(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0069535
(43) 공개일자 2018년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 5/14 (2006.01) *B05D 7/14* (2006.01)
H01B 1/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01B 5/14 (2013.01)
B05D 7/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0171807
(22) 출원일자 2016년12월15일
심사청구일자 2016년12월15일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
오승주
서울특별시 중구 청구로 64, 113동 104호
윤호규
서울특별시 서초구 서초중앙로 200, 11동 205호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정은열

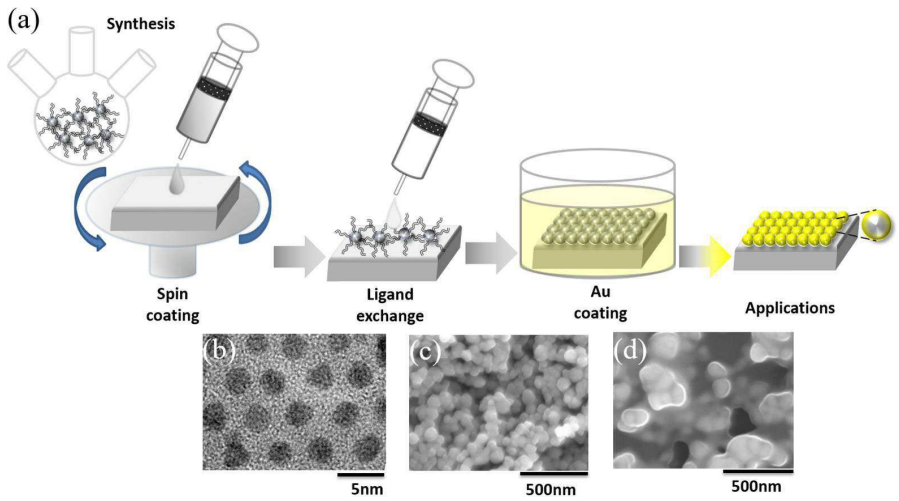
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **은 나노입자 전극 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 은 나노입자 전극에 관한 것으로서, 본 발명의 실시 예에 따른 은 나노입자 전극은 기판, 및 상기 기판 상에 배치되고, 유기 리간드가 짧은 리간드로 치환된 은 나노입자 박막을 상압/저온/용액공정으로 금, 백금, 팔라듐 등의 귀금속 코팅을 통해 고안정성, 고전도성 및 일함수 조절가능성을 갖는다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01B 1/02 (2013.01)
(72) 발명자
성민기
대구광역시 북구 중앙대로118길 9, 301호
염용식
경기도 수원시 장안구 장안로18번길 29, 201호
이승욱
서울특별시 동대문구 무학로49길 58, 502호
이우석
서울특별시 용산구 이촌로71길 10, 212동 603호
조형목
서울특별시 영등포구 여의나루로 126, 1동 312호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711039193
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인연구지원(신진연구지원사업)
연구과제명 자기조립 기반 나노결정 초격자를 이용한 신축성 반도체 나노소재 개발
기 여 율 50/100
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10050932
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 신성장동력장비경쟁력강화사업
연구과제명 AMOLED 수율 향상을 위한 2㎛급 Repair 장비 개발
기 여 율 50/100
주관기관 참엔지니어링(주)
연구기간 2014.11.01 ~ 2016.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판; 및

상기 기판 상에 배치되고, 긴 유기 리간드가 짧은 리간드로 치환된 은 나노입자 박막;

을 포함하는 은 나노입자 전극.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

귀금속이 상기 은 나노입자 박막의 표면에 상압에서 저온 용액공정을 통해 코팅되어 형성된 금속층;

을 더 포함하는 은 나노입자 전극.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 귀금속은 금, 백금, 또는 팔라듐인 은 나노입자 전극.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 기판은 플렉서블 기판인 은 나노입자 전극.

청구항 5

(A) 은 나노입자 용액을 기판에 코팅하여 은 나노입자 박막을 생성하는 단계; 및

(B) 상기 은 나노입자 박막의 긴 유기 리간드를 짧은 리간드로 치환하는 단계;

를 포함하는 은 나노입자 전극의 제조방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 (B) 단계는

상기 짧은 리간드를 포함하는 리간드 치환 용액을 상기 은 나노입자 박막에 떨어뜨리거나, 또는

상기 리간드 치환 용액에 상기 은 나노입자 박막을 침지하여, 리간드를 치환하는 은 나노입자 전극의 제조방법.

청구항 7

청구항 5에 있어서,

리간드 치환 후에, 상기 은 나노입자 박막을 리간드 용매로 세척하는 단계;를 더 포함하고,

상기 리간드 용매는 메탄올, 또는 에탄올을 포함하는 은 나노입자 전극의 제조방법.

청구항 8

청구항 5에 있어서,

상기 짧은 리간드는

Cl, SCN, Br, ethanedithiol (EDT), 또는 mercaptopropionic acid (MPA) 리간드인 은 나노입자 전극의 제조방법.

청구항 9

청구항 5에 있어서,

(C) 리간드가 치환된 상기 은 나노입자 박막 표면에 금속을 코팅하는 단계;

를 더 포함하는 은 나노입자 전극의 제조방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 (C) 단계는,

염화금산($HAuCl_4$), 염화백금산($PtCl_4$, H_2PtCl_6), 또는 염화팔라듐산(H_2PdCl_6) 수용액에, 상기 은 나노입자 박막을 침지하여, 각각 금, 백금, 또는 팔라듐을 코팅하고 적어도 2회 이상 세척하는 은 나노입자 전극의 제조방법.

청구항 11

청구항 5에 있어서,

상기 (A) 단계 이전에,

3-머캡토프로필 트리메톡시실란 (3-Mercaptopropyl trimethoxysilane, MPTS) 과 톨루엔 용액에, 상기 기판을 침지하는 단계;

를 더 포함하는 은 나노입자 전극의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 용액공정을 통해 리간드가 치환된 은 나노입자 박막에 상압/저온/용액공정을 통해 금을 코팅함으로써 일함수를 조절가능하고 고안정성, 고전도성을 가지는 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 플렉서블 전자소재들은 태양전지, 트랜지스터, 회로, 발광 다이오드, 광검출기 등과 같은 다양한 분야에서 점차 관심이 증대되고 있다. 특히, 이러한 전자소자들에서 금속 전극들은 모든 기기에 있어서 핵심적인 중심부이다. 플렉서블 금속 전극들을 제조하기 위해서 탄소나노튜브, 나노와이어 네트워크, 그래핀 및 나노크리스탈들이 사용되어 왔다. 이들 중에서도, 은 나노입자는 많은 관심을 받고 있으며 전자소자들에 적용하는 용도로서 광범위

하게 연구되어 오고 있는데, 이는 비용이 저렴하고 높은 전도성을 갖기 때문이다. 더 나아가, 은 나노크리스탈은 합성 및 제작에 있어서 완전 용액가공이 가능하다. 비록 금속들 중에서 저항이 가장 낮지만, 은 나노입자로 제조된 박막은 절연성을 나타내는데, 이는 박막 중의 은 나노입자가 절연성의 긴 유기 리간드들에 의해서 둘러싸여 있기 때문이다. 이러한 절연성 유기 리간드들을 제거하여 전도성을 증가시키기 위해서, 많은 연구들이 수행되었는데, 저온 어닐링 (비특허문헌 1), 플라즈마 소결 (비특허문헌 2), 광자 소결 (비특허문헌 3), 마이크로웨이브 어닐링 (비특허문헌 4), 레이저 소결 (비특허문헌 5), 화학 처리 (비특허문헌 6 및 7), 및 리간드 치환 공정 (비특허문헌 8)을 예로 들 수 있다. 특히, 리간드 치환 공정은 가장 유망한 방법이라 할 수 있다. 왜냐하면, 이는 시간 소모가 적고, 용액 매체 중에서 실온으로 수행될 수 있으며, 고진공 기반의 공정 또는 고가의 장비를 필요로 하지 않기 때문이다.

[0003] 비록 고전도성의 은 나노입자 박막들이 제조되었지만, 이러한 필름들로 달성되는 저항값은 여전히 벌크 은에 비해서 상당히 높은 값이다. 나아가, 은 나노입자의 일함수를 조절하기 위한 연구 및 노력은 거의 수행된 바가 없다. 실제로, 일함수가 접합 부위에서 전하 캐리어 주입을 위한 밴드 정렬 및 배리어 높이를 결정하기 때문에, 전극들의 일함수는 촉매, 전자, 광전자, 및 광기전 응용 면에서 매우 중요하다. 금속-반도체 접촉부에서 전하 주입을 용이하게 하기 위해서는, 금속 일함수가 전도 또는 전자가 밴드 에지에 근접함으로써 각각 n-타입 또는 p-타입 반도체들과의 오믹 접촉 (Ohmic contacts)을 이루어야 한다. 예를 들어, 유기 화합물의 용액공정 기반의 반도체 또는 용액공정 기반의 나노입자 반도체들에 대한 일부 예들에서 일반적인 경우인 p-타입 반도체 장치의 경우, 금속으로부터 P-타입 반도체로 다수의 캐리어 (정공들)을 용이하게 주입하기 위해서는 은의 일함수보다 높은 일함수가 요구된다. 부가적으로, 금속 전극들의 산화를 방지하고 공기 중에서 높은 안정성을 달성하기 위해서는 더 높은 일함수가 바람직하다. 금 또는 백금와 같은 높은 일함수를 갖는 금속들을 활용함으로써, 산화 및 안정성의 문제들을 해결할 수 있지만, 이러한 금속들은 은 나노입자에 비해서 고가라는 단점이 있으며, 이러한 연유로 인해서 용액공정 기반의 금 또는 백금 나노입자 박막 제작에 관해서는 거의 보고된 바가 없다.

[0004] 한편, 공기 중에서 전극들의 열적 안정성이 중요하다. 대부분의 전자소자들은 제작 과정에서 열적 어닐링 과정을 필요로 한다. 유기 금속들 또는 나노입자와 같은 용액공정 가능한 반도체들의 경우, 열적 어닐링 과정은 그 전자적 특성들을 향상시키기 위해서도 필요하다. 일반적으로, 플렉서블 전자소자들에 있어서, 어닐링 온도는 250 ℃보다 낮아야만 기판 손상이 방지된다. 그러나 용액공정들에 의해서 제조된 은 나노입자 박막들은 쉽게 산화되고, 낮은 온도 (150-250 ℃)에서도 우수한 열적 안정성을 나타내지 못한다. 이러한 이유로, 고성능 플렉서블 전자소자들을 제조함에 있어서 은 나노입자 박막의 사용이 제한된다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: P. Lee, J. Lee, H. Lee, J. Yeo, S. Hong, K. H. Nam, D. Lee, S.S. Lee, S. H. Ko, Highly stretchable and highly conductive metal electrode by very long metal nanowire percolation network, Adv. Mater. 24 (2012) 3326-3332. doi:10.1002/adma.201200359.

(비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: S. Ma, V. Bromberg, L. Liu, F. D. Egitto, P. R. Chiarot, T. J. Singler, Low temperature plasma sintering of silver nanoparticles, Appl. Surf. Sci. 293 (2014) 207-215. doi:10.1016/j.apsusc.2013.12.135.

(비특허문헌 0003) 비특허문헌 3: W. MacNeill, C. Choi, C. Chang, R. Malhotra, On the self-damping nature of densification in photonic sintering of nanoparticles, Sci. Rep. 5 (2015) 14845. doi:10.1038/srep14845.

(비특허문헌 0004) 비특허문헌 4: J. Perelaer, B. J. De Gans, U. S. Schubert, Ink-jet printing and microwave sintering of conductive silver tracks, Adv. Mater. 18 (2006) 2101-2104. doi:10.1002/adma.200502422.

(비특허문헌 0005) 비특허문헌 5: I. Theodorakos, F. Zacharatos, R. Geremia, D. Karnakis, I. Zergioti, Selective laser sintering of Ag nanoparticles ink for applications in flexible electronics, in: Appl. Surf. Sci. 336 (2015) 157-162. doi:10.1016/j.apsusc.2014.10.120.

(비특허문헌 0006) 비특허문헌 6: Z. Zhang, W. Zhu, Controllable synthesis and sintering of silver nanoparticles for inkjet-printed flexible electronics, J. Alloys Compd. 649 (2015) 687-693.

doi:10.1016/j.jallcom.2015.07.195.

(비특허문헌 0007) 비특허문헌 7: M. Grouchko, A. Kamyshny, C. F. Mihailescu, D. F. Anghel, S. Magdassi, Conductive inks with a "built-in" mechanism that enables sintering at room temperature, ACS Nano. 5 (2011) 3354-3359. doi:10.1021/nn2005848.

(비특허문헌 0008) 비특허문헌 8: A. T. Fafarman, S. Hong, S. J. Oh, H. Caglayan, X. Ye, B. T. Diroll, N. Engheta, C. B. Murray, C. R. Kagan, Air-Stable, Nanostructured Electronic and plasmonic materials from solution-processable, silver nanocrystal building blocks, ACS Nano. 8 (2014) 2746-2754.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 일 측면은 기판 상에 배치되어 박막 전극을 형성하는 리간드 치환된 은 나노입자 박막에 귀금속을 상압/저온/용액공정으로 코팅함으로써 높은 전도도와 산화저항력 및 고내열성을 갖고 일함수를 조절 가능한 은 나노입자 전극 및 이의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 실시 예에 따른 은 나노입자 전극은 기판; 및 상기 기판 상에 배치되고, 긴 유기 리간드가 짧은 리간드로 치환된 은 나노입자 박막;을 포함한다.

[0008] 또한, 본 발명의 실시 예에 따른 은 나노입자 전극에 있어서, 귀금속이 상기 은 나노입자 박막의 표면에 상압에서 저온 용액공정을 통해 코팅되어 형성된 금속층;을 더 포함한다.

[0009] 또한, 본 발명의 실시 예에 따른 은 나노입자 전극에 있어서, 상기 귀금속은 금, 백금, 또는 팔라듐이다.

[0010] 또한, 본 발명의 실시 예에 따른 은 나노입자 전극에 있어서, 상기 기판은 플렉서블 기판이다.

[0011] 한편, 본 발명의 실시 예에 따른 은 나노입자 전극의 제조방법은 (A) 은 나노입자 용액을 기판에 코팅하여 은 나노입자 박막을 생성하는 단계; 및 (B) 상기 은 나노입자 박막의 유기 리간드를 짧은 리간드로 치환하는 단계;를 포함한다.

[0012] 또한, 본 발명의 실시 예에 따른 은 나노입자 전극의 제조방법에 있어서, 상기 (B) 단계는 상기 짧은 리간드를 포함하는 리간드 치환 용액을 상기 은 나노입자 박막에 떨어뜨리거나, 또는 상기 리간드 치환 용액에 상기 은 나노입자 박막을 침지하여, 리간드를 치환한다.

[0013] 또한, 본 발명의 실시 예에 따른 은 나노입자 전극의 제조방법에 있어서,리간드로 치환 후에, 상기 은 나노입자 박막을 리간드 용매로 세척하는 단계를 더 포함하고, 상기 리간드 용매는 메탄올, 또는 에탄올을 포함한다.

[0014] 또한, 본 발명의 실시 예에 따른 은 나노입자 전극의 제조방법에 있어서, 상기 짧은 리간드는 Cl, SCN, Br, ethanedithiol (EDT), 또는 mercaptopropionic acid (MPA) 리간드이다.

[0015] 또한, 본 발명의 실시 예에 따른 은 나노입자 전극의 제조방법에 있어서, (C) 리간드가 치환된 상기 은 나노입자 박막 표면에 금속을 코팅하는 단계;를 더 포함한다.

[0016] 또한, 본 발명의 실시 예에 따른 은 나노입자 전극의 제조방법에 있어서, 상기 (C) 단계는, 염화금산($HAuCl_4$), 염화백금산($PtCl_4$, H_2PtCl_6), 또는 염화팔라듐산(H_2PdCl_6) 수용액에, 상기 은 나노입자 박막을 침지하여, 각각 금, 백금, 또는 팔라듐을 코팅하고, 적어도 2회 이상 세척한다.

[0017] 또한, 본 발명의 실시 예에 따른 은 나노입자 전극의 제조방법에 있어서, 상기 (A) 단계 이전에, 3-머캡토프로필 트리메톡시실란(3-Mercaptopropyl trimethoxysilane, MPTS)과 톨루엔 용액에, 상기 기판을 침지하는 단계;를 더 포함한다.

[0018] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.

[0019] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며,

발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따르면, 기판 상에 배치되어 박막 전극을 형성하는 은 나노입자의 긴 유기 리간드를 짧은 리간드로 치환함으로써, 전도성을 증가시켜, 상대적으로 저가의 은 나노입자를 사용하여 저렴하게 전자소자에 사용되는 전극을 제조할 수 있다.

[0021] 또한, 은 나노입자 박막에 귀금속을 코팅함으로써, 높은 전도도와 산화저항력, 및 고내열성을 갖는 고성능 전극을 제조할 수 있고, 나아가 귀금속 코팅 단계에서 공정 조건을 변화시켜 전극의 일함수를 정교하게 조절할 수 있다.

[0022] 또한, 전 공정이 저온 용액공정을 기반으로 이루어지고, 대면적 제조가 가능하며, 플라스틱 기판에 적용이 가능하여 플렉서블 전자소자의 제작에도 용이하고, 고온 열처리에도 안정된 성능을 가진다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1의 (a)는 금 코팅 공정의 계략도이고, (b) 내지 (d)는 본 발명의 실시 예에 따른 은 나노입자의 전자주사현미경 이미지이다.

도 2의 (a)는 본 발명의 실시 예에 따른 은 나노입자의 투과전자현미경 이미지, (b)는 본 발명의 실시 예에 따른 은 나노입자의 X선 회절 분석기 스펙트럼, (c)는 본 발명의 실시 예에 따른 은 나노입자의 에너지 분산 X-선 스펙트로스코피 (EDX) 스펙트럼, (d)는 본 발명의 실시 예에 따른 은 나노입자의 금:은 비율을 도시한 그래프, (e)는 본 발명의 실시 예에 따른 SCN 리간드 치환된 은 나노입자(위쪽), 0.007 mM $HAuCl_4$ 용액 처리된 은 나노입자(중간), 및 0.07 mM $HAuCl_4$ 용액 처리된 은 나노입자(아래쪽)의 X-선 광전자 스펙트로스코프 (XPS) 데이터를 나타내는 그래프, (f)는 본 발명의 실시 예에 따른 스핀코팅된 은 나노입자(빨강), 리간드 치환된 은 나노입자(검정), 탈이온수에 침지된 은 나노입자(파랑), 0.007 mM $HAuCl_4$ 용액에 10분간 처리된 은 나노입자(분홍), 0.007 mM $HAuCl_4$ 용액에 30분간 처리된 은 나노입자(초록), 0.07 mM $HAuCl_4$ 용액에 10분간 처리된 은 나노입자(주황), 0.07 mM $HAuCl_4$ 용액에 30분간 처리된 은 나노입자(청록)의 자외선 광전자 스펙트로스코프 (UPS) 데이터를 나타내는 그래프이다.

도 3의 (a)는 본 발명의 실시 예에 따른 스핀코팅된 은 나노입자(빨강), 리간드 치환된 은 나노입자 박막(검정), 0.007 mM $HAuCl_4$ 용액에서 금을 코팅한 리간드 치환된 은 나노입자 박막(분홍), 0.07 mM $HAuCl_4$ 용액에서 금 코팅된 리간드 치환 은 나노입자 박막(주황), 탈이온수에서 10분간 어닐링된 리간드 치환 은 나노입자 박막(파랑)의 흡수 스펙트럼이고, (b)는 본 발명의 실시 예에 따른 스핀코팅된 은 나노입자(빨강), 리간드 치환된 은 나노입자 박막(검정), 0.007 mM $HAuCl_4$ 용액에서 10분간 침지된 리간드 치환 은 나노입자 박막(분홍), 0.07 mM $HAuCl_4$ 용액에서 10분간 침지된 리간드 치환 은 나노입자 박막(주황), 탈이온수에서 10분간 침지된 리간드 치환 은 나노입자 박막(파랑)의 퓨리에 변환 적외선 (FT-IR) 스펙트럼이다.

도 4의 (a)는 본 발명의 실시 예에 따른 스핀코팅된 은 나노입자(빨강), 리간드 치환된 은 나노입자(검정), 탈이온수에 침지된 은 나노입자(파랑), 0.007 mM $HAuCl_4$ 용액에 침지된 은 나노입자(분홍), 0.07 mM $HAuCl_4$ 용액에 침지된 은 나노입자(주황)의 전류-전압 곡선이고, (b)는 SCN 리간드 처리된 은 나노입자, 및 탈이온수, 0.007 및 0.07 mM의 $HAuCl_4$ 용액에 침지된 은 나노입자의 비저항을 나타내는 그래프이다.

도 5의 (a)는 금이 코팅된 은 나노입자 박막 전극 및 PbSe 나노입자 박막 채널을 구비한 광검출기 제조방법을 도시한 순서도이고, (b)는 (a)에 따라 제조된 광검출기의 개략도이며, (c)는 (a)에 따라 제조된 광검출기의 이미지이고, (d)는 금이 코팅된 은 나노입자 박막 전극을 구비한 광검출기의 어둠(검정) 및 조명(빨강)에서의 전류-전압 곡선이고, (e)는 1분 동안 180 ℃에서 어닐링 한 후의 전류-전압 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명의 목적, 특정한 장점들 및 신규 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시 예들로부터 더욱 명백해질 것이다. 본 명세서에서 각 도면의 구성요소들에 참조번호를 부가함에

있어서, 동일한 구성 요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 번호를 가지도록 하고 있음에 유의하여야 한다. 또한, "제1", "제2" 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위해 사용되는 것으로, 구성요소가 상기 용어들에 의해 제한되는 것은 아니다. 이하, 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 관련된 공지 기술에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0025] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시형태를 상세히 설명하기로 한다.

[0026] 본 발명의 실시 예에 따른 은 나노입자 전극은 기판, 및 상기 기판 상에 배치되고, 긴 유기 리간드가 짧은 리간드로 치환된 은 나노입자 박막을 포함한다.

[0027] 유연 전자소자에 대한 관심이 증대되면서, 탄소나노튜브, 나노와이어 네트워크, 그래핀, 및 나노입자를 이용해 플렉서블 금속전극을 제조하기 위한 연구가 진행되고 있는데, 이들 중에서도 비용이 저렴하고 전도성이 높으며 용액가공이 가능하기 때문에 은 나노입자에 대한 연구가 활발하다. 그러나 은 나노입자의 낮은 저항에도 불구하고, 종래 은 나노입자로 제조된 박막은 절연성이 갖는다. 왜냐하면, 은 나노입자가 절연성이 긴 유기 리간드들에 의해 둘러싸여 있기 때문이다.

[0028] 또한, 금속-반도체 접촉부에서 전하 주입을 용이하게 하기 위한 오믹 접촉(Ohmic contacts)을 이루기 위해서는 금속 일함수가 높아야 하지만, 종래 은 나노입자 박막은 일함수가 낮다. 나아가, 금속 전극이 산화 방지 및 공기 중에서의 안정성을 유지하기 위해서도 높은 일함수가 요구된다. 이에, 일함수를 높이기 위한 수단으로서, 일함수가 높은 금 또는 백금을 활용하지만, 이러한 금속들은 고가이므로, 금 또는 백금 나노입자 박막 제작에 대해서는 거의 보고된 바 없다.

[0029] 뿐만 아니라, 공기 중에서의 열적 안정성도 전극에 중요한 사항이므로, 전자소자의 제작 공정에서 열적 어닐링 공정이 필수적이고, 유연 전자소자의 기판 손상 방지를 위해서 어닐링 온도가 250 ℃보다 낮아야 하지만, 용액 공정을 기반으로 하는 종래 은 나노입자 박막은 공기 중에서 쉽게 산화되고, 150-250 ℃의 저온에서 우수한 열적 안정성을 갖지 못하므로, 고성능 유연 전자소자에의 사용이 곤란하다.

[0030] 이에, 종래 은 나노입자 박막의 문제점을 해결하기 위해서, 본 발명의 실시 예에 따른 은 나노입자 전극이 안출되었다.

[0031] 본 발명에 따른 은 나노입자 전극은 기판, 및 은 나노입자 박막을 포함한다. 여기서, 은 나노입자 박막은 기판 상에 얇은 막(film)의 형태로 배치 형성된다. 은 나노입자 용액을 기판에 스핀코팅하여 은 나노입자 박막을 형성하는데, 이에 대해서는 후술한다.

[0032] 한편, 은 나노입자 박막에 있어서, 본래 은 나노입자가 긴 유기 리간드로 둘러싸여 있기 때문에 절연성을 가진다. 이에, 본 발명에 따른 은 나노입자 박막은 절연성의 긴 유기 리간드를 짧은 리간드로 치환하여, 전도성을 향상시켰다. 이때, 짧은 리간드는 Cl, SCN, Br, ethanedithiol (EDT), mercaptopropionic acid (MPA) 등일 수 있는데, 예를 들어 메탄올 용매에 NH_4SCN 또는 NH_4Cl 등이 용해된 용액에 은 나노입자 박막을 침지함으로써, 리간드가 치환된다.

[0033] 또한, 본 발명에 따른 은 나노입자 전극은 금속층을 더 포함할 수 있다. 여기서, 금속층은 은 나노입자 박막 표면에 금속이 코팅되어 형성된 층이다. 이때, 금속층을 이루는 금속은 귀금속으로서, 금, 백금, 또는 팔라듐 등일 수 있다. 여기서, 금속층이 코팅됨에 따라, 저항, 산화안정성, 및 열적 안정성이 향상된다. 이에, 유연 전자소자에 적용 가능한 바, 기판은 플렉서블 기판일 수 있다. 이때, 플렉서블 기판은 Polyethylene Terephthalate (PET), Polyimide (PI) 등의 고분자 물질로 이루어진다. 다만, 기판이 반드시 플렉서블 기판에 한정되는 것은 아니므로, 발광다이오드 등에서는 유리 기판, 메모리 등에는 실리콘 웨이퍼를 사용할 수 있다. 나아가, 본 발명에 따른 은 나노입자 전극은 코팅 조건을 변화시킴으로써, 전극의 일함수를 조절할 수 있다. 이러한 효과에 대해서는 후술할 실시 예에서 상세하게 설명한다.

[0034] 이하 본 발명에 따른 은 나노입자 전극의 제조방법에 설명한다.

[0035] 본 발명에 따른 은 나노입자 전극의 제조방법은 (A) 은 나노입자 용액을 기판에 코팅하여 은 나노입자 박막을 생성하는 단계; 및 (B) 상기 은 나노입자 박막의 유기 리간드를 짧은 리간드로 치환하는 단계를 포함한다.

[0036] 여기서, 은 나노입자 용액은 질산은 ($AgNO_3$), 올레일아민, 및 올레산을 포함하는 반응 혼합물로부터 Ag NP를 석출하고, 석출된 은 나노입자를 옥탄 등에 분산시켜 준비한다. 좀 더 구체적으로, 질산은 ($AgNO_3$) 1.7g, 올레일아민 2ml, 올레산 45ml를 혼합하여, 70 ℃에서 1시간 30분 동안 탈기하고, 질소 분위기에서 1분에 1 ℃의 속도로

180 ℃까지 온도를 올린다. 이때, 마그네틱 바를 이용하여 계속해서 교반한다. 이후에, 상온 냉각을 통해 상온까지 온도를 낮추고 원심분리기에 톨루엔과 에탄올을 1:2 정도의 비율로 함께 담아서, 은 나노입자를 석출한다. 이때, 석출된 은 나노입자를 옥탄에 분산시킴으로써, 100~200 mg/ml 농도의 은 나노입자 용액을 얻을 수 있다.

[0037] 이렇게 은 나노입자 용액이 준비되면, 은 나노입자 용액을 기판에 스핀코팅하여, 은 나노입자 박막을 생성한다. 여기서, 기판은 유리, 실리콘 웨이퍼, PET, PI 등을 사용할 수 있다. 이때, 자기조립 단층 (Self Assembled Monolayer, SAM) 은 나노입자 박막을 증착하기 위해서, 3-머캅토프로필 트리메톡시실란 (3-Mercaptopropyl trimethoxysilane, MPTS) 과 톨루엔 용액에, 상기 기판을 침지하는 단계를 거칠 수도 있다. 즉, 스핀코팅 이전에, MPTS 처리를 거치는 것이다. 또한, MPTS가 잘 부착되도록, MPTS 처리 이전에, 아세톤, 이소프로필알콜, 및 탈이온수에 순차적으로 기판을 세척하고, 자외선 (UV) 오존 클리닝 처리를 할 수도 있다.

[0038] 기판 상에 은 나노입자 용액을 스핀코팅하여 은 나노입자 박막이 생성되면, 은 나노입자 박막의 유기 리간드를 짧은 리간드로 치환한다. 이때, 짧은 리간드를 포함하는 리간드 치환 용액을 은 나노입자 박막에 떨어뜨리거나, 또는 리간드 치환 용액에 은 나노입자 박막을 침지함으로써, 리간드가 치환된다. 예를 들어, 메탄올 용매에 NH_4SCN 또는 NH_4Cl 등이 용해된 리간드 치환 용액에 은 나노입자 박막을 침지하면, 각각 SCN 리간드 또는 Cl 리간드로 치환된다. 이때, 5 분여 정도의 반응 시간이 경과하면, 은 나노입자 박막을 리간드 용매로 적어도 2회 이상 수차례 세척한다. 이때, 리간드 용매는 메탄올 또는 에탄올 등을 포함한다. 이러한 세척공정을 통해서, 입자의 크기가 40 nm 정도로 성장하게 되고, 전도도도 상승한다.

[0039] 은 나노입자 박막의 리간드가 치환된 후에는, 은 나노입자 박막 표면에 금속을 코팅할 수 있다. 여기서, 금속은 귀금속으로서, 금, 백금, 또는 팔라듐 등일 수 있는데, 예를 들어 염화금산 ($HAuCl_4$), 염화백금산 ($PtCl_4$, H_2PtCl_6), 또는 염화팔라듐산 (H_2PdCl_6) 수용액에, 은 나노입자 박막을 침지함으로써, 각각 금, 백금, 또는 팔라듐을 코팅할 수 있다. 이때, 반응시간은 10 ~ 30 분 정도 소요되고, 은 나노입자 박막 표면과 염화 금속 산의 전기화학적 치환을 통해 코팅이 이루어진다. 여기서, 열처리를 통해 입자의 크기가 100 nm 정도로 성장하고, 전도도도 증가하며, 일함수가 금의 일함수(5.1eV)에 가까워진다.

[0040] 이하, 실시 예를 통해서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하되, 하기 실시 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0041] **재료 및 방법**

[0042] *화합물*

[0043] 실버 나이트레이트 (질산은, $AgNO_3$) 는 Alpha Aesar로부터 구입하였고, 올레일아민, 올레산, 톨루엔, 에탄올, 3-머캅토프로필 트리메톡시실란 (MPTS), 아세톤, 이소프로판올 (IPA), 옥탄, 헥산, 암모늄 티오시아네이트 (NH_4SCN), 메탄올, 금(III) 클로라이드 트리하이드레이트 ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$), 산화납 (PbO), 1-옥타데센 (ODE), 셀레늄 (Se) 펠렛, 트리옥틸포스핀 (TOP), 및 디페닐포스핀 (DPP) 은 Sigma-Aldrich로부터 구입하였으며, GXR 601 및 AZ 300 MIF는 AZ electronics materials로부터 구입하였다. 모든 화합물들 및 재료들은 추가 정제 없이 구입한대로 사용하였다. 탈이온수 (DI) 는 Milli-Q-system으로 제조하였다.

[0044] *특성화*

[0045] 투과 전자 현미경 (TEM, Tecnai 20), 주사 전자 현미경-에너지 분산 X-선 스펙트로스코피 (SEM-EDX, Hitachi S-4300), 및 X-선 회절 (XRD, Rigaku Model D) 을 사용하여 은 나노입자의 모폴로지 및 구조적 특성들을 분석하였고, 단색 Al-Kα (1486.6 eV) 조사를 사용하는 X-선 광전자 스펙트로스코프 (XPS, Axis NOVA) 를 사용하여 은 나노입자의 원소 조성을 분석하였다. 일함수는 He I (21.2 eV) 조사를 사용하는 자외선 광전자 스펙트로스코프를 사용하여 측정하였다 (UPS, Ultra DLD). 광학적 특성들은 자외선-가시광선 (UV-Vis, Cary 5000) 및 퓨리에 변환 적외선 (FT-IR, 은ilent Cary 630) 스펙트로스코피를 사용하고, 프로브 스테이션 (MST-4000A) 및 4-점 프로브 (CMT-SR2000N)를 사용하여 전기적 특성들을 분석하였으며, 광전류 측정은 광원으로서 백색발광 다이오드 (Luna)와 조합된 프로브 스테이션 (MST-4000A)을 사용하여 수행하였다.

[0046] *3.5 nm-크기 은 나노입자의 합성*

[0047] 본 발명에서는 습식 화학적 방법을 사용하여 은 나노입자를 합성하였다 (J. Park, G. Kwon, W. Jun, H. Kim, T. Hyeon, Large-Scale Synthesis of Ultra-Small-Sized Silver Nanoparticles, ChemPhysChem. 13 (2012) 2540-2543. doi:10.1002/cphc.201101035). 실버 나이트레이트 (1.7 g)를, 3구 플라스크 중 5 mL의 올레일아민

및 45 mL의 올레산 혼합물에 첨가하고, 반응 혼합물을 70 ℃로 가열하고, 120분 동안 탈기한 다음, 180 ℃의 N_2 기체 중에서 가열하였다 (가열 속도는 1 ℃·min^{-1}). 이후, 온도가 180 ℃까지 도달하였을 때 반응을 중지시켰고, 공기 중에서 실온으로 냉각시킨 다음, 톨루엔 및 에탄올을 혼합물에 첨가하여 은 나노입자를 선택적으로 침전시키고, 샘플들을 3회 원심분리함으로써 균일한 크기의 나노입자를 수득하였다. 마지막 원심분리 이후에, 헥산을 첨가하고, 진공 챔버 중에서 증발시킴으로써 은 나노입자의 정확한 질량을 측정하였다. 이어서, 용액을 진공 챔버 중에 2 시간 동안 놓아두고, 옥탄 및 헥산을 잔류 은 나노입자에 가하여 100-200 mg mL^{-1} 은 나노입자 용액을 수득하였다.

[0048] *은 나노입자 박막의 제작*

[0049] 다양한 기판들 상에 자기조립 단층 (SAM) 을 코팅하기 위해서, 기판을 5% (부피비) MPTS의 톨루엔 용액 중에 미리 침지시켰다. 이때 MPTS로 처리하기 이전에, 기판을 아세톤, IPA, 및 탈이온수의 순서로 세척하고, UV 오존 세척기 중에 30분 동안 놓아둠으로써 MPTS가 기판들의 표면에 정착될 수 있도록 하였다. XRD, FT-IR, 및 UV-Vis 분석을 수행하기 위해서는 유리 기판을 사용하고, UPS, XPS, 및 SEM-EDX 분석을 수행하기 위해서는 Si 웨이퍼를 사용하였으며, 플렉서블 광검출기를 제작하기 위해서는 폴리이미드 (Polyimide) 기판을 사용하였다.

[0050] MPTS 처리 이후에, (옥탄 또는 헥산 중) 은 나노입자 용액을 스핀-코팅에 의해서 기판 상에 증착시키고, 이러한 기판들을 리간드 치환을 위해서 30 mM NH_4SCN 용액 (메탄올 용매) 중에 2분 동안 침지시켰다. 리간드 치환 이후에는, 그 기판을 메탄올로 세척함으로써 과량의 리간드들을 제거하였다.

[0051] *금 코팅*

[0052] 리간드 치환된 은 나노입자를 80 ℃에서 10분 및 30분 동안 0.07 및 0.007 mM $HAuCl_4$ 수용액 중에 침지시켰다. 이때, 샘플들을 탈이온수로 수차례 세척함으로써 표면상에 존재하는 불순물들을 제거하였다. 대조군 실험으로는, 리간드 교환된 은 나노입자를 $HAuCl_4$ 부존재 하에서 순수 탈이온수 중에 80 ℃에서 10분 동안 침지시켰는데, 본 발명에서는 이러한 과정을 "탈이온수 어닐링"으로 지칭한다.

[0053] *6 nm PbSe 나노입자의 합성*

[0054] 6 nm PbSe 나노입자를 기존에 보고된 방법에 따라서 (S. J. Oh, N.E. Berry, J. H. Choi, E. A. Gaulding, H. Lin, T. Paik, B. T. Diroll, S. Muramoto, C. B. Murray, C. R. Kagan, Designing high-performaNPe PbS and PbSe nanocrystal electronic devices through stepwise, post-synthesis, colloidal atomic layer deposition, Nano Lett. 14 (2014) 1559-1566. doi:10.1021/nl404818z), Schlenk 라인 시스템으로 N_2 분위기 하에서 합성하였다. 892 mg PbO, 3 mL 올레산, 및 20 mL ODE 용액을 3구 플라스크에 첨가하고, 120 ℃로 가열한 다음, 진공 하에서 3 시간 동안 탈기시켰다. TOP:Se 샷을 제조하기 위해서, 1M TOP:Se를, Se 펠렛이 완전히 용해될 때까지 밤새도록 교반하였다. 반응 온도가 180 ℃에 도달하면, 8 mL의 Se 전구체 (1M TOP:Se 및 80 μL의 DPP)를 Pb 전구체 용액에 주입하였고, 2분 후에, 용액을 물 중탕을 사용하여 실온으로 급냉시켰다. 또한, 2 mL의 헥산을 반응 플라스크에 첨가한 다음, 용액을 에탄올/이소프로판올로 침전시키고, 8000 rpm으로 5분 동안 원심분리하고, 이어서 5 mL의 헥산 중에 재분산시켰다. 이후, 침전/세척 과정을 3회 반복하였다. 최종적으로, 나노입자를 5 mL의 헥산 중에 재분산시키고, 3 시간 동안 탈기시킴으로써 PbSe 나노입자 분말을 수득하였으며, 그 분말을 칭량하였다. 마지막으로, PbSe 나노입자를 옥탄 또는 헥산 중에 분산시킴으로써 100 ~ 200 mg mL^{-1}의 농도를 얻고, 이를 N_2 분위기의 글로브 박스 중에 보관하였다.

[0055] *광검출기 제작*

[0056] 포토레지스트 (PR, GXR 601) 를 기판 상에 1000 rpm으로 스핀코팅하고, 110 ℃에서 2분 동안 소프트-베이킹을 수행하였다. 포토-마스크를 정렬시킨 다음, 200 W 수은 쇼트-아크 램프에 15초 동안 노출시켰다. 다음으로, 샘플들을 AZ 300 MIF 현상기 중에서 2분 동안 현상하고, 표면을 탈이온수로 세척하였다. 이후, 은 나노입자를 스핀-코팅을 사용하여 패턴된 기판 상에 증착하고, 아세톤 중에 침지시킴으로써 원치 않는 공간들을 제거하였다. 이후에, SCN 리간드 치환 및 금 코팅 공정을 연속적으로 수행하였으며, 최종적으로 합성된 PbSe 나노입자를 스핀코팅하고, SCN 리간드 치환 반응을 수행함으로써 PbSe 나노입자 박막으로 된 광활성층을 형성하였다.

[0057] **실험 과정 및 특성**

[0058] *전반적 과정*

[0059] 전반적인 화학 코팅 과정을 도 1에 도시하였다. 은 나노입자는 습식 화학 방법을 사용하여 합성하였다 (J. Park, G. Kwon, W. Jun, H. Kim, T. Hyeon, Large-Scale Synthesis of Ultra-Small-Sized Silver Nanoparticles, ChemPhysChem. 13 (2012) 2540-2543. doi:10.1002/cphc.201101035). TEM 영상들을 관찰한 결과, 직경 3.5 nm를 갖는 균일한 나노입자가 제조되었음을 알 수 있었다 (도 1b). 본 발명에서는 은 나노입자 용액을 기판 상에 스핀코팅하여 은 나노입자 박막을 제조하였다. 상기와 같이 제조된 박막은 전기적으로 절연성을 갖는데, 이는 긴 절연성 리간드들에 의해서 둘러싸여 있기 때문이다. 박막의 전기 전도성을 향상시키기 위해서, 본 발명에서는 올리에이트를 더 짧은 무기 SCN 리간드들로 치환하기 위한 리간드 치환 반응을 수행하였다. 상기 과정은 샘플들을 NH_4SCN 용액 (메탄올 중 30 mM) 중에 2분 동안 침지시키고, 메탄올로 3회 세척함으로써 수행하였다. 은 나노입자 박막의 전기 전도성 및 일함수를 증가시키기 위해서, 본 발명에서는 은 나노입자 박막의 표면을 $HAuCl_4$ 용액으로 처리하였다. 상기 샘플들을 거의 끓는 정도의 $HAuCl_4$ 용액 중에 침지시킴으로써, 은 나노입자 박막 표면상에 얇은 금 필름을 화학적으로 증착하였다.

[0060] *구조적 특성들*

[0061] SEM 영상들로부터 관찰할 수 있는 바와 같이 (도 1), 각 화학적 처리 이후에 구조적 변화가 관찰되었다. SCN으로 리간드 치환 반응을 수행한 후 (도 1c), 균일한 나노입자가 더 큰 나노입자로 화학적으로 변환되었다. 이러한 결과는 기존의 연구들에서 보고된 바와 일치하는 것이다 (A. T. Fafarman, S. Hong, S. J. Oh, H. Caglayan, X. Ye, B. T. Diroll, N. Engheta, C. B. Murray, C. R. Kagan, Air-Stable, Nanostructured Electronic and plasmonic materials from solution-processable, silver nanocrystal building blocks, ACS Nano. 8 (2014) 2746-2754). 크기는 3.4 ± 0.6에서 68 ± 15 nm로 증가하였으며, 입자 간 간격은 3 ± 0.2 nm에서 거의 제로로 감소하였다. 0.007 mM $HAuCl_4$ 용액으로 10분 동안 금 코팅한 후 (도 1d), 입자의 크기는 182 ± 20 nm로 증가하였는바, 이는 고온 소결 및 금 코팅으로 인한 것이다. 더 나아가, 매우 얇은 금속층이 관찰되었는바, 이는 금이 은 나노입자 박막 상에 성공적으로 증착되었음을 의미하는 것이다.

[0062] TEM을 사용하여 더욱 상세한 구조적 분석을 수행하였다 (도 2a). 비록 입자 크기는 크지만, SCN 리간드 치환 및 금이 코팅된 은 나노입자의 경우에는 10 내지 35 nm 범위의 몇몇 작은 입자들이 관찰되었다. 이러한 다결정성 구조는 리간드 치환 및 금 코팅 과정 이후에 은 나노입자를 소결했기 때문이다. 다양한 샘플들의 XRD 패턴들을 도 2b에 도시하였다. 스핀코팅된 상태의 은 나노입자는 38.45° 에서 넓은 피크를 나타내었는데, 이는 단결정들의 크기가 매우 작기 때문이다. SCN 리간드 치환 이후에, 38.45° 에서의 피크가 더 좁아졌는데, 이는 나노입자의 성장을 의미하는 것이다. 38.45° (111), 44.48° (200), 64.69° (220), 및 77.62° (311)에서의 피크들은 면심 입방 구조의 은에 해당하는 것으로서 (JCPDS file No. 04-0783), 은 나노입자가 면심 입방 결정 구조를 갖는다는 것을 입증하는 것이다. XRD 결과들에 기초해서, (111), (200), (220), 및 (311) 평면들에 대한 격자 파라미터들을 각각 0.4050, 0.4069, 0.4071, 및 0.4075 nm로 계산하였다. 이러한 격자 파라미터들은 은 (0.409 nm)의 그것과 잘 일치하는 것이다 (J. L. Hu, W. P. Cai, C.C. Li, Y. J. Gan, L. Chen, In situ x-ray diffraction study of the thermal expansion of silver nanoparticles in ambient air and vacuum, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 151915. doi:10.1063/1.1901803). 유사한 패턴들이 탈이온수 어닐링 및 금 코팅 과정 이후에도 얻어졌다.

[0063] 나노입자의 크기는 하기 Debye-Scherrer [식 1]을 사용하여 계산하였다 (. D. Cullity, S. R. Stock, Elements of X-ray diffraction, third ed., Prentice Hall, 2001):

[0064] [식 1]

[0065] $$\tau = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos\theta}$$

[0066] 상기 식에서, τ는 나노입자의 평균 크기, *K*는 형태 인자 (약 1.2), λ는 Cu-Kα ·X-선의 파장 (0.154 nm), β는 반 최대값에서 전체 폭이고, *θ*는 Br은g 각도이다.

[0067] 스핀코팅된 상태의 은 나노입자에 대해서 계산된 크기는 2.65 nm이고, SCN 리간드 치환된 은 나노입자에 대해서 계산된 크기는 17.23 nm인 반면, $HAuCl_4$로 10분 및 30분 처리된 금이 코팅된 은 나노입자에 대해서 계산된 크기는 각각 20.87 및 23.00 nm였다. XRD 패턴들로부터 알 수 있는 바와 같이, 리간드 치환 및 금 코팅에 따라서 은

나노입자의 크기가 일반적으로 증가하는 경향이 관찰되고, 이는 SEM 결과 (도 1c 및 1d)와 잘 일치하지만, 이러한 증가는 SEM 분석에 의해서 관찰되는 것보다는 더 작은 값이었다. XRD를 사용하여 계산된 은 나노입자 크기들과 SEM에 의해서 측정된 크기들의 차이는 다결정 나노입자에 있어서 결정립의 평균 크기에 기인한 것이다. TEM 영상 (도 2a)로부터, 은 나노입자는 리간드 치환 및/또는 금 코팅 과정 이후에 몇몇 다른 입자들로 구성되는 사실을 알 수 있다.

[0068] 금 코팅 이후 SCN 리간드 치환된 은 나노입자 박막의 구조적 특성들을 조사하였다. 도 2c에 도시된 바와 같이, 금 증착을 확인하기 위해서 EDX 분석을 수행하였다. $HAuCl_4$로 처리하기 이전에는, 은만이 3.0 및 3.1 keV (은 L α line)에서 검출되었다. 그러나 $HAuCl_4$ 처리 이후에는, 금 피크가 2.1 keV (금 M line)에서 나타났는바, 이는 은 나노입자 표면에 금이 증착되었다는 직접적인 증거이다 (Y. Sun, Y. Xia, Alloying and Dealloying Processes Involved in the Preparation of Metal Nanoshells through a Galvanic Replacement Reaction, Nano Lett. 3 (2003) 1569-1572. doi:10.1021/nl034765r). 또한, $HAuCl_4$ 용액 중에 샘플을 다른 시간 동안 침지시킴으로써 은 나노입자 박막에 대한 금 증착 시간의 효과를 분석하였다. 도 2d에 도시된 바와 같이, 금 코팅 시간에 따라서 증착된 금의 양이 증가하였다. 금의 양은 초기 10분 동안에는 급격하게 증가하였으며, 이어서 서서히 증가하였다. 금:은 비율은 30분 이후에는 ~42.5%에 도달하였다. 처리를 몇 시간 동안 지속한 경우, 금:은 비율은 100%까지 증가하였다.

[0069] 또한, 본 발명에서는 은 나노입자 박막의 결합 에너지를 조사하기 위해서 XPS 측정을 수행하였다 (도 2e). 금 처리 이전에는, 58 eV에서 피크가 관찰되었는바, 이는 은 4p 오비탈에 있는 전자의 결합 에너지에 해당하는 것이다. 금 코팅 이후에는, 결합 에너지 83.6 및 87.3 eV를 갖는 금 4f의 수치와 유사한 84 및 88 eV에서 새로운 피크가 관찰되었다. 금이 은 매트릭스 상에 증착되는 경우, 은 3d 피크들은 약간 더 큰 결합 에너지들로 약간 이동하여 84.0 및 87.7 eV가 되는 것으로 알려져 있으며, 이는 금-은 이중금속 화합물들에 해당 된다 (K. S. Kim, N. Winograd, X-ray photoelectron spectroscopic binding energy shifts due to matrix in alloys and small supported metal particles, Chem. Phys. Lett. 30 (1975) 91-95. doi:10.1016/0009-2614(75)85505-9). 이러한 이동된 수치는 본 발명에서 관찰된 바와 유사하다. 더 나아가, 335 및 353 eV에서의 피크들 또한 관찰되었으며, 이는 금 4d에 해당 된다 (H. G. Boyen, T. Herzog, G. Kastle, F. Weigl, P. Ziemann, J. P. Spatz, M. Moller, R. Wahrenberg, M. G. Garnier, P. Oelhafen, X-ray photoelectron spectroscopy study on gold nanoparticles supported on diamond, Phys. Rev. B. 65 (2002) 075412. doi:10.1103/Physrevb.65.075412). SEM, EDX, 및 XPS 분석 결과들로부터, 금이 은 나노입자 박막 상에 증착되었음을 명확히 알 수 있었다. 금층은 매우 얇기 때문에, 금-금와 금-은 피크들을 구별하는데 어려움이 있었으며, 얇은 금층이 은 나노입자 박막에 화학적으로 결합된 것으로 판단된다.

[0070] 일함수 *분석*

[0071] 일함수는 전극 설계에 있어 가장 중요한 파라미터 중 하나이다. 전극의 산화를 최소화하기 위해서, 일함수는 산화 활성에너지보다 더 높아야 한다. 비록 은 전극은 금 전극보다 비저항이 낮고, 가격이 저렴하지만, 낮은 일함수 (4.3 eV) 때문에 산화가 발생한다. 높은 일함수를 갖는 금속에서 전자를 제거하는 것은 어렵고, 이러한 금속에서 산화가 발생하리라 예상할 수도 없다. 또한, 높은 일함수를 갖는 금속은 일반적으로 전 용액공정 소자를 구현하기 위하여 오믹 접촉을 생성할 수 있도록 용액공정이 가능한 유기물 또는 p-타입 나노입자에 적합하다.

[0072] 그렇지 않으면, 높은 쇼트키 베리어(Schottky barriers) 때문에, 정공(holes)이 은 전극에서부터 반도체로 주입될 수 없다. 이는 전계 효과 트랜지스터 또는 다른 소자에서 낮은 이동성을 야기한다. 따라서 표면 상태를 조절하고, 전극의 일함수를 높이기 위해서 금 코팅법을 사용하였다.

[0073] 일함수를 조사하기 위해서, UPS 분석을 시행하였다. 도 2f에 도시된 바와 같이, 일함수는 운동 에너지 (Kinetic energy) 에 따른 강도에 대한 컷 오프 플롯의 선형 근사 (linear fitting of the cutoff plot) 에 의해 구할 수 있고, 그 값은 표 1에 요약되어 있다. 올레산 (oleic acid)과 올레일아민 (oleylamines) 의 리간드로 캡핑된 합성은 나노입자의 일함수는 ~3.9 eV이다. 그러나 SCN 리간드 치환 후에는 4.4 eV까지 증가했다. SCN 리간드 치환 후의 일함수 증가는 정공 주입에 적합하고, 공기 중에서의 은 나노입자 안정성을 다소나마 향상시킬 수 있다. 다만, 공기 중 어닐링 (air annealing) 을 한 경우에는, 일함수가 ~4.26 eV까지 감소하는데, 이는 벌크 은의 일함수 (4.3 eV) 와 비슷하다. 이는 후술하는 바와 같이 어닐링 후 SCN이 부분적으로 제거되기 때문이다. 은 나노입자 박막에 금을 코팅할 때에는, 일함수가 증가한다.

[0074] 도 2f 및 [표 1]에 도시된 바와 같이, 일함수는 $HAuCl_4$ 용액 및 반응시간의 증가에 따라 함께 증가한다. 은 나

노입자를 0.007 mM $HAuCl_4$ 용액으로 10분 및 30분 동안 처리되었을 때에, 일함수가 각각 4.32와 4.37 eV까지 증가하였다. 탈이온수에서 어닐링된 샘플의 일함수가 약 4.23 eV 임을 고려하면, 금 증착으로 인해 일함수가 증가한 것이다. 은 나노입자에 좀 더 농축된 금 용액(0.07 mM)을 처리한 경우에, 더욱 효과가 상승했다. 은 나노입자에 10분 및 30분 동안 처리를 한 경우에, 각각의 일함수는 4.44 및 4.54 eV까지 상승한 것이다.

표 1

[0075]

	스핀코팅된 은 나노입자 박막	SCN 리간드 치환	대기중 어닐링	탈이온수 어닐링
일함수 (eV)	3.89	4.43	4.26	4.23
금/은(Eq. 2) (%)	-	-	-	-
	0.007 mM의 $HAuCl_4$에서 10 분 처리	0.007 mM의 $HAuCl_4$에서 30 분 처리	0.07 mM의 $HAuCl_4$에서 10 분 처리	0.07 mM의 $HAuCl_4$에서 30 분 처리
일함수 (eV)	4.32	4.37	4.44	4.54
금/은(Eq. 2) (%)	2.6	9.6	21.2	42.9

[0076] 금-은의 합금의 일함수는 [식 2]에 의해 산출될 수 있다.

[0077] [식 2]

[0078] $$\phi = x\phi_{Au} + (1-x)\phi_{Ag}$$

[0079] 여기서, x는 금의 몰분율이고, ϕ는 금-은 합금의 일함수이며, $\phi_{금}$ 와 $\phi_{은}$는 각각 은과 금 벌크의 일함수이다.

[0080] 실제 금:은의 비율 (SEM-EDX) 은 20.2 %인 반면, 은 나노입자를 0.007 mM $HAuCl_4$ 용액으로 10 분 동안 처리한 경우에, 금:은의 비율 (금과 은의 일함수는 각각 5.1과 4.3 eV) 은 ~21 %로 계산되었다. 계산값과 실제 금:은의 비 사이의 차이는 다음과 같이 설명될 수 있다. 합금에서 두 금속의 전자 열 상수 (electronic heat constants) 가 동일한 경우에만, 원소비 (elemental ratio) 와 일함수의 완전한 선형 상관관계가 되는데, 금과 은의 전자 비열 상수에 약간의 차이가 있어서 (금과 은은 각각 0.69와 0.64 mJ mol^{-1} K^{-2}), 원소비와 일함수 사이의 선형 상관관계에 약간의 편차가 생긴다.

[0081] *광 화학적 특성*

[0082] 리간드 치환 및 금 코팅 후에 은 나노입자 박막의 광학적 특성을 조사하였다. 다양한 처리를 한 후의 은 나노입자 박막의 흡수 스펙트럼은 도 3a에 도시되었다. 434 nm에서의 국소 표면 플라즈몬 공명의 명확한 피크가 스핀코팅된 은 나노입자 박막에서 관찰되었는데, 이 피크는 SCN 리간드 치환 후에 약간 오른쪽으로 이동하였다.

[0083] 이러한 피크는 좀 더 큰 파장으로 이동하고, 금 처리 후에는 감소하였다. $HAuCl_4$ 용액 농도가 감소하거나, 또는 반응 시간이 증가함에 따라서 그 피크는 금-은 합금의 피크 (498 nm) 에 대응하는 파장을 향해 이동하였다. 이것은 우리의 데이터 구조 분석과 매우 일치한다. 그 공정이 80 ℃에서 지속되는 때에, 은 나노입자는 소결에 의해 성장하고 국소표면 플라즈몬 공진 특성을 상실한다 (도 3a).

[0084] 표면 리간드 및 계면화학을 조사하기 위해서, FT-IR 분석을 실시하였다. 도 3b에 도시된 바와 같이, 스핀코팅된 은 나노입자의 올레일아민 및 올레산 때문에 C-H 스트레칭 (stretching) 에 대응하는 2853 및 2924 cm^{-1}에서 피크가 관찰되었다. SCN 리간드 치환 후에는, 긴 탄소 사슬이 제거되어 이러한 피크가 사라지고, C-N 스트레칭에 대응하는 ~2100 cm^{-1}에서 새로운 피크가 관찰되었다. 그러나 금 코팅 또는 탈이온수 어닐링 후에는, 그 피크 강도가 현저하게 감소하였다. SCN 리간드의 결합이 금속 표면에서 약화되기 때문에, 그것들은 금 코팅 및 어닐링 과정에서 쉽게 제거된다. 이는 일함수 분석과 매우 일치한다.

[0085] *전기적 특성*

[0086] two- and four-probe measurements 을 이용하여 은 나노입자 박막의 전기적 특성을 조사하였다 (도 4a, 및

4b). two-probe measurements을 위해서, 길이가 10 mm이고 2 mm 간격으로 이격된 2개의 금속 전극을 글라스(glass) 상에 제작하고, 기판 상에 은 나노입자 박막을 제작하였다. 도 4a에서 전류 축을 로그 스케일 (log scale)로 표현한 전류-전압 곡선을 도시하였다. four-probe measurements는 시트저항 및 두께로부터 샘플 각각의 비저항을 직접 계산할 수 있다 (도 4b).

[0087] 은 나노입자 박막은 높은 절연성을 가지므로, 노이즈 레벨 (noise level) 에서 ~10 pA 정도의 전류를 얻을 수 있고, 비저항은 10 MΩ·cm보다 높을 것으로 예상되었다. SCN 리간드 치환을 하면, 그 비저항은 입자간 거리 감소와 입자 성장으로 인해 1900-2950 μΩ·cm 까지 현저하게 감소한다 (도 4a). 금 코팅 후에는, 비저항이 3.4-30 μΩ·cm까지 감소하고, 가장 낮은 3.39 μΩ·cm의 비저항은 600 nm의 최적 두께에서 나타난다. 은 나노입자가 금으로 코팅된 경우에는, 입자간 거리가 보다 더 감소하고, 접촉면적이 증가되어, 전도도가 현저하게 향상된다. 마찬가지로, 탈이온수에서 어닐링하면, 비저항이 4-20 μΩ·cm까지 감소하는데 이는 80 ℃에서의 어닐링 공정 동안의 나노입자 크기의 증가와 입자간 거리의 감소에 기인한다.

[0088] 고농도의 $HAuCl_4$ (0.07 mM)을 처리하는 동안에 은 나노입자 박막에 박리가 일어날 수 있고, 이로 인해 비저항이 증가하며 비저항에 다소 큰 편차가 발생할 수 있다 (도 4b). 이는 후술하는 이유에 기인한 것으로 이해될 수 있다. 가장 빠른 반응 역동성은 고농도 $HAuCl_4$와의 반응 동안 은 나노입자 박막의 박리를 초래하는데, 이는 최적화된 SAM 처리를 통해 은 나노입자 박막과 기판 사이의 접착을 개선함으로써 방지할 수 있다. 또한, 전기화학 (galvanic) 치환은 공극을 생성하여, 부분 박리를 초래할 수도 있다. 금 원자가 증착되면, 비저항이 낮은 3개의 은 원자가 용해되고, 공극이 생성된다.

[0089] $3\ Ag\ (s) + AuCl_4^-\ (aq.) \rightarrow Au\ (s) + 3\ Ag^+\ (aq.) + 4\ Cl^-\ (aq.)$

[0090] 20 ℃에서부터 80 ℃ 까지 온도를 변화시키면서 금 코팅의 반응 온도가 저항에 미치는 효과를 연구하였다. 그 저항은 1 cm 정도 서로 이격된 2개의 프로브 팁을 구비하는 멀티미터를 사용하여 기록하였다. 20 ℃에서 10분간 반응한 후에, 그 저항은 54 kΩ에서부터 75 kΩ까지 증가하였다. 40 ℃에서 반응한 후에는, 저항이 113 kΩ에서 105 kΩ으로 감소했다. 60 ℃ 및 80 ℃에서는, 저항이 82 kΩ에서 각각 29 Ω 및 12.5 Ω까지 감소했다. 이는 낮은 온도에서, 습식 산화가 금 코팅에 작용하여, 높은 저항을 초래하는 것으로 사료된다.

[0091] 고온에서, 은 나노입자 크기는 증가하고 (작은 입자간 거리로), 은 나노입자는 금으로 균일하게 코팅된다. 그 반응은 시간과 온도의 함수이기 때문에, 금의 양을 조정함으로써 저항, 공기 중에서의 안정성, 및 일함수를 제어할 수 있다.

[0092] 금 코팅법은 직접 금 나노입자를 사용하거나, 은@금 코어@쉘 구조를 사용하는 방법에 비해 매우 효과적이다. 금속나노입자 또는 코어@쉘 구조 합성의 경우에, 전형적 수율은 단지 ~10%이다. 또한, 박막을 제조하는 용액 기반의 가장 일반적 방법인 스핀코팅법을 실행하는 동안, 재료의 90% 이상이 낭비된다. 그러나 본 발명에 따르면, 저가의 은 나노입자를 사용하여 전극을 제조할 수 있다. 더욱 중요하게는, $HAuCl_4$ 용액을 재사용할 수 있으므로, 이를 재활용하여 여러 차례 전극을 제조할 수 있다.

[0093] *은 나노입자 박막의 안정성*

[0094] 시간 함수로서 산화저항성 (oxidation resistance) 변화를 조사하였다. 표면 산화를 조사하기 위해서, 표면이 산화에 민감하도록 매우 얇은 박막을 제조하였다. [표 2] 에 도시된 바와 같이, SCN 리간드 치환된 은 나노입자의 저항은 10일 후에 훨씬 증가했다. 반면, 탈이온수 어닐링된 은 나노입자, 및 금 코팅된 은 나노입자의 저항은 약간 증가하는데 그쳤다. 이는 SCN 리간드 치환된 은 나노입자의 표면적 대 체적비가 커서, 산화에 취약하기 때문이다. 그러나 탈이온수 어닐링된 은 나노입자, 및 금 코팅된 은 나노입자는 표면적 대 체적비가 작으므로, 산화에 영향을 덜 받는다. 또한, 은 나노입자 표면은 금으로 코팅되어, 높은 일함수와 산화에 강한 저항성을 가진다.

표 2

[0095]

	SCN 리간드 치환	탈이온수 어닐링	0.007 mM의 $HAuCl_4$에서 10분 처리	0.07 mM의 $HAuCl_4$에서 10분 처리
대기 중에서 10일 뒤의 $\Delta R/R_0$	95.33	0.18	0.15	0.19

[0096] 소자 제조를 위한 또 다른 중요한 문제는 공기 중에서의 열적 안정성이다. 상술한 바와 같이, 어닐링은 용액공정 소재 및 플렉서블 전극 소자에 있어서, 불가피한 공정이다. 이는 전극이 200-250 ℃의 일반적인 어닐링 온도에서 안정적이어야 함을 의미하는 것이다. 불행하게도, 은은 공기 중에서 산화되고, 그 산화는 높은 온도에서 더욱 쉽게 일어난다.

[0097] 이러한 문제점을 극복하기 위해서, 금이 코팅된 경우와 코팅되지 않은 경우 각각의 리간드 치환에 의해 제조된 은 나노입자 박막의 공기 중에서의 열적 안정성을 조사하였다. 각 샘플의 저항성은 200 ℃와 250 ℃에서 어닐링하기 전과 후에 two-probe 멀티미터 (multimeter) 를 사용하여 측정하였다. 그 데이터는 [표 3]과 같다. 그 결과, 금 코팅이 없는 은 나노입자 박막에서는, 저항성이 급격히 증가하였다.

[0098] SCN 리간드 치환된 은 나노입자 박막, 및 탈이온수 어닐링된 은 나노입자 박막의 저항은 각각 1-50 kΩ과 5-20 kΩ의 범위 내였다. 그러나 200 또는 250 ℃에서 1 시간 동안 어닐링한 후, 모든 샘플의 저항은 50 MΩ 보다 컸다. 이는 고온에서의 열산화 (thermal oxidation) 에 기인한 것으로 사료된다. 한편, 금이 코팅된 은 나노입자 박막은 200 또는 250 ℃에서 1 시간 동안 어닐링한 후에도 안정한 성능을 보였다. 200 ℃에서 어닐링한 경우에는, 은 나노입자 박막의 저항이 감소했다.

[0099] 그것은 1) 금 박막층이 은 나노입자의 내부를 보호하면서 소결되고, 2) 금 코팅 시에 형성된 공극의 재배열 및 제거에 따른 것으로 이해될 수 있다. 250 ℃에서 1 시간 동안 어닐링된 후에도, 그 소자는 30 Ω 이하의 낮은 저항을 나타낸다. 이러한 높은 열적 안정성은 고성능 전자소자를 제조하기 위한 열적 어닐링을 가능하게 한다.

표 3

[0100]

	SCN 리간드 치환	탈이온수 어닐링	0.007 mM의 $HAuCl_4$에서 10분 처리	0.07 mM의 $HAuCl_4$에서 10분 처리
Before annealing (Ω)	1-50 k	4-20	5-20	3.4-30
Annealing at 200 ℃ for 1h (Ω)	Over 50 M	Over 50 M	100-200	10-15
Annealing at 250 ℃ for 1h (Ω)	Over 50 M	Over 50 M	5-50 M	30-40

[0101] *디바이스 제조*

[0102] 금 코팅법을 사용하여, 금 코팅된 은 나노입자 박막 전극 및 광검출물질 PbSe 나노입자의 p-타입 반도체를 구비하는 나노입자 기반의 플렉서블 광검출기를 제작하였다 (도 5). 리간드 치환 및 금 코팅 공정은 저온 용액 기반 공정이기 때문에 표준 포토리소그래피와 호환된다. 포토리소그래피를 사용하여 플렉서블 Polyimide (PI) 기판 상에 은 나노입자 박막을 패터닝하였고, 리프트 오프 (lift-off) 후에는, 은 나노입자에 SCN 리간드 치환을 하고, 금을 코팅하였다.

[0103] PbSe 나노입자 박막은 입자간 거리가 감소되도록, 스핀코팅된 다음에 SCN 처리를 하였다 (도 5a). 소자의 개략도와 이미지는 도 5b 및 도 5c에 각각 도시되었다. 모든 공정은 대기조건 하에서 이루어졌다. PbSe 나노입자는 산소에 의해 생성되는 어셉터 상태 (acceptor states) 때문에 대기조건 하에서 p-타입이다. p-타입 반도체에 있어서, 높은 일함수의 금속은 정공 주입에 바람직하다.

[0104] 따라서 금 코팅된 은 나노입자 박막 전극은 오믹 접촉 가능한 p-타입 PbSe 나노입자에 적합하다. 성능 평가를 위해서, 금 코팅된 은 나노입자 박막 전극으로 제조된 광검출기의 전류-전압 곡선을 측정하였다 (도 5d). 조명하에서, 2 V의 전압이 인가될 때에, 전류 레벨은 12.5에서 48.9 nA까지 증가하였다. 이러한 선형의 전류-전압 동작과 전류 증가는 오믹 접촉과 광 변조를 각각 나타낸다. 그러나 그 전류 레벨이 작아서, 감도가 낮다.

[0105] 따라서 PbSe 나노입자의 전자 커플링 (electronic coupling) 을 향상시키고 고성능 소자를 얻기 위해서, 소자를 180 ℃에서 1 분 동안 어닐링한다. 어닐링한 경우, 잔존 리간드가 제거되어 암 전도도와 광 전도도가 500-1000 배까지 급격하게 향상된다(도 5e). 2 V 전압이 인가되고, 높은 반응성을 보일 때에, 어둠 및 조명하에서의 전류는 각각 14.68 μA, 및 20.34 μA였다.

[0106] 어닐링은 PbSe, CdSe, ZnO, 및 은 나노입자 등과 같은 나노입자 박막의 전기적 특성을 개선하기 위한 매우 일반적인 방법이지만, 금 코팅은 상술한 바와 같이, 열산화를 방지하기 위해 필요하다. 따라서 본 발명의 금 코팅법에 따르면 안정하고, 견고하며, 성능이 우수한 나노입자 박막을 제조할 수 있다. 특히 고성능 플렉서블 광검출기는 나노입자 소재를 사용하고, 전 용액공정 기반의 방법을 이용하여 제조된다.

[0107] **결론**

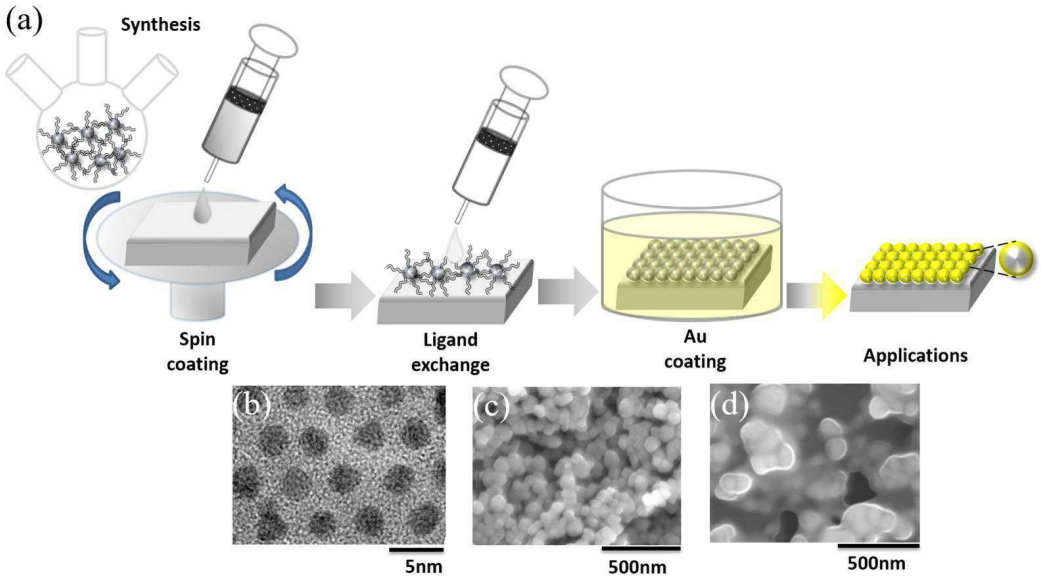
[0108] 본 발명은 용액공정을 기반으로 금을 리간드 치환된 은 나노입자 박막의 표면에 코팅한다. 은 나노입자 박막의 구조적, 화학적, 광학적, 전기적 특성은 리간드 치환 및 금 코팅 공정 후에 조사되었는데, 금 코팅 시에, 소량의 금을 사용함으로써 전극의 일함수를 제어하고, 공기 중에서의 열 안정성 및 전기 전도성을 매우 개선할 수 있다. 나노입자 및 용액공정 기반의 플렉서블 광검출기를 제조하기 위해서, 저온 및 용액기반 방법을 사용하였고, 이로 인해 저비용, 고성능 플렉서블 전자소자를 제조할 수 있다.

[0109] 이상 본 발명을 구체적인 실시 예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다.

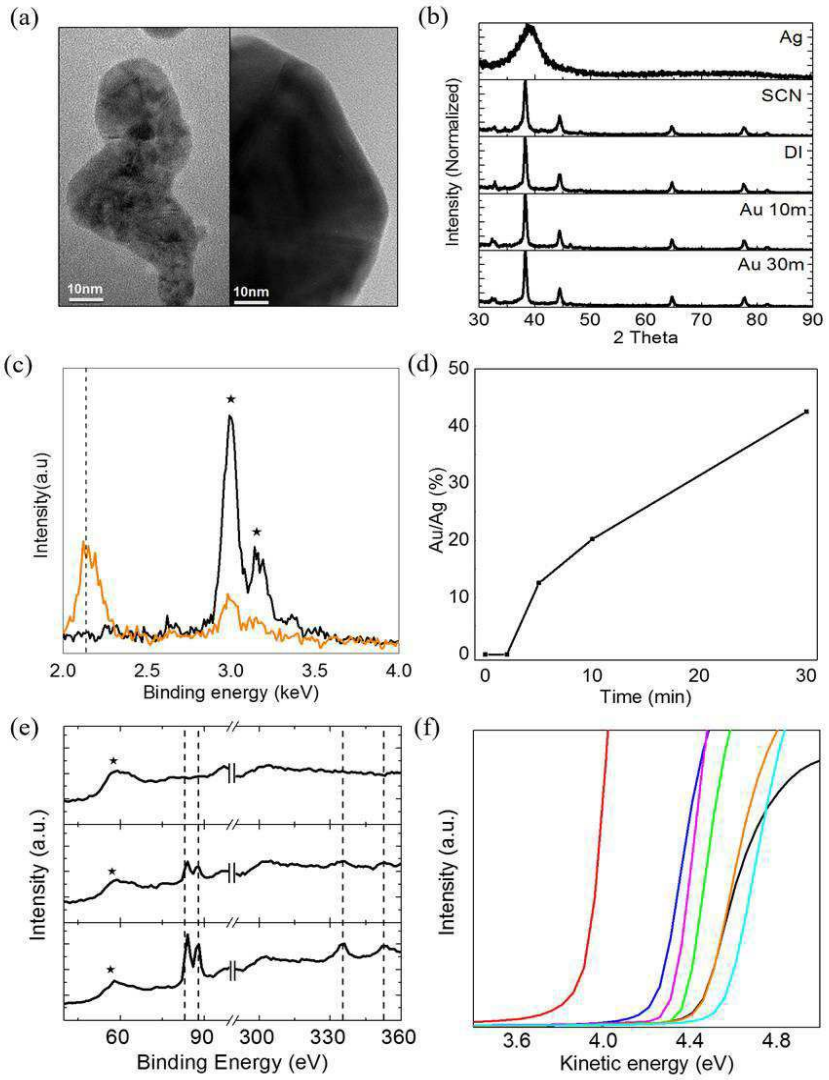
[0110] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속한 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면

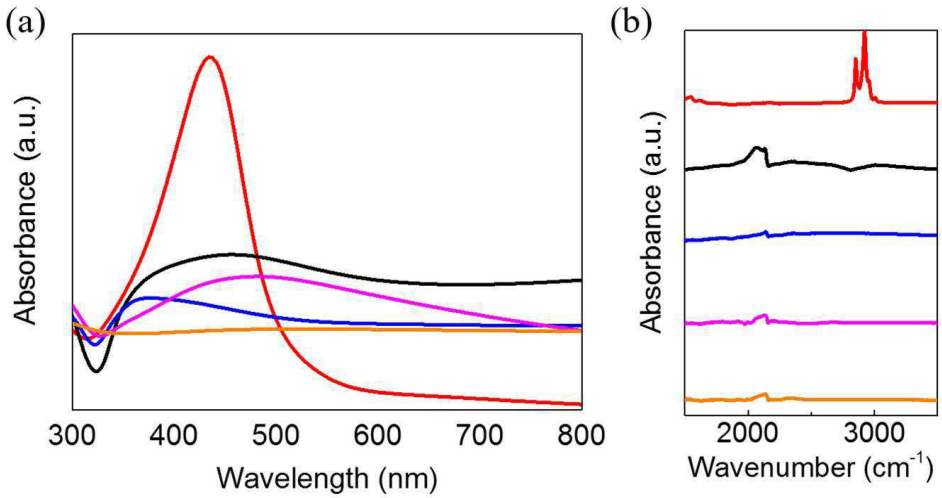
도면1



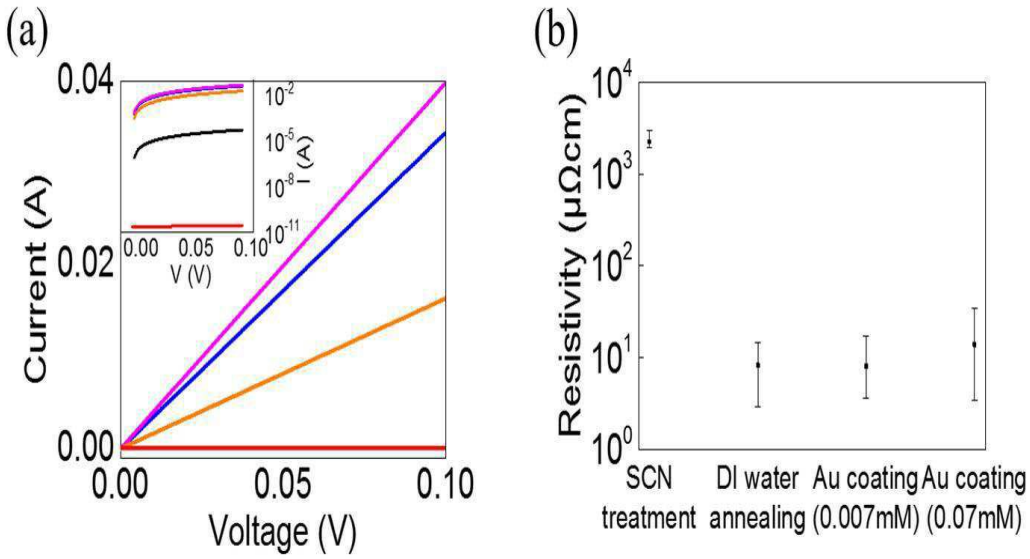
도면2


(a)
10nm
10nm
(b)
Ag
SCN
DI
Au 10m
Au 30m
Intensity (Normalized)
30 40 50 60 70 80 90
2 Theta
(c)
Intensity(a.u)
2.0 2.5 3.0 3.5 4.0
Binding energy (keV)
(d)
Au/Ag (%)
0 10 20 30 40 50
0 10 20 30
Time (min)
(e)
Intensity (a.u.)
60 90 300 330 360
Binding Energy (eV)
(f)
Intensity (a.u.)
3.6 4.0 4.4 4.8
Kinetic energy (eV)

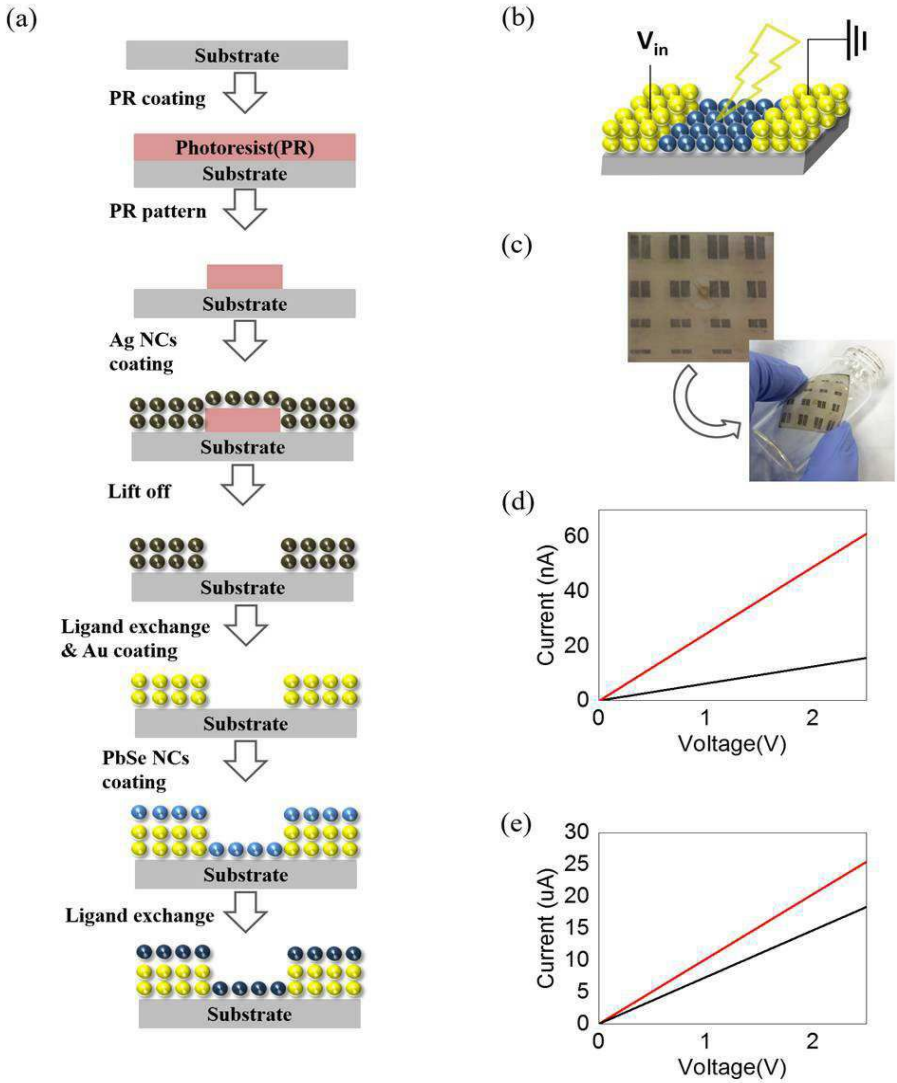
도면3


(a)
Absorbance (a.u.)
300 400 500 600 700 800
Wavelength (nm)
(b)
Absorbance (a.u.)
2000 3000
Wavenumber (cm-1)

도면4


(a)
0.04
0.02
0.00
Current (A)
0.00
0.05
0.10
Voltage (V)
10-2
10-5
10-8
10-11
I (A)
0.00
0.05
0.10
V (V)
(b)
Resistivity (μΩcm)
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
SCN treatment
DI water annealing
Au coating (0.007mM)
Au coating (0.07mM)

도면5


(a)
Substrate
PR coating
Photoresist(PR)
Substrate
PR pattern
Substrate
Ag NCs coating
Substrate
Lift off
Substrate
Ligand exchange & Au coating
Substrate
PbSe NCs coating
Substrate
Ligand exchange
Substrate
(b)
V_{in}
(c)
(d)
Current (nA)
60
40
20
0
0
1
2
Voltage(V)
(e)
Current (uA)
30
25
20
15
10
5
0
0
1
2
Voltage(V)