



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0061626
(43) 공개일자 2020년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 13/00 (2006.01) C09D 5/24 (2006.01)
C09D 7/20 (2018.01) H01B 1/22 (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01B 13/0026 (2013.01)
C09D 5/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0147149
(22) 출원일자 2018년11월26일
심사청구일자 2018년11월26일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
조진한
서울특별시 서초구 신반포로23길 41, 108동 1001호
김동희
서울특별시 용산구 장문로45나길 5
송용권
서울특별시 양천구 오목로 300, 201동 1004호
(74) 대리인
정은열

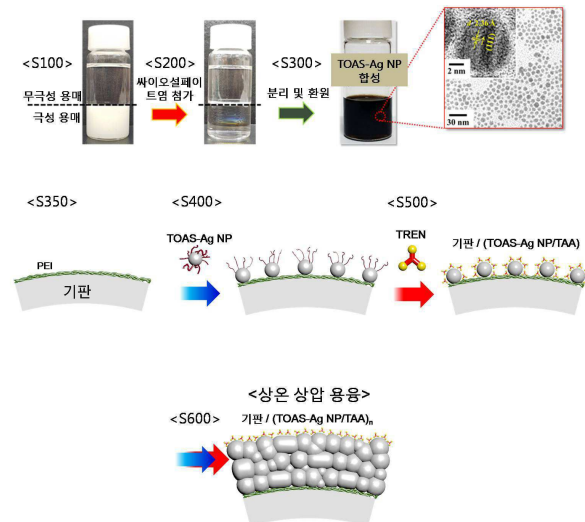
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 전기전도성 박막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전기전도성 박막의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 전기전도성 박막의 제조방법은 (a) 테트라옥틸암모늄 브로마이드(TOABr)가 용해된 무극성 용매와 은 전구체가 용해된 극성 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계(S100), (b) 혼합물에 싸이오설페이트염을 첨가하여 무극성 용매층으로 은-싸이오설페이트 음이온($[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$)을 상전이시키는 단계(S200), (c) 은-싸이오설페이트 음이온이 상전이된 무극성 용매층을 분리한 후, 환원제를 첨가하여 은 나노입자를 합성하는 단계(S300), (d) 은 나노입자가 분산된 무극성 용매에, 기관을 담지하여 기관 상에 입자층을 형성하는 단계(S400) 및 (e) 아민기를 가지는 단분자 물질이 분산된 유기 용매에, 입자층이 형성된 기관을 담지하여 입자층 상에 링커층을 형성하는 단계(S500)를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09D 7/20 (2018.01)

H01B 1/22 (2013.01)

H01B 5/14 (2020.05)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018R1A2A1A05019452

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공분야기초연구사업 > 중견연구자지원사업 > 도약연구지원사업 > 후속연구지원 (도전)

연구과제명 /발생 시스템 응용 고분자 직물 소재 및 탄성체 기반의 고성능 나노복합체 전극 플랫폼 개발 및 에너지 저장

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교

연구기간 2018.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 테트라옥틸암모늄 브로마이드(TOABr)가 용해된 무극성 용매와 은 전구체가 용해된 극성 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
- (b) 상기 혼합물에 싸이오설페이트염을 첨가하여 무극성 용매층으로 은-싸이오설페이트 음이온($[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$)을 상전이시키는 단계;
- (c) 상기 은-싸이오설페이트 음이온이 상전이된 무극성 용매층을 분리한 후, 환원제를 첨가하여 은 나노입자를 합성하는 단계;
- (d) 상기 은 나노입자가 분산된 무극성 용매에, 기판을 담지하여 상기 기판 상에 입자층을 형성하는 단계; 및
- (e) 아민기를 가지는 단분자 물질이 분산된 유기 용매에, 상기 입자층이 형성된 상기 기판을 담지하여 상기 입자층 상에 링커층을 형성하는 단계;를 포함하는 전기전도성 박막의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 (b) 단계에서 브롬 이온(Br^-)과 싸이오설페이트 이온($[(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$) 사이의 음이온 치환 반응을 통해 형성된 은-싸이오설페이트 음이온($[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$)이 무극성 용매층으로 상전이되는 전기전도성 박막의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 무극성 용매는 벤젠(benzene), 헥세인(hexane), 톨루엔(toluene), 이황화탄소(CS_2), 사염화탄소(CCl_4), 클로로포름(CHCl_3), 디클로로메탄(CH_2Cl_2) 및 옥타데센(Octadecene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 전기전도성 박막의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 은 전구체는 질산은(AgNO_3), 과염소산은(AlClO_4), 염소산은(AgClO_3), 탄산은(Ag_2CO_3), 황산은(Ag_2SO_4), 염화은(AgCl), 브롬화은(AgBr) 및 불소은(AgF)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 전기전도성 박막의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 극성 용매는 물, 및 알코올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 전기전도성 박막의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 싸이오설페이트염은 소듐싸이오설페이트, 암모늄싸이오설페이트, 실버싸이오설페이트 및 포타슘싸이오설페이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 전기전도성 박막의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 환원제는 수소화붕소나트륨, 하이드라진, 아스코브르산, 및 아스코브르산 나트륨으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 전기전도성 박막의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 유기 용매는 에탄올인 전기전도성 박막의 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 (d) 단계 및 상기 (e) 단계를 순차적으로 다수 회에 걸쳐 반복하는 단계;를 더 포함하는 전기전도성 박막의 제조방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 단분자 물질은 트리스(2-아미노에틸)아민 (tris(2-aminoethylamine), TREN)인 전기전도성 박막의 제조방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 (d) 단계 이전에, PEI(polyethylenimine)가 분산된 용액에 상기 기판을 담지하여 상기 기판 상에 기초층을 형성하는 단계;를 더 포함하는 전기전도성 박막의 제조방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 기초층을 형성하기 이전에, 상기 기판을 RCA 용액에 담지하거나 UV 오존 처리하여 상기 기판의 표면을 (-)전하로 대전하는 단계;를 더 포함하는 전기전도성 박막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기전도성 박막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 절연성 기판에 전기전도성을 부여하기 위한 방법으로서 기판에 전도성 고분자 또는 탄소나노물질을 코팅하는 기술을 사용하고 있지만, 소재의 특성상 금속에 비해서 전기전도성이 낮다. 이에 하기 선행기술문헌의 특허문헌에 개시된 바와 같이, 금 나노입자를 기판에 코팅하여 전도성 박막을 형성하는 기술이 고안되었다. 그러나 금 나노입자를 이용한 전기전도성 박막의 경우에는 저온 및 용액공정 기반으로 제조 가능하고 전기전도성이 우수한 박막을 얻을 수 있지만, 고가의 금(gold)을 사용하므로 제조비용이 상승하는 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 전기전도성이 금에 비해 높으면서도 가격은 더 저렴한 은(silver)을 사용하여 경제성을 높이하고자 하는 연구가 진행되었다. 그 결과, 화학적 합성방법을 통해 은 나노입자를 제조하는 방법이 개발되었다. 화학적 합성 방법은 은 전구체를 이용해 은 입자를 제조하는 방법으로 기상법과 액상 환원법으로 분류되는데, 기상법은 매우 고가의 장비가 필요한데 반해, 액상 환원법은 수득률이 높고, 반응 시간 및 온도 조절 등을 통해 비교적 쉽게 다양한 크기의 균일한 나노입자를 저비용으로 얻을 수 있기 때문에 주로 액상 환원법을 사용해 은 나노입자를 제조하고 있다. 이러한 액상 환원법에 의하면 친수성과 소수성 두 종류의 나노입자를 합성할 수 있는데, 소수성 나노입자의 합성 시에 보다 높은 결정성과 균일한 크기의 나노입자를 합성할 수 있다.

[0004] 그러나 종래 방식에 의해 합성된 소수성 은 나노입자는 긴 사슬구조의 리간드를 가지므로, 이들 나노입자를 고 밀도로 패킹하여 박막을 제조하더라도 리간드가 절연층으로 작용해 전기전도성이 떨어진다. 이에 전기전도성 향상을 위해 리간드를 제거하는 열처리 공정이 요구된다. 하지만, 바이오 물질이 포함되어 있거나 유리전이온도(Tg)가 낮은 고유연성의 플라스틱 소재를 기판으로 사용하는 경우에는 열처리 공정을 수행할 수 없는 문제가 있는바, 상온 상압 조건하에서 특별한 후처리 공정 없이 은 나노입자들을 이용하여 고전기전도성을 갖는 박막 제조방법이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) KR 10-0726167 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 일 측면은 싸이오설페이트염 처리를 통해 테트라옥틸암모늄으로 안정화된 은 나노입자를 합성하고, 합성된 은 나노입자와 아민기를 갖는 단분자 물질을 층상자기조립법을 이용해 기판 상에 교대로 적층하여, 상온 상압 하에서 은 나노입자의 용융(fusion) 현상을 유도하여 높은 전기전도성을 가지는 박막을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 따른 전기전도성 박막의 제조방법은 (a) 테트라옥틸암모늄 브로마이드(TOABr)가 용해된 무극성 용매와 은 전구체가 용해된 극성 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; (b) 상기 혼합물에 싸이오설페이트염을 첨가하여 무극성 용매층으로 은-싸이오설페이트 음이온($[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$)을 상전이시키는 단계; (c) 상기 은-싸이오설페이트 음이온이 상전이된 무극성 용매층을 분리한 후, 환원제를 첨가하여 은 나노입자를 합성하는 단계; (d) 상기 은 나노입자가 분산된 무극성 용매에, 기판을 담지하여 상기 기판 상에 입자층을 형성하는 단계; 및 (e) 아민기를 가지는 단분자 물질이 분산된 유기 용매에, 상기 입자층이 형성된 상기 기판을 담지하여 상기 입자층

상에 링커층을 형성하는 단계;를 포함한다.

- [0010] 또한, 본 발명에 따른 전기전도성 박막의 제조방법에 있어서, 상기 (b) 단계에서 브롬 이온(Br^-)과 싸이오설페이트 이온 $[(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 의 음이온 치환 반응을 통해 형성된 상기 은-싸이오설페이트 음이온 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 이 무극성 용매층으로 상전이된다.
- [0011] 또한, 본 발명에 따른 전기전도성 박막의 제조방법에 있어서, 상기 무극성 용매는 벤젠(benzene), 헥세인(hexane), 톨루엔(toluene), 이황화탄소(CS_2), 사염화탄소(CCl_4), 클로로포름(CHCl_3), 디클로로메탄(CH_2Cl_2) 및 옥타데센(Octadecene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이다.
- [0012] 또한, 본 발명에 따른 전기전도성 박막의 제조방법에 있어서, 상기 은 전구체는 질산은(AgNO_3), 과염소산은(AlClO_4), 염소산은(AgClO_3), 탄산은(Ag_2CO_3), 황산은(Ag_2SO_4), 염화은(AgCl), 브롬화은(AgBr) 및 불소은(AgF)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이다.
- [0013] 또한, 본 발명에 따른 전기전도성 박막의 제조방법에 있어서, 상기 극성 용매는 물, 및 알코올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이다.
- [0014] 또한, 본 발명에 따른 전기전도성 박막의 제조방법에 있어서, 상기 싸이오설페이트염은 소듐싸이오설페이트, 암모늄싸이오설페이트, 실버싸이오설페이트 및 포타슘싸이오설페이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이다.
- [0015] 또한, 본 발명에 따른 전기전도성 박막의 제조방법에 있어서, 상기 환원제는 수소화붕소나트륨, 하이드라진, 아스코브르산, 및 아스코브르산 나트륨으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이다.
- [0016] 또한, 본 발명에 따른 전기전도성 박막의 제조방법에 있어서, 상기 유기 용매는 에탄올이다.
- [0017] 또한, 본 발명에 따른 전기전도성 박막의 제조방법에 있어서, 상기 (d) 단계 및 상기 (e) 단계를 순차적으로 다수 회에 걸쳐 반복하는 단계;를 더 포함한다.
- [0018] 또한, 본 발명에 따른 전기전도성 박막의 제조방법에 있어서, 상기 단분자 물질은 트리스(2-아미노에틸)아민(tris(2-aminoethylamine), TREN)이다.
- [0019] 또한, 본 발명에 따른 전기전도성 박막의 제조방법에 있어서, 상기 (d) 단계 이전에, PEI(polyethylenimine)가 분산된 용액에 상기 기판을 담지하여 상기 기판 상에 기초층을 형성하는 단계;를 더 포함한다.
- [0020] 또한, 본 발명에 따른 전기전도성 박막의 제조방법에 있어서, 상기 기판은 실리콘 기판 또는 유리 기판이고, 상기 (d) 단계 이전에, RCA 용액에 상기 기판을 담지하여 상기 기판 상에 기초층을 형성하는 단계;를 더 포함한다.

[0022] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.

[0023] 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

- [0025] 본 발명에 따르면, 입자 표면에 보다 약한 결합력을 가지도록 테트라옥틸암모늄으로 안정화된 소수성 은 나노입자를 이용해, 상온 상압 조건에서 후처리 공정 없이 용액 공정만으로 전기전도성이 높은 박막을 용이하게 제조할 수 있다.
- [0026] 또한, 실리콘, 고유연성의 플라스틱이나 종이 등으로 이루어진 다양한 기판 상에 나노입자를 다층으로 적층할 수 있는바, 에너지 저장소자의 전극, 회로의 도선 등 다양한 소자에 적용 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명에 따른 전기전도성 박막의 제조방법을 도시한 공정도이다.
- 도 2는 본 발명에 따라 싸이오설페이트염을 첨가하여 상전이가 일어난 무극성 용매층의 ^1H NMR 분석 결과이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따라 톨루엔 중에 분산된, 싸이오설페이트염 처리를 통해 테트라옥틸암모늄으로 안정화된 은 나노입자(TOAS-Ag NPs)의 HR-TEM 이미지이다.
- 도 4는 도 3의 HR-TEM 이미지로부터 측정된 TOAS-Ag NPs의 크기 분포를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 비교예 1에 따라 합성된 은 나노입자의 HR-TEM 이미지이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 1에 따라 합성된 TOAS-Ag NPs의 합성 5일 후 TEM 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 1에 따라 합성된 TOAS-Ag NPs의 UV 흡광도를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 전기전도성 박막의 SEM 이미지이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 전기전도성 박막의 전기적 특성을 분석한 결과이다.
- 도 10은 본 발명의 실시예 2 및 비교예 2에 따라 제조된 전기전도성 박막의 SEM 이미지(a) 및 면저항(b)을 비교한 결과이다.
- 도 11은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 전기전도성 박막에 대한 벤딩 테스트 결과이다.

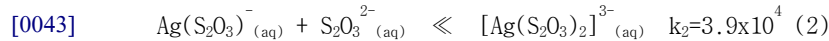
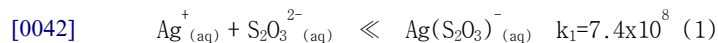
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 발명의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예들로부터 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. 이하, 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 관련된 공지 기술에 대한 상세한 설명은 생략한다.
- [0030] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시형태를 상세히 설명하기로 한다.
- [0032] 도 1은 본 발명에 따른 전기전도성 박막의 제조방법을 도시한 공정도이다.
- [0033] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 전기전도성 박막의 제조방법은 (a) 테트라옥틸암모늄 브로마이드(TOABr)가 용해된 무극성 용매와 은 전구체가 용해된 극성 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계(S100), (b) 혼합물에 싸이오설페이트염을 첨가하여 무극성 용매층으로 은-싸이오설페이트 음이온($[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$)을 상전이시키는 단계(S200), (c) 은-싸이오설페이트 음이온이 상전이된 무극성 용매층을 분리한 후, 환원제를 첨가하여 은 나노입자를 합성하는 단계(S300), (d) 은 나노입자가 분산된 무극성 용매에, 기관을 담지하여 기관 상에 입자층을 형성하는 단계(S400) 및 (e) 아민기를 가지는 단분자 물질이 분산된 유기 용매에, 입자층이 형성된 기관을 담지하여 입자층 상에 링커층을 형성하는 단계(S500)를 포함한다.
- [0035] 본 발명은 전기전도성 박막을 제조하는 방법에 관한 것으로, 종래 방식에 의해 합성된 소수성 은 나노입자를 이용해 전도성 박막을 형성하는 경우 나노입자의 긴 리간드로 인해 저하되는 전도성 향상을 위해 추가적인 열처리 공정이 요구되고, 이로 인해 바이오 물질이 포함되거나 유리전이온도가 낮은 고유연성의 플라스틱 소재 기관을 이용할 수 없는 문제를 해결하기 위한 방안으로 안출되었다.
- [0036] 구체적으로, 본 발명에 따른 전기전도성 박막은 혼합물 제조단계(S100), 싸이오설페이트염 첨가단계(S200), 분리 및 환원단계(S300), 입자층 형성단계(S400), 및 링커층 형성단계(S500)를 포함한다.
- [0038] 혼합물 제조단계(S100)는 테트라옥틸암모늄 브로마이드(TOABr)가 용해된 무극성 용매와 은(Ag) 전구체가 용해된 극성 용매의 혼합물을 제조하는 공정이다. 여기서 제조된 상기 혼합물은 TOABr이 용해된 무극성 용매층과 은 전구체가 용해된 극성 용매층으로 구분된다. 이때, ToABr은 은 전구체 대비 2-4 배의 당량비로 혼합되는 것이 바

람직하다. ToABr의 당량비가 상기 하한치 미만이거나 상기 상한치를 초과할 경우 입자의 크기가 너무 커지거나 작아질 수 있고, 상대적으로 불균일하게 합성되는 문제가 발생한다. 한편, 무극성 용매는 ToABr이 분산될 수 있는 용매이지만 하면 특별한 제한이 없는데, 예를 들어 벤젠(benzene), 헥세인(hexane), 톨루엔(toluene), 이황화탄소(CS₂), 사염화탄소(CCl₄), 클로로포름(CHCl₃), 디클로로메탄(CH₂Cl₂) 및 옥타데센(Octadecene)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 또한, 은 전구체는 질산은(AgNO₃), 과염소산은(AlClO₄), 염소산은(AgClO₃), 탄산은(Ag₂CO₃), 황산은(Ag₂SO₄), 염화은(AgCl), 브롬화은(AgBr) 및 불소은(AgF)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 극성 용매는 은 전구체를 용해시키는 용매로서, 물, 알코올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있는데, 이때 상기 알코올은 프로판올(propanol), 부탄올(butanol), 펜탄올(pentanol), 헥산올(hexanol) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0040] 싸이오설페이트염 첨가단계(S200)는 상기 혼합물에 싸이오설페이트염을 첨가하여 무극성 용매 층으로 은-싸이오설페이트 음이온([Ag(S₂O₃)₂]³⁻)을 상전이시키는 공정이다. 테트라옥틸암모늄 브로마이드(ToABr)는 TOA⁺Br⁻ 및 은 전구체 이온(Ag⁺) 사이의 낮은 친화성 때문에 소수성 은 나노입자 합성을 위한 안정제로 사용되지 못하였으나, 본 발명에서는 상기 혼합물에 싸이오설페이트염을 첨가한다. 이 경우 아래 반응식과 같이 은-싸이오설페이트 음이온([Ag(S₂O₃)₂]³⁻)이 형성되는데, 상기 음이온은 TOA⁺와 복합체를 형성하여 무극성 용매층으로 상전이된다. 즉, 브롬 이온(Br⁻)과 싸이오설페이트 이온[(S₂O₃)₂]³⁻의 음이온 치환 반응을 통해 형성된 상기 은-싸이오설페이트 음이온([Ag(S₂O₃)₂]³⁻)이 무극성 용매층으로 상전이된다.

[0041] [반응식]



[0044] 한편, 싸이오설페이트염은 소듐싸이오설페이트, 암모늄싸이오설페이트, 실버싸이오설페이트 및 포타슘싸이오설페이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0046] 분리 및 환원단계(S300)는 은-싸이오설페이트 음이온이 상전이된 무극성 용매층을 분리하고, 여기에 환원제를 첨가하는 공정으로, 이를 통해 소수성 은 나노입자를 최종적으로 수득할 수 있다. 이때, 환원제의 일례로, 수소화붕소나트륨, 하이드라진, 아스코브르산, 아스코브르산 나트륨 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0048] 입자층 형성단계(S400)는 상기 공정을 통해 수득된 소수성 은 나노입자를 기판 상에, 박막 형태로 코팅하는 공정이다. 여기서, 기판은 그 자체로는 전기전도성이 없는 소재로서, 그 형태 및 종류에 특별한 제한이 없으나, 실리콘 기판, 유리 기판, PET 등과 같은 고유연성의 플라스틱 기판, 다공성 종이 등으로 이루어진 섬유 기판 등을 사용할 수 있다. 은 나노입자의 코팅은 용액공정에 기반한 층상자기조립법을 통해 이루어지는데, 은 나노입자가 분산된 무극성 용매에 상기 기판을 담지한다. 그 결과, 은 나노입자가 기판 상에 박막 형태로 분산되면서 입자층이 형성된다. 이때, 사용되는 무극성 용매로는 톨루엔(toluene)이 적합한데, 그 외에도 벤젠(benzene), 헥세인(hexane), 이황화탄소(CS₂), 사염화탄소(CCl₄), 클로로포름(CHCl₃), 디클로로메탄(CH₂Cl₂) 및 옥타데센(Octadecene)로 이루어진 군으로부터 1종 이상을 선택하여 사용하여도 무방하다.

[0049] 한편, 기판의 종류에 따라서는 은 나노입자를 코팅하기 전에, 기판 상에 기초층을 형성하는 공정(S350)을 추가적으로 수행할 수 있다. 기판의 일례로, 실리콘 기판, 유리 기판, 플라스틱 기판, 및 다공성 종이 등으로 이루어진 섬유 기판을 사용할 수 있고, 상기 기판에는 기초층 형성이 필요하다. 기초층은 기판에 입자층을 도입시키는 매개체가 되는데, 아민기를 가지는 PEI(polyethylenimine, 폴리에틸렌이민) 폴리머를 에탄올에 분산시키고 그 분산액에 기판을 담지하여 기초층을 형성할 수 있다. 표면에 특별한 작용기가 없는 평면 기판, 예를 들어,

실리콘 기판, 유리 기판, 플라스틱 기판의 경우에는 기초층을 형성하기 이전에, 친수성의 성질과 함께 (-) 전하로 표면이 대전되도록, 상기 기판을 RCA 용액에 담지 또는 UV 오존 처리를 처리할 수 있다. 구체적으로, 실리콘 기판, 또는 유리 기판의 경우에는 RCA 용액 또는 UV 오존 처리를, 플라스틱 기판의 경우에는 UV 오존 처리가 적합하다. 이때, RCA 용액은 탈이온수:H₂O₂:29% 암모니아 용액(5:1:1)으로 이루어질 수 있다. 이렇게 RCA 용액 또는 UV 오존 처리가 종료되면, 상기와 같이 기초층을 형성하고, 그 위에 은 나노입자를 분산시켜 기판에 적층한다.

[0051] 링커층 형성단계(S500)는 층상자기조립법에 의해 아민기를 가지는 단분자 물질을 코팅하여 링커층을 형성하는 공정이다. 금속은 저항이 낮지만, 금속입자로 구성된 막(film)의 경우에는 금속입자가 길이가 긴 리간드에 의해 둘러싸이므로 절연성을 가진다. 이에 본 발명에서는 아민기를 갖는 단분자 물질을 입자층에 코팅함으로써 절연성 리간드를 완전히 치환하여 은 나노입자들의 결합력을 향상시키고 입자층의 전기전도도를 증가시킨다. 이렇게 은 나노입자들을 고정하고 입자층의 전기전도도를 향상 내지 부여하는 아민기 함유 단분자 물질로는 예를 들어, 트리스(2-아미노에틸)아민 (tris(2-aminoethylamine), TREN)을 사용할 수 있다. 이러한 링커층도 층상자기조립법에 의해 형성되는데, 아민기 함유 단분자 물질이 분산된 유기 용매에 입자층이 형성된 기판을 담지하여 구현할 수 있다. 이때, 사용되는 유기 용매는 상기 단분자 물질을 분산시킬 수 있는 용매이면 특별히 제한되지 않는데, 그 일례로 에탄올을 사용할 수 있다. 여기서, 약하게 흡착된 상기 단분자 물질은 에탄올 등으로 세척하여 제거할 수 있다. 이러한 일련의 공정을 거친 기판을 건조함으로써, 나노입자층 상에 링커층이 적층된 이중층의 전기전도성 나노복합체 박막(도 1의 TOAS-Ag NPs/TREN 참조)이 형성된다.

[0053] 한편, 상기 전기전도성 나노복합체 박막은 다층으로 적층될 수 있다. 이를 위해서, 상기 입자층 형성단계(S400)와 링커층 형성단계(S500)를 순차적으로 다수 회(n)에 걸쳐 반복 수행한다(S600). 그 결과, 기판 상에 n개의 전기전도성 나노복합체 박막이 적층된 구조의 전기전도성 박막이 제조된다.

[0054] 상기 입자층 형성단계(S400) 및 상기 링커층 형성단계(S500)를 다수 회 걸쳐 반복 수행하는 경우, 형성된 다층 박막에서 은 나노입자의 상온 상압 하에서의 용융 현상이 유도된다. 은 나노입자 표면에 보다 약한 결합력을 가지는 긴 사슬구조의 절연성 테트라옥틸암모늄 리간드는 아민기를 가지는 단분자 물질과 리간드 치환 반응을 통해 완전히 제거되면서, 이웃한 은 나노입자는 단분자 링커에 의해 거리가 최소화된다. 이와 같이 은 나노입자의 최소화된 거리와 매우 낮은 응집 에너지(cohesive energy, 2.95 eV per Ag atom)는 이웃한 은 나노입자의 상온 상압 하에서의 용융 현상을 유도하고, 이를 통해 높은 전기전도성을 가지는 박막(도 1의 기판/(TOAS-Ag NP/TREN)n 참조)이 제조된다. 여기서, 상온은 대기 중의 온도로서, 대략 15 ~ 25℃이지만, 상기 공정 과정에서 특별히 열(heat)이 가해지지 않는 온도 조건이면 그 온도에 특별한 제한이 없다. 또한, 상압도 대기압 범위로, 상기 공정 과정에서 특별히 압력이 작용하지 않는 압력 조건이기만 하면 그 압력에 특별한 제한은 없다.

[0056] 종합적으로, 입자 표면에 보다 약한 결합력을 가지도록 테트라옥틸암모늄으로 안정화된 소수성 은 나노입자를 이용해, 상온 상압 조건에서 후처리 공정 없이 용액 공정만으로 전기전도성이 높은 박막을 용이하게 제조할 수 있고, 실리콘, 고유연성의 플라스틱이나 종이 등으로 이루어진 다양한 기판 상에 나노입자를 다층으로 적층할 수 있는바, 에너지 저장소자의 전극, 회로의 도선 등 다양한 소자에 적용 가능하다.

[0058] 이하에서는 바람직한 실시예 등을 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0060] 실시예 1. 싸이오설페이트 처리를 통해 테트라옥틸암모늄으로 안정화된 은 나노입자(TOAS-Ag NPs)의 합성

[0061] 먼저, 8 mL의 DI water 중의 0.3 mmol의 은 전구체(AgNO₃) 및 8 mL의 톨루엔에 용해된 0.75 mmol(은 전구체 대비 2.5배 당량비)의 테트라옥틸암모늄 브로마이드(TOABr)를 반응 플라스크에서 혼합하였다. 상기 반응 혼합물을 실온에서 10분 동안 교반한 후에 1.2 mmol의 소듐싸이오설페이트(Na₂S₂O₃)를 첨가함으로써, 브롬 이온(Br⁻)과 싸이오설페이트 이온[(S₂O₃)₂]³⁻의 음이온 치환 반응을 통해 은-싸이오설페이트 음이온([Ag(S₂O₃)₂]³⁻)을 형성한 후,

톨루엔 층으로 상전이 시켰다. 이러한 상전이는 탁한 반응 혼합물 용액이 투명 용액이 되는 것을 관찰함으로써 확인하였다. 10분 후 상전이된 톨루엔 층을 분리하였으며, 환원제인 수소화붕소나트륨(NaBH_4) 0.45 mmol을 DI water 8 mL에 넣은 후 상기 상전이된 톨루엔 용액과 혼합 및 10분 동안 격렬히 교반하였다. 환원제 첨가 및 교반을 통해 투명한 톨루엔 용액이 진한 갈색으로 변함을 확인하였으며, 이를 통해 테트라옥틸암모늄으로 안정화된 은 나노입자(TOAS-Ag NPs)가 형성됨을 확인하였다. 반응 후 상기 진한 갈색의 TOAS-Ag NPs를 분리하고, DI water, 10 mM HCl 및 10 mM NaOH로 세척하였으며, 원심 분리(10 분 동안 8,000 rpm)를 통해 균일한 크기의 TOAS-Ag NPs를 수득하였다.

[0063] 비교예 1.

[0064] 8 mL의 톨루엔에 용해된 1.5 mmol(은 전구체 대비 5배 당량비)의 테트라옥틸암모늄 브로마이드(TOABr)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통해 은 나노입자를 합성하였다.

[0066] 실험예 1-1. ^1H NMR 분석

[0067] 도 2는 본 발명에 따라 싸이오설페이트염을 첨가하여 상전이가 일어난 무극성 용매층의 ^1H NMR 분석 결과이다.

[0068] 분석 결과, 테트라옥틸암모늄 분자의 N^+ 로부터의 첫 번째 메틸기(*) 신호가 상향 전이(upfield shift)됨을 확인할 수 있었는데, 이를 통해 브롬 이온(Br^-)과 싸이오설페이트 이온 $[(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 의 음이온 치환 반응을 통해 은-싸이오설페이트 음이온 $[(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 이 형성되어 무극성 용매층으로 상전이가 일어나게 됨을 확인하였다.

[0070] 실험예 1-2. TOAS-Ag NPs의 HR-TEM 이미지 및 크기 분포 측정

[0071] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따라 톨루엔 층에 분산된, 싸이오설페이트염 처리를 통해 테트라옥틸암모늄으로 안정화된 은 나노입자(TOAS-Ag NPs)의 HR-TEM 이미지이고, 도 4는 상기 도 2의 HR-TEM 이미지로부터 측정된 TOAS-Ag NPs의 크기 분포를 나타낸 그래프이며, 도 5는 비교예 1에 따라 합성된 은 나노입자의 HR-TEM 이미지이다.

[0072] 이를 통해 은 전구체 대비 5배 당량비로 ToABr을 사용한 비교예 1의 경우에는 입자의 평균 직경이 약 5 nm로 상대적으로 불균일하게 합성되는 반면, 은 전구체 대비 2.5배 당량비로 ToABr을 사용한 실시예 1의 경우에는 균일한 크기의 구형 은 나노입자가 안정적으로 제조됨을 확인하였으며, 구체적으로 평균 직경 약 8.29 nm의 균일한 크기 분포를 가지는 은 나노입자가 제조됨을 확인하였다.

[0074] 실험예 1-3. TOAS-Ag NPs의 안정성 측정

[0075] 도 6은 실시예 1에 따라 합성된 TOAS-Ag NPs의 합성 5일 후 TEM 이미지를 나타낸 것이다.

[0076] 이를 통해 본 발명에 따라 싸이오설페이트염 처리를 통해 테트라옥틸암모늄으로 안정화된 은 나노입자는 싸이오설페이트 음이온 $[(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 과 은 나노입자 표면 사이의 안정적인 상호 작용으로 인하여 합성 5일 후에도 매우 안정적인 상태를 유지한다는 것을 확인하였다.

[0078] 실험예 1-4. TOAS-Ag NPs의 UV 흡광도 측정

[0079] 도 7은 실시예 1에 따라 합성된 TOAS-Ag NPs의 UV 흡광도를 나타낸 그래프이다.

[0080] 측정 결과 418 nm에서 표면 플라즈몬 흡수 피크가 관찰되었는데, 이를 통해 본 발명에 따라 합성된 은 나노입자는 종래 보고된 은 나노입자(Yang *et al.*, *Langmuir* (2003))의 고유 특성을 잃지 않고 안정적으로 유지하고 있음을 확인하였다.

- [0082] 실시예 2. 전기전도성 박막의 제조
- [0083] PEI (polyethylenimine) 폴리머가 용해된 에탄올 (1 mg ml^{-1})에 PET 기판을 침지하여, 기판 상에 PEI 기초층을 형성하고, 에탄올로 세척하여 약하게 흡착된 폴리머를 제거한 후 건조시켰다. 다음에 PEI가 코팅된 기판을 상기 실시예 1에서 합성된 은 나노입자를 톨루엔에 분산시킨 용액(10 mg ml^{-1})에 60분 동안 담지시켜 입자층을 형성한 후, 마찬가지로 톨루엔으로 세척하여 약하게 흡착된 은 나노입자를 제거한 후 건조시켰다. 마지막으로, 입자층이 형성된 기판을 TREN이 분산된 에탄올 (1 mg ml^{-1})에 20분 동안 담지시켜 링커층을 형성하고, 에탄올로 세척하여 약하게 흡착된 TREN 분자를 제거한 후 건조시켜 1개의 이중층 나노복합체 박막이 형성된 전기전도성 박막(기판/(TOAS-Ag NP/TREN)₁)을 제조했다. 또한, 상기 입자층 및 링커층 형성 공정을 반복함으로써, 다수 개($n=2\sim20$)의 나노복합체 박막이 적층된 전기전도성 박막(기판/(TOAS-Ag NP/TREN)_n)을 제조했다.
- [0085] 비교예 2.
- [0086] TREN 대신에 0세대 덴드리머(G0 dend) 및 1세대 덴드리머(G1 dend)를 이용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일하게 전기전도성 박막을 제조했다.
- [0088] 실험예 2-1. 전기전도성 박막의 모폴로지 분석
- [0089] 도 8은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 전기전도성 박막의 SEM 이미지로서, 이를 살펴보면 나노복합체 박막의 적층수(n)가 증가함에 따라 은 나노입자 사이의 상온 상압 하에서의 용융 현상에 의해 은 입자의 크기가 점점 성장하여 결국 거대 입자의 연속적 네트워크가 형성되는 것을 알 수 있다. 또한, 적층수가 증가하면서 그 두께도 선형적으로 늘어났다.
- [0091] 실험예 2-2. 전기전도성 박막의 전기적 특성 평가
- [0092] 도 9는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 전기전도성 박막의 전기적 특성을 분석한 결과이다.
- [0093] 도 9의 (a)에서는 실시예 2에 따라 제조된 전기전도성 박막 중 나노복합체 박막의 적층수(Bilayer Number, n)가 3, 5, 7, 10, 15, 20인 박막에 대해 면저항(Sheet Resistance) 및 전도도(Conductivity)를 측정하였는데, n 이 5 이상에서 면저항은 급격히 감소하여 거의 비슷한 수준으로 유지되고, 전도도는 급격히 향상되어 일정하게 유지되는 경향을 보였다. 이는 나노복합체 박막의 적층수에 의해 전기전도성 박막의 전기적 특성이 향상될 수 있음을 나타낸다.
- [0094] 도 9의 (b)는 실시예 2에 따라 제조된 전기전도성 박막((TOAS-Ag NP/TREN)_n)의 FRIR(Fourier transform infrared spectroscopy) 분석 결과이다. 여기서, $n=0.5, 1.5, 2.5$ 는 나노복합체 박막의 최외각 층이 입자층인 경우이다. 그 결과, $2850 \sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 TOA 리간드의 C-H stretching peak이 TREN 증착 후에 급격히 감소하였다. 이로써, TREN이 증착됨에 따라 은 나노입자 표면에 약하게 붙어있던 TOA 리간드들이 효과적으로 떨어지는 것을 알 수 있다.
- [0095] 도 9의 (c)는 실시예 2에 따라 제조된 전기전도성 박막((TOAS-Ag NP/TREN)₂₀)의 온도계수(temperature coefficient)를, 도 9의 (d)는 상기 전기전도성 박막의 온도와 전도도의 관계를 나타내는 그래프로, 상기 전기전도성 박막이 금속과 유사한 전기적 특성을 가지는 것으로 분석된다.
- [0097] 실험예 2-3. 링커층에 따른 전기전도성 박막 분석
- [0098] 도 10은 본 발명의 실시예 2 및 비교예 2에 따라 제조된 전기전도성 박막의 SEM 이미지(a) 및 면저항(b)을 비교한 결과이다.
- [0099] 그 결과, 덴드리머의 경우에는 은 나노입자 사이의 용융 현상이 일어나지 않았지만, 보다 크기가 작은 TREN을

링커로 이용한 경우에는 은 나노입자 사이의 용융 현상이 유도되어, 입자 사이의 연속적인 네트워크를 형성함을 알 수 있다. 이에 따라, 텐드리머보다 TREN을 링커로 이용한 경우에 보다 낮은 면저항을 갖는 전기전도성 박막을 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0101]

실험예 2-4. 전기전도성 박막의 기계적 특성 평가

[0102]

도 11은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 전기전도성 박막에 대한 벤딩 테스트 결과로서, 이에 의하면 초기 전도도(σ_0)에 대한 벤딩 후의 전도도(σ) 값이 거의 1에 가깝게 유지되므로, 상기 전기전도성 박막의 기계적 특성이 우수하고, 나아가 플렉시블(flexible) 소자에 적용될 수 가능성을 보여준다.

[0104]

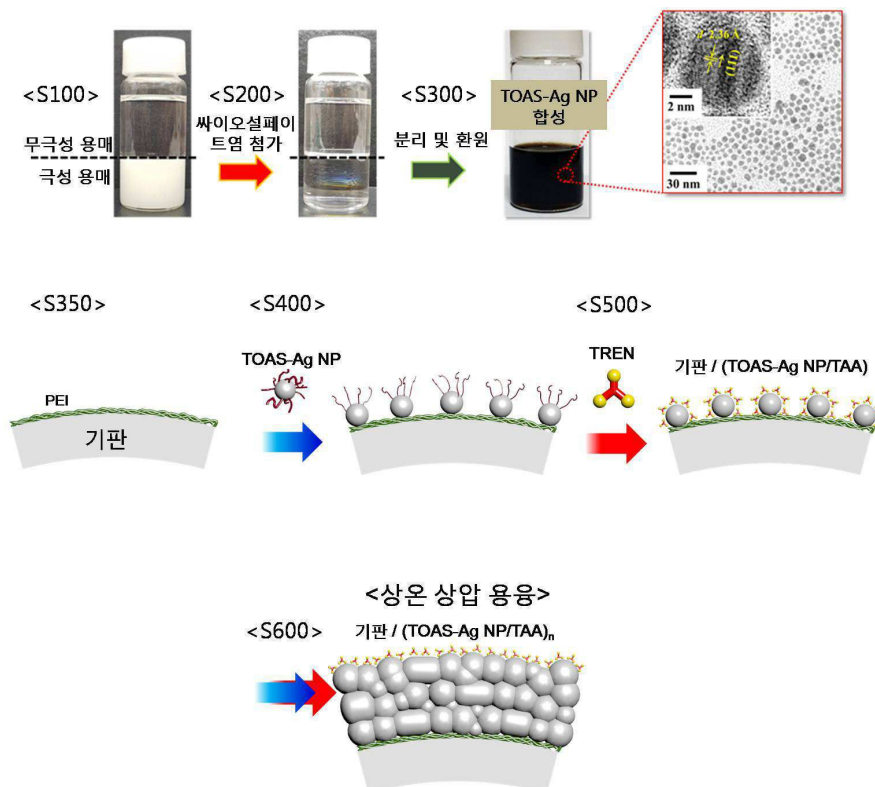
이상 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다.

[0105]

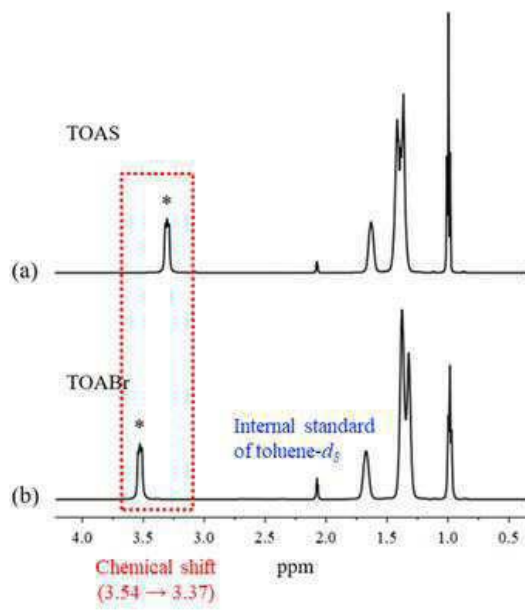
본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속한 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면

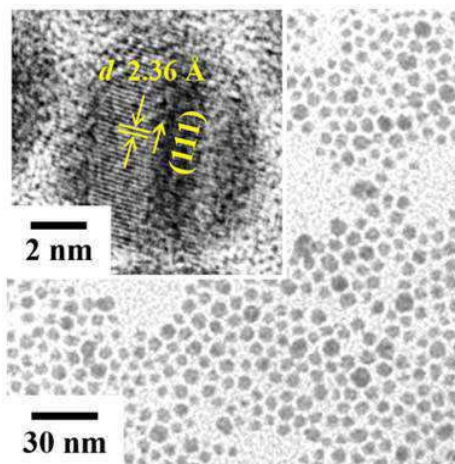
도면1



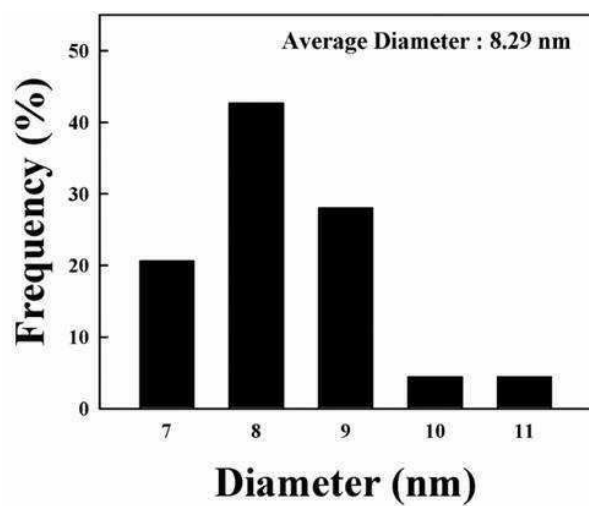
도면2



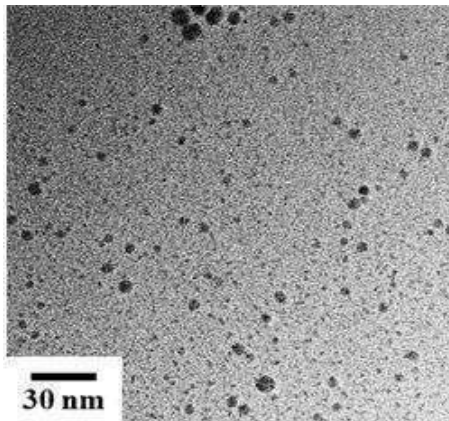
도면3



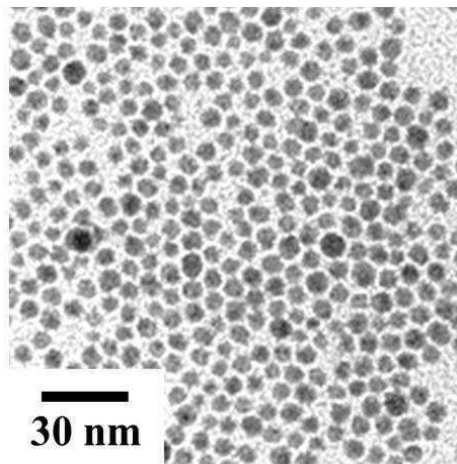
도면4



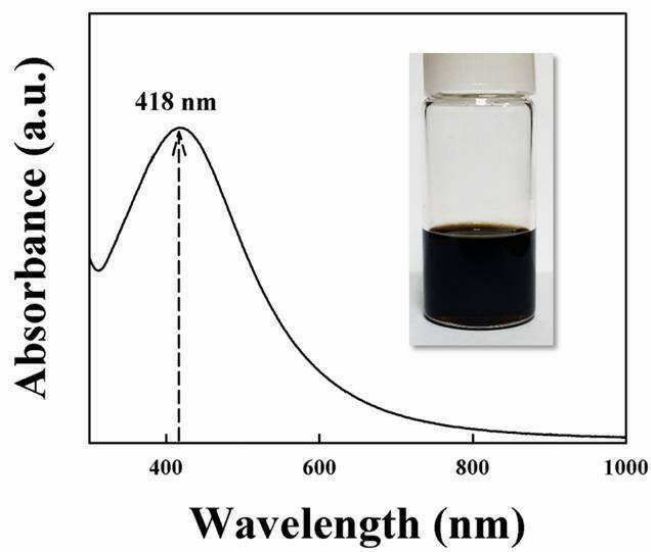
도면5



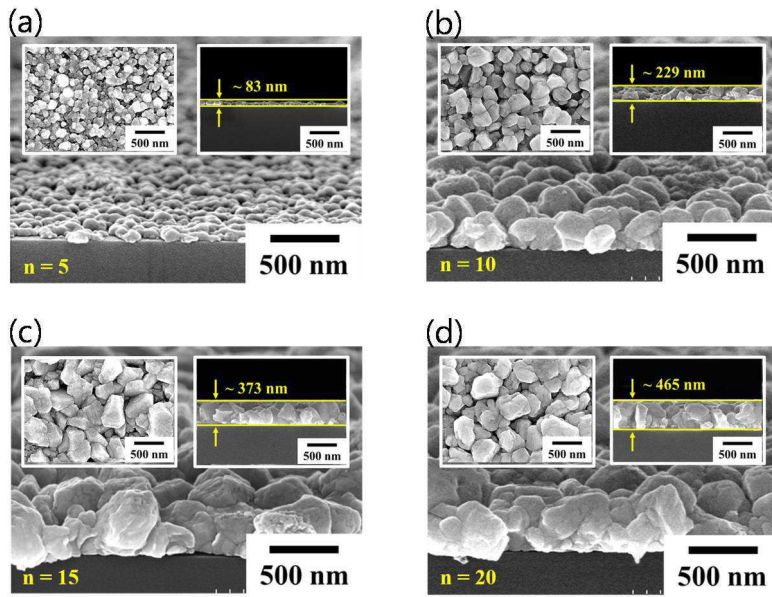
도면6



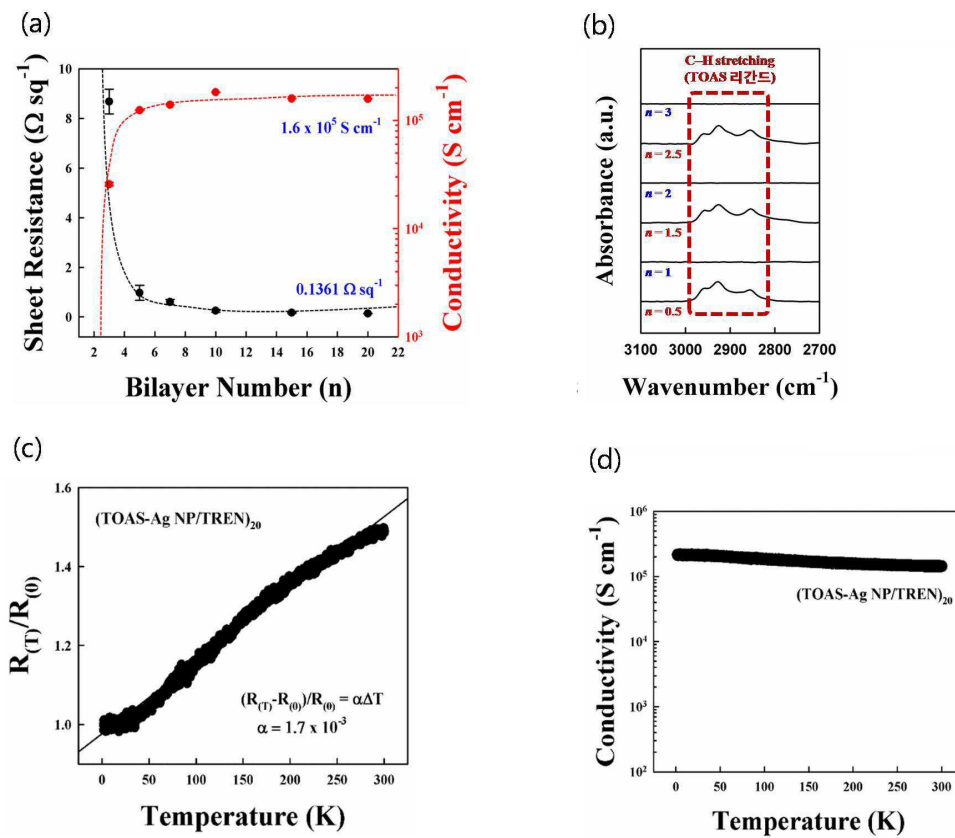
도면7



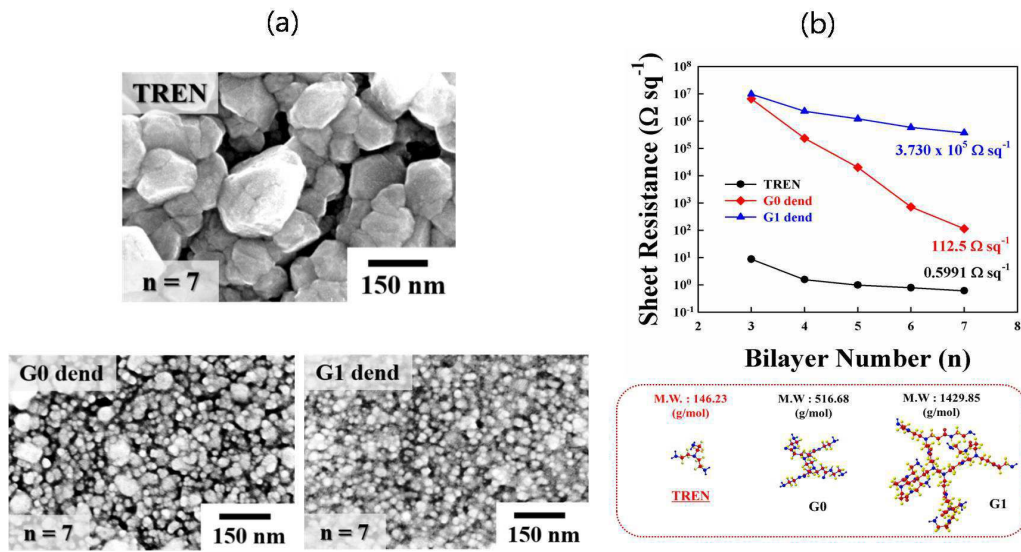
도면8



도면9



도면10



도면11

