



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0108537
(43) 공개일자 2018년10월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/24 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B22F 9/24 (2013.01)
B22F 1/0044 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0113700(분할)

(22) 출원일자 2018년09월21일

심사청구일자 2018년09월21일

(62) 원출원 특허 10-2016-0160624

원출원일자 2016년11월29일

심사청구일자 2016년11월29일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

박범준

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 화학공학과(서천동, 경희대학교국제캠퍼스)

임상혁

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 화학공학과(서천동, 경희대학교국제캠퍼스)

한혜지

경기도 수원시 영통구 덕영대로 1703, 506호(영통동)

(74) 대리인

김연권

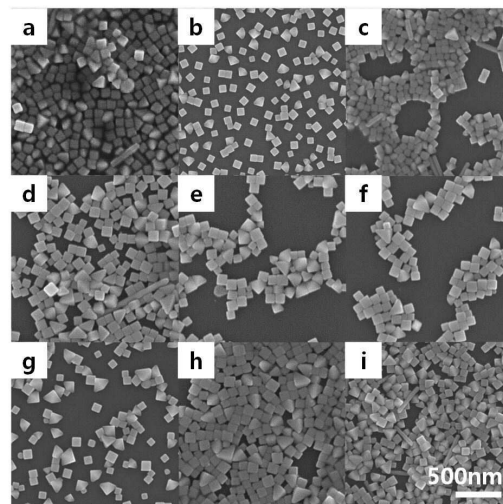
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 은 나노큐브입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 은 나노큐브입자

(57) 요약

본 발명은 은 나노큐브입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 은 나노큐브입자를 개시한다. 본 발명의 실시예에 따른 은 나노큐브입자의 제조방법은 폴리올(polyol) 및 에천트(etchant)를 포함하는 제1 용액을 제조하는 단계; 상기 제1 용액에 은 전구체를 첨가하여 제2 용액을 제조하는 단계; 및 상기 제2 용액을 빛 차단 하에 반응시키는 단계를 포함한다. 본 발명의 실시예에 따르면, 은 나노큐브입자의 형상 및/또는 크기를 균일하게 제어할 수 있고, 은 나노큐브입자를 높은 수율로 수득할 수 있으며, 은 나노큐브입자를 재현성 있게 제조할 수 있다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

B22F 2301/255 (2013.01)

B22F 2304/054 (2013.01)

B22F 2304/056 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2014R1A5A1009799

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 선도 연구 센터 지원 사업

연구과제명 결정 기능화 공정기술 센터

기 여 율 1/1

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2014.05.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

폴리올(polyol) 및 에천트(etchant)를 포함하는 제1 용액을 제조하는 단계;

상기 제1 용액에 은 전구체를 첨가하여 제2 용액을 제조하는 단계; 및

상기 제2 용액을 빛 차단 하에 폴리올 반응시키는 단계
를 포함하고,

상기 제2 용액을 빛 차단 하에 폴리올 반응시키는 단계는, 상기 빛 차단 하의 폴리올 반응을 3시간 내지 5시간 동안 수행하여 은 나노 큐브입자의 평균입자 크기가 30nm 내지 150nm가 되도록 선택적으로 성장(selective growth)시키며,

상기 은 나노큐브입자는 상기 빛 차단 하의 폴리올 반응을 통해 형상 및 크기가 균일하게 제어되는 은 나노큐브입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 빛은 자외선(UV)인 것을 특징으로 하는 은 나노큐브입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 은 전구체는 질산은(AgNO_3), 테트라플루오로붕소산은(AgBF_4), 헥사플루오로인산은(AgPF_6), 과염소산은(AgClO_4), 염소산은(AgClO_3), 탄산은(Ag_2CO_3), 황산은(AgSO_4), 실버트리플루오로메탄설포네이트(AgCF_3SO_3) 및 실버트리플루오로아세테이트(CF_3COOAg)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 은 나노큐브입자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 은 전구체는 상기 폴리올 100 중량부에 대하여, 0.1 중량부 내지 10 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 은 나노큐브입자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 폴리올은 에틸렌글리콜(EG), 디에틸렌글리콜(DEG), 트리에틸렌글리콜(TEG), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 프로판디올, 부탄디올 및 펜탄디올로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 은 나노큐브입자의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 에천트는 염산(HCl), 브롬화수소산(HBr), 불산(HF), 요오드화수소산(HI) 및 질산(HNO₃)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 은 나노큐브입자의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 에천트는 상기 폴리올 100 중량부에 대하여, 0.001 중량부 내지 0.05 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 은 나노큐브입자의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제1 용액은 분산제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 은 나노큐브입자의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 분산제는 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리비닐알콜(PVA), 셀룰로오스, 세틸트리메틸 암모늄 브로마이드(CTAB), 도데실 황산나트륨(SDS), 나트륨 카복시메틸셀룰로스(Na-CMC) 및 시트르산나트륨으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 은 나노큐브입자의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 분산제는 상기 폴리올 100 중량부에 대하여, 0.1 중량부 내지 5 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 은 나노큐브입자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 은 나노큐브입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 은 나노큐브입자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 큐브 형상을 갖는 은 나노큐브입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 은 나노큐브입자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 전자제품의 소형화, 다기능화, 경량화 및 공정절감 추세에 따라 박막 및 후막의 제조기법은 미세패턴화, 다층화, 대면적화 및 저온공정 등을 요구하게 되었고, 이러한 기술이 전자제품 제조공정의 주류를 이루고 있다.

[0004] 후막기법이란 스크린 인쇄 고정 등으로 기판 위에 막을 형성시킨 후, 적당한 온도에서 소결하는 것을 말한다. 이중 전기회로 패턴에 대한 후막기술은 주로 도전성 페이스트를 기판 위에 스크린 인쇄하는 방법이다.

[0005] 이를 구현하기 위해 도전성 페이스트는 균일한 모양과 좁은 입도 분포를 가지며 우수한 분산성을 보이는 나노 크기의 금속 입자로 구성해야 할 필요성이 있다.

- [0006] 일반적인 은(Ag) 나노분말의 제조공정으로는 화학환원법과 기계적 공정이 있으며, 제조방법에 따라 분말의 밀도, 표면조도, 평균입도, 형상 그리고 입도분포 등이 달라진다. 이러한 제조방법에는 기계적으로 그라인딩하는 방법, 공침법, 분무법, 졸-겔법, 전기분해법, 마이크로 에멀전법 등 다양한 종류가 있다.
- [0007] 상기 기계적 공정은 은 분말을 밀링기계와 같은 분쇄기에 넣어 은 분말을 분쇄하여 제조하는 것이고, 상기 액상 환원법은 은이온이 용해된 용액에서 환원제와 반응시켜 은 입자를 제조하는 방법이 대표적이다.
- [0008] 하지만 기계적 공정은 분쇄과정에서 불순물의 혼입으로 고순도의 분말을 제조하기 어렵고, 기계적인 압착에 의해 분말의 입도가 균일하지 않아 생산수율이 저하되며, 입도별로 분류하는 공정이 추가되어 생산 비용이 증가되는 단점이 있으며, 균일한 나노 크기의 입자를 생산하는 것은 거의 불가능 하다.
- [0009] 공침법으로 제조된 금속 입자는 입자의 크기, 모양 및 크기 분포의 제어가 불가능하며, 전기분해법과 졸-겔법은 제조 경비가 높고 대량 생산이 어려운 문제점이 있다. 또한, 마이크로 에멀전법은 입자의 크기, 모양 및 크기 분포의 제어는 가능하나 제조 공정이 복잡하고 대량생산에 적합하지 못해, 실용화되지 못하고 있다.
- [0010] 한편, 은 나노입자는 소독 및 항균 작용이 탁월하며 높은 전기 및 열전도율을 갖고 있어 은 나노입자를 이용한 연구가 많이 진행 중이다.
- [0011] 은 나노입자는 특히 독특한 광학적 특성을 갖고 있는데, 외부에서 인가하는 빛의 파장이 은 나노입자의 공명주파수와 일치할 때 플라즈몬이 발생하게 되고, 이때 자유전자들은 같은 위상으로 진동하는 상태이므로, 은 나노입자 주위에 강한 전기장이 생성된다.
- [0012] 이러한 플라즈몬 효과에 의해 은 나노입자는 강한 광흡수와 산란효과를 갖게 되고 이를 이용해 태양광, 발광다이오드(Light emitting diode) 및 광바이오 센서 등과 같은 광전자 소자의 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0013] 한편, 액상에서의 은 나노입자 합성은 글루코오스 및 아스코빅산 등의 유기 환원제를 이용하는 유기 환원법(reduction method)과 에틸렌글리콜 등을 이용하여 환원시키는 폴리올 합성법을 이용하여 왔다.
- [0014] 그러나 종래의 이러한 방식은 합성되는 양에 따라 입자 크기의 차이가 많이 나며, 대량 합성의 경우 균일한 핵형성(homogeneous nucleation) 및 선택적 결정 성장(selective growth) 조절이 어려워 수율 및 재현성이 매우 낮은 단점을 가지고 있다.
- [0015] 특히, 유기 환원제를 이용하는 환원방법 중 아스코빅산의 경우 상온에서도 은 이온을 환원시켜 버리기 때문에 입자 제어에 어려움이 있으며, 글루코오스의 경우 수계에서도 용해도가 너무 낮아 은 이온대비 농도를 맞추려면 많은 양의 극성 용매가 필요한데, 이는 고농도의 입자 합성법을 어렵게 하는 문제점이 있다. 또한 상기 유기 환원제를 이용하는 환원법은 은 나노입자의 경우 균일 핵생성 및 선택적 결정성장 제어가 어려워, 다중쌍정입자(multiply twined particle, MTP)인 구형의 입자가 생성되어 단결정 형태의 균일한 은 나노입자를 합성하는 것이 어려운 단점이 있다.
- [0016] 종래의 폴리올 방법을 이용하는 경우에는 반응속도가 빠르며, 비용을 절감할 수 있다는 장점이 있다. 그러나, 에틸렌글리콜 등의 폴리올의 환원력을 극대화하기 위해서 고온 활성이 필요하고, 고온에서는 은 입자의 성장속도가 최대가 되기 때문에 크기와 모양을 제어하는 것이 어려운 문제점이 있었다. 또한, 원하는 모양과 균일한 크기를 갖는 은 나노입자를 합성하기 위해서 많은 양의 폴리비닐피롤리돈(PVP)을 필요로 하는 문제점이 있다.
- [0017] 따라서, 은 나노입자의 모양(형상) 및 크기를 제어할 수 있고, 큐브 형상의 은 나노입자를 높은 수율로 수득할 수 있는 동시에 은 나노입자를 재현성 있게 제조할 수 있는 기술 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0019] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제10-2012-0020343호(공개일자 2012.03.08), 첨가제에 의해 입도와 두께가 제어된 판상 은 분말의 제조방법 및 그 판상 은 입자 분말

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0020] 본 발명은 큐브 형상의 은 나노큐브입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 은 나노큐브입자를 제공하고자 한다.
- [0021] 또한, 본 발명은 은 나노큐브입자의 형상 및 크기를 균일하게 제어할 수 있고, 높은 수율로 수득할 수 있는 동시에 재현성이 매우 높게 제조할 수 있는 은 나노큐브입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 은 나노큐브입자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0023] 본 발명의 실시예에 따른 은 나노큐브입자의 제조방법은 폴리올(polyol) 및 에천트(etchant)를 포함하는 제1 용액을 제조하는 단계; 상기 제1 용액에 은 전구체를 첨가하여 제2 용액을 제조하는 단계; 및 상기 제2 용액을 빛 차단 하에 반응시키는 단계를 포함한다.
- [0024] 본 발명의 실시예에 따른 은 나노큐브입자의 제조방법에 있어서, 상기 빛은 자외선(UV)일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 실시예에 따른 은 나노큐브입자의 제조방법에 있어서, 상기 반응은 3시간 내지 5시간 동안 수행될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 실시예에 따른 은 나노큐브입자의 제조방법에 있어서, 상기 은 전구체는 질산은(AgNO_3), 테트라플루오로붕소산은(AgBF_4), 헥사플루오로인산은(AgPF_6), 과염소산은(AgClO_4), 염소산은(AgClO_3), 탄산은(Ag_2CO_3), 황산은(Ag_2SO_4), 실버트리플루오로메탄설포네이트(AgCF_3SO_3) 및 실버트리플루오로아세테이트(CF_3COOAg)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0027] 상기 은 전구체는 상기 폴리올 100 중량부에 대하여, 0.1 중량부 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.
- [0028] 본 발명의 실시예에 따른 은 나노큐브입자의 제조방법에 있어서, 상기 폴리올은 에틸렌글리콜(EG), 디에틸렌글리콜(DEG), 트리에틸렌글리콜(TEG), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 프로판디올, 부탄디올 및 펜탄디올로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 실시예에 따른 은 나노큐브입자의 제조방법에 있어서, 상기 에천트는 염산(HCl), 브롬화수소산(HBr), 불산(HF), 요오드화수소산(HI) 및 질산(HNO_3)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0030] 상기 에천트는 상기 폴리올 100 중량부에 대하여, 0.001 중량부 내지 0.05 중량부로 포함될 수 있다.
- [0031] 본 발명의 실시예에 따른 은 나노큐브입자의 제조방법에 있어서, 상기 제1 용액은 분산제를 더 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 분산제는 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리비닐알콜(PVA), 셀룰로오스, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB), 도데실 황산나트륨(SDS), 나트륨 카복시메틸셀룰로스(Na-CMC) 및 시트르산나트륨으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0033] 상기 분산제는 상기 폴리올 100 중량부에 대하여, 0.1 중량부 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.
- [0034] 본 발명의 실시예에 따른 은 나노큐브입자는 상기 방법에 의해 제조된다.
- [0035] 상기 은 나노큐브입자는 정육면체(cube), 입방 팔면체(cuboctahedron), 마름모 육팔면체(rhombicuboctahedron) 및 깎은 정육면체(truncated cube)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나의 형상을 가질 수 있다.
- [0036] 상기 은 나노큐브입자는 입자의 평균 크기는 20 nm 내지 200 nm일 수 있다.

발명의 효과

- [0038] 본 발명의 실시예에 따르면, 빛 차단 하의 폴리올 반응을 통해 큐브 형상의 은 나노큐브입자를 제조할 수 있고, 은 나노큐브입자의 형상 및 크기를 균일하게 제어할 수 있다.
- [0039] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 균일한 형상 및 크기를 갖는 은 나노큐브입자를 높은 수율로 수득할 수 있어, 은 나노큐브입자를 높은 재현성으로 제조할 수 있고 대량 생산할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0041] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 은 나노큐브입자의 제조방법을 나타낸 흐름도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노큐브입자의 제조방법 중 단계 S110 및 단계 S120에서의 반응을 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 은 나노큐브입자의 제조방법 중 단계 S130에서의 반응을 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노큐브입자의 다양한 큐브 형상을 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노큐브입자의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.
- 도 6은 본 발명의 비교예에 따른 은 나노입자의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 이하에서 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐리는 경우 그 상세한 설명을 생략하기로 한다. 또한, 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 설정된 용어들로서 이는 생산자의 의도 또는 당 업계의 관례에 따라 달라질 수 있으므로, 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0044] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 은 나노큐브입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 은 나노큐브입자를 상세히 설명한다.
- [0046] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 은 나노큐브입자의 제조방법을 나타낸 흐름도이다.
- [0047] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 은 나노큐브입자의 제조방법은, 폴리올(polyol) 및 에천트(etchant)를 포함하는 제1 용액을 제조하는 단계(S110), 제1 용액에 은 전구체를 첨가하여 제2 용액을 제조하는 단계(S120) 및 제2 용액을 빛 차단 하에 반응시키는 단계(S130)를 포함한다.
- [0049] S110: 폴리올 및 에천트를 포함하는 제1 용액의 제조
- [0050] 단계 S110은 폴리올(polyol) 및 에천트(etchant)를 포함하는 제1 용액을 제조한다. 구체적으로, 제1 용액은 폴리올 및 에천트가 혼합된 혼합용액일 수 있다.
- [0051] 단계 S110에서, 폴리올(polyol)은 폴리올 반응을 위한 극성 용매로서 제 1 용액에 포함된다.
- [0052] 폴리올은 예를 들어, 에틸렌글리콜(EG, ethylene glycol), 디에틸렌글리콜(DEG, diethylene glycol), 트리에틸렌글리콜(TEG, triethylene glycol, 폴리에틸렌글리콜(PEG, polyethylene glycol), 프로판디올(propanediol), 부탄디올(butanediol), 펜탄디올(pentanediol) 또는 이들의 조합일 수 있고, 바람직하게는 에틸렌글리콜(EG)일 수 있다.
- [0053] 실시예에 따라, 제1 용액을 제조하기 전, 폴리올을 미리 가열시켜 가열된 폴리올을 이용할 수 있다. 구체적으로, 폴리올 및 에천트를 혼합하기 전, 폴리올을 미리 가열시키면, 폴리올에 대한 에천트의 용해도가 높아질 수 있다.
- [0054] 폴리올은 예를 들어, 20분 내지 40분 동안 110℃ 내지 170℃의 온도 범위로 가열시킬 수 있다.
- [0055] 단계 S110에서, 에천트(etchant)는 제1 용액에 포함된다.
- [0056] 여기서, 에천트는 수소이온(H^+)과 할로젠이온(F^- , Cl^- , Br^- , I^-)을 발생시킬 수 있는 물질로서, H^+ 을 발생시킬 수 있는 물질은 산(acid)이고, 할로젠이온을 발생시킬 수 있는 물질은 금속할라이드(NaX , KX 등, X =할로젠)일 수 있다. 즉, 에천트는 H-할로젠 조합으로 된 산 또는 독립적으로 H^+ 을 발생시킬 수 있는 물질과 할로젠이온을 발

생시킬 수 있는 물질의 조합일 수 있다.

- [0057] 에천트에서 H^+ 는 다중쌍정(multiply-twinning) 입자를 에칭하고, 할로젠이온은 은 나노입자의 표면에 선택적으로 흡착되어 큐브 형태의 은 나노입자가 성장하도록 도와 준다.
- [0058] 에천트는 예를 들어, 염산(HCl), 브롬화수소산(HBr), 불산(HF), 요오드화수소산(HI), 질산(HNO_3) 또는 이들의 조합일 수 있고, 바람직하게는 염산(HCl)일 수 있다.
- [0059] 에천트는 폴리올 100 중량부에 대하여, 0.001 중량부 내지 0.05 중량부로 포함될 수 있고, 바람직하게는 0.01 중량부 내지 0.05 중량부로 포함될 수 있다. 에천트가 전술한 범위로 포함될 경우, 충분한 에칭 효과를 나타낼 수 있다.
- [0060] 단계 S110에서, 제1 용액은 분산제를 더 포함할 수 있다. 즉, 분산제는 은 나노큐브입자의 균일한 분산을 위해 제1 용액에 더 포함될 수 있다.
- [0061] 분산제는 폴리올에 용해가 가능한 수용성 고분자라면 모두 가능하다.
- [0062] 분산제는 예를 들어, 폴리비닐피롤리돈(PVP, polyvinyl pyrrolidone), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리비닐알콜(PVA), 셀룰로오스, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB, cetyltrimethylammonium bromide), 도데실 황산나트륨(SDS, sodium dodecyl sulfate), 나트륨 카복시메틸셀룰로스(Na-CMC, sodium carboxymethyl cellulose), 시트르산나트륨 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0063] 분산제는 바람직하게는 폴리비닐피롤리돈(PVP)일 수 있고, 보다 바람직하게는 분자량 30,000의 폴리비닐피롤리돈(PVP)일 수 있다. 고분자 분산제인 폴리비닐피롤리돈(PVP)은 제조되는 은 입자의 크기 및 균일성을 제어할 수 있고, 용매에서의 응집을 방지하며, 분산성을 부여하는 효과를 나타낼 수 있다.
- [0064] 분산제는 상기 폴리올 100 중량부에 대하여, 0.1 중량부 내지 5 중량부로 포함될 수 있고, 바람직하게는 0.3 중량부 내지 1 중량부로 포함될 수 있다.
- [0065] 분산제가 0.1 중량부 미만으로 첨가되는 경우에는 은 입자의 크기 및 균일성 제어 효과가 떨어져 균일한 은 입자의 제조가 힘들고, 5 중량부 초과로 첨가되는 경우에는 과량의 고분자 분산제로 인한 반응용액의 점도 상승으로 교반이 어려워 균일한 반응이 힘들며 부반응물 및 잔여 유기물의 제거에 과량의 비용매가 필요하게 되므로 비경제적이다.
- [0067] S120: 제1 용액에 은 전구체를 첨가한 제2 용액의 제조
- [0068] 단계 S120은 단계 S110에서 제조된 제1 용액에 은 전구체를 첨가하여 은 전구체가 첨가된 제2 용액을 제조한다. 구체적으로, 제2 용액은 폴리올 및 에천트에 더하여 은 전구체가 혼합된 혼합용액일 수 있다.
- [0069] 단계 S120에서, 은(Ag) 전구체는 은 나노큐브입자의 생성을 위한 전구체(precursor)로서 제2 용액에 포함된다.
- [0070] 은 전구체는 질산은($AgNO_3$), 테트라플루오로붕소산은($AgBF_4$), 헥사플루오로인산은($AgPF_6$), 과염소산은($AgClO_4$), 염소산은($AgClO_3$), 탄산은(Ag_2CO_3), 황산은($AgSO_4$), 실버트리플루오로메탄설포네이트($AgCF_3SO_3$), 실버트리플루오로아세테이트(CF_3COOAg) 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0071] 은 전구체는 상기 폴리올 100 중량부에 대하여, 0.1 중량부 내지 10 중량부로 포함될 수 있고, 바람직하게는 0.5 중량부 내지 1 중량부로 포함될 수 있다.
- [0073] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노큐브입자의 제조방법 중 단계 S110 및 단계 S120에서의 폴리올 반응을 나타낸 것이다.
- [0074] 구체적으로, 도 2의 (A)는 단계 S110의 제1 용액을 나타낸 것이다.
- [0075] 도 2의 (A)를 참조하면, 제1 용액은 폴리올로서 에틸렌글리콜(EG), 에천트로서 염산(HCl), 그리고 분산제로서 폴리비닐피롤리돈(PVP)을 포함할 수 있고, 제1 용액은 투명할 수 있다. 실시예에 따라, 폴리올은 140℃로 가열한 것을 이용할 수 있다.

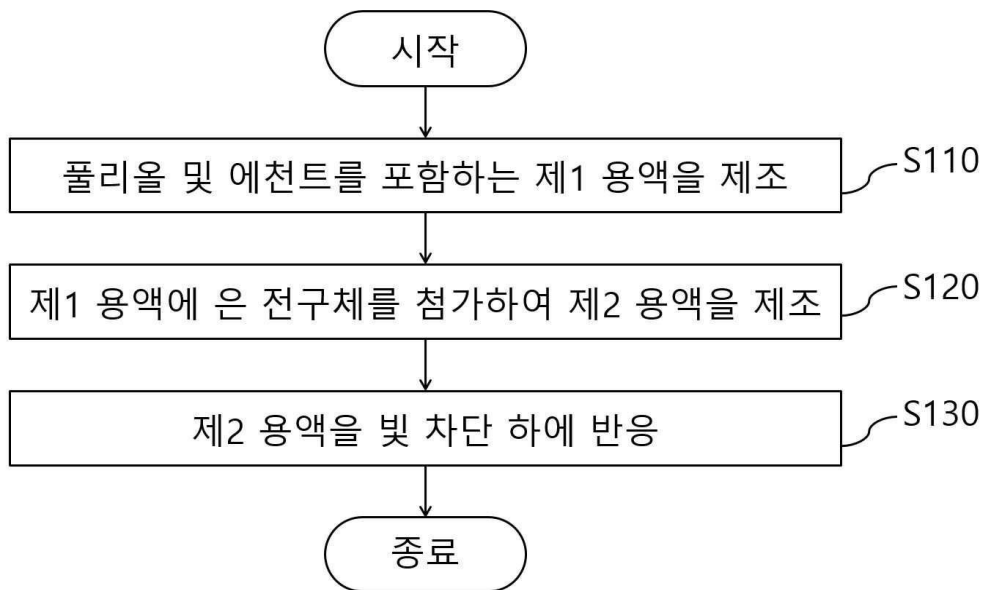
- [0076] 도 2의 (B)는 단계 S120의 제2 용액을 나타낸 것이다.
- [0077] 도 2의 (B)를 참조하면, 제2 용액은 제1 용액에 은 전구체로서 에틸렌글리콜에 용해된 질산은(AgNO_3 / EG)이 첨가된 것으로, 투명색이던 제1 용액은 은 전구체인 질산은(AgNO_3)의 첨가에 의해 유백색의 제2 용액으로 변화될 수 있다.
- [0078] 제2 용액이 유백색을 띄는 이유는, 은 전구체(AgNO_3)의 첨가에 의한 초기 반응 때문일 수 있다. 구체적으로, 은 전구체로서 제1 용액에 첨가된 질산은(AgNO_3)은 용액 내의 염산(HCl)과 반응하고, 이러한 초기 반응에 의해 제2 용액 내에는 염화은(AgCl , Silver chloride) 나노입자가 생성될 수 있다.
- [0080] S130: 빛 차단 하에서의 제2 용액의 반응
- [0081] 단계 S130은 단계 S120에서 제조된 제2 용액을 빛 차단 하에 반응시킨다. 구체적으로, 단계 S130은 빛 차단 조건 하에 제2 용액 내 성분들을 반응시켜 은 나노큐브입자를 제조한다.
- [0082] 보다 구체적으로, 단계 S130에서는 빛 차단 조건 하에 제2 용액 내 성분들을 화학 반응시켜 큐브 모양의 은 나노큐브입자를 균일하게 제조할 수 있고, 이에 따라 매우 재현성 있게 제조할 수 있다.
- [0083] 일례로, 반응 초기에 형성된 염화은 나노입자는 오랜 시간 반응 시, 용해도에 의해 소멸되고 과포화된 반응 용액에서 핵생성반응이 시작되는데, 이때 O_2/Cl^- 에 의해 에칭반응이 발생하면서 불균일하며 다양한 면을 가진 다결정면 핵을 에칭해주어 은 나노큐브입자가 단결정 형상으로 성장하게 된다.
- [0084] 단계 S130에서, 빛 차단은 알루미늄(Al) 등의 호일, 암실 또는 갈색 바이알 등을 이용할 수 있고, 후드 내 광원을 차단하는 방법을 이용할 수 있다.
- [0085] 여기서, 빛은 자외선(UV) 또는 가시광선일 수 있다. 구체적으로, 빛은 100nm 내지 380 nm 파장 범위의 자외선 또는 380 nm 내지 780 nm 파장 범위의 가시광선일 수 있다.
- [0086] 단계 S130에서, 반응은 3시간 내지 5시간 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 5시간 동안 수행될 수 있다.
- [0087] 실시예에 따라, 빛 차단 하에서의 제2 용액의 반응은 교반기 및 마그네틱 바(magnetic bar)를 이용한 교반 하에 수행될 수 있다.
- [0089] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 은 나노큐브입자의 제조방법 중 단계 S130에서의 반응을 나타낸 것이다.
- [0090] 구체적으로, 도 3의 (C) 내지 (E)는 단계 S130의 빛 차단 하에서의 제2 용액의 반응을 나타낸 것이다.
- [0091] 도 3의 (C)를 참조하면, 빛 차단 조건 하에 제2 용액 내의 성분들을 반응시킬 경우, 염화은(AgCl) 나노입자에 의해 유백색으로 탁하던 제2 용액은 에천트인 염산(HCl)에 의한 H^+ , Cl^- 및 O_2 의 존재 때문에 염화은(AgCl) 나노입자가 용해되어 다시 서서히 투명해질 수 있다.
- [0092] 도 3의 (D)를 참조하면, 선택적 핵생성(selective nucleation)에 의해 은 나노큐브입자(Ag nanocubes)의 핵이 형성될 수 있다.
- [0093] 구체적으로, 핵생성반응이 시작될 시, O_2/Cl^- 에 의해 에칭반응이 발생하면서 불균일하며 다양한 면을 가진 다결정면 핵을 에칭해주어 은 나노큐브입자의 핵이 단결정 형상으로 성장하게 된다.
- [0094] 도 3의 (E)를 참조하면, 단결정 형상의 은 나노 큐브입자의 핵이 선택적으로 성장(selective growth)하는 것을 확인할 수 있다.
- [0095] 구체적으로, 은 나노 큐브입자의 단결정 핵이 일정 시간 동안 반응하면서 성장 과정을 거쳐 약 80 nm 내지 100 nm의 크기를 갖는 고수율 은 나노큐브입자로 성장하게 된다.
- [0096] 본 발명의 실시예에 따르면, 전술한 은 나노큐브입자의 제조방법에 의해 큐브 형상의 은 나노큐브입자가 재현성 있게 제조될 수 있다.

- [0098] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노큐브입자의 다양한 큐브 형상을 나타낸 것이다.
- [0099] 도 4를 참조하면, 은 나노큐브입자는 도 4의 (A)와 같이 도식된 정육면체(cube), 도 4의 (B)와 같이 도식된 입방 팔면체(cuboctahedron), 도 4의 (C)와 같이 도식된 마름모 육팔면체(rhombicuboctahedron) 또는 도 4의 (D)와 같이 도식된 깎은 정육면체(truncated cube) 등의 형상을 가질 수 있고, 이러한 다양한 큐브 형상이 혼합되어 있을 수도 있다.
- [0100] 은 나노큐브입자는 평균입자의 크기가 20 nm 내지 200 nm일 수 있고, 바람직하게는 30 nm 내지 150 nm일 수 있으며, 보다 바람직하게는 80 nm 내지 100 nm일 수 있다.
- [0101] 본 발명의 실시예에 따르면, 빛 차단 하의 폴리올 반응을 통해 큐브 형상의 은 나노큐브입자를 균일하게 제조할 수 있다.
- [0102] 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따르면, 빛 차단 하의 폴리올 반응을 통해 은 나노큐브입자를 제조할 경우, 염화은이 광분해되는 것을 막아주기 때문에 은 나노큐브입자의 형상 및 크기가 균일하게 제조될 수 있다.
- [0103] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 은 나노큐브입자를 균일하게 제조함으로써 균일한 은 나노큐브입자를 높은 수율로 수득할 수 있고, 이에 따라 대량 생산이 가능하며, 동일한 방법으로 은 나노큐브입자를 다시 제조하여도 균일한 은 나노큐브입자를 수득할 수 있어, 높은 재현성으로 은 나노큐브입자를 제조할 수 있다.
- [0105] 이하, 본 발명을 하기 실시예를 통해 설명한다. 이때, 하기 실시예는 발명을 예시하기 위하여 제시된 것일 뿐, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0107] **실시예**
- [0108] 실시예 1: 빛 차단 하에 은 나노큐브입자 합성
- [0109] 50 mL의 바이알(vial)에 폴리올로서 5 mL의 에틸렌글리콜(EG, Aldrich)을 넣고, 실리콘 오일 배쓰(silicon oil bath)에서 상기 바이알을 침지시켜 140℃에서 30분 동안 가열하였다.
- [0110] 에천트로서 0.25 mL의 60 mM 염산(HCl)/ EG 용액 및 분산제로서 5 mL의 144 mM 폴리비닐피롤리돈(PVP)(Aldrich, 분자량=55,000)/ EG 용액을 상기 바이알에 첨가하였다.
- [0111] 이후, 은 전구체로서 5 mL의 188 mM 질산은(AgNO₃)/ EG 용액을 상기 바이알에 천천히 1분 동안 적가하여 첨가하였다.
- [0112] 이때, EG 용액 100 중량부에 대하여 염산(HCl), 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 질산은(AgNO₃)의 함량비는 각각 0.00815 중량부, 0.469 중량부 및 0.938 중량부였다.
- [0113] 이어서 알루미늄 호일(Al foil)로 상기 바이알을 감싸 빛 차단 조건을 조성하고, 빛 차단 하에 상기 바이알 내의 용액을 마그네틱 바로 교반하며 5시간 동안 반응시켰다.
- [0114] 상기 바이알에 10 mL의 아세톤을 첨가하여 반응을 종료시킨 후, 증류수 및 아세톤으로 3회 세척하고, 12,500 rpm의 회전 속도로 2분 동안 원심 분리하여 은 나노큐브입자를 수득하였다.
- [0116] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노큐브입자의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.
- [0117] 상기 실시예 1을 다수 회 진행하여 은 나노큐브입자를 제조하였고, 제조된 은 나노큐브입자의 SEM 이미지 결과를 도 5의 (a) 내지 (i)에 각각 나타내었다.
- [0118] 도 5를 참조하면, 실시예 1에 의해 제조된 은 나노큐브입자는 실험을 다수 회 진행 시 재현성 있는 결과를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

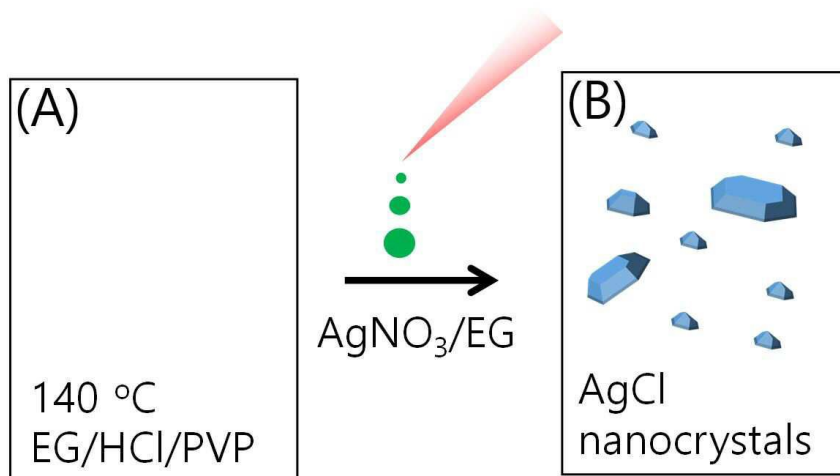
- [0120] 비교예 1: 빛을 차단하지 않은 하에 은 나노입자 합성
- [0121] 50 mL의 바이알(vial)에 폴리에틸렌글리콜(EG, Aldrich)을 넣고, 실리콘 오일 배스(silicon oil bath)에서 상기 바이알을 침지시켜 140℃에서 30분 동안 가열하였다.
- [0122] 에천트로서 0.25 mL의 60 mM 염산(HCl)/ EG 용액 및 분산제로서 5 mL의 144 mM 폴리비닐피롤리돈(PVP)(Aldrich, 분자량=55,000)/ EG 용액을 상기 바이알에 첨가하였다.
- [0123] 이후, 은 전구체로서 5 mL의 188 mM 질산은(AgNO_3)/ EG 용액을 상기 바이알에 천천히 1분 동안 적가하여 첨가하였다.
- [0124] 이때, EG 용액 100 중량부에 대하여 염산(HCl), 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 질산은(AgNO_3)의 함량비는 각각 0.00815 중량부, 0.469 중량부 및 0.938 중량부였다.
- [0125] 이어서 빛을 차단하지 않은 조건 하에 상기 바이알 내의 용액을 마그네틱 바로 교반하며 5시간 동안 반응시켰다.
- [0126] 상기 바이알에 10 mL의 아세톤을 첨가하여 반응을 종료시킨 후, 증류수 및 아세톤으로 3회 세척하고, 12,500 rpm의 회전 속도로 2분 동안 원심 분리하여 은 나노큐브입자를 수득하였다.
- [0128] 도 6은 본 발명의 비교예에 따른 은 나노입자의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.
- [0129] 구체적으로, 도 6의 (a) 내지 (c)는 상기 비교예 1을 맑은 날(강한 햇빛이 비치는 환경)에 다수 회 진행한 결과 중 무작위로 선택한 3가지 결과를 나타낸 것이고, 도 6의 (d) 내지 (f)는 상기 비교예 1을 흐린 날(날씨가 흐리거나 비가 오는 날, 즉 강하지 않은 햇빛이 비치는 환경)에 다수 회 진행한 결과 중 무작위로 선택한 3가지 결과를 나타낸 것이며, 도 6의 (g) 내지 (i)는 상기 비교예 1을 저녁 시간(햇빛은 없으나 실내에 형광등이 비치는 환경)에 다수 회 진행한 결과 중 무작위로 선택한 3가지 결과를 나타낸 것이다.
- [0130] 도 6을 참조하면, 비교예 1에 의해 제조된 은 나노입자는 실시예 1의 큐브 형상을 갖는 은 나노큐브입자와는 달리 형상 및 크기가 불균일한 것을 확인할 수 있다.
- [0131] 구체적으로, 기존 폴리올 공정과 같이 빛을 차단하지 않고 폴리올 반응을 진행할 경우, 반응 초기에 생성되는 염화은(AgCl)이 은(Ag)으로 광분해 되기 때문에, 실시예 1과 같이 큐브 형상의 은 나노큐브입자가 재현성 있게 제조되지 않는다는 것을 확인할 수 있다.
- [0133] 따라서 본 발명의 실시예에 은 나노큐브입자의 제조방법에 따르면, 빛 차단 하의 폴리올 반응을 통해 큐브 형상의 은 나노큐브입자를 제조할 수 있고, 이때 은 나노큐브입자의 형상 및 크기 등을 균일하게 제조할 수 있으며, 은 나노큐브입자를 균일하게 제조할 수 있어 높은 수율로 수득할 수 있고, 이에 따라 대량 생산이 가능하며, 은 나노큐브입자를 재현성 있게 제조할 수 있다.
- [0135] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

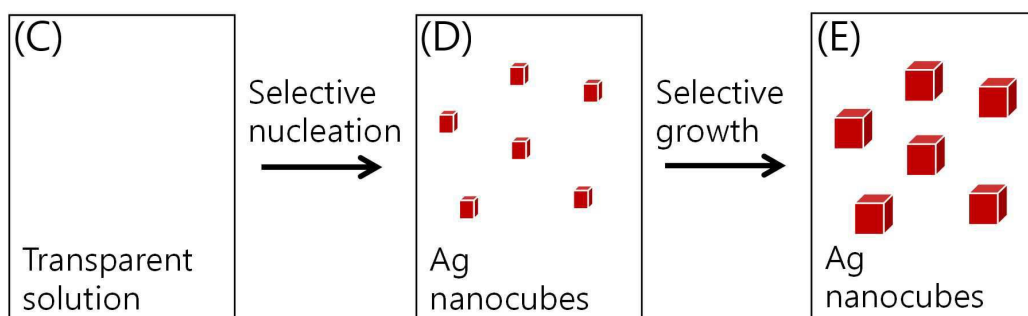
도면1



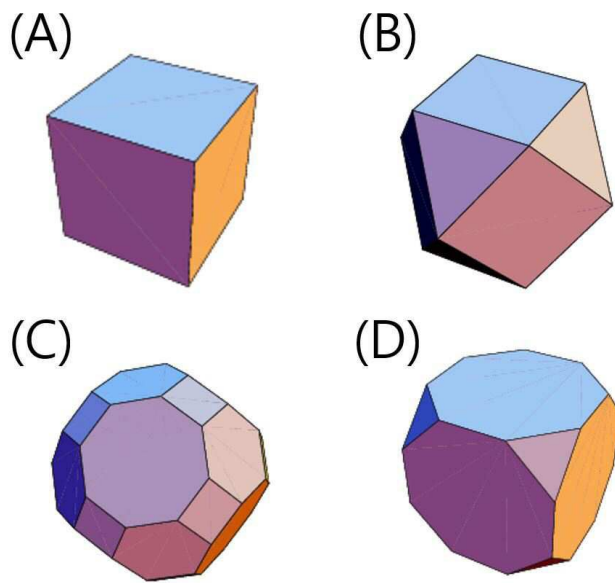
도면2



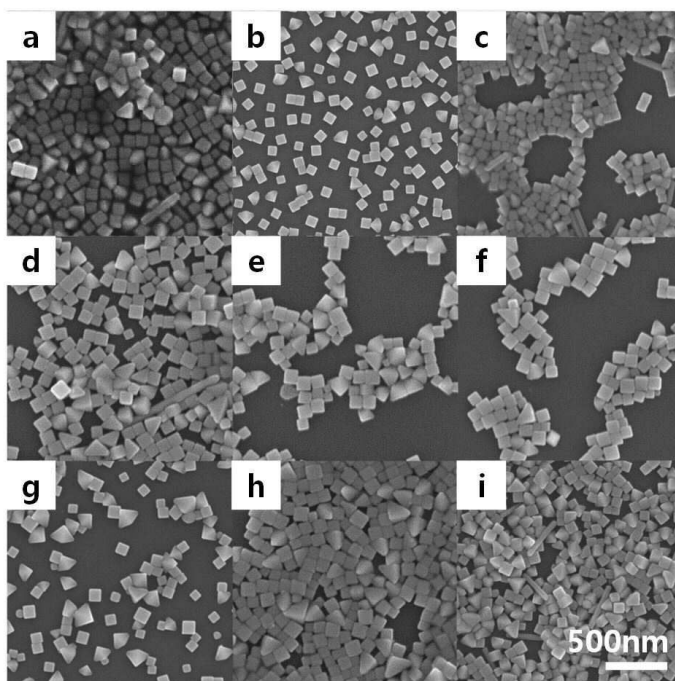
도면3



도면4



도면5



도면6

