

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 6월 19일 (19.06.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/092298 A1

- (51) 국제특허분류:
B22F 9/24 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/007691
- (22) 국제출원일: 2013년 8월 27일 (27.08.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0143917 2012년 12월 11일 (11.12.2012) KR
- (71) 출원인: 삼성정밀화학 주식회사 (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD) [KR/KR]; 680-090 울산시 남구 여천로 217번길 19, Ulsan (KR). 연세대학교 산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) [KR/KR]; 120-749 서울시 서대문구 연세로 50 연세대학교, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김미영 (KIM, Mi Young); 134-861 서울시 강동구 천호1동 22-17호 평대미진아파트 101동 902호, Seoul (KR). 유의현 (RYU, Eui Hyun); 305-762 대전시 유성구 전민동 464-1 엑스포아파트 405동 1206호, Daejeon (KR). 임민기 (LIM, Min Ki); 302-740 대전시 서구 만년동 초원아파트 102동 201호, Daejeon (KR). 박찬혁 (PARK, Chan Hyuk); 150-771 서울시 영등포구 당산동 5가 삼성래미안 4차아파트 410동 301호, Seoul (KR). 문주호 (MOON, Joo Ho); 120-824 서울시 서대문구 연희동 84-9, Seoul (KR). 우규희 (WOO,

Kyoo Hee); 121-100 서울시 마포구 노고산동 신촌 포스빌 1220호, Seoul (KR). 김영우 (KIM, Young Woo); 702-848 대구시 북구 읍내동 655-2번지, Daegu (KR). 김인혁 (KIM, In Hyuk); 120-140 서울시 서대문구 신촌동 1-122번지 303호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 정태훈 (JEONG, Tae Hoon) 등; 135-848 서울시 강남구 역삼로 558, 7층 티앤아이국제특허법률사무소, Seoul (KR).

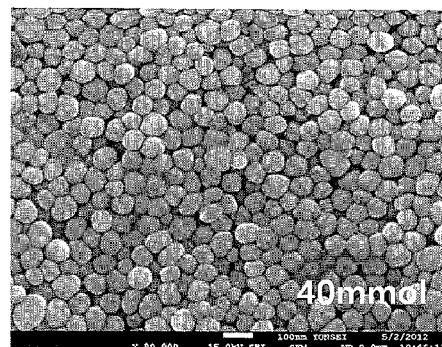
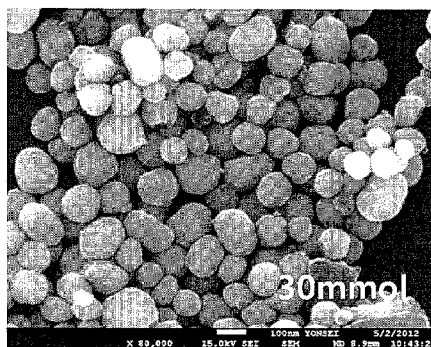
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING METAL NANOPARTICLES

(54) 발명의 명칭 : 금속 나노입자의 제조 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing metal nanoparticles by preparing a reaction solution by dissolving in a capping agent a metal precursor, which is a precursor of the metal nanoparticles and is represented by a formula below, and then reacting same for 1 to 4 hours at a reaction temperature of 250 to 350°C. [Formula 1] $M-R_m$, wherein with respect to the formula, M is Cu, Ni, Fe, Co, Zn, Cr, or Mn, wherein $m=1$ to 5, and a plurality of Rs can be identical or different from each other. The present invention is for controlling the concentration, reaction time, and temperature of the precursor, and can control the size and form of nanoparticles that are produced. Also, the present invention can control the degree of oxidation and electrical properties of particles during a synthesis. The present invention provides a low-cost method for mass-producing nanoparticles of a metal.

(57) 요약서: 본 발명은 금속 나노입자의 전구체로서 하기 식으로 표현되는 금속 전구체를 캡핑화제(capping agent)에 용해시켜 반응액을 제조한 후, 이를 250 내지 350°C의 반응 온도에서 1 내지 4 시간 동안 반응시킴으로써 금속 나노입자를 제조하는 방법에 관한 것이다. [식 1] $M-R_m$ 상기 식에서 M은 Cu, Ni, Fe, Co, Zn, Cr 또는 Mn이고, $m=1\sim5$ 이고, 복수의 R은 동일 또는 상이할 수 있다. 본 발명은 전구체의 농도, 반응 온도 및 시간을 조절하는 것으로 생성되는 나노입자의 입도 및 형태를 제어할 수 있다. 또한 합성 과정에서 입자의 산화도 및 전기적 물성을 제어할 수 있다. 본 발명은 가격적으로 저렴한 금속의 나노입자를 대량 생산할 수 있는 방법을 제공한다.

WO 2014/092298 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 금속 나노입자의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 금속 나노입자를 대량으로 합성하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 투명 전도성 전극(TCEs; Transparent Conductive Electrodes)의 중요성은 터치 패널, 평판 디스플레이, 다른 광전자 소자 등의 응용을 위해 그 중요성이 날로 커져가고 있다. ITO는 유기 태양전지 등의 분야에서 현재 투명 전극으로 가장 폭넓게 사용되는 재료이지만 소성 재료라 깨지기 쉬우며 휨 변형 등에 취약하여 폴리머 기판 위에 코팅했을 때 기판을 구부리면 막이 부서지는 단점이 있다. 그리고, 무엇보다 In의 희소성으로 인하여 가격이 점점 증가하고 있으며, 그 공급에 있어 문제점이 대두되고 있는 현실이다.
- [3] 최근 이러한 ITO의 문제점들을 해결하기 위한 방안으로 플렉서블 투명 전극이면서 ITO를 대체 할 수 있는 재료로 거론되고 있는 것들에, 전도성 폴리머 또는 나노 기술의 발달로 뛰어난 광전기적 특성을 갖게 된 탄소 나노 튜브, 그래핀, 금속 나노와이어 또는 금속 나노입자 등의 금속 나노구조가 있다.
- [4] 금속 나노입자는 전도성 잉크의 형태로 제조되어 잉크젯 등의 공정에 의해 전극 제조에 이용된다. 이러한 금속 나노입자는 금, 은, 백금, 구리, 니켈, 철, 코발트, 아연, 크롬, 망간 등의 입자를 포함할 수 있다. 이 중에서 구리, 니켈, 철, 코발트, 아연, 크롬, 망간 입자는 귀금속 나노 입자에 비하여 제조 비용이 저렴하지만, 산화 안정성이 낮다는 문제점이 있다.
- [5] 특히 구리(Cu)는 저렴한 가격과 함께 우수한 전도성을 지니고 있다. 그러나 나노입자 상태에서는 표면이 쉽게 산화됨에 따라 전도성이 크게 저하되기 때문에 전도성 잉크로서의 사용이 어렵다. 또한 표면 산화를 방지하기 위해서 사용되는 산화방지제에 의해서도 전도성이 떨어질 수 있는 문제가 있다. 또한 현재 전도성 잉크의 나노입자로서 주로 사용되는 은(Ag)은 매우 고가이고 최근 가격이 급등함에 따라 비교적 저가이면서 높은 전기 전도성 확보가 가능한 대체 물질이 절실히 요구되고 있다.
- [6] 한편 금속의 나노입자를 제조하는 공정에서는 입도를 제어하면서 균일한 크기로 입자를 제조하는 것이 관건이다. 또한 산업적인 이용을 위해서는 나노입자를 대량으로 생산할 수 있는 방법이 제시되어야 한다. 현재 나노입자의 대량 생산을 위해 주로 사용되는 방법은 Hot Injection 방식이다. 그러나, 이는 나노입자의 입도를 제어하기에는 용이하지만, 고농도의 반응이 어려우며, 합성 방법이 복잡하여 대량 생산에 이용하기에는 문제가 있다.
- [7] 따라서 비교적 저가의 금속 재료를 이용하면서도 균일한 입도를 갖는 금속 나노입자를 대량으로 제조할 수 있는 방법의 개발이 요구되고 있다. 또한 그것이

입자의 산화도 및 전기적 물성을 제어할 수 있는 것이라면 더욱 바람직하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 금속 나노입자의 제조 방법으로서 합성법이 간단하여 scale up에 용이한 금속 나노입자 제조 기술을 제공하고자 한다.
- [9] 본 발명은 합성시 반응 농도, 반응 온도, 반응 시간 등의 조건을 조절함으로써 금속 나노입자의 입도, 산화도 및 전기적 물성을 제어할 수 있는 방법을 제공하고자 한다.
- [10] 본 발명은 가격적으로 저렴하고 우수한 전도도를 갖는 금속의 전극 개발에 이용될 수 있다.

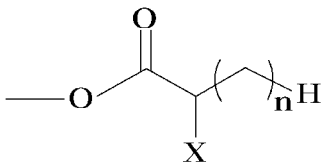
과제 해결 수단

- [11] 본 발명은 금속 나노입자의 전구체로서 하기 식으로 표현되는 금속 전구체를 캡핑화제(capping agent)에 용해시켜 반응액을 제조한 후, 이를 250 내지 350 °C의 반응 온도에서 1 내지 4 시간 동안 반응시킴으로써 금속 나노입자를 제조하는 방법을 제공한다:

- [12] [식 1]

- [13] $M-R_m$

- [14] 상기 식에서 M은 Cu, Ni, Fe, Co, Zn, Cr 또는 Mn이고, $m=1\sim5$ 이고,

- [15] R은 이며, 복수의 R은 동일 또는 상이할 수 있다.

- [16] (여기서, X는 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 할로젠이며, n은 0 내지 23의 정수이다.)

- [17] 바람직하게, 상기 전구체는 금속 헥사노에이트(metal hexanoate)이며, 더욱 바람직하게는 구리 bis 헥사노에이트(Copper(II) bis(2-ethylhexanoate))이다.

- [18] 바람직하게, 상기 캡핑화제(capping agent)는 탄소수 4 내지 18의 알킬기를 갖는 아민이다.

- [19] 바람직하게, 상기 아민은 부틸 아민(butylamine), 옥틸 아민(octylamine), 도데실 아민(dodecylamine) 또는 올레일 아민(Oleylamine)이다.

- [20] 바람직하게, 상기 반응액 내 전구체의 함량은 상기 캡핑화제 50 ml 당 30 내지 60 mmol이다.

- [21] 바람직하게, 상기 반응은 비활성 분위기 또는 환원 분위기에서 수행된다.

- [22] 본 발명은 코어의 금속 입자가 올레일 아민 리간드와 결합된 형태의 금속 나노입자를 제공한다.

- [23] 바람직하게, 상기 코어 금속 입자는 구리이다.

발명의 효과

- [24] 본 발명에 의하면 용이한 방법으로 금속 나노입자의 입도를 조절하고 산화 안정성 및 전기적 물성을 제어할 수 있다. 특히 본 발명은 비교적 낮으나 가격적으로 저렴한 금속으로부터 대량으로 나노입자를 생산하는 데에 유리하다.

도면의 간단한 설명

- [25] 도 1은 본 발명의 일 실시예에서 사용하는 반응기 및 그로부터 제조된 나노입자의 모식도이다.
- [26] 도 2는 실시예 1 및 5에서 제조된 입자에 대한 SEM 사진이다.
- [27] 도 3은 실시예 1 및 6에서 제조된 입자에 대한 SEM 사진이다.
- [28] 도 4는 실시예 1 내지 4에서 제조된 입자에 대한 SEM 사진이다.
- [29] 도 5 및 6은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 입자에 대한 XRD(X-ray diffraction) 데이터이다.
- [30] 도 7 및 8은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 입자로부터 필름을 형성한 후 전기 저항을 측정한 결과이다.

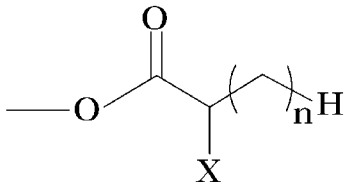
발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [31] 본 발명은 금속 나노입자의 전구체를 캡핑화제(capping agent)와 혼합하여 반응액을 제조한 후 이를 승온하여 반응시키는 간단한 방법으로 금속 나노입자를 제조하는 방법을 제공한다.
- [32] 본 발명에서 사용되는 금속의 전구체는 일 실시예로서 하기 식으로 표현되는 구조를 갖는 화합물이다:

[33] [식 1]

[34] $M-R_m$

[35] 상기 식에서 M은 Cu, Ni, Fe, Co, Zn, Cr 또는 Mn이고, $m=1\sim5$ 이고,

[36] R은 이며, 복수의 R은 동일 또는 상이할 수 있다.

[37] (여기서, X는 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 할로젠이며, n은 0 내지 23의 정수이다.)

[38] 본 발명에서 바람직하게 코어의 금속으로 사용하는 것은 귀금속 나노 입자에 비하여 제조 비용이 저렴한 구리, 니켈, 철, 코발트, 아연, 크롬 또는 망간이다. 또한 바람직하게, 상기 전구체는 금속의 헥사노에이트(metal hexanoate)이다.

[39] 상기 금속의 전구체는 사용 용매에 대해 고 용해성이라는 특징을 갖는 물질이다. 따라서 합성을 위한 반응액의 제조가 용이하다. 본 발명에서는 상기 전구체를 용매이자 캡핑화제에 용해시켜 반응액을 제조한다. 즉 별도의 용매를 사용하지 않고 상기 전구체를 캡핑화제에 바로 용해시키는 것으로 반응액의 제조를 완성한다. 상기 캡핑화제는 전구체를 환원시켜 금속의 나노입자 형태로

만들며 형성된 나노입자 주위를 감싸 입자를 안정화시키는 역할을 한다. 또한 캡핑화제는 제조된 금속 나노입자의 산화를 막는 역할을 한다. 이를 위해 캡핑화제는 적당한 체인 길이를 갖는 것이 바람직하다. 따라서 금속의 전구체에 대해 적당한 캡핑화제를 찾는 것이 관건이다. 본 발명에서는 캡핑화제로 아민을 사용한다. 상기 아민은 탄소수 4 내지 18의 알킬기를 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명에서는 바람직하게 캡핑화제로 부틸 아민(butylamine), 옥틸 아민(octylamine), 도데실 아민(dodecylamine), 올레일 아민(Oleylamine) 등을 사용할 수 있다. 더욱 바람직하게는 캡핑화제로 올레일 아민(Oleylamine)을 사용한다. 올레일 아민은 지방산(fatty acid)인 올레산(oleic acid)의 아민이며, 상대적으로 분자량이 크기 때문에 금속 나노입자와 결합하여 입자 표면에 층을 형성할 수 있다. 그 결과, 외부의 산소가 금속 나노 입자의 코어로 확산되는 것을 방지함으로써 금속 나노 입자의 산화 안정성을 증가시킬 수 있다. 또한, 상기 금속 나노 입자와 결합한 올레인 아민은 유기 용매 내에서 나노 입자의 분산을 용이하게 할 수 있다.

- [40] 본 발명에서 사용하는 금속의 전구체는 캡핑화제에 대해 고 용해성을 가지므로 별도의 용매 없이 캡핑화제에 녹여 반응액을 제조하는 것은 물론 반응액 중의 전구체의 농도를 조절하여 목적으로 하는 적합한 입도의 나노입자를 제조할 수 있다. 전구체는 바람직하게 상기 캡핑화제 50 ml 당 30 내지 60 mmol 사용한다. 전구체를 30 mmol 미만으로 사용할 경우 입자가 굵고 성기며 균일성도 우수하지 못하다. 반면 60 mmol을 초과하여 사용할 경우 고농도의 전구체가 한꺼번에 반응에 참가하여 입자의 응집이 일어날 가능성이 있다. 따라서 전구체의 농도가 적절한 경우 입자의 크기를 제어할 수 있을 뿐만 아니라 균일한 입도의 나노입자를 제조할 수 있다.
- [41] 상기 전구체는 나노입자의 획득에 있어 유리하다. 암모늄 리간드 염 등 기존의 전구체들을 사용할 때 입자의 응집(aggregation)이 발생하여 나노입자의 형태를 얻기가 곤란한 조건의 합성 방법에 있어서도 본 발명의 상기 전구체를 사용하면 응집이 일어나지 않고 입자의 형태가 유지되고 최종 생성물로서 나노입자가 수득되는 것이 확인된다.
- [42] 상기 전구체는 캡핑화제에 용해시켜 제조된 반응액을 일정 온도로 승온시킨 후 일정 시간 동안 반응시키는 방법으로 나노입자의 형태로 제조할 수 있다. 또한 반응 온도 또는 시간을 조절함으로써 제조되는 나노입자의 입도 및 입도의 분포를 용이하게 조절할 수 있다. 바람직하게 반응액을 250 내지 350 °C로 까지 승온시킨 후 그 온도에서 1 내지 4 시간 동안 반응을 진행시킨다. 250 °C 미만의 온도에서 반응을 진행할 경우 제조되는 입자의 입도 분포가 균일하지 못하고, 반면 350 °C를 초과하는 고온에서 반응시킬 경우 입자의 뭉침 현상(aggregation)이 발생된다. 또한 1 시간 미만의 반응 시간에 의할 경우 바람직한 사이즈 및 양의 입자 생성이 일어나지 않고, 반대로 4 시간을 초과하는 장시간의 반응에 의하면 입자의 뭉침 현상이 일어난다. 또한 반응 시간이

길어질수록 전체적인 입자의 크기가 증가하는 경향이 있다.

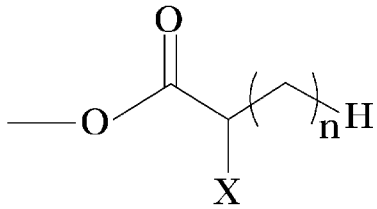
- [43] 한편 상기 반응 동안 반응기는 진공 분위기, 환원 분위기 또는 비활성 기체 분위기로 유지시키는 것이 바람직하다. 대기 분위기에서 합성을 진행할 경우 금속 나노입자가 산화된다. 따라서 반응 중 대기로부터 금속의 산화를 제어하고 나아가 금속의 환원을 돕기 위해 바람직하게 질소(N_2) 퍼징을 유지한 상태에서 합성을 진행한다. 산화가 제어된 나노 입자는 전기적 물성이 향상되는 것이 확인된다.
- [44] 또한 전구체와 캡핑화제를 혼합하여 반응액을 제조한 후 반응을 진행시키기 전에는 반응액 내의 수분을 제거하는 과정(degassing)을 수행하는 것이 바람직하다. 이것은 반응액에 대하여 진공 또는 질소와 같은 환원 분위기를 반복적으로 가해주는 것으로 수행할 수 있다.
- [45] 상술한 바와 같이 본 발명은 금속의 헥사노에이트를 전구체로 사용하여 전구체의 농도, 반응 온도 및 시간을 조절하는 방법으로 나노입자의 분포 및 입도를 제어할 수 있다. 또한 본 발명은 고 용해성의 전구체를 캡핑화제에 녹인 반응액을 일정 반응 온도에서 일정 시간 동안 반응시키는 간단한 방법으로 금속 나노입자를 생산할 수 있기 때문에 금속 나노입자의 대량 생산을 위해 용이하게 scale-up 될 수 있다.
- [46] 상기 공정을 통해 얻어진 금속 나노 입자의 직경은, 예를 들어 약 1 내지 약 100nm 일 수 있으며, 바람직하게는 약 1 내지 약 50 nm 일 수 있다.
- [47] 일 실시예로서 도 1에서와 같이 본 발명에서 제조된 나노입자는 캡핑화제로 사용된 올레일 아민이 코어의 금속 입자를 둘러싸고 있는 구조가 된다. 이에 따라 금속 입자의 형태 및 산화 안정성이 개선된다. 그러므로 본 발명의 방법은 구리와 같이 산화되기 쉬운 금속으로부터 나노입자를 제조하는 경우 유리하게 적용될 수 있다.
- [48] 이하 실시예에 의해 본 발명을 설명한다. 그러나 이것은 발명의 이해를 돕기 위한 것이므로 본 발명에 이에 한정되는 것으로 이해되어서는 안된다.
- [49] 실시예 1
- [50] 도 1에 도시된 바와 같은 3-neck 둥근 플라스크의 반응기에 구리(II) bis (2-에틸헥사노에이트)(Copper(II) bis(2-ethylhexanoate)) 13.998 g을 계량하여 넣고, 플라스틱 시린지를 이용하여 올레일 아민(Oleylamine, OLA) 50 ml를 투입했다. 이 반응기에 스티어링 바를 넣고 반응기와 3 neck 커버에 그리스를 발라 클램프로 연결하고 중간의 neck에 컨덴서를 연결하였다. 컨덴서 상부는 진공 라인(vacuum line)과 연결되어 있으며 연결 부위마다 그리스를 발라 leak를 방지하였다.
- [51] 반응기를 핫 플레이트에 장착하고 150 °C에서 500 rpm 으로 교반하여 반응물을 용해시켰다. 이때 반응액은 진한 청색이었다.
- [52] 다음으로 반응액으로부터 수분을 제거하기 위하여 상기 온도에서(핫 플레이트 상(150 °C)에서) 30 분 동안 반응기 내부로 진공 및 질소 가스를 반복적으로 가했다.

- [53] 반응 전에 예열시켜 놓았던 히팅 맨틀(heating mantle)로 반응기를 옮겨 승온을 시작하였다. 이때 반응기를 옮기는 과정에서 호일 등으로 반응기를 감싸주어 열방출을 최대한 막아주었다. 질소 분위기 하에서 천천히 저어주면서(500 rpm) 20 분에 걸쳐 250 °C까지 승온 시켰다. 그런 다음 질소 퍼징을 유지하면서 반응액의 내부 온도 250 °C에서 1 시간 동안 반응을 진행시켰다. 반응은 250 °C에 도달 시점으로부터 1 시간 동안 진행되도록 하였다.
- [54] 반응이 진행됨에 따라 가스가 발생하는데 이때 발생하는 가스는 시린지를 사용하여 제거했다. 1 시간 후 반응을 종료하고 자연 냉각시켰다. 반응의 종료에 따라 반응액은 진한 갈색으로 변하였다.
- [55] 반응 종료 후 반응액에 직접 헥산(Hexane) 10 ml를 투입하여 희석시키고 10 분 동안 교반하였다. 원심분리용 튜브(40ml 용량)에 상기 희석된 반응액 10 ml, 헥산 5 ml, 이소프로필알콜(Isopropyl alcohol, IPA) 20 ml를 넣고 vortex로 충분히 혼합시켜 주었다. 10000 rpm/5분 간 원심분리하여 생성물 입자를 수득하였다.
- [56] 실시에 2
- [57] 반응시간을 2 시간으로 하여 반응을 진행시키는 것을 제외하고 실시예와 동일한 방법으로 금속 나노입자를 제조하였다.
- [58] 실시에 3
- [59] 반응시간을 3 시간으로 하여 반응을 진행시키는 것을 제외하고 실시예와 동일한 방법으로 금속 나노입자를 제조하였다.
- [60] 실시에 4
- [61] 반응시간을 4 시간으로 하여 반응을 진행시키는 것을 제외하고 실시예와 동일한 방법으로 금속 나노입자를 제조하였다.
- [62] 실시에 5
- [63] 구리(II) bis (2-에틸헥사노에이트)(Copper(II) bis(2-ethylhexanoate))를 10.498 g 로 사용하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 금속 나노입자를 제조하였다.
- [64] 실시에 6
- [65] 반응 온도를 300 °C로 하여 반응을 진행시키는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 금속 나노입자를 제조하였다.
- [66] 비교예 1
- [67] 실시예 1에서 반응 중 질소 퍼징을 하지 않은 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 합성법을 진행하였다.
- [68] 평가
- [69] 1. 입자의 균일성 및 크기 조절 수단의 확인
- [70] 실시예 1 내지 6에서 제조된 입자에 대해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope(SEM)) 촬영을 하였다. 결과를 도 2 내지 4에 걸쳐 각각 나타내었다.
- [71] 도 2(실시예 1 및 5)에서 전구체의 농도에 따라 입자의 크기가 달라졌다. 농도가 커질수록 조밀하고 비교적 작은 입자가 얻어졌다.

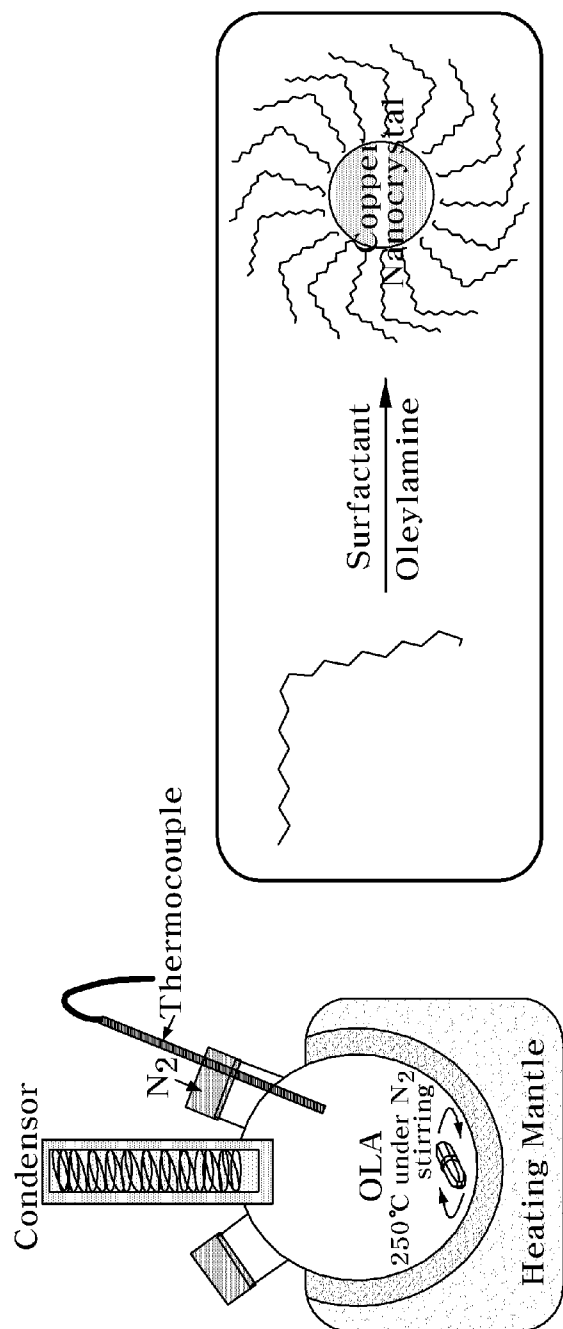
- [72] 도 3(실시에 1 및 6)에서 반응 온도에 따라 입자의 크기 및 형태가 달라지는 것을 확인할 수 있다. 반응 온도가 높아짐에 따라 입자 형태에서의 다소간의 변화가 발견되었다.
- [73] 도 4(실시에 1 내지 4)에서 반응 시간에 따라 입자의 크기가 달라지는 것을 확인할 수 있다. 반응 시간 1 시간 내지 4 시간 까지 비교적 안정된 입자의 형태 및 크기가 유지되었다.
- [74] 상기 결과로부터 전구체의 농도, 반응 온도 및 반응 시간을 조절하여 생성되는 나노입자의 크기 및 형태를 조절할 수 있음이 확인된다.
- [75] 2. 합성 중 질소 퍼징의 역할 확인
- [76] (1) XRD
- [77] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 입자에 대해 XRD 촬영을 하였다. 결과를 도 5 및 6에 나타내었다. 결과를 보면 합성 중 질소 퍼징을 하지 않은 즉, 산화 미 제어된 상태에서 제조된 비교예 1의 입자에서는 부분적으로 산화구리(CuO 및 Cu_2O)의 피크가 발견되었다. 그러나 실시예 1의 입자에서는 그러한 피크가 발견되지 않았다. 즉 깨끗한 Cu 피크만 발견되어 반응 중 질소 퍼징으로 산화가 제어된 상태에서 제조된 경우 구리의 산화가 방지되었음을 확인할 수 있다.
- [78] (2) 전기 전도성 측정
- [79] 실시예 1에서 제조된 입자를 각각 용매로서 무수 옥탄(Anhydrous octane)에 용해시켜 25wt%의 잉크를 제조하였다. 이것을 유리 기판(2cmX2cm) 상에 LAURELL사 model: WS-650MZ-8NPP 의 장치를 사용하여 2000 rpm로 20 초간 스핀 코팅하였다. 코팅된 필름을 진공하에서 200 °C, 250 °C 및 300 °C의 온도에서 2 분 동안 열처리 하였다.
- [80] 비교예 1에서 제조된 입자에 대해서도 동일한 방법으로 잉크를 제조한 후 스핀 코팅 및 열처리를 하였다. 상기 열처리는 200 °C, 300 °C 및 400 °C의 온도에서 진공 하 및 $\text{H}_2(5\%)+\text{Ar}(95\%)$ 의 분위기로 분위기를 달리하여 각각 수행하였다.
- [81] 상기 제조된 필름들에 대해 전기 저항을 측정하였다(BEGA (사) RS8-1G 모델의 4-point probe 방법 사용). 측정 결과를 도 7 및 8에 각각 나타내었다.
- [82] 열처리 온도가 올라갈수록 저항이 감소하는 것이 실시예 1 및 비교예 1의 입자로부터 제조된 필름에서 모두 확인된다. 또한 도 8에서 진공에서의 열처리 보다는 $\text{H}_2(5\%)+\text{Ar}(95\%)$ 의 분위기에서의 열처리가 저항을 더욱 감소시키는 것을 확인할 수 있다.
- [83] 또한 실시예 1 입자로부터 제조된 필름의 경우 비교예 1에 비해 낮은 온도(300 °C)에서 및 진공하에서 열처리 하였음에도 불구하고 훨씬 낮은 저항을 보였다. 합성 중 산화를 제어하는 것이 최종 수득되는 입자의 전기 전도성 향상에 많은 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있다.

청구범위

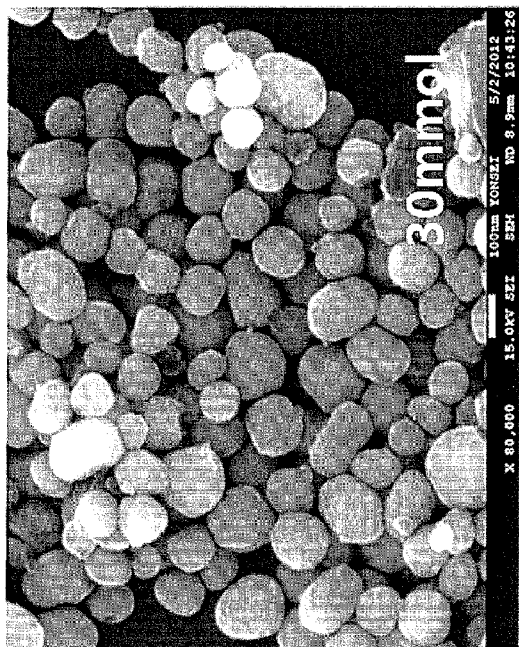
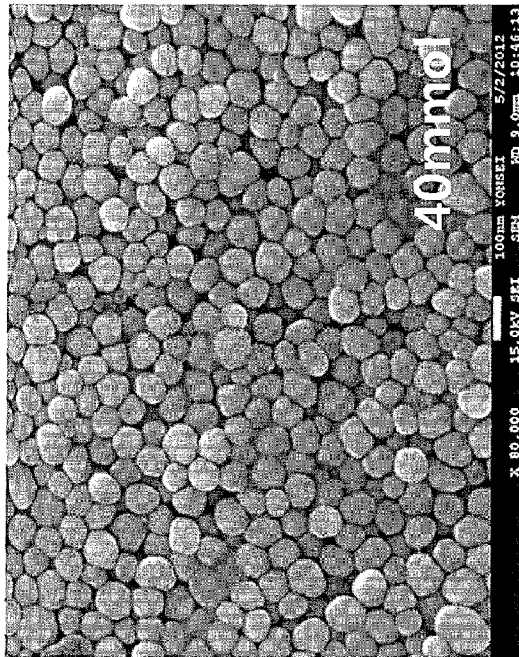
- [청구항 1] 하기 식으로 표현되는 금속 전구체를 250 내지 350 °C의 반응 온도에서 1 내지 4 시간 동안 캡핑화제(capping agent)와 반응시키는 단계를 포함하는 금속 나노입자의 제조방법:
[식 1]
$$\text{M-R}_m$$

상기 식에서 M은 Cu, Ni, Fe, Co, Zn, Cr 및 Mn 중 선택된 1종 이상이고, $m=1\sim5$ 이고,
R은 이며, 복수의 R은 동일 또는 상이할 수 있다(여기서, X는 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 및 할로젠 중 선택된 1종 이상이며, n은 0 내지 23의 정수이다).
- [청구항 2] 제 1 항에서,
상기 캡핑화제(capping agent)는 탄소수 4 내지 18의 알킬기를 갖는 아민인것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 제조방법.
- [청구항 3] 제 2 항에서,
상기 아민은 부틸 아민(butylamine), 옥틸 아민(octylamine), 도데실 아민(dodecylamine) 및 올레일 아민(Oleylamine)으로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 제조방법.
- [청구항 4] 제 1 항에서,
상기 반응액 내 전구체의 함량은 상기 캡핑화제 50 ml 당 30 내지 60 mmol 인 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 제조방법.
- [청구항 5] 제 1 항에서,
상기 전구체는 구리(II) bis (2-에틸헥사노에이트) (Copper(II) bis(2-ethylhexanoate))인 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 제조방법.
- [청구항 6] 제 1 항에서,
상기 반응은 비활성 분위기 또는 환원 분위기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 제조방법.
- [청구항 7] 코어의 금속 입자가 올레일 아민 리간드와 결합된 형태인 것을 특징으로 하는 금속 나노입자.
- [청구항 8] 제 7 항에서,
상기 코어 금속 입자는 구리인 것을 특징으로 하는 금속 나노입자.

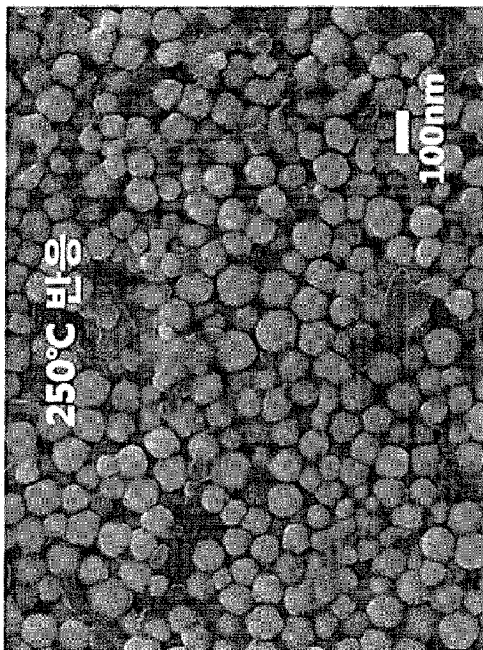
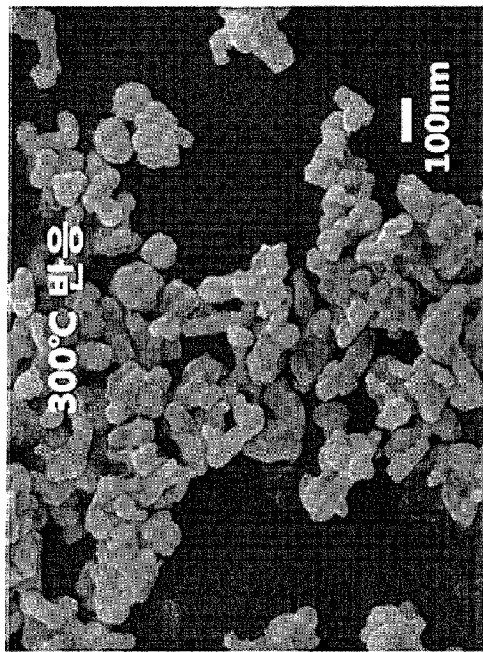
[Fig. 1]



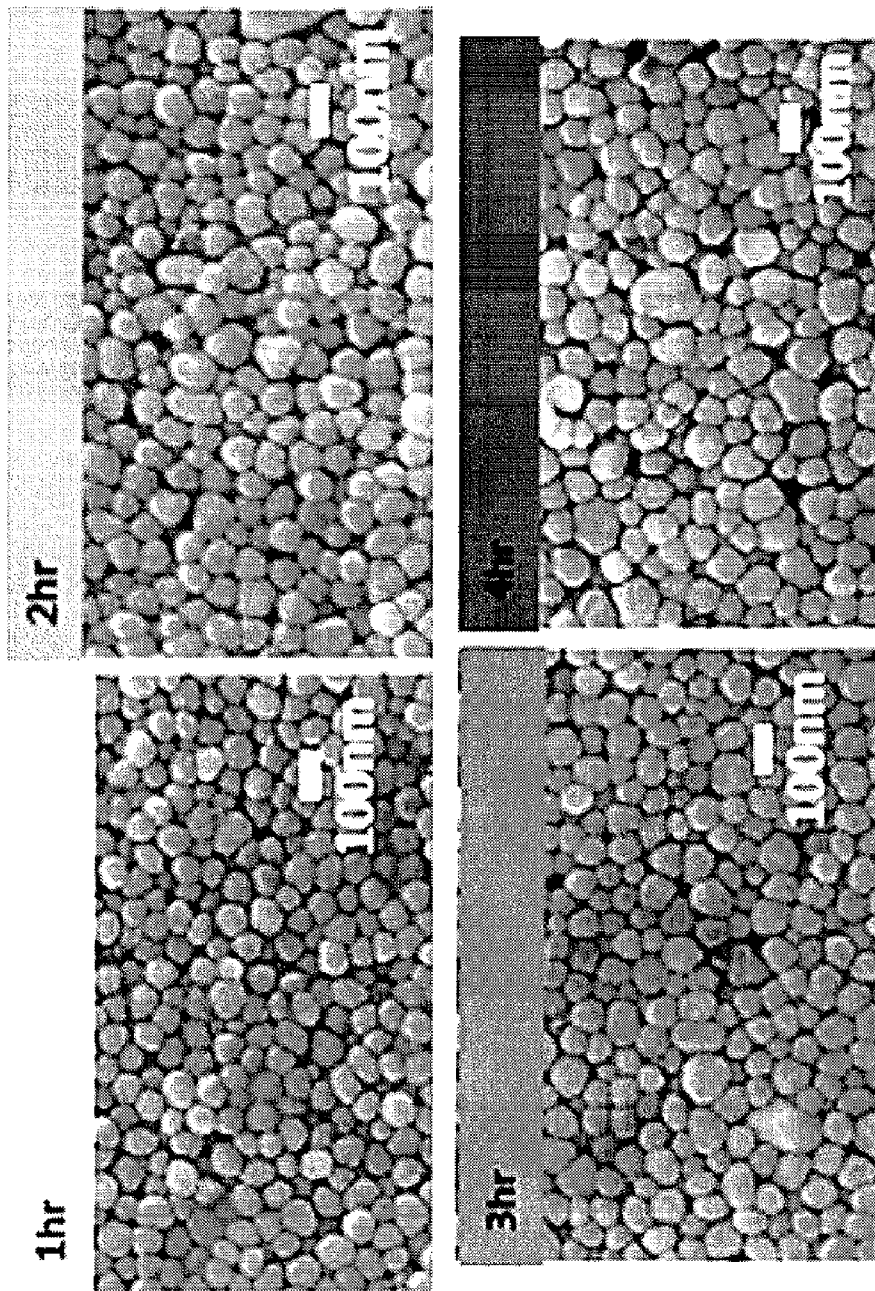
[Fig. 2]



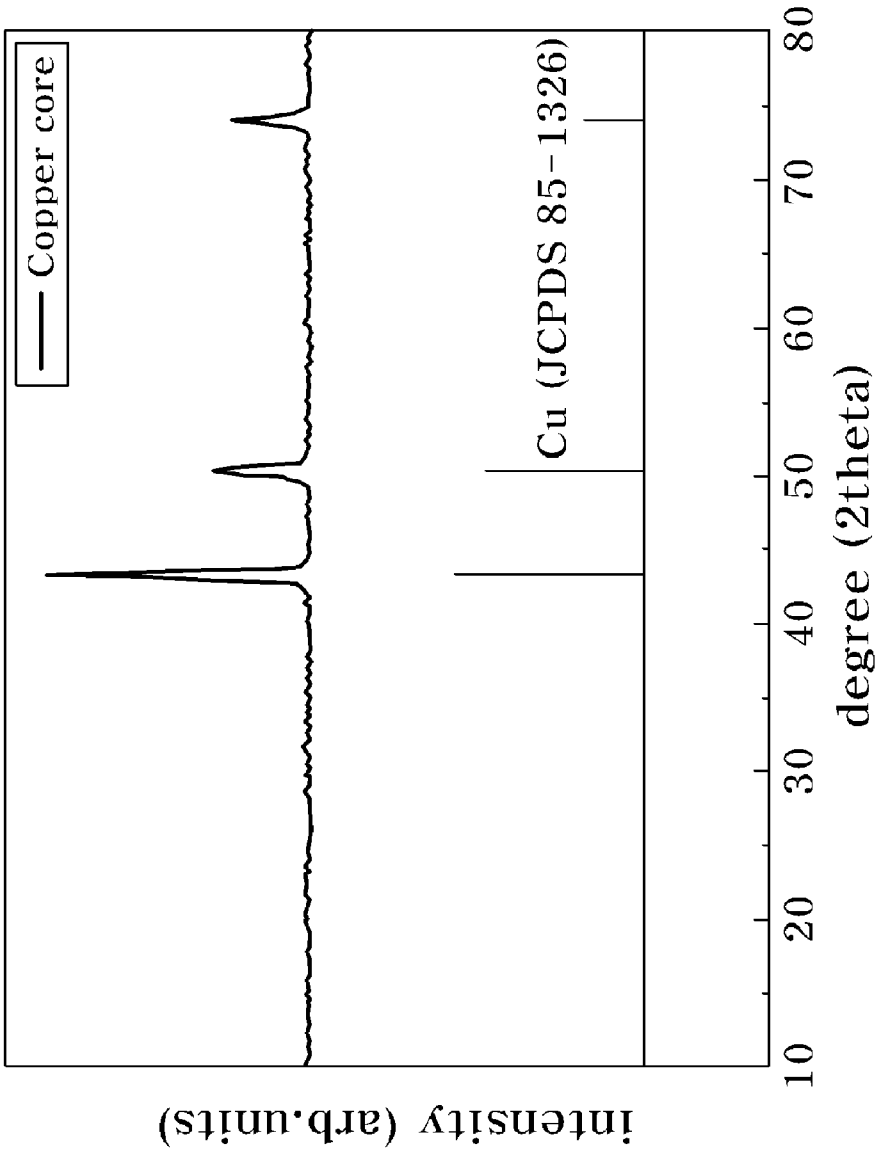
[Fig. 3]



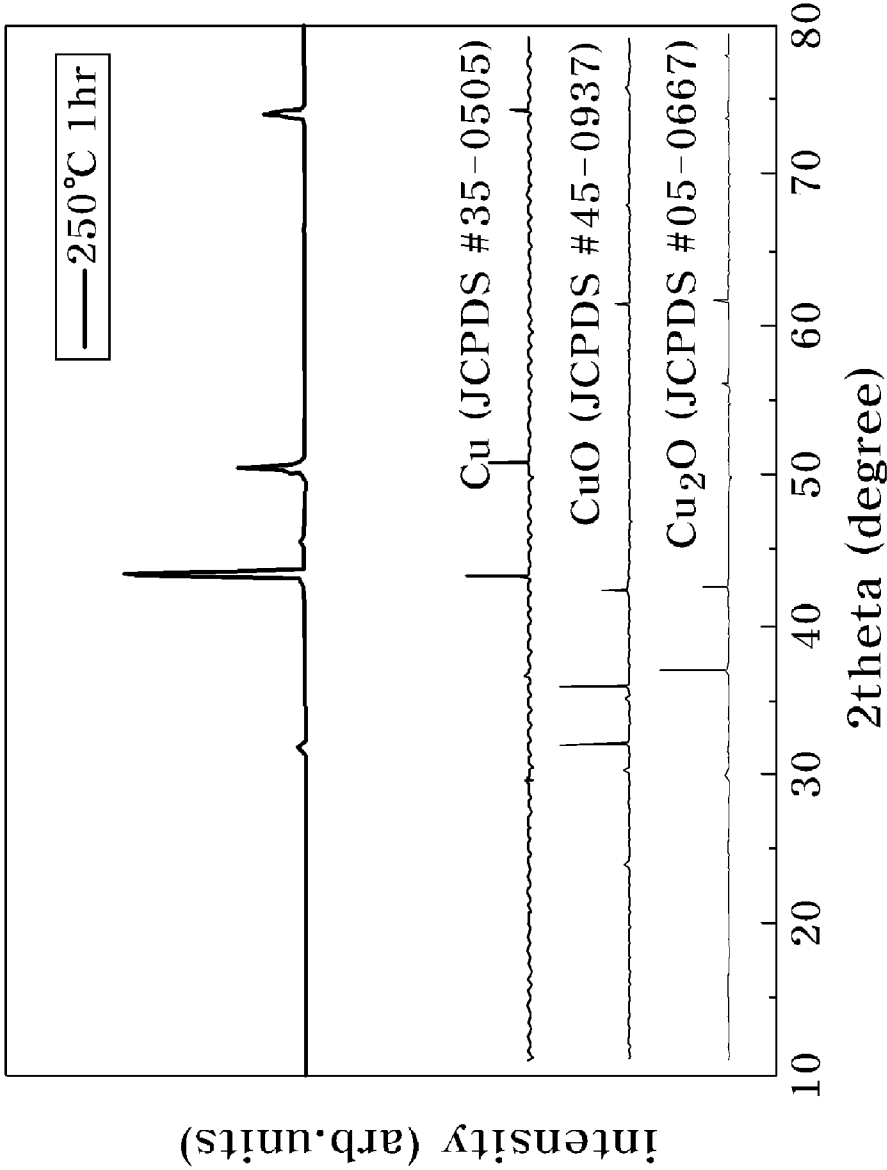
[Fig. 4]



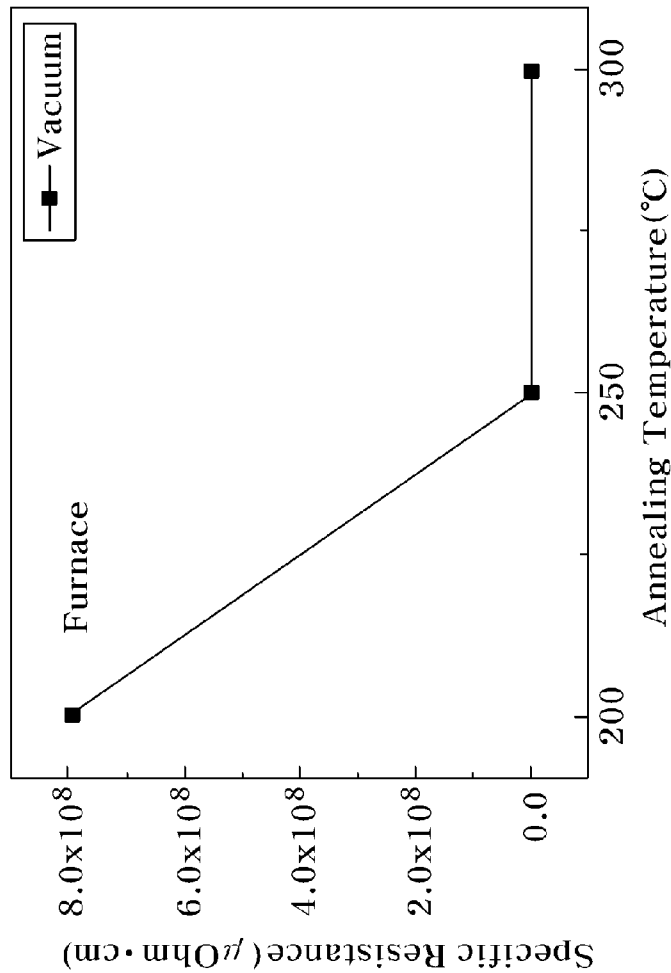
[Fig. 5]



[Fig. 6]

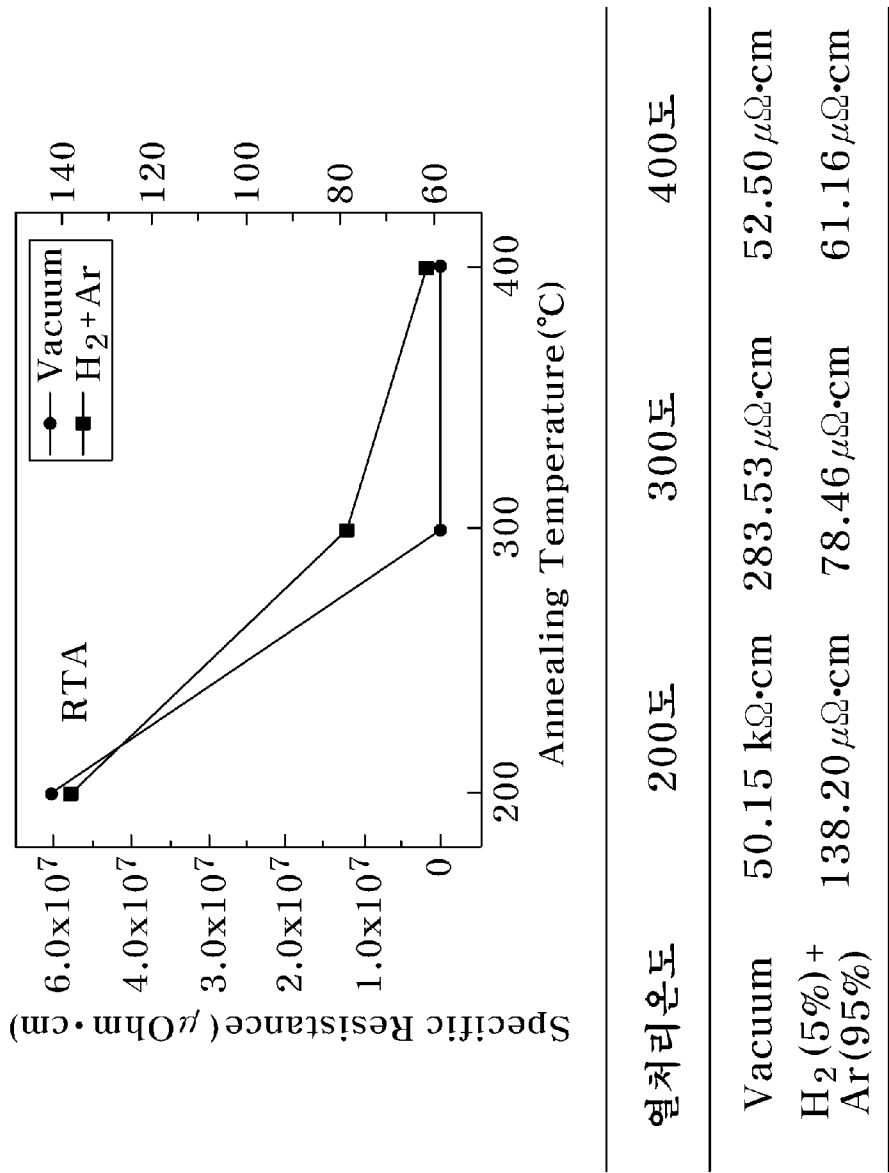


[Fig. 7]



열처리 온도	200도	250도	300도
Vacuum	793.68 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	48.37 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	11.19 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$

[Fig. 8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/007691**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B22F 9/24(2006.01)i, B22F 1/00(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i, B82Y 40/00(2011.01)n**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22F 9/24; H01L 31/032; H01L 31/02; B82B 3/00; B01J 13/00; C01B 19/04; C08L 101/02; C09D 201/02; B22F 9/16; B22F 1/00; B82Y 40/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: capping agent, nanoparticles, oleylamine and copper

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012-121515 A2 (SNU R&DB FOUNDATION) 13 September 2012 See paragraphs [0066], [0067].	7-8
A		1-6
A	KR 10-2011-0031121 A (AMOGREENTECH CO., LTD.) 24 March 2011 See paragraphs [0026]-[0036] and claims 1-3.	1-8
A	KR 10-2012-0001769 A (BASF SE) 04 January 2012 See paragraphs [0010]-[0026] and claims 1-3.	1-8
A	KR 10-2012-0115432 A (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.) 17 October 2012 See paragraphs [0013]-[0017] and figure 1d.	1-8
A	WO 2012-071287 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 31 May 2012 See abstract and claims 1-7.	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 DECEMBER 2013 (19.12.2013)

Date of mailing of the international search report

19 DECEMBER 2013 (19.12.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

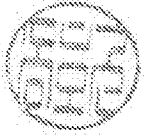
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/007691

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2012-121515 A2	13/09/2012	KR 10-1246338 B1 KR 10-2012-0100568 A WO 2012-121515 A3	21/03/2013 12/09/2012 20/12/2012
KR 10-2011-0031121 A	24/03/2011	CN 102712464 A EP 2479140 A2 JP 2013-505357 A KR 10-1334877 B1 US 2011-0068013 A1 WO 2011-034365 A2 WO 2011-034365 A3	03/10/2012 25/07/2012 14/02/2013 29/11/2013 24/03/2011 24/03/2011 09/09/2011
KR 10-2012-0001769 A	04/01/2012	AU 2010-227626 A1 CA 2754918 A1 CN 102365127 A EP 2411140 A1 JP 2012-521491 A US 2012-0283336 A1 WO 2010-108837 A1	30/09/2010 30/09/2010 29/02/2012 01/02/2012 13/09/2012 08/11/2012 30/09/2010
KR 10-2012-0115432 A	17/10/2012	CN 1902546 A CN 1902546 B EP 1695142 A2 EP 1695142 A4 JP 2007-520737 A JP 2012-025957 A JP 4857119 B2 KR 10-1324022 B1 KR 10-2006-0099532 A TW I374914 I US 2005-0171277 A1 US 8053159 B2 WO 2005-049681 A2 WO 2005-049681 A3	24/01/2007 14/11/2012 30/08/2006 30/05/2007 26/07/2007 09/02/2012 18/01/2012 01/11/2013 19/09/2006 21/10/2012 04/08/2005 08/11/2011 02/06/2005 20/04/2006
WO 2012-071287 A1	31/05/2012	CN 103222062 A KR 10-2013-0121129 A US 2013-0221489 A1	24/07/2013 05/11/2013 29/08/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B22F 9/24(2006.01)i, B22F 1/00(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i, B82Y 40/00(2011.01)n		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B22F 9/24; H01L 31/032; H01L 31/02; B82B 3/00; B01J 13/00; C01B 19/04; C08L 101/02; C09D 201/02; B22F 9/16; B22F 1/00; B82Y 40/00 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 캡핑화제, 나노입자, 올레일 아민 및 구리		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 2012-121515 A2 (서울대학교산학협력단) 2012.09.13 문단 [0066],[0067] 참조.	7-8
A		1-6
A	KR 10-2011-0031121 A (주식회사 아모그린텍) 2011.03.24 문단 [0026]-[0036] 및 청구항 1-3 참조.	1-8
A	KR 10-2012-0001769 A (바스프 에스이) 2012.01.04 문단 [0010]-[0026] 및 청구항 1-3 참조.	1-8
A	KR 10-2012-0115432 A (허니웰 인터내셔널 인코포레이티드) 2012.10.17 문단 [0013]-[0017] 및 도면 1d 참조.	1-8
A	WO 2012-071287 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2012.05.31 요약 및 청구항 1-7 참조.	1-8
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2013년 12월 19일 (19.12.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 12월 19일 (19.12.2013)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 송호근 전화번호 +82-42-481-5580 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2012-121515 A2	2012/09/13	KR 10-1246338 B1 KR 10-2012-0100568 A WO 2012-121515 A3	2013/03/21 2012/09/12 2012/12/20
KR 10-2011-0031121 A	2011/03/24	CN 102712464 A EP 2479140 A2 JP 2013-505357 A KR 10-1334877 B1 US 2011-0068013 A1 WO 2011-034365 A2 WO 2011-034365 A3	2012/10/03 2012/07/25 2013/02/14 2013/11/29 2011/03/24 2011/03/24 2011/09/09
KR 10-2012-0001769 A	2012/01/04	AU 2010-227626 A1 CA 2754918 A1 CN 102365127 A EP 2411140 A1 JP 2012-521491 A US 2012-0283336 A1 WO 2010-108837 A1	2010/09/30 2010/09/30 2012/02/29 2012/02/01 2012/09/13 2012/11/08 2010/09/30
KR 10-2012-0115432 A	2012/10/17	CN 1902546 A CN 1902546 B EP 1695142 A2 EP 1695142 A4 JP 2007-520737 A JP 2012-025957 A JP 4857119 B2 KR 10-1324022 B1 KR 10-2006-0099532 A TW I374914 I US 2005-0171277 A1 US 8053159 B2 WO 2005-049681 A2 WO 2005-049681 A3	2007/01/24 2012/11/14 2006/08/30 2007/05/30 2007/07/26 2012/02/09 2012/01/18 2013/11/01 2006/09/19 2012/10/21 2005/08/04 2011/11/08 2005/06/02 2006/04/20
WO 2012-071287 A1	2012/05/31	CN 103222062 A KR 10-2013-0121129 A US 2013-0221489 A1	2013/07/24 2013/11/05 2013/08/29