭 아민을 포함하는 조성물.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 제1 구리 복합체는 둘의 시클릭 아민을 포함하고 둘의 시클릭 아민은 피리딘 또는 피페리딘인 조성물.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 시클릭 아민은 하나 이상의 C<sub>1-8</sub> 알킬기로 치환되는 조성물.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 제2 구리 복합체는 두 개의 1차 아민을 포함하는 조성물.

**청구항 6**

제5항에 있어서, R은 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 비치환된 알킬기인 조성물.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 1차 아민은 옥틸아민 또는 에틸헥실아민인 조성물.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 제1 구리 복합체는 조성물 중에서 제1 구리 복합체와 제2 구리 복합체의 총 중량을 기준으로 20-75% (w/w)의 양으로 존재하는 조성물.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 정의된 구리 전구체 조성물과 용매를 포함하는 구리 잉크.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 구리 전구체 조성물이 잉크의 총 중량을 기준으로 20-80 중량%를 함유하는 잉크.

**청구항 11**

제9항에 있어서, 결합제를 추가로 함유하는 잉크.

**청구항 12**

기판의 표면에 배치된 제9항에 따르는 구리 잉크를 포함하는 기판.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리올레핀, 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN), 폴리디메틸실록산 (PDMS), 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리이미드 또는 유리-강화 에폭시 수지 라미네이트를 포함하는 기판.

**청구항 14**

제9항에서 정의된 구리 잉크를 기판의 표면 상에 배치하는 것; 및 잉크를 소결시켜 금속 구리 필름을 제조하는 것을 포함하는 금속 구리 필름 제조를 위한 공정.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 소결은 150 °C 이하의 온도에서 수행되는 공정.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 온도는 100-130 °C 범위에 있는 공정.

**청구항 17**

제14항에 있어서, 소결은 10 분 이하의 시간 동안 수행되는 공정.

**청구항 18**

제16항에 있어서, 소결은 5 분 이하의 시간 동안 수행되는 공정.

**청구항 19**

제14항에 있어서, 잉크는 잉크젯, 스크린, 롤-투-롤, 플렉소그래피 또는 그라비아 인쇄에 의해 기판 상에 배치되는 공정.

**청구항 20**

제14항에 있어서, 기판은 플렉시블 플라스틱을 포함하는 공정.

**청구항 21**

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] \* 관련출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2015년 6월 11일자, 미국 가출원번호 제 62/174,426 호의 우선권을 주장하며, 상기 문헌은 본 명세서에 그 전체 내용이 참고 문헌으로서 포함된다.

[0003] 본 출원은 특히 플렉시블 회로에서의 사용을 위해, 기관 상에 고전도성 구리 필름을 제조하기 위한 공정 및 조성물에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0004] 저비용 전자제품의 제조는 부가 인쇄 기술을 사용하여 저비용 플라스틱 기판 상에 전도성 회로를 인쇄하는 능력에 달려있다. 요구되는 전기적, 기계적인 성능을 제공하면서, 저비용 인쇄기술 가령 잉크젯, 스크린, 플렉소 및 그라비아 인쇄로 작용하는 전도성 잉크를 제조하는 것은 인쇄 가능한 전자장비에 있어서 여전히 과제인데, 더 작은 치수와 고밀도가 신규한 응용용도를 가능하게 할 것이기 때문이다. 비록 플레이크-기초 은 전도성의 잉크가 오늘날의 수많은 요구조건들을 충족시키고, 은 나노입자 잉크가 그것의 훌륭한 전기적인 특성으로 인해 희망적이지만, 전자기동에 관한 그의 우수성에도 불구하고 구리에 기초한 비용 효율적인 잉크에 대해 옵션이 거의 없는데, 이는 은 회로를 방해하고, 고밀도 디자인이 실행됨에 따라 더욱 중요해질 것이다.

[0005] 무수 구리 (II) 포메이트 ( $Cu(OOCH)_2$ )의 열 분해는 거의 200 °C에서 발생하며 중간체로서 구리 (I) 포메이트를 갖는 순차적 양이온 환원 반응으로  $Cu^0$ ,  $H_2$  및  $CO_2$ 를 얻는 것으로 나타났다. 구리 배위 화합물은 저비용이고, 제조 및 가공이 쉽고, 다양한 다른 인쇄 방법과 적합성이 있고, 훌륭한 전기적 기능을 가지기 때문에 흥미로운 잉크 물질이다. 예를 들어, 핵실아민과 옥틸아민 같은 알킬아민에 배위된 구리 (II) 포메이트는, 상대적으로 온화한 조건에서 열 분해에 의해 금속 구리로 변환하여  $5.0 \mu\Omega \cdot cm$  만큼 낮은 저항률 값을 갖는 구리 흔적량을 제공한다. 불행히도, 전형적으로 사용되는 소결 조건은 특히 인장 하에서, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)의 변형을 모두 유발하여 그것의 사용이 제한된다. 게다가, 30 분 길이의 소결시간은 롤-투-롤 (roll-to-roll) 공정에서 그것의 매력을 감소시킨다. PET는 스크린이나 잉크젯 인쇄를 사용하는 저비용 전자제품의 제작에 알맞은 저렴한 기판이다.

[0006] 피리딘 유도체로 배위된 구리 포메이트는 금속 구리 (US 6,770,122)를 위한 전구체로서 사용되어 왔다. 피페리딘 유도체로 배위된 구리 포메이트는 금속 구리 (US 2014/0349017)를 위한 전구체로서 사용되어 왔다. 그러나, 이러한 문서는 저온에서, 더 적은 시간 내에 및 PET와 적합한 주변 압력에서 또한 소결될 수 있는 인쇄 가능한 잉크를 제조하여 낮은 저항성의 구리 필름을 제조하는 유용성을 입증하지 않는다.

**발명의 내용**

[0007] 다음을 포함하는 구리 전구체 조성물을 제공한다: 제1 구리 전구체 화합물에 배위된 이민 또는 제1 시클릭 아민을 포함하는 제1 구리 복합체; 및, 제2 구리 전구체 화합물에 배위된 1차 아민 또는 제2 시클릭 아민을 포함하는 제2 구리 복합체, 여기서 구리 전구체 조성물은 동일 조건하에서 제2 구리 복합체만 포함하는 필적하는 조성물보다 더 낮은 온도에서 열 분해가 가능하여 약  $200 \mu\Omega \cdot cm$  이하의 저항률을 갖는 금속 구리 필름을 제조한다.

[0008] 구리 전구체 화합물에 배위된 이민을 포함하는 구리 복합체를 포함하는 구리 전구체 조성물을 추가로 제공한다.

[0009] 상기한 구리 전구체 조성물과 용매를 포함하는 구리 잉크를 추가로 제공한다.

[0010] 기판의 표면에 배치된 구리 잉크의 흔적량을 포함하는 기판을 추가로 제공한다.

[0011] 다음을 포함하는 금속 구리 필름 제조하기 위한 공정을 추가로 제공한다: 기판의 표면 상에 구리 잉크를 배치하는 것; 및 잉크를 소결하여 금속 구리 필름을 제조하는 것.

[0012] 추가의 특징이 다음의 상세한 설명 동안 기재되거나 명백해질 것이다. 본 명세서에 기재된 각각의 특징은 임의의 하나 이상의 기재된 다른 특징과 임의의 조합으로 사용될 수 있고, 각각의 특징은 본 업계에서의 숙련가에게 명백한 것을 제외하고는 다른 특징의 존재에 반드시 의존하지 않는다는 것을 이해해야 한다.

**도면의 간단한 설명**

[0013] 더 명확한 이해를 위해, 첨부된 도면을 참조하여 예시로서의 바람직한 구체예를 상세히 설명할 것인데, 도면에서:

도 1a는 170°C까지 가열 후 EtHex에 대한 3ButPy의 중량 분율의 함수로서의 저항률 ( $\mu\Omega \cdot cm$ )을 보여주는 그래프를 나타낸다.

도 1b는 소결 온도의 함수로서 EtHex (블랙 다이아몬드)와 60% 3ButPy의 블렌드 (백색 정사각형)로 제조된 구리 필름의 저항률 ( $\mu\Omega \cdot cm$ )을 보여주는 그래프를 나타낸다.

도 2는 다양한 DiMetPip 잉크로 제조되고 110 °C와 150 °C 사이에서 소결된 구리 필름의 저항률 ( $\mu\Omega \cdot cm$ )을

보여주는 그래프를 나타낸다.

도 3a는 다양한 아민으로 배워된 구리 (II) 포메이트의 TGA를 보여주는 그래프를 나타낸다.

도 3b는 다양한 아민으로 배워된 구리 (II) 포메이트의 DTGA를 보여주는 그래프를 나타낸다.

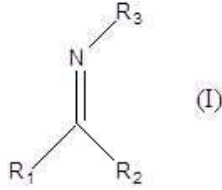
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0014] 한 구체예에서, 구리 전구체 조성물은 제1 구리 전구체 화합물에 배워된 이민 또는 제1 시클릭 아민을 포함하는 제1 구리 복합체, 및 제2 구리 전구체 화합물에 배워된 1차 아민 또는 제2 시클릭 아민을 포함하는 제2 구리 복합체를 포함한다. 바람직하게는, 제1 구리 복합체는 다음을 포함한다: 동일하거나 상이한, 바람직하게는 동일한 두 개의 시클릭 아민; 및 동일하거나 상이한, 바람직하게는 동일한 두 개의 이민; 또는, 하나의 시클릭 아민과 하나의 이민. 바람직하게, 제2 구리 복합체는 다음을 포함한다: 동일하거나 상이한, 바람직하게는 동일한 두 개의 1차 아민; 및 동일하거나 상이한, 바람직하게는 동일한 두 개의 시클릭 아민; 또는, 하나의 1차 아민과 하나의 시클릭 아민. 제1 구리 복합체 및 제2 구리 복합체는 상이한 복합체이다.
- [0015] 또 다른 구체예에서, 구리 전구체 조성물은 구리 전구체 화합물에 배워된 이민을 포함하는 구리 복합체를 포함한다.
- [0016] 시클릭 아민은 고리 내에 하나 이상의 질소 원자를 포함하는 고리 구조를 포함한다. 고리는 예를 들어, 1, 2 또는 3 개의 질소 원자를 포함할 수 있다. 질소 원자 중의 적어도 하나는 구리에 대한 배위를 위해 이용가능해야 한다. 바람직하게, 고리는 하나 또는 두 개의 질소 원자를, 더 바람직하게는 하나의 질소 원자를 포함한다. 고리는 적어도 하나의 탄소 원자, 바람직하게 1 내지 7 개의 탄소 원자를 또한 포함한다. 고리는 하나 이상의 헤테로원자, 예를 들어 O 또는 S를 또한 포함한다. 바람직하게, 고리는 질소 및 탄소 원자만 포함한다. 바람직하게, 시클릭 아민은 4-원 고리, 5-원 고리, 6-원 고리, 7-원 고리 또는 8-원 고리를 포함한다. 5-원 고리, 6-원 고리 및 7-원 고리가 특히 바람직하다. 6-원 고리가 가장 바람직하다. 시클릭 아민은 하나 이상의 고리 구조를 포함할 수 있고, 여기서 고리 구조는 융합되거나 비융합된다. 고리 구조 중 적어도 하나는 질소 원자를 포함하는 반면, 나머지 고리 구조는 질소 원자를 포함할 수 있거나 또는 포함하지 않을 수 있다. 고리 구조는 방향족 또는 비방향족일 수 있다.
- [0017] 고리는 비치환되거나 또는 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있다. 치환체는 예를 들어, 수소, 할로젠, 하이드록실, 실프로하이드릴, 카복실, 치환된 카복실, 알킬, 치환된 알킬, 알케닐, 치환된 알케닐, 알킬닐 및 치환된 알킬닐을 포함할 수 있다. 치환된 치환체는 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있으며, 이 치환체는 위에 열거된 것과 동일일 수 있다. 바람직하게, 치환체는 알킬, 치환된 알킬, 알케닐, 치환된 알케닐, 알킬닐 또는 치환된 알킬닐을 포함한다. 고리 상의 치환체는 일부 구체예에서 바람직한데 왜냐하면, 고리 상의 치환체는 제1 구리 복합체가 제2 구리 복합체에 더 적합하도록 도울 수 있기 때문이다. 이와 관련하여, 제1 구리 복합체의 고리 상의 치환체는 바람직하게 제2 구리 복합체의 1차 아민 또는 시클릭 아민의 일부를 형성하는 유기기와 유사한 용해도 특성을 갖는다. 제1 구리 및 제2 구리 복합체의 적합성은 하나 또는 나머지 구리 복합체가 결정화하는 경향성을 감소시킬 수 있다.
- [0018] 시클릭 아민은 바람직하게 1 내지 30 개의 탄소 원자 및 1 내지 3 개의 질소 원자를 포함한다. 시클릭 아민은 더 바람직하게 4 내지 20 개의 탄소 원자를 포함한다. 시클릭 아민은 더 바람직하게 1 개의 질소 원자를 포함하는데, 질소 원자는 고리 구조 내에 있고 제1 구리 전구체 화합물의 구리에 대한 배위를 위해 이용가능하다. 바람직하게, 시클릭 아민 내의 고리 구조는 4 내지 6 개의 탄소 원자를 포함한다. 고리 구조 상의 임의의 치환체는 바람직하게 각각 1 내지 8 개의 탄소 원자를 포함한다. 바람직하게, 고리 구조는 수소 외에 1 내지 3 개의 치환체를 포함한다. 바람직하게 시클릭 아민 내에 1 개의 고리 구조가 있다.
- [0019] 질소-함유 고리 구조의 일부 예는 비치환된 또는 치환된 아지리딘, 디아진, 아제티딘, 디하이드로아제트, 디아제티딘, 피롤리딘, 피롤, 이미다졸리딘, 피라졸리딘, 이미다졸, 피라졸린, 피라졸, 트리아졸, 테트라졸, 피페리딘, 피리딘, 테트라하이드로피란, 피란, 피페라진, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 모르폴린, 트리아진, 아제핀, 아제핀, 호모피페라진, 디아제핀, 아조칸, 아조신 및 이의 구조 이성질체를 포함한다. 피리딘 및 피페리딘이 특히 바람직하다.
- [0020] 수소 이외에, 고리 구조 상의 치환체는 바람직하게 C<sub>1-8</sub> 알킬기, C<sub>2-8</sub> 알케닐기 및 C<sub>2-8</sub> 알킬닐기를 포함한다. C<sub>1-8</sub> 알킬기가 더 바람직하다. C<sub>1-8</sub> 알킬기는 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-

부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸 및 이의 이성질체를 포함한다.

[0021] 특히 흥미로운 것은 알킬-치환된 피리딘 및 피페리딘이다. 하나 이상의 알킬기가 피리딘 및 피페리딘 고리 상에 치환될 수 있다. 바람직하게, 1 내지 3 개의 알킬 치환체가, 더 바람직하게 1 또는 2 개의 알킬 치환체가 있다. 알킬 치환체는 바람직하게 C<sub>1-8</sub> 알킬기이다.

[0022] 이민은 구리에 배위하는 적어도 하나의 질소 원자를 포함한다. 다음 화학식 (I)의 이민이 바람직하다:



[0023] 여기서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 동일하거나 다르고, H, 알킬 (예를 들어, C<sub>1-8</sub> 알킬), 알케닐 (예를 들어, C<sub>2-8</sub> 알케닐), 알키닐 (예를 들어, C<sub>2-8</sub> 알키닐), 시클로알킬 (예를 들어, C<sub>3-8</sub> 시클로알킬), 아릴 (예를 들어, C<sub>6-14</sub> 아릴), 알크아릴 (예를 들어, C<sub>7-20</sub> 알크아릴), 아르알킬 (예를 들어, C<sub>7-20</sub> 아르알킬), OH, O-알킬 (예를 들어, O-C<sub>1-8</sub> 알킬), O-아르알킬 (예를 들어, O-C<sub>7-20</sub> 아르알킬), O-알크아릴 (예를 들어, O-C<sub>7-20</sub> 알크아릴), CO<sub>2</sub>-알킬 (예를 들어, CO<sub>2</sub>- (C<sub>1-8</sub> 알킬)), SO<sub>2</sub>-알킬 (예를 들어, SO<sub>2</sub>- (C<sub>1-8</sub> 알킬)) 또는 SO-알킬 (예를 들어, SO- (C<sub>1-8</sub> 알킬))일 수 있거나 또는 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 는 함께 결합하여 고리 (예를 들어, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 고리)를 형성할 수 있고, 단, 적어도 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 중의 하나는 H가 아님.

[0025] R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>에서, 알킬기는 예를 들어, 메틸, 에틸, *n*-프로필, *i*-프로필, *n*-부틸, *sec*-부틸, *tert*-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸 및 이의 이성질체를 포함한다. 아릴기는 예를 들어, 페닐, 나프틸 및 안트라실을 포함한다. 시클로알킬기는 예를 들어, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 및 시클로옥틸을 포함한다. 아르알킬기는 예를 들어, (C<sub>6-14</sub> 아릴) (C<sub>1-4</sub> 알킬)<sub>x</sub>를 포함하고, 여기서 x는 1-3이다. 알크아릴기는 예를 들어, (C<sub>1-4</sub> 알킬) (C<sub>6-14</sub> 아릴)을 포함한다.

[0026] 시클릭 이민이 특히 흥미롭다. 시클릭 이민의 일부 예는 비치환된 및 치환된 아지린, 아제테 및 피롤린이다.

[0027] 화학식 R-NH<sub>2</sub> 의 1차 아민이 바람직한데, 여기서 R은 유기기이다. R은 바람직하게 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 유기기, 더 바람직하게 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 유기기이다. 유기기는 바람직하게 비치환된 알킬기, 비치환된 알케닐기 또는 비치환된 알키닐기, 더 바람직하게 비치환된 알킬기이다. 비치환된 알킬, 알케닐 또는 알키닐기는 바람직하게 끝은 또는 가지 사슬이다. 1차 아민의 일부 특정한 예는 헥실아민, 옥틸아민 및 에틸헥실아민을 포함한다.

[0028] 구리 전구체 화합물은 구리 이온, 바람직하게 구리 (II) 이온 및 구리 이온에 배위된 하나 이상의 리간드를 포함한다. 하나 이상의 리간드는 임의의 리간드일 수 있는데, 임의의 리간드는 열의 작용에 의해 구리 이온으로부터 제거 가능하다. 구리 전구체 화합물에 적합한 리간드는 본 업계에서 공지된다. 적합한 리간드의 일부 예는 유기 리간드 또는 탄소 이외의 원자 가령, 산소, 질소, 황 및 할로젠을 통해 구리에 결합하는 무기 리간드를 포함한다. 전술한 것 중 적어도 하나를 포함하는 조합이 사용될 수 있다. 무기 리간드는 예를 들어, 니트레이트, 카보네이트, 할라이드, 과염소산염, 수산화물 및 테트라플루오로보레이트를 포함한다. 유기 리간드는 예를 들어, 카복실레이트, 설포네이트 및 아마이드를 포함한다. 바람직하게, 구리 전구체 화합물에 배위된 두 개의 리간드가 있다. 두 개의 리간드는 동일 또는 상이할 수 있고, 바람직하게는 동일하다. 하나 이상의 리간드는 바람직하게, 카복실레이트 음이온, 예를 들어, 포메이트, 아세테이트, 옥살레이트, 프로피오네이트, 부타노에이트, 에틸헥사노에이트, 네오데카노에이트, 펜타플루오로프로피오네이트, 면레이트, 글리코레이트, 벤조에이트, 트리플루오로아세테이트, 나프틸아세테이트, 아세틸아세토네이트 및 헥사플루오로아세틸-아세토네이트를 포함한다. C<sub>1-12</sub> 알카노에이트가 특히 바람직하다. 포메이트가 가장 바람직하다. 제1 구리 전구체 및 제2 구리 전구체는 동일 또는 상이할 수 있고, 바람직하게 동일하다.

[0029] 구리 복합체는 경우에 따라 구리 전구체 화합물과 시클릭 아민, 이민 또는 1차 아민을 반응시킴에 의해 제조될 수 있다. 구리 전구체 화합물은 하나 이상의 배위되는 이탈기 (예를 들어, 물, 암모니아 등)를 포함할 수 있고, 반응 동안 이탈기는 시클릭 아민, 이민 또는 1차 아민에 의해 이동한다. 반응은 용매, 바람직하게 이탈기의 치

환을 촉진시키면서도 구리에 배위하기 위해 시클릭 아민, 이민 또는 1차 아민과 경쟁하지 않는 용매 내에서 수행될 수 있다. 그러한 용매 예를 들어, 아세트오니트릴, 디메틸 설폭사이드 (DMSO), 테트라하이드로퓨란 (THF) 등은 본 업계에서 잘 알려져 있다. 일부 경우에 반응은 이탈기의 이동을 돕기 위해 고온에서 수행될 수 있다. 시클릭 아민, 이민 또는 1차 아민의 양은 구리에 배위되는 이들 분자의 수에 달려있다. 2몰 당량의 시클릭 아민, 이민 또는 1차 아민을 1몰 당량의 구리 전구체 화합물에 사용하여, 구리에 시클릭 아민, 이민 또는 1차 아민 중 두 분자의 배위를 가능하게 한다.

[0030] 구리 전구체 조성물 내에서, 제1 구리 복합체 및 제2 구리 복합체의 양은 제1 구리 복합체 및 제2 구리 복합체의 성질에 따라 하나에 대한 다른 하나의 최상의 비를 결정하기 위한 간단한 실험에 의해 조절될 수 있다. 제2 구리 복합체에 대한 제1 구리 복합체의 양 (w/w)은 제1 구리 복합체 및 제2 구리 복합체의 총 중량에 기초하여 약 1-99%, 바람직하게 약 5-95%, 더 바람직하게 약 10-75%, 또는 약 20-75%, 또는 약 40-75%, 또는 약 50-75%, 또는 약 60-66%의 범위 내일 수 있다.

[0031] 구리 잉크는 구리 전구체 조성물에 더하여 용매를 포함한다. 구리 전구체 조성물은 잉크의 중량에 기초하여 잉크의 약 1-99 중량%를 구성할 수 있다. 바람직하게, 구리 전구체 조성물은 잉크의 약 5-95 중량%, 또는 약 10-90 중량%, 또는 약 20-80 중량%를 구성한다. 용매는 일반적으로 구리 전구체 조성물, 존재하는 임의의 결합제 및 그 밖에 다른 구성요소를 포함하는 모든 다른 구성요소를 고려하여 잉크의 잔량을 구성한다. 일부 예에서, 잔량은 잉크의 중량에 기초하여 약 1-99 중량%일 수 있다. 용매는 바람직하게 잉크의 약 5-95 중량%, 또는 약 15-95 중량%, 또는 약 20-75 중량%, 또는 약 20-40 중량%를 구성한다.

[0032] 용매는 수성 매체, 유기 매체 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 수성 매체는 물 또는 그 안에 하나 이상의 분산된 다른 성분을 갖는 물을 포함한다. 유기 매체는 유기 용매 또는 유기 용매의 혼합물을 포함할 수 있다. 구리 전구체 조성물은 용매 내에서 바람직하게 분산 가능, 더 바람직하게 용해 가능하다.

[0033] 유기 용매는 예를 들어, 알콜-기초 용매, 디올-기초 용매, 케톤-기초 용매, 에스테르-기초 용매, 에테르-기초 용매, 지방족 또는 지환족 탄화수소-기초 용매, 방향족 탄화수소-기초 용매, 시아노-함유 탄화수소 용매, 및 기타 용매를 포함한다.

[0034] 알콜-기초 용매는 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 1-부탄올, 이소부탄올, 2-부탄올, 3차 부탄올, 펜타놀, 이소펜타놀, 2-펜타놀, 네오펜타놀, 3차 펜타놀, 헥사놀, 2-헥사놀, 헵타놀, 2-헵타놀, 옥타놀, 2-에틸헥사놀, 2-옥타놀, 시클로펜타놀, 시클로헥사놀, 시클로헵타놀, 메틸시클로펜타놀, 메틸시클로헥사놀, 메틸시클로헵타놀, 벤질 알콜, 에틸렌 글라이콜 모노아세테이트, 에틸렌 글라이콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글라이콜 모노나프틸 에테르, 에틸렌 글라이콜 모노부틸 에테르, 에틸렌 글라이콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글라이콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글라이콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글라이콜 모노에틸 에테르, 디프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글라이콜 모노에틸 에테르, 디프로필렌 글라이콜 모노부틸 에테르, 2- (2-메톡시에톡시)에탄올, 2- (N,N-디메틸아미노)에탄올, 3- (N,N-디메틸아미노) 프로판올 등을 포함한다.

[0035] 디올-기초 용매는 예를 들어, 에틸렌 글라이콜, 프로필렌 글라이콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸 글라이콜, 이소프렌 글라이콜 (3-메틸-1,3-부탄디올), 1,2-헥산디올, 1,6-헥산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,2-옥탄디올, 옥탄디올 (2-에틸-1,3-헥산디올), 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 2,5-디메틸-2,5-헥산디올 1,2-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올 등을 포함한다.

[0036] 케톤-기초 용매는 예를 들어, 아세톤, 에틸 메틸 케톤, 메틸 부틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 에틸 부틸 케톤, 디프로필 케톤, 디이소부틸 케톤, 메틸 아밀 케톤, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논 등을 포함한다.

[0037] 에스테르-기초 용매는 예를 들어, 메틸포메이트, 에틸 포메이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 이소부틸 아세테이트, sec-부틸 아세테이트, tert-부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 이소아밀 아세테이트, tert-아밀 아세테이트, 페닐 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 이소프로필 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트, 이소부틸 프로피오네이트, sec-부틸 프로피오네이트, tert-부틸 프로피오네이트, 아밀 프로피오네이트, 이소아밀 프로피오네이트, tert-아밀 프로피오네이트, 페닐 프로피오네이트, 메틸 2-에틸헥사노에이트, 에틸 2-에틸헥사노에이트, 프로필 2-에틸헥사노에이트, 이소프로필 2-에틸헥사노에이트, 부틸 2-에틸헥사노에이트, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, 메틸 메톡시프로피오네이트, 메틸 에톡시프로피오네이트, 에틸 메톡시프로피오네이트, 에틸 에톡시프로피오네이트, 에틸렌 글

라이콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글라이콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글라이콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글라이콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 에틸렌 글라이콜 모노이소프로필 에테르 아세테이트, 에틸렌 글라이콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글라이콜 모노-*sec*-부틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글라이콜 모노이소부틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글라이콜 모노-*tert*-부틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글라이콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글라이콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 프로필렌 글라이콜 모노이소프로필 에테르 아세테이트, 프로필렌 글라이콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글라이콜 모노-*sec*-부틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글라이콜 모노이소부틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글라이콜 모노-*tert*-부틸 에테르 아세테이트, 부틸렌 글라이콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 부틸렌 글라이콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 부틸렌 글라이콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 부틸렌 글라이콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 부틸렌 글라이콜 모노-*sec*-부틸 에테르 아세테이트, 부틸렌 글라이콜 모노이소부틸 에테르 아세테이트, 부틸렌 글라이콜 모노-*tert*-부틸 에테르 아세테이트, 메틸 아세토아세테이트, 에틸 아세토아세테이트, 메틸 옥소부타노에이트, 에틸 옥소부타노에이트,  $\gamma$ -락톤,  $\alpha$ -락톤 등을 포함한다.

[0038] 에테르-기초 용매는 예를 들어, 테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로피란, 모르폴린, 에틸렌 글라이콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글라이콜 디메틸 에테르, 트리에틸렌 글라이콜 디메틸 에테르, 디부틸 에테르, 디에틸 에테르, 디옥산 등을 포함한다.

[0039] 지방족 또는 지환족 탄화수소 용매는 예를 들어, 펜탄, 헥산, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 디메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 헵탄, 옥탄, 데칼린, 솔벤트 나프타 등을 포함한다.

[0040] 방향족 탄화수소-기초 용매는 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌, 트리메틸벤젠 (예를 들어, 메시틸렌), 디에틸벤젠, 쿠멘, 이소부틸벤젠, 시멘, 테트라린, 클로로벤젠, 벤질 에테르, 아니솔, 벤조니트릴, 프로필벤젠, 쿠멘, 이소부틸벤젠, 인단, 테트라린, 듀렌, 인단 등을 포함한다.

[0041] 시아노-함유 탄화수소 용매는 예를 들어, 1-시아노프로판, 1-시아노 부탄, 1-시아노헥산, 시아노시클로헥산, 시아노벤젠, 1,3-디시아노프로판, 1,4-디시아노부탄, 1,6-디시아노헥산, 1,4-디시아노시클로헥산, 1,4-디시아노벤젠 등을 포함한다.

[0042] 일부 구체예에서, 용매는 구리 복합체를 형성하기 위하여 사용되는 아민 또는 이민과 동일일 수 있다.

[0043] 구리 잉크는 결합제를 또한 포함할 수 있다. 결합제는 잉크를 필름에 함께 결합시키고 잉크를 잉크가 배치되는 표면에 결합시키는 임의의 물질이다. 결합제는 바람직하게 중합체 물질, 특히 유기 중합체를 포함한다. 결합제의 양은 구리 전구체 조성물 내에서 구리의 총 질량에 대해서 표시될 수 있다. 바람직하게, 결합제는 구리 전구체 조성물 내에서 구리의 중량에 기초하여 약 2.5-55 중량%의 범위 내에서 잉크 내에 존재할 수 있다. 구리 전구체 조성물 내의 구리의 중량은 전구체 조성물을 구성하는 다른 요소를 제외한 구리의 총 중량이다. 더 바람직하게, 결합제는 구리 전구체 조성물 중 구리의 중량에 기초하여 약 5-35 중량%의 범위 내이다. 결합제는 바람직하게 유기 중합체 결합제, 예를 들어, 에틸 셀룰로오스, 폴리피롤리돈, 에폭시, 페놀 수지, 페놀 포름알데히드 수지 (예를 들어, Novolac™, Resole™), 아크릴, 우레탄, 실리콘, 스티렌 알릴 알콜, 폴리알킬렌 카보네이트, 폴리비닐 아세탈, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리올레핀, 플루오로플라스틱, 플루오로엘라스토머, 열가소성 엘라스토머 또는 이의 임의의 혼합물을 포함한다.

[0044] 기판은 잉크가 배치될 수 있는 임의의 표면, 바람직하게 임의의 인쇄 가능한 표면일 수 있다. 표면은 예를 들어, 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리올레핀 (예를 들어, 실리카-충전 폴리올레핀 (Teslin™)), 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN), 폴리디메틸실록산 (PDMS), 폴리스티렌, 폴리카보네이트 (PC), 폴리이미드 (예를 들어, Kapton™), 실리콘 막, 에폭시 수지 (예를 들어, 유리-강화 에폭시 수지 라미네이트), 섬유 (예를 들어, 셀룰로오스 섬유), 종이, 유리, 금속, 유전체 코팅을 포함할 수 있다. 플라스틱 기판이 바람직하다. 플렉시블 기판이 바람직하다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리카보네이트 및 FR-4 (유리-강화 에폭시 수지 라미네이트), 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 및 FR-4가 바람직하다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)이 특히 흥미롭다.

[0045] 잉크는 임의의 적합한 방법, 예를 들어, 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄, 플렉소그래피 인쇄 (예를 들어, 스탬프), 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄, 에어브러싱, 에어로졸인쇄, 조판, 스핀 코팅, 딥 코팅 스프레이 코팅, 롤 코팅, 나이프 코팅, 바 코팅, 슬릿 코팅, 브러시 코팅 또는 그 밖에 다른 방법에 의해 기판 상에 배치될 수 있다. 인쇄 방법이 바람직하다. 배치 후, 예를 들어, 주변 조건에서 잉크를 방치시키는 것 또는 적절하게 장시간 동안

잉크를 가열하여 용매를 증발시킴으로써 잉크를 건조 또는 경화할 수 있다. 본 발명의 잉크는 잉크젯, 스크린, 롤-투-롤, 플렉소그래피 또는 그라비아 인쇄에 특히 적합하다. 소결하는데 더 낮은 온도 및 더 적은 시간을 요구하기 때문에 잉크는 롤-투-롤 인쇄에 매우 적합하다.

[0046] 잉크는 기관 상에 배치, 예를 들어 인쇄되어, 기관 상에 잉크의 흔적을 형성한다. 흔적을 방지 및 분해시켜 전도성 구리 필름을 형성하는 것은 임의의 적합한 기술에 의해 달성될 수 있는데, 여기서 기술 및 조건은 잉크 흔적이 배치되는 기관의 유형에 달려 있다. 기관 가열은 흔적을 건조 및 소결시켜 전도성 구리 필름을 형성한다. 소결은 구리 전구체 조성물을 분해하여 전도성의 구리 나노입자를 형성한다. 가열은 바람직하게 약 150 °C 이하, 또는 약 140 °C 이하, 또는 약 135 °C 이하, 또는 약 130 °C 이하, 또는 약 125 °C 이하의 온도에서 수행한다. 가열은 바람직하게 약 90 °C 이상, 또는 약 100 °C 이상의 온도에서 수행한다. 잉크 흔적은 바람직하게 약 30 분 이하, 또는 약 10 분 이하, 또는 약 5 분 이하의 시간 동안 소결한다. 온도와 시간 사이의 균형이 있어서 저온에서의 소결은 일반적으로 더 긴 시간을 필요로 한다. 압력 역시 전도성의 구리 필름을 형성하는데 요구되는 온도 및/또는 시간을 변경시키기 위하여 소결하는 동안 조절할 수 있다. 압력은 바람직하게 약 3 atm 이하, 또는 약 2 atm 이하이다. 한 구체예에서, 추가적인 압력은 사용되지 않는다. 가열 기구의 유형은 소결에 필요한 온도와 시간에 또한 영향을 미친다. 소결은 산화 분위기 (예를 들어, 공기) 또는 불활성 분위기 (예를 들어, 질소 및/또는 아르곤 가스)하의 기관을 사용하여 수행할 수 있다. 구리 잉크에 대해서, 불활성 또는 환원 분위기, 또는 바람직하게 약 1000 ppm 이하, 더 바람직하게 약 500 ppm 이하의 산소 함량을 갖는 산소 결핍 분위기가 바람직할 수 있다.

[0047] 본 발명의 잉크에 요구되는 소결 조건 (시간, 온도 및 압력)은 상대적으로 긴 소결 시간으로 인하여 1차 아민이 배워진 구리 포메이트 복합체로 이전에는 불가능했던 특징인 롤-투-롤 인쇄에 적합화될 수 있다. 더욱이, 소결 조건은 1차 아민이 배워진 구리 포메이트 복합체로 이전에는 불가능했던 또 다른 특징인 PET 기관상의 인쇄에 적합화될 수 있다. 본 발명의 구리 전구체 조성물은 잉크가 우수한 전도성 (낮은 저항률)의 구리 필름을 단시간 내에 제조하기 위해 소결될 필요가 있는 온도를 낮춘다.

[0048] 구리 전구체 조성물로부터 제조된 전도성 구리 필름은 바람직하게 약 150 μΩ · cm 이하, 또는 약 100 μΩ · cm 이하, 또는 심지어 50 μΩ · cm 이하만큼 낮은 저항률을 갖는다. 전도성 구리 필름은 더 적은 시간 내에 더 낮은 소결 온도에서 제조되면서도, 적어도 현재 공지된 잉크만큼 우수한 저항률 값을 가질 수 있다.

[0049] 기관은 전자 기기, 예를 들어 전기 회로, 전도성 버스 바 (예를 들어, 광전지 용), 센서, 안테나 (예를 들어, RFID 안테나), 터치 센서, 박막 트랜지스터 및 스마트 패키징 (예를 들어, 스마트 약물 포장) 내로 함입될 수 있다. 기관은 임의의 전도성 요소, 예를 들어 인터커넥터로서 사용될 수 있다. 구리 전구체 조성물 및 그로부터 제조된 잉크는 그러한 전자 기기의 소형화를 가능하게 한다.

[0050] 실시예:

[0051] 실시예 1: 아민 구리 (II) 포메이트 복합체의 합성

[0052] 구리 (II) 포메이트 복합체는 2 몰 당량의 상이한 아민을 1 몰 당량의 구리 (II) 포메이트에 배워시킴으로써 제조한다.

[0053] 1.0 g의 구리 (II) 포메이트 이수화물을 25 mL의 아세트니트릴 내에서 현탁함 및 1.74 mL의 2-에틸-1-헥실아민 (1차 아민)을 첨가함으로써 비스 (2-에틸-1-헥실아민) 구리 (II) 포메이트 (EtHex)를 제조하였다. 용액을 즉시 걸러 미반응 구리 (II) 포메이트를 제거하고 그 후 회전 증발시켜 아세트니트릴을 제거하였다.

[0054] 1차 아민 구리 (II) 포메이트 복합체와 유사한 방식으로, 1.0 g의 구리 (II) 포메이트 이수화물을 25 mL의 아세트니트릴에 현탁함 및 1.57 mL의 3-부틸피리딘 (피리딘)을 첨가함으로써 비스 (3-부틸피리딘) 구리 (II) 포메이트 (3ButPy)를 제조하였다. 용액을 즉시 걸러 미반응 구리 포메이트를 제거하고 그 후 회전 증발시켜 아세트니트릴을 제거하였다.

[0055] 2 g의 구리 (II) 포메이트 이수화물을 50 mL의 아세트니트릴 내에서 현탁함 및 2.809 mL의 3,5-디메틸피페리딘 (피페리딘)을 첨가함으로써 비스 (3,5-디메틸피페리딘) 구리 (II) 포메이트 (DiMePip)를 제조하였다. 용액은 즉시 걸러 미반응 구리 (II) 포메이트를 제거하고 그 후 회전 증발시켜 아세트니트릴을 제거하였다.

[0056] 비스 (옥틸아민) 구리 (II) 포메이트 (옥틸) 및 비스 (4-*t*-부틸피리딘) 구리 (II) 포메이트 (*t*ButPy) 복합체는 상기한 것과 유사한 방식으로 제조하였다.

- [0057] 실시예 2: 구리 전구체 조성물 및 구리 잉크의 제조
- [0058] 1.00 g의 복합체와 20%-40% (g/g)의 아니솔을 혼합함으로써 개별 아민 구리 (II) 포메이트 복합체 잉크를 제조하였다. 혼합물을 8 분 동안 유성 (planetary) 혼합함으로써 균질화하였다.
- [0059] 피리딘 구리 (II) 포메이트 복합체 또는 피페리딘 구리 (II) 포메이트 복합체 중 하나와 1차 아민 구리 (II) 포메이트 복합체의 혼합에 의해 1차 아민 구리 (II) 포메이트 복합체를 포함하는 구리 전구체 조성물과 피리딘 구리 (II) 포메이트 복합체 또는 피페리딘 구리 (II) 포메이트 복합체 중 하나를 제조하였다. 혼합물은 25% 내지 80% (g/g)의 1차 아민 구리 (II) 포메이트 복합체로 다양하였다. 1차 아민 구리 (II) 포메이트 복합체 및 피리딘 또는 피페리딘 구리 (II) 포메이트 복합체의 바람직한 혼합물을 함유하는 1.00 g의 구리 전구체 조성물을 20%-40% (g/g)의 아니솔과 혼합함으로써 구리 전구체 조성물의 잉크를 제조하였다. 구리 전구체 조성물 및 아니솔의 혼합물을 8 분 동안 유성 혼합함으로써 균질화하였다.
- [0060] 실시예 3: 기관 상 구리 필름의 형성
- [0061] 위에 제조된 잉크는 Kapton™ 기관 (폴리이미드) 상에 1 cm x 1 cm 치수의 정사각형으로 인쇄하였다. 피리딘 구리 (II) 포메이트 복합체를 함유하는 잉크에 대해서, 잉크는 산소 농도가 200 ppm 이하인 질소 분위기 내에서 Kar-X-Ref flow 306 LF 대류 오븐을 사용하여 대류로 가열하였는데, 이 안에서 그 정사각형을 5 분 동안 135 °C 내지 185 °C의 온도에서 가열하였다. 피페리딘 구리 (II) 포메이트 복합체를 함유하는 잉크에 대해서, 잉크를 산소 농도가 1.0 ppm 이하인 질소 글러브 박스 내에서 핫플레이트를 사용하여 전도로 가열하였는데, 여기에서 그 정사각형을 5 분 동안 110 °C 내지 150 °C의 온도에서 가열하였다. 비교를 위해, 1차 아민 구리 (II) 포메이트 복합체만 함유하는 잉크를 두 방법 모두에 의해 가열하였다. 기관 상에 그 잉크를 가열하여 기관 상에 구리 필름을 형성하였다.
- [0062] 알킬아민 복합체, 또는 알킬아민 복합체와 피리딘 또는 피페리딘 복합체의 혼합물을 함유하는 잉크는 현저한 균열 없이 필름으로 분해하였다. 그러나, tButPy 및 3ButPy 만 함유하는 잉크는 현저한 균열과 함께 필름으로 분해하였다. 그 결과, tButPy 및 3ButP 만 함유하는 잉크로부터 제조된 필름의 전기 저항 측정은 신뢰할 수 없었다. 가열 속도 감소 및 소결 온도 저하는 tButPy 및 3ButPy만을 함유하는 잉크로부터 제조된 필름의 필름 품질을 개선하지 않았다. EtHex 및 3ButPy의 혼합물을 함유하는 잉크는 EtHex의 우수한 필름 형성 특성과 3ButPy의 낮은 분해 온도를 조합하였다.
- [0063] 실시예 4: 구리 흔적의 저항률
- [0064] 구리 필름의 저항률 값을 4-점 탐침법 기술을 사용하여 1 cm x 1 cm 정사각형 상에서 측정하였다. Keithley 220 프로그래밍 가능한 전류원, HP 3478A 멀티미터 및 Lucas Lab의 SP4 팁을 4-점 탐침 측정에 사용하였다.
- [0065] 모든 블렌드 변형예가 완전히 소결되는 것을 보장하기 위해 3ButPy (예를 들어, 3ButPy/[3ButPy+EtHex])의 최적 증량 분율을 약 170 °C에서 측정하였다. 도 1a는 3ButPy의 분율이 증가함에 따라 필름의 저항률이 점차적으로 감소함을 나타낸다. 60% 3ButPy로 6.5  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 의 최소 저항률을 달성하였다. 도 1b에서, 온도의 함수로서의 순 EtHex 복합체의 성능을 평가하기 위해 순 EtHex 복합체 (다이아몬드)의 저항률 값을 60% 3ButPy (사각형)의 블렌드와 비교한다. 저항률은 두 경우 모두에서 소결 온도가 170 °C로 증가함에 따라 더 낮아지는 경향이지만, 185 °C에서 저항률 값의 오차 증가 및 흑화된 표면의 존재의 증가와 동시에 증가한다. 따라서, 170 °C의 소결 온도보다 위에서는, 산화는 필름의 전자 특성 저하에 점차 중요한 역할을 한다. 170 °C에서, 3ButPy/EtHex 잉크는 저항률 면에서 순 EtHex 잉크보다 뛰어나고, 135 °C에서 제조된 필름은 13.9  $\mu\Omega\text{cm}$ 의 저항률을 갖는 반면, EtHex 과생 흔적은 비-전도성이다. 이러한 소결 조건하에 PET기관의 거동 검사에 의해, 135 °C의 온도까지 PET 기관이 변형 신호를 나타내지 않음이 발견되었다. 표 1 은 다양한 온도에서 5 분간 소결하여 얻어진 저항률 값에 기초하는 EtHex 및 3ButPy/EtHex 잉크의 기관 호환성을 나타낸다. 표 2 는 다양한 소결 온도에서 EtHex 및 3ButPy/EtHex 잉크로부터 형성된 구리 필름의 면 저항 (sheet resistance)을 나타낸다.

표 1

잉크	소결점 (°C)	저항률 ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	기판 호환성
EtHex	135	비-전도성	없음
	170	12.3	PEN, Kapton™
3ButPy/EtHex (60% 3ButPy)	135	13.9	PET
	170	6.5	PEN, Kapton™

[0066]

표 2

잉크	소결점 (°C)	면 저항 ( $\Omega/\square$ )	표준오차	필름 두께 (nm)
EtHex	135			
	155	0.438	0.05	2800
	170	0.226	0.023	4600
	185	0.75	0.24	2900
3ButPy/EtHex	135	0.346	0.031	4000
	155	0.261	0.013	4300
	170	0.760	0.057	5150
	185	0.209	0.048	6100

[0067]

[0068] 표 3 은 170 °C에서 소결시, 다양한 조성의 3ButPy/EtHex 잉크로부터 제조된 구리 필름에 대한 면 저항 ( $\Omega/\square$ )을 나타낸다.

표 3

3ButPy:EtHex	면 저항 ( $\Omega/\square$ )	표준오차	필름 두께 (nm)
0	0.0338	0.0024	4110
0.2	0.0263	0.0035	4380
0.25	0.0274	0.0028	4540
0.33	0.00891	0.0011	11100
0.5	0.0095	0.0006	8580
0.6	0.0076	0.0006	8700
0.67	0.0275	0.0072	5150

[0069]

[0070] 도 2는 다양한 DiMePip-함유 잉크로부터 제조된 구리 필름의 저항률을 온도의 함수로서 나타낸다. 순 EtHex 로 제조된 필름은 모든 잉크 혼합물 중 가장 낮은 저항률을 보이는데 그러나 110 °C에서 소결시, 전도하지 않는다. 비록 순 DiMetPip 로 제조된 필름이 더 높은 저항률을 보이지만, DiMetPip 및 50% 이상 DiMetPip 함유하는 혼합물은 110 °C에서 소결시 전도한다. 따라서, DiMetPip 및 EtHex의 혼합물은 EtHex 단독보다 더 낮은 온도에서 소결시 전도성 구리 필름을 형성하고 DiMetPip 단독으로 제조된 필름보다 더 우수한 전도성의 구리 필름을 형성한다. EtHex 단독을 갖는 잉크는 전도성 구리 필름을 형성하기 위해 더 높은 온도에서 소결되어야 하고 DiMetPip 단독은 더 낮은 전도성 (더 높은 저항률)의 구리 필름을 야기한다.

[0071] 실시예 5: 아민 구리 (II) 포메이트 복합체의 열중량분석

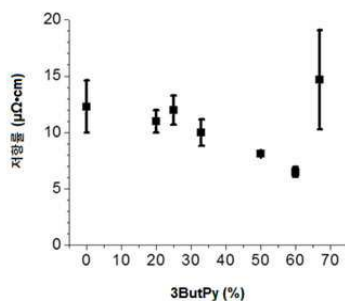
[0072] 아민 구리 (II) 포메이트 복합체에 대해 Netzsch TG 209 F1 Iris R 에서 열중량분석 (TGA)을 행하였다. 시스템을 BOC HP 아르곤 (5.3 급) 가스로 운행하였고 잔류산소를 Supelco Big-Supelpure 산소/물 트랩으로 포집하였다. 도 3a 및 도 3b는 아르곤 하에 400 °C까지 가열될 시, 복합체의 질량 손실 (TGA) 및 미분 질량 손실 (DTGA)을 나타낸다. 그래프는 복합체의 분해 온도가 다음 순서로 감소함을 나타낸다: 1차 알킬아민 > 2차 알킬아민 > 2차 시클릭 알킬아민 > 3차 시클릭 방향족 아민.

- [0073] tButPy 및 3ButPy 복합체는 각각 90-130 °C 및 75-120 °C에서 분해되는 반면, 옥틸 및 EtHex 복합체의 질량 손실은 100-155 °C에 걸친다. 질량 손실에서의 두 개의 피크는 구리 복합체에서 금속 구리로의 두-단계 환원을 가리킨다. 피리딘 복합체는 알킬아민 복합체보다 더 좁은 온도 범위 내에서 분해하여 더 좁은 크기 분포를 갖는 더 작은 구리 입자의 형성을 시사하고, 이는 구리 필름의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지에 의해 확인하였다. tButPy 는 EtHex (100 ± 30 nm) 및 옥틸 (240 ± 60 nm)로 제조된 입자보다 더 작은 지름 및 더 좁은 크기 분포 (26 ± 6 nm)를 갖는 구리 입자를 유도한다.
- [0074] 구리 (II) 포메이트에 배워된 피리딘 및 피페리딘 유도체는 알킬아민 대응물보다 더 낮은 분해 온도를 갖는다. 구리 (II) 포메이트에 배워된 3-부틸-피리딘 리간드는 알킬아민-Cu (OOCH)<sub>2</sub> 유도체보다 30 °C 더 낮은 거의 80 °C에서 분해를 시작한다. 비록 비스 (3-부틸-피리딘) 구리 (II) 포메이트 독자적으로는 불량한 필름 형성 특성을 갖지만, 복합체는 비스 (2-에틸-1-헥실아민) 구리 (II) 포메이트와 조합되어 짧은 소결 시간 및 낮은 분해 온도인 우수한 필름 형성 특성을 갖는 잉크를 수득할 수 있다. 피리딘-Cu (OOCH)<sub>2</sub> 또는 피페리딘-Cu (OOCH)<sub>2</sub>을 알킬아민-Cu (OOCH)<sub>2</sub>과 조합한 잉크는 더 낮은 온도 공정에서 제조되면서도 높은 전도도 값 (낮은 저항률 값)을 갖는 구리 필름을 생성한다.
- [0075] 참고문헌: 이들 각각의 전체 내용은 참고 문헌으로서 포함된다.
- [0076] CN 1071182. Hu G. (1993) Heat Sensitive Variable Colour Mimeograph. April 21, 1993.
- [0077] GB 1443099. Toyo Ink Mfg. Co. (1976) Phthalocyanine Pigment Composition. July 21, 1976.
- [0078] EP 0335237. BASF AG. (1989) Inks for Ink-jet Printing. October 4, 1989.
- [0079] US 5,980,622. Byers GW. (1999) Magenta Dyes for Ink-jet Inks. November 9, 1999.
- [0080] US 6,521,032. Lehmann et al. (2003) Magenta Inks Comprising Copper Complex Azo Dyes Based on 1-Naothol-di- or tri-Sulfonic Acids. February 18, 2003.
- [0081] US 6,770,122. Du Pont. (2004) Copper Deposition Using Copper Formate Complexes. September 29, 2004.
- [0082] US 7,473,307. Song et al. (2009) Electroless Copper Plating Solution, Method of Producing the Same and Electro Less Copper Plating Method. January 6, 2009.
- [0083] US 8,262,894. Xu et al. High Speed Copper Plating Bath. September 11, 2012.
- [0084] US 2008/178761. Tomotake et al. (2008) Method of Forming Metal Pattern, and Metal Salt Mixture. July 31, 2008.
- [0085] US 2014/349017. Abe T. (2014) Copper Film-forming Composition, and Method for Producing Cooper Film by Using the Composition. November 27, 2014.
- [0086] WO 2004/035691. Nippon Kayaku KK. (2004) Phthalocyanine Compound for Ink-jet Printing, Water-soluble Green Ink Composition Containing Such Compound and Coloring Substance Using Such Composition. September 1, 2004.
- [0087] WO 2006/093398. Inktec Co. Ltd. (2006) Conductive Inks and Manufacturing Method Thereof. September 8, 2006.
- [0088] JPH 10279868. Canon KK. (1998) Ink Containing Organometallic Compound, Electrode, Electron-emitting Element and Production of Image Former. October 20, 1998.
- [0089] JP 2000-136333. Dainichiseika Color Chem. (2000) Colored Composition for Color Filter, Production of Color Filter, and Color Filter Produced Thereby. May 16, 2000.
- [0090] JP 2004-162110. Mitsubishi Paper Mills Ltd. (2004) Copper/Amine Composition. June 10, 2004.
- [0091] JP 2009-256218. Toray Industries. (2009) Copper Precursor Composition, and Method of Preparing Copper Film Using the Same. November 5, 2009.

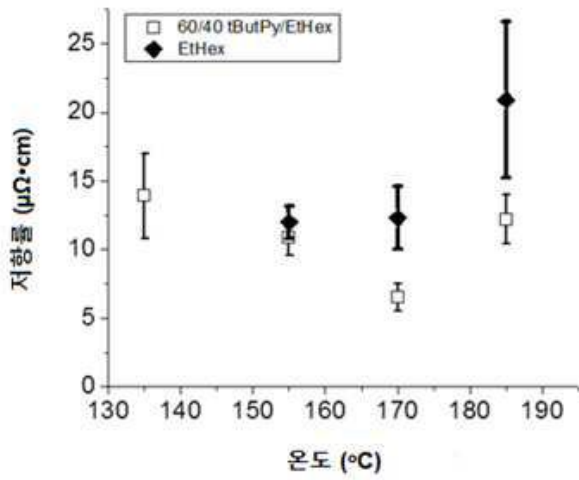
- [0092] Araki T, Sugahara T, Jiu J, Nagao S, Nogi M, Koga H, Uchida H, Shinozaki K, Suganuma K. (2013) Cu Salt Ink Formulation for Printed Electronics using Photonic Sintering. *Langmuir*. 29 (35), 11192-11197.
- [0093] Choi Y-H, Lee J, Kim SJ, Yeon D-H, Byun Y. (2012) Highly conductive polymer-decorated Cu electrode films printed on glass substrates with novel precursor-based inks and pastes. *J. Mater. Chem.* 22, 3624-3631.
- [0094] Farraj Y, Grouchko M, Magdassi S. (2015) Self-reduction of a copper complex MOD ink for inkjet printing conductive patterns on plastics. *Chem. Comm.* 51, 1587-1590.
- [0095] Hwang J, Kim S, Ayag KR, Kim H. (2014) Copper Electrode Material using Copper Formate-Bicarbonate Complex for Printed Electronics. *Bull. Korean Chem. Soc.* 35 (1), 147-150.
- [0096] Kim I, Kim Y, Woo K, Ryu E-H, Yon K-Y, Cao G, Moon J. (2013) Synthesis of oxidation-resistant core-shell copper nanoparticles. *RSC Adv.* 3, 15169-15177.
- [0097] Lyons AM, Nakahara S, Marcus MA, Pearce EM, Waszczak JV. (1991) Preparation of copper poly (2-vinylpyridine) nanocomposites. *J. Phys Chem.* 95 (3), 1098-1105.
- [0098] Shin D-H, Woo S, Yem H, Cha M, Cho S, Kang M, Jeong S, Kim Y, Kang K, Piao Y. (2014) A Self-Reducible and Alcohol-Soluble Copper-Based Metal-Organic Decomposition Ink for Printed Electronics. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (5), 3312-3319.
- [0099] Yabuki A, Arriffin N, Yanase M. (2011) Low-temperature synthesis of copper conductive film by thermal decomposition of copper-amine complexes. *Thin Solid Films.* 519, 6530-6533.
- [0100] Yabuki A, Tanaka S. (2012) Electrically conductive copper film prepared at low temperature by thermal decomposition of copper amine complexes with various amines. *Mater. Res. Bull.* 47 (12), 4107-4111.
- [0101] Yabuki A, Tachibana Y, Fathona IW. (2014) Synthesis of copper conductive film by low-temperature thermal decomposition of copper-aminediol complexes under an air atmosphere. *Mater. Chem. & Phys.* 148 (1-2), 299-304.
- [0102] 본 명세서의 검토에 의해 신규한 특징은 본 업계에서의 숙련가에게 명백해질 것이다. 그러나, 청구 범위는 구체 예에 의해 제한되어서는 안되며, 청구 범위 및 명세서 전체의 문구와 일치하는 가장 넓은 해석이 주어져야 하는 것을 이해해야 한다.

## 도면

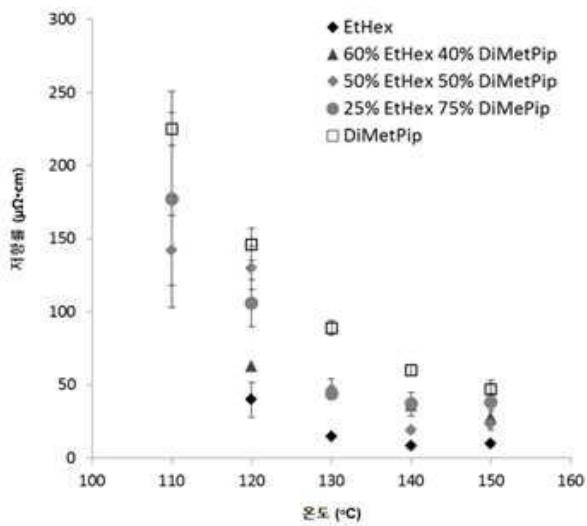
### 도면 1a



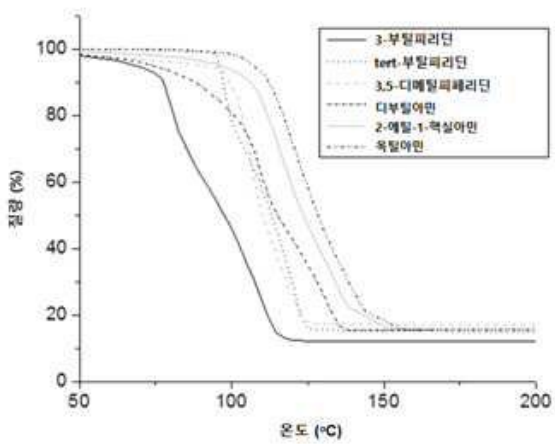
도면1b



도면2



도면3a



도면 3b

