

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 9월 20일 (20.09.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/124979 A2

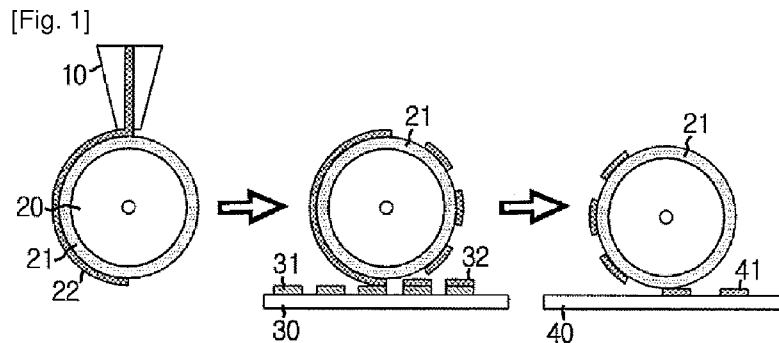
- (51) 국제특허분류:
C09D 11/00 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01) B41M 1/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/001840
- (22) 국제출원일: 2012년 3월 14일 (14.03.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0023068 2011년 3월 15일 (15.03.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 서울특별시 영등포구 여의도동 20, 150-721 Seoul (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **성지현 (SEONG, Jiehyun)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 206 동 802 호, 305-390 Daejeon (KR). **김주연 (KIM, Joo Yeon)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 노은동 열매마을 A 808 동 701 호, 305-325 Daejeon (KR). **변영창 (BYUN, Young Chang)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 도룡동 우성아파트 102 동 201 호, 305-340 Daejeon (KR). **서정현 (SEO, Jung Hyun)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 도룡동 LG 사원아파트 7 동 206 호, 305-340 Daejeon (KR). **이승현 (LEE, Seung Heon)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 509 동 102 호, 305-390 Daejeon (KR).
- (74) 대리인: **정순성 (CHUNG, Soon-Sung)**; 서울시 강남구 역삼동 735-10 삼흥역삼빌딩 2층, 135-080 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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 국내 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, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: CONDUCTIVE INK COMPOSITION, PRINTING METHOD USING SAME, AND CONDUCTIVE PATTERN FORMED USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 도전성 잉크 조성물, 이를 이용한 인쇄 방법 및 이에 의하여 제조된 도전성 패턴



(57) Abstract: The present invention relates to a conductive ink composition comprising metal particles, a first solvent having a vapor pressure of 3 torr or less at a temperature of 25°C, a second solvent having a vapor pressure exceeding 3 torr at a temperature of 25°C, and metal salts of carboxylic acid. The present invention also relates to a printing method using the conductive ink composition and to a conductive pattern formed using the composition.

(57) 요약서: 본 발명은 금속 입자, 25°C에서 증기압이 3 토르 이하인 제 1 용매, 25°C에서 증기압이 3 토르 초과인 제 2 용매 및 금속 카르복실산염을 포함하는 도전성 잉크 조성물, 이를 이용한 인쇄방법 및 이를 이용하여 제조된 도전성 패턴에 관한 것이다.

WO 2012/124979 A2

명세서

발명의 명칭: 도전성 잉크 조성물, 이를 이용한 인쇄 방법 및 이에 의하여 제조된 도전성 패턴

기술분야

- [1] 본 출원은 2011년 3월 15일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2011-0023068호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 발명은 도전성 잉크 조성물 및 이를 이용한 인쇄 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 미세 패턴을 형성하기 위한 미세패턴 인쇄용 도전성 조성물 및 이를 이용한 인쇄 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 터치스크린, 디스플레이, 반도체 등 전자소자에는 전극과 같은 도전성 부품이 사용되고 있다. 상기와 같은 전자소자의 고성능화가 진행될수록, 상기 도전성 부품에는 더욱 미세한 도전성 패턴이 요구되고 있다.
- [4] 종래에 도전성 패턴을 형성하는 방법은 용도에 따라 다양했으나, 대표적으로 포토리소그래피법(photolithography), 스크린 인쇄법, 잉크젯법 등이 있다.
- [5] 상기 포토리소그래피법은 금속이 증착된 유리나 필름에 식각보호층을 형성하고, 이를 선택적으로 노광 및 현상하여 패터닝하고, 패터닝된 식각보호층을 이용하여 금속을 선택적으로 에칭한 뒤 식각보호층을 박리하는 방법이다.
- [6] 그런데, 포토리소그래피법은 도전성 패턴 자체의 구성 요소가 아닌 식각보호층 물질 및 박리액을 사용하기 때문에 상기 식각보호층 물질 및 박리액 비용 및 이들의 폐기 비용으로 인한 공정 비용의 상승을 초래한다. 또한, 상기 재료들의 폐기에 따른 환경 오염의 문제가 있다. 또한, 상기 방법은 공정 수가 많고 복잡하여 시간 및 비용이 많이 소요되며, 식각보호층 물질을 충분히 박리하지 못할 경우 최종 제품에서 불량률이 발생하는 등의 문제점이 있다.
- [7] 상기 스크린 인쇄법은 수 백 나노미터 내지 수십 마이크로미터 크기의 도전성 입자에 기반한 잉크를 이용하여 스크린 인쇄한 후 소성하는 방법으로 수행된다.
- [8] 상기 스크린 인쇄법과 상기 잉크젯법은 수십 마이크로미터의 미세패턴을 구현하는데 한계가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은 전술한 종래기술의 문제를 해결하기 위하여, 인쇄법, 특히 롤 프린팅 인쇄 방법, 특히 반전 오프셋 인쇄 방법에 적합하고, 우수한 전도도를 갖는 도전성 패턴 및 미세 도전성 패턴을 구현할 수 있으며, 기재와의 밀착성이 우수하고, 저온소성에 의하여 도전성 구현이 가능한 도전성 잉크 조성물 및 이를

이용한 인쇄 방법을 제공한다.

과제 해결 수단

- [10] 본 발명은 금속 입자, 25°C에서 증기압이 3 토르 이하인 제1 용매, 25°C에서 증기압이 3 토르 초과인 제2 용매 및 금속 카르복실산염을 포함하는 도전성 잉크 조성물을 제공한다.
- [11] 또한, 본 발명은 상기 도전성 잉크 조성물을 이용한 인쇄 방법을 이용한다. 인쇄 방법은 롤프린팅 인쇄 방법 또는 반전 오프셋 인쇄 방법(reverse offset printing)일 수 있다. 반전 오프셋 인쇄 방법에서는 고무 재질의 인쇄 블랭킷을 이용할 수 있다.
- [12] 또한, 본 발명은 상기 도전성 잉크 조성물을 이용하여 형성된 도전성 패턴 및 이를 포함하는 전극 기판을 제공한다. 상기 도전성 패턴은 200 °C이하에서 저온 소성된 것이 바람직하다. 이때 도전성 패턴의 최소 선폭은 6 마이크로미터 이하이며 선과 선 사이의 최소 간격은 3 마이크로미터 이하인 초미세 패턴도 가능함을 확인하였다.

발명의 효과

- [13] 본 발명에 따른 도전성 잉크 조성물은 인쇄법, 특히 롤 프린팅 인쇄 방법, 특히 반전 오프셋 인쇄 방법에 적합하고, 우수한 전도도를 갖는 도전성 패턴 및 미세 도전성 패턴을 구현할 수 있으며, 기재와의 밀착성이 우수하고, 저온소성에 의하여 도전성 구현이 가능하다. 따라서, 본 발명에 따르면, 기재와의 밀착성이 우수하고, 도전성이 우수한 초미세 도전성 패턴을 제공할 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 도전성 잉크 조성물은 고분자 바인더나 이형제를 포함하지 않음에도 불구하고, 또한 저온 소성하는 경우에도, 우수한 전도도 및 미세 패턴을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [14] 도 1은 반전 오프셋 인쇄 방법의 공정 모식도를 예시한 것이다.
- [15] 도 2는 실시예 2에서 제조된 도전성 패턴을 나타낸 이미지이다.
- [16] 도 3은 비교예 5에서 제조된 도전성 패턴을 나타낸 이미지이다.
- [17] 도 4는 실시예 3에서 제조된 도전성 패턴을 나타낸 이미지이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [18] 이하에서 본 발명에 대하여 더욱 상세히 설명한다.
- [19] 본 발명은 도전성 잉크 조성물에 관한 것으로서, 금속 입자, 25 °C에서 증기압이 3 토르 이하인 제1 용매, 25 °C에서 증기압이 3 토르 초과인 제2 용매 및 금속카르복실산염을 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 도전성 잉크 조성물은 실질적으로 고분자 바인더 또는 이형제를 포함하지 않는다.
- [20] 본 발명에 따른 도전성 잉크 조성물은 후술하는 이유로 인쇄 방법, 특히 롤 프린팅 인쇄 방법, 그 중 특히 고무 재질의 인쇄 블랭킷을 이용하는 반전 오프셋 인쇄 (reverse offset printing)에 적합하다.

- [21] 상기 반전 오프셋 인쇄 방법은 i) 도전성 잉크 조성물을 롤러에 도포하는 단계; ii) 형성하고자 하는 도전성 패턴에 대응하는 패턴이 음각으로 형성된 클리셰를 상기 롤러에 접촉시켜, 상기 도전성 패턴에 대응하는 잉크 조성물의 패턴을 상기 롤러 상에 형성하는 단계; iii) 상기 롤러 상의 잉크 조성물 패턴을 기관 상에 전사하는 단계를 포함한다. 이때 롤러의 외주부는 탄성을 갖는 고무재질의 인쇄 블랭킷으로 구성된다. 이와 같은 반전 오프셋 인쇄 방법도 도 1에 예시하였다.
- [22] 종래의 잉크는 잉크를 롤러에 코팅한 후 막이 갈라지거나 핀홀이 생기지 않고 균일한 막을 형성할 수 있도록 고분자 바인더를 첨가하였다. 그런데, 고분자 바인더를 첨가하면 200 °C 이하의 저온에서 소성시 비저항이 지나치게 높아지기 때문에, 저온에서 소성을 하여도 우수한 전도도를 나타내는 것이 필요한 분야에는 사용할 수 없었다. 한편 고분자 바인더를 포함하지 않으면 인쇄 후 막에 크랙이나 핀홀이 발생하거나, 패턴의 전사 불량 또는 직진성 불량 등의 문제가 있었다.
- [23] 본 발명의 도전성 잉크 조성물 내에서 금속 카르복실산염은 두 가지 이상의 역할을 담당한다. 첫째, 금속 카르복실산염은 소성 과정에서 금속으로 환원되어 도전성 향상에 기여할 수 있다. 둘째, 금속 카르복실산염은 종래 잉크의 고분자 바인더를 대체하여 잉크의 코팅성을 향상하고 패턴의 전사성과 직진성을 개선할 수 있다.
- [24] 본 발명에 따른 도전성 잉크 조성물 중 상기 금속 입자, 상기 금속 카르복실산염, 및 필요한 경우에 첨가되는 계면활성제 이외의 성분은 분자량이 800 미만인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 따른 도전성 잉크 조성물 중 상기 금속 입자 및 상기 금속 카르복실산염 이외의 성분은 상온에서 액체인 것이 바람직하다.
- [25] 상기 금속 카르복실산염은 적절한 유기용매에 용해가 가능하다면 특별히 알킬기의 사슬 길이, 가지(branched) 유무, 치환기의 유무 등에 제한받지 않는다.
- [26] 상기 금속 카르복실산염의 사용량은 금속 입자의 함량 100 중량부 대비 0.1 내지 20 중량부가 바람직하다. 상기 금속 카르복실산염이 금속 입자의 함량 100 중량부에 비하여 0.1 중량부 미만으로 포함되는 경우 패턴의 직진성을 개선하거나 도전성 향상에 기여하는 바가 미미하다. 또한, 상기 금속 카르복실산염이 금속 입자의 함량 100 중량부에 비하여 20 중량부를 초과하면 금속 입자와 금속 카르복실산을 균일하게 혼합하기 어렵고, 따라서 인쇄 후 안정하고 균일한 도막을 형성하는 것이 쉽지 않다.
- [27] 상기 금속 카르복실산염의 금속은 금속 입자의 금속의 종류와 동일하거나 상이할 수 있으나, 동일한 것이 바람직하다. 또한, 전도도를 고려하여 은이 가장 바람직하다. 상기 금속 카르복실산염의 탄소수는 2 내지 10인 것이 바람직하다.
- [28] 상기 도전성 잉크 조성물은 또한 두 가지 이상의 용매를 포함한다. 제 1 용매는 25 °C에서 증기압이 3 토르(torr) 이하인 비교적 낮은 휘발성을 나타내는 용매로서, 인쇄 및 소성 전까지 잉크 조성물의 분산매로서 작용한다. 제 2 용매는

25 °C에서 증기압이 3 토르(torr)를 초과하는 높은 휘발성을 나타내는 용매로서, 잉크 조성물이 기재 또는 롤러 상에 도포될 때까지는 제 1 용매와 함께 잉크 조성물의 낮은 점도 및 롤러에 대한 우수한 도포성을 유지하도록 하다가, 휘발에 의해 제거되어 잉크 조성물의 점도를 높이고 롤러 상에서의 패턴 형성 및 유지가 잘 이루어지도록 할 수 있는 성분이다.

- [29] 제1 용매와 제2 용매의 사용량은, 용도, 작업 환경 등을 고려하여 결정될 수 있다. 잉크 도막이 빠르게 형성되어 전체 공정의 택트 타임(tact time)을 줄이기 위해서는 고휘발성 용매인 제2 용매의 사용량을 늘리는 것이 바람직하고, 잉크 도막의 형성속도를 늦추어 공정상의 여유를 확보하려면 제2 용매의 사용량을 줄이는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 제1 용매는 0.1 내지 60 중량%, 제2 용매는 1 내지 80 중량%의 범위 내에서 조절될 수 있다.
- [30] 제1 용매로 사용가능한 저휘발성 용매로는 디메틸아세트아마이드, 감마부틸락톤, 히드록시톨루엔, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르, 부틸 셀로솔브, 글리세린, 폐녹시에탄올, 부틸 카비톨, 메톡시프로폭시프로판올, 카비톨, 터피놀, 트리에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노메틸에테르, N-메틸피롤리돈, 프로필렌카보네이트, 디메틸술폭사이드, 디에틸렌글리콜, 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜 등이 있고, 이들을 2종 이상 혼합하여 사용하는 것도 가능하며, 위의 예시에 한정되는 것은 아니다. 휘발성이 높은 제2 용매로는 디메틸글리콜, 트리메틸크로로메탄, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 프로판올, 헥산, 헵탄, 옥탄, 1-클로로부탄, 메틸에틸케톤, 시클로헥산 등을 사용할 수 있고, 이들을 2종 이상 혼합하여 사용하는 것도 가능하며, 위의 예시에 한정되는 것은 아니다.
- [31] 또한, 높은 휘발성을 갖는 제2 용매는 도 1의 단계 i)에서 롤러에 대한 우수한 도포성을 갖도록 표면장력이 26 dyn/cm 미만인 것이 바람직하다. 아울러 제2 용매는 도 1의 단계 ii) 이전에 상당부분 휘발에 의해 제거되므로 단계 ii) 및 단계 iii)에서는 낮은 휘발성을 갖는 제 1 용매가 주로 남게 된다. 상기 단계 ii) 및 단계 iii)에서 잉크의 이형력을 높이기 위하여 제 1 용매의 표면장력은 26 dyn/cm 이상인 것이 바람직하다.
- [32] 상기 잉크 조성물 내에서 도전성을 부여하는 금속 입자는 미세 패턴을 구현하기 위하여 나노 스케일의 평균 입경을 갖는 것이 바람직하다. 예컨대, 선폭 6 마이크로미터 미만, 선간격 3 마이크로미터 미만의 초미세 패턴을 구현하기 위하여 나노스케일, 바람직하게는 5 내지 400 나노미터의 평균 입경을 갖는 것이 좋다. 금속 입자로는 전도도가 높다는 측면에서 은 또는 구리 입자가 바람직하다. 벌크 은의 비저항은 1.59 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ 로서, 그 다음으로 비저항이 낮은 금에 비하여 비저항이 65% 수준에 불과하다. 따라서, 전극을 형성하기 위하여 입자화하여 잉크를 제조하고 이를 인쇄했을 때, 은 입자 외 다른 첨가물이 많아도 소성 후 원하는 전도도를 구현하는 것이 다른 금속보다 상대적으로

용이하다. 이 중 은은 구리보다 비저항이 더 낮고, 별도의 불활성 기체 분위기나 환원 분위기를 조성하지 않아도 산화되지 않고 전도성을 구현할 수 있다는 점에서 잉크를 제조하기 위한 금속 입자는 특히 은 입자를 사용하는 것이 바람직하다.

- [33] 금속 입자의 사용량 범위에는 특별한 제한은 없으나, 10 중량% 내지 50 중량% 이내가 바람직하다. 금속 입자의 사용량이 50 중량%를 초과하는 경우, 잉크의 초기 점도를 20 cps 이하로 조절하는 것이 쉽지 않고, 잉크의 가격이 상승한다. 금속 입자의 사용량이 10 중량% 미만인 경우, 잉크 내의 전도성이라는 기능을 구현하는 기능 성분이 불필요하게 적어지므로 효율적이지 않다. 상기 잉크의 초기 점도는 1 cps 이상으로 조절될 수 있다.
- [34] 또한, 일반적인 종래의 잉크와 같이 고분자 바인더를 사용하는 경우, 금속 입자의 사용량이 10 중량% 미만이라도 적절한 고분자 바인더를 사용하면 잉크를 롤러에 코팅한 후에 균일한 막을 형성하는 것이 가능하나, 본 발명과 같이 고분자 바인더 성분을 따로 첨가하지 않는 상태에서 금속 입자를 10 중량% 미만으로 사용하면 코팅된 잉크가 핀홀이나 갈라짐 등의 결점(defect)이 없이 균일한 막을 형성하는 것이 쉽지 않다.
- [35] 본 발명의 잉크 조성물은 저온에서 소성하여도 우수한 전도도를 가질 수 있도록 고분자 바인더를 사용하지 않고, 대신 금속 카르복실산염을 사용한다. 금속 카르복실산염과 금속 입자를 함께 사용하는 경우, 소성 과정에서 금속 카르복실산염이 금속으로 환원되면서 금속 입자 사이의 공극을 메꾸어 도전성이 향상되는 장점이 있다.
- [36] 상기 도전성 잉크 조성물의 초기 점도는 20 cps 이하인 것이 바람직하고, 10 cps 이하인 것이 더욱 바람직하다. 초기 점도가 상기 범위 내인 것이 코팅성에 유리하다.
- [37] 상기 도전성 잉크 조성물의 초기 표면에너지는 24 dyn/cm 이하인 것이 바람직하고, 21.1~23.9 dyn/cm인 것이 바람직하다. 초기 표면에너지가 상기 범위 내인 것이 코팅성에 유리하다.
- [38] 본 발명에 따른 도전성 잉크 조성물은 계면활성제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 계면활성제는 통상적인 레벨링제, 예를 들어 실리콘계, 불소계 또는 폴리에테르계 계면활성제를 사용할 수 있다. 상기 계면활성제의 함량은 0.01 내지 5 중량%가 바람직하다.
- [39] 본 발명에 따른 도전성 잉크 조성물은 전술한 성분들을 혼합하고, 필요한 경우 필터로 여과하여 제조할 수 있다.
- [40] 상기 도전성 금속 잉크 조성물을 이용하여 롤프린팅 공정, 그 중 반전 오프셋 공정을 적용함으로써, 기판 상에 보다 미세한 도전성 패턴을 양호하게 형성할 수 있게 된다. 특히, 상기 도전성 잉크 조성물을 반전 오프셋 공정에 적용하면, 이전에 적용되던 잉크젯 프린팅법 등에 의해서는 형성될 수 없었던 미세한 도전성 패턴, 예를 들어, 수 마이크로미터 내지 수십 마이크로미터, 구체적으로

약 3~80 μm , 바람직하게는 약 3~40 μm 의 선폭 및 선간격을 갖는 도전성 패턴을 양호하게 형성할 수 있게 된다. 특히, 상기 도전성 잉크 조성물 및 롤프린팅 공정을 이용해하여, 약 3~10 μm 의 선폭 및 약 3~10 μm 의 선간격을 갖는 미세한 도전성 패턴까지 양호하게 형성할 수 있게 된다.

- [41] 또한 본 발명은 고분자 바인더가 존재하지 않으므로 비교적 낮은 온도인 200 °C 이하, 바람직하게는 110 °C 내지 200 °C, 더 바람직하게는 130 °C 내지 200 °C에서 소성하여도 우수한 전도도를 갖는 도전성 패턴을 형성할 수 있다. 따라서, 전술한 본 발명에 따른 도전성 잉크 조성물 및 도전성 패턴 형성 방법을 적용함으로써, 저온에서도 우수한 전도도를 나타내는 미세한 도전성 패턴을 제공할 수 있다. 이는 예를 들어, 유연 디스플레이 소자 및 평판 디스플레이 소자의 전극 패턴 등으로 사용될 수 있고, 이에 의하여 유연 디스플레이 소자 및 평판 디스플레이 소자의 가시성 향상 또는 대면적화 등에 크게 기여할 수 있다.
- [42] 본 발명에 따른 도전성 잉크 조성물을 소성할 때, 소성 시간은 조성물의 성분 및 조성에 따라 선택될 수 있으며, 예컨대 3 분 내지 60 분간 수행될 수 있다.
- [43] 본 발명은 상기 도전성 잉크 조성물을 이용한 인쇄 방법을 제공한다. 이 방법은 상기 도전성 잉크 조성물을 인쇄하는 단계 및 상기 도전성 잉크 조성물을 소성하는 단계를 포함한다. 인쇄 방법은 롤 프린팅 방법인 것이 바람직하며, 반전 오프셋 인쇄 방법인 것이 더욱 바람직하다. 인쇄 후 소성 온도 및 시간은 전술한 바와 같다.
- [44] 본 발명은 또한 상기 도전성 잉크 조성물을 이용하여 형성된 도전성 패턴 및 이를 포함하는 전극 기판을 제공한다.
- [45] 본 발명에 따른 도전성 패턴은 200 °C 이하의 낮은 온도에서 소성된 경우에도 25 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ 미만의 낮은 비저항을 가질 수 있다. 또한, 기재와의 부착력이 우수하며, 3~80 μm , 바람직하게는 약 3~40 μm , 더 바람직하게는 약 3~10 μm 의 선폭 및 선간격을 가질 수 있다. 또한, 비저항이 낮으므로 선고를 불필요하게 높이지 않을 수 있어 소자의 시인성을 향상하고 박형화에 유리하다. 가능한 선고는 인쇄 선폭 및 선간격에 따라 달라지지만, 1 μm 미만으로도 원하는 전도도를 구현할 수 있다. 본 발명에서는 필요에 따라 선고를 100 nm 이상으로 조절할 수 있다.
- [46] 예컨대, 본 발명에 따른 도전성 패턴은 비저항이 30 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ 이하, 바람직하게는 20 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 10 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ 일 수 있다. 본 발명에 따른 도전성 패턴은 90% 이상의 개구율을 가질 수 있으며, 1 μm 미만, 바람직하게는 500 nm 이하, 더욱 바람직하게는 200 nm 이하의 선고를 가지면서도 면저항이 15 Ω/\square 이하, 바람직하게는 10 Ω/\square 이하, 더욱 바람직하게는 5 Ω/\square 이하인 투명 도전성 필름인 투명 도전성 필름을 제공할 수 있다.
- [47] 구체적인 예로서, 본 발명에 따른 도전성 잉크 조성물을 이용하여 구현가능한 응용 예의 하나로, 터치스크린 등에 응용이 가능한 투명 도전성 필름이 있다. 기존에 터치스크린에 사용되는 투명 도전성 필름인 ITO/PET 필름의 경우 면저항이 50 내지 300 Ω/\square 이다. 그러나, 후술하는 본 발명의 일 실시상태에 따른

실시에 1에서 제시된 잉크 조성물을 기재에 인쇄하여 150 °C에서 30분간 소성하는 경우, 비저항이 10 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ 미만이기 때문에, 200 nm 미만의 막두께로도 개구율이 90% 이상인 패턴을 사용하여 투과도를 높이면서, 동시에 면저항이 약 5 Ω/\square 인 투명 도전성 필름을 제조할 수 있다. 따라서, 기존의 ITO 필름 등 전면코팅된 투명전도성 필름보다 높은 전도도를 갖는 투명 도전성 필름의 제조가 가능하여 터치스크린 패턴의 대면적화에 유리하다. 도전성 패턴의 형태는 최종 용도에 따라 정할 수 있다. 메쉬 패턴과 같은 규칙적 패턴일 수도 있고, 불규칙한 패턴일 수도 있다.

[48] 본 발명에 따른 도전성 잉크 조성물은 저온 소성이 가능하기 때문에, 플렉서블 디스플레이나 투명 도전성 필름에도 적용될 수 있다.

[49] 상기 전극 기판은 기재 및 상기 기재 상에 구비된 도전성 패턴을 포함하는 구성일 수 있다. 상기 기재는 목적하는 용도에 따라 선택될 수 있으며, 유리, 플라스틱 기판 또는 필름일 수 있다.

[50] 상기 전극 기판은 각종 전자소자, 예컨대 디스플레이 소자, 터치 패널 등에 사용될 수 있다.

[51] 이하에서는 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 실시예 및 비교예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 이들에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[52] **실시예 1**

[53] 평균 입경 120 nm의 은 나노 입자 30 g, 네오데칸산염 은(Ag-네오데카노에이트) 1.7 g, 실리콘계 계면활성제 0.6 g, 제1 용매로서 터피네올(25 °C에서 증기압 0.042 torr; 표면장력 33.2 mN/m) 4 g과 프로필 셀로솔브 (25 °C에서 증기압 0.98 torr; 표면장력 26.3 mN/m) 36 g, 제2 용매로 에탄올(25 °C에서 증기압 59.3 torr; 표면장력 22.1 mN/m) 33 g을 혼합하고 24시간 교반한 후 1 마이크로미터의 필터로 여과하여 잉크 조성물을 제조하였다.

[54] 상기 잉크 조성물의 표면에너지는 22.0 dyn/cm 이었다.

[55] 상기 잉크 조성물을 롤러의 PDMS 블랭킷에 도포한 후, 원하는 도전성 패턴이 음각으로 형성된 클리셰(cliche)와 상기 블랭킷을 접촉시켜 상기 롤러상에 잉크 조성물의 패턴을 형성하였다. 이후, 이러한 롤러를 유리 기판에 접촉시켜 상기 유리 기판상에 패턴을 형성하였다. 이를 오븐에서 30분간 소성하여 도전성 패턴을 형성하였다. 이때 오븐의 온도는 130°C, 150°C, 또는 200°C이었다.

[56] 이후 광학현미경으로 패턴 형상을 관찰하였다. 비저항은 면저항을 4-point probe로 측정하고, 두께를 surface profiler (알파스텝)으로부터 측정한 뒤 이 둘을 곱하고 단위를 맞추어 계산하였다.

[57]

[58] **실시예 2**

[59] 평균 입경 70 nm의 은 나노 입자 25 g, 부틸산은(Ag-부티레이트) 1 g, 실리콘계 계면활성제 0.6 g, 제1 용매로서 부틸 셀로솔브 (25 °C에서 증기압 0.76 torr;

표면장력 27.4 mN/m) 5 g, 프로필 셀로솔브 (25 °C에서 증기압 0.98 torr; 표면장력 26.3 mN/m) 37 g 및 에탄올아민(25 °C에서 증기압 0.4 torr; 표면장력 48.3 mN/m) 1 g, 제2 용매로 에탄올(25 °C에서 증기압 59.3 torr; 표면장력 22.1 mN/m) 34 g을 혼합하고 24시간 교반한 후 1 마이크로미터의 필터로 여과하여 잉크 조성물을 제조하였다.

[60] 상기 잉크 조성물의 표면에너지는 22.1 dyn/cm 이었다.

[61] 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 인쇄/소성하여 도전성 패턴을 형성하고, 동일한 방법으로 평가하였다. 도 2는 실시예 2에서 형성된 패턴 형상의 일례이다.

[62]

[63] **비교예 1**

[64] 평균 입경 120 nm의 은나노입자 30 g, 우레탄계 고분자 바인더 1.2 g, 계면활성제 0.6 g, 제1 용매로서 부틸 셀로솔브 (25 °C에서 증기압 0.76 torr; 표면장력 27.4 mN/m) 2 g, 프로필 셀로솔브 (25 °C에서 증기압 0.98 torr; 표면장력 26.3 mN/m) 36 g, 제2 용매로 에탄올(25 °C에서 증기압 59.3 torr; 표면장력 22.1 mN/m) 33 g을 혼합하고 24시간 교반한 후 1 마이크로미터의 필터로 여과하여 잉크 조성물을 제조하였다.

[65] 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 인쇄/소성하여 도전성 패턴을 형성하고, 동일한 방법으로 평가하였다.

[66]

[67] **비교예 2**

[68] 평균 입경 120 nm의 은 나노 입자 30 g, 네오데칸산염 은(Ag-네오데카노에이트) 1.7 g, 계면활성제 0.6 g, 제1 용매로서 터피네올(25 °C에서 증기압 0.042 torr; 표면장력 33.2 mN/m) 73 g 을 혼합하고 24시간 교반한 후 1 마이크로미터의 필터로 여과하여 잉크 조성물을 제조하였다. 제2 용매는 사용하지 않았다.

[69] 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 상기 잉크 조성물을 롤러의 PDMS 블랭킷에 도포하니, 블랭킷 상에 눈에 보이는 편홀이 다량 관찰되어 인쇄가 불가하였다.

[70]

[71] **비교예 3**

[72] 평균 입경 120 nm의 은나노입자 30 g, 트리플루오르아세트산염 은(Ag-트리플루오르아세테이트) 1.7 g, 계면활성제 0.6 g, 제2 용매로 에탄올(25 °C에서 증기압 59.3 torr; 표면장력 22.1 mN/m) 73 g을 혼합하고 24시간 교반한 후 1 마이크로미터의 필터로 여과하여 잉크 조성물을 제조하였다. 제1 용매는 사용하지 않았다.

[73] 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 상기 잉크 조성물을 롤러의 PDMS 블랭킷에 도포하니, 도포 후 잉크가 순식간에 건조되어 블랭킷에 부착되어 있어 기재인 유리에 패턴 전사가 불가하였다.

[74]

[75] **비교예 4**

[76] 부틸산은(Ag-부티레이트) 30 g, 계면활성제 0.6 g, 제1 용매로서 디에틸렌트리아민 (25 °C에서 증기압 0.569 torr; 표면장력 43.8 mN/m) 25 g, 제2 용매로 에탄올(25 °C에서 증기압 59.3 torr; 표면장력 22.1 mN/m) 55 g을 혼합하고 24시간 교반한 후 1 마이크로미터의 필터로 여과하여 잉크 조성물을 제조하였다.

[77] 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 상기 잉크 조성물을 롤러의 PDMS 블랭킷에 도포하니, 1시간이 경과하여도 블랭킷의 잉크 도막을 유리에 깨끗이 전사할 수 없었다.

[78]

[79] **비교예 5**

[80] 평균 입경 70 nm의 은나노입자 25 g, 계면활성제 0.6 g, 제1 용매로서 부틸 셀로솔브 (25 °C에서 증기압 0.76 torr; 표면장력 27.4 mN/m) 5 g, 프로필 셀로솔브 (25 °C에서 증기압 0.98 torr; 표면장력 26.3 mN/m) 35 g, 제2 용매로 에탄올(25 °C에서 증기압 59.3 torr; 표면장력 22.1 mN/m) 35 g, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(25 °C에서 증기압 3.8 torr; 표면장력 26.9 mN/m) 1 g을 혼합하고 24시간 교반한 후 1 마이크로미터의 필터로 여과하여 잉크 조성물을 제조하였다. 카르복실산 은은 첨가하지 않았다.

[81] 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 잉크 조성물의 패턴을 형성하려 하였으나, 패턴의 직진성이 좋지 않아 미세패턴을 형성할 수 없었다. 도 3은 비교예 5에서 형성된 패턴 형상의 일례이다.

[82]

[83] **실시예 3**

[84] 평균 입경 70 nm의 은나노입자 25 g, 이소부틸산은(Ag-이소부티레이트) 1 g, 계면활성제 0.7 g, 제1 용매로서 부틸 셀로솔브 (25 °C에서 증기압 0.76 torr; 표면장력 27.4 mN/m) 5 g, 프로필 셀로솔브 (25 °C에서 증기압 0.98 torr; 표면장력 26.3 mN/m) 37 g 및 에탄올아민(25 °C에서 증기압 0.4 torr; 표면장력 48.3 mN/m) 0.7 g, 제2 용매로 메틸 셀로솔브 (25 °C에서 증기압 9.5 torr; 표면장력 31.34 mN/m) 34 g을 혼합하고 24시간 교반한 후 1 마이크로미터의 필터로 여과하여 잉크 조성물을 제조하였다.

[85] 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 상기 잉크 조성물의 패턴을 유리 기판 상에 형성하니, 일부 영역은 눈에 보이는 편홀이 다량 관찰되었으나, 패턴이 형성된 영역의 경우 도 4와 같이 양호한 패턴이 인쇄되었다.

[86]

[87] **비교예 6**

[88] 평균 입경 70 nm의 은나노입자 25 g, 계면활성제 0.7 g, 제1 용매로서 부틸 셀로솔브 (25 °C에서 증기압 0.76 torr; 표면장력 27.4 mN/m) 7 g, 프로필 셀로솔브

(25 °C에서 증기압 0.98 torr; 표면장력 26.3 mN/m) 34 g, 제2 용매로 에탄올 (25 °C에서 증기압 59.3 torr; 표면장력 22.1 mN/m) 34 g, 및 카르복실산 은 대신 질산은 0.3 g을 혼합하고 24시간 교반한 후 1 마이크로미터의 필터로 여과하여 잉크 조성물을 제조하였다. 카르복실산 은은 첨가하지 않았다.

[89] 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 잉크 조성물의 패턴을 형성하려 하였으나, 패턴의 파일링이 일어나 인쇄가 불가하였다.

[90]

[91] **비교예 7**

[92] 질산은 대신 염화비스무스 0.3 g을 사용한 것을 제외하고는 비교예 6과 동일한 조성의 잉크 조성물을 제조하였다. 이 경우, 실시예 1과 동일한 방법으로 잉크 조성물의 패턴을 형성하려 하였으나, 패턴의 직진성이 좋지 않아 미세패턴을 형성할 수 없었다.

[93] 비교예 6 및 7에서는 금속 카르복실산염 대신 다른 금속염을 사용한 것이나, 금속 카르복실산염을 사용한 것에 비하여 매우 열등한 효과를 나타내었다.

[94]

[95] **비교예 8**

[96] 평균 입경 70 nm의 은 나노 입자 25 g, 부틸산은(Ag-부티레이트) 1 g, 실리콘계 계면활성제 0.6 g, 제1 용매로서 부틸 셀로솔브(25 °C에서 증기압 0.76 torr; 표면장력 27.4 mN/m) 5 g과 프로필 셀로솔브 (25 °C에서 증기압 0.98 torr; 표면장력 26.3 mN/m) 36 g 및 에탄올 아민(25 °C에서 증기압 0.4 torr; 표면장력 48.3 mN/m) 1 g, 제2 용매로 에탄올(25 °C에서 증기압 59.3 torr; 표면장력 22.1 mN/m) 34 g, 이형제로 KF-96L-100cs 0.01g을 혼합하고 24시간 교반한 후 1 마이크로미터의 필터로 여과하여 잉크 조성물을 제조하였다.

[97] 상기 잉크 조성물의 표면에너지는 22.0 dyn/cm 이었다.

[98] 이어서 실시예 1과 동일한 방법으로 인쇄하였더니, 인쇄블랭킷에 잉크를 코팅한 후 10분 이상 경과하여도 잉크가 적절하게 건조되지 않았고, 웨트(wet)하여 기재에 전사했을 때 파일링(piling)이 발생하였다. 또한 잉크를 코팅한 후의 표면이 눈에 띄게 불균일하고 뿌연 것으로 보아 은 나노입자의 분산이 불량한 것으로 판단되었다.

[99]

[100] **비교예 9**

[101] 평균 입경 70 nm의 은 나노 입자 25 g, 부틸산은(Ag-부티레이트) 1 g, 실리콘계 계면활성제 0.6 g, 제1 용매로서 부틸 셀로솔브(25 °C에서 증기압 0.76 torr; 표면장력 27.4 mN/m) 5 g과 프로필 셀로솔브 (25 °C에서 증기압 0.98 torr; 표면장력 26.3 mN/m) 36 g 및 에탄올 아민(25 °C에서 증기압 0.4 torr; 표면장력 48.3 mN/m) 1 g, 제2 용매로 에탄올(25 °C에서 증기압 59.3 torr; 표면장력 22.1 mN/m) 34 g 및 고분자 바인더로 분자량 40,000의 폴리비닐피롤리돈 0.2g을 혼합하고 24시간 교반한 후 1 마이크로미터의 필터로 여과하여 잉크 조성물을

제조하였다.

[102] 상기 잉크 조성물의 표면에너지는 22.0 dyn/cm 이었다.

[103] 이어서 실시예 1과 동일한 방법으로 인쇄 및 소성하여 도전성 패턴을 형성하고 동일한 방법으로 평가하였다.

[104]

[105] **비교예 10**

[106] 평균 입경 70 nm의 은 나노 입자 25 g, 부틸산은(Ag-부티레이트) 1 g, 불소계 계면활성제 0.3 g, 제1 용매로서 부틸 셀로솔브(25 °C에서 증기압 0.76 torr; 표면장력 27.4 mN/m) 5 g과 프로필 셀로솔브 (25 °C에서 증기압 0.98 torr; 표면장력 26.3 mN/m) 37 g 및 에탄올 아민(25 °C에서 증기압 0.4 torr; 표면장력 48.3 mN/m) 1 g, 제2 용매로 에탄올(25 °C에서 증기압 59.3 torr; 표면장력 22.1 mN/m) 34 g 및 고분자 바인더로 분자량 40,000의 폴리비닐피롤리돈 0.2g을 혼합하고 24시간 교반한 후 1 마이크로미터의 필터로 여과하여 잉크 조성물을 제조하였다.

[107] 상기 잉크 조성물의 잉크의 표면에너지는 17.0 dyn/cm 이었다.

[108] 이어서 실시예 1과 동일한 방법으로 인쇄하였더니 인쇄 블랭킷 상에 지름 1mm 이상의 핀홀이 다량으로 발생하였고, 잉크가 코팅된 부분은 블랭킷에서 이형되지 않아서 기재로 전사할 수 없었다.

[109]

[110] 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 9에서 제조된 도전성 패턴의 비저항을 하기 표 1에 나타내었다.

[111] 표 1

소성온도	소성온도별 비저항 ($\mu\Omega\cdot\text{m}$)		
	130 °C	150 °C	200 °C
실시예 1	10.87	9.95	8.61
실시예 2	34.7	16.7	19.3
비교예 1	Out of range	Out of range	17.87
비교예 9	Out of range	Out of range	22.18

[112]

[113] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 및 실시예 2에서는 소성 온도가 낮아도 비저항이 낮으나, 비교예 1 및 비교예 9에서는 바인더를 사용하였기 때문에 저온 소성시 비저항이 크게 상승된다는 것을 확인할 수 있다.

[114] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

[115] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현예일

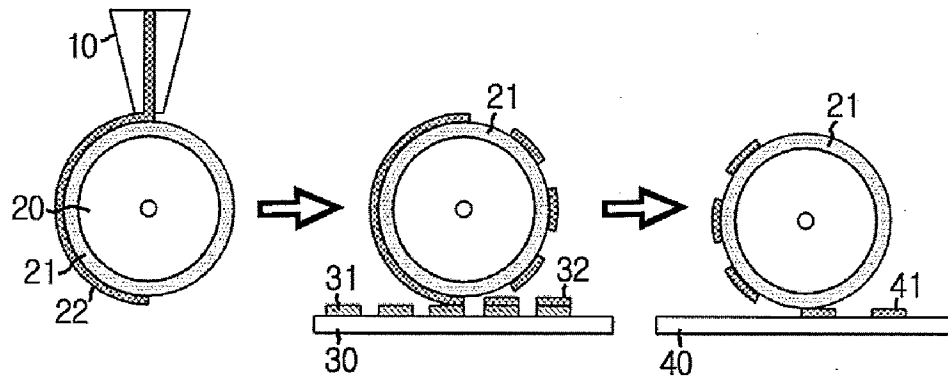
뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

청구범위

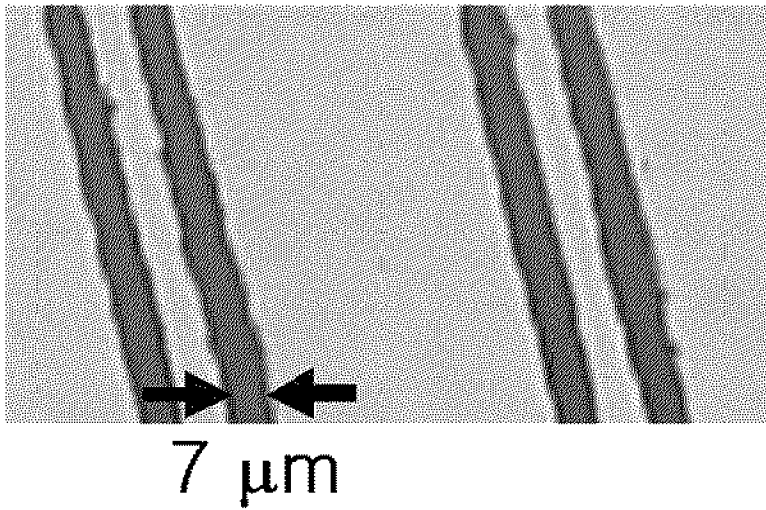
- [청구항 1] 금속 입자, 25 °C에서 증기압이 3 토르 이하인 제1 용매, 25 °C에서 증기압이 3 토르 초과인 제2 용매 및 금속 카르복실산염을 포함하는 도전성 잉크 조성물.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 도전성 잉크 조성물은 고분자 바인더 또는 이형제를 포함하지 않는 것인 도전성 잉크 조성물.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 금속 입자의 금속 종류와 상기 금속 카르복실산염의 금속 종류가 동일한 것인 도전성 잉크 조성물.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 금속 입자는 은 입자이고, 상기 금속 카르복실산염은 카르복실산 은인 것인 도전성 잉크 조성물.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 제2 용매는 표면장력이 26 dyn/cm 미만이고, 상기 제 1 용매의 표면장력은 26 dyn/cm 이상인 것인 도전성 잉크 조성물.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서, 상기 금속 입자는 5 내지 400 나노미터의 평균 입경을 갖는 것인 도전성 잉크 조성물.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서, 상기 도전성 잉크 조성물의 초기 점도가 20 cps 이하인 것인 도전성 잉크 조성물.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서, 상기 도전성 잉크 조성물의 초기 점도가 1 cps 이상 10 cps 이하인 것인 도전성 잉크 조성물.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서, 상기 도전성 잉크 조성물의 초기 표면에너지가 24 dyn/cm 이하인 것인 도전성 잉크 조성물.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서, 상기 조성물의 초기 표면에너지가 21.1~23.9 dyn/cm 이하인 것인 도전성 잉크 조성물.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서, 계면활성제를 추가로 포함하는 도전성 잉크 조성물.
- [청구항 12] 청구항 1에 있어서, 상기 금속 카르복실산염은 탄소수가 2 내지 10인 것인 도전성 잉크 조성물.
- [청구항 13] 청구항 1 내지 12 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 도전성 잉크 조성물 중 상기 금속 입자, 상기 금속 카르복실산염 및 상기 계면활성제 이외의 성분은 분자량이 800 미만인 것인 도전성 잉크 조성물.
- [청구항 14] 청구항 1 내지 12 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 도전성 잉크 조성물 중 상기 금속 입자 및 상기 금속 카르복실산염 이외의 성분은 상온에서 액체인 것인 도전성 잉크 조성물.
- [청구항 15] 청구항 1 내지 12 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 조성물은 롤 프린팅 방법용인 것인 도전성 잉크 조성물.
- [청구항 16] 청구항 1 내지 12 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 조성물은 반전

- 오프셋 인쇄 방법용인 것인 도전성 잉크 조성물.
- [청구항 17] 청구항 1 내지 12 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 조성물은 저온 소성용인 도전성 잉크 조성물.
- [청구항 18] 청구항 1 내지 12 중 어느 하나의 항에 따른 도전성 잉크 조성물을 이용하여 제조된 도전성 패턴.
- [청구항 19] 청구항 18에 있어서, 선폭이 각각 3~80 μm 인 것인 도전성 패턴.
- [청구항 20] 청구항 18에 있어서, 200 °C 이하의 낮은 온도에서 소성된 것인 도전성 패턴.
- [청구항 21] 청구항 18에 있어서, 선고는 1 μm 미만인 것인 도전성 패턴.
- [청구항 22] 청구항 18에 따른 도전성 패턴을 포함하는 전극 기판.
- [청구항 23] 청구항 1 내지 12 중 어느 하나의 항에 따른 도전성 잉크 조성물을 인쇄하는 단계 및 상기 도전성 잉크 조성물을 소성하는 단계를 포함하는 인쇄 방법.
- [청구항 24] 청구항 23에 있어서, 상기 인쇄 방법은 롤 프린팅 방법인 것인 인쇄 방법.
- [청구항 25] 청구항 23에 있어서, 상기 인쇄 방법은 반전 오프셋 인쇄 방법인 것인 인쇄 방법.
- [청구항 26] 청구항 23에 있어서, 상기 소성은 200°C 이하에서 수행하는 것인 인쇄 방법.

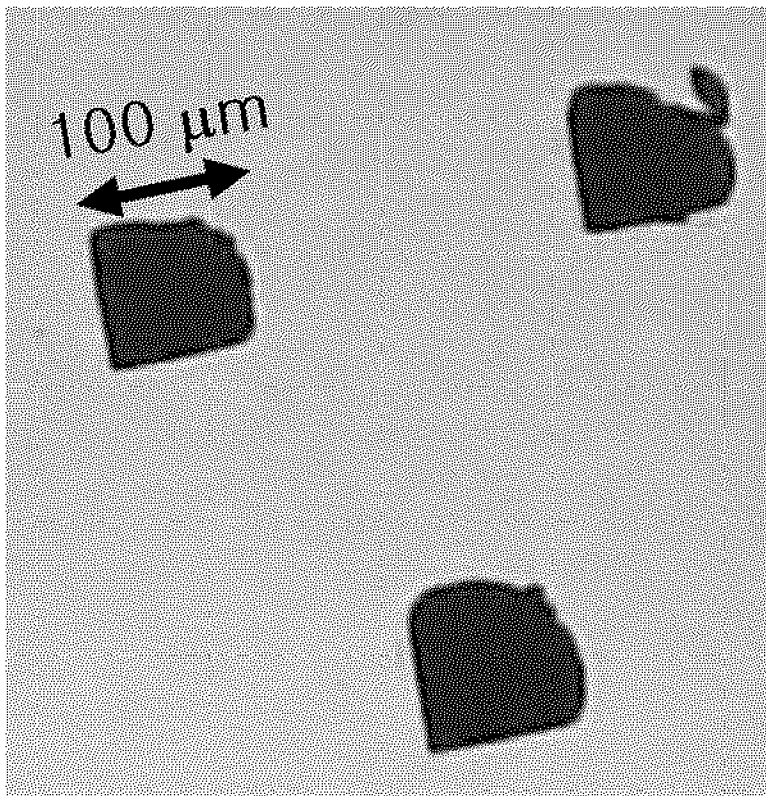
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]

