



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0050599
(43) 공개일자 2018년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01B 1/22 (2006.01) B05D 3/06 (2006.01)
B05D 5/06 (2006.01) B05D 7/00 (2006.01)
B32B 27/12 (2006.01) C09D 11/101 (2014.01)
C09D 11/107 (2014.01) C09D 11/52 (2014.01)
C09D 5/24 (2006.01) C09D 7/61 (2018.01)
G03F 7/004 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01B 1/22 (2013.01)
B05D 3/067 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7030881

(22) 출원일자(국제) 2016년03월25일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2017년10월25일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/056726

(87) 국제공개번호 WO 2016/151141

국제공개일자 2016년09월29일

(30) 우선권주장

15305444.0 2015년03월26일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

상프르 나쇼날 드 라 리쉴르쉬 상띠피끄

프랑스 에프-75016 파리 뤼 미셸-앙즈 3

위니베르시떼 드 오프 알자스

프랑스 68093 뫼루즈 세텍스 뤼 데 프레르 뤼미에르 2

(72) 발명자

발란, 라비니아 마리아

프랑스 68720 호치스타트 뤼 데 프렌 6

(74) 대리인

특허법인 웰

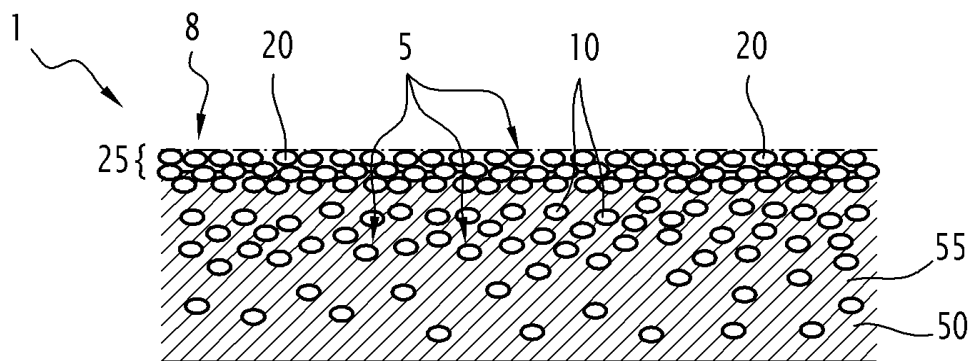
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 금속-폴리머 복합 재료

(57) 요약

본 발명은 매트릭스(50, 150); 및 적어도 하나의 표면(8)에 위치한 금속층(25, 125)을 포함하며, 상기 매트릭스(50, 150)는 적어도 하나의 폴리머(55, 155) 및 적어도 하나의 전자 전도성 금속으로 이루어진 입자들의 제1 군(population)(10, 110)을 포함하고, 상기 층(25, 125)은 적어도 하나의 전자 전도성 금속으로 이루어진 입자들(20, 120)의 제2 군을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 재료(1, 101), 이러한 복합 재료의 제조 방법 및 그 응용에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B05D 5/063 (2013.01)
B05D 7/542 (2013.01)
B32B 27/12 (2013.01)
C09D 11/101 (2013.01)
C09D 11/107 (2013.01)
C09D 11/52 (2013.01)
C09D 5/24 (2013.01)
C09D 7/61 (2018.01)
G03F 7/0047 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

매트릭스(50, 150); 및

적어도 하나의 표면(8)에 위치한 금속층(25, 125)을 포함하며,

상기 매트릭스(50, 150)는 적어도 하나의 폴리머(55, 155) 및 적어도 하나의 전자 전도성 금속으로 이루어진 입자들의 제1 군(population)(10, 110)을 포함하고,

상기 층(25, 125)은 적어도 하나의 전자 전도성 금속으로 이루어진 입자들(20, 120)의 제2 군을 포함하며,

상기 층 내의 상기 제2 군(20, 120)의 입자 농도는 상기 매트릭스(50, 150) 내의 제1 군(10, 110)의 입자 농도보다 큰 것을 특징으로 하는 복합 재료(1, 101).

청구항 2

매트릭스(50, 150); 및

적어도 하나의 표면(8)에 위치한 금속층(25, 125)을 포함하며,

상기 매트릭스(50, 150)는 적어도 하나의 폴리머(55, 155) 및 적어도 하나의 전자 전도성 금속으로 이루어진 입자들의 제1 군(population)(10, 110)을 포함하고,

상기 층(25, 125)은 적어도 하나의 전자 전도성 금속으로 이루어진 입자들(20, 120)의 제2 군을 포함하며,

상기 복합 재료(1, 101)의 적어도 하나의 표면(8)에 위치한 상기 층(25, 125)은 전자 전도층인 것을 특징으로 하는 복합 재료(1, 101).

청구항 3

매트릭스(50, 150); 및

적어도 하나의 표면(8)에 위치한 금속층(25, 125)을 포함하며,

상기 매트릭스(50, 150)는 적어도 하나의 폴리머(55, 155) 및 적어도 하나의 전자 전도성 금속으로 이루어진 입자들의 제1 군(population)(10, 110)을 포함하고,

상기 층(25, 125)은 적어도 하나의 전자 전도성 금속으로 이루어진 입자들(20, 120)의 제2 군을 포함하며,

상기 복합 재료(1, 101)의 적어도 하나의 표면(8)에 위치한 상기 층(25, 125)은 금속 거울면을 형성하는 것을 특징으로 하는 복합 재료(1, 101).

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

나노입자들(20, 120)로 이루어진 상기 층(25, 125)은 상기 매트릭스(50, 150) 내에 적어도 부분적으로 매설되거나,

나노입자들(20, 120)로 이루어진 상기 층(25, 125)은 상기 매트릭스(50, 150) 내에 완전히 매설되거나, 또는

나노입자들(20, 102)로 이루어진 상기 층(25, 125)은 상기 매트릭스(50, 150) 상에 배치되는 것을 특징으로 하는 복합 재료(1, 101).

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

입자들의 상기 제1 군(10, 110)은 1 내지 100 나노미터, 예컨대, 5 내지 50 나노미터의 평균 직경을 가지는 것을 특징으로 하는 복합 재료(1, 101).

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

입자들의 상기 제2 군(20, 120)은 연속적인 금속층을 형성하는 것을 특징으로 하는 복합 재료(1, 101).

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전자 전도성 금속은 Ag, Au, Cu, Pd, Pt, Al, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 복합 재료(1, 101).

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머(55, 155)는 적어도 하나의 광중합성 모노머(photopolymerizable monomer), 예컨대 에틸렌글리콜 모노머의 중합에 의해 형성된 광유도 폴리머(photo-induced polymer)이고, 바람직하게는, 상기 폴리머(55, 155)가 폴리에틸렌글리콜(PEG)이거나, PEG 블록 폴리머를 포함하거나, 또는 다른 모노머와 PEG의 혼합물인 것을 특징으로 하는 복합 재료(1, 101).

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 복합 재료(1)는 기재(substrate)(60, 100)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 재료(1, 101).

청구항 10

a) 적어도 하나의 전자 전도성 금속으로 이루어진 적어도 하나의 전구체, 적어도 하나의 광중합성 모노머, 및 선택적으로 적어도 하나의 광개시제(photo-initiator)를 포함하는 액체 조성물을 제조하는 단계; 및

b) a)단계에서 수득된 상기 액체 조성물을 자외선에 노출시켜 상기 모노머를 광중합시킴으로써 폴리머 매트릭스(50, 150)를 형성하고, 상기 도전성 금속으로 이루어진 입자들(5, 105)을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 입자들(5, 105)은 적어도 2개의 입자군(populations of particles)을 형성하고,

입자들의 제1 군(10, 110)은 상기 폴리머 매트릭스(50, 150) 내에 분산되며,

입자들(20, 120)의 제2 군은 상기 복합 재료(1, 101)의 적어도 하나의 표면(8)에 위치한 층(25, 125)을 형성하는 것을 특징으로 하는 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 복합 재료를 제조하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 액체 조성물은 기재 상에 증착되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서,

상기 광증합은, 상기 전자 전도성 금속 전구체의 광증합 및 광환원을 유도하여 전자 전도성 금속으로 이루어진 입자들을 형성하기에 충분한 세기를 제공하는 자외선공급원의 존재 하에 수행되고,

상기 입자들은 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 적어도 2개의 입자군을 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광증합은, 상기 액체 조성물 상에 적어도 0.5 W/cm^2 , 바람직하게는 적어도 1 W/cm^2 의 세기를 제공하는 자외선공급원의 존재 하에 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광증합은, 상기 전자 전도성 금속 전구체의 광증합 및 광환원을 유도하여 전자 전도성 금속으로 이루어진 입자를 형성하기에 충분한 시간 동안 수행되며,

상기 입자들은 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 적어도 2개의 입자군을 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 복합 재료(101) 또는 제10항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득될 수 있는 적어도 하나의 복합 재료(101)를 포함하는 것을 특징으로 하는 기재(100).

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 기재(100)는 직물이고, 상기 복합 재료(101)는 상기 직물 기재(100)의 영역(102) 내에 매설되는 것을 특징으로 하는 기재(100).

청구항 17

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 복합 재료(1) 또는 제10항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득될 수 있는 적어도 하나의 복합 재료(1)의 전자 전도성 표면(8)을 열 또는 전기와 접촉시켜, 각각의 열 또는 전기를 상기 복합 재료(1)의 상기 전자 전도성 표면(8)을 통해 전도시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 열 또는 전기를 전도시키는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속-폴리머 복합 재료에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 폴리머의 광증합 및 금속의 광환원을 포함하는 방법을 이용하여 이러한 재료를 제조하는 것에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이 복합 재료의 응용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속 입자를 포함하는 잉크를 제조하여 특히 전자 장치에 응용하는 것이 당업계에 공지되어 있다. 이러한 잉크는 금속 입자가 고농도, 일반적으로 약 60 중량%를 나타내는 단점을 갖는다.

[0003] 또한, 금속-폴리머 복합 재료를 제조하는 것도 공지되어 있다. 그러나, 이러한 복합 폴리머는, 특히 전기 생산 또는 전자 전도 장치의 제조를 위해 개선되어야 한다.

[0004] 특히, 폴리머 매트릭스 내에 나노입자를 제조하는 것이 공지되어 있다. (L Balan, M Jin, JP Malval, H Chaumeil, A Defoin, L Vidal << Fabrication of silver nanoparticle-embedded polymer promoted by combined photochemical properties of 2,7-diaminofluorene derivative dye >> *Macromolecules* 41 (2008) 9359-9365. L. Balan, C. Turck, O. Soppera, D. Lougnot, "Holographic recording with polymer nanocomposites containing silver nanoparticles photogenerated in situ by the interference pattern" *Chemistry of Materials* 21(4), 2009) 5711-5718. L Balan, J-P Malval, R Schneider, D. Le Nouen, D-J Lougnot << In situ fabrication of polyacrylate-silver nanocomposite through photoinduced tandem reactions involving eosin dye>> *Polymer* 51 (2010) 1363-1369. S. Jradi, L. Balan, X.H. Zeng, J. Plain, D.J. Lougnot, P. Royer, R. Bachelot, O. Soppera "Spatially controlled synthesis of silver nanoparticles and nanowires by photosensitized reduction" *Nanotechnology* 21 (2010) 095605. T. Buruiana, V. Melinte, A. Chibac, L. Balan "Synthesis and evaluation of urethane oligodimethacrylates used in preparing biocide hybrid composites containing Ag nanoparticles" *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 23 (2012) 955-972 L Balan, V Melinte, T Buruiana, R Schneider, L Vidal "Controlling the morphology of gold nanoparticles synthesized photochemically in a polymer matrix through photonic parameters" *Nanotechnology* 23, (2012) 415705 Editor's choice October <http://nanotechweb.org/cws/article/lab/51091> L. Balan, C. M. Ghimbeu, L. Vidal, C. Vix-Guter "Photoassisted synthesis of manganese oxide nanostructures by visible light at room temperature" *Green Chem.*, 15 (2013) 2191 - 2199.)

[0005] 그러나, 금속 입자, 특히 나노입자를 함유하는 이러한 재료는, 반사성 금속 표면을 나타내지 않거나 전기를 전도시키는 층을 생성하지 않는 다양한 색상을 나타낼 수 있다.

[0006] 유리 기판상의 금속 표면의 제조와 관련하여, 일반적으로 유리상에 은으로 이루어진 층을 생성하는 데에는 질산은, 수산화나트륨, 수산화암모늄 및 설탕(또는 포름알데히드)의 용액이 사용된다. 유리는 SnCl₂로 전처리된다. 이 방법은 특히 보온병, CD 또는 기타 장식품을 생산하는 데 사용된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 금속 입자로 이루어진 전자 전도층을 제공하는 금속-폴리머 복합 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 광학 특성을 나타내는 복합 재료, 특히 금속 거울면을 제공하는 복합 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 본 발명은 이러한 재료를 제조하는 공정을 제공하는 것을 목적으로 한다. 특히, 본 발명은 비용을 절감하면서 산업적 규모로 생산하기 위한 이러한 공정을 제공하는 것을 목적으로 한다. 특히, 본 발명은 이러한 환경 친화적인 재료를 제조하는 공정을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명은, 예컨대 거울면 또는 착색면과 같은 광학 특성을 제공하거나, 전자 전도성 표면 또는 열전도성

표면을 제공하기 위하여 기재(substrate)를 코팅하기 위한 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은 본 발명에 따른 나노입자(20)가 매트릭스(50) 내에 적어도 부분적으로 매설된 복합 재료(1)의 횡단면을 도시한 개략도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 나노입자(20)가 매트릭스(50) 내에 완전히 매설된 복합 재료(1)의 횡단면을 도시한 개략도이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 상기 나노입자(20)가 매트릭스(50) 상에 배치된 복합 재료(1)의 횡단면을 도시한 개략도이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 기재(60)를 포함하는 복합 재료(1)의 횡단면을 도시한 개략도이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 기재(150)에 분산된 나노입자들(105, 110, 120)을 포함하는 복합 재료(101)를 구비하는 식물 기재(예를 들어, 여기서는 티셔츠)를 도시한 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 본 설명은 도면을 참조하여 설명되지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0013] 본 발명자는 매트릭스(50, 150); 및 적어도 하나의 표면(8)에 위치한 금속층(25, 125)을 포함하며, 상기 매트릭스(50, 150)는 적어도 하나의 폴리머(55, 155) 및 적어도 하나의 전자 전도성 금속으로 이루어진 입자들의 제1 군(population)(10, 110)을 포함하고, 상기 층(25, 125)은 적어도 하나의 전자 전도성 금속으로 이루어진 입자들(20, 120)의 제2 군을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 재료(1, 101)에 따른 재료가 상술한 기술적 과제들을 해결할 수 있다는 것을 발견했다.
- [0014] 일 양태에 따르면, 상기 복합 재료(1, 101)에서, 상기 층 내의 상기 제2 군(20, 120)의 입자 농도는 상기 매트릭스(50, 150) 내의 제1 군(10, 110)의 입자 농도보다 크다.
- [0015] 일 양태에 따르면, 상기 복합 재료(1, 101)의 적어도 하나의 표면(8)에 위치한 상기 층(25, 125)은 전자 전도층이다.
- [0016] 일 양태에 따르면, 상기 복합 재료(1, 101)의 적어도 하나의 표면(8)에 위치한 상기 층(25, 125)은 금속 거울면을 형성한다.
- [0017] 본 발명자는 상술된 기술적 과제를 극복할 수 있는 이러한 재료를 제조하는 공정을 발견했다.
- [0018] 특히, 본 발명은 금속 표면 또는 금속 거울을 제조하기 위한 신규한 광보조적 방법(photo-assisted approach)에 관한 것이다. 이 광유도 방법은 광중합성 매트릭스에서 금속 나노입자의 현장 합성을 위해 발견되었다. 이 방법은 상기 매트릭스의 광중합 동특성(photopolymerizing kinetics)을 상기 금속 입자의 광환원 동특성(photo-reducing kinetics)과 결합시키는 것에 기초한다.
- [0019] 특히, 본 발명은 나노입자들(20, 120)로 이루어진 상기 층(25, 125)이 상기 매트릭스(50, 150) 내에 적어도 부분적으로 매설되거나, 나노입자들(20, 120)로 이루어진 상기 층(25, 125)이 상기 매트릭스(50, 150) 내에 완전히 매설되거나, 또는 나노입자들(20, 102)로 이루어진 상기 층(25, 125)이 상기 매트릭스(50, 150) 상에 배치되는 것을 특징으로 하는 복합 재료(1, 101)에 관한 것이다. 여기서, 상기 층(25, 125)은 표면층이라고도 칭한다.
- [0020] 바람직하게는, 상기 층(25)이 금속층을 형성한다. 바람직하게는, 상기 층(25)이 금속 거울층을 형성한다.
- [0021] 상기 입자들의 평균 직경은 하기의 절차에 따라 측정된다:
- [0022] 투과 전자 현미경(Transmission electron microscopy; TEM)은 상기 입자들(5, 105)의 평균 직경을 측정하는 데 사용된다. 측정치는 200 kV에서 작동되는 LaB6 음극이 장착된 Philips CM200 장비를 사용하여 얻어진다.
- [0023] 한 방울의 액상 제제를 구리 격자 상에 놓았다. 자외선 경화된 후 수득되는 나노복합체는 마이크로톰(LKB 모델 8800)을 사용하여 절단되고 관찰 격자 위에 놓았다. 또한, 이 측정을 통해 상기 입자들의 크기와 모폴로지가 특화할 수 있다. 다음을 예시로서 참조했다: Transmission Electron Microscopy; A Text Book for Materials Science D. B. Williams et C. B. Carter Ed. Springer Science ISBN 978-0-387-76500-6 LLC 1996-2009.
- [0024] 특히, 본 발명은 입자들의 상기 제1 군(10, 110)이 1 내지 100 나노미터, 예컨대, 5 내지 50 나노미터의 평균

직경을 가지는 것을 특징으로 하는 복합 재료에 관한 것이다.

- [0025] 일 실시예에서, 본 발명은 입자들의 상기 제2 군(20, 120)이 1 내지 100 나노미터, 예컨대, 5 내지 50 나노미터, 또는 예컨대, 10 내지 100 나노미터의 평균 직경을 가지는 것을 특징으로 하는 복합 재료에 관한 것이다.
- [0026] 일 실시예에서, 본 발명은, 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy; SEM)으로 관찰했을 때, 입자들의 상기 제2 군(20, 120)이 100 나노미터 내지 1 마이크로미터, 예컨대, 200 내지 800 나노미터의 평균 직경을 가지는 것을 특징으로 하는 복합 재료에 관한 것이다. 이러한 입자들은 더 작은 입자들의 응집에 의해 형성될 수 있다.
- [0027] 바람직하게는, 상기 제1 및 제2 군의 입자들은 기본적으로 동일한 입자들이다. 바람직하게는, 상기 제1 및 제2 군의 입자들은 현장에서 동일한 전구체로부터 시작하여 형성되므로 기본적으로 동일한 입자들이다. 일 실시예에 따르면, 상기 제2 군의 입자들은 상기 표면층 내에 응집체를 형성할 수 있다.
- [0028] 일 실시예에서, 상기 입자들은 원형으로 형성된다.
- [0029] 일 실시예에서, 상기 제2 입자군(population of particles)(20)의 상기 층은 1 내지 100 마이크로미터, 또는 예컨대, 5 내지 500 나노미터 또는 5 내지 50 나노미터의 두께를 갖는다.
- [0030] 일 실시예에서, 상기 제2 입자군(20)의 상기 층은 1 내지 100 나노미터의 두께를 갖는다.
- [0031] 일 실시예에서, 상기 제2 입자군(20)의 상기 층은 적어도 100 나노미터, 예컨대, 100 내지 500 나노미터의 두께를 갖는다.
- [0032] 일 실시예에서, 상기 제2 입자군(20)의 상기 층은 100 나노미터 내지 3000 마이크로미터, 예컨대, 200 내지 500 마이크로미터 또는 550 내지 2000 마이크로미터의 두께를 갖는다.
- [0033] 일 실시예에서, 상기 매트릭스(50)는 10 나노미터 내지 3 밀리미터의 두께를 갖는 층을 형성한다. 구체예에 따라, 이 두께는 상기 제2 입자군의 상기 층의 두께를 포함하거나 포함하지 않을 수 있다.
- [0034] 일 실시예에서, 상기 제2 입자군(20)의 상기 층(25)은 1.10^{-2} Ohm.m 미만의 비저항을 나타낸다.
- [0035] 일 실시예에서, 상기 복합 재료(1, 101) 내의 입자 농도는 상기 표면층(25, 125)으로부터 상기 매트릭스(50, 150)로 갈수록 감소한다.
- [0036] 일 실시예에서, 상기 매트릭스(50, 150) 내의 입자 농도는 상기 매트릭스(50, 150)의 깊이가 증가함에 따라 감소한다(상기 복합 재료를 상기 표면층(25, 125)으로부터 상기 매트릭스(50, 150)를 향해 분석할 때).
- [0037] 일 실시예에서, 상기 매트릭스 (50, 150) 내의 상기 제1 군(10, 110)의 입자들은 상기 매트릭스에서 기본적으로 균일하게 분산된다.
- [0038] 일 실시예에서, 상기 매트릭스 (50, 150) 내의 상기 제1 군(10, 110)의 입자들은 상기 매트릭스에서 상이한 농도를 나타낸다.
- [0039] 일 실시예에서, 상기 매트릭스 내의 상기 제1 군의 입자 농도에서, 농도의 계조는 외부 표면으로부터 내부로 갈수록 감소한다.
- [0040] 일 실시예에서, 상기 제1 군(10, 110)의 입자들의 일부는 상기 매트릭스 내에 분산된 입자들의 서브층을 형성하고, 상기 서브층은 상기 표면층(25, 125)과 접촉하며, 상기 제1 군(10, 110)의 입자들의 다른 일부는 상기 서브층과 접촉하여 상기 매트릭스 내에 분산된다. 일 실시예에서, 입자 농도는 상기 매트릭스 및 상기 서브층 내에서 기본적으로 균일하다.
- [0041] 특정 실시예에 따르면, 본 발명은 상기 전자 전도성 금속이 Ag, Au, Cu, Pd, Pt, Cr, Zn, Al, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 복합 재료에 관한 것이다.
- [0042] 일 구체예에서, 상기 입자들(5)은 은 나노입자이다.
- [0043] 일 구체예에서, 상기 입자들(5)은 금 나노입자이다.
- [0044] 일 구체예에서, 상기 입자들(5)은 구리 나노입자이다. 이러한 나노입자의 예는 다음에 설명되어 있다. Takahiro Ohkubo et al. "*Nanospace-enhanced photoreduction for the synthesis of copper(I) oxide nanoparticles*

under visible-light irradiation", Journal of Colloid and Interface Science 421 (2014) 165-169, or by Xiaogun Zhu et al. "Direct, Rapid, Facile Photochemical Method for Preparing Copper Nanoparticles and Copper Patterns", Langmuir 2012, 28, 14461-14469 (dx.doi.org/10.1021/la303244p), or by S. S. Joshi, et al. "Radiation Induced Synthesis and Characterization of Copper Nanoparticles", NanoStructured Materials, Vol. 10, No. 7, pp. 1 135-1144, 1998.

- [0045] 일 구체예에서, 상기 입자들(5)은 팔라듐 나노입자이다. 이러한 나노입자의 예는 다음에 설명되어 있다. Subrata Kundu et al., "Formation of electrically conductive palladium nanowires on polymer scaffolds by photochemical approach", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 360 (2010) 129-136, or by S. Navaladian et al. "A Rapid Synthesis of Oriented Palladium Nanoparticles by UV Irradiation", Nanoscale Res Lett (2009) 4:181-186 (DOI 10.1007/s1 1671-008-9223-4).
- [0046] 일 구체예에서, 상기 입자들(5)은 크롬 나노입자이다.
- [0047] 일 구체예에서, 상기 입자들(5)은 주석 나노입자이다.
- [0048] 일 실시예에서, 상기 전자 전도성 금속은 산화 상태가 0이다. 특히 상기 표면이, 예컨대, 공기 또는 산소와 같은 산화 요소(oxidizing element)와 접촉하는 경우, 존재하는 금속의 적어도 일부가 상이한 산화 상태에 있는 것은 본 발명의 범위 내에 포함된다.
- [0049] 일 구체예에서, 나노입자들(20)의 상기 층(25)은 상기 매트릭스(50)에 의한 산화로부터 보호된다. 이러한 실시예에서, 상기 나노입자들(20)은 상기 매트릭스 내에 매설된다(예를 들어, 도 2 참조).
- [0050] 다른 실시예에서, 공기 또는 대기로부터 상기 제2 입자군(20, 120)의 상기 층(25, 125)의 표면을 보호하기 위하여 광중합성 바니쉬(photo-polymerizable varnish)가 추가적으로 사용된다. 상기 광중합성 바니쉬는, 상기 입자군들(10, 20)로 상기 매트릭스(55)를 형성하는 광중합 단계 이후에 상기 층(25)의 표면 상에 증착될 수 있다.
- [0051] 바람직하게는, 본 발명의 복합 재료는 일면에서만 금속 거울층이 형성되며, 반대면에는 금속 거울층이 형성되지 않을 수 있다.
- [0052] 다른 실시예에서, 본 발명의 복합 재료는 상기 복합 재료의 2개의 상이한 표면 또는 계면에 금속 거울층이 형성된다. 보다 구체적으로, 상기 복합 재료는 상기 제2 입자군(20, 120)의 제1 금속층(25, 125)을 포함하고, 상기 복합 재료의 반대면 상에 상기 제2 입자군(20, 120)의 제2 금속층(25, 125)을 포함한다. 용어 '표면'은 대기와 접촉하는 표면뿐만 아니라 상기 복합 재료의 기하학적 표면을 가리킨다. 상기 복합 재료의 표면은 기재와 접촉할 수 있다.
- [0053] 일 실시예에서, 상기 층(25, 125)은 전자 전도성 또는 열전도성 층을 형성한다. 일 구체예에서, 상기 층(25, 125)은, 전자를 전도시키기에, 특히 전류를 전도시키기에 충분히 공간적으로 가까운 상기 제2 입자군(20, 120)의 입자들을 포함하거나 필수적으로 포함하는 전자 전도층을 형성한다. 일 실시예에서, 상기 제2 입자군(20, 120)의 입자들은 매우 공간적으로 가깝기 때문에 서로 응집되거나 합쳐져 더 큰 입자들을 형성한다.
- [0054] 일 실시예에서, 상기 층(25, 125)은 착색층을 형성한다.
- [0055] 바람직하게는, 상기 색은 금속 입자들(20, 120)의 상기 제2 군의 모양, 크기, 농도 및 조성에 따라 결정된다.
- [0056] 일 실시예에서, 금속 입자들(20, 120)의 상기 제2 군은 구형이다.
- [0057] 일 실시예에서, 금속 입자들(20, 120)의 상기 제2 군은 직사각형이다.
- [0058] 또한, 일 실시예에 따르면, 본 발명은 입자 크기에 계조가 있는 입자들을 포함하는 복합 재료에 관한 것으로, 여기서 큰 입자들(20, 120)은 일면(8)(본 발명의 방법에 따라 조사(irradiation)에 노출되고, 바람직하게는 상기 금속층(25, 125)을 형성하는 표면)에 위치하며, 작은 입자들(10, 110)은 반대면(본 발명의 방법에 따라 조사에 덜 노출된 표면)에 위치한다.
- [0059] 일 구체예에서, 상기 폴리머(55, 155)는 적어도 하나의 광중합성 모노머(photopolymerizable monomer), 예컨대 에틸렌글리콜 모노머의 중합에 의해 형성된 광유도 폴리머(photo-induced polymer)이고, 바람직하게는, 상기 폴리머(55, 155)가 폴리에틸렌글리콜(PEG)이거나, PEG 블록 폴리머를 포함하거나, 또는 다른 모노머와 PEG의 혼합물이다.
- [0060] 바람직하게는, 상기 폴리머는 광개시제의 라디칼에 의해 형성된 유닛들을 포함한다.

- [0061] 일 구체예에서, 상기 복합 재료(1)는 기재(substrate)(60, 100)를 더 포함한다.
- [0062] 예를 들어, 상기 기재는 실리카; 직물; 예컨대, 스테인리스 스틸(inox), 알루미늄, 합금과 같은 금속 기재; 목재; 예컨대, 폴리플루오로알킬렌, 플라스틱 재료와 같은 테트라플루오로에틸렌 - 테플론®) 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0063] 또한, 본 발명은 a) 적어도 하나의 전자 전도성 금속으로 이루어진 적어도 하나의 전구체, 적어도 하나의 광중합성 모노머, 및 선택적으로 적어도 하나의 광개시제(photo-initiator)를 포함하는 액체 조성물을 제조하는 단계; 및
- [0064] b) a)단계에서 수득된 상기 액체 조성물을 자외선에 노출시켜 상기 모노머를 광중합시킴으로써 폴리머 매트릭스(50, 150)를 형성하고, 상기 도전성 금속으로 이루어진 입자들(5, 105)을 형성하는 단계를 포함하며,
- [0065] 상기 입자들(5, 105)은 적어도 2개의 입자군(populations of particles)을 형성하고,
- [0066] 입자들의 제1 군(10, 110)은 상기 폴리머 매트릭스(50, 150) 내에 분산되며,
- [0067] 입자들(20, 120)의 제2 군은 상기 복합 재료(1, 101)의 적어도 하나의 표면(8)에 위치한 층(25, 125)을 형성하는 것을 특징으로 하는 복합 재료를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0068] 일 실시예에서, 본 발명에 따른 방법은 c) b)단계에서 수득된 상기 복합 재료를 자외선에 노출시켜 상기 복합 재료(1, 101)의 다른 표면에 다른 층(25, 125)을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0069] 예를 들어, 본 발명에 따른 방법의 b)단계는 상기 복합 재료의 일면, 예컨대, 대기와 접촉하는 일면에 제1 금속층, 바람직하게는 금속 거울층을 형성한다. 그 후, 상기 복합 재료의 다른 면은 자외선에 노출되어 제2 금속층, 바람직하게는 금속 거울층이 형성된다. 상기 표면들은 자외선에 순차적으로 또는 동시에 노출되어 상기 복합 재료의 상이한 표면들에 상이한 층들을 각각 형성한다.
- [0070] 일 실시예에서, 상기 액체 조성물은 투명 기재(예컨대, 유리) 상에 배치된다. 대기와 접촉하는 상기 액체 조성물의 표면을 자외선에 노출시켜 상기 모노머를 광중합시킴으로써, 내부에 입자들이 분산된 폴리머 매트릭스 및 금속 표면층을 형성하는 입자들을 형성한다. 상기 복합 재료는 상기 투명 기재층에서 자외선에 노출되어 상기 투명 기재층 상에 금속 표면층을 형성한다. 이렇게 얻어진 복합 재료는 2개의 금속층을 포함하며, 이 금속층 중 하나는 공기와 접촉하는 표면에 형성되고, 다른 하나는 상기 투명 기재와 접촉하는 표면에 형성된다.
- [0071] 바람직하게는, 일 실시예에서, 상기 층 내의 상기 제2 군(20, 120)의 상기 입자들의 농도는 상기 매트릭스 (50, 150) 내의 상기 제1 군(10, 110)의 농도보다 크다. 바람직하게는, 상기 복합 재료(1, 101)의 적어도 하나의 표면(8)에 위치한 상기 층(25, 125)은 전자 전도층이다.
- [0072] 바람직하게는, 상기 복합 재료(1, 101)의 적어도 하나의 표면(8)에 위치한 상기 층(25, 125)은 금속 거울면을 형성한다.
- [0073] 일 실시예에서, 상기 금속 입자는, 금속 입자 또는 금속 산화물 입자를 포함하거나, 또는 이들로 구성된다.
- [0074] "적어도 하나의 전자 전도성 금속으로 이루어진 전구체" 또는 "금속 전구체"는 적어도 하나의 금속을 포함하는 화학종을 의미하며, 상기 화학종은 본 발명의 방법에 따른 조사 단계(irradiation step) 동안 금속 입자 또는 금속 산화물 입자를 형성하기에 적합하다.
- [0075] 일 실시예에서, 바람직하게는, 적어도 하나의 전자 전도성 금속으로 이루어진 상기 전구체는 금, 은, 팔라듐, 주석, 구리, 니켈, 백금, 알루미늄 또는 이들의 조합 또는 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 포함한다.
- [0076] 일 실시예에서, 적어도 하나의 전자 전도성 금속으로 이루어진 상기 전구체는 금속염이고, 바람직하게는 금속 나노입자를 형성할 수 있는 금속염이다.
- [0077] 특히, 금속 나노입자는 그 크기 및/또는 모양에 따라 넓은 범위의 광학 특성을 제공한다. 이러한 광학 특성은 매트릭스 성분, 예컨대, 상기 금속 나노입자가 분산된 상기 매트릭스의 굴절률에 따라 조절될 수 있다.
- [0078] 금속염으로는, 금속 원소의 염화물 또는 브롬화물과 같은 할로겐 염, 또는 금속 원소의 질화물 또는 아세트산염을 사용할 수 있다. 예를 들어, 이러한 금속염은 테트라클로로금(tetrachloroaurate) 금속, 테트라브로모금(tetrabromoaurate) 금속, 질산염 금속, 아세트산팔라듐, 염화팔라듐, 염화백금, 염화구리, 질산망간, 사수화물

(tetrahydrate), 염화망간 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.

- [0079] 상기 액체 조성물 중의 금속염의 양은, 상기 모노머 및 원하는 최종 물질의 특성에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 상기 액체 조성물에 존재하는 모든 성분에 기초하여 계산된 금속염의 양은, 상기 액체 조성물의 총 중량에 대하여 0.1 내지 20 중량%, 2 내지 20 중량%, 바람직하게는 2 중량% 초과일 수 있다. 일 구체예에서, 상기 금속염은 상기 액체 조성물의 총 중량에 대하여 4 내지 10 중량%, 예컨대, 5 내지 8 중량%의 농도로 존재한다.
- [0080] 바람직하게는, 상기 전자 전도성 금속의 농도는 상기 액체 조성물의 총 중량에 대하여 적어도 1 중량%, 바람직하게는 적어도 1.5 중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 2 중량%이다.
- [0081] 일 실시예에서, 상기 전기 전도성 금속의 농도는 상기 액체 조성물의 총 중량에 대하여 40 중량% 미만, 바람직하게는 30 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 적어도 20 중량%이다.
- [0082] 일 실시예에서, 전자 전도성 금속 전구체의 농도는 상기 액체 조성물의 총 중량에 대하여 2 내지 10 중량%이다.
- [0083] 예를 들어, 상기 전자 전도성 금속 전구체는 전자 전도성 금속의 염, 질산염, 브롬산염, 테트라클로로금, 테트라브로모금, 염화팔라듐, 아세트산팔라듐, 염화백금, 아세트산구리, 염화구리 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0084] 일 실시예에서, 바람직하게는, 상기 모노머는 알킬의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 또는 이의 유도체; 하이드록시알킬의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트; 방향족 비닐 모노머 또는 이의 유도체; N-비닐-락탐 및 이의 유도체; 또는 이들의 혼합물과 같은, 에틸렌 이중결합을 갖는 모노머로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0085] 일 실시예에서, 상기 모노머는 매크로모노머(macromonomer)이다. 이러한 매크로모노머는 예컨대, 폴리알킬글리콜 디아크릴레이트 또는 디메타크릴레이트, 알킬디올 디아크릴레이트 또는 디메타크릴레이트와 같은 폴리알킬글리콜 아크릴레이트, 폴리(폴리하이드록시알킬) 아크릴레이트, 특히, PEG 디아크릴레이트 및 PEG 멀티-메타크릴레이트를 포함하며 예컨대 PEG(600) 디아크릴레이트, PEG(400) 디아크릴레이트, PEG(600) 디메타크릴레이트, PEG(400) 디메타크릴레이트인 PEG 멀티-아크릴레이트(폴리에틸렌 글리콜 멀티-아크릴레이트), 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 헥산디올 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 예컨대 PETTA인 에톡시화 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, (TMPTA와 같은) 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 예컨대 에톡시화(10) 디스페놀 디아크릴레이트인 에톡시화 비스페놀 디아크릴레이트, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다. 달리 명시되지 않는 한, 용어 "아크릴레이트"는 "메타크릴레이트" 유닛들을 포함한다.
- [0086] 일 구체예에서, 상기 모노머는 디아크릴레이트 부(diacrylate moiety)를 나타내며, 즉, 단 2개의 중합성 아크릴레이트기를 갖는다.
- [0087] 일 구체예에서, 상기 모노머는 방향족기를 포함하지 않는다.
- [0088] 일 실시예에서, 상기 액체 조성물은 상기 모노머의 용매를 포함하지 않는다.
- [0089] 바람직하게는, 상기 모노머는 상기 액체 조성물의 총 중량에 대하여 50 내지 99.9 중량%의 농도로 존재한다. 일 실시예에서, 상기 모노머는 상기 액체 조성물의 총 중량에 대하여 70 내지 99.9 중량%, 예컨대, 80 내지 98 중량%, 예컨대, 90 내지 98 중량%, 또는 예컨대, 87 내지 96 중량%의 농도로 존재한다.
- [0090] 상기 모노머는 모노머의 혼합물로서 존재할 수 있다. 바람직한 일 실시예에서, 상기 모노머의 혼합물은 예컨대, 폴리알킬글리콜 디아크릴레이트 또는 디메타크릴레이트, 알킬디올 디아크릴레이트 또는 디메타크릴레이트와 같은 폴리알킬글리콜 아크릴레이트, 폴리(폴리하이드록시알킬) 아크릴레이트, 특히, PEG 디아크릴레이트 및 PEG 멀티-메타크릴레이트를 포함하는 PEG 멀티-아크릴레이트(폴리에틸렌 글리콜 멀티-아크릴레이트)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 매크로모노머를 포함하며, 상기 모노머의 혼합물은 존재하는 모노머의 총 중량에 대하여 이러한 매크로모노머를, 예컨대, 10 내지 20 중량% 포함한다.
- [0091] 바람직하게는, 상기 모노머는 적어도 하나의 전자 전도성 금속으로 이루어진 상기 전구체의 용매이다.
- [0092] 바람직하게는, 상기 모노머는 만약 광개시제가 존재한다면, 상기 광개시제의 용매이다.
- [0093] 일 실시예에서, 상기 액체 조성물은, 존재하는 하나 이상의 모노머의 점도 정도의 점도를 나타낸다.
- [0094] 일 실시예에서, 상기 액체 조성물은 적어도 하나의 전자 전도성 금속으로 이루어진 적어도 하나의 전구체, 적어도 하나의 광중합성 모노머, 및 선택적으로 적어도 하나의 광개시제를 포함하거나, 또는 이들로 구성된 용액이다.

- [0095] 일 실시예에서, 상기 액체 조성물은 적어도 하나의 전자 전도성 금속으로 이루어진 적어도 하나의 전구체, 적어도 하나의 광중합성 모노머, 및 선택적으로 적어도 하나의 광개시제를 포함하거나, 또는 이들로 구성된 현탁액(suspension)이다.
- [0096] 바람직하게는, 상기 광개시제는 발색기(chromophore group), 즉, 특정 광선, 특히 자외선 또는 가시광선을 흡수할 수 있는 화학 구조를 포함하며, 적절한 조사시 라디칼 또는 이온과 같은 고반응성 종(highly reactive species)을 생성한다.
- [0097] 상기 발색단은 발색단의 혼합물로서 존재할 수 있다. 또한, 상기 발색단은 라디칼 종을 생성할 때 광개시제로도 알려져 있다. 바람직하게는, 광개시제는 자외선의 존재 하에 광유도 반응을 거치고, 불포화 에틸렌 관능기의 광중합을 유도하는 라디칼과 같은 반응성 종을 생성하는 화합물이다. 바람직하게는, 상기 라디칼 광개시제는, 예컨대 하이드록시알킬페논, α-아미노케톤, 아실포스핀 옥사이드, 벤즈알데히드, 벤조페논, 벤질 디세탈, 티옥산톤 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 바람직하게는, 상기 광개시제는 아실포스핀 옥사이드, 특히 이르가큐어 819(Irgacure 819)로 시판되는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 이르가큐어 2959(Irgacure 2959)로 시판되는 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 이르가큐어 651(Irgacure 651)로 시판되는 2,2-디메톡시-1,2-디(페닐)에탄논, 이르가큐어 369(Irgacure 369)로 시판되는 2-(디메틸아미노)-1-(4-모르폴린-4-일페닐)-2-(페닐메틸)부탄-1-온, 이르가큐어 784(Irgacure 784)로 시판되는 비스(2,6-디플루오로-3-(1-(하이드로피로-1-일)-페닐)티타노센, 이르가큐어 184(Irgacure 184)로 시판되는 1-하이드록시시클로헥실-페닐-메탄온, 및 루시린 TPO-L(Lucirin TPO-L), 현재는 이르가큐어 TPO-L(Irgacure TPO-L)로 시판되는 에틸-2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스피네이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 또한, 1-하이드록시-시클로헥실-페닐-세톤 50%와 벤조페논 50 중량%의 1:1 혼합물인 이르가큐어 500(Irgacure 500)을 사용할 수도 있다.
- [0098] 상기 혼합물에 존재할 때, 발색단의 양은 일반적으로 상기 혼합물의 총 중량에 대하여 0.01 중량% 내지 10 중량%로 다양하다.
- [0099] 바람직하게는, 상기 광개시제의 농도는 상기 모노머의 중합을 개시하기에 충분하고, 예컨대, 상기 액체 조성물의 총 중량에 대하여 0.05 내지 10 중량%, 예컨대, 0.1 내지 4 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 3 중량%이다.
- [0100] 일 실시예에서, 상기 광개시제의 농도는 상기 액체 조성물의 총 중량에 대하여 0.2 내지 1 중량%이다.
- [0101] 일 실시예에서, 상기 액체 조성물은 본 발명의 방법에 따라 형성될 상기 금속 입자의 산화를 방지하는 안정제를 포함한다.
- [0102] 또한, 본 발명은 본 발명에서 정의된 액체 조성물에 관한 것이다.
- [0103] 또한, 본 발명은 상기 액체 조성물이 기재 상에 증착되는 본 발명에 따른 복합 재료의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0104] 본 발명에 따른 상기 복합 재료(1, 101), 특히 상기 금속층(25, 125)은 상기 기재(60, 100)와 양호하게 접촉 또는 응착된다. 바람직하게는, 상기 기재(60, 100)가, 예컨대, 직물 기재와 같이 다공성인 경우, 상기 액체 조성물은 상기 다공성 기재의 표면에 침투할 수 있으며, 이에 따라 복합 재료(1, 101)는 상기 기재(60, 100)와 양호하게 응착된다. 이는 상기 기재에 부착되는 나노입자의 금속층(25, 125)을 제공하는 기술적 이점을 갖는다. 이는, 상기 나노입자 금속층(25, 125)이 상기 기재(60, 100)로부터 박리되는 것을 제한하거나 방지한다.
- [0105] 일 실시예에서, 상기 액체 조성물은 스핀 코팅, 딥 코팅(dip coating), 잉크 프린팅, 세리그래피(serigraphy), 분무 공정, 또는 이들의 조합에 의해 증착된다.
- [0106] 또한, 본 발명은 상기 광중합이 상기 전자 전도성 금속 전구체의 광중합 및 광환원을 유도하여 전자 전도성 금속으로 이루어진 입자들을 형성하기에 충분한 세기를 제공하는 자외선공급원의 존재 하에 수행되고, 상기 입자들은 본 발명에 따른 적어도 2개의 입자군을 형성하는 것을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다.
- [0107] 일 실시예에서, 상기 광중합은 상기 액체 조성물 상에 적어도 0.5 W/cm^2 , 바람직하게는 적어도 1 W/cm^2 의 세기를 제공하는 자외선공급원의 존재 하에 수행된다.
- [0108] 일 실시예에서, 상기 광중합은, 상기 전자 전도성 금속 전구체의 광중합 및 광환원을 유도하여 전자 전도성 금속으로 이루어진 입자를 형성하기에 충분한 시간 동안 수행되며, 상기 입자들은 본 발명에 따른 적어도 2개의 입자군을 형성한다.

- [0109] 일 실시예에서, 상기 광중합은 적어도 20분, 바람직하게는 적어도 30분 동안 수행된다.
- [0110] 상기 조사 단계 동안, 상기 혼합물은 일반적으로 스펙트럼이 160 nm 내지 800 nm의 범위, 일반적으로 200 nm 내지 500 nm의 범위의 최대 흡수 파장을 나타내는 광선에 의해 조사된다. 바람직하게는, 상기 광선은 상기 혼합물에 존재하는 상기 발색단에 의해 흡수된다.
- [0111] 바람직하게는, 상기 광선의 스펙트럼은 적어도 부분적으로 상기 혼합물에 존재하는 상기 발색단의 흡수 스펙트럼을 커버한다. 상기 광선 스펙트럼은 바람직하게는 UV 도메인에 존재한다.
- [0112] 일 실시예에서, 상기 광선 스펙트럼은 UV 도메인 이내, 즉, 280 nm 내지 400 nm이다.
- [0113] 바람직하게는, 상기 광선은, 예컨대 방전 램프(고, 중 또는 저압) 및 백열 램프, 레이저, 또는 LED와 같이 가시광선 및/또는 자외선 파장 내에서 방사하는 비자연적인 인공 광원에 의해 방출된다. 예를 들어, 선택적으로 타원형 반사기(reflector)가 장착된 Hamamatsu lightningcure LC5를 사용할 수 있다.
- [0114] 조사 시간은 광원, 전력, 광개시제가 존재하는 경우 광개시제의 양 및 성질, 그리고 금속 전구체의 함수이다.
- [0115] 상기 조사 단계의 시간은, 예컨대, 1 내지 120 분, 바람직하게는 5 내지 60분, 바람직하게는 10 내지 40분이다.
- [0116] 단위 표면에 대한 광방사 전력(플루언스)은 50 mW/cm^2 초과, 바람직하게는 80 mW/cm^2 초과, 예컨대, 약 200 mW/cm^2 인 것이 바람직하다.
- [0117] 일반적으로, 상기 조사는 실온, 즉, 15°C 내지 30°C , 바람직하게는 20°C 내지 25°C 에서 수행된다.
- [0118] 바람직하게는, 본 발명에 따르면, 상기 복합체를 제조하는 동안 상기 복합체를 조사하는 단계를 수반하는 방법을 통하여 금속 거울을 제조할 수 있다. 이 특정 방법은 금속 입자의 광환원과 폴리머 매트릭스의 광중합을 결합시키는 것을 포함한다.
- [0119] 일 실시예에서, 상기 전도성 금속의 입자들(5)을 형성하는 상기 b)단계는 광환원에 의해 수행된다.
- [0120] 바람직하게는, 이러한 광환원은 상기 모노머의 광중합과 동시에 수행된다.
- [0121] 바람직하게는, 상기 방법은 상기 폴리머 매트릭스(50, 150)를 중합시키고 상기 금속입자들(5, 105)을 형성하는 하나의 단계를 포함한다.
- [0122] 또한, 본 발명은 전자 전도성 입자의 현장 제조 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 본 발명에 따른 복합 재료를 제조하는 방법을 수행하는 단계를 포함하여, 적어도 하나의 폴리머(55)를 포함하는 매트릭스(50) 내에 입자들(5)을 현장에서 제조한다.
- [0123] 일 실시예에서, 상기 방법은 특정 디자인에 따라 상기 전자 전도성 금속 전구체의 광환원을 유도하기 위하여 상기 자외선공급원의 조사(irradiation)를 변형시키는 것을 포함한다.
- [0124] 일 실시예에 따르면, 상기 특정 디자인은 포토리소그래피, 예컨대, 접촉식 리소그래피로 형성된다. 일 실시예에서, 포토마스크가 사용된다.
- [0125] 예를 들어, 상기 액체 조성물의 자외선 조사는 진폭 마스크를 사용하여 수행한다. 이러한 진폭 마스크는, 상기 특정 디자인을 형성하기 위하여 필요한 패턴을 형성할 수 있는 복수의 자외선 투과 및 자외선 불투과 특성을 갖는 포토레지스트(감광성 재료)를 포함할 수 있다.
- [0126] 일 실시예에 따르면, 자외선 감광성 포토레지스트 재료로 이루어진 박막이 본 발명의 액체 조성물과 자외선공급원 사이에 배치된다. 이러한 필름은, 원하는 특정 디자인을 만들기 위해 설계된 자외선 불투과성 재료로 보호되는 영역을 포함한다. 일반적으로, 접촉식 리소그래피에서, 상기 마스크는 조사될 액체 조성물 또는 기체와 접촉한다. 포토레지스트 재료는 상기 액체 조성물 또는 기체 상에 코팅되며, 포토마스크가 상기 포토레지스트 재료층 상에 배치되고 자외선에 노출된 다음 제거되고, 자외선에 노출된 상기 포토레지스트 재료가 제거됨으로써, 상기 복합 재료가 상기 원하는 특정 디자인으로, 선택적으로 기체와 함께, 복구될 수 있다.
- [0127] 일 실시예에 따르면, 상기 특정 디자인은 잉크젯 프린팅으로 형성된다.
- [0128] 일 실시예에서, 상기 디자인은 상기 복합 재료의 하나 이상의 표면들, 또는 마이크로 전자 도체에서 전선을 형성한다.

- [0129] 또한, 본 발명은 본 발명에 따라 정의된 적어도 하나의 복합 재료(101)를 포함하는 기재(100)에 따른 기재에 관한 것이다.
- [0130] 예를 들어, 상기 기재(100)는 실리카; 직물; 예컨대, 스테인리스 스틸(inox), 알루미늄, 합금과 같은 금속 기재; 목재; 예컨대, 폴리플루오로알킬렌, 플라스틱 재료와 같은 테레프탈레이트(테트라플루오로에틸렌 - 테플론®) 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 실리카는 유리(규산염 유리)와 같은 그 유도체를 포함한다.
- [0131] 일 실시예에서, 상기 기재(100)는 직물이다.
- [0132] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 기재(100)에 관한 것으로, 상기 기재(100)는 직물이고, 상기 복합 재료(101)는 상기 직물 기재(100)의 영역(102) 내에 매설된다.
- [0133] 일 구체예에서, 상기 직물 기재(100)는 지능형 직물(200)을 형성하며, 상기 지능형 직물(200)은 상기 직물(200)을 착용하는 사람의 몸체(207) 및 전자 장치(204)와 상호 작용하는 하나 이상의 캡터들(captors)(203)를 포함하고, 상기 하나 이상의 캡터들(204)은 상기 복합 재료(101)의 적어도 하나의 영역(202)에 전자적으로 연결된다.
- [0134] 본 발명의 일 양태에서, 상기 복합 재료는 기재(60, 100) 상에 금속 거울층을 형성하는데 사용된다. 일 실시예에서, 상기 층은 상기 기재(60, 100)의 적어도 하나의 표면을 부분적으로 덮는다. 다른 실시예에서, 상기 층은 상기 기재(60, 100)의 적어도 하나의 표면을 완전히 덮는다.
- [0135] 또한, 본 발명은 열 또는 전기를 전도시키는 방법에 따른 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 제1항에 따른 적어도 하나의 복합 재료(1)의 전자 전도성 표면(8)을 열 또는 전기와 접촉시켜, 각각의 열 또는 전기를 (상기 복합 재료(1)의) 상기 전자 전도성 표면(8)을 통해 전도시키는 단계를 포함한다.
- [0136] 일 양태에 따르면, 본 발명의 복합 재료는 전도 장치, 또는 보다 일반적으로, 전도에 사용된다. 이러한 응용에서, 상기 복합 재료는 일반적으로 하나 이상의 코팅 층 또는 잉크로서 사용된다. 이러한 응용분야는 예컨대, 전도 회로; 컴퓨터 키보드; 발열 소자; 자동차 센서, 바이오 센서를 포함하는 센서; 터치 스크린; 전계발광 소자; 지능형 의류, 지능형 직물, 또는 전자 직물을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.
- [0137] 일 양태에 따르면, 본 발명의 복합 재료는 광학 응용분야에 사용된다. 이러한 응용분야는 예컨대, 광학, 특히 군사용 광학, 망원경, 비행기 전자 장치, 분석 장비, 레이저를 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.
- [0138] 일 양태에 따르면, 본 발명의 복합 재료는 장식용, 특히 거울 효과를 얻기 위한 장식용으로 사용된다. 이러한 응용분야는 예컨대, 피복물(object covering), 잉크, 특히 직물용 잉크 등을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.
- [0139] 일 양태에 따르면, 본 발명의 복합 재료는 항공 응용분야에 사용된다. 이러한 응용분야는 예컨대, 의료 기기의 피복(covering)을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.
- [0140] 도 1은 본 발명에 따른 나노입자(20)가 매트릭스(50) 내에 적어도 부분적으로 매설된 복합 재료(1)의 횡단면을 도시한 개략도이다.
- [0141] 도 2는 본 발명에 따른 나노입자(20)가 매트릭스(50) 내에 완전히 매설된 복합 재료(1)의 횡단면을 도시한 개략도이다.
- [0142] 도 3은 본 발명에 따른 상기 나노입자(20)가 매트릭스(50) 상에 배치된 복합 재료(1)의 횡단면을 도시한 개략도이다.
- [0143] 도 4는 본 발명에 따른 기재(60)를 포함하는 복합 재료(1)의 횡단면을 도시한 개략도이다.
- [0144] 도 5는 본 발명에 따른 기재(150)에 분산된 나노입자들(105, 110, 120)을 포함하는 복합 재료(101)를 구비하는 직물 기재(예를 들어, 여기서는 티셔츠)를 도시한 개략도로서, 상기 복합 재료(101)는, 예컨대 상기 직물 기재(100) 상에 본 발명에 따른 액체 조성물을 도포하고, 상기 매트릭스(150)의 광중합 및 상기 전자 전도성 금속 전구체의 광화원에 의해 전자 전도성 금속으로 이루어진 입자들(105, 110, 120)을 형성함으로써 수득된다.
- [0145] 본 발명의 다른 목적, 특징 및 이점은, 단지 예시로서 주어지며 본 발명의 범위를 제한하지 않는 실시예들을 참조로 하는 설명에서 당업자에게 명확하게 나타날 것이다.

- [0146] 상기 실시예들은 그 기능 및 범용성에 있어서 본 발명의 주요 부분을 구성하며, 실시예를 포함하는 그 전체 기재로부터 임의의 종래 기술에 대해 신규성을 나타내는 특성을 구비한다.
- [0147] 따라서, 모든 실시예는 보편적인 범위를 갖는다.
- [0148] 실시예들에서, 달리 명시되지 않는 한, 모든 백분율은 중량%이며, 달리 명시하지 않는 한, 온도는 섭씨로 표시한다. 또한, 달리 명시되지 않는 한, 압력 및 온도는 대기압 및 실온(약 20 °C 및 101325 Pa)이다.
- [0149] **실시예**
- [0150] **실시예 1 - 복합 재료의 제조**
- [0151] BASF에 의해 시판되는 0.5% 발색단 이르기큐어 819(Irgacure 819)를 2 그램의 아크릴 모노머(SR610/PEG 600DA, 이하 "모노머 1(Monomer 1)")에 첨가했다. 상기 혼합물을 균질하게 하기 위해 간단히 교반했다. 상기 혼합물에, H₂O 3방울(80 μL H₂O)에 미리 용해된 AgNO₃ 5 중량%를 첨가했다. 광개시자 및 AgNO₃가 완전히 용해될 때까지 혼합한다. 전체 과정은 광선으로부터 보호된다.
- [0152] 이 제제 한 방울은 유리 기판 상에 배치되고, 균일한 코팅을 위해 퍼서 도포된다. 그 후, 상기 기판을 용액으로 코팅한 다음, 200 mW/cm²의 출력으로 20분 동안 자외선 램프 하에서 조사된다.
- [0153] 상기 기판의 표면에는 크랙이 없는 금속 거울을 형성하는 금속층이 형성된다. 이 금속층이 상기 유리 기판에 부착된 플라스틱 매트릭스에 결합되어있는 것을 볼 수도 있다.
- [0154] 또한, 상기 금속층을 벗겨내면, 새로운 금속층을 제조하기 위한 절차를 반복할 수 있다(예를 들어, 10분의 조사).
- [0155] 상기 매트릭스의 반대측에 금속층을 제조하는 것도 가능하다. 이미 형성된 매트릭스는 대기와 접촉하는 그 표면 상에 금속층을 형성한다. 다른 측은 상기 유리 기판과 접촉하고 있다. 상기 매트릭스를 상기 유리 표면을 통해(상기 매트릭스의 공기와 접촉하는 측면에 대향하는 측면 상에) 조사함으로써, 새로운 금속층을 상기 유리 기판과 접촉하는 상기 매트릭스의 표면에 형성할 수 있었으며, 이 층은 또한 금속 거울층을 형성한다.
- [0156] **실시예 2 - 폴리머 매트릭스에서 Ag 나노입자의 합성 반응의 동특성**
- [0157] 5% 금속 전구체(AgNO₃), 0.5%의 발색단(Irgacure 2959 -[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온) 및 2 그램의 모노머(SR610 (폴리에틸렌 글리콜 (600) 디아크릴레이트, 또는 PEG 600 DA))를 함유하는 제제(S1)를 유리 시트 상에 증착시키고, 100 μm 눈금 막대를 사용하여 펼쳐서 도포했다. 그 후, 상기 필름을 자외선 램프에 노출시켰다. 자외선-가시광선 분광법(UV-Vis spectroscopy)으로 특화하여, 상기 폴리머 매트릭스에서 상기 금속 나노입자의 합성을 시각화했다.
- [0158] 자외선 노출 동안 얻어진 자외선-가시광선 스펙트럼을 고려하면, 420 nm로 플라즈몬 밴드를 세팅한 상태에서 빛에 노출된 지 5초 후에 첫 번째 나노입자의 형성이 시작된다. 상기 플라즈몬 밴드는 노출 시간의 증가에 따라 증가하는데, 이는 합성된 나노입자의 농도 증가에 대응한다. 2분의 조사 시간 후, 고반사 층(거울)이 상기 나노복합체 필름(공기에 노출된 부분) 위에 관찰된다. 상기 필름 아래(유리 시트측)에는 반사층이 없다는 것을 유의해야 한다.
- [0159] **실시예 3 - 사전에 취득된 Ag/폴리머 복합체의 주사 전자 현미경(SEM)에 의한 특화**
- [0160] 상기 샘플(S1)은 약 10 나노미터의 두께를 갖는 금 층을 캐소드 스퍼터링(cathode sputtering)함으로써 사전에 진공 증착(vacuum metallised)되었다.
- [0161] 취득된 복합 재료는 육안으로 관찰되는 금속 거울면을 나타낸다. 주사형 전자 현미경 관찰 결과, 상기 폴리머 매트릭스에서 상기 금속 전구체를 광원시켜 얻은 은 입자가 표면에 양호하게 분포되어 있음을 알 수 있었다. 상기 재료의 횡단면 영상은 상기 복합 필름의 두께가 약 5 μm임을 보여 주었다. 취득한 나노복합체 필름의 화학적 성질에 대한 보다 자세한 정보를 위해, 에너지 분산 X선 분석(energy dispersive X-ray analysis; EDX)에 의한 화학 분석이 수행되었다.
- [0162] **실시예 4 - 에너지 분산 X선 분석**
- [0163] 에너지 분산 X선 분석은 은, 금, 탄소 및 산소의 존재를 확인했다. 탄소와 산소는 주로 상기 폴리머 매트릭스에서 유래한다. 금 신호는 배선 공정 (metallisation) 중에 상기 샘플 표면 상에 증착된 상기 금속층에서 유래하

고, 실리콘 신호는 사전에 상기 샘플이 증착된 상기 유리 시트에서 유래한다.

[0164] 실시예 5 - 나노복합체의 투과 전자 현미경(TEM)에 의한 특화

[0165] 샘플 S1은 샘플의 마이크로톰 절단 후에 TEM에 의해 특화되었다.

[0166] TEM 영상에서, 구형의 나노입자들은 상기 매트릭스 내에 양호하게 분산되고, 약 10 nm의 평균 지름을 가지며 입자 크기가 대부분 균일하게 관찰되었다. TEM 영상에서, 동일한 유형의 입자들이 상기 매트릭스의 표면에 위치하며, 서로 밀착된 입자들로 이루어진 금속층을 형성하는 것이 관찰되었다. 상기 표면층에서 발견된 입자들은 상기 매트릭스에서보다 현저히 더 농축되어 있다. 육안으로 관찰된 바에 따르면 상기 표면층은 연속적이다. 상기 매트릭스 표면에서의 Ag 나노입자들의 농도 증가는 Ag 거울 필름의 형성과 일치한다. 상기 거울 필름은 100 내지 200 nm의 두께를 나타낸다.

[0167] 실시예 6 - 수득된 나노복합체 필름의 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)에 의한 분석

[0168] 은 거울/폴리머(샘플 S1)에 기록된 XPS 스펙트럼은 200 mW/cm²에서 10분간 조사하고 공기 중에서 1개월간 놓은 후에 획득되었다.

표 1

[0169] : Ag 3D XPS 적합 파라미터 및 상대 원자 농도.

블록 Id	명칭	위치	면적/(RSF*T*MF)	%원자 농도
Ag 3d	Ag 3d5/2 met	368.18	14.3474	59.84
Ag 3d	Ag 3d5/2 Ag ₂ O	368.30	9.62988	40.16

[0170] 공기에 노출된 채로 1 개월이 지난 후의 샘플 표면의 스펙트럼에 대해 획득한 결과를 EDX로 확인하였으며, Ag, C, O 원소가 존재한다는 것이 확인되었다. 상기 Ag 3d 스펙트럼은 Ag(0)의 존재를 나타내지만, 동시에 산화물 Ag₂O의 존재를 통하여 나노입자들의 산화도 나타냈다. 표 1은 금속 은 및 산화 은의 피크 위치 및 원자 농도를 나타낸다.

[0171] 이후, 상기 샘플을 메스의 날로 긁어서 상기 나노복합체 필름의 깊이에 따른 상기 샘플의 화학적 조성을 감별했다. 세 가지 원소(Ag, C, O)의 존재가 확인되었고, 상기 Ag 3d 스펙트럼은 Ag(0)에 해당하는 피크만을 나타냈는데, 이는 상기 폴리머 매트릭스에서 상기 나노입자들이 대기 중에서 1 개월의 노출 시간 후에 산화되지 않았음을 의미한다. 상기 C 및 O는 상기 폴리머 매트릭스로부터 유래된다.

[0172] 상이한 매개 변수들(빛의 세기, 조사 시간(irradiation time), 필름 두께, 금속염의 농도, 발색단의 유형 및 농도, 기재의 유형, 및 모노머의 유형)이 나노입자의 합성과 거울 형성에 미치는 영향을 시험했다.

[0173] 실시예 7 - 빛의 세기가 미치는 영향에 관한 연구

[0174] 50%와 100%의 두 가지 빛의 세기가 테스트되었다. 표 2는 대응하는 거울 필름의 S1 감광성 제제의 조성을 요약한 것이다.

표 2

[0175] : 대응하는 필름의 S1 제제의 조성.

제제	세기	시간	필름 두께 유형	두께
S1 모노머 1 AgNO ₃ (5%) Ch1 (0.5%)	50%	10 분	중간	243 μm
	100%	10 분	중간	120 μm

[0176] 높은 세기(100% 램프 세기에서 200 mW/cm²) 및 10분의 조사 시간에서, <<스크래치 테스트>>에 대한 내성이 양호한 고반사 필름을 수득하였다. 빛의 세기가 낮은(50% 램프 세기에서 80 mW/cm²) 거울 필름은 더 어두운 외관을

나타냈으며, 덜 반사되고 파손되기 쉬운 거울 필름이었다. 10분의 자외선 노출 시간은 상기 모노머(연질 필름)의 완전한 중합을 하기에는 불충분했고, 표면에 형성된 은 나노입자의 수가 적어 반사성 거울 효과가 떨어졌다.

[0177] 실시예 8 - 조사 시간(irradiation time)의 영향에 관한 연구

[0178] 나노복합체 합성에 조사 시간이 미치는 영향을 시험하기 위해, 상기 S1 제제를 상이한 조사 시간 동안 50% 램프 세기로 조사하여 시험했다. 표 3은 상기 S1 제제의 조성 및 대응하는 나노복합체 필름의 조사 조건을 요약한 것이다.

표 3

: S1 제제의 조성 및 수득된 필름의 노출 조건.

제제	세기	시간	필름 두께 유형	두께
S1 모노머 1 AgNO ₃ (5%) Ch1 (0.5%)	50%	10분	중간	243 μm
	50%	20분	중간	227 μm
	50%	30분	중간	180 μm

[0180] 상기 복합체는, 노출 시간이 10분에서 30분으로 증가하면서 더 은색이고 반사성이 양호한 필름이 형성되는 양상을 나타냈다. 상기 모노머의 가교 결합 강화와 필름 체적의 수축으로 인한 상기 나노복합체 필름의 두께 감소는 자외선 노출 시간의 함수로서 관찰되었다. 동시에, 상기 거울 필름은 <<스크래치 테스트>>에 대해 더 큰 저항력을 갖게 되었다.

[0181] 실시예 9 - 두께의 영향에 대한 연구

[0182] 나노복합체 필름의 물리적 및 광학적 특성에 대한 필름 두께의 영향을 시험하려는 목적으로 수행되었다. 이 목적을 위해, 유리 시트(얇음, 중간 및 두꺼움) 상에 상이한 양의 제제 S1을 (상이한 바 코팅기를 사용하여) 도포함으로써 상이한 필름 두께를 준비한 다음, 20분 동안 50% 램프 세기로 조사되었다.

[0183] 표 4는 상기 테스트된 제제(S1) 및 조사 조건(irradiation condition)을 요약한 것이다.

표 4

: 상이한 필름들의 S1 제제의 조성.

제제	세기	시간	필름 두께 유형	두께
S1 모노머 1 AgNO ₃ (5%) Ch1 (0.5%)	50%	20분	얇음	92 μm
	50%	20분	중간	150 μm
	50%	20분	두꺼움	409 μm

[0185] 흥미롭게도, 획득한 결과에 비추어 볼 때, 세 필름의 품질은 매우 유사하다. 상기 필름의 두께에 관계없이, 상기 반사층이 항상 수득된다.

[0186] 실시예 10 - 질산은 농도의 영향에 관한 연구

[0187] 본 연구의 목적은 질산은의 농도가 광화학적 공정을 통해 수득된 상기 나노복합체 필름의 특성에 미치는 영향을 시험할 뿐만 아니라, 거울 효과를 얻기 위한 금속 전구체의 최소 농도를 구하는 것이다. 몇 번의 합성이 상이한 AgNO₃의 농도에서 수행되었다.

[0188] 세 가지 제제는 모노머 1, 0.5% 이르기큐어 2959(본 발명에서는 "Ch1"), 그리고 상이한 농도의 AgNO₃(8%, 5%, 2% 및 1%)를 함유했다. 표 5는 각각의 합성에 대한 상이한 제제들의 조성 및 조사 조건을 요약한 것이다.

표 5

[0189]

: 수득된 필름의 상이한 제제들(S1, S16, S17)의 조성.

제제	세기	시간	필름 두께 유형
S AgNO ₃ (8%)	50%	40분	중간
S1 AgNO ₃ (5%)	50%	40분	중간
S16 AgNO ₃ (2%)	50%	40분	중간
S17 AgNO ₃ (1%)	50%	40분 →60분	중간

[0190]

질산은(1%)의 비율이 낮으면, 상기 샘플은 8%, 5% 및 2% 전구체에서 관찰된 바와 같은 은 나노입자로 이루어진 반사층이 형성되지 않음을 알 수 있다. 그럼에도 불구하고, 상기 수득된 필름(S17)은 고농도 Ag 나노입자에 대응하는 암갈색을 나타내지만, 샘플 S1 및 S16에서 얻어진 반사성 금속 필름을 형성하기에는 불충분하다. 따라서, 은 전구체의 농도는 거울 형성에 중요한 역할을 하며, 이러한 조건에서 이 거울 효과를 얻기 위한 전구체의 최소 농도는 2%라고 결론지을 수 있다.

[0191]

실시예 11 - 발색단 유형의 영향에 관한 연구

[0192]

광개시제의 유형이 미치는 영향을 시험하기 위해, 40분의 노출 시간 동안 일정한 농도의 발색단(0.5%) 및 질산은(5%)이 사용되었다. 표 6은 각 합성에 대한 제제의 조성 및 조사 조건을 요약한 것이다.

표 6

[0193]

: 수득된 필름의 상이한 제제들(S1, S18, S20)의 조성.

제제	세기	시간	필름 두께 유형
S1 Ch1 (0.5%) 모노머 1 AgNO ₃ (5%)	50%	40분	중간
S18 Ch2 (0.5%) 모노머 1 AgNO ₃ (5%)	50%	40분	중간
S20 Ch3 (0.5%) 모노머 1 AgNO ₃ (5%)	50%	40분	중간

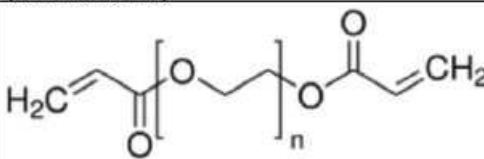
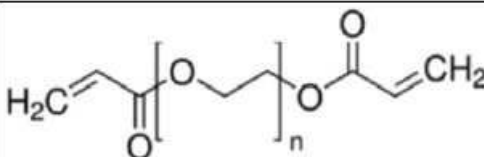
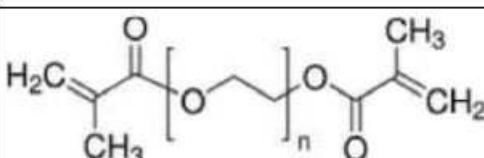
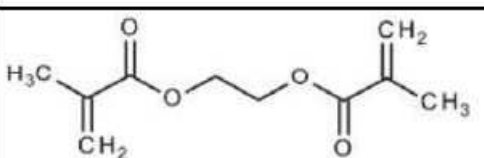
[0194]

상기 3개의 발색단에 대해 거울 필름이 수득되었으며, 이에 따라 이러한 조건 하에서 광개시제의 유형이 상기 반사층의 형성에 어떠한 영향도 미치지 않는다는 결론을 이끌어낼 수 있었다.

[0195]

실시예 12 - 모노머 유형이 미치는 영향에 관한 연구:

[0196] 몇몇 모노머를 시험했다.

매크로모노머 (Macromonomer)	화학명
SR 610 $n=14$ 	폴리에틸렌 글리콜(600) 디아크릴레이트
SR 344 $n=9$ 	폴리에틸렌 글리콜(400) 디아크릴레이트
SR 252 $n=14$ 	폴리에틸렌 글리콜(600) 디메타크릴레이트
SR 206 	에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트

[0197]

[0198] 말단이 아크릴레이트인 유닛, 특히 디아크릴레이트 또는 디메타크릴레이트 구조를 갖는 모노머에 대해 거울 필름이 수득되었다. 폴리알킬글리콜 디아크릴레이트 및 폴리알킬글리콜 디메타크릴레이트로 최상의 결과를 얻었다.

[0199] 실시예 13 - 기재의 영향에 대한 연구

[0200] S1 제제를 상이한 기재 상에 증착시키고, 10분 동안 100% 램프 세기(200 mW/cm^2)로 조사하였다. 표 8은 각각의 합성에 대해 상이한 테스트 기재, 조사 조건 및 상응하는 영상을 제공한다.

표 7

[0201] : 상이한 기재에 대한 S1 제제의 조성

제제	기재	세기	시간	필름 두께 유형
S1 모노머 1 AgNO ₃ (5%) Ch1 (0.5%)	유리	100%	10분	중간
	스테인리스 스틸	100%	10분	중간
	목재	100%	10분	중간
	황동	100%	10분	중간
	알루미늄	100%	10분	중간
	테플론	100%	10분	중간
	플라스틱	100%	10분	중간

[0202] 획득한 결과의 정성 분석은, 상이한 기재 상에 거울층을 갖는 상기 은/폴리머 나노복합체가 유리, 스테인리스 스틸, 목재, 황동, 알루미늄, 테플론, 플라스틱, 종이 및 식물과 같은 테스트 조건 하에서 수득됨을 명확하게 보여준다.

[0203] 결론적으로, 상기 기재의 유형은 상기 나노복합체 및 반사층의 형성에 어떠한 영향도 미치지 않는다.

[0204] 실시예 14 - 수득된 나노재료를 사용하여 직접 기입

[0205] 제제 S1을 유리 기관 상에 직접 기입하기 위한 잉크로서 사용하기 위해 테스트했다. 파스퇴르(Pasteur) 피펫을

사용하여 상기 기판에 상기 제제로 기입하는 것이 가능하다는 결론을 내릴 수 있었다. 이후, 상기 샘플은, 예컨대, 50% 램프 세기로 20분간 조사되었다. 획득한 결과는 본 발명에 따른 나노입자를 갖는 폴리머 매트릭스를 제조하기 위한 실험 조건 하에서 개발된 제제가 명백하게 잉크로서 사용될 수 있다는 것을 보여주었다.

[0206] 실시예 15 - 전도율에 대한 연구

[0207] 은은 매우 우수한 전기 및 열 전도체이다(전기 전도율 = $63 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 및 열전도율 = $429 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

[0208] 전도율은 <<옴미터(Ohmmeter)>>라고 알려진 장치를 사용하여 측정되었다. 이 기구는 전기 저항, 즉, 전류가 순환하는 것을 방지하는 물질의 능력을 측정한다. 상기 기구의 두 전극을 상기 나노입자 필름 위에 직접 배치한다.

$$R = I/\gamma_* s$$

[0209] R: 저항 (ohms)

[0210] I: 길이 (m)

[0211] γ : 전도율 (siemens.m⁻¹)

[0212] S: 표면적 (m²)

[0213] 실시예 16 - 조사 시간이 전도율에 미치는 영향

[0214] 전기 저항은 상기 S1 제제(표 9)로 제조된 샘플에서 20분 및 40분의 조사 시간 후에 측정되었다.

표 8

: 상이한 노출 시간에 대한 S1 제제의 조성.

제제	세기	시간	필름 두께 유형	겔보기 저항
S1	50%	20분	중간	3 MΩ
모노머 1 AgNO ₃ (5%) Ch1 (0.5%)	50%	40분	중간	8 Ω

[0217] 자외선 노출 시간이 증가함에 따라 저항이 감소한다. 이것은 형성된 은 나노입자의 농도 증가 및 거울층 상의 나노입자의 유착에 의해 설명될 수 있다.

[0218] 상기 은/폴리머 샘플은 길이 약 1 cm, 폭 1 cm 및 두께 200 μm였다. 8 Ω의 겔보기 저항이 측정되었으며, 따라서 겔보기 비저항은 다음과 같다.

$$\rho = R.l.e/L$$

[0219] ρ: 겔보기 비저항

[0220] L: 길이

[0221] L: 폭

[0222] e: 두께

[0224] 따라서, $\rho = 8 \times 10^{-2} \times 200 \times 10^{-6} / 10^{-2} = 1600 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$

[0225]

[0226] 그러나, 고체 Ag의 값은 $1.5 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 이다. 그럼에도 불구하고, 측정값은 단순한 기술 설정(옴미터)을 사용하여 획득되었으므로, 상기 전극들과 상기 샘플 사이의 전기 접촉은 완벽하지 않았으며(필름 손상 가능성이 있음), 이 때문에 <<겔보기>> 저항 또는 비저항이라는 용어를 사용한다. 또한, 계산을 위해, 상기 샘플의 두께는 상기 거울 필름 자체의 두께인 100 내지 200 nm가 아닌, 실질적으로 상기 Ag/폴리머 샘플의 두께인 200 μm 로 간주되며, 따라서 전기 비저항은 더 작은 수치로 추산된다.

[0227] 실시예 17 - $AgNO_3$ 농도의 영향

[0228] 금속 전구체의 농도가 수득된 필름의 저항에 미치는 영향을 시험했다. 3개의 수득된 필름의 전기 저항은 표 10에서 다양한 농도의 $AgNO_3$ (5%, 2% 및 1%)에 대하여 주어진다.

표 9

[0229] : $AgNO_3$ 농도를 감소시키기 위한 상이한 제제(S1, S16, S17)의 조성

제제	세기	시간	필름 두께 유형	겔보기 저항
S1 $AgNO_3$ (5%)	50%	40분	중간	8 Ω
S16 $AgNO_3$ (2%)	50%	40분	중간	160 Ω
S17 $AgNO_3$ (1%)	50%	40분 →60분	중간	×

[0230] 상기 나노입자 필름의 전기 저항은 금속 전구체의 농도가 감소함에 따라 증가한다. 5% $AgNO_3$ 에서는 8 Ω 이고, 2% $AgNO_3$ 에서는 160 Ω 이며, 1% $AgNO_3$ 에서는 전도성을 나타내지 않는다.

[0231] 실시예 18 - 빛의 세기가 전도율에 미치는 영향

[0232] 두 가지 빛의 세기, 즉, 광의 공칭 전력의 50% 및 100%가 사용되었다. 표 11은 S1 제제 및 20분의 조사 시간 후에 획득한 전기 저항 값과 함께 사용된 조건을 나타낸다.

표 10

[0233] : 상이한 빛의 세기에 대한 S1 제제의 조성

제제	세기	시간	필름 두께 유형
S1 모노머 1 $AgNO_3$ (5%)	50%	20분	중간
Ch1 (0.5%)	100%	20분	중간

[0234] 전기 저항은 빛의 세기가 증가함에 따라 증가한다. 표 11에 예시된 것과 같은 합성 조건 하에서, 빛의 세기가 강한 경우, 상기 매트릭스가 매우 빨리 중합되어 나노입자의 형성 및 성장을 방해했다. 반면에, 램프 전력이 50%인 경우, 상기 세기는 낮아져 더 긴 중합 동특성을 보였고, 따라서 더 많은 수의 나노입자들이 발달될 수 있었다.

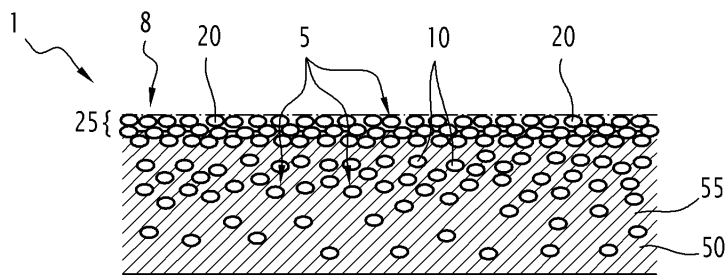
[0235] Ag/폴리머 나노복합체가 광유도 합성되었다. 이 나노복합체는 SEM, TEM, UV-Vis 및 XPS와 같은 상이한 방법에 의해 특화되었다.

- [0236] 자외선-가시광선 분광법(UV-Vis spectroscopy)에 의한 특화는, 420nm에서 최대 값을 갖는 플라즈몬 밴드의 존재 및 매우 작은 크기를 갖는 Ag(0) 나노입자의 밴드 특성을 보여준다. TEM 특화는 상기 샘플의 용적 내에서 크기가 약 10 나노미터인 나노입자를 보여주었으며, 반면에 SEM은 상기 샘플의 표면에 작은 입자의 응집체(약 200 내지 500 nm)인 큰 입자가 형성되었음을 보여주었다.
- [0237] 흥미롭게도, 특정 합성 조건 하에서, 상기 광유도 방법에 의해, 사용된 기재의 유형(유리, 목재, 스테인레스 스틸 등)에 관계없이 상기 나노복합체의 표면 상에서 반사층(거울)을 형성할 수 있다. 또한, 이 층은 균일하고 전도성이 있다.
- [0238] 실험 조건 하에서 거울 층을 형성하려면 최소 농도 2% AgNO₃가 필요했다.
- [0239] 실험 조건 하에서, 모노머 1(Monomer 1)과 같은 디아크릴산 유형의 모노머는 우수한 균질성 및 높은 금속 반사율을 갖는 필름이 수득되도록 한다.
- [0240] **실시예 19 - Au를 포함하는 복합 재료의 제조**
- [0241] 실시예 1에서와 같이 동일한 프로토콜을 사용했으며, 은 전구체(AgNO₃) 대신에 금 전구체(AuBr₃, 상기 액체 조성물 총 중량에 대해 1 중량% 또는 2 중량%)가 사용되었다.
- [0242] 크랙이 없는 금 금속 거울을 형성하는 금속층이 상기 기재의 표면 상에 수득된다. 이 금속층이 상기 유리 기판에 부착된 플라스틱 매트릭스에 결합되는 것을 볼 수도 있다.
- [0243] **실시예 20 - Cu를 포함하는 복합 재료의 제조**
- [0244] 실시예 1에서와 같이 동일한 프로토콜을 사용했으며, 은 전구체(AgNO₃) 대신에 구리 전구체(Cu(CH₃COO)₂, 상기 개시 조성물 총 중량에 대해 0.5 중량%, 1 중량%, 2 중량%, 및 5 중량%)가 사용되었다.
- [0245] 크랙이 없는 금 금속 거울을 형성하는 금속층이 상기 기재의 표면 상에 수득된다. 이 금속층이 상기 유리 기판에 부착된 플라스틱 매트릭스에 결합되는 것을 볼 수도 있다.
- [0246] 상기 Cu(0) 나노입자의 산화를 방지하기 위해, 안정제(아민, 예컨대, N-메틸 디에탄올아민 MDEA (25 μ l 내지 75 μ l))를 Cu 복합 재료의 제조에 첨가한다. 안정제가 없으면, 복합 폴리머 Cu₂O가 수득된다.
- [0247] **실시예 21 - Pd를 포함하는 복합 재료의 제조**
- [0248] 실시예 1에서와 같이 동일한 프로토콜을 사용했으며, 은 전구체(AgNO₃) 대신에 팔라듐 전구체(PdCl₂, 상기 액체 조성물 총 중량에 대해 2 중량% 또는 5 중량%)가 사용되었다. 상기 금속 전구체의 용해에는 소량의 HCl(예컨대, 50 μ L) 및 50 μ L의 H₂O의 첨가가 필요하다.
- [0249] 크랙이 없는 팔라듐 금속 거울을 형성하는 금속층이 상기 기재의 표면 상에 수득된다. 이 금속층이 상기 유리 기판에 부착된 플라스틱 매트릭스에 결합되는 것을 볼 수도 있다.
- [0250] **실시예 22 - Sn을 포함하는 복합 재료의 제조**
- [0251] 실시예 1에서와 같이 동일한 프로토콜을 사용했으며, 은 전구체(AgNO₃) 대신에 주석 전구체(SnCl₄, 상기 액체 조성물 총 중량에 대해 2 중량% 또는 5 중량%)가 사용되었다. 또한, 상기 주석 전구체는 상기 모노머에 직접 용해된다.
- [0252] 크랙이 없는 주석 금속 거울을 형성하는 금속층이 상기 기재의 표면 상에 수득된다. 이 금속층이 상기 유리 기판에 부착된 플라스틱 매트릭스에 결합되는 것을 볼 수도 있다.
- [0253] **실시예 23 - Zn을 포함하는 복합 재료의 제조**
- [0254] 실시예 1에서와 같이 동일한 프로토콜을 사용했으며, 은 전구체(AgNO₃) 대신에 아연 전구체(Zn(NO₃)₂, 상기 액체 조성물 총 중량에 대해 2 또는 5 중량%)가 사용되었다.
- [0255] 크랙이 없는 아연 금속 거울을 형성하는 금속층이 상기 기재의 표면 상에 수득된다. 이 금속층이 상기 유리 기판에 부착된 플라스틱 매트릭스에 결합되는 것을 볼 수도 있다.
- [0256] **실시예 24 - 잉크젯에 의한 복합 재료의 제조**

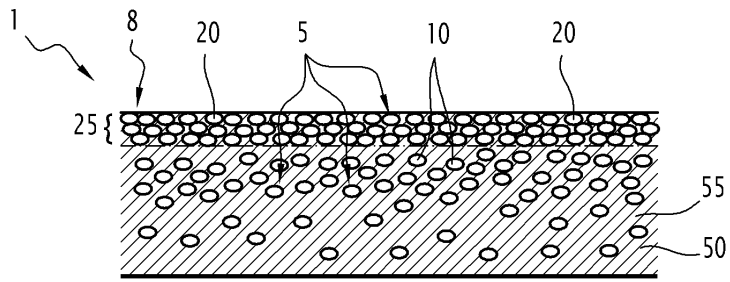
- [0257] 실시예 1에서 사용된 제제를 50% (v/v) 물로 희석(실시예 1에 따른 제제의 1 부피 및 물 1 부피)시켰다. 상기 희석된 조성물의 동적 점도는 40 에서 10 cP로 감소되었으며, 따라서 종래의 잉크젯 프린터를 통하여 인쇄될 수 있다. 기존의 잉크젯 프린터는 상기 조성물을 유리 샘플 상에 인쇄하도록 작동된다.
- [0258] 잉크젯 인쇄로 획득한 샘플의 디자인은 잉크젯 소프트웨어 프로그램에 업로드된 디자인과 일치한다. 상기 인쇄된 조성물은 상기 기재의 표면 상에 크랙이 없는 은 금속 거울을 형성하는 금속층을 포함한다. 이 금속층이 상기 유리 기판에 부착된 플라스틱 매트릭스에 결합되는 것을 볼 수도 있다.
- [0259] **실시예 25 - 반사율**
- [0260] 실시예 1에 따라 제조된 상기 복합 재료의 반사율을 테스트하고, 광학적으로 연마된 거대한 금속 은과 비교하였다. 이 테스트는 적분구(integration sphere)를 갖는 자외선-가시광선 분광 광도계(UV-visible spectrophotometer)를 사용하여 수행되었다.
- [0261] 상기 복합 재료 표면의 분광 반사율 곡선은 상기 광학적으로 연마된 거대한 금속 은의 분광 반사율 곡선에 매우 유사하다.
- [0262] **실시예 26 - 열처리**
- [0263] 실시예 1에 따라 제조된 상기 복합 재료는 그 금속 거울면의 반사율에 대한 이러한 처리의 영향을 평가하기 위해 상이한 열처리를 거쳤다.
- [0264] - 100 에서 5분간 처리:
- [0265] 상기 표면은 상기 복합 재료의 표면 상의 입사광에 따라 청색 또는 구리색을 나타낸다.
- [0266] - 200 에서 5분간 처리:
- [0267] 상기 표면은 진주와 같은 모습을 보인다.
- [0268] - 300 에서 5분간 처리:
- [0269] 상기 표면은 금과 같은 모습을 보인다.
- [0270] - 450 에서 5분간 처리:
- [0271] 상기 표면은 가공되지 않은 은과 같은 모습을 보인다.

도면

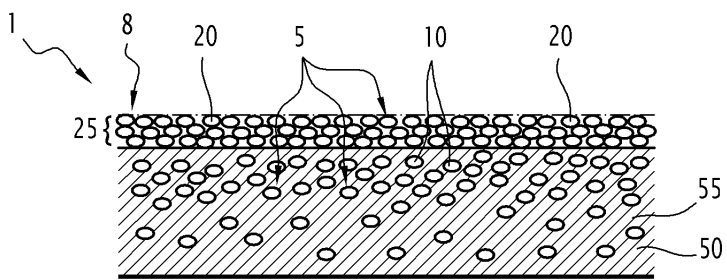
도면1



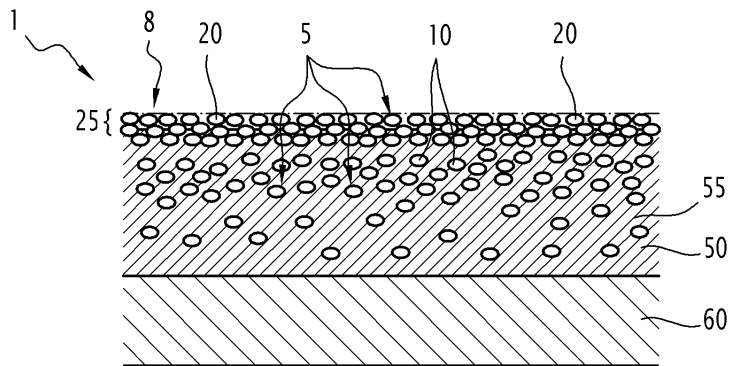
도면2



도면3



도면4



도면5

