

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0077248 (43) 공개일자 2014년06월24일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B82B 3/00 (2006.01) C09D 11/00 (2014.01) C09D 7/12 (2006.01)		(71) 출원인 한국전자통신연구원 대전광역시 유성구 가정로 218 (가정동)
(21) 출원번호	10-2012-0144280	(72) 발명자 오지영 대전 중구 보문로30번길 51, (문창동)
(22) 출원일자	2012년12월12일	임상철 대전 유성구 유성대로 1741, 107동 805호 (전민동, 세종아파트) (뒷면에 계속)
심사청구일자	없음	(74) 대리인 권혁수, 송윤호, 오세준

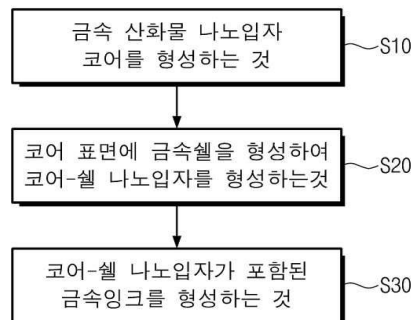
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 금속 잉크용 코어-셸 나노입자의 형성 방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따른 금속 잉크용 코어-셸 나노입자의 형성 방법은 금속 산화물 나노입자 코어를 형성하는 것, 및 상기 코어 표면에 금속 셸을 형성하여 코어-셸 나노입자를 형성하는 것을 포함한다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

안성덕

대전 유성구 엑스포로 448, 205동 1005호 (전민동, 엑스포아파트)

박찬우

대전 유성구 은구비남로 34, 814동 1504호 (노은동, 열매마을8단지)

구재본

대전 서구 복수중로 30, 105동 401호 (복수동, 오량마을마루미)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KI001916

부처명 지식경제부

연구사업명 산업원천기술개발사업(ETRI지원사업)

연구과제명 모바일 플렉시블 입출력 플랫폼

기 여 율 1/1

주관기관 한국전자통신연구원

연구기간 2008.03.01 ~ 2013.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

금속 산화물 나노입자 코어를 형성하는 것; 및

상기 코어 표면에 금속 셸을 형성하여 코어-셸 나노입자를 형성하는 것을 포함하는 금속 잉크용 코어-셸 나노입자의 형성 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속 산화물 나노입자 코어는 투명한 금속 산화물 나노입자인 코어-셸 나노입자의 형성 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 금속 산화물 나노입자 코어는 1nm 이상 100nm 이하의 입경을 갖는 금속 잉크용 코어-셸 나노입자의 형성 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 금속 산화물 나노입자 코어를 형성하는 것은,

금속 산화물 전구체를 준비하는 것;

금속 산화물 합성용 시약을 준비하는 것; 및

상기 금속 산화물 전구체와 상기 시약을 혼합하여 반응시키는 것을 포함하는 금속 잉크용 코어-셸 나노입자의 형성 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 금속 산화물 전구체는 산화아연(ZnO) 전구체, 산화주석(SnO₂) 전구체, IZGO 전구체 또는 IZO 전구체인 코어-셸 나노입자의 형성 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 코어 표면에 상기 금속셸을 형성하는 것은,

상기 금속 산화물 나노입자 코어가 분산액에 분산되어 있는 상기 금속 산화물 나노입자 코어 용액을 준비하는 것;

상기 금속 산화물 나노입자 코어 용액에 금속셸 전구체를 첨가하여 혼합하는 것; 및

상기 금속 셸 전구체가 혼합된 상기 금속 산화물 나노입자 코어 용액을 산화제에 첨가하여 교반시키는 것을 포함하는 코어-셸 나노입자의 형성 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 금속셸 전구체는 금 전구체 또는 은 전구체인 코어-셸 나노입자의 형성 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 코어-셸 나노입자를 형성한 후에, 상기 코어-셸 나노입자와 잉크 조성물을 혼합하여 금속 잉크를 형성하는 것을 더 포함하는 금속 잉크용 코어-셸 나노입자의 형성 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 잉크용 코어-셸 나노입자의 형성 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 금속 산화물을 포함하는 금속 잉크용 코어-셸 나노입자의 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 디스플레이, 박막 태양전지, RFID(Radio frequency identification) 등의 전극이나 전극이나 회로를 구성하는데 있어서 대면적화에 대한 요구 및 플렉서블한 기판에 사용하고자 하는 요구가 증대되고 있다. 또한, 원가 절감과 공정비용을 줄이기 위한 노력으로 저가의 용액공정 기반 소재에 대한 연구가 진행되고 있다. 특히, 투명 디스플레이의 개발과 관련하여 저가형 투명 전극용 소재에 대한 개발이 주목되고 있다.

[0003] 잉크젯 기술은 최근 디스플레이 산업 등의 대형화 및 공정 단순화에 의한 생산성 및 원가절감을 위하여 개발된 새로운 방식의 제조 공정이다. 잉크젯 프린팅 기술에서 프린터헤드 기술은 많은 발전이 있었으나, 잉크 설계는 아직까지 난제로 남아있다. 최고의 인쇄 패턴을 얻기 위해서 균일하고 안정한 금속 나노 입자가 포함된 금속 잉크가 제조되어야 한다. 금속 잉크는 주로 미세도선이나 도전막 등을 형성하는 재료로서 입자크기가 수 내지 수십 나노미터 크기를 가지는 금속 나노입자가 이용된다. 최근 은 나노입자를 이용하여 금속 잉크를 제조한 후 잉크젯 기술로 미세도선 등을 형성시키는 연구가 진행되고 있으나, 은 입자 사용으로 인한 고가의 생산비로 인하여 산업적 응용에 많은 제약이 따른다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 제조단가가 절감된 금속 잉크용 코어-셸 나노입자의 형성 방법을 제공하는데 있다.

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 잉크용 코어-셸 나노입자의 형성 방법은 금속 산화물 나노입자 코어를 형성하는 것, 및 상기 코어 표면에 금속 셸을 형성하여 코어-셸 나노입자를 형성하는 것을 포함한다.

[0007] 상기 금속 산화물 나노입자 코어는 투명한 금속 산화물 나노입자일 수 있다.

[0008] 상기 금속 산화물 나노입자 코어는 1nm 이상 100nm 이하의 입경을 가질 수 있다.

[0009] 상기 금속 산화물 나노입자 코어를 형성하는 것은, 금속 산화물 전구체를 준비하는 것, 금속 산화물 합성용 시약을 준비하는 것, 및 상기 금속 산화물 전구체와 상기 시약을 혼합하여 반응시키는 것을 포함할 수 있다.

[0010] 상기 금속 산화물 전구체는 산화아연(ZnO) 전구체, 산화주석(SnO₂) 전구체, IZGO 전구체 또는 IZO 전구체일 수 있다.

[0011] 상기 코어 표면에 상기 금속셸을 형성하는 것은, 상기 금속 산화물 나노입자 코어가 분산액에 분산되어 있는 상기 금속 산화물 나노입자 코어 용액을 준비하는 것, 상기 금속 산화물 나노입자 코어 용액에 금속셸 전구체를 첨가하여 혼합하는 것, 및 상기 금속 셸 전구체가 혼합된 상기 금속 산화물 나노입자 코어 용액을 산화제에 첨

가하여 교반시키는 것을 포함할 수 있다.

[0012] 상기 금속셀 전구체는 금 전구체 또는 은 전구체일 수 있다.

[0013] 상기 코어-셸 나노입자를 형성한 후에, 상기 코어-셸 나노입자와 잉크 조성물을 혼합하여 금속 잉크를 형성하는 것을 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 코어-셸 나노입자는 투명한 금속 산화물의 코어와 전도성 금속의 셸로 이루어져 있어 투명하고 전도성을 가지고 있다. 상기 코어-셸 나노입자를 금속 잉크에 제공되는 금속 나노입자로 사용하여 낮은 저가의 생산비로 투명한 도전막의 형성이 가능할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 나노입자를 나타낸 단면도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 나노입자를 포함한 전자 잉크의 형성 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

도 3a 내지 도 3c는 본 발명의 일 실시예에 따른 실험예에서 형성된 산화아연 나노입자를 투사전자현미경(TEM) 및 x선 회절분석기(XRD)로 관찰한 표면사진들 및 그래프이다.

도 4a 및 도 4b는 본 발명의 일 실시예에 따른 실험예 1에서 형성된 코어-셸 나노입자를 투사전자현미경(TEM) 및 형광 분석기(EDX)로 관찰한 표면사진 및 그래프이다.

도 5a 및 도 5b는 본 발명의 일 실시예에 따른 실험예 2에서 형성된 코어-셸 나노입자를 투사전자현미경(TEM) 및 형광 분석기(EDX)로 관찰한 표면사진 및 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전문에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

[0017] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함한다(comprises)' 및/또는 '포함하는(comprising)'은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0018] 또한, 본 명세서에서 기술하는 실시예들은 본 발명의 이상적인 예시도인 단면도 및/또는 평면도들을 참고하여 설명될 것이다. 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다. 따라서, 제조 기술 및/또는 허용 오차 등에 의해 예시도의 형태가 변형될 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예들은 도시된 특정 형태로 제한되는 것이 아니라 제조 공정에 따라 생성되는 형태의 변화도 포함하는 것이다. 예를 들면, 직각으로 도시된 식각 영역은 라운드지거나 소정 곡률을 가지는 형태일 수 있다. 따라서, 도면에서 예시된 영역들은 개략적인 속성을 가지며, 도면에서 예시된 영역들의 모양은 소자의 영역의 특정 형태를 예시하기 위한 것이며 발명의 범주를 제한하기 위한 것이 아니다.

[0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 나노입자를 나타낸 단면도이다.

[0020] 도 1을 참조하면, 코어-셸 나노입자(10)는 금속 산화물을 포함하는 코어(1)와 상기 코어를 덮는 금속을 포함하는 셸(2b)을 포함할 수 있다. 상기 금속셀(2b)은 상기 코어(1) 표면에 형성된 금속 입자들(2a)이 응집되어 형성될 수 있다.

[0021] 상기 코어(1)는 투명한 금속 산화물 나노입자일 수 있다. 상기 코어(1)는 예를 들어, 산화아연(ZnO), 산화주석(SnO₂), IZGO, 또는 IZO를 포함할 수 있다. 상기 코어(1)는 약 1nm 나노미터 내지 약 100nm 이하의 크기를 가질 수 있다. 상기 코어(1)가 100nm 이상일 경우, 상기 코어(1)는 금속 잉크 내에서 분산성이 나빠질 수 있다. 상기

코어(1)는 다양한 형상을 가질 수 있다. 도 1에서 도시된 상기 코어(1)는 구형일 수 있다. 그러나 본 발명은 이에 제한되지 않으며, 상기 코어(1)는 예를 들어, 침상형, 판상형, 구형, 소구형, 막대형 또는 무정형일 수 있다.

[0022] 상기 금속셀(2b)은 전도성 금속물질을 포함할 수 있다. 상기 금속셀(2b)은 예를 들어, 금(Au), 또는 은(Ag)을 포함할 수 있다. 상기 금속셀(2b)을 이루고 있는 물질은 불투명한 금속이기 때문에 상기 금속셀(2b)의 두께는 얇아야 한다.

[0023] 상기 코어-셀 나노입자(10)는 투명한 상기 금속 산화물의 코어(1)와 상기 금속셀(2b)로 이루어져 있어 투명하고 전도성을 가지고 있다. 상기 코어-셀 나노입자(10)를 금속 잉크에 포함되는 금속 나노입자로 사용하게 되면, 상기 금속 잉크는 기존의 고가의 은 나노입자가 포함된 금속 잉크보다 낮은 제조단가로 제조될 수 있다. 따라서, 상기 코어-셀 나노입자(10)가 포함된 상기 금속 잉크를 사용하여 낮은 저가의 생산비로 투명한 도전막의 형성이 가능할 수 있다.

[0024] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셀 나노입자를 포함한 금속 잉크의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

[0025] 도 2를 참조하면, 금속 산화물 나노입자 코어를 형성한다.(S10)

[0026] 금속 산화물 코어 전구체를 용매에 용해시킨다. 상기 금속 산화물 코어 전구체가 용해된 상기 용매를 금속 산화물 합성용 시약에 첨가하여 초음파 반응기에서 약 24시간 동안 반응시켜 금속 산화물 코어 반응물을 형성할 수 있다. 상기 금속 산화물 코어 전구체는 산화아연(ZnO) 전구체, 산화주석(SnO₂) 전구체, IZGO 전구체 또는 IZO 전구체일 수 있다. 상기 용매는 메탄올(methanol)일 수 있다. 상기 금속 산화물 코어 반응물을 원심분리기를 이용하여 분리시켜 반응 부산물이 제거되고 금속 산화물 나노입자 코어를 형성할 수 있다. 상기 금속 산화물 나노입자 코어는 침상형, 판상형, 구형, 소구형, 막대형 또는 무정형을 가질 수 있다. 상기 금속 산화물 나노입자 코어는 투명하다.

[0027] 상기 금속 산화물 나노입자 코어 표면에 금속셀을 형성하여 코어-셀 나노입자를 형성한다.(S20)

[0028] 상기 금속 산화물 나노입자 코어를 분산제에 분산시켜 금속 산화물 나노입자 코어용액을 형성할 수 있다. 상기 분산제는 코어-셀 나노입자가 형성될 때 상기 코어-셀 나노입자의 농도를 조절할 수 있다. 상기 분산 용매는 에탄올(ethanol)일 수 있다.

[0029] 상기 금속 산화물 나노입자 코어용액에 금속셀 전구체를 첨가하여 혼합시킨다. 상기 금속셀 전구체가 혼합된 상기 금속 산화물 나노입자 코어용액을 산화제에 첨가하고 약 2시간 동안 교반시켜 코어-셀 나노입자를 형성할 수 있다. 상기 금속셀 전구체는 은 전구체 또는 금 전구체일 수 있다. 상기 산화제는 트리에탄올아민(triethanolamine)일 수 있다. 상기 코어-셀 나노입자는 원심분리기를 이용하여 에탄올에 세척될 수 있다.

[0030] 상기 코어-셀 나노입자가 포함된 금속 잉크를 형성한다.(S30)

[0031] 상기 코어-셀 나노입자를 잉크 조성물에 첨가하여 금속 잉크를 형성할 수 있다. 상기 잉크 조성물은 제 1 용매, 제 2 용매 및 분산제를 포함할 수 있다. 상기 제 1 용매는 비점(boiling point)이 150° C 이상인 용매제일 수 있고, 상기 제 2 용매는 비점(boiling point)이 150° C 이하인 용매제일 수 있다. 상기 제 1 용매는 알코올계 또는 다가알콜유도체 용제 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 제 1 용매는 예를 들어, 테르피네올, 에칠렌글리콜모노에칠에테르아세테이트, 에칠렌글리콜모노부틸에테르, 에칠렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에칠에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 플로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에칠렌글리콜디메틸에테르, 디에칠렌글리콜디에틸에테르, 디에칠글리콜에칠메틸에테르, 디에칠렌글리콜모노메틸에테르, 디에칠렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에칠렌글리콜모노에칠에테르, 디에칠렌글리콜모노에칠에테르아세테이트, 디에칠렌글리콜모노부틸에테르 및 디에칠렌글리콜모노부틸에테르아세테이트 중 적어도 하나가 포함될 수 있다. 상기 제 2 용매는 예를 들어, 아세톤, 에칠아세테이트, 에칠알콜, 메칠에칠케톤, 이소프로필알콜, 이소프로필아세테이트, 메칠이소부틸케톤, 및 부틸알콜 중 적어도 하나가 포함될 수 있다. 상기 분산제는 에스테르계를 사용할 수 있다. 상기 분산제는 예를 들어, 폴리에스테르일 수 있다. 상기 분산제의 농도는 약 0.05wt% 내지 약 10wt%일 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셀 나노입자들이 포함된 금속 잉크를 이용한 전도성 금속막의 인쇄는 그라비아 인쇄법, 잉크젯, 프린팅, 스크린 프린팅, 임프린트 및 스핀코팅 중 어느 하나의 방법으로 수행될 수 있다. 상기 인쇄 방법들은 기존의 패턴 또는 막을 제조하는 방법과 달리 저가형, 대면적이 용이하며, 또한 전도성 패

턴 형성이 원-스텝 공정으로 수행될 수 있다.

[0033] <실험예 1>

[0034] 산화아연 코어 나노입자의 제조

[0035] 8.836g의 징크 아세테이트(zinc acetate) 8.836g을 75ml의 메탄올(methanol)에 녹인다. 상기 징크 아세테이트가 녹은 상기 메탄올에 39ml의 1M KOH-methanol 용액을 넣고 초음파 반응기에서 약 24시간 반응시킨다. 상기 징크 아세테이트와 상기 KOH-methanol 용액이 반응하여 반응물이 형성되고, 원심분리기를 이용하여 상기 반응물에 포함된 반응 분산물과 산화아연 나노입자를 분리시킨다. 상기 반응 분산물은 제거되고 상기 산화아연 나노입자를 얻는다.

[0036] 산화아연 코어-은 쉘 나노입자의 제조

[0037] 에탄올(ethanol)에 분산된 10ml의 산화아연 나노입자(3.4wt%)에 추가로 30ml의 에탄올을 넣고 분산시켜 산화아연 나노입자 용액을 형성한다. 질산은(AgNO₃)이 첨가된 25ml의 상기 산화아연 나노입자 용액을 25ml의 0.0045M 트리에탄올아민(triethanolamine; TEA)에 방울방울 넣고 2시간 동안 교반시키면 갈색의 반응물을 형성한다. 상기 반응물은 원심분리기를 이용하여 에탄올(ethanol)로 세척되어 산화아연 코어-은 쉘 나노입자를 얻는다.

[0038] <실험예 2>

[0039] 산화아연 코어-금 쉘 나노입자의 제조.

[0040] 에탄올(ethanol)에 분산된 10ml의 산화아연 나노입자(3.4wt%)에 추가로 30ml의 에탄올을 넣고 분산시켜 산화아연 나노입자 용액을 형성한다. 염화금산(HAuCl₄)이 첨가된 25ml의 상기 산화아연 나노입자 용액을 0.0045M의 트리에탄올아민(triethanolamine; TEA)에 방울방울 넣고 2시간 동안 교반시키면 갈색의 반응물을 형성한다. 상기 반응물은 원심분리기를 이용하여 에탄올(ethanol)로 세척되어 산화아연 코어-금 쉘 나노입자를 얻는다.

[0041] 도 3a 내지 도 3c는 본 발명의 일 실시예에 따른 실험예에서 형성된 산화아연 나노입자를 투사전자현미경(TEM) 및 x선 회절 분석기(XRD)로 관찰한 표면사진들 및 그래프이다.

[0042] 도 3a와 도 3b와 같이 투사전자현미경(TEM)을 통하여 산화아연 나노입자들은 구형 및 나노막대의 모양을 가지고 있는 것을 확인할 수 있으며, 도 3c와 같이 x선 회절 분석기(XRD)를 통하여 산화아연 나노입자들은 구형의 산화아연 나노입자들(A) 및 나노막대의 나노입자들(B)인 것을 확인할 수 있다.

[0043] 도 4a 및 도 4b는 본 발명의 일 실시예에 따른 실험예 1에서 형성된 코어-쉘 나노입자를 투사전자현미경(TEM) 및 형광 분석기(EDX)로 관찰한 표면사진 및 그래프이다.

[0044] 도 4a를 참조하면, 산화아연 입자들과 상기 입자들 표면에 붙어있는 은 입자들로 이루어진 쉘을 포함하는 산화아연 코어-은 쉘 나노입자들을 확인할 수 있으며, 상기 산화아연 코어-은 쉘 나노입자들을 형광 분석기에 분석한 결과 도 4b와 같이 은이 검출된 것을 확인할 수 있다.

[0045] 도 5a 및 도 5b는 본 발명의 일 실시예에 따른 실험예 2에서 형성된 코어-쉘 나노입자를 투사전자 현미경(TEM) 및 형광 분석기(EDX)로 관찰한 표면사진 및 그래프이다.

[0046] 도 5a를 참조하면, 산화아연 입자들과 상기 입자들 표면에 붙어있는 금 입자들로 이루어진 쉘을 포함하는 산화아연 코어-은 쉘 나노입자들을 확인할 수 있으며, 상기 산화아연 코어-금 쉘 나노입자들을 형광 분석기에 분석한 결과 도 5b와 같이 금이 검출된 것을 확인할 수 있다.

[0047] 이상, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예에는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

[0048] 1: 코어

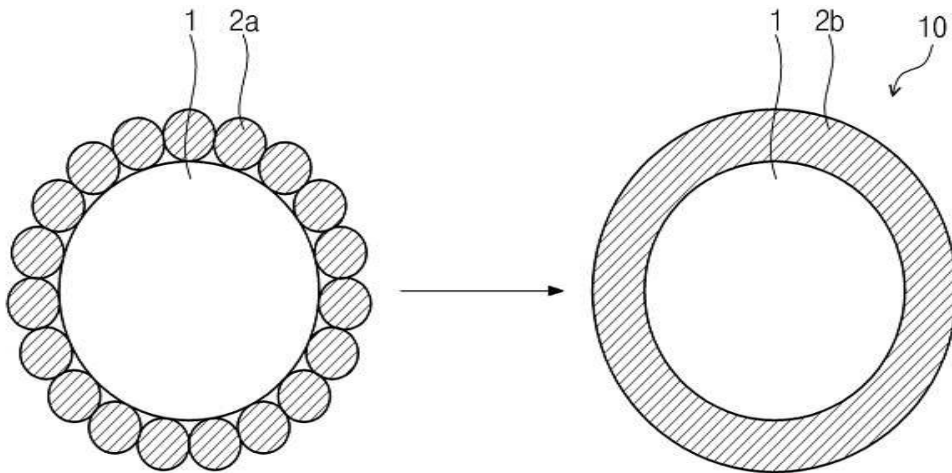
2a: 금속입자들

2b: 셸

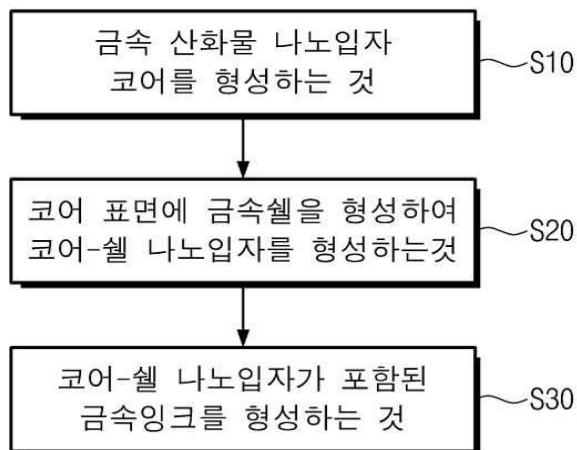
10: 코어-셸 나노입자

도면

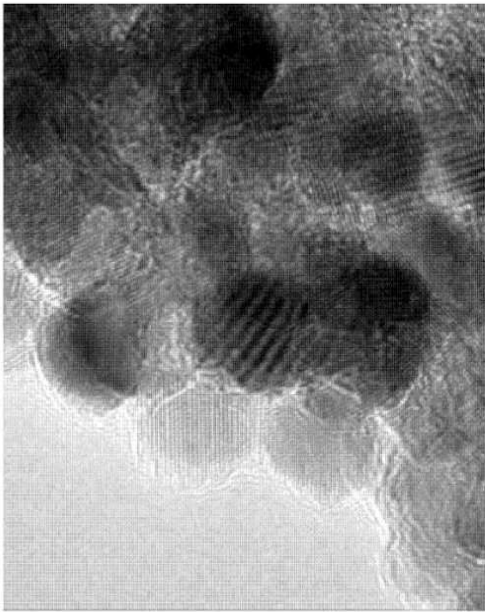
도면1



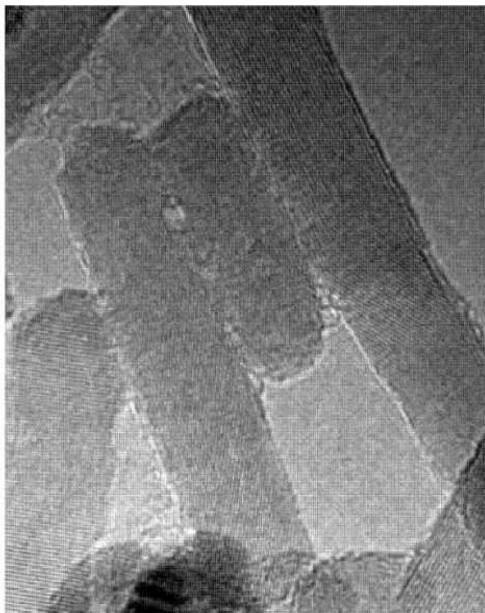
도면2



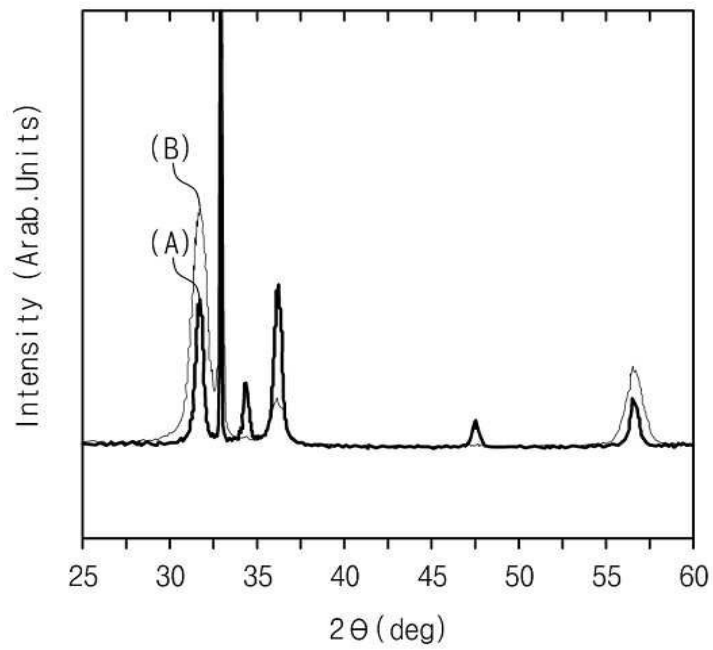
도면3a



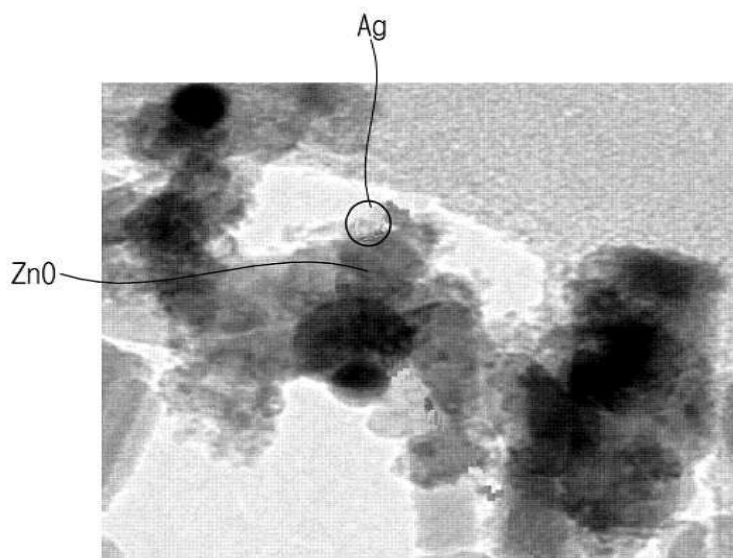
도면3b



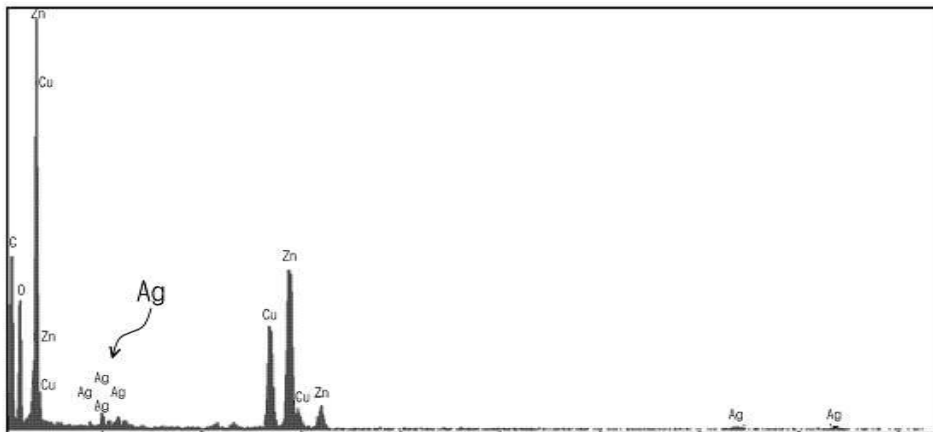
도면3c



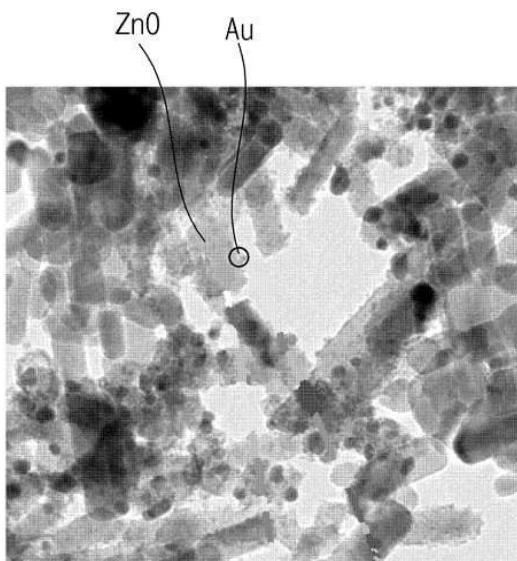
도면4a



도면4b



도면5a



도면5b

