(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0133454
(43) 공개일자 2015년11월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/24 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0060172
(22) 출원일자 2014년05월20일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 동진쎄미켐
인천광역시 서구 백범로 644 (가좌동)
국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
이승혁
경기도 성남시 분당구 판교로255번길 35(삼평동, 판교실리콘파크)
한주경
경기도 성남시 분당구 판교로255번길 35(삼평동, 판교실리콘파크)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
원영호

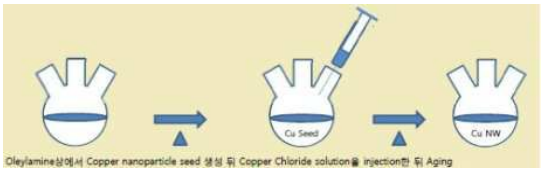
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **구리 나노와이어 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 신규한 구리 나노와이어의 제조방법에 관한 것으로, 특히 기존의 니켈 대신 구리를 이용하여 시드(seed)를 합성하고, 여기에 성장용액으로서 구리 전구체 수용액을 추가로 주입함으로써 합성되는 구리 나노와이어의 두께 및 길이 조절이 용이할 뿐 아니라, 니켈을 사용하지 않아 독성이 없고, 생산단가가 낮출 수 있는 구리 나노와이어의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

김경은

경기도 성남시 분당구 판교로255번길 35 (삼평동, 판교실리콘파크)

서동민

경기도 성남시 분당구 판교로255번길 35 (삼평동, 판교실리콘파크)

김명진

경기도 성남시 분당구 판교로255번길 35 (삼평동, 판교실리콘파크)

박종남

울산광역시 울주군 범서읍 구영로 75-9, 308동 1103호(구영우미린1차아파트)

김현홍

경기도 고양시 일산동구 산두로 180, 708동 301호 (정발산동, 밤가시마을건영빌라7단지)

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 시드(seed) 형성을 위한 구리 전구체를 유기계 화합물 용액에 분산시킨 후, 가열하여 시드로서 구리 나노입자를 합성하는 단계;

b) 구리 전구체를 유기계 화합물 용액에 녹이고 가열하여 구리 전구체 용액을 제조하는 단계;

c) 상기 a)의 구리 나노입자가 들어있는 반응기에 상기 b)의 구리 전구체 용액을 주입하는 단계; 및

d) 상기 c) 단계의 혼합물을 가열하여 구리 나노입자를 성장시키는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 나노와이어의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 a)의 구리 전구체가 질산구리, 아질산구리, 황산구리, 아황산구리, 아세트산구리, 염화구리, 브롬화구리, 요오드화구리, 구리아세틸아세토네이트, 탄산구리 및 인산구리로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상임을 특징으로 하는 구리 나노와이어의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 a)의 유기계 화합물이 C_{6-25} 방향족 화합물, C_{6-25} 에테르, C_{6-25} 지방족 탄화수소 및 C_{6-25} 아민으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 유기계 화합물임을 특징으로 하는 구리 나노와이어의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 a)의 구리 전구체의 분산액 내에서의 함량은 5 내지 40 중량%인 것을 특징으로 하는 구리 나노와이어의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 a)의 용액에 계면활성제를 추가로 첨가하는 것을 특징으로 하는 구리 나노와이어의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 a)의 상기 가열이 210 내지 240 ℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 구리 나노와이어의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 a)에서 합성된 구리 나노입자의 크기가 10 내지 20 ㎚인 것을 특징으로 하는 구리 나노와이어의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 b)의 상기 구리 전구체가 할로젠 이온을 포함하는 구리 전구체인 것을 특징으로 하는 구리 나노와이어의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 b)의 구리 전구체가 전구체 용액의 1 내지 25 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 구리 나노와이어의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 단계 b)의 상기 가열이 진공 하에서 50 내지 80 ℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 구리 나노와이어의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 단계 c)에서 시린지 펌프를 사용하는 경우, 주입속도는 0.001 ml/s 내지 1,000 ml/s인 것을 특징으로 하는 구리 나노와이어의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 단계 d)단계의 가열은 160 내지 230 ℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 구리 나노와이어의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 합성된 구리 나노와이어의 표면을 개질시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 나노와이어의 제조방법.

청구항 14

제1항의 방법에 따라 제조된 구리 나노와이어.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 구리 나노와이어의 두께가 20 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는 구리 나노와이어의 제조방법.

청구항 16

상기 제14항의 구리 나노와이어를 포함하는 전자소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규한 구리 나노와이어의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 기존의 니켈 대신 구리를 이용하여 시드(seed)를 합성하고, 여기에 성장용액으로서 구리 전구체 용액을 추가로 주입함으로써 합성되는 구리 나노와이어의 두께 및 길이 조절이 용이할 뿐 아니라, 니켈을 사용하지 않아 독성이 없고, 생산단가가 낮출 수 있는 구리 나노와이어의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 구리(Cu) 나노와이어(nanowire)는 은(Ag) 나노와이어 등과 함께 고효율의 전도성을 가진 재료로 고탄성의 유연성을 가지고 있어, 투명 전극 및 플렉시블(flexible) 전극의 재료로 새로이 각광 받는 물질이며, 고감도 터치스크린, 태양전지 및 다른 많은 분야에 적용이 가능하여 앞으로 많은 수요가 예상되고 있다.

[0003] 특히, 구리는 은에 비하여, 비용 면에서 저렴하고 시인성 측면에서 비교 우위에 있기 때문에 특히 널리 연구 되어지고 있다.

[0004] 그러나 기존의 구리 나노와이어의 합성 과정에서는 구리 나노와이어를 성장시키기 위하여 니켈을 시드(seed)로 사용하였으나, 니켈은 고가이고, 합성 과정에서의 위험성 및 환경적인 측면에서 문제점이 있었다.

[0005] 이에, 니켈을 대체하여 경제적이면서도 안전하고 환경적인 문제가 없는 시드를 이용한 구리 나노와이어의 제조방법의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 기존의 니켈 대신 구리를 이용하여 시드(seed)를 합성하고, 여기에 성장용액으로서 구리 전구체 용액을 주입함으로써 합성되는 구리 나노와이어의 두께 및 길이 조절이 용이할 뿐 아니라, 니켈을 사용하지 않아 독성이 없고, 생산단가를 낮출 수 있는 구리 나노와이어 제조방법 및 상기 방법에 의하여 제조된 구리 나노와이어를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은

[0008] a) 시드(seed) 형성을 위한 구리 전구체를 유기계 화합물 용액에 분산시킨 후, 가열하여 시드로서 구리 나노입자를 합성하는 단계;

[0009] b) 구리 전구체를 유기계 화합물 용액에 녹이고 가열하여 구리 전구체 용액을 제조하는 단계;

[0010] c) 상기 a)의 구리 나노입자가 들어있는 반응기에 상기 b)의 구리 전구체 용액을 주입하는 단계; 및

[0011] d) 상기 c) 단계의 혼합물을 가열하여 구리 나노입자를 성장시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 나노와이어의 제조방법을 제공한다.

[0012] 또한 본 발명은 상기 방법에 의하여 제조된 구리 나노와이어를 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명의 구리 나노와이어 제조방법에 따르면, 구리 시드의 크기와 와이어 성장용액의 농도 및 주입속도 조절에 의해 나노와이어의 두께 및 길이 조절이 가능하고, 계면활성제 조절 및 나노입자 성장 기작을 조절하여 균일한 입자를 얻을 수 있을 뿐 아니라, 수계가 아닌 유기계 합성방법을 사용하고, 니켈을 사용하지 않아 독성이 없고, 생산단가가 낮아지며, 애스펙비가 높은 구리 나노와이어 제조가 가능하다.

[0014] 본 발명에 따라 제조된 구리 나노와이어는 투명 전극 및 플렉시블(flexible) 전극, 고감도 터치스크린, 태양전지 및 다양한 분야에 적용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명에 따른 제조방법을 나타낸 모식도이다.

도 2 내지 도 6은 실시예 1 내지 5에서 제조된 구리 나노와이어의 표면을 관찰하기 위한 주자전자현미경(SEM) 사진이다.

도 7은 실시예 1의 구리 나노와이어에 대한 XRD 분석 결과이다.

도 8은 실시예 1의 구리 나노와이어에 대한 UV 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명의 구리 나노와이어의 제조방법은,

[0017] a) 시드(seed) 형성을 위한 구리 전구체를 유기계 화합물 용액에 분산시킨 후, 가열하여 시드로서 구리 나노입자를 합성하는 단계;

[0018] b) 구리 전구체를 유기계 화합물 용액에 녹이고 가열하여 구리 전구체 용액을 제조하는 단계;

[0019] c) 상기 a)의 구리 나노입자가 들어있는 반응기에 상기 b)의 구리 전구체 용액을 주입하는 단계; 및

[0020] d) 상기 c) 단계의 혼합물을 가열하여 구리 나노입자를 성장시키는 단계

[0021] 를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0022] 이하, 각 단계에 대하여 설명한다.

[0023] 본 발명에서 단계 a)는 구리 나노와이어를 합성하기 위한 시드로서 구리 나노입자를 합성하는 단계로서, 구리 전구체를 유기계 화합물에 분산시킨 후, 가열하여 시드로서 구리 나노입자를 합성하는 단계이다.

[0024] 본 발명에서 사용가능한 구리 전구체는 질산구리, 아질산구리, 황산구리, 아황산구리, 아세트산구리, 염화구리, 브롬화구리, 요오드화구리, 구리아세틸아세토네이트, 탄산구리 및 인산구리로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0025] 또한 상기 유기계 화합물로는 C_{6-25} 방향족 화합물, C_{6-25} 에테르, C_{6-25} 지방족 탄화수소 및 C_{6-25} 아민으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 유기계 화합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 C_{6-25} 아민을 사용하는 것이 좋다.

[0026] 본 발명에 있어서, 상기 구리 전구체는 상기 유기계 화합물에 분산시 구리 전구체의 양은 임의로 조절할 수 있으며, 바람직하게는 분산액 전체의 5 내지 40 중량%가 되도록 하는 것이 좋다. 상기 범위 내인 경우 제조효율을 향상시킬 수 있으며, 제조되는 나노와이어의 두께를 용이하게 조절할 수 있다.

[0027] 또한, 상기 a) 단계의 가열 전에 분산액에 계면활성제를 추가로 첨가할 수 있으며, 상기 계면활성제로는 당분야에서 통상적으로 사용하는 계면활성제, 예를 들어, C_{4-25} 카르복시산 또는 C_{4-25} 알코올을 사용할 수 있다. 상기 계면활성제의 함량은 분산액의 0.1 내지 10 중량%인 것이 바람직하다. 상기 계면활성제를 사용할 경우 균일한 크기의 시드를 제조할 수 있다.

[0028] 본 발명에서는 상기 구리 전구체와 유기계 화합물의 혼합물은 불활성기체(일예로 아르곤 기체) 분위기 하에서 가열함으로써 구리 시드입자를 합성할 수 있다. 상기 가열은 210 내지 240 ℃에서 20 내지 60분 동안 수행될 수 있다. 상기 범위 내인 경우 제조되는 나노입자가 특히 균일하게 제조될 수 있다.

[0029] 상기 a)단계에서 제조된 구리 나노입자의 크기는 10 내지 20 nm인 것이 바람직하다.

[0030] 본 발명에서 상기 단계 b)는 구리 전구체를 유기계 화합물에 녹인 구리 전구체 용액을 제조하는 단계이며, 상기 구리 전구체 용액은 이후 상기 구리 시드를 성장시키기 위한 성장용액으로 사용된다. 이때, 상기 유기계 화합물은 상기 a)단계에서 사용된 유기계 화합물이 사용될 수 있으며, 구리 전구체는 할로젠 이온을 포함하는 구리 전구체가 바람직하며, 가장 바람직하기로는 염화구리를 사용하는 것이 좋다. 상기 구리 전구체 용액에서 구리

전구체의 양은 임의로 조절가능하며, 용액의 1 내지 25 중량%가 되도록 하는 것이 바람직하다.

[0031] 본 발명에서는 또한 상기 용액 내 물을 제거하기 위하여, 상기 전구체 수용액을 진공 하에서 50 내지 80 ℃에서 가열하여 물을 제거할 수 있다.

[0032] 본 발명의 상기 단계 c)는 상기 단계 a)의 구리 시드가 들어있는 반응기에 상기 단계 b)의 용액을 주입하는 단계이며, 구리 시드에 성장용액을 첨가하는 속도를 조절하여 구리 나노와이어의 두께 및 길이를 조절할 수 있다.

[0033] 본 발명에서, 상기 주입은 한번에(One-pot injection) 주입하거나 또는 시린지 펌프를 이용하여 속도를 조절하면서 연속적으로 수행될 수 있으며, 시린지 펌프를 사용하는 경우, 주입속도는 0.001 ml/s 내지 1,000 ml/s인 것이 바람직하다. 이 경우 구리 나노와이어의 두께 및 길이를 조절을 용이하게 할 수 있다.

[0034] 본 발명에서 상기 단계 d)는 구리 나노와이어를 성장시키는 단계로, 160 내지 230 ℃의 온도범위에서 5 내지 20 시간 수행될 수 있다.

[0035] 또한 본 발명에서는 상기와 같은 방법으로 제조된 구리 나노와이어를 당분야에서 통상적으로 사용하는 방법에 따라 표면 개질시킬 수 있으며, 바람직하게는 $CHCl_3$ 용액 상에서 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리비닐피롤리돈(PVP) 같은 고분자를 구리 나노와이어와 혼합하여 30분 이상 반응시킨 후, $CHCl_3$은 제거하고 에탄올에 분사시키는 방법을 사용할 수 있다.

[0036] 본 발명에 따르면 구리 시드의 크기, 및 시드 성장용액의 농도 및 주입속도에 따라 두께가 20 내지 100 nm인 균일한 구리 나노와이어를 제조할 수 있으며, 길이는 임의로 조절가능하며, 바람직하기로는 100 내지 5000 nm로 조절할 수 있다.

[0037] 또한 수계가 아닌 유기계 합성방법을 사용하고, 니켈을 사용하지 않아 독성이 없고, 생산단가가 낮아지며, 애스펙비가 높은 구리 나노와이어 제조가 가능하므로, 본 발명의 방법에 따라 제조된 구리 나노와이어는 투명 전극 및 플렉시블(flexible) 전극, 고감도 터치스크린, 태양전지 및 다양한 분야에 적용이 가능하다.

[0038] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0039] **실시예 1 내지 3**

[0040] 하기 표 1의 조성에 따라 One-pot injection으로 구리 나노와이어를 제조하였다.

[0041] 구리 아세틸아세토네이트를 올레일아민에 혼합한 후, 아르곤 가스 분위기에서 230 ℃까지 45분 동안 가열한 다음, 230 ℃에서 30분 동안 유지시켜 시드(seed)로서 구리 나노입자를 합성하였다.

[0042] 염화구리(Ⅱ)(copper (II) chloride dihydrate)를 올레일아민에 녹인 후, 70 ℃까지 가열하면서 진공으로 물을 제거하여 전구체 용액(Growth solution)을 제조하였다.

[0043] 상기 준비된 성장용액을 시드가 있는 배치(batch)에 주입(one-pot injection)한 다음, 200 ℃에서 12 시간 동안 반응시켜 구리 나노와이어를 제조하였다.

표 1

[0044]

	시드 합성		성장용액(One-pot injection)	
	$Cu(acac)_2$	올레일아민	$CuCl_2$	올레일아민
실시예 1	0.382 mmol	10 ml	0.92 mmol	5 ml

실시예 2	0.382 mmol	10 ml	1.29 mmol	5 ml
실시예 3	0.382 mmol	10 ml	1.83 mmol	5 ml

[0045] **실시예 4 및 5**

[0046] 하기 표 2의 조성에 따라 Syringe pump을 이용하여 전구체 용액을 주입하여 구리 나노와이어를 제조하였다.

[0047] 구리 아세틸아세토네이트를 올레일아민에 혼합한 후, 아르곤 가스 분위기에서 200 ℃까지 45분 동안 가열하거나(실시예 4) 230 ℃까지 45분 동안 가열한 다음, 230 ℃에서 30분 동안 유지시켜(실시예 5) 시드로서 구리 나노입자를 합성하였다.

[0048] 염화구리(Ⅱ)(copper (II) chloride dihydrate)를 올레일아민에 녹인 후, 70 ℃까지 가열하면서 진공으로 물을 제거하여 성장용액을 제조하였다.

[0049] 상기 준비된 성장용액을 시드가 있는 배치(batch)에 시린지 펌프(syringe pump)로 주입한 다음, 200 ℃에서 12시간 동안 반응시켜 구리 나노와이어를 제조하였다.

표 2

[0050]

	시드 합성		성장용액(One-pot injection)		주입 속도
	$Cu(acac)_2$	올레일아민	$CuCl_2$	올레일아민	
실시예 4	0.382 mmol	10 ml	0.76 mmol	5 ml	5 ml/h
실시예 5	0.382 mmol	10 ml	2.29 mmol	5 ml	1.67 ml/h

[0052] **시험예 1**

[0053] 상기 실시예 1 내지 5에서 제조한 구리 나노와이어의 표면을 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였으며, 그 결과를 도 2 내지 6에 나타내었다.

[0054] 도 2 내지 6에 나타난 바와 같이, 구리 시드의 크기와 성장용액의 농도 및 주입속도를 조절함으로써 다양한 두께 및 길이를 갖는 균일한 나노 와이어를 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0055] **시험예 2**

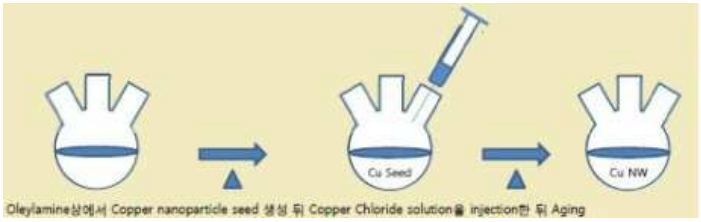
[0056] 상기 실시예 1에서 제조한 구리 나노와이어에 대하여 XRD 분석 및 596 nm에서 UV 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 7 및 8에 나타내었다.

[0057] 도 7에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 구리 나노와이어는 (111),(200),(220),(311),(222)면을 가지는 FCC 구조의 구리 나노와이어임을 확인하였다.

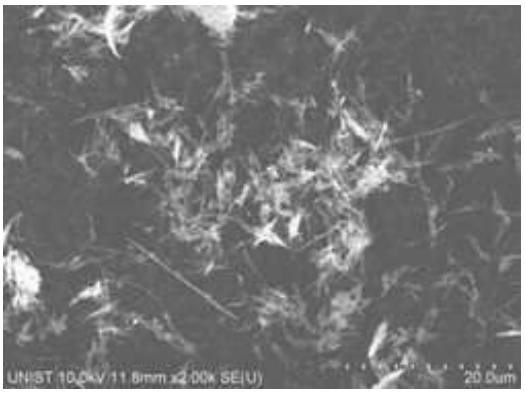
[0058] 또한 도 8에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 구리 나노와이어는 플라즈몬 피크(plasmon peak)를 가짐을 확인하였다.

도면

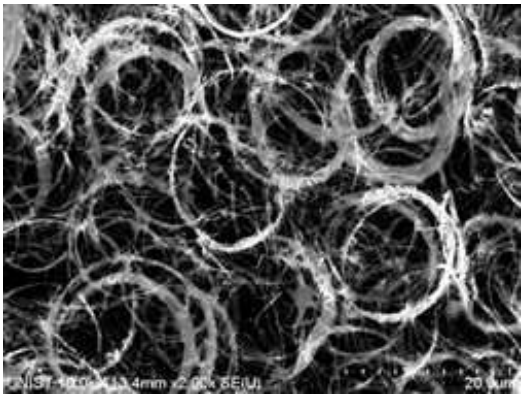
도면1



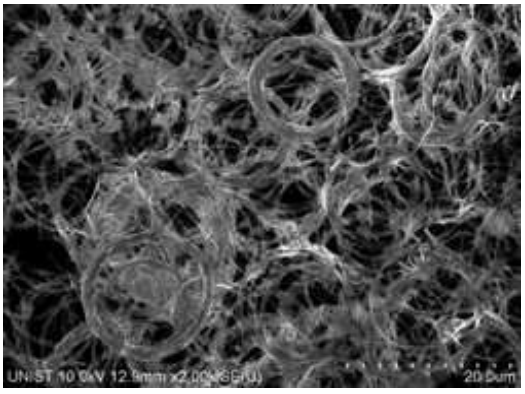
도면2



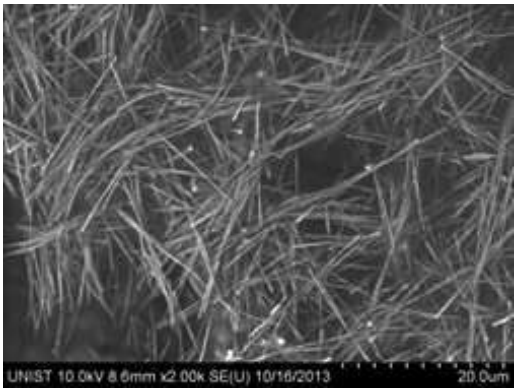
도면3



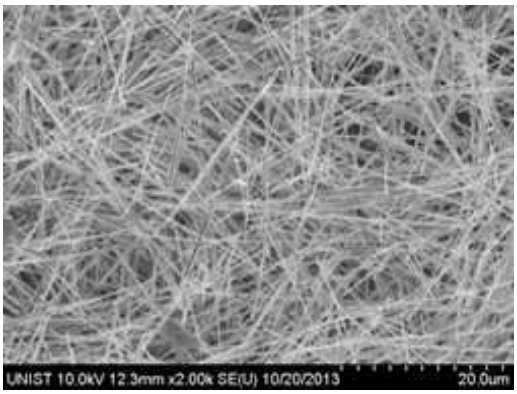
도면4



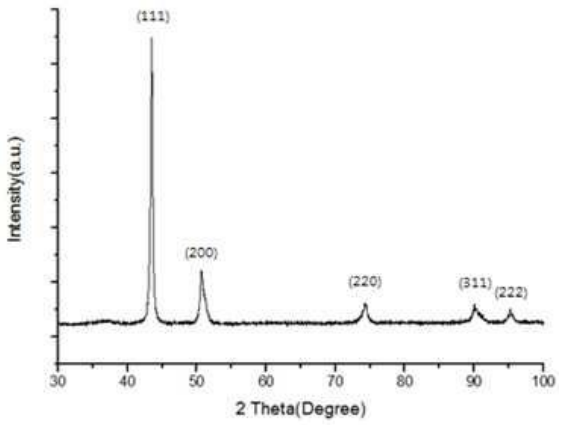
도면5


UNIST 10.0kV 8.6mm x2.00k SE(U) 10/16/2013
20.0um

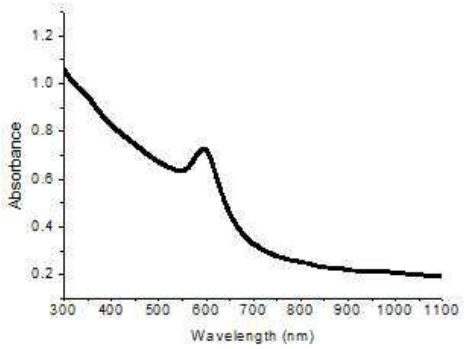
도면6


UNIST 10.0kV 12.3mm x2.00k SE(U) 10/20/2013
20.0um

도면7


(111)
(200)
(220)
(311)
(222)
Intensity(a.u.)
30
40
50
60
70
80
90
100
2 Theta(Degree)

도면8


Absorbance
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
Wavelength (nm)