



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0145674
(43) 공개일자 2022년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 1/00 (2020.01) C08K 9/04 (2006.01)
C09C 3/08 (2006.01) C09D 7/20 (2018.01)
G01K 7/01 (2006.01) G01K 7/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09D 1/00 (2013.01)
C08K 9/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0052542

(22) 출원일자 2021년04월22일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

한국전력공사

전라남도 나주시 전력로 55(빛가람동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

오승주

서울특별시 중구 청구로 64, 113동 104호(신당동, 청구 e편한세상)

김용환

경기도 성남시 분당구 구미로 50, 무지개마을LG아파트 208동 205호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인아주

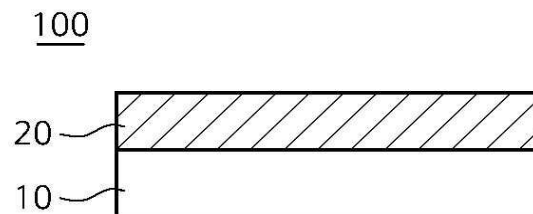
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 온도 감도 조절이 가능한 나노입자 박막 제조방법 및 이에 의해 제조된 나노입자 박막

(57) 요약

본 발명은 온도 감도 조절이 가능한 나노입자 박막 제조방법 및 이에 의해 제조된 나노입자 박막에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 나노입자 박막 제조방법은 제1 리간드가 결합된 나노입자를 포함하는 제1 조성물을 이용하여 박막을 형성하는 단계; 및 상기 박막과 제2 리간드를 포함하는 제2 조성물을 접촉하여, 상기 제1 리간드를 제2 리간드로 치환하는 단계;를 포함하며, 상기 제1 리간드는 올레산(oleic acid), 올레일아민(oleylamine), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine) 및 트리옥틸포스핀 옥사이드(trioctylphosphine oxide) 중 하나 이상 포함하고, 상기 제2 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드(tetrabutylammonium halide), 머캅토프로피온산(mercaptopropionic acid), 에틸렌디티올(ethylene dithiol), 티오시아네이트(thiocyanate) 및 염화암모늄(ammonium chloride) 중 2 이상 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09C 3/08 (2013.01)

C09D 7/20 (2018.01)

G01K 7/015 (2013.01)

G01K 7/18 (2013.01)

G01K 2211/00 (2013.01)

(72) 발명자

박태성

서울특별시 강북구 삼양로87길 33-15 제이스타빌
302호

최영균

서울특별시 중구 청구로6길 8, 501호(신당동, 타워
아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

표면에 제1 리간드가 결합된 나노입자를 포함하는 제1 조성물을 이용하여 박막을 형성하는 단계; 및
상기 박막과 제2 조성물을 접촉하여, 상기 제1 리간드를 제2 리간드로 치환하는 단계;를 포함하며,
상기 제1 리간드는 올레산(oleic acid), 올레일아민(oleylamine), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine) 및 트리옥틸포스핀 옥사이드(trioctylphosphine oxide) 중 하나 이상 포함하고,
상기 제2 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드(tetrabutylammonium halide), 머캅토프로피온산(mercaptopropionic acid), 에틸렌디티올(ethylene dithiol), 티오시아네이트(thiocyanate) 및 염화암모늄(ammonium chloride) 중 2 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 나노입자 박막 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 나노입자는 금속 나노입자 및 반도체 나노입자 중 하나 이상을 포함하며,
상기 금속 나노입자는 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 알루미늄(Al) 및 백금(Pt) 중 하나 이상 포함하고,
상기 반도체 나노입자는 CdSe, PbS, PbSe 및 CsPbBr₃ 중 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 나노입자 박막 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제1 조성물은 용제 100 중량부 및 상기 제1 리간드가 결합된 나노입자 0.1~50 중량부를 포함하며,
상기 용제는 헥산, 시클로헥산, 헵탄, 옥탄 및 벤젠 중 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 나노입자 박막 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 박막은 기판의 적어도 일면에 상기 제1 조성물을 스프레이 코팅, 스핀 코팅, 슬롯 다이 코팅, 롤 코팅, 바 코팅, 딥 코팅, 스크린 프린팅 또는 그라비아 프린팅 하여 형성되는 것을 특징으로 하는 나노입자 박막 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제2 조성물은 용제 100 중량부 및 제2 리간드 0.01~50 중량부를 포함하며,
상기 용제는 탄소수 1 내지 10의 알코올을 포함하는 것을 특징으로 하는 나노입자 박막 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 제2 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드 및 머캅토프로피온산을 30:1~0.3:1 중량비로 포함하는 것을 특징으로 하는 나노입자 박막 제조방법.

청구항 7

표면에 제2 리간드가 결합된 나노입자를 포함하고,

상기 제2 리간드는, 상기 나노입자에 결합된 제1 리간드가 제2 리간드로 치환된 것이며,

상기 제2 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드(tetrabutylammonium halide), 머캅토프로피온산(mercaptopropionic acid), 에틸렌디티올(ethylene dithiol), 티오시아네이트(thiocyanate) 및 염화암모늄(ammonium chloride) 중 2 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 나노입자 박막.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 제1 리간드는 올레산(oleic acid), 올레일아민(oleylamine), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine) 및 트리옥틸포스핀 옥사이드(trioctylphosphine oxide) 중 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 나노입자 박막.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 제2 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드 및 머캅토프로피온산을 30:1~0.3:1 중량비로 포함하는 것을 특징으로 하는 나노입자 박막.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 나노입자 박막은 두께가 250~300nm인 것을 특징으로 하는 나노입자 박막.

청구항 11

표면에 제2 리간드가 결합된 나노입자를 포함하고,

상기 나노입자는 응집입자와 1차 입자의 바이모달 분포를 가지고 있고,

상기 응집입자는 제2 리간드중 응집성 리간드와 결합된 것이고, 상기 1차 입자는 제2 리간드중 비응집성 리간드와 결합된 것인, 나노입자 박막.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 제2 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드(tetrabutylammonium halide), 머캅토프로피온산(mercaptopropionic acid), 에틸렌디티올(ethylene dithiol), 티오시아네이트(thiocyanate) 및 염화암모늄(ammonium chloride) 중 2 이상 포함하고,

상기 응집성 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드 및 티오시아네이트 중 하나 이상 포함하고,

상기 비응집성 리간드는 머캅토프로피온산, 에틸렌디티올 및 염화암모늄 중 하나 이상 포함하는 나노입자 박막.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 응집입자는 평균입경이 2~50 nm 이고,

상기 1차 입자는 평균입경이 1nm~30nm인 나노입자 박막.

청구항 14

제11항 내지 제13항중 어느 한 항의 나노입자 박막을 이용하여 저항도를 조절하는 방법이며,

상기 방법은 응집성 리간드와 비응집성 리간드의 중량비를 조절하는 단계;를 포함하는 것인, 나노입자 박막을 이용하여 저항도를 조절하는 방법.

청구항 15

제11항 내지 제13항중 어느 한 항의 나노입자 박막을 이용하여 온도저항계수를 조절하는 방법이며,

상기 방법은 응집성 리간드와 비응집성 리간드의 중량비를 조절하는 단계;를 포함하는 것인, 나노입자 박막을 이용하여 온도저항계수를 조절하는 방법.

청구항 16

기관; 및

상기 기관 상에 형성되며, 측정 대상물의 온도에 의해 전기저항이 변하는 나노입자층;을 포함하며,

상기 나노입자층은 표면에 제2 리간드가 결합된 나노입자를 포함하고,

상기 제2 리간드는, 상기 나노입자에 결합된 제1 리간드가 제2 리간드로 치환된 것이며,

상기 제2 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드(tetrabutylammonium halide), 머캅토프로피온산(mercaptopropionic acid), 에틸렌디티올(ethylene dithiol), 티오시아네이트(thiocyanate) 및 염화암모늄(ammonium chloride) 중 2 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 온도 센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 온도 감도 조절이 가능한 나노입자 박막 제조방법 및 이에 의해 제조된 나노입자 박막에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 사물인터넷(Internet of things, IoT)의 발달과 개인 건강에 대한 관심이 증가함에 따라 웨어러블 센서 시장이 급격하게 성장하고 있다. 그 중에서도 생체 신호를 전기적으로 전환하여 사용자의 건강상태를 모니터링 할 수 있는 웨어러블 온도 센서에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.

[0004] 그러나 종래 온도 센서는 감도가 상대적으로 낮고, 고온과 진공 조건 등 고비용의 공정을 거쳐 제조되기 때문에 범용적으로 사용되기에 그 한계가 분명하다.

[0005] 특히나 향후 비간접 센서를 구현하기 위해서는 조절 가능한 온도 감도를 갖는 온도 센서가 필요한 실정이다. 이에 따라서 용액 공정 등 저비용의 공정을 이용하여 온도 감도를 조절할 수 있는 온도 센서가 절실히 요구되고 있다.

[0006] 본 발명과 관련한 배경기술은 대한민국 공개특허공보 제2021-0033313호(2021.03.26. 공개, 발명의 명칭: 웨어러블 패치형 나노입자 박막, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 나노입자 박막 시스템)에 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 하나의 목적은 감도 및 안정성이 우수하며, 온도 감도의 조절이 용이한 나노입자 박막 제조방법에 관한 것이다.
- [0009] 본 발명의 다른 목적은 저항값 및 온도조절계수 등의 물성 조절이 용이하며, 소비 전력을 최소화할 수 있는 나노입자 박막 제조방법에 관한 것이다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 목적은 생산성 및 경제성이 우수한 나노입자 박막 제조방법에 관한 것이다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 나노입자 박막 제조방법에 의해 제조된 나노입자 박막에 관한 것이다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 나노입자 박막을 이용하여 저항도를 조절하는 방법에 관한 것이다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 나노입자 박막을 이용하여 온도저항계수를 조절하는 방법에 관한 것이다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 나노입자 박막을 포함하는 온도 센서에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명의 하나의 관점은 나노입자 박막 제조방법에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 나노입자 박막 제조방법은 표면에 제1 리간드가 결합된 나노입자를 포함하는 제1 조성물을 이용하여 박막을 형성하는 단계; 및 상기 박막과 제2 조성물을 접촉하여, 상기 제1 리간드를 제2 리간드로 치환하는 단계;를 포함하며, 상기 제1 리간드는 올레산(oleic acid), 올레일아민(oleylamine), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine) 및 트리옥틸포스핀 옥사이드(trioctylphosphine oxide) 중 하나 이상 포함하고, 상기 제2 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드(tetrabutylammonium halide), 머캅토프로피온산(mercaptopropionic acid), 에틸렌디티올(ethylene dithiol), 티오시아네이트(thiocyanate) 및 염화암모늄(ammonium chloride) 중 2 이상을 포함한다.
- [0017] 한 구체예에서 상기 나노입자는 금속 나노입자 및 반도체 나노입자 중 하나 이상을 포함하며, 상기 금속 나노입자는 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 알루미늄(Al) 및 백금(Pt) 중 하나 이상 포함하고, 상기 반도체 나노입자는 CdSe, PbS, PbSe 및 CsPbBr₃ 중 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0018] 한 구체예에서 상기 제1 조성물은 용제 100 중량부 및 상기 제1 리간드가 결합된 나노입자 0.1~50 중량부를 포함하며, 상기 용제는 헥산, 시클로헥산, 헵탄, 옥탄 및 벤젠 중 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0019] 한 구체예에서 상기 박막은 기판의 적어도 일면에 상기 제1 조성물을 스프레이 코팅, 스핀 코팅, 슬롯 다이 코팅, 롤 코팅, 바 코팅, 딥 코팅, 스크린 프린팅 또는 그라비아 프린팅 하여 형성될 수 있다.
- [0020] 한 구체예에서 상기 제2 조성물은 용제 100 중량부 및 제2 리간드 0.01~50 중량부를 포함하며, 상기 용제는 탄소수 1 내지 10의 알코올을 포함할 수 있다.
- [0021] 한 구체예에서 상기 제2 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드 및 머캅토프로피온산을 30:1~0.3:1 중량비로 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 다른 관점은 상기 나노입자 박막 제조방법에 의해 제조된 나노입자 박막에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 나노입자 박막은 표면에 제2 리간드가 결합된 나노입자를 포함하고, 상기 제2 리간드는 상기 나노입자에 결합된 제1 리간드가 제2 리간드로 치환된 것이며, 상기 제2 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드(tetrabutylammonium halide), 머캅토프로피온산(mercaptopropionic acid), 에틸렌디티올(ethylene dithiol), 티오시아네이트(thiocyanate) 및 염화암모늄(ammonium chloride) 중 2 이상 포함한다.
- [0023] 한 구체예에서 상기 제1 리간드는 올레산(oleic acid), 올레일아민(oleylamine), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine) 및 트리옥틸포스핀 옥사이드(trioctylphosphine oxide) 중 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0024] 한 구체예에서 상기 제2 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드 및 머캅토프로피온산을 30:1~0.3:1 중량비로 포함할 수 있다.
- [0025] 한 구체예에서 상기 나노입자 박막은 두께가 250~300nm 일 수 있다.
- [0026] 다른 구체예에서 상기 나노입자 박막은 표면에 제2 리간드가 결합된 나노입자를 포함하고, 상기 나노입자는 응

집입자와 1차 입자의 바이모달 분포를 가지고 있고, 상기 응집입자는 제2 리간드중 응집성 리간드와 결합된 것이고, 상기 1차 입자는 제2 리간드중 비응집성 리간드와 결합된 것이다.

[0027] 한 구체예에서 상기 제2 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드(tetrabutylammonium halide), 머캅토프로피온산(mercaptopropionic acid), 에틸렌디티올(ethylene dithiol), 티오시아네이트(thiocyanate) 및 염화암모늄(ammonium chloride) 중 2 이상 포함하고, 상기 응집성 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드 및 티오시아네이트 중 하나 이상 포함하고, 상기 비응집성 리간드는 머캅토프로피온산, 에틸렌디티올 및 염화암모늄 중 하나 이상 포함할 수 있다.

[0028] 한 구체예에서 상기 응집입자는 평균입경이 2~50 nm 이고, 상기 1차 입자는 평균입경이 1nm~30nm 일 수 있다.

[0029] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 나노입자 박막을 이용하여 저항도를 조절하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 응집성 리간드와 비응집성 리간드의 중량비를 조절하는 단계;를 포함한다.

[0030] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 나노입자 박막을 이용하여 온도저항계수를 조절하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 응집성 리간드와 비응집성 리간드의 중량비를 조절하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0031] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 나노입자 박막을 포함하는 온도 센서에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 온도 센서는 기관; 및 상기 기관 상에 형성되며, 측정 대상물의 온도에 의해 전기저항이 변하는 나노입자층;을 포함하며, 상기 나노입자층은 표면에 제2 리간드가 결합된 나노입자를 포함하고, 상기 제2 리간드는, 상기 나노입자에 결합된 제1 리간드가 제2 리간드로 치환된 것이며, 상기 제2 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드(tetrabutylammonium halide), 머캅토프로피온산(mercaptopropionic acid), 에틸렌디티올(ethylene dithiol), 티오시아네이트(thiocyanate) 및 염화암모늄(ammonium chloride) 중 2 이상 포함한다.

발명의 효과

[0033] 본 발명에 따라 제조된 나노입자 박막은 감도 및 안정성이 우수하며, 온도 감도의 조절이 용이하고, 저항값 및 온도저항계수 등의 물성 조절이 용이하며, 소비 전력을 최소화하고, 제조 공정의 간소화를 통해 생산성 및 경제성이 우수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 한 구체예에 따른 온도 센서를 나타낸 것이다.

도 2는 실시예 및 비교예 나노입자 박막을 비교한 사진이다.

도 3(a)는 제2 리간드 중량비에 따른 나노입자 박막의 저항 변화 그래프이고, 도 3(b)는 제2 리간드 중량비에 따른 나노입자 박막의 온도저항계수 변화 그래프이며, 도 3(c)는 실시예 1 나노입자 박막의 전류-전압 그래프이다.

도 4(a)는 제1 리간드가 결합된 은 나노입자의 주사전자현미경(TEM) 사진이고, 도 4(b)는 비교예 1의 주사전자현미경(TEM) 사진이고, 도 4(c)는 실시예 1의 TEM 사진이고, 도 4(d)는 비교예 2의 TEM 사진이다.

도 5(a)는 비교예 1의 SEM 사진이며, 도 5(b)는 실시예 1의 SEM 사진이고, 도 5(c)는 비교예 2의 SEM 사진이다.

도 6은 실시예 1 및 비교예 1~2 나노입자 박막의 온도 사이클 시험시 저항 변화율 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기술 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.

[0037] 그리고 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있으므로 그 정의는 본 발명을 설명하는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0039] **나노입자 박막 제조방법**

[0040] 본 발명의 하나의 관점은 나노입자 박막 제조방법에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 나노입자 박막 제조방법은 (S10) 박막 형성단계; 및 (S20) 리간드 치환단계;를 포함한다. 보다 구체적으로 상기 나노입자 박막 제조방법은 (S10) 표면에 제1 리간드가 결합된 나노입자를 포함하는 제1 조성물을 이용하여 박막을 형성하는 단계; 및 (S20) 상기 박막과 제2 조성물을 접촉하여, 상기 제1 리간드를 제2 리간드로 치환하는 단계;를 포함한다.

[0042] **(S10) 박막 형성단계**

[0043] 상기 단계는 표면에 제1 리간드가 결합된 나노입자를 포함하는 제1 조성물을 이용하여 박막을 형성하는 단계이다.

[0044] 상기 제1 리간드는 올레산(oleic acid), 올레일아민(oleylamine), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine) 및 트리옥틸포스핀 옥사이드(trioctylphosphine oxide) 중 하나 이상 포함한다. 상기 제1 리간드를 포함시, 상기 나노입자와의 결합력이 우수하면서, 제1 리간드가 제2 리간드로 용이하게 치환될 수 있다.

[0045] 예를 들면 상기 제1 리간드는 올레산 및 올레일아민을 1:3~1:10 중량비로 포함할 수 있다. 상기 중량비 범위로 포함시 상기 나노입자와의 결합력이 우수하면서, 상기 제1 리간드가 제2 리간드로 용이하게 치환될 수 있다.

[0046] 한 구체예에서 상기 나노입자는 구형, 다면체형, 타원형 또는 부정형일 수 있다. 예를 들면 상기 나노입자는 구형일 수 있다.

[0047] 한 구체예에서 상기 나노입자는 평균크기가 0.1~500nm일 수 있다. 상기 조건에서 상기 나노입자 박막의 감도와 박막 제조시 성형성이 우수할 수 있다.

[0048] 한 구체예에서 상기 나노입자는 금속 나노입자 및 반도체 나노입자 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0049] 예를 들면 상기 금속 나노입자는 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 알루미늄(Al) 및 백금(Pt) 중 하나 이상 포함하고, 상기 반도체 나노입자는 CdSe, PbS, PbSe 및 CsPbBr₃ 중 하나 이상 포함할 수 있다. 상기 종류의 나노입자를 포함시, 상기 나노입자 박막의 감도와 박막 제조시 성형성이 우수할 수 있다.

[0050] 예를 들면 상기 나노입자는 은(Ag)을 포함할 수 있다.

[0051] 한 구체예에서 상기 제1 리간드가 결합된 나노입자는 나노입자 전구체, 올레산(oleic acid) 및 올레일아민(oleylamine)을 이용하여 제조될 수 있다.

[0052] 한 구체예에서 상기 제1 조성물은 용제 100 중량부 및 상기 제1 리간드가 결합된 나노입자 0.1~50 중량부 포함할 수 있다. 상기 함량범위로 포함시 제1 조성물의 분산성이 우수하며, 박막 제조시 성형성이 우수할 수 있다.

[0053] 한 구체예에서 상기 용제는 헥산, 시클로헥산, 헵탄, 옥탄 및 벤젠 중 하나 이상 포함할 수 있다. 상기 용제를 사용시 제1 조성물의 분산성이 우수하며, 박막 제조시 성형성이 우수할 수 있다.

[0054] 한 구체예에서 상기 박막은 기판의 적어도 일면에 상기 제1 조성물을 스프레이 코팅, 스핀 코팅, 슬롯 다이 코팅, 롤 코팅, 바 코팅, 딥 코팅, 스크린 프린팅 또는 그라비아 프린팅 하여 형성될 수 있다.

[0056] **(S20) 리간드 치환단계**

[0057] 상기 단계는 상기 박막과 제2 조성물을 접촉하여, 상기 제1 리간드를 제2 리간드로 치환하는 단계이다.

[0058] 상기 제2 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드(tetrabutylammonium halide), 머캅토프로피온산(mercaptopropionic acid), 에틸렌디티올(ethylene dithiol), 티오시아네이트(thiocyanate) 및 염화암모늄(ammonium chloride) 중 2 이상을 포함한다. 상기 종류의 제2 리간드를 2 이상으로 포함시, 상기 나노입자 박막의 감도와 내구성이 우수하면서, 온도 감도의 조절이 용이하고, 저항 및 온도저항계수 등을 용이하게 조절할 수 있다.

[0059] 예를 들면 양의 온도저항계수 특성을 갖는 제2 리간드, 음의 온도저항계수 특성을 갖는 제2 리간드를 2 이상 혼합시, 상기 제2 리간드의 혼합 농도를 조절해서 온도저항계수를 음(-)과 양(+) 또는 0에 가깝게 조절할 수 있다.

- [0060] 동일한 방법으로 2 이상의 제2 리간드의 혼합 농도를 조절하여, 나노입자박막의 저항을 수 Ω 내지 수 백 kΩ까지 조절할 수 있다.
- [0061] 한 구체예에서 상기 테트라부틸암모늄 할라이드는 테트라부틸암모늄 브로마이드(tetrabutylammonium bromide, TBAB), 테트라부틸암모늄 클로라이드(tetrabutylammonium chloride, TBAC) 및 테트라부틸암모늄 아이오다이드(tetrabutylammonium iodide, TBAI) 중 하나 이상 포함할 수 있다. 예를 들면 테트라부틸암모늄 브로마이드를 포함할 수 있다.
- [0062] 한 구체예에서 상기 제2 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드 및 머캅토프로피온산을 30:1~0.3:1 중량비로 포함할 수 있다. 상기 조건으로 포함시 상기 나노입자 박막의 감도와 내구성이 우수하면서, 온도 감도의 조절이 용이하고, 저항 및 온도저항계수 등을 용이하게 조절할 수 있다. 예를 들면 상기 제2 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드 및 머캅토프로피온산을 30:1~15:1 중량비로 포함할 수 있다.
- [0063] 한 구체예에서 상기 제2 조성물은 용제 100 중량부 및 제2 리간드 0.01~50 중량부를 포함할 수 있다. 상기 함량 조건으로 포함시 제2 조성물의 분산성이 우수하며, 상기 나노입자 박막의 감도와 내구성이 우수할 수 있다.
- [0064] 한 구체예에서 상기 용제는 탄소수 1 내지 10의 알코올을 포함할 수 있다. 예를 들면 메탄올, 에탄올 및 이소프로필 알코올 중 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0065] 한 구체예에서 상기 제2 조성물은, 상기 제2 리간드 구성 성분을 각각 용제에 분산하여 리간드 용액을 제조한 다음, 이들을 혼합하여 제조할 수 있다.
- [0067] **나노입자 박막 제조방법에 의해 제조된 나노입자 박막**
- [0068] 본 발명의 다른 관점은 상기 나노입자 박막 제조방법에 의해 제조된 나노입자 박막에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 나노입자 박막은 표면에 제2 리간드가 결합된 나노입자를 포함하고, 상기 제2 리간드는 상기 나노입자에 결합된 제1 리간드가 제2 리간드로 치환된 것이며, 상기 제2 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드(tetrabutylammonium halide), 머캅토프로피온산(mercaptopropionic acid), 에틸렌디티올(ethylene dithiol), 티오시아네이트(thiocyanate) 및 염화암모늄(ammonium chloride) 중 2 이상 포함한다.
- [0069] 한 구체예에서 상기 제1 리간드는 올레산(oleic acid), 올레일아민(oleylamine), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine) 및 트리옥틸포스핀 옥사이드(trioctylphosphine oxide) 중 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0070] 한 구체예에서 상기 제2 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드 및 머캅토프로피온산을 30:1~0.3:1 중량비로 포함할 수 있다. 상기 조건으로 포함시 상기 나노입자 박막의 감도와 내구성이 우수하면서, 저항 및 온도저항계수 등을 용이하게 조절할 수 있다. 예를 들면 상기 제2 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드 및 머캅토프로피온산을 30:1~15:1 중량비로 포함할 수 있다.
- [0071] 한 구체예에서 상기 나노입자 박막은 두께가 250~300nm 일 수 있다. 상기 범위로 형성시 온도 센싱 감도가 우수할 수 있다.
- [0073] 다른 구체예에서 상기 나노입자 박막은 표면에 제2 리간드가 결합된 나노입자를 포함하며, 상기 나노입자는 응집입자와 1차 입자의 바이모달(bimodal) 분포를 가지고 있고, 상기 응집입자는 제2 리간드중 응집성 리간드와 결합된 것이고, 상기 1차 입자는 제2 리간드중 비응집성 리간드와 결합된 것이다.
- [0074] 상기 1차 입자(primary particle)는 응집되지 않은 상태이며, 상기 응집입자는 상기 나노입자끼리 뭉쳐서 응집된 것일 수 있다.
- [0075] 한 구체예에서 상기 제2 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드(tetrabutylammonium halide), 머캅토프로피온산(mercaptopropionic acid), 에틸렌디티올(ethylene dithiol), 티오시아네이트(thiocyanate) 및 염화암모늄(ammonium chloride) 중 2 이상 포함한다.
- [0076] 상기 응집성 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드 및 티오시아네이트 중 하나 이상 포함하고, 상기 비응집성 리간드는 머캅토프로피온산, 에틸렌디티올 및 염화암모늄 중 하나 이상 포함할 수 있다.

- [0077] 한 구체예에서 상기 응집입자는 평균입경이 20~100nm 이고, 상기 1차입자는 평균입경이 1nm~30nm 일 수 있다.
- [0079] **나노입자 박막을 이용한 저항도를 조절하는 방법**
- [0080] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 나노입자 박막을 이용하여 저항도를 조절하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 응집성 리간드와 비응집성 리간드의 중량비를 조절하는 단계;를 포함한다.
- [0082] **나노입자 박막을 이용한 온도저항계수를 조절하는 방법**
- [0083] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 나노입자 박막을 이용하여 온도저항계수를 조절하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 응집성 리간드와 비응집성 리간드의 중량비를 조절하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0085] **나노입자 박막을 포함하는 온도 센서**
- [0086] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 나노입자 박막을 포함하는 온도 센서에 관한 것이다. 도 1은 본 발명의 한 구체예에 따른 온도 센서를 나타낸 것이다. 상기 도 1을 참조하면, 온도 센서(100)는 기판(10); 및 기판(10) 상에 형성되며 측정 대상물의 온도에 의해 전기저항이 변하는 나노입자층(20);을 포함한다.
- [0087] 한 구체예에서 기판(10)은 글래스(glass), 실리콘(silicone), 폴리아미드(PI), 폴리메틸(메타)아크릴레이트, 폴리에테르술폰(PES), 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 및 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN) 중 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0088] 나노입자층(20)은 표면에 제2 리간드가 결합된 나노입자를 포함하고, 상기 제2 리간드는, 상기 나노입자에 결합된 제1 리간드가 제2 리간드로 치환된 것이며, 상기 제2 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드(tetrabutylammonium halide), 머캅토프로피온산(mercaptopropionic acid), 에틸렌디티올(ethylene dithiol), 티오시아네이트(thiocyanate) 및 염화암모늄(ammonium chloride) 중 2 이상 포함한다.
- [0089] 나노입자층(20)은 측정 대상물의 온도에 의해 전기저항이 변하며, 상기 전기저항 변화를 측정하여 측정 대상물의 온도를 센싱할 수 있다.
- [0090] 한 구체예에서 나노입자층(20)은 두께가 250~300nm 일 수 있다. 상기 범위로 형성시 온도 센싱 감도가 우수할 수 있다.
- [0091] 한 구체예에서 상기 제1 리간드는 올레산(oleic acid), 올레일아민(oleylamine), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine) 및 트리옥틸포스핀 옥사이드(trioctylphosphine oxide) 중 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0092] 한 구체예에서 상기 제2 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드 및 머캅토프로피온산을 30:1~0.3:1 중량비로 포함할 수 있다. 상기 조건으로 포함시 상기 나노입자 박막의 감도와 내구성이 우수하면서, 저항 및 온도저항계수 등을 용이하게 조절할 수 있다. 예를 들면 상기 제2 리간드는 테트라부틸암모늄 할라이드 및 머캅토프로피온산을 30:1~15:1 중량비로 포함할 수 있다.
- [0094] 상기 나노입자 박막은 2 이상의 제2 리간드의 혼합 중량범위에 따라 그 물성을 조절할 수 있으며, 이를 통해서 온도 변화가 없는 스트레인 센서로 활용할 수도 있다.
- [0095] 상기 나노입자 박막은 특정 저항을 구현할 수 있기 때문에 특정 저항을 요구하는 기판 및 전극 등에 활용이 가능하다. 또한 상기 나노입자 박막은 제조 공정이 상온, 상압에서 용액 공정으로 진행 가능하여, 제조 비용을 절감하면서 대량 생산이 가능할 수 있다. 나아가 소비자의 요구에 따른 맞춤형 디바이스와 여러 헬스케어 기반 웨어러블 센서 플랫폼 등 다양한 산업 분야에 응용할 수 있다.
- [0096] 상기 나노입자 박막을 이용하여 제작된 온도 센서는 용액 공정을 통해 간단하고 저렴하게 제작 가능하며, 제작 공정에 소비되는 에너지를 크게 줄일 수 있다. 또한 온도 센서 구동에 필요한 전력이 매우 작으므로 에너지 절약형 저전력 센서로서 전력산업에 기여할 수 있다.
- [0097] 본 발명에서 제작된 온도 센서는 온도 감도 조절이 가능한 웨어러블 센서로써 온도 비간접 소자 등에 응용이 가

능하고, 멀티 센서로 응용될 수 있다. 이는 본 발명이 향후 다양한 센서 플랫폼에서 응용 가능성을 의미하며 다 기능 센서로의 가능성을 가지고 있음을 보인다.

[0099] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통하여 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다. 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0101] 실시예 및 비교예

[0102] 실시예 1

[0103] (1) 제1 조성물 제조: 나노입자 전구체(질산은(AgNO_3)) 1.7g, 올레산 40g 및 올레일아민 4.0g을 혼합한 다음 탈기하고, 질소 분위기에서 160~200℃까지 승온하였다. 그 다음에 마그네틱 바를 이용하여 계속해서 교반하고, 이후 상온 냉각을 통해 상온까지 온도를 낮추고, 원심분리기에 톨루엔 및 에탄올을 혼합하여, 평균입경 3~4nm인 표면에 제1 리간드가 결합된 구형의 은(Ag) 나노입자를 준비하였다. 그 다음에, 용제(옥탄) 100 중량부(3.5g)에 상기 제1 리간드가 결합된 나노입자 28.6 중량부(1g)를 분산하여 제1 조성물을 제조하였다.

[0104] (2) 박막 형성: 기재(두께: 250 μm 의 PET 필름)의 일면에 상기 제1 조성물을 스핀 코팅하여 박막을 형성하였다.

[0105] (3) 리간드 치환: 용제(이소프로필알코올) 100 중량부(39.3g)에, 테트라부틸암모늄 브로마이드(TBAB)를 0.41 중량부(0.1612g) 첨가하여 제1 리간드 용액을 제조하고, 용제(이소프로필알코올) 100 중량부(39.3g)에 머캅토프로피온산(MPA)을 0.135 중량부(0.05307g)을 첨가하여 제2 리간드 용액을 제조하였다. 그 다음에 상기 제1 리간드 용액과 제2 리간드 용액을 9:1 중량비로 포함하는 제2 조성물(제2 리간드로 테트라부틸암모늄 브로마이드(TBAB) 및 머캅토프로피온산(MPA) = 25.6:1 중량비 포함)을 제조하였다. 그 다음에, 상기 제2 조성물에 상기 박막을 침지(접촉)하여, 상기 제1 리간드를 제2 리간드로 치환하여 두께: 250nm의 나노입자 박막을 제조하였다.

[0107] 실시예 2

[0108] 상기 제2 리간드로 테트라부틸암모늄 브로마이드(TBAB) 및 머캅토프로피온산(MPA)을 11.4:1 중량비로 적용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 나노입자 박막을 제조하였다.

[0110] 실시예 3

[0111] 상기 제2 리간드로 테트라부틸암모늄 브로마이드(TBAB) 및 머캅토프로피온산(MPA)을 2.85:1 중량비로 적용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 나노입자 박막을 제조하였다.

[0113] 실시예 4

[0114] 제2 리간드로 테트라부틸암모늄 브로마이드(TBAB) 및 머캅토프로피온산(MPA)을 0.7:1 중량비로 적용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 나노입자 박막을 제조하였다.

[0116] 실시예 5

[0117] 제2 리간드로 테트라부틸암모늄 브로마이드(TBAB) 및 머캅토프로피온산(MPA)을 0.3:1 중량비로 적용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 나노입자 박막을 제조하였다.

[0119] 비교예 1

[0120] 제2 리간드로 테트라부틸암모늄 브로마이드(TBAB) 단독 적용한 것을 제외하고 상기 실시예와 동일한 방법으로

나노입자 박막을 제조하였다.

비교예 2

제2 리간드로 머캅토프로피온산(MPA) 단독 적용한 것을 제외하고 상기 실시예와 동일한 방법으로 나노입자 박막을 제조하였다.

물성평가

상기 실시예 1~5 및 비교예 1~2에 대하여, 나노입자 전극의 전기적 변화를 관찰하였다.

(1) 전기저항(Ω): 상기 실시예 1~5 및 비교예 1~2에 대하여 전기저항 측정기기(Tektronics, Keithley 4200 source meter)를 이용하여 전기저항을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

(2) 온도저항계수(/K): 상기 실시예 1~5 및 비교예 1~2에 대하여 측정기기(Tektronics, Keithley 4200 source meter)를 이용하여 온도저항계수를 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

(3) 온도 사이클 시험: 상기 실시예 및 비교예 중 대표적으로 실시예 1 및 비교예 1~2에 대하여, 온도 저항 변화를 측정하였다. 구체적으로, 25℃-50℃-25℃의 온도 변화를 1 사이클로 하여, 3 사이클을 실시하였으며, 각 사이클 마다 측정기기(Tektronics, Keithley 4200 source meter)를 이용하여 실시예 1 및 비교예 1~2의 나노입자 박막의 저항변화율($\Delta R/\Delta R_0$)을 측정하여 하기 도 6에 나타내었다.

표 1

	실시예					비교예	
	1	2	3	4	5	1	2
전기저항(Ω)	200	1400	8.0×10^5	1.0×10^6	1.3×10^6	5.0	1.45×10^6
TCR(/K)	0.00003	-0.0031	-0.0034	-0.0038	-0.004	0.001	-0.004

상기 표 1의 결과를 참조하면, 실시예 1~5는 비교예 1~2 사이의 TCR 및 전기저항값을 가지며, 상기 TCR 및 전기저항 특성을 자유롭게 조절할 수 있음을 알 수 있다.

도 2는 상기 실시예 및 비교예 중 실시예 1~4 및 비교예 1~2 나노입자 박막의 색상 변화를 비교한 사진이다.

또한 도 3(a)는 제2 리간드 중량비에 따른 나노입자 박막의 저항 변화 그래프이고, 도 3(b)는 제2 리간드 중량비에 따른 나노입자 박막의 온도저항계수 변화 그래프이며, 도 3(c)는 실시예 1 나노입자 박막의 전류-전압 그래프이다.

상기 도 3(a)를 참조하면, 상대적으로 거리가 짧은 제2 리간드(테트라부틸암모늄 브로마이드)를 적용하여 제조된 나노입자 박막은, 상대적으로 거리가 긴 제2 리간드(머캅토프로피온산)만 적용한 경우보다 저항도가 높은 것을 알 수 있다. 또한, 제2 리간드로 테트라부틸암모늄 브로마이드와 머캅토프로피온산을 혼합 사용하는 경우, 머캅토프로피온산의 함량이 증가할 수록, 나노입자 박막의 저항도가 증가하는 경향을 보였다. 또한, 2 이상의 제2 리간드를 혼합시, 각 리간드의 비율을 조절하는 것으로 저항을 수Ω에서 수백 kΩ까지 조절할 수 있음을 알 수 있었다.

상기 도 3(b)를 참조하면, 2 이상의 제2 리간드 혼합시, 각 리간드의 중량비율을 조절하여 나노입자 박막의 온도-저항 계수 (Temperature coefficient of Resistivity, TCR) 역시 조절 가능함을 알 수 있다. 상기 TCR은 온도 센서의 감도로 정의된다. 이는 리간드 길이에 따른 전도 원리가 다르기 때문이다.

상기 실시예의 결과를 참조하면, 제2 리간드의 테트라부틸암모늄 브로마이드 및 머캅토프로피온산을 약 20:1 중량비 이상으로 포함시 양(+)의 TCR이 가능하고, 테트라부틸암모늄 브로마이드 및 머캅토프로피온산을 약 11:1 중량비 이하로 포함시 음의 TCR이 가능할 수 있다. 이들 사이의 함량 범위에서는 0에 가까운 TCR을 확보할 수 있다.

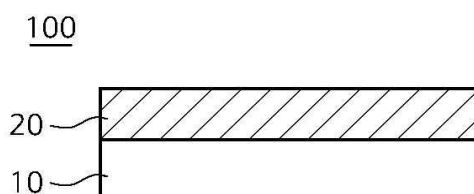
- [0137] 또한 상기 도 3(c)를 참조하면, 실시예 1은 온도가 섭씨 25도 및 45도에서 나노입자 박막의 저항값이 거의 동일하며, TCR이 약 $3.0 \times 10^{-5}/K$ 임을 알 수 있었다.
- [0138] 도 4(a)는 제1 리간드가 결합된 은 나노입자의 주사전자현미경(TEM) 사진이고, 도 4(b)는 비교예 1의 주사전자현미경(TEM) 사진이고, 도 4(c)는 실시예 1의 TEM 사진이고, 도 4(d)는 비교예 2의 TEM 사진이다.
- [0139] 상기 도 4(a)를 참조하면, 합성 직후의 제1 리간드 결합된 은 나노입자는 일정한 크기를 가지며 입자간 거리를 균일하게 유지하고 있다. 상기 도 4(b)를 참조하면, 제2 리간드로 테트라부틸암모늄 브로마이드 만을 적용한 나노입자는 서로 융화되어 크기가 50nm까지 성장했으며, 상기 도 4(d)를 참조하면, 제2 리간드로 머캅토프로피온 만을 적용한 나노입자는 입자 크기 변화가 거의 없었고 입자간 거리를 일정하게 유지하고 있다. 상기 도 4(c)를 참조하면, 두 리간드를 혼합하여 치환된 은 나노입자의 경우 둘의 중간 상을 보였다.
- [0140] 도 5(a)는 비교예 1의 SEM 사진이며, 도 5(b)는 실시예 1의 SEM 사진이고, 도 5(c)는 비교예 2의 SEM 사진이다. 상기 도 5를 참조하면, 제2 리간드로 테트라부틸암모늄 브로마이드만 적용한 비교예 1의 경우 일부 응집이 일어났으며 제2 리간드로 머캅토프로피온 만을 적용한 비교예 2의 경우 응집 없이 고른 표면을 형성하였다. 또한 실시예 1의 경우 상기 비교예 1 및 2의 중간 상을 보였다.
- [0141] 도 4 및 도 5는 제2 리간드의 길이에 따른 현상이다. 제2 리간드로 테트라부틸암모늄 브로마이드 만을 적용하여 치환된 은 나노입자는 리간드의 길이가 짧기 때문에 나노입자간 융화가 잘 일어나고, 제2 리간드로 머캅토프로피온산 만을 적용하여 치환된 은 나노입자는 리간드의 길이가 상대적으로 길기 때문에 입자간 융화가 일어나지 않는다. 나노입자간 융화가 일어난 비교예 1의 경우, 입자간 전자 이동이 금속과 같은 형태를 띠며 융화가 일어나지 않고 떨어져 있는 비교예 2의 경우 도약 전도 메커니즘을 따라 전자가 이동하게 됨을 알 수 있었다.
- [0142] 도 6은 실시예 1 및 비교예 1~2 나노입자 박막의 온도 사이클 시험시 저항 변화율 변화를 나타낸 그래프이다. 상기 도 6의 결과를 참조하면, 비교예 1 및 2는 온도 사이클 시험시 해당 TCR 값에 따라 저항변화율($\Delta R/\Delta R_0$)이 크게 변화하였으나, 실시예 1의 경우 저항변화율($\Delta R/\Delta R_0$) 값이 0%에 수렴함으로서 온도변화에 따라 저항이 변하지 않는 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 1의 경우 TCR 값이 $3 \times 10^{-5}/K$ 이며, 25℃-50℃-25℃의 온도 사이클 시험에서도, 나노입자 박막의 저항값이 거의 동일한 나노입자 박막을 제조할 수 있음을 알 수 있었다.
- [0144] 이제까지 본 발명에 대하여 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

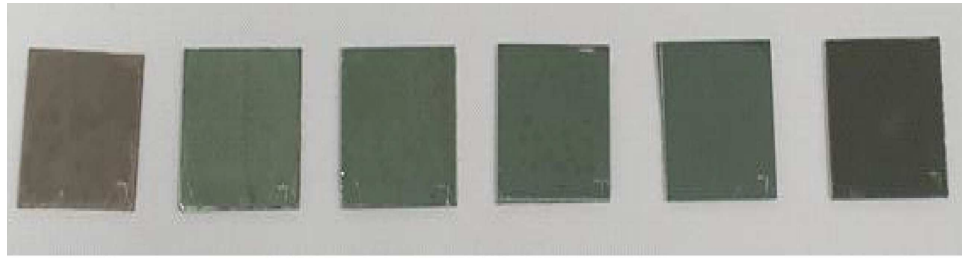
- [0146] 10: 기관 20: 나노입자층
100: 온도 센서

도면

도면1

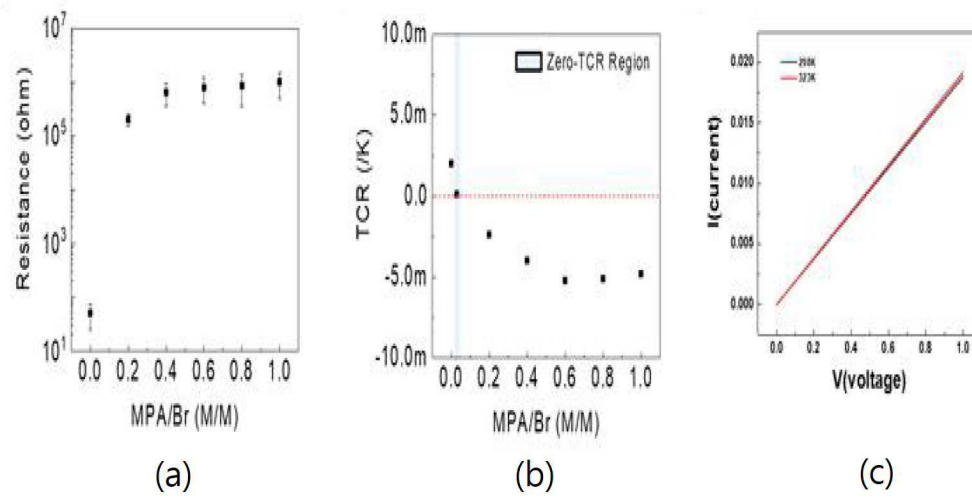


도면2

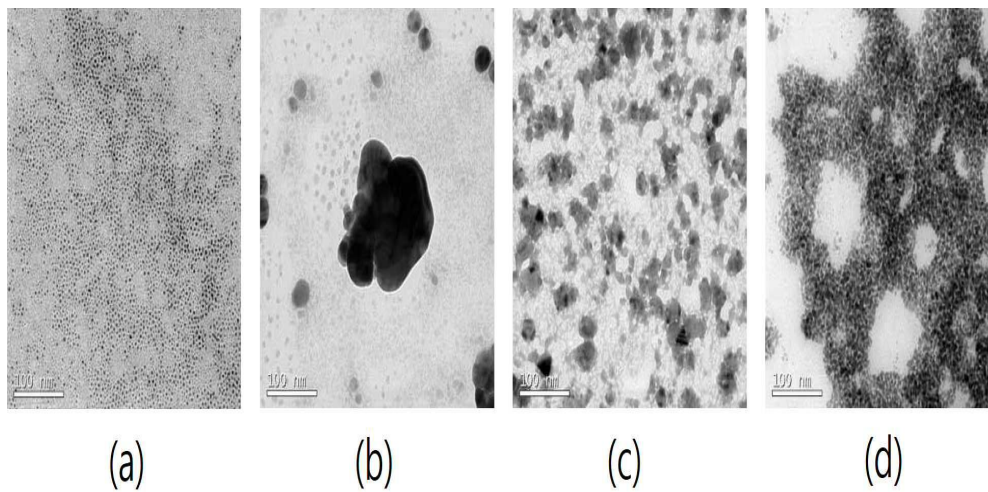


(a) 비교예 1 (b) 실시예 1 (c) 실시예 2 (d) 실시예 3 (e) 실시예 4 (f) 비교예 2

도면3

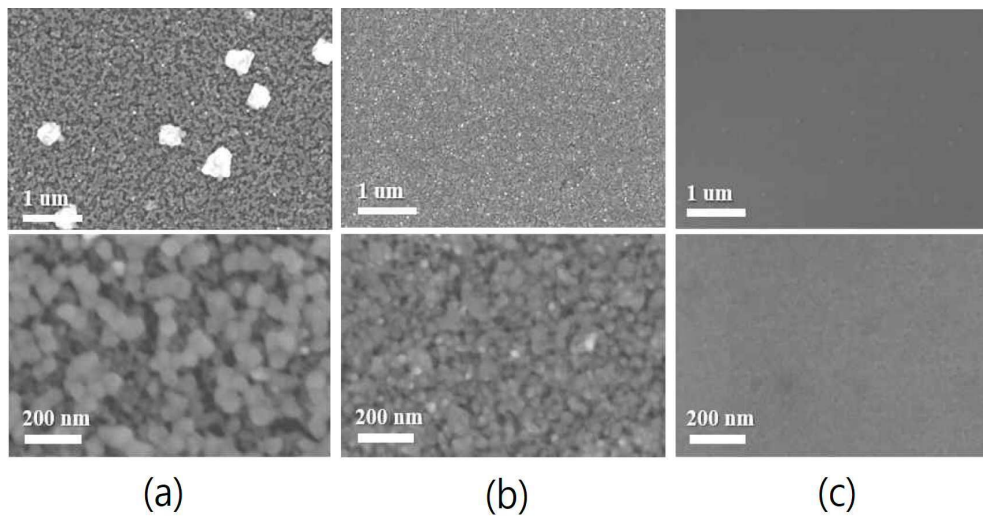


도면4



(a) (b) (c) (d)

도면5



도면6

