



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2018-0097610  
(43) 공개일자 2018년08월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01B 1/22 (2006.01) C08K 3/08 (2006.01)  
C08L 101/04 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01B 1/22 (2013.01)  
C08K 3/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7019269
- (22) 출원일자(국제) 2016년12월20일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년07월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/067673
- (87) 국제공개번호 WO 2017/112628  
국제공개일자 2017년06월29일
- (30) 우선권주장  
62/387,557 2015년12월23일 미국(US)

- (71) 출원인  
헨켈 아이피 앤드 홀딩 게엠베하  
독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67  
헨켈 아게 운트 코. 카게아아  
독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67
- (72) 발명자  
장, 원화  
미국 06032 코네티컷주 파밍턴 브룩셔 레인 22  
주, 찬안  
미국 06410 코네티컷주 체샤이어 알렉산더 드라이브 155  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
양영준, 김영

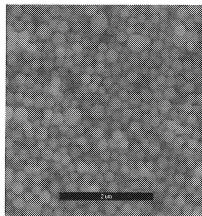
전체 청구항 수 : 총 31 항

(54) 발명의 명칭 전도성 조성물을 위한 결합제로서의 중합체 에멀전

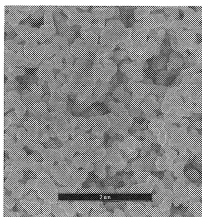
**(57) 요약**

본원에서는 개선된 전도도를 갖는 금속 전도성 조성물을 제공한다. 개선된 전도도는 소결제 및 중합체 에멀전의 첨가에 기인한다.

**대표도** - 도1



테포군 1



샘플 번호 1

(52) CPC특허분류

*C08L 101/04* (2013.01)

*H05K 1/03* (2013.01)

*C08K 2201/001* (2013.01)

(72) 발명자

**우즈, 존 쉼.**

미국 06032 코네티컷주 파밍턴 비치우드 로드 5

**장, 홍**

미국 92603 캘리포니아주 어빈 퍼레니얼 21

**우, 준준**

중국 201204 상하이 푸둥 뉴 디스트릭트 지난 이스트 로드 88 빌딩 2 룸 1101

**제이슨, 마크**

미국 01106 메사추세츠주 롱미도우 비스카운트 로드 55

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

평균 입자 직경이 약 5 nm 초과 내지 약 100  $\mu\text{m}$ 인 금속 성분;

소결제; 및

물 및 약 5 nm 내지 1000  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경을 갖는 하나 이상의 중합체를 포함하는 에멀전을 포함하는, 소결 가능한 전도성 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 금속 성분의 평균 입자 직경이 약 200 nm 내지 약 1  $\mu\text{m}$  미만인 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 중합체의 평균 입자 직경이 약 20 내지 약 1000 nm인 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 중합체가 70  $^{\circ}\text{C}$  초과인 Tg 또는 약 200,000 Mw의 분자량 중 하나 이상을 갖는 것인 조성물.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 중합체가 0.5 내지 80 중량%의 양으로 에멀전 중에 존재하는 조성물.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 중합체가 스티렌, 부타디엔, 아크릴 및 메타크릴산 에스테르, 클로로프렌, 비닐 클로라이드, 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 에틸렌, 실록산, 에폭시 및 비닐 에테르로부터 중합 또는 공중합된 단량체로 구성된 군으로부터 선택된 구성원인 조성물.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 중합체가 유기할로겐 잔기로 그래프트된 것인 조성물.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 중합체가 다이이오도메틸 잔기로 종결된 것인 조성물.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 중합체가 약 10 중량% 이하의 양으로 에멀전 중에 존재하는 조성물.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 술페이트, 술포네이트, 포스페이트 및/또는 카르복실레이트기를 함유하는 음이온성 계면활성제로 구성된 군으로부터 선택된 계면활성제를 더 포함하는 조성물.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 계면활성제가 10 중량% 이하의 양으로 존재하는 조성물.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 소결제가 산인 조성물.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 소결제가 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 존재하는 조성물.

**청구항 14**

제1항에 있어서, 소결제가 인산, 포스폰산, 포름산, 아세트산, 할로겐화 수소 및 I 및 II 족 금속의 할로겐화물 염으로부터 선택되는 것인 조성물.

**청구항 15**

제1항에 있어서, 소결제가 플루오린화수소산, 염산, 브로민화수소산 및 아이오딘화수소산으로부터 선택되는 것인 조성물.

**청구항 16**

제1항에 있어서, 유기할로겐 화합물을 더 포함하는 조성물.

**청구항 17**

제1항에 있어서, 금속 성분이 은, 알루미늄, 금, 게르마늄 또는 이들의 산화물이나 합금으로 제조되거나 도핑된 것인 조성물.

**청구항 18**

제1항에 있어서, 금속 성분 대 중합체의 입자 크기의 비가 약 0.02 내지 약 50인 조성물.

**청구항 19**

제1항에 있어서, 금속 성분 대 중합체의 입자 크기의 비가 약 1.0 내지 약 0.1인 조성물.

**청구항 20**

제1항에 있어서, 유기할로겐 화합물을 더 포함하는 조성물.

**청구항 21**

제20항에 있어서, 유기할로겐 화합물이 실온에서 액체인 조성물.

**청구항 22**

제20항에 있어서, 유기할로겐 화합물의 할로겐이 아이오딘인 조성물.

**청구항 23**

제20항에 있어서, 유기할로겐 화합물이 저급 알칸 할라이드인 조성물.

**청구항 24**

제20항에 있어서, 유기할로겐 화합물이 12 개 이하의 탄소 원자를 갖는 할로겐화 화합물로 표시되는 것인 조성물.

**청구항 25**

제20항에 있어서, 유기할로겐 화합물이 약 150 °C 미만의 비등점을 갖는 것인 조성물.

**청구항 26**

약 5 nm 초과 내지 약 100 μm의 평균 입자 직경을 갖는 은, 알루미늄, 금, 게르마늄 또는 이들의 산화물이나 합금으로 제조되거나 도핑된 금속 성분;

인산, 포름산, 아세트산, 할로겐화 수소 및 I 및 II 족 금속의 할로겐화물 염으로부터 선택되는 소결제; 및

물 및 약 5 nm 내지 1000 μm의 평균 입자 직경을 갖는 하나 이상의 중합체를 포함하는 에멀전을 포함하는, 소결 가능한 전도성 조성물.

**청구항 27**

물 및 약 5 nm 내지 1000 μm의 평균 입자 직경을 갖는 하나 이상의 중합체를 포함하는 에멀전을 제공하는 단계;  
에멀전에 소결제를 제공하는 단계;

전도성 조성물을 형성하기 위해, 약 5 nm 초과 내지 약 100 μm의 평균 입자 직경을 갖는 금속 성분을 에멀전에 제공하는 단계; 및

조성물을 소결시키기에 충분한 시간 동안 실온 내지 약 200 °C의 온도에 조성물을 노출시키는 단계를 포함하는, 조성물의 전기 전도도를 개선시키는 방법.

**청구항 28**

제1항의 조성물을 배치한 기관.

**청구항 29**

약 5 nm 초과 내지 약 100 μm의 평균 입자 직경을 갖는 금속 성분; 및

물 및 약 5 nm 내지 1000 μm의 평균 입자 직경을 갖는 유기할로겐 잔기로 그래프트된 하나 이상의 중합체를 포함하는 에멀전을 포함하는 소결가능한 전도성 조성물.

**청구항 30**

제29항에 있어서, 중합체가 디아이오도메틸 잔기로 종결된 조성물.

**청구항 31**

물 및 유기할로겐 잔기로 그래프트된 하나 이상의 중합체를 포함하는 에멀전.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본원에서는 개선된 전도도를 갖는 전도성 조성물을 제공한다. 개선된 전도도는 금속 입자를 갖는 전도성 조성물에 결합제로서 하나 이상의 중합체 에멀전 및 하나 이상의 소결제의 첨가에 기인한다.

**배경 기술**

[0002] 전도성 조성물은 공지되어있다. 예로는 인쇄된 전자적 적용에서 사용되는 전도성 잉크이다. 이들 조성물에 전도도를 부여하는데 사용되는 주요 구성성분 중 하나는 은이다. 최근에 은 가격이 크게 변동하여, 제조업자가 그들의 제품 라인을 관리하기 어렵게 만들었다. 따라서 근래에는 전도도에 관련된 연구 및 개발 조사가 보편화 되어 왔다.

[0003] 지금까지, 전도성 조성물을 만들어내고 그와 같은 조성물의 전도도를 개선시키기 위해 다양한 접근법이 사용되어 왔다. 예를 들어, 은 착물이 조성물에 도입되고, 그 다음에 조성물은 은 착물을 분해하기 위해 150 °C 초과와 같은 승온 조건에 노출된다. 은 착물의 분해 후, 전기 전도도를 향상시킬 수 있는 은 나노입자가 반응계 내에서 형성된다. 그러나, 열에 민감한 많은 적용은 150 °C 미만의 처리 온도를 요구한다.

[0004] 가요성 전자기기의 개발에 따라, 감열성 기관의 사용은 전자기기 산업에서 더욱 보편화되어, 150 °C 미만의 온도에서 처리된 후에 높은 전기 전도도를 갖는 재료에 대한 강한 수요가 발생한다. 예를 들어, 모바일 기술의 진보 및 더 큰 화면 및 더 좁은 베젤( bezel)에 대한 소비자의 열망으로 인해 터치 스크린 센서에서 베젤 너비를 줄이고 베젤 라인의 전기 전도도를 개선시키는 것에 대한 긴급한 필요가 있다.

[0005] 따라서, 공지된 전도성 잉크 조성물을 사용하여 전기 전도도가 달성되는 방식에 의해 부과된 어려움에 대한 대안적인 해결책을 제공하는 것이 바람직할 것이다.

**발명의 내용**

- [0006] 본 발명은 이와 같은 해결책을 제공한다.
- [0007] 대략적으로 말하자면, 본 발명은 하기를 포함하는 소결가능한 전도성 조성물을 제공한다:
- [0008] 약 5 nm 초과 내지 약 100  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경을 갖는 금속 성분;
- [0009] 소결제; 및
- [0010] 물 및 약 5 nm 내지 1000  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경을 갖는 하나 이상의 중합체를 포함하는 에멀전.
- [0011] 더 특정한 실시양태에서, 본 발명은 하기를 포함하는 소결가능한 전도성 조성물을 제공한다:
- [0012] 약 5 nm 초과 내지 약 100  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경을 갖는 은, 알루미늄, 금, 케르마늄 또는 이들의 산화물이나 합금으로 제조되거나 도핑된 금속 성분;
- [0013] 인산, 포스폰산, 포름산, 아세트산, 할로젠화 수소 및 I 및 II 족 금속의 할로겐화물 염으로부터 선택되는 소결제; 및
- [0014] 물 및 약 5 nm 내지 1000  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경을 갖는 하나 이상의 중합체를 포함하는 에멀전.
- [0015] 다른 보다 특정한 측면에서, 본 발명은 하기를 포함하는 소결가능한 전도성 잉크 조성물을 제공한다:
- [0016] 약 5 nm 초과 내지 약 100  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경을 갖는 금속 성분; 및
- [0017] 물 및 약 5 nm 내지 약 100  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경을 갖는 유기할로젠 잔기로 그래프트된(grafted) 하나 이상의 중합체를 포함하는 에멀전.
- [0018] 또다른 측면에서, 본 발명은 하기 단계를 포함하는, 전도성 조성물의 전기 전도도를 개선시키는 방법을 제공한다:
- [0019] 물 및 약 5 nm 내지 약 100  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경을 갖는 하나 이상의 중합체를 포함하는 에멀전을 제공하는 단계;
- [0020] 에멀전에 소결제를 제공하는 단계;
- [0021] 전도성 조성물을 형성하기 위해, 약 5 nm 초과 내지 약 100  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경을 갖는 금속 성분을 에멀전에 제공하는 단계; 및
- [0022] 전도성 조성물을 소결시키기에 충분한 시간 동안 실온 내지 약 200 °C의 온도에 전도성 조성물을 노출시키는 단계.
- [0023] 한층 또다른 측면에서, 본 발명은 본 발명의 조성물이 배치된 기판을 제공한다.
- [0024] 더 한층 또다른 측면에서, 본 발명은 물 및 유기할로젠 잔기로 그래프트된 하나 이상의 중합체를 포함하는 에멀전을 제공한다.
- [0025] 이들 실시양태 또는 측면 중 어느 하나에서, 중합체는 70 °C 초과의 T<sub>g</sub> 및/또는 약 200,000 M<sub>w</sub>의 분자량을 가질 수 있다.
- [0026] 이 에멀전은 금속 입자를 보조하여 소결 네트워크를 형성함으로써 조성물에 개선된 전도도를 제공한다.
- [0027] 또한, 상기 에멀전은 성분으로서 물을 함유하기 때문에, 유사한 역할을 하는 용매 베이스 에멀전과 비교하여 건강, 안전 및 환경적 이점을 촉진시킨다.

**도면의 간단한 설명**

- [0028] 도 1은 각각 120 °C의 온도에서 30 분의 시간 동안 가열한 후에 찍은 대조군 1 및 샘플 번호 1의 SEM 이미지를 표현한다. 대조군 1에 나타난 은 나노 입자는 보다 과립 형태로 존재하는 반면, 샘플 번호 1은 보다 3 차원 구조로 응집되어, 간극이 감소되고 따라서 그 사이의 공극이 감소된 것으로 나타난다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0029] 전술한 바와 같이, 본 발명은 하기를 포함하는 소결가능한 전도성 조성물을 제공한다:

- [0030] 약 5 nm 초과 내지 약 100  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경을 갖는 금속 성분;
- [0031] 소결제; 및
- [0032] 물 및 약 5 nm 내지 1000  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경을 갖는 하나 이상의 중합체를 포함하는 에멀전.
- [0033] 본 발명에 따라, 적합한 소결가능한 전도성 조성물은  $1 \times 10^{-4}$  이하의 VR을 가져야 한다.
- [0034] 보다 특정한 실시양태에서, 본 발명은 하기를 포함하는 소결가능한 전도성 조성물을 제공한다:
- [0035] 약 5 nm 초과 내지 약 100  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경을 갖는 은, 알루미늄, 금, 게르마늄 또는 이들의 산화물이나 합금으로 제조되거나 도핑된 금속 성분;
- [0036] 인산, 포스폰산, 포름산, 아세트산, 할로젠화 수소 및 I 및 II 족 금속의 할로젠화물 염으로부터 선택되는 소결제; 및
- [0037] 약 95 % 이하의 물 및 결합제로서 작용하는 약 5 nm 내지 1000  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경을 갖는 하나 이상의 중합체를 포함하는 에멀전.
- [0038] 다른 보다 특정한 실시양태에서, 본 발명은 하기를 포함하는 소결가능한 전도성 잉크 조성물을 제공한다:
- [0039] 평균 입자 직경이 약 5 nm 초과 내지 약 100  $\mu\text{m}$ 인 금속 성분; 및
- [0040] 물 및 평균 입자 직경이 약 5 nm 내지 1000  $\mu\text{m}$ 인 유기할로젠 잔기로 그래프트된 하나 이상의 중합체를 포함하는 에멀전.
- [0041] 또다른 측면에서, 본 발명은 하기 단계를 포함하는, 조성물의 전기 전도도를 개선시키는 방법을 제공한다:
- [0042] 물 및 약 5 nm 내지 1000  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경을 갖는 하나 이상의 중합체를 포함하는 에멀전을 제공하는 단계;
- [0043] 에멀전에 소결제를 제공하는 단계;
- [0044] 잉크 조성물을 형성하기 위해, 약 5 nm 초과 내지 약 100  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경을 갖는 금속 성분을 에멀전에 제공하는 단계; 및
- [0045] 잉크 조성물을 소결시키기에 충분한 시간 동안 실온 내지 약 200  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에 조성물을 노출시키는 단계.
- [0046] 한층 또다른 측면에서, 본 발명은 본 발명의 조성물이 배치된 기판을 제공한다.
- [0047] 더 한층 또다른 측면에서, 본 발명은 물 및 유기할로젠 잔기로 그래프트된 하나 이상의 중합체를 포함하는 에멀전을 제공한다.
- [0048] 전도성 조성물에서, 다양한 실시양태에서, 금속 성분은 은, 알루미늄, 금, 게르마늄 또는 이들의 산화물이나 합금으로 제조되거나 도핑된 금속으로부터 선택될 수 있다. 금속 성분의 평균 입자 직경은 약 20 nm 내지 약 1  $\mu\text{m}$  미만, 예컨대 약 200 내지 약 1000 nm이다.
- [0049] 금속 성분이 은인 경우, 은은 상업적 적용에 도움이 되는 임의의 모양일 수 있다. 예를 들어, 은의 구형, 직사각형, 분말 및 박편 모양이 유용하다. 은은 적당한 액체 비히클 내의 분산액으로 또는 건조된 형태의 고체로 공급될 수 있다.
- [0050] 은은 미국 오하이오 주 메이필드 하이츠 소재의 페로 코퍼레이션(Ferro Corporation), 코네티컷주 맨체스터 소재의 인프라메트 어드밴스드 머티어리얼즈(Inframmat Advanced Materials), 또는 매사추세츠주 노스 애틀보로 소재의 메탈로 테크놀로지 USA 코퍼레이션(Metalor Technologies USA Corporation)과 같은 다양한 상업적 공급업체로부터 공급받을 수 있다. 페로로부터 입수가능한 11000-25 및 인프라메트로부터 상업적으로 입수가능한 47MR-23S의 혼합물과 같은 상이한 크기의 은 박편의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.
- [0051] 은은 조성물의 약 40 내지 약 99.5 중량% 범위, 예컨대 조성물의 약 60 내지 약 98 중량%의 범위로 사용될 수 있다.
- [0052] 중합체는 스티렌, 부타디엔, 아크릴 및 메타크릴 에스테르, 클로로프렌, 비닐 클로라이드, 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 에틸렌, 실록산, 에폭시, 비닐 에테르 및 많은 다른 것들로부터 중합 또는 공중합된 단량체로부터 만들어진 것들로부터 선택되어야 한다. 특히 바람직한 중합체는 폴리스티렌 및 폴리메틸메타크릴레이트를 포함한다.

- [0053] 에멀전 중의 중합체 입자의 크기는 평균 입자 크기 및 입자 크기 분포를 제공하는 호리바(HORIBA) LA-910으로 불리는 정적 광산란 장치로 측정되었다.
- [0054] 중합체 분자량은 겔 투과 크로마토그래피, 워터 1525 펌프, 2414 RI 검출기 및 2487 UV 검출기, 717 오토 샘플러, 엠펙워(Empower) 3 소프트웨어에 의해 측정되었다. 선형 및 좁은 분자량 PMMA 표준이 중량 평균 분자량 ( $M_w$ ), 수 평균 분자량 ( $M_n$ ) 및 다분산도 ( $M_w/M_n$ )를 결정하기 위한 보정에 사용되었다.
- [0055] 일부 실시양태에서, 중합체는 유기할로겐 잔기로 그래프트된다.
- [0056] 일부 실시양태에서, 중합체는 디아이오도메틸 잔기로 종결된다.
- [0057] 중합체는 0.5 내지 90 중량%, 바람직하게는 약 10 중량%의 양으로 에멀전 중에 존재해야 한다.
- [0058] 중합체에 대한 금속 성분의 입자 크기의 비는 약 0.02 내지 약 50, 예컨대 약 1.0 내지 약 0.1이어야 한다.
- [0059] 에멀전은 약 95 중량% 이하, 예컨대 약 50 중량% 이하, 바람직하게는 약 10 중량% 이하의 양으로 물을 포함할 수 있다.
- [0060] 상기 조성물은 산 또는 염일 수 있는 소결제를 포함할 수 있거나, 부분적으로 소결제로 작용하는 유기할로겐 잔기가 그 위에 그래프트된 중합체를 포함할 수 있다. 그러나 임의의 산이 만족하는 것은 아니다. 예를 들어, 황산은 개선된 소결 또는 체적 저항물을 나타내지 않을 것이다. 그러나 인산, 포름산, 아세트산 및 플루오린화 수소산, 염산, 브로민화수소산 및 아이오딘화수소산과 같은 할로겐화 수소는 나타낼 것이다.
- [0061] 소결제로서, 플루오린화나트륨, 염화나트륨, 브로민화나트륨, 아이오딘화나트륨, 플루오린화칼륨, 염화칼륨, 브로민화칼륨, 아이오딘화칼륨 등과 같은 I 족 및 II 족 금속의 할로겐화물 염 또한 사용될 수 있다.
- [0062] 소결제는 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 존재한다.
- [0063] 소결 보조제는 할로겐화물 염과 같은 고체 형태인 경우, 고체 상태로 첨가될 수 있거나 또는 물에 용해된 용액 (약 50 중량% 이하)으로 첨가될 수 있어 본 발명의 잉크는 약 0.1 내지 5 중량%의 소결 보조제 농도를 갖는다.
- [0064] 상기 전도성 조성물은 계면활성제를 포함할 수 있다. 계면활성제가 존재하는 경우, 그는 술페이트, 술포네이트, 포스페이트 및 카르복실레이트와 같은 그들의 머리에 음이온성 작용기를 함유하는 음이온성 계면활성제로부터 선택될 수 있다. 주요 알킬 술페이트는 암모늄 라우릴 술페이트, 나트륨 라우릴 술페이트 [또는, 나트륨 도데실 술페이트 (SDS)] 및 관련 알킬-에테르 술페이트, 나트륨 라우레스 술페이트 [또는, 나트륨 라우릴 에테르 술페이트 (SLES)] 및 나트륨 마이레스 술페이트를 포함한다. 계면활성제가 존재하는 경우, 계면활성제는 10 중량% 이하의 양으로 사용될 수 있다.
- [0065] 또한, 전도성 조성물은 전도성 촉진제로서 유기할로겐 화합물을 포함할 수 있다. 유기할로겐 화합물은 실온에서 액체이다. 유기할로겐 화합물은 약 150 °C 미만, 예를 들어 약 120 °C 미만, 바람직하게는 약 100 °C 미만, 적절하게는 약 70 °C 초과와 같은 비등점을 가져야 한다. 유기할로겐 화합물은 바람직하게는 거기에 부착된 하나 이상의 아이오딘 원자를 갖는다. 바람직하게는, 단지 하나의 아이오딘 원자가 유기아이오딘화물 화합물에 부착된다.
- [0066] 유기할로겐 화합물의 유기 부분은 알킬 또는 아릴일 수 있다. 그것이 알킬인 경우, 그는 알킬 부분이 12 개 이하의 탄소 원자인 저급 알킬이어야 한다.
- [0067] 유기할로겐 화합물의 대표적인 예로는 2-아이오도프로판, 1-아이오도프로판, 2-아이오도-2-메틸프로판, 2-아이오도부탄, 2-플루오로벤조트리플루오라이드, 3-플루오로벤조트리플루오라이드, 4-플루오로벤조트리플루오라이드, 플루오로벤젠, 2-플루오로 에탄올, 1-플루오로도데칸, 1-플루오로헥산, 1-플루오로헵탄 및 트리플루오로아세트산을 포함한다. 물론, 임의의 둘 이상의 이들 유기할로겐 화합물의 혼합물 또한 사용될 수 있다.
- [0068] 유기할로겐 화합물은 약 5 중량% 이하의 양으로 사용되어야 한다. 바람직하게는 약 0.25 중량%가 효과적이라는 것이 입증되었다.
- [0069] 표 A는 전도도 촉진제로서 유용한 유기할로겐 화합물의 목록을 제공한다. 비등점이 약 150 °C 미만인 유기할로겐 화합물은 경화된 전도성 잉크의 잔류물을 최소로 조성한다.



[0070] 표 A

<u>유기할로겐의 명칭</u>	<u>비등점(℃)</u>
2-아이오도프로판	88-90
1-아이오도프로판	101-102
2-아이오도-2-메틸프로판	99-100
2-아이오도부탄	119-120
2-플루오로벤조트리플루오라이드	114-115
3-플루오로벤조트리플루오라이드	101-102
4-플루오로벤조트리플루오라이드	102-105
플루오로벤젠	85
2-플루오로 에탄올	103
1-플루오로도데칸	106
1-플루오로헥산	92-93
1-플루오로헵탄	119
트리플루오로아세트산	72.4

[0071]

[0072] 유기할로겐 화합물은 조성물의 전기 전도도를 개선시키고 금속 성분의 로딩을 감소시키면서 전기 전도성을 유지하는데 유용하다.

[0073] 본 발명의 전도성 조성물을 보다 쉽게 분배할 수 있게 하기 위해, 적절한 용매에서 조성물을 희석시키는 것이 종종 바람직하다. 희석은 조성물의 약 1 부 대 용매 약 5 부이어야 한다. 만일 선택된 용매가 유기할로겐 화합물과 상용성이 있다면, 많은 용매가 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합하다.

[0074] 본 발명의 전도성 조성물은 PET 및 PC와 같은 플라스틱 또는 다른 기판상에 높은 전기 전도도가 요구되는 적용에 적합하다.

[0075] 실시예

[0076] 실시예 1

[0077] 조성물은 나노-입자 은 (7K-35, 계면활성제 알콜 용매와 함께, 도와놀(DOWANOL)으로 알려짐, 오하이오주 소재 페로 코포레이션 사제)을 폴리메틸 메타크릴레이트 에멀전 (물 중의 10 % PMMA, 61 nm의 평균 PMMA 입자 크기를 가짐, 캘리포니아주 소재 매그스피어 코포레이션(Magsphere Corporation) 사제)으로 혼합하여 제조되었다. 소결 보조제인 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (물 중 10 중량%)를 샘플 번호 1에 첨가한 다음 3000 rpm에서 60 초 동안 혼합하였다. 대조군으로서, 대조군 1을 사용하여 샘플 번호 1에 대한 성능을 비교하였다. 주사 전자 현미경 ("SEM") 이미지는 히타치 전계 방출 SEM 모델 S-4500을 사용하여 얻었고, 도 1에 제시하였다.

[0078] **표 1**

구성성분	대조군	샘플 번호
	1	1
나노입자 Ag N7k-35 (Ag 86.5%)	100	62.5
PMMA 에멀전 (10% 고체) 61 nm	0	35.8
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	1.7

[0079]

[0080] 표 1의 조성물을 각각 유리 슬라이드에 도포하고, 본원에서 기술한 바와 같이 제조하여 체적 저항률 측정을 할 수 있도록 하였다.

[0081] 제조된 조성물의 체적 저항률 ("VR")은 표준 스트립 방법에 의해 측정되었다. 스트립 전기 전도도 시험을 위한 각각의 표본은 먼저 테이프로 마스킹된 유리 슬라이드 상에 얇은 층을 코팅함으로써 제조되었다. 잉크 층은 주변 온도에서 건조되었고 이어서 설정된 시간에 걸쳐 설계된 온도에서 경화되었다. 저항률은 4-프로브 옴(ohm) 미터로 측정하였고, 체적 저항률은 다음 방정식으로부터 계산하였다:  $VR=(M)(T)(W_i)/D$ , 여기서 M은 측정된 저항률 (밀리옴 단위), T는 스트립의 두께 (센티미터 단위, cm), W<sub>i</sub>는 스트립의 폭 (cm), D는 프로브 사이의 거리 (cm)이다.

[0082] 표 1A는 각각 상기 표 1에 기술한 대조군 1 및 본 발명의 조성물, 샘플 번호 1에 대한 체적 저항률 (옴·cm 단위) 측정값을 나타낸다. 조성물은 120 °C의 온도에서 30 분의 시간 동안 제조되었다.

[0083] **표 1A**

대조군 1	샘플 번호 1
> 200 만	4.0E-05

[0084]

[0085] 표 1A는 각각 120 °C의 온도에서 30 분의 시간 동안 가열한 후에 PMMA 에멀전 및 소결 보조제 (수성 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)는 체적 저항률을 감소시키는 반면 (샘플 번호 1), 대조군 (나노 은 페이스트만 있음)은 더 높은 체적 저항률을 갖는다는 것을 나타낸다. PMMA 에멀전 및 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 첨가는 은 잉크의 전기 전도도를 10 승 넘게 개선시켰다.

[0086] 저항률 측정 및 SEM 결과 모두를 고려하면, 본 발명의 조성물에 중합체 에멀전 및 소결 보조제를 첨가하는 것은 나노 은이 소결되고 상호연결된 네트워크를 형성하는 것을 돕고, 따라서 대조군 조성물보다 훨씬 더 전도성이 높아진다는 것을 추론할 수 있다.

[0087] **실시예 2**

[0088] 4 종의 조성물은 나노-입자 은 (7K-35, 오키오주 소재 메이펠드 하이츠 페로 코포레이션 사제)을 폴리스티렌 에멀전 (물 중 10 % PSt, 62 nm, 200 nm 및 600 nm의 여러가지 평균 PSt 입자 크기를 가짐, 캘리포니아주 패서디나 소재 매그스피어 코포레이션 사제)으로 혼합하여 제조되었다. 소결 보조제인 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (물 중 10 중량%)를 샘플 번호 3, 4 및 5에 첨가한 다음 3000 rpm에서 60 초의 시간 동안 혼합하였다. 이렇게-형성된 조성물은 시험 표본을 제조하는 데 사용되었다.

[0089] 표 2

구성성분	샘플 번호/양 (중량%)			
	대조군 2	2	3	4
나노입자 Ag N7k-35 (Ag 86.5%)	64.5	71.4	71.4	71.4
PSt 에멀전 (10% 고체)	35.5 (62 nm)	27.3 (62 nm)	27.3 (200 nm)	27.3 (600 nm)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	1.3	1.3	1.3

[0090]

[0091] 표 2A는 대조군 2 및 상기 표 2에서 각각 기술된 3 종의 본 발명의 조성물, 샘플 번호 2, 3, 및 4에 대한 체적 저항률 (옴·cm 단위) 측정값을 나타낸다. 조성물은 120 °C의 온도에서 30 분의 시간 동안 가열되었다.

[0092] 표 2A

샘플 번호			
대조군 2	2	3	4
>200 만	4.6E-05	5.5E-05	2.8E-04

[0093]

[0094] 표 2A는 120 °C의 온도에서 30 분의 시간 동안 경화된 후에 소결 보조제 (수성 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)는 PSt 에멀전 (샘플 번호 2, 3 및 4)으로 제제화된 은 잉크의 체적 저항률을 감소시키는 반면, 대조군 (소결 보조제, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 없음)은 더 높은 체적 저항률 갖는다는 것을 나타낸다. 소결 보조제 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 첨가는 상이한 입자 크기 (즉, 62 nm, 200 nm, 600 nm)를 갖는 각 PSt 에멀전과 함께 은 잉크 조성물의 전기 전도도를 개선시켰다. 따라서, 본 발명의 조성물은 대조군 조성물보다 우수한 전기 전도도 성능을 갖는다. 이 정의된 샘플링 내에서, 탁월한 체적 저항률 성능을 달성하기 위해서는 에멀전 중 PSt 입자 크기가 작을 수록 바람직한 것으로 보인다.

[0095] 실시예 3

[0096] 2 종의 조성물은 나노-입자 은 (7K-35, 페로 코포레이션 사제)을 폴리메틸 메타크릴레이트 에멀전 (물 중의 10 % PMMA, 61 nm의 평균 PMMA 입자 크기를 가짐)으로 혼합하여 제조되었다. 2 종의 상이한 소결 보조제 - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 및 KI (각각 물 중 10 중량%)가 선택되었다. 소결 보조제를 샘플 번호 5, 6에 첨가한 다음 3000 rpm에서 60 초 동안 혼합하였다. 이렇게-형성된 조성물은 시험 표본을 제조하는 데 사용되었다.

[0097] 표 3

구성성분	샘플 번호/양 (중량%)	
	5	6
나노입자 Ag N7k-35 (Ag 86.5%)	66.3	67.0
PMMA 에멀전	33.3	32.8
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.4	0
KI	0	0.13

[0098]

[0099] 표 3A는 상기 표 3에서 각각 기술된 2 종의 본 발명 조성물, 샘플 번호 5 및 6에 대한 체적 저항률 (옴·cm 단위) 측정값을 나타낸다. 조성물은 먼저보다 낮은 온도 - 120 °C 대신 80 °C의 온도에서 -- 30 분의 시간 동안 경화되었다.

[0100] 표 3A

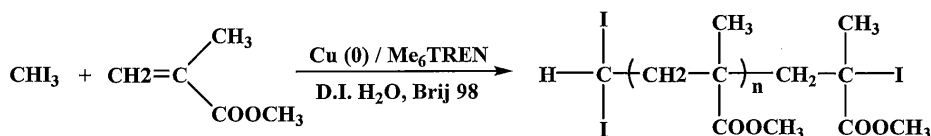
샘플 번호	
5	6
1.2E-05	3.1E-05

[0101]

[0102] 표 3A는 대조군 1 (표 1A)과 비교하여 각각의 중합체 에멀전 및 소결 보조제 조합이 은 나노 입자 코팅 (샘플 번호 5 및 6)의 체적 저항률을 감소시킨다는 것을 나타낸다.

[0103] 실시예 4

[0104] 아이오딘-그래프트된 폴리메틸 메타크릴레이트의 합성은 하기 반응식에 나타낸 바와 같이 설명되며, 여기서 n은 5 내지 10,000이다.



[0105]

[0106] 130 g의 D.I. 워터, 2.0 g의 Brij 98 계면활성제 [폴리옥시에틸렌 올레일 에테르, C<sub>18</sub>H<sub>35</sub> (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>OH] 및 0.064 g (1 mmol)의 구리 분말 (<10 마이크로미터)을 기계적 교반기가 장착된 500-ml의 4-구 둥근-바닥 플라스크에 첨가하였다. 0.178 g (1 mmol)의 Me<sub>6</sub>TREN, 0.394 g (1 mmol)의 아이오도포름 및 20 g (200 mmol)의 메틸 메타크릴레이트를 50 밀리리터 슐렌크(Schlenk) 튜브에 첨가하였다. 두 혼합물은 질소 환경 하에서 6 회 동결-펌프-해동 사이클에 의해 탈기시켰다. 메틸 메타크릴레이트/Me<sub>6</sub>TREN/CH<sub>3</sub> 혼합물을 질소 하에 캐놀라(cannula)를 통해 둥근-바닥 플라스크로 옮겼다. 중합 반응은 실온에서 5 시간의 시간 동안 계속되었고, 공기의 도입으로 중단되었다.

[0107] 아이오딘-그래프트된 PMMA가 형성되었고 100 °C의 온도에서 건조되어 47 %의 수율을 얻었다. GPC 분석에 의해, 중량 평균 분자량  $M_w$ 는 약 278,600으로, 분자량 분포 또는 다분산도  $M_w/M_n$ 은 약 3.3으로 결정되었다.

[0108] 에멀전 입자 크기는 호리바 LA-910 장치로 측정하였고, 중앙값 크기는 약 85 nm로 결정되었다.

[0109] **실시예 5**

[0110] 실시예 4로부터의 아이오딘-그래프트된 PMMA를 사용하여 나노-입자 은 (7K-35)을 갖는 조성물을 제조하여 에멀전을 형성하였다. 에멀전은 조성물의 55 중량%보다 약간 많은 양의 아이오딘-그래프트된 PMMA를 함유하였다. 추가적인 소결 보조제는 첨가되지 않았고; 오히려, 아이오딘-그래프트된 PMMA는 결합체로서 및 소결 보조제로서 모두 작용하였다. 상기 조성물을 3000 rpm에서 60 초의 시간 동안 혼합한 후, 시험 표본을 제조하는 데 사용하였다.

[0111] **표 4**

구성성분	샘플 번호/양 (중량%)	
	5	7
나노입자 Ag N7k-35 (Ag 86.5%)	66.3	56
PMMA 에멀전 (10% 고체) 61 nm	33.3	0
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.4	0
CHI <sub>2</sub> -PMMA-I 에멀전 (5.8% 고체) 85 nm	0	44

[0112]

[0113] 표 4A는 본 발명의 조성물, 샘플 번호 5 및 7에 대한 체적 저항률 측정치 (옴 · cm 단위)를 나타낸다. 조성물은 상이한 온도 - 실온에서 20 시간의 시간 동안 및 80 °C에서 30 분의 시간 동안 제조되었다.

[0114] **표 4A**

샘플 번호	
5	7
1.4E-04	1.4E-04
1.2E-05	3.2E-05

[0115]

[0116] 표 4A는 조성물을 경화시키는 데 사용된 온도 및 시간에 관계없이, 조성물이 대조군 1 (표 1A)과 비교하여 감소된 체적 저항률을 입증함을 나타낸다.

[0117] **실시예 6**

[0118] 2 종의 조성물은 나노-입자 은 (7K-35, 페로 코포레이션 사제)을 폴리스티렌 에멀전 (물 중 49 % PSt, 노스캐롤라이나주 캐리 소재 아르케마 인크.(Arkema Inc.) 사제)으로 혼합하여 제조되었다. 소결 보조제인 KI (물 중 3.5 중량%)를 샘플 번호 8에 첨가하고, 반면 대조군 3에는 대신에 D.I 워터를 첨가하고, 그들을 3000 rpm에서 60 초 동안 혼합하였다. 이렇게-형성된 조성물은 시험 표본을 제조하는 데 사용되었다.

[0119] **표 5**

구성성분	샘플 번호/양 (중량%)	
	대조군 3	8
나노입자 Ag N7k-35 (Ag 86.5%)	83.8	84.1
엔코르(ENCOR) 8146 (49% 고체)	7.9	7.8
KI	0	0.3
D.I. H2O	8.3	7.8

[0120]

[0121] 표 5A는 상기 표 5에서 각각 기술된 2 종의 조성물, 대조군 3 및 샘플 번호 8에 대한 체적 저항률 (옴 · cm 단위) 측정치를 나타낸다. 상기 조성물은 100 °C의 온도에서 30 분의 시간 동안 가열되었다.

[0122] **표 5A**

샘플 번호	
대조군	8
3	8
> 100 만	7.8 E-05

[0123]

[0124] 표 5A는 소결 보조제 KI의 첨가가 대조군 3과 비교하여 샘플 번호 8의 체적 저항률을 감소시킨다는 것을 나타낸다.

[0125] **실시예 7**

[0126] 2 종의 조성물은 나노-입자 은 (7K-35, 페로 코포레이션 사제)을 폴리스티렌 에멀전 (물 중 49 % PSt, 아르케마 인크. 사제)으로 혼합하여 제조되었다. 소결 보조제인 2-아이오도에탄올 (물 중 5.0 중량%) 및 아이오도아세트아미드 (물 중 7.0 중량%)를 샘플 번호 9 및 10에 각각 첨가하고, 그들을 3000 rpm에서 60 초 동안 혼합하였다. 이렇게-형성된 조성물은 시험 표본을 제조하는 데 사용되었다.

[0127] 표 6

구성성분	샘플 번호/양(중량%)	
	9	10
나노입자 Ag N7k-35 (Ag 86.5%)	81.3	81.2
엔코르 8146 (49% 고체)	7.2	7.2
2-아이오도에탄올	0.2	0
아이오도아세트아미드	0	0.3
D.I. H2O	11.3	11.3

[0128]

[0129] 표 6A는 상기 표 6에서 각각 기술된 2 종의 조성물, 샘플 번호 9 및 10에 대한 체적 저항률 (옴 · cm 단위) 측정치를 나타낸다. 상기 조성물은 80 °C의 온도에서 30 분의 시간 동안 가열되었다.

[0130] 표 6A

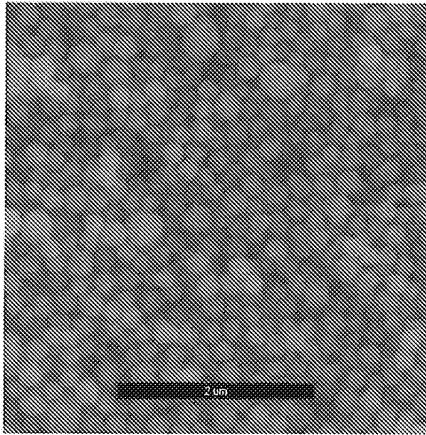
샘플 번호	
9	10
5.1 E-05	5.8 E-05

[0131]

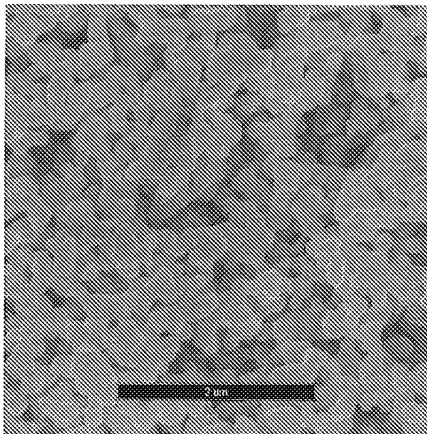
[0132] 표 6A는 전도도 측정제로서의 유기 아이오딘화물 화합물의 첨가가 대조군 3과 비교하여 샘플 번호 9 및 10의 체적 저항률을 감소시킨다는 것을 나타낸다.

도면

도면1



대조군 1



샘플 번호 1