



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0096197
(43) 공개일자 2019년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 5/14 (2006.01) H01B 1/02 (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01) H01B 13/32 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01B 5/14 (2013.01)
H01B 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0015832
(22) 출원일자 2018년02월08일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
엘지이노텍 주식회사
서울특별시 중구 후암로 98 (남대문로5가)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
성동현
서울특별시 중구 후암로 98 (남대문로5가, LG서울
역빌딩) 17층
오승주
서울특별시 강남구 언주로 420, 103동 701호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
허용록

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 은 나노입자 전극 및 그 제조방법

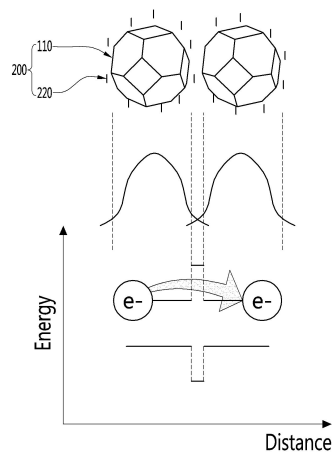
(57) 요약

실시예는 은 나노입자 전극 및 이의 제조방법에 대한 것이다.

실시예에 따른 은 나노입자 전극은, 기판; 및 상기 기판 상에 배치되는 은 나노입자 박막;을 포함하며, 상기 은 나노입자 박막은, 은 나노입자; 및 상기 은 나노입자의 표면 상의 할로젠 리간드(halide ligand);를 포함할 수 있다.

대표도 - 도1b

Conductive NCs



(52) CPC특허분류

H01B 13/0026 (2013.01)

H01B 13/322 (2013.01)

(72) 발명자

이승욱

서울특별시 동대문구 무학로49길 58, 502호

성민기

서울특별시 성북구 인촌로24가길 4-11, 102호

김한은

서울특별시 성북구 개운사1길 14, 203호

명세서

청구범위

청구항 1

기관; 및

상기 기관 상에 배치되는 은 나노입자 박막;을 포함하며,

상기 은 나노입자 박막은,

은 나노입자; 및

상기 은 나노입자의 표면 상의 할로겐 리간드(halide ligand);를 포함하는 것을 특징으로 하는 은 나노입자 전극.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 할로겐 리간드는,

상기 은 나노입자 표면에 있던 표면 리간드가 치환된 치환 리간드인 것을 특징으로 하는 은 나노입자 전극.

청구항 3

제2 항에 있어서,

상기 할로겐 리간드는,

상기 표면 리간드가 염소, 브롬 및 아이오딘 중 하나로 치환된 치환 리간드인 것을 특징으로 하는 은 나노입자 전극.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 은 나노입자 박막은, 2층 이상의 복수의 층으로 배치되는 것을 특징으로 하는 은 나노입자 전극.

청구항 5

기관 상에 은 나노입자 용액을 코팅하여 은 나노입자 박막을 생성하는 제1 단계; 및

상기 은 나노입자 박막의 표면 리간드를, 상기 표면 리간드보다 상대적으로 길이가 짧은 치환 리간드로 치환하는 제2 단계;를 포함하는 은 나노입자 전극의 제조방법.

청구항 6

제5 항에 있어서,

상기 치환 리간드는,

할로겐 이온인 은 나노입자 전극의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 제2 단계는,

상기 치환 리간드가 혼합된 리간드 용액을, 상기 은 나노입자 박막의 표면에 뿌려서, 상기 표면 리간드를 치환하는 은 나노입자 전극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 실시예는 은 나노입자 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리간드 치환을 통해 전극의 전기적, 기계적 특성, 및 일함수를 제어하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유연, 착용 가능한 소자에 있어서, 전극의 뛰어난 전기적, 기계적, 화학적 성능이 요구되는바, 최근에는 나노 구조물을 기반으로 하는 전극 형성 방법이 활발히 연구되고 있다. 이때, 전극 형성은 하기 선행기술문헌의 특허 문헌(KR2013-0103877)에 개시된 바와 같이, 스퍼터링 (sputtering)을 주로 사용하고 있다.

[0003] 그러나 이러한 종래기술의 스퍼터링을 이용한 공정은 고가의 장비와 고진공이라는 까다로운 공정 조건과 긴 공정시간 등의 한계를 가진다.

[0004] 또한, 종래기술에서 나노입자를 통해 전극을 제조하는 경우에 표면 리간드로 인해 전기 전도도가 저하되는 기술적 문제가 있고, 또한 나노입자는 금, 백금, 팔라듐 등의 귀금속을 사용하므로 전극 제조단가가 상승하는 문제도 있다.

[0006] 한편, 소자 전극에 있어서, 일함수는 에너지 밴드 정렬을 결정하여 전자와 정공의 이동방향에 큰 영향을 주게 되는 주요인자이다. 예를 들어 태양전지, 발광다이오드, 박막트랜지스터 등에서 전극의 일함수는 p, n 형 반도체의 전하 주입을 결정하는 중요한 역할을 한다.

[0007] 효율적인 전하 주입을 형성하는 오믹 (ohmic) 접합을 위해서 전극의 일함수를 제어할 필요가 있는데, 종래기술에서는 전극의 일함수를 전자소자에 적합하도록 제어하지 못함에 따라 각 전극을 서로 다른 일함수를 가지는 서로 다른 금속을 선택적으로 증착하고 있는 실정이다.

[0008] 그런데, 이러한 종래기술에 의하면 각 전극의 금속을 서로 다른 물질로 증착함에 따라 공정이 복잡해지고 비용이 상승하는 문제가 발생함과 아울러, 특히 소자용 전극의 일함수를 전자소자에 적합한 일함수를 구비하도록 제어하지 못하는 기술적 한계가 있는 실정이다.

[0009] 이에 종래 전극의 문제점을 해결하기 위한 방안이 절실히 요구되고 있는 상황이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) KR2013-0103877(공개일: 2013.09.25, 발명의 명칭: 스퍼터링을 이용한 광소자의 박막형 투명 상부전극 형성방법)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 실시예의 기술적 과제 중의 하나는, 전기 전도도를 향상시켜 전극의 전기적 특성을 향상시킬 수 있는 은 나노입자 전극 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

[0012] 또한 실시예의 기술적 과제 중의 하나는, 전극의 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 은 나노입자 전극 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

[0013] 또한 실시예의 기술적 과제 중의 하나는, 전극의 일함수의 제어가 가능한 은 나노입자 전극 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 실시예에 따른 은 나노입자 전극은, 기판; 및 상기 기판 상에 배치되는 은 나노입자 박막;을 포함하며, 상기 은 나노입자 박막은, 은 나노입자; 및 상기 은 나노입자의 표면 상의 할로젠 리간드(halide ligand);를 포함할 수 있다.

[0015] 또한 실시예에 따른 은 나노입자 전극의 제조방법은, 기판 상에 은 나노입자 용액을 코팅하여 은 나노입자 박막을 생성하는 제1 단계; 및 상기 은 나노입자 박막의 표면 리간드를, 상기 표면 리간드보다 상대적으로 길이가 짧은 치환 리간드로 치환하는 제2 단계;를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0016] 실시예에 의하면, 은 나노입자의 표면 리간드를 상대적으로 길이가 짧은 할로젠 리간드로 치환하여 전기 전도도를 향상시킴으로써 전극의 전기적 특성을 향상시킬 수 있는 은 나노입자 전극 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[0017] 또한 실시예에 의하면, 은 나노입자의 표면 리간드를 상대적으로 길이가 짧은 할로젠 리간드로 치환함으로써 전극의 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 은 나노입자 전극 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[0018] 또한 실시예에 의하면, 은 나노입자 표면의 리간드를 다양한 일함수를 구비하는 리간드로 치환함으로써 전극의 일 함수의 제어가능한 은 나노입자 전극 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[0019] 예를 들어, 실시예에 의하면 은 나노입자를 사용하되, 치환되는 리간드의 종류를 제어함으로써, 폭 넓은 범위에서 효과적으로 전극의 일함수를 제어할 수 있는 특유의 기술적 효과가 있다.

[0020] 또한 실시예에 의하면, 귀금속보다 상대적으로 저가의 은 나노입자를 사용하며, 상압, 상온 조건의 용액공정을 통해 은 나노입자 박막을 생성하고 리간드를 치환함으로써, 공정을 간소화하고 제조비용을 절감할 수 있는 기술적 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1a는 실시예에 따라 1차 제조된 은 나노입자 박막의 개념도.

도 1b는 실시예에 따라 리간드가 치환되어 2차 제조된 치환된 은 나노입자 박막의 개념도.

도 2는 1차 합성된 은 나노입자의 투사 전자 현미경 이미지(a), 적외선 분광기 (Fourier transformation infrared spectroscopy, FT IR) 스펙트럼(b), 실시예에 따라 제조된 은 나노입자 전극의 자외선-가시광선 분광기 (Ultraviolet-visible spectroscopy, UV-vis spectroscopy) 스펙트럼(c), 및 엑스선 회절 분석기 (X-ray diffraction, XRD) 스펙트럼(d)

도 3은 Cl 리간드 치환으로 2차 합성된 은 나노입자의 투사 전자 현미경 이미지(a) 및 Br 리간드 치환으로 2차 합성된 은 나노입자의 투사 전자 현미경 이미지(b).

도 4는 실시예에 따라 제조된 은 나노입자 전극의 엑스선 광전자 분광기 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 스펙트럼((a) 내지 (c)), 및 에너지 분산형 엑스선 분석기 스펙트럼(d).

도 5는 실시예에 따라 제조된 은 나노입자 전극의 전류-전압 그래프(a), 비저항 그래프(b), 휨 상태와 평평한 상태에서의 전류-전압 그래프(c), 및 게이지 팩터 그래프(d).

도 6은 실시예에 따라 제조된 은 나노입자 전극의 자외선 광전자 분광기(Ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS) 스펙트럼(a), 및 이를 통해 측정한 일함수 그래프(b).

도 7은 리간드 치환 전의 은 나노입자 박막(a)과 리간드 치환된 은 나노입자 박막((b) 내지 (d))의 개념도 및 일함수의 예시도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 실시예의 목적, 특정한 장점들 및 신규 특징들은 첨부된 도면들과 연관되는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시 예들로부터 더욱 명백해질 것이다. 본 명세서에서 각 도면의 구성요소들에 참조번호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 번호를 가지도록 하고 있음에 유의하여야 한다. 이하, 실시예를 설명함에 있어서, 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 관련된 공지 기술에 대한 상세한 설명은 생략한다.

- [0023] 실시예의 설명에 있어서, 각 층(막), 영역, 패턴 또는 구조물들이 기판, 각 층(막), 영역, 패드 또는 패턴들의 "상/위(on/over)"에 또는 "아래(under)"에 형성되는 것으로 기재되는 경우에 있어, "상/위(on/over)"와 "아래(under)"는 "직접(directly)" 또는 "다른 층을 개재하여 (indirectly)" 형성되는 것을 모두 포함한다. 또한 각 층의 상/위 또는 아래에 대한 기준은 도면을 기준으로 설명하나 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0025] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 실시예의 실시형태를 상세히 설명하기로 한다.
- [0027] 종래기술에서 나노입자를 사용하는 전극 제조기술은 고가의 장비와 고진공 등 복잡한 공정에 의해 이루어지고, 귀금속 나노입자를 사용한다.
- [0028] 그런데 이러한 종래기술은 앞서 기술한 바와 같이, 나노입자를 통해 전극을 제조하는 경우에 표면 리간드로 인해 전기 전도도가 저하되는 기술적 문제가 있다.
- [0029] 또한 종래기술에서 각 전극의 금속을 서로 다른 물질로 증착함에 따라 공정이 복잡해지고 비용이 상승하는 문제가 발생함과 아울러, 특히 소자용 전극의 일함수를 전자소자에 적합한 일함수를 구비하도록 제어하지 못하는 기술적 한계가 있는 실정이었다.
- [0031] 이러한 기술적 문제를 해결하고자 하는 이견 실시예는 은 나노입자를 기반으로 전자소자의 전극을 제조하는 방법에 관한 것으로, 리간드 치환을 통해 전극의 전기적, 기계적 특성을 향상시키고, 일함수를 제어할 수 있는 복합적 기술적 효과가 있다.
- [0033] 도 1a는 실시예에 따라 1차 제조된 은 나노입자 박막(100)의 개념도이며, 도 1b는 실시예에 따라 리간드가 치환되어 2차 제조된 치환된 은 나노입자 박막(200)의 개념도이다.
- [0035] 구체적으로 도 1a를 참조하면, 1차 은 나노입자 박막(100)의 생성 단계는 은 나노입자(110)를 합성하고, 합성된 은 나노입자 용액을 기판에 코팅하는 공정이다. 최근 유연(flexible) 전자소자에 대한 관심이 증대되면서, 탄소 나노튜브, 나노와이어 네트워크, 그래핀, 및 나노입자를 이용해 플렉시블 전극을 제조하기 위한 연구가 진행되고 있는데, 이들 중에서도 비용이 저렴하고 전도성이 높으며 용액가공이 가능하기 때문에, 실시예에서는 은 나노입자(110)를 사용할 수 있다.
- [0037] 실시예에서 은 나노입자 용액은 질산은 (AgNO_3), 올레일아민, 및 올레산을 포함하는 반응 혼합물로부터 은 나노입자(110)를 합성할 수 있고, 합성된 은 나노입자를 옥탄 등에 분산시켜 준비할 수 있다.
- [0039] 실시예에 따른 1차 은 나노입자 박막(100)은 은 나노입자(110)가 긴 탄소사슬로 이루어진 올레이트 (oleate) 등과 같은 표면 리간드(120)로 둘러싸여 있게 된다.
- [0041] 이렇게 은 나노입자 용액이 준비되면, 은 나노입자 용액을 기판에 스핀코팅하여, 얇은 막(film)의 형태로 은 나노입자 박막(100)을 생성한다. 여기서, 기판(미도시)은 유리, 실리콘 웨이퍼뿐만 아니라, 유연 전자소자에 적용하기 위해서 Polyethylene Terephthalate (PET), Polyimide (PI) 등의 플렉시블(flexible) 기판을 사용할 수 있다.
- [0042] 이때, 실시예는 자기조립 단층(Self-Assembled Monolayer, SAM)은 나노입자 박막을 증착하기 위해서, 3-머캅토프로필 트리메톡시실란 (3-Mercaptopropyl trimethoxysilane, MPTS)과 톨루엔 용액에, 상기 기판을 침지하는 단계를 거칠 수도 있다. 즉, 스핀코팅 이전에, MPTS 처리를 거칠 수 있다.
- [0043] 또한, 실시예는 MPTS가 잘 부착되도록, MPTS 처리 이전에, 아세톤, 이소프로필알콜, 및 탈이온수에 순차적으로

기관을 세척하고, 자외선 (UV) 오존 클리닝 처리를 할 수도 있다.

- [0044] 한편, 은 나노입자 박막은 2층 이상의 다층으로 형성될 수 있다. 이는 입자들 사이에 융합이 일어나서, 입자 크기가 커지고 이로 인해 크랙이 발생하는 경우를 대비한 것이다.
- [0046] 다음으로, 도 1b를 참조하여 리간드 치환 단계를 설명하기로 한다.
- [0047] 리간드 치환 단계는 도 1a와 같이 은 나노입자 박막(100)이 생성된 후에, 은 나노입자 박막의 표면 리간드(120)를 다른 리간드로 치환하는 공정이다.
- [0048] 여기서, 치환되는 다른 리간드를 표면 리간드(120)와 구분하기 위해서, 치환 리간드(120)라고 칭할 수 있다.
- [0049] 리간드 치환 이전에는, 은 나노입자(110)가 긴 탄소사슬로 이루어진 올레이트 (oleate) 등과 같은 표면 리간드(120)로 둘러싸여 있으므로, 1차 은 나노입자 박막(100)은 입자간 간격이 멀어 전기 전도도가 낮은 기술적 문제가 있다.
- [0051] 종래에는 박막의 전도도 향상을 위해서, 열처리, 플라즈마 소결, 광 소결, 마이크로웨이브 처리, 레이저 소결 등의 다양한 방법을 시도하였으나, 모두 고온, 고진공 공정을 거치므로, PET 등과 같은 기관에 적용이 곤란하다.
- [0052] 이에 실시예에서는 상온, 상압에서 특별한 장비 없이 리간드 치환을 통해 은 나노입자의 표면 리간드(120)를 특정의 치환 리간드(120)로 치환함으로써, 은 나노입자 박막의 전기 전도도를 향상시키는 기술적 효과가 있다. 이는 치환 리간드(120)로서, 표면 리간드(120)보다 상대적으로 길이가 짧은 유기/무기 리간드를 사용하므로, 입자간 거리가 짧아졌기 때문이다.
- [0054] 예를 들어, 도 7은 리간드 치환 전의 은 나노입자 박막(a)과 리간드 치환된 은 나노입자 박막((b) 내지 (d))의 개념도 및 일함수의 예시도이다.
- [0055] 도 7의 (a)와 같이, 치환 전의 은 나노입자는 긴 카본 체인 리간드를 구비하며, 이는 헤드 그룹(head group)과 테일 그룹(tail group)을 포함한다. 반면, 도 7의 (b) 내지 (d)와 같이 치환된 은 나노입자는 치환 전의 은 나노입자 보다 짧으며 테일 그룹(tail group) 없이 헤드 그룹(head group)만 구비한다.
- [0057] 또한, 본래 표면 리간드(120)와 대체되는 치환 리간드(120)의 특성에 따라서 은 나노입자 박막 전체의 기계적 특성이 향상되고, 특히 치환 리간드의 종류에 따라 전극의 일함수(Ψ)를 제어할 수 있는 특유의 기술적 효과가 있다.
- [0059] 일함수(Ψ)는 에너지 밴드 정렬을 결정하여 전자와 정공의 이동방향에 큰 영향을 주므로, 태양전지, 발광다이오드, 박막트랜지스터 등에서 전극의 일함수는 p, n 형 반도체의 전하 주입을 결정하는바, 효율적인 전하 주입을 형성하는 오믹(ohmic) 접합을 위해서 전극의 일함수를 제어할 필요가 있다.
- [0060] 이에 실시예에서는 은 나노입자의 표면 리간드(120)를 특정의 치환 리간드(120)로 치환하여, 전극의 일함수를 용이하게 제어할 수 있는 특유의 기술적 효과가 있다.
- [0061] 따라서, 서로 다른 일함수를 가지는 두 전극을 제조함에 있어서, 일함수가 다른 금속물질을 증착하는 종래 방식 대신에, 동일한 은 나노입자를 사용하되 치환 리간드(120)의 종류를 다르게 선택함으로써, 매우 효과적으로 전극의 일함수(Ψ)를 제어할 수 있는 특유의 기술적 효과가 있다.
- [0063] 이때, 실시예에서 리간드 치환은 고가의 진공 장비 없이, 용액공정으로 수행할 수 있다. 구체적으로, 메탄올 또는 에탄올 용매에 치환 리간드를 혼합한 리간드 용액을 은 나노입자 박막의 표면에 수분 간 뿌림으로써, 리간드를 치환할 수 있다.

- [0064] 리간드 치환이 이루어지면, 남아 있는 치환 리간드 물질을 세척할 수 있다. 이때, 리간드 용액의 용매, 즉 메탄올 또는 에탄올을 사용해 적어도 1회 이상 세척한다. 이러한 세척 공정을 통해서 입자가 성장하고, 전도도도 상승하게 된다.
- [0066] 한편, 치환 리간드는 NH_4SCN , ethanedithiol (EDT), mercaptopropionic acid (MPA) 등과 같은 다양한 유무기 리간드를 사용할 수 있는데, 특히 할로젠족 이온을 사용할 수 있다. 염소 (Cl), 브롬 (Br), 아이오딘(I) 등의 할로젠족 이온을 사용해 리간드를 치환하는 경우에는, 4.0 ~ 4.8 eV의 넓은 범위에서 전극의 일함수를 제어할 수 있다.
- [0068] 실시예에 의하면, 은 나노입자의 표면 리간드를 상대적으로 길이가 짧은 할로젠 리간드로 치환하여 전기 전도도를 향상시킴으로써 전극의 전기적 특성을 향상시킬 수 있는 은 나노입자 전극 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0069] 또한 실시예에 의하면, 은 나노입자의 표면 리간드를 상대적으로 길이가 짧은 할로젠 리간드로 치환함으로써 전극의 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 은 나노입자 전극 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0070] 또한 실시예에 의하면, 은 나노입자 표면의 리간드를 다양한 일함수를 구비하는 리간드로 치환함으로써 전극의 일함수의 제어가 가능한 은 나노입자 전극 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0071] 예를 들어, 실시예에 의하면 은 나노입자를 사용하되, 치환되는 리간드의 종류를 제어함으로써, 폭 넓은 범위에서 효과적으로 전극의 일함수를 제어할 수 있는 특유의 기술적 효과가 있다.
- [0072] 또한 실시예에 의하면, 귀금속보다 상대적으로 저가의 은 나노입자를 사용하며, 상압, 상온 조건의 용액공정을 통해 은 나노입자 박막을 생성하고 리간드를 치환함으로써, 공정을 간소화하고 제조비용을 절감할 수 있는 기술적 효과가 있다.
- [0074] 이하에서는 구체적 실시예를 통해 기술적 특징을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0076] <실험예 1: 은 나노 입자 생성단계>
- [0077] 실시예에서 은 나노입자 용액은 질산은 (AgNO_3), 올레일아민, 및 올레산을 포함하는 반응 혼합물로부터 은 나노입자(110)를 합성할 수 있고, 합성된 은 나노입자를 옥탄 등에 분산시켜 준비할 수 있다.
- [0078] 좀 더 구체적으로, 질산은(AgNO_3), 올레일아민, 올레산을 혼합하여, 탈기하고, 질소 분위기에서 약 160 내지 200 °C까지 온도를 올린다. 이때, 마그네틱 바를 이용하여 계속해서 교반하고, 이후에 상온 냉각을 통해 상온까지 온도를 낮추고 원심분리기에 톨루엔과 에탄올을 혼합하여 은 나노입자(110)를 합성할 수 있다. 이때, 합성된 은 나노입자를 옥탄에 분산시킴으로써, 100 ~ 200 mg/ml 농도의 은 나노입자 용액을 얻을 수 있다.
- [0079] 도 2의 (a)는 합성된 은 나노입자의 투사 전자 현미경 이미지를 나타낸다.
- [0081] <실험예 2: 은 나노입자 전극 제조단계>
- [0082] 위에서 합성된 은 나노입자 용액을 PET 기판 상에 스핀코팅하여 은 나노입자 박막을 생성하였다. 다음에, 할로젠 이온인 염소, 브롬, 아이오딘 각각을 메탄올에 혼합하여 3개의 리간드 용액을 제조하고, 각각의 리간드 용액을 스핀코팅 방식으로 은 나노입자 박막에 뿌려 2분간 반응시킨 후, 모용매인 메탄올로 잔류하는 리간드 물질을 세척하여, 최종적으로 3개의 은 나노입자 전극을 제조했다.
- [0083] 실험예 2에서 제조된 은 나노입자 전극을 투사 전자 현미경을 통해 관찰했다. 예를 들어, 도 3의 (a)는 제조된 은 나노입자 전극에서 염소(Cl)로 치환된 은 나노입자 박막의 투사 전자 현미경 이미지이며, 도 3의 (b)는 제조된 은 나노입자 전극에서 브롬(Br)으로 치환된 은 나노입자 박막의 투사 전자 현미경 이미지이다. 구체적으로, 도3의 (a), (b)는 치환된 할로젠 리간드(220a, 220b)의 구체적인 예이며, 각각 은 나노입자(110) 상에 Cl 리간

트(220a) 및 은 나노입자(110) 상에 Br 리간드(220b)에 대한 사진이다.

[0085] <평가예 1: 은 나노입자 분석>

[0086] 실험예 1에서 합성된 은 나노입자를 도 2의 (a)와 같이, 투사 전자 현미경을 통해 관찰했으며, 그 결과, 은 나노입자(110)는 대략 3 ~ 4 nm 크기의 균일한 구 형태를 가지고, 표면이 표면 리간드(120), 예를 들어 올레이트 리간드로 둘러싸인 구조를 가진다.

[0088] <평가예 2: 은 나노입자 전극의 리간드 치환 여부 평가>

[0089] 실험예 2에서 제조된 은 나노입자 전극에 있어, 리간드 치환이 충분히 이루어졌는지를 확인하기 위해서, 자외선-가시광선 분광기(Ultraviolet-visible spectroscopy, UV-vis spectroscopy), 적외선 분광기(Fourier transformation infrared spectroscopy, FT IR)를 통해 물질의 광학적 특성 변화를 평가하였다.

[0090] 도 2의 (b)는 적외선 분광기 스펙트럼이며, 도 2의 (c)는 자외선-가시광선 분광기 스펙트럼이다.

[0092] 우선, 도 2의 (b)에 보이는 적외선 분광기 스펙트럼에서 합성 직후의 은 나노입자에 대해서는 2922, 2855 cm^{-1} 에서 강한 피크를 보이고 있지만, 염소(Cl), 브롬(Br), 아이오딘(I) 리간드 처리 후에는 해당 피크가 보이지 않는다.

[0093] 이는 1차 합성된 은 나노입자(110)의 경우 올레이트 리간드(120)로 둘러싸여 있기 때문에, 2922, 2855 cm^{-1} 에서 CH_2 가 늘어남에 의한 피크를 보이는데, 리간드 치환을 하게 되면 CH_2 를 포함하고 있는 긴 카본 사슬이 짧은 할로겐 리간드로 치환되어, 이에 해당하는 피크가 사라지는 것으로 파악된다. 따라서, 적외선 분광기 스펙트럼 분석을 통해서 리간드 치환이 충분히 일어났음을 확인할 수 있다.

[0095] 다음으로, 도 2의 (c)와 같이, 일반적으로 용액공정을 기반으로 합성된 은 나노입자는 자외선-가시광선 분광기 스펙트럼에서 434 nm 근방에서 선명한 피크를 보인다.

[0096] 이는 은 나노 입자의 크기가 약 3.5 nm 정도이기 때문에, 해당 파장에서 강한 국소 표면 플라즈몬 공명 현상을 보이기 때문이다.

[0097] 하지만, 실시예에 따라 리간드 치환을 하게 되면 국소 표면 플라즈몬 공명 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 피크가 사라지는 것을 볼 수 있는데, 이는 리간드 치환과정을 통해 긴 리간드가 떨어져 나가고 짧은 리간드가 은 나노입자들 주변을 둘러싸면서 리간드의 표면 덮힘률(surface coverage)이 낮아지게 되어 입자간 융합이 일어나게 되고, 이로 인해 벌크 물질과 같이 국소 표면 플라즈몬 공명 현상이 나타나지 않기 때문이다. 이를 통해, 리간드 치환이 일어났음을 확인할 수 있다.

[0099] <평가예 3: 은 나노입자 전극의 구조적 특성 평가>

[0100] 또한, 실험예 2에서 제조된 은 나노입자 전극의 구조적 특성을 분석하기 위해서, 엑스선 회절 분석기 (X-ray diffraction, XRD)를 사용해 은 나노입자 전극을 평가했다. 엑스선 회절 분석기 스펙트럼은 도 2의 (d)에 도시하였다.

[0102] 여기서, 긴 리간드를 가지는 은 나노입자의 경우에는 38° 근방에서 매우 넓은 피크가 관찰되었다. 약 3.5 nm로 크기가 매우 작아 아래 수학적 1인 드바이-쉴러(debye-scherrer) 식에 따라 매우 넓은 피크가 나타났다. 드바이-쉴러 식을 이용하여 나노입자의 크기를 대략적으로 계산할 수 있는데, 그 식은 아래의 [수학적 1]과 같다.

수학식 1

$$\tau = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$$

[0103]

[0104]

이때, τ 는 나노입자의 평균 크기, K 는 형태 인자(1.2), λ 는 구리의 K 껍질로부터 나오는 엑스선의 파장인 0.154nm, β 는 반치전폭, θ 는 브래그 각이다.

[0106]

그 결과, 입자의 크기가 약 3.5 nm로 앞선 값과 일치한다.

[0107]

할로겐 리간드를 치환한 경우에, 모두 공통적으로 은과 관련된 (면심입방구조, 암염 구조, JCPDS no. 87-0717, 04-0783) 각각 (111), (200), (220), (311) 면에 해당하는 38.08, 44.32, 64.52, 77.4° 근방에서 피크를 보인다.

[0108]

이를 통해서, 리간드 치환 후에도 결정성을 가지는 은 나노입자를 유지하고 있음을 알 수 있다.

[0110]

그리고 염소(Cl)와 브롬(Br)의 경우에는, 아이오딘(I)과는 달리 은의 피크 이외에 은-할로겐 결합에 의한 추가적인 피크가 존재하였다.

[0111]

예를 들어, 염소(Cl)의 경우에는 염화 은(면심입방구조, 암염구조, JCPDS no. 31-123)에서 각각 (111), (200), (220) 면에 해당하는 27.82, 32.14, 46.26° 에 해당하는 피크를 나타냈다.

[0112]

또한 브롬(Br)의 경우에는 브롬화 은(면심입방구조, 암염구조, JCPDS card no. 79-0149)에서 각각 (200), (420) 면에 해당하는 30.86, 73.26° 에서 피크를 나타냈다.

[0113]

반면, 아이오딘화 은은 위에서 언급한 은에 해당하는 피크 외에 다른 피크가 관찰되지 않았는데, 이는 아이오딘화 은은 육방정계의 우르츠광형 구조로, 은 나노입자와 서로 다른 구조를 가져 성장이 되지 않은 것으로 추측된다.

[0115]

또한, 성공적인 리간드 치환 후, 입자와 리간드와의 자세한 구조 분석을 위하여, 엑스선 광전자 분광기와 에너지 분산형 엑스선 분석기를 통해 정량, 정성 분석을 하였다.

[0117]

도 4의 (a) 내지 (c)는 실험에 2에서 제조된 은 나노입자 전극의 엑스선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 스펙트럼이고, 도 4의 (d)는 에너지 분산형 엑스선 분석기(energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)) 스펙트럼이다.

[0118]

도 4의 (a) 내지 (c)를 참고로, 염소 2p, 브롬 3d, 아이오딘 3d 오비탈들의 결합에너지에 해당하는 피크들 197.4/199 eV, 67.85/68.9 eV, 619.7/631.2 eV을 확인할 수 있다. 이때, 염소, 브롬, 아이오딘의 상대적인 리간드의 양은 은(Ag) 대비 약 20.4, 약 22.4, 약 28.2%(atomic percent)이었으며, 이를 통해 각 치환 리간드들이 각각 은 원자(Ag atom)에 성공적으로 결합하고 있음을 알 수 있다.

[0120]

도 4의 (d)를 참조하면, 은(Ag)에 해당하는 2.98/3.16keV와 염소(Cl)에 해당하는 2.62 keV, 브롬(Br)에 해당하는 1.49keV, 아이오딘(I)에 해당하는 3.95/4.25keV를 통해서도 엑스선 광전자 분광기를 통해 얻은 자료와 마찬가지로 각 치환 리간드들이 각각 은 원자(Ag atom)에 성공적으로 결합함에 따라, 리간드 치환에 대한 정성적인 신뢰도를 확인할 수 있었을 뿐만 아니라, 염소, 브롬, 아이오딘 리간드 처리된 은 나노입자 전극에서 각 리간드 이온들이 약 19.6, 약 24.5, 약 27.2 %가 존재한다는 정량적 분석 결과도 얻을 수 있었다.

- [0122] <평가예 4: 은 나노입자 전극의 전기적 특성 평가>
- [0123] 다음으로 리간드 치환에 따른 은 나노입자 전극의 전기적 변화를 관찰하였다.
- [0124] 도 5의 (a)는 실험예 2에 따라 제조된 은 나노입자 전극의 전류-전압 그래프이고, 도 5의 (b)는 비저항 그래프이다.
- [0126] 도 5의 (a)와 같이, 염소, 브롬, 아이오딘으로 각각 치환된 3개의 은 나노입자 전극에 0.1 V까지 전압을 가하며 스윕한 결과, 3개의 전극 모두 전류-전압 그래프가 선형으로 변하는 전도체 성질을 보였으며, 같은 전압을 가했을 때 염소, 브롬, 아이오딘이 은(Ag)에 비해 매우 높은 전기 전도도를 구비함에 따라, 높은 전류가 흐르는 것으로 관찰되었다.
- [0127] 저항 측정 결과, 염소, 브롬, 아이오딘으로 치환된 은 나노입자 전극에서 각각 $(4.71 \pm 0.14) \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ (Cl), $(3.59 \pm 0.14) \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ (Br), $(3.38 \pm 0.15) \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ (I)으로 측정되었다(도 5의 (b) 참조).
- [0129] 한편, 은 나노입자 박막을 1층으로 형성한 경우, 리간드 치환 시 저항이 다소 커지는 결과가 나타났는데, 이는 입자들 사이에 융합이 일어남에 따라 입자 크기가 커지고 그에 따라 크랙과 같은 빈공간이 생겨서 전류가 흐르는 통로 자체가 끊어졌던 것으로 파악된다.
- [0130] 실시예는 은 나노입자 박막을 2층 이상으로 형성하는 경우, 앞선 층에서 발생된 빈 공간이나 크랙을 이후 층에서 메워줌에 따라 전기적 특성 등이 향상되는 기술적 특징이 있다.
- [0131] 한편, 아이오딘의 경우는 치환시간이 오래 걸려 2분 동안 반응하였을 때에는 저항이 높을 수 있다. 따라서, 최적화된 치환시간은 염소, 브롬은 각각 약 2분 정도이지만, 아이오딘은 약 60분 정도일 수 있다.
- [0133] <평가예 5: 은 나노입자 전극의 기계적 특성 평가>
- [0134] 유연 전자소자의 전극 재료로 사용하기 위해서는, 우수한 전기 전도도 뿐만 아니라, 전기기계적 성능이 우수하여야 한다.
- [0135] 특히, 외부 압력이나 휨에 대해서 전극층의 저항이 크게 변하지 않는 것이 중요하다. 이에 가장 우수한 전도도의 조건하에서 아이오딘으로 치환된 은 나노입자 전극의 스트레인 유무에 따라 전류 흐름 변화를 평가하여, 도 5의 (c)에 휨 상태와 평평한 상태에서의 전류-전압 그래프를 도시하였다.
- [0136] 그 결과, 스트레인의 유무에 따른 전류 흐름의 변화량이 매우 적게 나타났다.
- [0137] 또한, 염소, 브롬, 아이오딘으로 치환된 은 나노입자 전극에 대해서도 게이지 팩터를 측정하고, 그 결과 그래프를 도 5의 (d)에 도시하였다. 각각의 게이지 팩터는 각각 1 ± 0.4 , 1.8 ± 0.5 , 2.65 ± 0.64 로 매우 낮았다.
- [0139] <평가예 6: 은 나노입자 전극의 일함수 평가>
- [0140] 다음으로, 자외선 광전자 분광기를 통해 실시예의 은 나노입자 전극의 일함수를 평가하였다. 자외선 광전자 분광기를 통해 측정한 스펙트럼에서, 컷오프 지점의 운동 에너지가 전극의 일함수가 되므로, 이를 통해 일함수 값을 얻었다.
- [0141] 도 6의 (a)는 실시예에 따라 제조된 은 나노입자 전극의 자외선 광전자 분광기 (Ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS) 스펙트럼이고, 도 6의 (b)는 이를 통해 측정한 일함수 그래프이다.
- [0142] 또한 도 7은 리간드 치환 전의 은 나노입자 박막(a)과 리간드 치환된 은 나노입자 박막((b) 내지 (d))의 개념도 및 일함수의 예시도이다.
- [0143] 도 7의 (a)와 같이, 치환 전의 은 나노입자는 긴 카본 체인 리간드를 구비하며, 이는 헤드 그룹(head group)과 테일 그룹(tail group)을 포함한다. 반면, 도 7의 (b) 내지 (d)와 같이 치환된 은 나노입자는 치환 전의 은 나

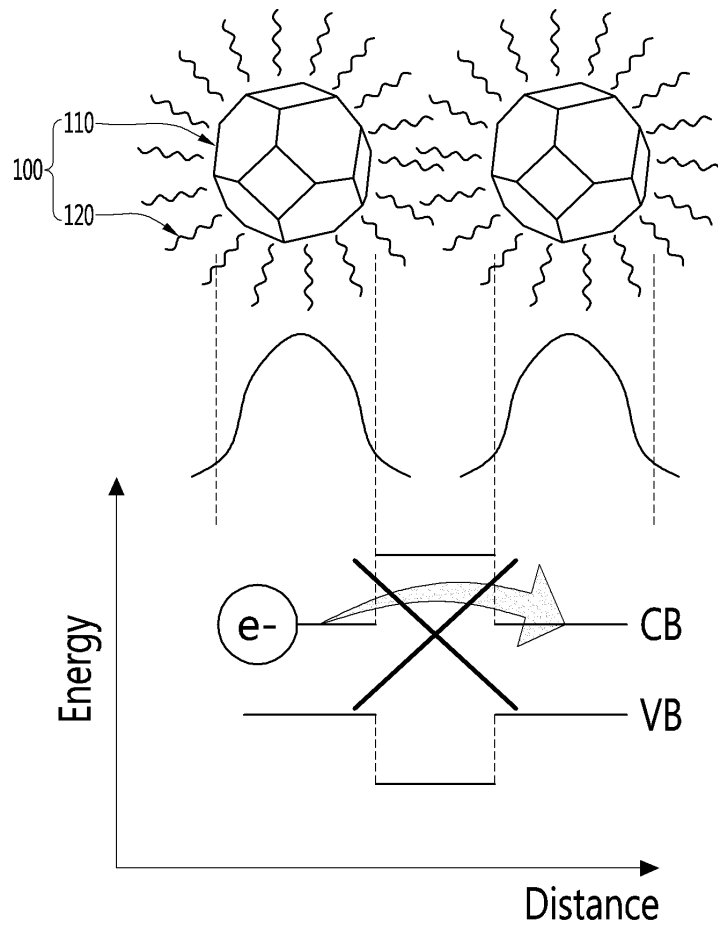
노입자 보다 짧으며 테일 그룹(tail group) 없이 헤드 그룹(head group)만 구비한다.

- [0144] 구체적으로 도 7의 (a)와 같이, 은(Ag) 나노입자(110) 상의 표면 리간드(120)는 긴 탄소사슬로 이루어진 올레이트(oleate) 등과 같은 구조이다.
- [0145] 반면, 도 7의 (b) 내지 (d)와 같이, 치환된 할로젠 리간드(220a, 220b, 220c)는 짧은 탄소사슬 구조이다. 구체적으로, 도 7의 (b), (c) 및 (d)는 치환된 할로젠 리간드(220a, 220b, 220c)의 구체적인 예이며, 각각 은 나노입자(110) 상에 Cl 리간드(220a), 은 나노입자(110) 상에 Br 리간드(220b) 및 은 나노입자(110) 상에 I 리간드(220c)에 대한 개략도이다.
- [0147] 도 6과 도 7을 참조하면, 리간드 치환 전의 은 나노입자 박막(a)은 약 4.08 eV의 일함수를 가지지만, 염소(Cl), 브롬(Br), 아이오딘(I)으로 각각 리간드 치환된 후에는 약 4.76 eV, 약 4.43 eV, 약 4.04 eV의 일함수를 가졌다. 이 결과를 통해, 실시예에 의하면 리간드 치환을 통해 전극의 전기적 특성만을 향상되는 것이 아니라, 일함수 또한 제어할 수 있는 특유의 효과가 있음을 알 수 있다.
- [0149] 실시예에 의하면, 은 나노입자의 표면 리간드를 상대적으로 길이가 짧은 할로젠 리간드로 치환하여 전기 전도도를 향상시킴으로써 전극의 전기적 특성을 향상시킬 수 있는 은 나노입자 전극 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0150] 또한 실시예에 의하면, 은 나노입자의 표면 리간드를 상대적으로 길이가 짧은 할로젠 리간드로 치환함으로써 전극의 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 은 나노입자 전극 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0151] 또한 실시예에 의하면, 은 나노입자 표면의 리간드를 다양한 일함수를 구비하는 리간드로 치환함으로써 전극의 일함수의 제어가능한 은 나노입자 전극 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0152] 예를 들어, 실시예에 의하면 은 나노입자를 사용하되, 치환되는 리간드의 종류를 제어함으로써, 폭 넓은 범위에서 효과적으로 전극의 일함수를 제어할 수 있는 특유의 기술적 효과가 있다.
- [0153] 또한 실시예에 의하면, 귀금속보다 상대적으로 저가의 은 나노입자를 사용하며, 상압, 상온 조건의 용액공정을 통해 은 나노입자 박막을 생성하고 리간드를 치환함으로써, 공정을 간소화하고 제조비용을 절감할 수 있는 기술적 효과가 있다.
- [0155] 예를 들어, 실시예는, 귀금속 기반으로 고가의 진공 장비를 통해 전극을 형성하는 종래 전극 제조 기술과 비교하여, 상대적으로 저렴하고 용액공정으로 합성 가능한 은 나노입자를 사용하되, 은 나노입자의 표면 리간드를 유/무기 리간드로 치환하여 전기적 특성을 제어함과 동시에, 다양한 전자 소자의 전극형성시 중요한 요소인 일함수를 제어할 수 있는 복합적 기술적 효과가 있다.
- [0156] 또한 실시예는 나노입자의 합성부터 소자의 전극 형성에 이르는 전 과정이 상압에서, 저온 용액공정으로 진행되므로, 유연 전자소자에 적합하고, 제조비용의 절감뿐만 아니라 대량 생산이 용이하며, 최근 각광받고 있는 유연 기관 기반의 전자소자(센서, 태양전지, 발광다이오드 등) 개발에도 응용할 수 있다.
- [0158] 이상 실시예를 구체적인 실시 예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 실시예를 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 실시예는 이에 한정되지 않으며, 실시예의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다.
- [0159] 실시예의 단순한 변형 내지 변경은 모두 실시예의 영역에 속한 것으로 실시예의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면

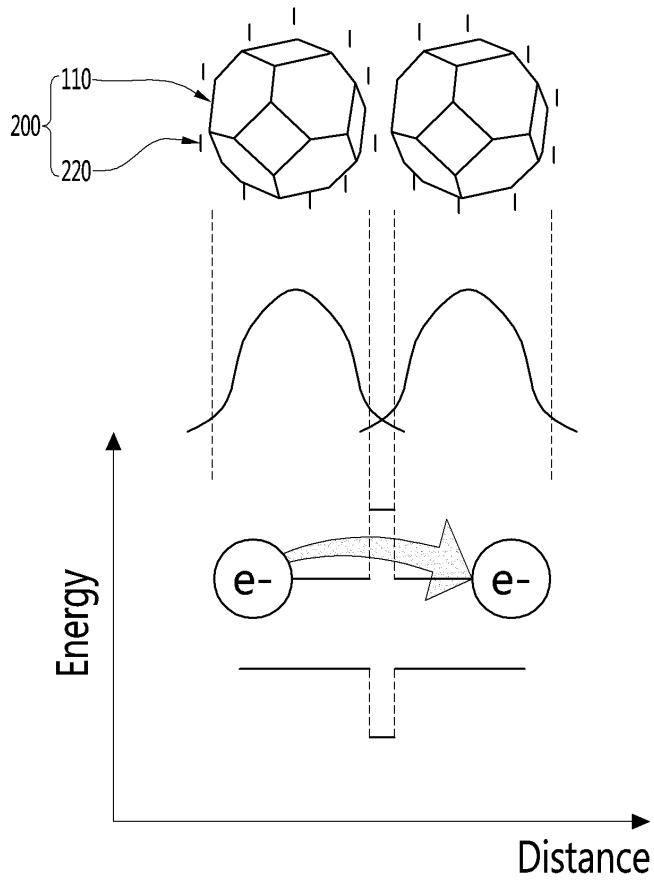
도면1a

Insulating NCs

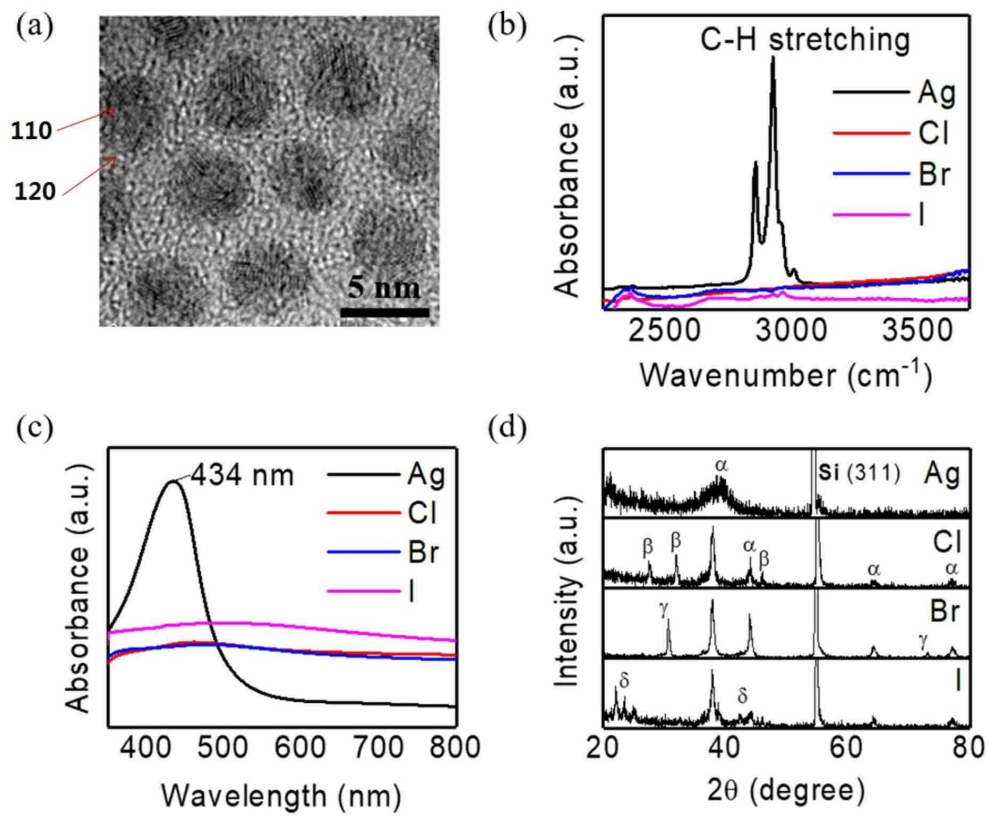


도면1b

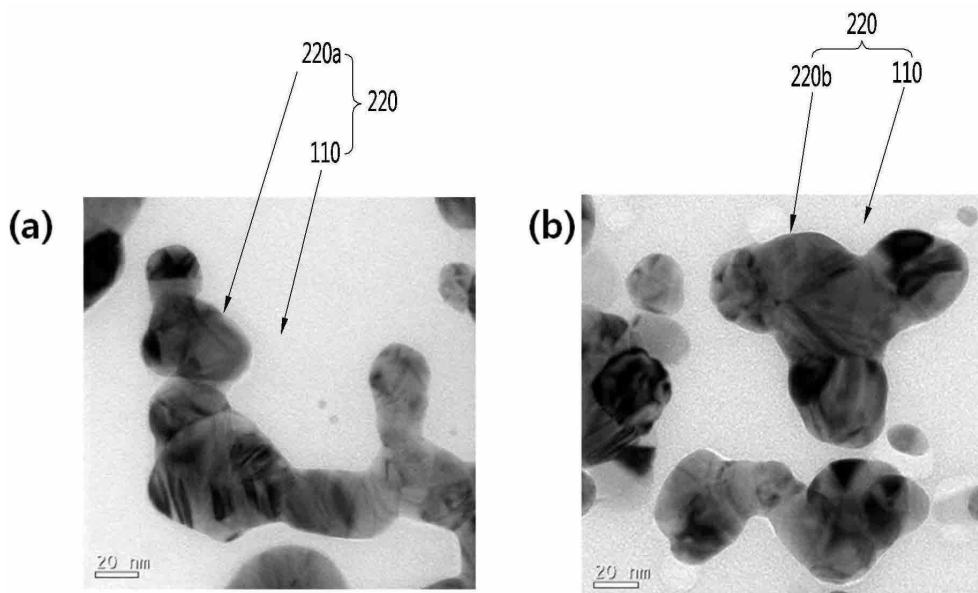
Conductive NCs



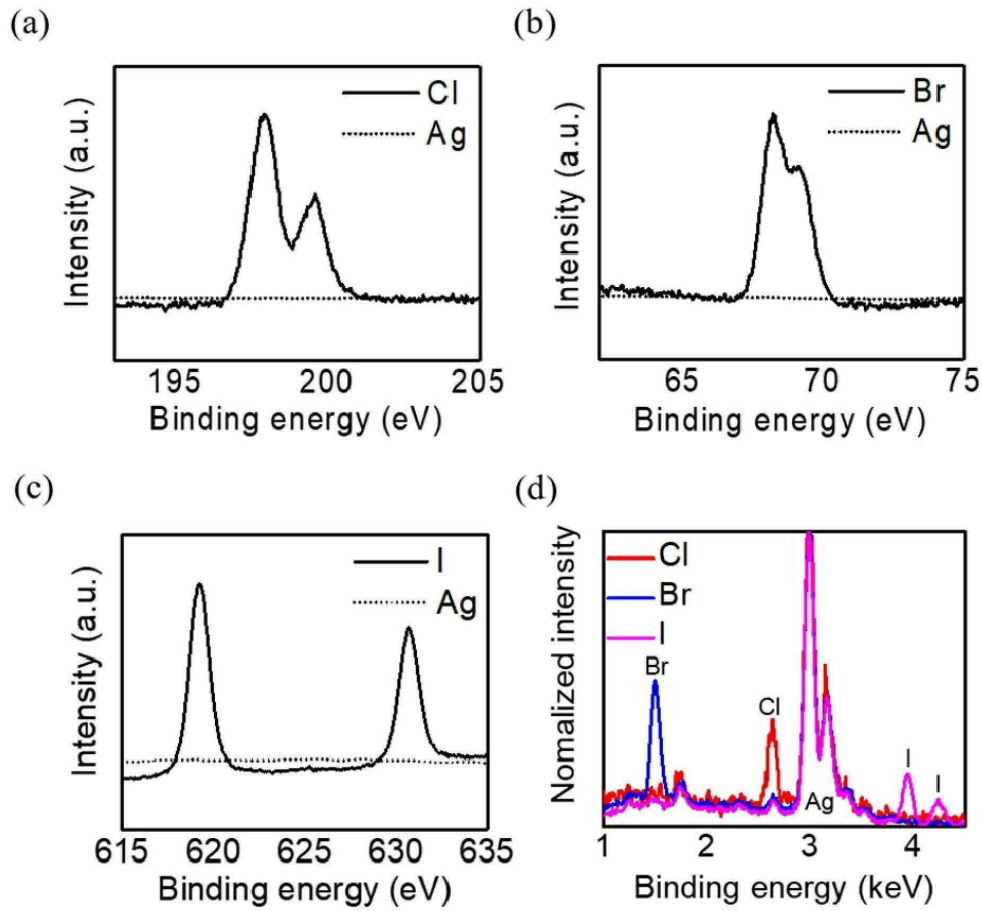
도면2



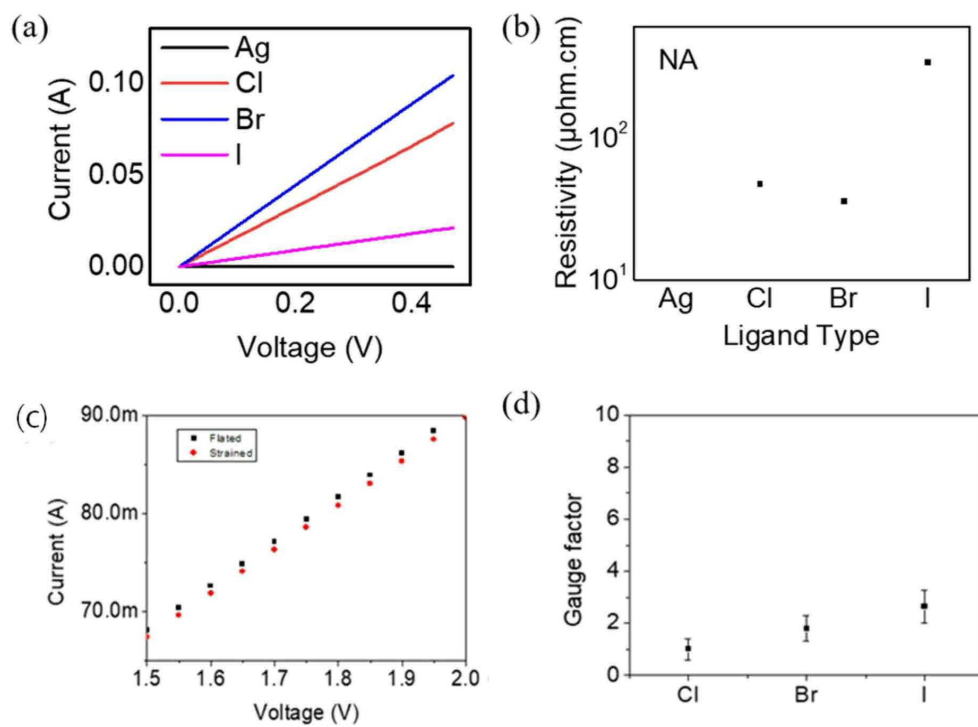
도면3



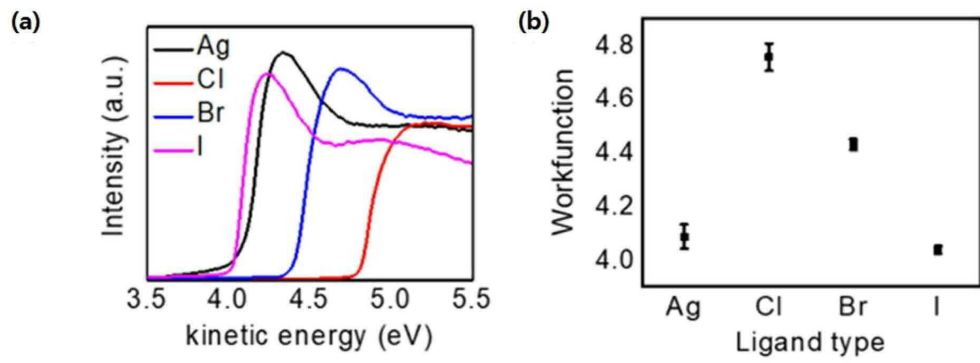
도면4



도면5



도면6



도면7

