

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0096330

(43) 공개일자 2023년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/08 (2006.01) B82B 3/00 (2017.01)

G02B 1/10 (2015.01) B82Y 40/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/08 (2013.01)

B82B 3/0009 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0185710

(22) 출원일자 2021년12월23일

심사청구일자 2021년12월23일

(71) 출원인

계명대학교 산학협력단

대구광역시 달서구 달구벌대로 1095, 계명대학교
산학협력관 201호(신당동)

(72) 발명자

조신흙

경기도 화성시 동탄공원로 21-12(능동, 푸른마을
포스코더샵2차)

(74) 대리인

특허법인(유한)아이시스

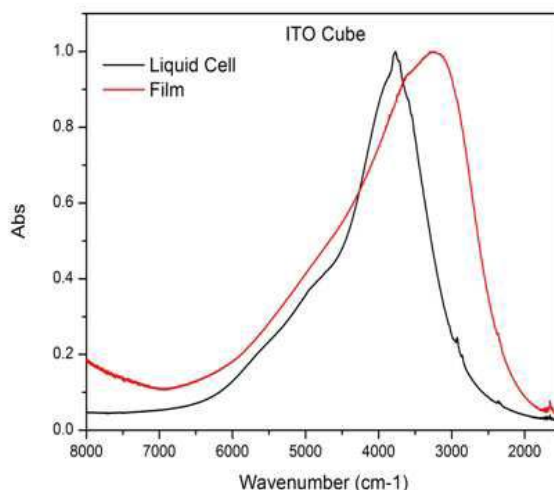
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 플라즈몬 나노입자를 포함하는 박막형 광학소재 제조방법

(57) 요약

표면에 리간드가 제거된 플라즈몬 나노입자를 포함하는 박막형 광학소재 제조방법, 및 이에 따라 제조된 박막형 광학소재에 관한 것으로써, 가시광선만을 투과하여 시야확보가 가능하면서도, 플라즈몬 나노입자에서 국소 표면 플라즈몬 공명(Localized surface plasmon resonance; LSPR)이 발생하여 적외선만을 선택적으로 흡광시켜 태양 열을 차단시킴으로써 에너지 절감 확보가 가능하다는 장점이 있다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

G02B 1/10 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

반도체 나노입자를 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계;

상기 전구체 용액에 도핑입자를 투입시켜 플라즈몬 나노입자를 제조하는 단계; 및

플라즈몬 나노입자가 제조된 결과물에 리간드 제거(Ligand stripping)시켜 분산시키는 단계;를 포함하는 박막형 광학 소재 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 반도체 나노입자는

인듐 옥사이드 (In_2O_3), 텅스텐 옥사이드(WO_x), 몰리브덴 옥사이드(MoO_x), 아연 옥사이드(ZnO), 티타늄 옥사이드(TiO_2), 알루미늄 옥사이드(Al_2O_3), 바나듐 옥사이드($\text{V}_2\text{O}_3/\text{VO}_2$), 하프늄 옥사이드(HfO_2), 세륨 옥사이드(CeO_2), 황화구리(CuS_x), 실리콘 나이트라이드(SiN), 및 티타늄 나이트라이드(TiN)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 박막형 광학 소재 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전구체 용액의 용매는

올레핀 산(olefin acid), 올레일 알콜(Oleyl alcohol), 옥틸아민(octylamine), 트리옥틸아민(Trioctylamine), 및 옥타데켄(Octadecene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 박막형 광학 소재 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 도핑입자는 반도체 나노입자의 자유전자(Free Carrier)와의 도핑을 유도시키는 것인 박막형 광학 소재 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 도핑입자는

주석(Sn), 지르코늄(Zr), 세륨(Ce), 세슘(Cs), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 텅스텐(W), 및 몰리브덴(Mo)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 양이온 입자; 또는

플로오르(F), 염소(Cl), 및 브롬(Br)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 음이온 입자인 것인 박막형 광학 소재 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 도핑입자는, 도핑입자를 포함하는 전구체 용액 100중량% 기준,

50중량% 이하의 함량으로 포함되는 것인 박막형 광학 소재 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 플라즈몬 나노입자의 형상은

구형(Sphere), 정육면체 큐브(cube), 모서리 둥근 큐브(rounded cube), 다면체 입자(polygon particle), 및 비균일 입자(irregular particle)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 박막형 광학 소재 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 플라즈몬 나노입자가 제조된 결과물을 무극성 용액과 혼합하여 분산시키는 것인 박막형 광학 소재 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 무극성 용액은 헥세인(Hexane), 톨루엔(Toluene), 및 벤젠 (Benzene), 클로로포름 (Chloroform), 펜테인 (Pentane), 옥테인(Octane), 테트라클로로에틸렌(Tetrachloroethylene)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 박막형 광학 소재 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

메에르바윈 염(Meerwein salt)을 더 추가시켜 분산시키는 것인 박막형 광학 소재 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 메에르바윈 염(Meerwein salt)은 Tetrafluoroborate기 nitrosonium tetrafluoroborate, triethyloxonium tetrafluoroborate, 또는 NaOH, KOH등 히드록실 (Hydroxyl)기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 박막형 광학 소재 제조방법.

청구항 12

플라즈몬 나노입자가 고르게 분산되고,

상기 플라즈몬 나노입자 표면에 리간드기는 제거된 것을 특징으로 하는 박막형 광학 소재.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 플라즈몬 나노입자에서 국소 표면 플라즈몬 공명(Localized surface plasmon resonance; LSPR)이 발생하여 적외선만을 선택적으로 흡광시키는 것인 박막형 광학 소재.

청구항 14

제12항에 있어서,

박막형 필름 상에 위치하여, 상기 플라즈몬 나노입자가 고르게 분산된 나노입자층인 것인 박막형 광학 소재

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 플라즈몬 나노입자가 고르게 분산된 박막형 필름 형태인 것인 박막형 광학 소재.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 플라즈몬 나노입자가 고르게 분산된 박막형 유리 형태인 것인 박막형 광학 소재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 표면에 리간드가 제거된 플라즈몬 나노입자를 포함하는 박막형 광학소재 제조방법, 및 이에 따라 제조된 박막형 광학소재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기존 건축물에 사용되었던 외관유리창이나 차량에 사용되었던 태양열 차단필름은 가시광선 영역까지 차단하는 바, 각각 건축법상 또는 교통법상 시야 확보를 위해 적용이 금지되거나 시야확보를 위해 사용하기 쉽지 않은 실정이었다.

[0003] 다만, 태양열 차단이 확보되어야 건축물 내부 또는 차량 내부의 효율적인 냉방 또는 온열 기능을 확보하면서도 에너지 절감이 가능한 바, 가시광선 투과로 시야확보가 가능하면서도 적외선만을 흡광하여 태양열을 차단할 수 있는 박막형 광학소재가 필요한 실정이었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 특허공개공보 제10-2021-0118223호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 상기 문제를 해결하기 위한 목적은 다음과 같다.

[0006] 반도체 나노입자로부터 도핑입자를 통해 플라즈몬 나노입자를 제조한 후, 플라즈몬 나노입자의 표면의 리간드를 제거시켜 이를 분산시키는 박막형 광학 소재 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 또한, 상기 제조방법으로 제조되어, 표면에 리간드기는 제거된 플라즈몬 나노입자가 고르게 분산된 박막형 광학 소재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 일 측면에 따른 박막형 광학 소재 제조방법은 반도체 나노입자를 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계; 상기 전구체 용액에 도핑입자를 투입시켜 플라즈몬 나노입자를 제조하는 단계; 및 플라즈몬 나노입자가 제조된 결과물에 리간드 제거(Ligand stripping)시켜 분산시키는 단계;를 포함한다.

[0009] 상기 반도체 나노입자는 인듐 옥사이드 (In_2O_3), 텅스텐 옥사이드(WO_x), 몰리브덴 옥사이드(MoO_x), 아연 옥사이드(ZnO), 티타늄 옥사이드(TiO_2), 알루미늄 옥사이드(Al_2O_3), 바나듐 옥사이드($\text{V}_2\text{O}_3/\text{VO}_2$), 하프늄 옥사이드(HfO_2), 세륨 옥사이드(CeO_2), 황화구리(CuS_x), 실리콘 나이트라이드(SiN), 및 티타늄 나이트라이드(TiN)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0010] 상기 전구체 용액의 용매는 올레핀 산(olefin acid), 올레일 알콜(Oleyl alcohol), 옥틸아민(octylamine), 트리옥틸아민(Trioctylamine), 및 옥타데켄(Octadecene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0011] 상기 도핑입자는 반도체 나노입자의 자유전자(Free Carrier)와의 도핑을 유도시킬 수 있다.

[0012] 상기 도핑입자는

- [0013] 주석(Sn), 지르코늄(Zr), 세륨(Ce), 세슘(Cs), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 텅스텐(W), 및 몰리브덴(Mo)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 양이온 입자; 또는 플루오르(F), 염소(Cl), 및 브롬(Br)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 음이온 입자일 수 있다.
- [0014] 상기 도핑입자는, 도핑입자를 포함하는 전구체 용액 100중량% 기준, 50중량% 이하의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0015] 상기 플라즈몬 나노입자의 형상은 구형(Sphere), 정육면체 큐브(cube), 모서리 둥근 큐브(rounded cube), 다면체 입자(polygon particle), 및 비균일 입자(irregular particle)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0016] 상기 플라즈몬 나노입자가 제조된 결과물을 무극성 용액과 혼합하여 분산시킬 수 있다.
- [0017] 상기 무극성 용액은 헥세인(Hexane), 톨루엔(Toluene), 및 벤젠(Benzene), 클로로포름(Chloroform), 펜테인(Pentane), 옥테인(Octane), 테트라클로로에틸렌(Tetrachloroethylene)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 분산하는 단계에서, 메에르바인 염(Meerwein salt)을 더 추가시켜 분산시킬 수 있다.
- [0019] 상기 메에르바인 염(Meerwein salt)은 Tetrafluoroborate기 nitrosonium tetrafluoroborate, triethyloxonium tetrafluoroborate, 또는 NaOH, KOH등 히드록실(Hydroxyl)기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0020] 일 측면에 따른 박막형 광학 소재는 플라즈몬 나노입자가 고르게 분산되고, 상기 플라즈몬 나노입자 표면에 리간드기는 제거된 것을 특징으로 한다.
- [0021] 상기 플라즈몬 나노입자에서 국소 표면 플라즈몬 공명(Localized surface plasmon resonance; LSPR)이 발생하여 적외선만을 선택적으로 흡광시킬 수 있다.
- [0022] 상기 박막형 광학 소재는 박막형 필름 상에 위치하여, 상기 플라즈몬 나노입자가 고르게 분산된 나노입자층일 수 있다.
- [0023] 상기 박막형 광학 소재는 상기 플라즈몬 나노입자가 고르게 분산된 박막형 필름 형태일 수 있다.
- [0024] 상기 박막형 광학 소재는 상기 플라즈몬 나노입자가 고르게 분산된 박막형 유리 형태일 수 있다.

발명의 효과

- [0025] 일 구현예에 따른 박막형 광학 소재 제조방법으로 제조되어, 표면에 리간드기는 제거된 플라즈몬 나노입자가 고르게 분산된 박막형 광학 소재는 가시광선만을 투과하여 시야확보가 가능하면서도, 플라즈몬 나노입자에서 국소 표면 플라즈몬 공명(Localized surface plasmon resonance; LSPR)이 발생하여 적외선만을 선택적으로 흡광시켜 태양열을 차단시킴으로써 에너지 절감 확보가 가능하다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 일 실시예에 따라 제조된 박막형 광학 소재에 포함된 플라즈몬 나노입자의 형상을 간략하게 나타낸 간략도이다.
- 도 2는 일 실시예에 따라 제조된 박막형 광학 소재가 각각 나노입자층, 박막형 필름, 또는 박막형 유리 형태로 적용된 것을 보여주는 단면도이다.
- 도 3은 실시예 1에 따른 박막형 광학 소재의 도핑입자 농도에 따른 흡광도 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 실시예 1에 따른 박막형 광학 소재 내 플라즈몬 나노입자 형상의 SEM 이미지이다.
- 도 5는 실시예 1 및 실시예 2에 따른 박막형 광학 소재와 비교예의 기준필름 1의 분산 Zeta Potential 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 실시예 1에 따른 박막형 광학 소재의 Cross Section SEM 이미지이다.
- 도 7은 실시예 1에 따른 박막형 광학 소재와 비교예 2의 기준필름 2의 흡광 FTIR 스펙트럼을 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이상의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 기술적 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0028] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0029] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [0030] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.
- [0031] 본 명세서에 있어서, 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 또한 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30%까지를 포함하는 모든 정수들뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.
- [0033] 종래 사용되었던 외관유리창이나 차량에 사용되었던 태양열 차단필름은 가시광선 영역까지 차단하는 바, 각각 건축법상 또는 교통법상 시야 확보를 위해 적용이 금지되거나 시야확보를 위해 적용이 어려운 실정이 이었다.
- [0034] 이에, 본 발명자는 상기 문제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 반도체 나노입자로부터 도핑입자를 통해 플라스몬 나노입자를 제조한 후, 플라스몬 나노입자의 표면의 리간드를 제거시켜 이를 분산시켜 제조한 박막형 광학 소재의 경우, 가시광선만을 투과하여 시야확보가 가능하면서도, 플라스몬 나노입자에서 국소 표면 플라스몬 공명(Localized surface plasmon resonance; LSPR)이 발생하여 적외선만을 선택적으로 흡광시켜 태양열을 차단시킴으로써 에너지 절감 확보가 가능하다는 것을 발견하고 이를 완성하였다.
- [0036] 일 구현예에 따른 박막형 광학 소재 제조방법은 반도체 나노입자를 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계(S10); 상기 전구체 용액에 도핑입자를 투입시켜 플라스몬 나노입자를 제조하는 단계(S20); 및 플라스몬 나노입자가 제조된 결과물에 리간드 제거(Ligand stripping)시켜 분산시키는 단계(S30);를 포함한다.
- [0037] 상기 전구체 용액을 준비하는 단계(S10)는 도핑입자를 투입시키기 전의 반도체 나노입자를 포함하는 전구체 용

액을 준비하는 단계이다.

- [0038] 상기 반도체 나노입자는 자유전자(Free Carrier)를 포함하고 있어 추후 자유전자가 도핑입자로 인해 도핑을 유도할 수 있는 나노입자, 예를 들어, 인듐 옥사이드(In_2O_3), 텅스텐 옥사이드(WO_x), 몰리브덴 옥사이드(MoO_x), 아연 옥사이드(ZnO), 티타늄 옥사이드(TiO_2), 알루미늄 옥사이드(Al_2O_3), 바나듐 옥사이드($\text{V}_2\text{O}_3/\text{VO}_2$), 하프늄 옥사이드(HfO_2), 세륨 옥사이드(CeO_2), 황화구리(CuS_x), 실리콘 나이트라이드(SiN), 및 티타늄 나이트라이드(TiN)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는, 플라즈몬 흡광이 태양광 적외선 스펙트럼(14000cm^{-1} 내지 4000cm^{-1})과 중첩하는 인듐 옥사이드(In_2O_3) 또는 텅스텐 옥사이드(WO_x)일 수 있다.
- [0039] 상기 전구체 용액에 포함되는 전구체 용액의 용매는 추후 도핑입자와의 도핑과정을 통해 핵형성-성장(nucleation-growth) 단계가 진행될 수 있는 용매, 예를 들어, 올레핀 산(olefin acid), 올레일 알콜(Oleyl alcohol), 옥틸아민(octylamine), 트리옥틸아민(Trioctylamine), 및 옥타데켄(Octadecene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있는 지용성 용매일 수 있다. 한편, 졸 겔 공정(Sol-gel) 나노입자 합성 기법으로 수용액(aqueous)상 합성으로 진행하여 핵형성-성장(nucleation-growth) 단계가 진행될 수 있는 수용성 극성용매일 수 있다.
- [0040] 상기 플라즈몬 나노입자를 제조하는 단계(S20)는 상기 S10 단계에서 준비한 전구체 용액에 도핑입자를 투입시켜 플라즈몬 나노입자를 포함하는 결과물을 제조하는 단계이다.
- [0041] 상기 도핑입자는 반도체 나노입자의 자유전자(Free Carrier)를 유도시키는 것, 구체적으로, 반도체 나노입자에 포함된 자유전자(Free Carrier)로부터 도핑을 유도시킬 수 있는 입자, 예를 들어, 주석(Sn), 지르코늄(Zr), 세륨(Ce), 세슘(Cs), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 텅스텐(W), 및 몰리브덴(Mo)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 양이온 입자; 또는 플루오르(F), 염소(Cl), 및 브롬(Br)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 음이온 입자일 수 있다. 바람직하게는, 도핑입자는 금속 lattice site 치환으로 유사 원소 반지름으로 인한 도핑 원소 lattice strain 최소화로 자유전자 활성화도가 높은 주석(Sn) 양이온 입자, 혹은 산소 lattice site를 치환하여 추가 자유전자 활성도를 높이는 음이온 입자인 것이 바람직하다.
- [0042] 상기 전구체 용액에 투입되는 도핑입자는 전구체 용액 100중량% 기준, 50중량% 이하의 함량, 바람직하게는, 1중량% 내지 10중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 도핑입자의 함량이 너무 적으면 스핀코팅, 블레이트 코팅, 스프레이 코팅으로 낮은 용량으로 나노입자 필름 증착이 낮아 적외선 흡광 기능이 저하 단점이 있고, 가시광선 영역 투명하며 적외선 흡광 기능만 발현에 따라 물리적 상한선 중량 없으나, 도핑입자의 함량이 너무 많으면 경제적 요소 단점으로 나노 입자 사용 원가 절감 및 과도한 RED SHIFT 가 발생할 가능성이 있다.
- [0043] 상기 반도체 나노입자를 포함하는 전구체 용액에 도핑입자를 투입시킴에 따라, 상기 도핑입자가 반도체 나노입자에 포함된 자유전자(Free Carrier)와의 도핑을 유도시킬 수 있다. 상기 도핑과정과 함께 핵형성-성장(nucleation-growth) 단계가 진행되면서 최종적으로 플라즈몬 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0044] 도 1은 일 실시예에 따라 제조된 박막형 광학 소재에 포함된 플라즈몬 나노입자의 형상을 간략하게 나타낸 간략도이다. 이를 참고하면, 상기 S20단계에 따라 제조된 플라즈몬 나노입자의 형상은 구형(Sphere), 정육면체 큐브(cube), 모서리 둥근 큐브(rounded cube), 다면체 입자(polygon particle), 및 비균일 입자(irregular particle)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0045] 특히, 일 구현예에 따라 제조된 플라즈몬 나노입자는 상기 입자의 형태에 상관없이 일관적으로 가시광선은 투과시키면서도 적외선만을 선택적으로 흡광시킬 수 있는 특징이 있다.
- [0046] 상기 분산시키는 단계(S30)는 상기 S20 단계를 통해 플라즈몬 나노입자가 제조된 결과물에 리간드 제거(Ligand stripping)시켜 분산시키는 단계이다. 특히, 플라즈몬 나노입자에 표면에 있던 리간드를 분산단계를 통해 제거함으로써, 산업 생산 측면으로 휘발성 높은 무극성 용액 뿐만 아니라, 친환경 수용성 극성 용액 호환성 확보로 Haze Free한 박막 조건으로 광범위한 생산과정 기동성을 확보 이유로 인해 무극성 용매에 분산이 용이할 뿐만 아니라, 추후 박막형 광학소재 제조 시 추가적으로 투입될 수 있는 극성 용액과의 분산이 용이한 특징이 있다.
- [0047] 일 실시예에 따르면, S20 단계를 통해 플라즈몬 나노입자가 제조된 결과물에 포함된 용매가 지용성 용액인 경우, 나노입자 표면은 지용성 리간드로 구성 되어 있으며 용액은 무극성 분자와 지용성 표면과 혼합(miscible) 가능한 이유로 인해 무극성 용액과 혼합하여 분산시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 무극성 용액은 헥세인(Hexane), 톨루엔(Toluene), 벤젠(Benzene), 클로로포름(Chloroform), 펜테인(Pentane), 옥테인

(Octane), 테트라클로로에틸렌(Tetrachloroethylene)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

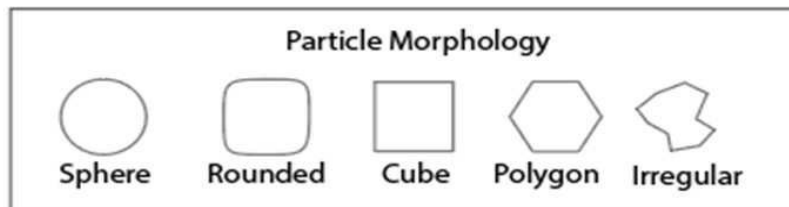
- [0048] 일 실시예에 따르면, 추가적으로, 무극성 용액과 혼합할 때, 메에르바인 염(Meerwein salt)을 더 추가시켜 분산시킬 수 있다. 이는 용액상 고온 열처리 물리적 기법으로 표면 리간드 제거 불가하며, 화학적 나노입자 표면 리간드 치환 가능으로 하기 위함이다. 구체적으로, 상기 메에르바인 염(Meerwein salt)은 Tetrafluoroborate기 nitrosonium tetrafluoroborate, triethyloxonium tetrafluoroborate, 및 히드록실 (Hydroxyl)기를 포함하는 화합물(NaOH, KOH 등)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0049] 상기 과정을 통해 플라즈몬 나노입자 표면에 리간드가 제거됨으로 인해 극성 용액과 무극성 용액에 분산이 용이한 바 Haze가 최소화되어 빛의 산란이 최소화될 뿐만 아니라, 국소 표면 플라즈몬 공명(LSPR)이 발생하여 적외선만을 선택적으로 흡광시켜 태양열을 차단시킬 수 있는 특징이 있다.
- [0050] 상기 S30 단계까지 걸친 분산 결과물은 추후 추가적이 제조과정에 따라 나노입자층의 형태, 박막형 필름 형태, 또는 박막형 유리 형태인 박막형 광학소재로 제공될 수 있다.
- [0051] 일 실시예에 따르면, 박막형 광학소재가 나노입자층의 형태인 경우, S30 단계까지 걸친 분산 결과물을 박막형 필름 상에 스핀코팅(Spin coating), liquid-air interface deposition 과정을 통해 나노입자층을 단일층의 형태로 제조할 수 있고, 스프레이 코팅(Spray coating), 블레이드 코팅(blade coating) 과정을 통해 나노입자층을 멀티층의 형태로 제조할 수 있다.
- [0052] 또한, 일 실시예에 따르면, 박막형 광학소재가 박막형 필름 형태인 경우, S30 단계까지 걸친 분산 결과물에 필름이 될 수 있는 중합 폴리머를 투입하여 제조할 수 있다.
- [0053] 또한, 일 실시예에 따르면, 박막형 광학소재가 박막형 유리 형태인 경우, 나노입자 복합 중합 폴리머 필름을 유리 부착, 나노입자 유리 용융 혼합과정을 통해 제조할 수 있다.
- [0054] 또한, 다른 일 구현예에 따른 박막형 광학 소재는 플라즈몬 나노입자가 고르게 분산되고, 상기 플라즈몬 나노입자 표면에 리간드는 제거된 것을 특징으로 한다. 이때, 박막형 광학 소재를 설명하는 내용 중 박막형 광학 소재 제조방법과 중복되는 내용은 생략할 수 있다.
- [0055] 도 2는 일 실시예에 따라 제조된 박막형 광학 소재가 각각 나노입자층, 박막형 필름, 또는 박막형 유리 형태로 적용된 것을 보여주는 단면도이다.
- [0056] 이를 참고하면, 일 실시예에 따른 박막형 광학 소재 내 플라즈몬 나노입자는 단일 입자 구성(single particle component), 또는 다중 입자 구성(multi particle component)일 수 있다.
- [0057] 구체적으로, 일 실시예에 따른 박막형 광학 소재는 박막형 필름 상에 위치하여, 상기 플라즈몬 나노입자가 고르게 분산된 나노입자층일 수 있고, 바람직하게는, 나노입자층 상에 박막유리층을 더 포함하여 나노입자층을 보호할 수 있다.
- [0058] 또한, 일 실시예에 따른 박막형 광학 소재는 상기 플라즈몬 나노입자가 고르게 분산된 박막형 필름 형태일 수 있고, 바람직하게는, 박막형 필름 상에 박막유리층을 더 포함하여 박막형 필름을 보호할 수 있다.
- [0059] 또한, 일 실시예에 따른 박막형 광학 소재는 상기 플라즈몬 나노입자가 고르게 분산된 박막형 유리 형태일 수 있다.
- [0060] 다른 일 실시예에 따른 박막형 광학 소재는 플라즈몬 나노입자 표면에 리간드가 제거됨으로 인해 극성 용액과 무극성 용액에 분산이 용이한 바 Haze가 최소화되어 빛의 산란이 최소화될 뿐만 아니라, 국소 표면 플라즈몬 공명(LSPR)이 발생하여 적외선만을 선택적으로 흡광시켜 태양열을 차단시킬 수 있는 특징이 있다. 이에 따라, 가시광선 만을 선택적으로 투과시키면서도 태양열을 차단시킴으로써 에너지 절감 확보가 가능하다는 장점이 있다.
- [0062] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0064] 실시예 1 : 주석 양이온 도핑입자로 도핑된 플라즈몬 나노입자를 포함하는 박막형 광학 소재

- [0065] (S10) 반도체 나노입자인 인듐 옥사이드 (In_2O_3) 원재료 Indium Acetate를 지용성 용액인 Oleic Acid와 혼합하여 Indium Oleate 전구체 용액을 제조하였다.
- [0066] (S20) 주석 양이온 도핑입자를 포함하는 화합물($\text{Sn}(\text{ac})_4$)을 S10의 전구체 용액에 투입시켜, 도핑입자를 포함하는 전구체 용액 100중량% 기준, 각각 0.5중량%, 1중량%, 3중량%, 4중량%, 5중량%, 10중량%, 12중량%, 및 15중량%의 함량으로 주석 양이온 도핑입자를 포함시켜 플라즈몬 나노입자를 제조하였다.
- [0067] (S30) 상기 플라즈몬 나노입자가 제조된 결과물에, 무극성 용액인 헥산(Hexane)와 혼합한 후 메에르바인 염(Meerwein salt)인 nitrosonium tetrafluoroborate을 투입하여 표면에 리간드가 제거된 플라즈몬 나노입자를 분산시켰다.
- [0068] 추가적으로, 박막형 필름 상에 나노입자층 형성을 위해, 극성용액인 디메틸포름아미드 (Dimethylformamide)을 더 투입시킨 후, 스핀코팅 과정을 통해 박막형 필름 상에 형성시켜 최종적으로 나노입자층인 박막형 광학소재를 포함하는 복합필름을 제조하였다.
- [0070] **실시예 2 : 플루오르 음이온 도핑입자로 도핑된 플라즈몬 나노입자를 포함하는 박막형 광학 소재**
- [0071] 실시예 1과 비교했을 때, 주석 양이온 도핑입자 대신 플루오르 음이온 도핑입자를 포함하는 화합물을 전구체 용액에 투입시켜 전구체 용액 100중량% 기준, 5중량%의 함량으로 플루오르 음이온 도핑입자를 포함시켜 플라즈몬 나노입자를 제조한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 박막형 광학 소재를 제조하였다.
- [0072] **비교예 1 : 기존 필름 1**
- [0073] 플라즈몬 흡광 특성이 없는 입자인 FeO_x 를 포함하는 필름이다.
- [0075] **비교예 2 : 기존 필름 2**
- [0076] $\text{Sn}:\text{In}_2\text{O}_3$ 나노입자 분산용액을 스핀코팅 기법으로 제조된 실험필름이다.
- [0078] **실험예 1 : 도핑입자 농도에 따른 박막형 광학 소재의 흡광도 분석**
- [0079] 실시예 1에 따라 도핑입자의 농도를 달리하여 박막형 광학 소재를 제조한 후 흡광도를 FTIR 분광기법의 방법으로 분석하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0080] 구체적으로, 도 3은 실시예 1에 따른 박막형 광학 소재의 도핑입자 농도에 따른 흡광도 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0081] 이를 참고하면, 도핑입자의 농도 증가에 의한 플라즈몬 나노입자의 red-shifting 방지를 위해 최적의 도핑입자 농도 구간을 검토한 결과, 도핑입자는 전구체 용액 100중량% 기준, 20중량% 이하의 함량으로 포함될 때 도핑제 조가 가능한 정도였고, 바람직하게는 10중량% 이하일 때 red-shifting 방지까지 가능한 것을 확인할 수 있었다.
- [0083] **실험예 2 : 박막형 광학 소재에 포함된 플라즈몬 나노입자 형상 분석**
- [0084] 실시예 1에 따라 박막형 광학 소재를 제조한 후, 이에 포함된 플라즈몬 나노입자의 형상을 SEM 이미지로 분석하고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0085] 구체적으로, 도 4는 실시예 1에 따른 박막형 광학 소재 내 플라즈몬 나노입자 형상의 SEM 이미지이다.
- [0086] 이를 참고하면, 실시예 1에 따른 박막형 광학 소재 내 플라즈몬 나노입자의 형상은 구형(Sphere), 정육면체 큐브(cube), 모서리 둥근 큐브(rounded cube), 다면체 입자(polygon particle), 및 비균일 입자(irregular particle)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 확인할 수 있다.
- [0088] **실험예 3 : 박막형 광학 소재에 포함된 플라즈몬 나노입자의 리간드 제거 후 포텐셜 비교**

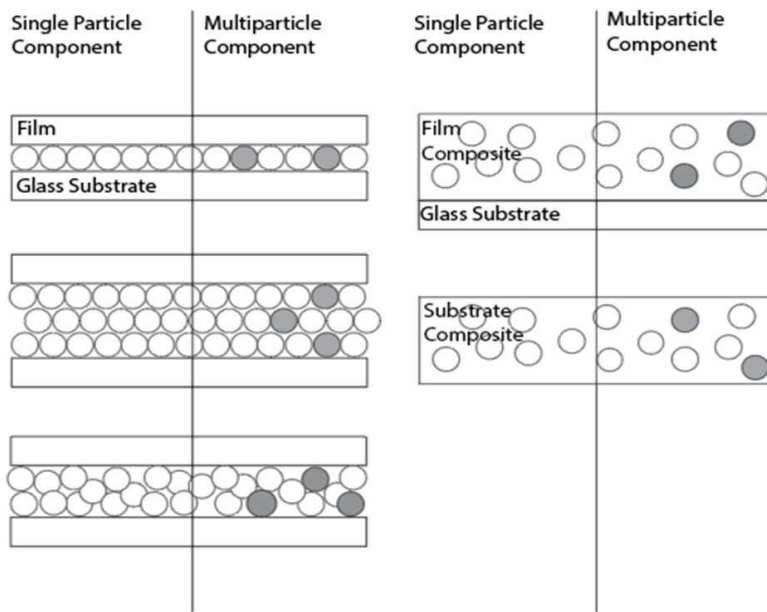
- [0089] 실시예 1 및 실시예 2에 따른 박막형 광학 소재 내 플라즈몬 나노입자의 리간드 제거(Ligand stripping)하여 분산시킨 후, 극성용액인 디메틸포름아미드 (Dimethylformamide) 을 더 투입시킬 때 분산 Zeta Potential와 비교예 1에 따른 기준필름 1의 분산 Zeta Potential을 비교하고 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0090] 구체적으로, 도 5는 실시예 1 및 실시예 2에 따른 박막형 광학 소재와 비교예의 기준필름 1의 분산 Zeta Potential 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0091] 이를 참고하면, Zeta Potential 확인으로 리간드 제거 후 나노입자는 극성 용액 분산이 가능하다는 것을 확인할 수 있고, 실시예 1의 도핑 In_2O_3 입자들은 비교예 1의 FeO_x 나노입자와 유사한 분산 성능을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.
- [0093] **실험예 4 : 박막형 광학 소재의 필름 형태 및 스펙트럼 분석**
- [0094] 실시예 1에 따른 박막형 광학 소재의 Cross Section SEM 이미지를 촬영한 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0095] 구체적으로, 도 6은 실시예 1에 따른 박막형 광학 소재의 Cross Section SEM 이미지이다.
- [0096] 이를 참고하면, 박막형 필름 상에 박막형 광학 소재가 나노입자층으로 존재한다는 것을 확인할 수 있다.
- [0097] 또한, 실시예 1에 따른 박막형 광학 소재와 비교예 2의 기준필름 2의 흡광 FTIR 스펙트럼을 분석하고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.
- [0098] 구체적으로, 도 7은 실시예 1에 따른 박막형 광학 소재와 비교예 2의 기준필름 2의 흡광 FTIR 스펙트럼을 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0099] 이를 참고하면, 액상 분산상 적외선 플라즈몬 흡광 특성은 나노입자를 필름 형태로 증착하여도 적외선 플라즈몬 흡광 성능을 보유하는 것을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

도면

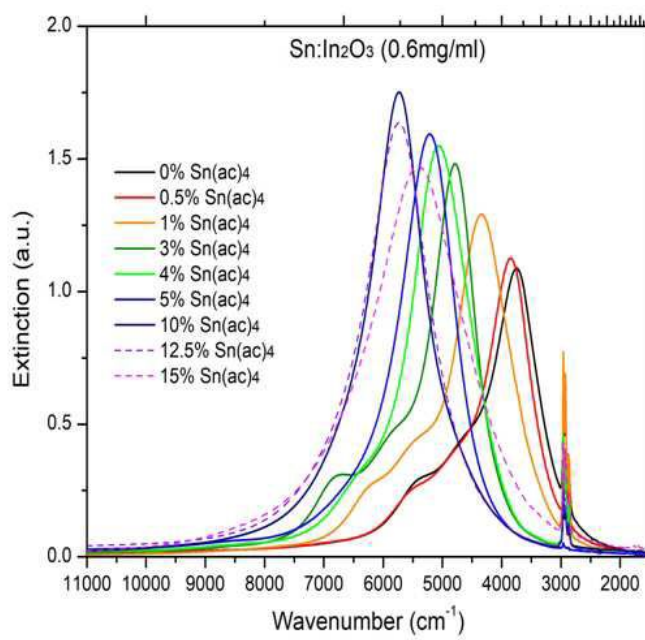
도면1



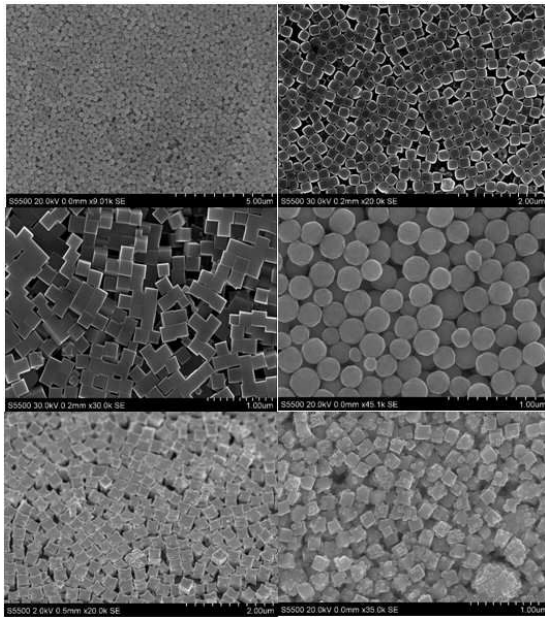
도면2



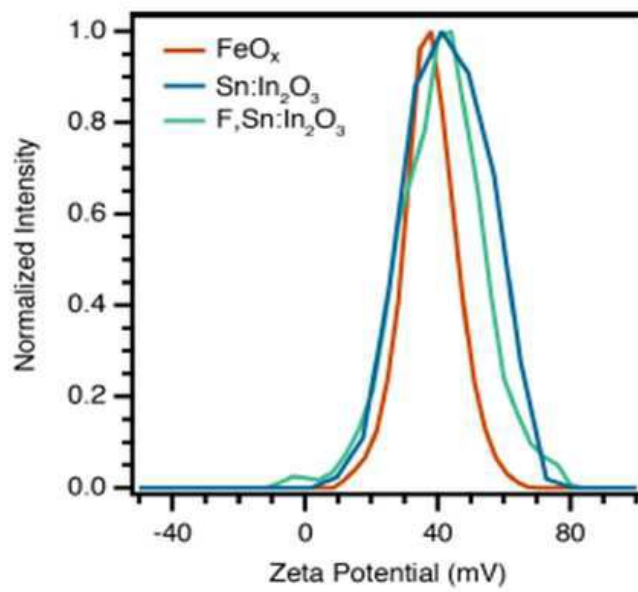
도면3



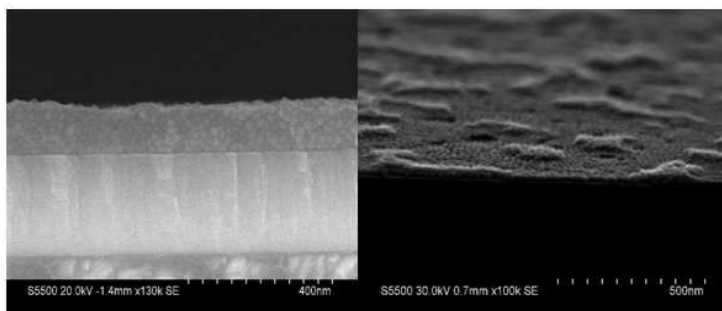
도면4



도면5



도면6



도면7

