

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 6월 19일 (19.06.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/092297 A1

- (51) 국제특허분류:
B22F 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
B22F 9/24 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/007690
- (22) 국제출원일: 2013년 8월 27일 (27.08.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0143916 2012년 12월 11일 (11.12.2012) KR
- (71) 출원인: 삼성정밀화학 주식회사 (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD) [KR/KR]; 680-090 울산시 남구 여천로 217번길 19, Ulsan (KR). 연세대학교 산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) [KR/KR]; 120-749 서울시 서대문구 연세로 50 연세대학교, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김미영 (KIM, Mi Young); 134-861 서울시 강동구 천호1동 22-17호 평대미진아파트 101동 902호, Seoul (KR). 유의현 (RYU, Eui Hyun); 305-762 대전시 유성구 전민동 464-1 엑스포아파트 405동 1206호, Daejeon (KR). 임민기 (LIM, Min Ki); 302-740 대전시 서구 만년동 초원아파트 102동 201호, Daejeon (KR). 박찬혁 (PARK, Chan Hyuk); 150-771 서울시 영등포구

당산동 5가 삼성래미안 4차아파트 410동 301호, Seoul (KR). 문주호 (MOON, Joo Ho); 120-824 서울시 서대문구 연희동 84-9, Seoul (KR). 우규희 (WOO, Kyoo Hee); 121-100 서울시 마포구 노고산동 신촌 포스빌 1220호, Seoul (KR). 김영우 (KIM, Young Woo); 702-848 대구시 북구 읍내동 655-2번지, Daegu (KR). 김인혁 (KIM, In Hyuk); 120-140 서울시 서대문구 신촌동 1-122번지 303호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 정태훈 (JEONG, Tae Hoon) 등; 135-848 서울시 강남구 역삼로 558, 7층 티앤아이국제특허법률사무소, Seoul (KR).

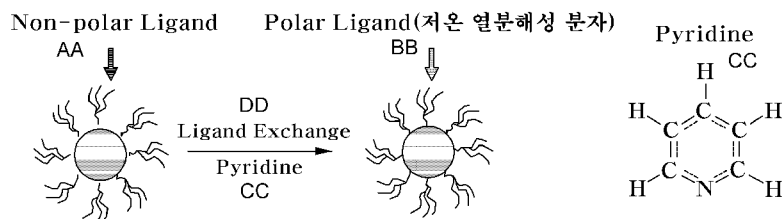
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METAL NANOPARTICLES HAVING IMPROVED OXIDATIVE STABILITY AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 산화 안정성이 개선된 금속 나노입자 및 그 제조방법



AA ... Non-polar Ligand
BB ... Polar Ligand (Low-temperature incineration molecule)
CC ... Pyridine
DD ... Ligand Exchange

(57) Abstract: The present invention provides metal nanoparticles having improved oxidative stability, which can be incinerated at a low temperature by modifying the surface of the metal nanoparticles through a ligand exchange reaction followed by a reaction with formic acid. Formate, which is formed on the surface of the metal nanoparticles through the surface modification by the formic acid, removes metal particles which are already oxidized and prevents further oxidation of the surface. More specifically, the present invention can be applied to relatively low-cost but easily oxidized metals and thus can provide the metal nanoparticles at a lower cost.

(57) 요약서: 본 발명은 금속 나노입자에 대하여 리간드 교환 반응 및 후속적으로 포름산과의 반응을 통해 표면을 개질시킴으로써 저온 열분해가 가능하고 산화 안정성이 개선된 금속 나노입자를 제공한다. 포름산에 의한 표면 개질 반응으로부터 금속 나노입자 표면에 형성되는 포메이트는 이미 산화된 금속 입자를 제거하고 나아가 표면에서 추가적인 산화가 진행되는 것을 방지하는 역할을 한다. 특히 본 발명은 비교적 저렴하지만 산화되기 쉬운 금속에 적용될 수 있어 저렴한 비용으로 금속 나노입자를 제공할 수 있다.



WO 2014/092297 A1



ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 산화 안정성이 개선된 금속 나노입자 및 그 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 산화 안정성을 개선시키기 위하여 표면 처리된 금속 나노입자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 투명 전도성 전극(TCEs; Transparent Conductive Electrodes)의 중요성은 터치 패널, 평판 디스플레이, 다른 광전자 소자 등의 응용을 위해 그 중요성이 날로 커져가고 있다. ITO는 유기 태양전지 등의 분야에서 현재 투명 전극으로 가장 폭넓게 사용되는 재료이지만 소성 재료라 깨지기 쉬우며 휨 변형 등에 취약하여 폴리머 기판 위에 코팅했을때 기판을 구부리면 막이 부서지는 단점이 있다. 그리고, 무엇보다 In의 희소성으로 인하여 가격이 점점 증가하고 있으며, 그 공급에 있어 문제점이 대두되고 있는 현실이다.
- [3] 최근 이러한 ITO의 문제점들을 해결하기 위한 방안으로 플렉서블 투명 전극이면서 ITO를 대체 할 수 있는 재료로 거론되고 있는 것들에, 전도성 폴리머 또는 나노 기술의 발달로 뛰어난 광전기적 특성을 갖게 된 탄소 나노 튜브, 그래핀, 금속 나노와이어 또는 금속 나노입자 등의 금속 나노구조가 있다.
- [4] 금속 나노입자는 전도성 잉크의 형태로 제조되어 잉크젯 등의 공정에 의해 전극 제조에 이용된다. 이러한 금속 나노입자는 금, 은, 백금, 구리, 니켈, 철, 코발트, 아연, 크롬, 망간 등의 입자를 포함할 수 있다. 이 중에서 구리, 니켈, 철, 코발트, 아연, 크롬, 망간 입자는 귀금속 나노 입자에 비하여 제조 비용이 저렴하지만, 산화 안정성이 낮다는 문제점이 있다.
- [5] 특히 구리(Cu)는 저렴한 가격과 함께 우수한 전도성을 지니고 있다. 그러나 나노입자 상태에서는 표면이 쉽게 산화됨에 따라 전도성이 크게 저하되기 때문에 전도성 잉크로서의 사용이 어렵다. 또한 표면 산화를 방지하기 위해서 사용되는 산화방지제에 의해서도 전도성이 떨어질 수 있는 문제가 있다. 또한 현재 전도성 잉크의 나노입자로서 주로 사용되는 은(Ag)은 매우 고가이고 최근 가격이 급등함에 따라 비교적 저가이면서 높은 전기 전도성 확보가 가능한 대체 물질이 절실히 요구되고 있다.
- [6] 한편 금속 나노입자의 제조에 있어서는 입자의 뭉침(aggregation)이 발생하지 않으며 균일한 크기로 입경을 제어하는 것이 관건이다. 따라서 비교적 저가의 금속 재료를 이용하면서도 이것의 입경을 제어하고 산화 안정성 및 전기적 물성이 개선된 금속 나노입자를 제공하고자 하는 노력이 계속되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 산화 안정성이 개선된 우수한 전기 전도도를 갖는 금속 나노입자를

제공하는 것을 목적으로 한다. 또한 본 발명은 비교적 저렴한 금속을 이용하며 낮은 소결 온도에서 분해되는 리간드와 결합된 형태를 제공하여, 공정상 유리한 금속 나노입자를 제공하고자 한다. 나아가 본 발명은 조절된 입경을 갖는 금속 나노입자를 제공하고자 한다.

- [8] 또한 본 발명은 금속 나노입자의 제조 방법으로서 입경의 조절이 용이하고 산화 안정성이 개선되며 저온 열분해성을 갖는 금속 나노입자를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명은 코어 금속이 극성의 리간드와 결합되고 또한 포름산에 의해 표면이 개질된 것을 특징으로 하는 금속 나노입자를 제공한다.

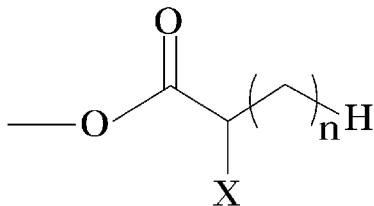
- [10] 바람직하게, 상기 코어 금속은 구리, 니켈, 철, 코발트, 아연, 크롬 또는 망간 입자이다.

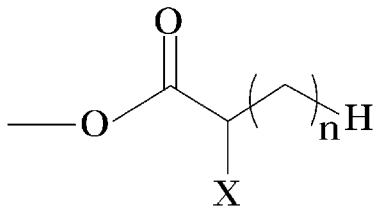
- [11] 바람직하게, 상기 코어 금속은 하기 식으로 표현되는 금속의 전구체로부터 제조된 것이다:

- [12] [식 1]

- [13] $M-R_m$

- [14] 상기 식에서 M은 Cu, Ni, Fe, Co, Zn, Cr 또는 Mn이고, $m=1\sim5$ 이고,

- [15] R은  이며, 복수의 R은 동일 또는 상이할 수 있다.



- [16] (여기서, X는 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 할로젠이며, n은 0 내지 23의 정수이다.)

- [17] 바람직하게, 상기 극성의 리간드는 피리딘(pyridine)이다.

- [18] 바람직하게, 상기 금속 나노입자는 표면에 형성된 금속 포메이트를 포함한다.

- [19] 바람직하게, 상기 금속 나노입자의 소결 온도는 150 내지 250 °C이다.

- [20] 또한 본 발명은 하기 식으로 표현되는 금속의 전구체를 캡핑화제(capping agent)에 용해시켜 반응액을 제조한 후, 이를 250 내지 350 °C의 반응 온도에서 1 내지 4 시간 동안 반응시킴으로써 금속 나노입자를 제조하는 단계;

- [21] 상기 제조된 금속 나노입자를 극성의 리간드로 리간드 교환 반응시키는 단계; 및

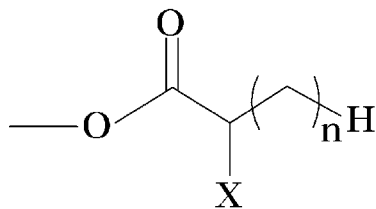
- [22] 상기 리간드 교환된 금속 나노입자를 포름산과 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 제조방법을 제공한다:

- [23] [식 1]

- [24] $M-R_m$

- [25] 상기 식에서 M은 Cu, Ni, Fe, Co, Zn, Cr 또는 Mn이고, $m=1\sim5$ 이고,

- [26]



이며, 복수의 R은 동일 또는 상이할 수 있다.

- [27] (여기서, X는 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 할로젠이며, n은 0 내지 23의 정수이다.)
- [28] 바람직하게, 상기 캡핑화제(capping agent)는 탄소수 4 내지 18의 알킬기를 갖는 아민이다.
- [29] 바람직하게, 상기 반응액 내 전구체의 함량은 상기 캡핑화제 50 ml 당 30 내지 60 mmol이다.
- [30] 바람직하게, 상기 전구체는 구리(II) bis (2-에틸헥사노에이트) (Copper(II) bis(2-ethylhexanoate))이다.
- [31] 바람직하게, 상기 금속 나노입자를 제조하는 단계에서의 반응은 비활성 분위기 또는 환원 분위기에서 수행된다.
- [32] 바람직하게, 상기 리간드 교환 반응은 비초음파 분무 하에서 및 비활성 분위기 또는 환원 분위기에서 진행된다.

발명의 효과

- [33] 본 발명에 의하면 입경이 조절된 금속 나노입자를 제조하고 이것의 표면 개질을 통해 산화 안정성을 개선함으로써, 우수한 전기적 물성을 구현할 수 있다. 또한 본 발명의 금속 나노입자는 가격적으로 비교적 저렴한 금속을 사용하며, 전극의 제조 등 그 적용에 있어 낮은 소결 온도에 의하는 것이 가능하므로 공정상 유리한 장점이 있다. 따라서 본 발명은 산화 방지를 위한 금속/금속 포메이트의 코어-셸 구조의 나노입자 잉크 소재 개발에 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [34] 도 1은 본 발명의 금속 나노 입자의 제조 과정을 도시한 것이다.
- [35] 도 2는 본 발명의 실시예에서 코어의 금속 입자 제조에 사용되는 반응기를 도시한 것이다.
- [36] 도 3은 실시예에서 제조된 입자들의 리간드 교환 반응 전후를 비교한 SEM 사진이다.
- [37] 도 4는 비교예에서 제조된 입자들의 리간드 교환 반응 전후를 비교한 SEM 사진이다.
- [38] 도 5는 실시예에서 최종적으로 수득되는 금속 나노입자의 XRD 사진이다.
- [39] 도 6은 실시예의 제조 과정 중 얻어진 코어 금속 입자의 XRD 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [40] 본 발명은 코어 금속 입자가 극성의 리간드와 결합되고 또한 포름산에 의해 표면이 개질된 것을 특징으로 하는 금속 나노입자를 제공한다. 일 실시예로 상기

금속 나노입자는 금속/금속 포메이트의 코어-셸 구조를 갖는다.

- [41] 상기 코어 입자를 이루는 금속으로는 특히 산화 안정성이 낮은 구리, 니켈, 철, 코발트, 아연, 크롬, 망간 입자를 사용할 수 있다. 이들을 나노 입자로 형성하는 과정에서 먼저 극성의 리간드와 결합시킨 후, 후속적으로 포름산(formic acid)과 반응시킴으로써 표면에 금속의 포메이트(formate)가 형성된 형태로 제조한다. 즉, 산화되기 쉬운 금속 입자의 표면을 극성의 리간드 및 그것의 포메이트 형태로 둘러싸는 것에 의해 입자의 산화 안정성을 개선시키는 것이다.

- [42] 상기 극성의 리간드는 중심(코어)의 금속 입자와 포름산과의 반응이 잘 일어나도록 유도하는 작용을 한다. 또한 비교적 작은 분자량의 것을 이용하여 저온 열분해가 가능하게 한다. 일 실시예로 본 발명에서 극성의 리간드로 사용하는 것은 도 1에 도시된 바와 같은 피리딘이다. 피리딘은 B.P가 115.2 °C이다. 그러므로 피리딘을 사용할 경우 올레일아민 등의 리간드 (B.P 364 °C)를 사용하는 경우에 비해 현저히 낮은 온도에서 열분해가 가능한 것이다. 이에 따라 본 발명의 금속 나노입자는 제품 적용시 150 내지 250 °C 온도에서의 소결에 의할 수 있다.

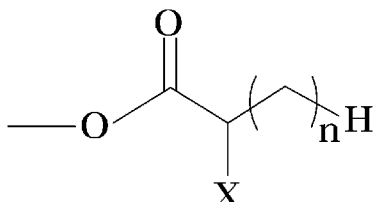
- [43] 본 발명에서는 상기 극성 리간드의 일 예로서 피리딘을 사용한다. 그러나 이에 한정되는 것이 아니며 극성의 리간드로서 금속 입자와 포름산의 반응이 용이하게 일어나게 하고 저온에서의 열분해가 가능한 것이라면 제한없이 사용될 수 있다.

- [44] 본 발명에서 코어의 금속 입자를 제조하기 위해서 하기 식으로 표현되는 구조를 갖는 금속의 전구체를 사용한다:

- [45] [식 1]

- [46] $M-R_m$

- [47] 상기 식에서 M은 Cu, Ni, Fe, Co, Zn, Cr 또는 Mn이고, m=1~5이고,

- [48] R은 이며, 복수의 R은 동일 또는 상이할 수 있다.

- [49] (여기서, X는 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 할로젠이며, n은 0 내지 23의 정수이다.)

- [50] 상기 전구체는 사용 용매에 대해 고 용해성이라는 특징을 갖는 물질이다. 따라서 합성을 위한 반응액의 제조가 용이하다. 본 발명에서는 상기 전구체를 용매이자 캡핑화제에 용해시켜 반응액을 제조한다. 즉 별도의 용매를 사용하지 않고 상기 전구체를 캡핑화제에 바로 용해시키는 것으로 반응액의 제조를 완성한다. 상기 캡핑화제는 전구체를 환원시켜 금속의 나노입자 형태로 만들며 형성된 나노입자 주위를 감싸 입자를 안정화시키는 역할을 한다. 또한 캡핑화제는 제조된 금속 나노입자의 산화를 막는 역할을 한다. 이를 위해

캡핑화제는 적당한 체인 길이를 갖는 것이 바람직하다. 따라서 금속의 전구체에 대해 적당한 캡핑화제를 찾는 것이 관건이다. 본 발명에서는 캡핑화제로 아민을 사용한다. 상기 아민은 탄소수 4 내지 18의 알킬기를 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명에서는 바람직하게 캡핑화제로 부틸 아민(butylamine), 옥틸 아민(octylamine), 도데실 아민(dodecylamine), 올레일 아민(Oleylamine) 등을 사용할 수 있다. 더욱 바람직하게는 캡핑화제로 올레일 아민(Oleylamine)을 사용한다. 올레일 아민은 지방산(fatty acid)인 올레산(oleic acid)의 아민이며, 상대적으로 분자량이 크기 때문에 금속 나노입자와 결합하여 입자 표면에 층을 형성할 수 있다. 그 결과, 외부의 산소가 금속 나노 입자의 코어로 확산되는 것을 방지함으로써 금속 나노 입자의 산화 안정성을 증가시킬 수 있다. 또한, 상기 금속 나노 입자와 결합한 올레인 아민은 유기 용매 내에서 나노 입자의 분산을 용이하게 할 수 있다.

- [51] 본 발명에서 사용하는 금속의 전구체는 캡핑화제에 대해 고 용해성을 가지므로 별도의 용매 없이 캡핑화제에 녹여 반응액을 제조하는 것은 물론 반응액 중의 전구체의 농도를 조절하여 목적으로 하는 적합한 입도의 나노입자를 제조할 수 있다. 전구체는 바람직하게 상기 캡핑화제 50 ml 당 30 내지 60 mmol 사용한다. 전구체를 30 mmol 미만으로 사용할 경우 입자가 굵고 성기며 균일성도 우수하지 못하다. 반면 60 mmol을 초과하여 사용할 경우 고농도의 전구체가 한꺼번에 반응에 참가하여 입자의 응집이 일어날 가능성이 있다. 따라서 전구체의 농도가 적절한 경우 입자의 크기를 제어할 수 있을 뿐만 아니라 균일한 입도의 나노입자를 제조할 수 있다.
- [52] 상기 전구체는 나노입자의 획득에 있어 유리하다. 암모늄 리간드 염 등 기존의 전구체들을 사용할 때 입자의 응집(aggregation)이 발생하여 나노입자의 형태를 얻기가 곤란한 조건의 합성 방법에 있어서도 본 발명의 상기 전구체를 사용하면 응집이 일어나지 않고 입자의 형태가 유지되고 최종 생성물로서 나노입자가 수득되는 것이 확인된다.
- [53] 상기 전구체는 캡핑화제에 용해시켜 제조된 반응액을 일정 온도로 승온시킨 후 일정 시간 동안 반응시키는 방법으로 나노입자의 형태로 제조할 수 있다. 또한 반응 온도 또는 시간을 조절함으로써 제조되는 나노입자의 입도 및 입도의 분포를 용이하게 조절할 수 있다. 바람직하게 반응액을 250 내지 350 °C로 까지 승온시킨 후 그 온도에서 1 내지 4 시간 동안 반응을 진행시킨다. 250 °C 미만의 온도에서 반응을 진행할 경우 제조되는 입자의 입도 분포가 균일하지 못하고, 반면 350 °C를 초과하는 고온에서 반응시킬 경우 입자의 뭉침 현상(aggregation)이 발생된다. 또한 1 시간 미만의 반응 시간에 의할 경우 바람직한 사이즈 및 양의 입자 생성이 일어나지 않고, 반대로 4 시간을 초과하는 장시간의 반응에 의하면 입자의 뭉침 현상이 일어난다. 또한 반응 시간이 길어질수록 전체적인 입자의 크기가 증가하는 경향이 있다.
- [54] 한편 상기 반응 동안 반응기는 진공 분위기, 환원 분위기 또는 비활성 기체

분위기로 유지시키는 것이 바람직하다. 대기 분위기에서 합성을 진행할 경우 금속 나노입자가 산화된다. 따라서 반응 중 대기로부터 금속의 산화를 제어하고 나아가 금속의 환원을 돕기 위해 바람직하게 질소(N₂) 퍼징을 유지한 상태에서 합성을 진행한다. 산화가 제어된 나노 입자는 전기적 물성이 향상되는 것이 확인된다.

[55] 상기와 같은 방법으로 입경이 제어된 입자는 일 실시예로서 도 2에 도시된 바와 같이 코어 금속이 캡핑화제로부터 유도되는 비극성의 리간드와 결합하여 둘러싸인 구조를 갖는다.

[56] 다음으로 본 발명의 금속 나노입자를 제조하기 위하여 상기 입자를 극성의 리간드와 반응시키기 위해 도 1에 도시된 바와 같은 리간드 교환 반응(Ligand exchange reaction)을 진행한다.

[57] 상기 리간드 교환 반응은 바람직하게 비활성 분위기 또는 환원 분위기에서 진행된다. 이것은 반응 중에 일어날 수 있는 코어 금속의 산화를 방지하기 위함이다. 또한 반응 중에는 입자의 뭉침을 방지하기 위해 통상적으로 행해지는 초음파 분산(sonication)을 수행하지 않는 것이, 입자의 분쇄를 방지하고 금속 전구체와 캡핑화제의 반응으로부터 이미 이루어져 있는 입자의 결정성을 유지시킬 수 있어 바람직하다.

[58] 리간드 교환 반응에 의해 최초로 얻어진 코어 금속의 표면을 둘러싸고 있던 비극성의 리간드는 극성의 리간드로 교체된다. 이같은 리간드의 교체는 비극성이었던 코어 금속 표면을 극성으로 바꾸어 주어 후속되는 포름산으로의 표면 개질 반응에 유리하다. 또한 캡핑화제에 비해 비교적 분자량이 작은 극성의 리간드의 사용은 후속적인 공정에서 저온에서 열분해될 수 있는 장점을 갖는다. 따라서 본 발명의 금속 나노입자는 제품에의 적용시 150 내지 250 °C 정도의 소성 온도에 의하는 것이 가능하게 되어 통상 300 °C 이상의 고온 소성에 비해 공정상 유리하다.

[59] 표면 개질 반응에 사용되는 포름산은 일 실시예로서 하기 식으로 표현되는 반응 메카니즘에 따라 표면의 산화된 형태의 금속과 반응하여 금속 포메이트를 형성한다.

[60] [식 2]



[62] 이렇게 형성된 포메이트는 내부의 금속이 산화되는 것을 방지한다. 즉 포름산에 의한 표면 개질 반응은 금속 표면에 이미 산화된 형태를 제거하는 것과 동시에 더 이상의 산화가 일어나지 못하도록 금속 입자 표면에 차단층을 형성함으로써 금속 나노입자의 산화 안정성을 개선시키는 것이다.

[63] 상기 공정을 통해 얻어진 금속 나노 입자는 캡핑화제에 의해 일차적으로 산화가 방지된 것을 리간드 교환 반응을 통해 저온 열분해성의 리간드로 교체하고 다음으로 이것을 포름산으로 표면 개질시키는 반응을 통해 표면에

금속의 포메이트가 형성되는 구조로 제조됨으로써 저온 열분해성 및 산화 안정성이라는 특성을 갖게 된다.

[64] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 구체적으로 설명한다. 그러나 이는 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것으로 여겨져서는 안된다.

[65] 실시예

[66] (1) 코어 금속 입자의 제조

[67] 도 2에 도시된 바와 같은 3-neck 둥근 플라스크의 반응기에 구리(II) bis (2-에틸헥사노에이트) (Copper(II) 2-ethylhexanoate) 14.2 g을 계량하여 넣고, 플라스틱 시린지를 이용하여 올레일 아민(Oleylamine, OLA) 50 ml를 투입했다. 이 반응기에 스티어링 바를 넣고 반응기와 3 neck 커버에 그리스를 발라 클램프로 연결하고 중간의 neck에 컨테서를 연결하였다. 컨테서 상부는 진공 라인(vacuum line)과 연결되어 있으며 연결 부위마다 그리스를 발라 leak를 방지하였다.

[68] 반응기를 핫 플레이트에 장착하고 150 °C에서 500 rpm 으로 교반하여 반응물을 용해시켰다. 이때 반응액은 진한 청색이었다.

[69] 다음으로 반응액으로부터 수분을 제거하기 위하여 상기 온도에서(핫 플레이트 상(150 °C)에서) 30 분 동안 반응기 내부로 진공 및 질소 가스를 반복적으로 가했다.

[70] 반응 전에 예열시켜 놓았던 히팅 맨틀(heating mantle)로 반응기를 옮겨 승온을 시작하였다. 이때 반응기를 옮기는 과정에서 호일 등으로 반응기를 감싸주어 열방출을 최대한 막아주었다. 질소 분위기 하에서 천천히 저어주면서(500 rpm) 20 분에 걸쳐 250 °C까지 승온 시켰다. 그런 다음 반응액의 내부 온도 250 °C에서 1 시간 동안 반응을 진행시켰다. 반응은 250 °C에 도달 시점으로부터 1 시간 동안 진행되도록 하였다.

[71] 반응이 진행됨에 따라 가스가 발생하는데 이때 발생하는 가스는 시린지를 사용하여 제거했다. 1 시간 후 반응을 종료하고 자연 냉각시켰다. 반응의 종료에 따라 반응액은 진한 갈색으로 변하였다.

[72] 반응 종료 후 반응액에 직접 헥산(Hexane) 10 ml를 투입하여 희석시키고 10 분 동안 교반하였다. 원심분리용 튜브(40ml 용량)에 상기 희석된 반응액 10 ml, 헥산 5 ml, 이소프로필알콜(Isopropyl alcohol, IPA) 20 ml를 넣고 vortex로 충분히 혼합시켜 주었다. 10000 rpm/5분 간 원심분리하여 생성물 입자를 수득하였다.

[73] (2) 리간드 교환 반응

[74] 50 mL의 피리딘(Pyridine)과 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP) 1 g을 70 mL 바이얼에 혼합하고 80 °C로 가열하며 300 rpm으로 교반시켰다. 이 때 PVP를 한 번에 넣게 되면 Pyridine 안에서 뭉치는 현상이 발생할 수 있으므로 소량씩 첨가하며 녹였다. 완전 용해가 확인되었을 때 Schlenk line이 장착된 3구 반응기에 제조된 상기 용액 50 ml와 Hexane 10mL를 주입했고 구리 나노입자 파우더 1 g을 첨가했다. 반응 중 산화 발생을 막기 위해 반응기 내부의 산소와 잔여 수분을 제거해야 하기 위해 8 x 10⁻²torr의 진공 유지(30 초 동안) 및 500

cc/분의 아르곤 가스의 주입(3 분 동안)을 각 5회 반복했다. 이 후 아르곤 가스의 유량을 500cc/분으로 고정된 상태로 80 °C까지 가열하며 450rpm 이상의 속도로 교반하면서 반응시켰다. 80°C까지 가열 후 3시간이 지나면 자연 냉각하며 12시간 이상 더 반응시켰다. 이후 입자의 세척 및 안정적인 분산 상태의 유지를 위해 Methyl alcohol(MeOH) 10 ml를 주입하고 5 분 동안 교반을 유지했다. 반응 완료 용액은 수거하여 용액 : MeOH를 1 : 2의 비율을 유지하여 혼합하고 초원심분리 장치를 이용하여 입자를 회수했다. 미반응 하고 남아있는 PVP 및 제거된 OLA의 세척을 위하여 상기 과정을 총 2회 반복했다.

[75] (3) 포름산에 의한 표면 개질 반응

[76] 포메이트 셸 형성에 사용되는 용액의 제작을 위해서 70mL vial 병에 아세토니트릴(Acetonitrile) 50mL와 포름산(Formic acid) 120 μ l를 넣고 교반하여 혼합하였다. 제작된 용액을 Shlenk line이 장착된 3구 반응기에 넣고 상기 리간드 교환 반응된 입자를 1g 첨가하였다. 이후 8×10^{-2} torr의 진공 유지(30 초 동안) 및 500 cc/분의 아르곤 가스의 주입(3 분 동안)을 각 5회 반복한 후 500 cc/분의 아르곤 주입을 유지한 채 30 분 동안 교반하며 반응시켰다. 이후 제작된 용액에 이소프로필알콜(Isopropyl alcohol, IPA라 명명)을 10mL 첨가하고 5 분 동안 교반 상태를 유지하였다. 이후 제작된 용액을 수거하여 용액 : IPA를 1 : 2의 비율로 혼합하여 초원심 분리시켜 입자를 수득하였다. 상기 과정을 총 2회 진행하며 이를 통해 남아있는 포름산을 세척하였다. 최종적으로 평균 직경 100 nm 이하의 구형 Cu/Cu 포메이트 코어-셸 구조의 금속 나노입자를 얻을 수 있었다.

[77] 비교예

[78] 실시예 (2)에서 리간드 교환 반응을 대기 분위기에서 진행시키고 초음파 처리를 수행하는 것을 제외하고 실시예와 동일한 방법으로 금속 나노입자를 제조하였다.

[79] 평가

[80] 1. 리간드 교환 반응 전후 입자의 결정성 평가

[81] 실시예 (1)에서 얻어지는 코어의 금속 입자 및 (2)에서 리간드 교환 반응 후의 금속 나노입자 각각에 대하여 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)으로 촬영하였으며 도 3과 같은 사진을 얻었다. 리간드 교환 반응 후에도 입자의 결정성이 그대로 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[82] 한편 비교예의 제조 과정 중 리간드 교환 반응 중 초음파 처리를 한 경우 수득된 입자에 대해 SEM 촬영을 하였고 도 4와 같은 사진을 얻었다. 반응 중 초음파 처리를 한 경우 결정성이 훼손되었음을 확인할 수 있다.

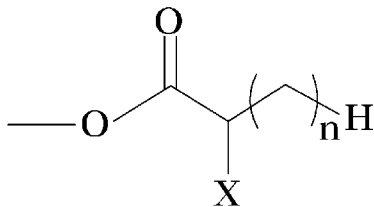
[83] 2. 금속 나노입자의 산화 안정성 평가

[84] 실시예에서 최종적으로 얻어진 금속 나노입자에 대하여 XRD 로 성분 분석을 하였다. 결과를 도 5에 나타내었다. 시료로부터 얻어진 데이터는 Cu와 동일한 패턴인 것으로 확인되었으며 산화구리(CuO)의 피크는 발견되지 않았다. 따라서 최종 수득물에서 금속의 산화가 방지된 것을 확인할 수 있다.

- [85] 반면, 실시예의 (1)로부터 얻어진 입자에 대해 얻어진 XRD 데이터를 보면 도 6에서와 같이 산화 구리(CuO , Cu_2O)와 같은 피크들이 부분적으로 나타나고 있음을 알 수 있다.
- [86] 이로부터 포름산으로 표면이 개질된 입자에서 산화 안정성이 개선되었음이 확인되었다.

청구범위

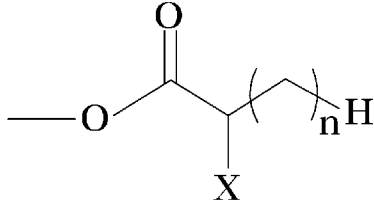
- [청구항 1] 코어 금속이 극성의 리간드와 결합되고 또한 포름산에 의해 표면이 개질된 것을 특징으로 하는 금속 나노입자.
- [청구항 2] 제 1 항에서,
상기 코어 금속은 구리, 니켈, 철, 코발트, 아연, 크롬 및 망간으로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상의 입자인 것을 특징으로 하는 금속 나노입자.
- [청구항 3] 제 1 항에서,
상기 코어 금속은 하기 식으로 표현되는 금속의 전구체로부터 제조된 것을 특징으로 하는 금속 나노입자:
[식 1]
$$\text{M-R}_m$$

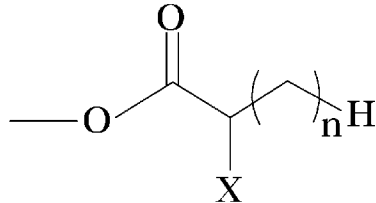
상기 식에서 M은 Cu, Ni, Fe, Co, Zn, Cr 및 Mn 중 선택된 1종 이상이고, $m=1\sim5$ 이고,
R은 이며, 복수의 R은 동일 또는 상이할 수 있다(여기서, X는 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 및 할로젠 중 선택된 1종 이상이며, n은 0 내지 23의 정수이다).
- [청구항 4] 제 1 항에서,
상기 극성의 리간드는 피리딘(pyridine)인 것을 특징으로 하는 금속 나노입자.
- [청구항 5] 제 1 항에서,
상기 금속 나노입자는 표면에 형성된 금속 포메이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자.
- [청구항 6] 제 1 항에서,
상기 금속 나노입자의 소결 온도는 150 내지 250 °C인 것을 특징으로 하는 금속 나노입자.
- [청구항 7] 금속 나노입자의 전구체로서 하기 식으로 표현되는 금속의 전구체를 캡핑화제(capping agent)에 용해시켜 반응액을 제조한 후, 이를 250 내지 350 °C의 반응 온도에서 1 내지 4 시간 동안 반응시킴으로써 금속 나노입자를 제조하는 단계;
상기 제조된 금속 나노입자를 극성의 리간드로 리간드 교환 반응시키는 단계; 및
상기 리간드 교환된 금속 나노입자를 포름산과 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 제조방법:

[식 1]

 $M-R_m$

상기 식에서 M은 Cu, Ni, Fe, Co, Zn, Cr 및 Mn 중 선택된 1종 이상이고, $m=1\sim5$ 이고,

R은 이며, 복수의 R은 동일 또는



상이할 수 있다(여기서, X는 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 및 할로젠 중 선택된 1종 이상이며, n은 0 내지 23의 정수이다).

[청구항 8]

제 7 항에서,

상기 캡핑화제(capping agent)는 탄소수 4 내지 18의 알킬기를 갖는 아민인 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 제조방법.

[청구항 9]

제 7 항에서,

상기 반응액 내 전구체의 함량은 상기 캡핑화제 50 ml 당 30 내지 60 mmol인 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 제조방법.

[청구항 10]

제 7 항에서,

상기 전구체는 구리(II) bis (2-에틸헥사노에이트) (Copper(II) bis(2-ethylhexanoate))인 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 제조방법.

[청구항 11]

제 7 항에서,

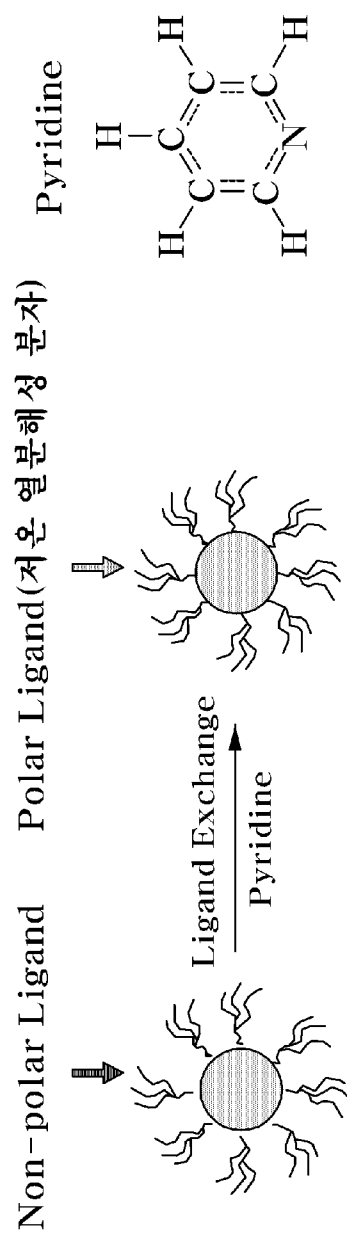
상기 금속 나노입자를 제조하는 단계에서의 반응은 비활성 분위기 또는 환원 분위기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 제조방법.

[청구항 12]

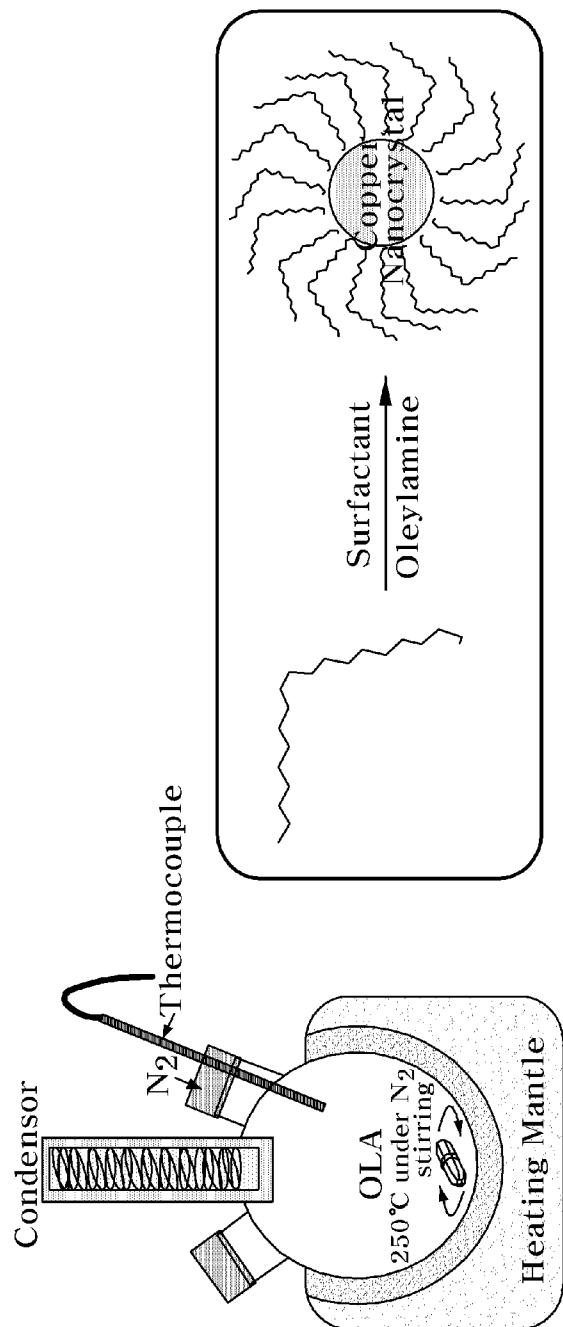
제 7 항에서,

상기 리간드 교환 반응은 비초음파 분무 하에서 및 비활성 분위기 또는 환원 분위기에서 진행되는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 제조방법.

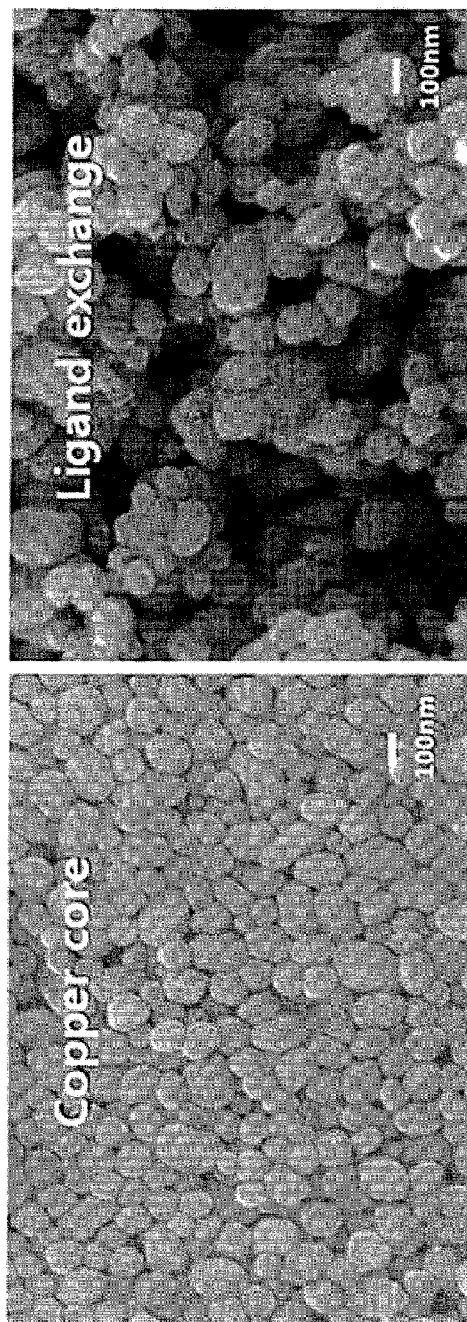
[Fig. 1]



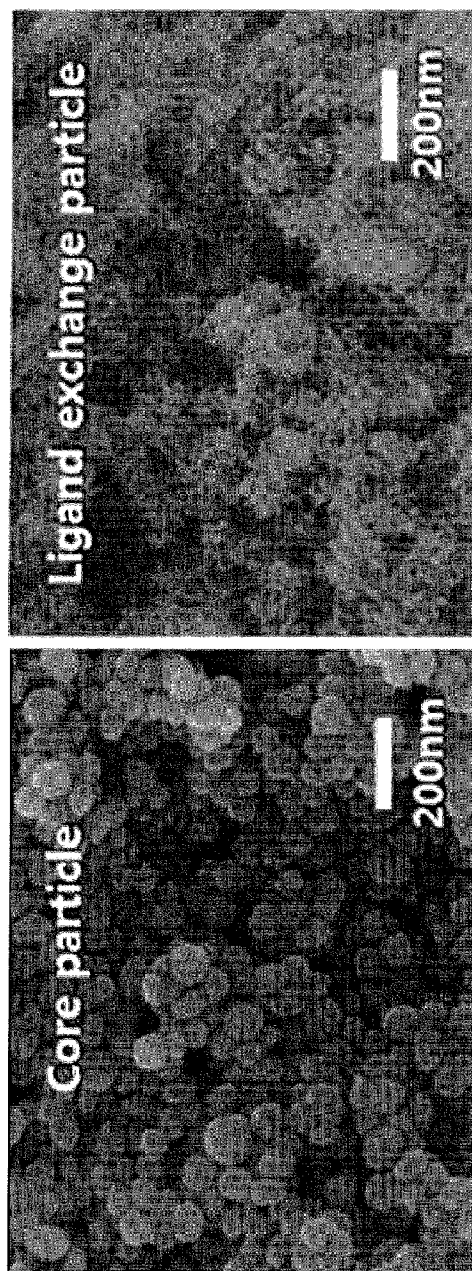
[Fig. 2]



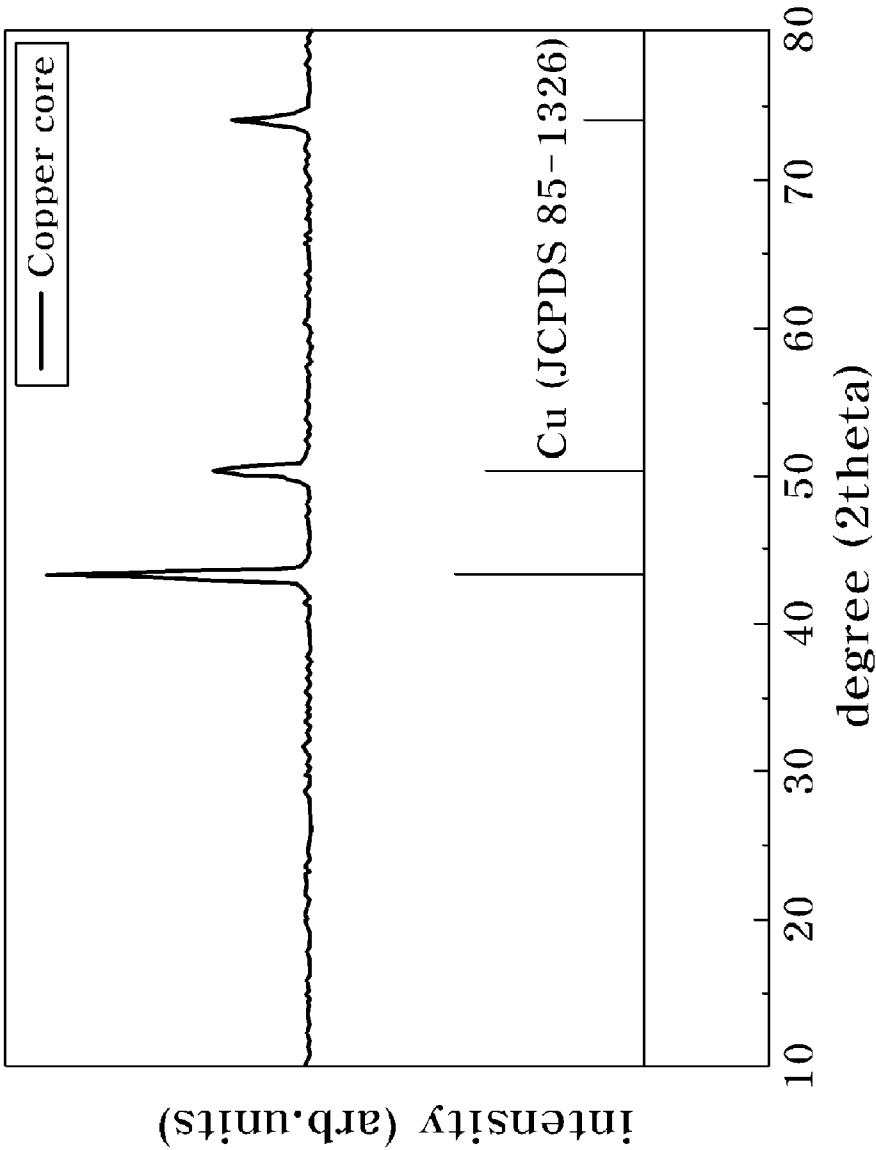
[Fig. 3]



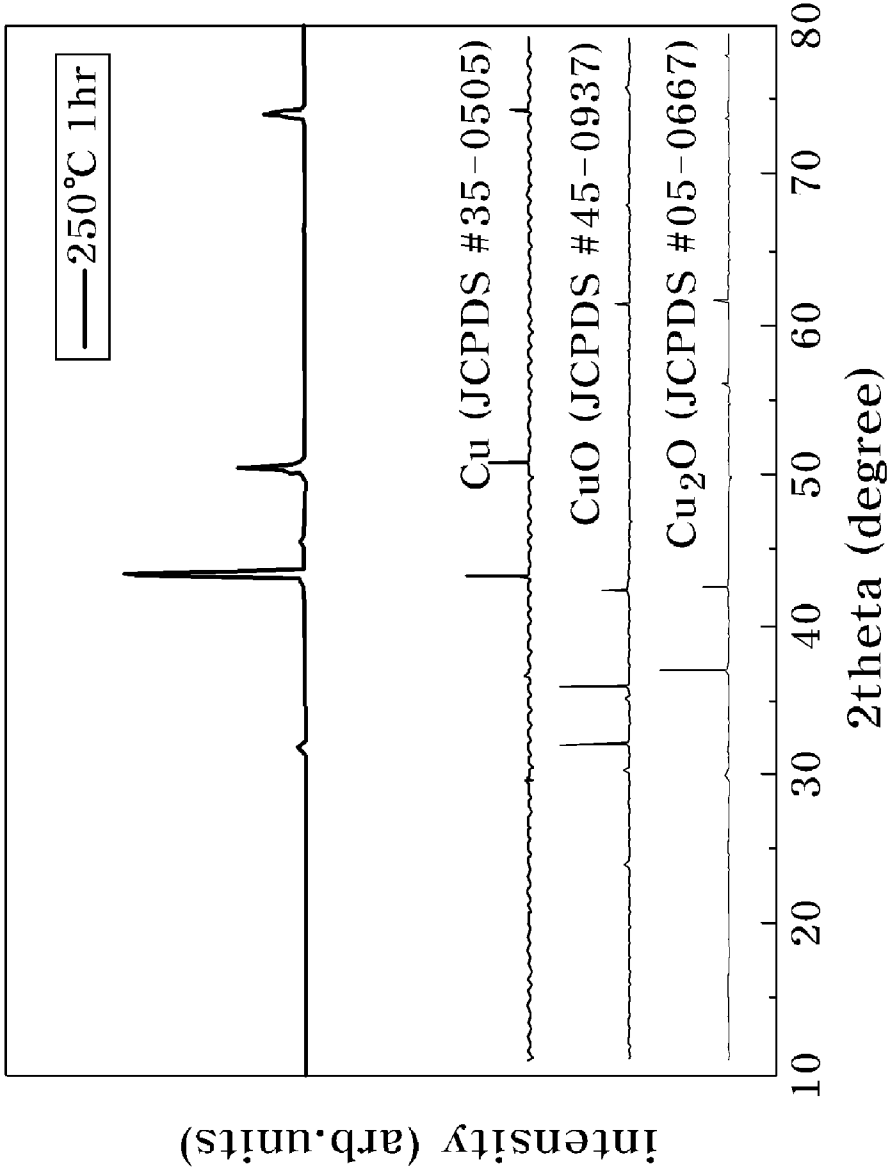
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/007690**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B22F 1/00(2006.01)i, B22F 9/24(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22F 1/00; C07C 6/00; B82B 3/00; B01J 13/00; C07F 9/90; B22F 9/06; C08L 101/02; C09D 201/02; B22F 9/16; B22F 9/24; B82B 1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: Ligand, formic acid, pyridine, capping agent and nano particle**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007-0185343 A1 (VERPOORT et al.) 09 August 2007 See paragraphs [0118], [0238]-[0240] and claim 58.	1-2,4
A		3,5-12
A	KR 10-2011-0108088 A (SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD.) 05 October 2011 See paragraph [0063] and claims 11, 19.	1-12
A	KR 10-2011-0031121 A (AMOGREENTECH CO., LTD.) 24 March 2011 See paragraphs [0026]-[0036] and claims 1-3.	1-12
A	KR 10-2012-0001769 A (BASF SE) 04 January 2012 See paragraphs [0010]-[0026] and claims 1-3.	1-12
A	KR 10-2012-0115432 A (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.) 17 October 2012 See paragraphs [0013]-[0017] and figure 1d.	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 DECEMBER 2013 (24.12.2013)

Date of mailing of the international search report

26 DECEMBER 2013 (26.12.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/007690

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2007-0185343 A1	09/08/2007	CA 2554006 A1	09/09/2005
		CN 1926081 A	07/03/2007
		CN 1926081 B	15/06/2011
		EP 1577282 A2	21/09/2005
		EP 1577282 A3	09/11/2005
		EP 1577282 B1	15/06/2011
		JP 2007-523914 A	23/08/2007
		JP 4997096 B2	08/08/2012
		WO 2005-082819 A2	09/09/2005
		WO 2005-082819 A3	20/10/2005
KR 10-2011-0108088 A	05/10/2011	JP 2011-208274 A	20/10/2011
		US 2011-0232523 A1	29/09/2011
KR 10-2011-0031121 A	24/03/2011	CN 102712464 A	03/10/2012
		EP 2479140 A2	25/07/2012
		JP 2013-505357 A	14/02/2013
		KR 10-1334877 B1	29/11/2013
		US 2011-0068013 A1	24/03/2011
		WO 2011-034365 A2	24/03/2011
		WO 2011-034365 A3	09/09/2011
KR 10-2012-0001769 A	04/01/2012	AU 2010-227626 A1	30/09/2010
		CA 2754918 A1	30/09/2010
		CN 102365127 A	29/02/2012
		EP 2411140 A1	01/02/2012
		JP 2012-521491 A	13/09/2012
		US 2012-0283336 A1	08/11/2012
		WO 2010-108837 A1	30/09/2010
KR 10-2012-0115432 A	17/10/2012	CN 1902546 A	24/01/2007
		CN 1902546 B	14/11/2012
		EP 1695142 A2	30/08/2006
		EP 1695142 A4	30/05/2007
		JP 2007-520737 A	26/07/2007
		JP 2012-025957 A	09/02/2012
		JP 4857119 B2	18/01/2012
		KR 10-1324022 B1	01/11/2013
		KR 10-2006-0099532 A	19/09/2006
		TW I374914 I	21/10/2012
		US 2005-0171277 A1	04/08/2005
		US 8053159 B2	08/11/2011
		WO 2005-049681 A2	02/06/2005
		WO 2005-049681 A3	20/04/2006

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B22F 1/00(2006.01)i, B22F 9/24(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B22F 1/00; C07C 6/00; B82B 3/00; B01J 13/00; C07F 9/90; B22F 9/06; C08L 101/02; C09D 201/02; B22F 9/16; B22F 9/24; B82B 1/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리간드, 포름산, 피리딘, 캡핑화제 및 나노입자

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2007-0185343 A1 (VERPOORT 외 2명) 2007.08.09 문단 [0118],[0238]-[0240] 및 청구항 58 참조.	1-2, 4
A		3, 5-12
A	KR 10-2011-0108088 A (삼성전기주식회사) 2011.10.05 문단 [0063] 및 청구항 11, 19 참조.	1-12
A	KR 10-2011-0031121 A (주식회사 아모그린텍) 2011.03.24 문단 [0026]-[0036] 및 청구항 1-3 참조.	1-12
A	KR 10-2012-0001769 A (바스프 에스이) 2012.01.04 문단 [0010]-[0026] 및 청구항 1-3 참조.	1-12
A	KR 10-2012-0115432 A (허니웰 인터내셔널 인코퍼레이티드) 2012.10.17 문단 [0013]-[0017] 및 도면 1d 참조.	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 12월 24일 (24.12.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 12월 26일 (26.12.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

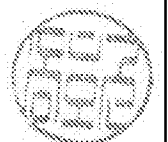
 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

송호근

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2007-0185343 A1	2007/08/09	CA 2554006 A1 CN 1926081 A CN 1926081 B EP 1577282 A2 EP 1577282 A3 EP 1577282 B1 JP 2007-523914 A JP 4997096 B2 WO 2005-082819 A2 WO 2005-082819 A3	2005/09/09 2007/03/07 2011/06/15 2005/09/21 2005/11/09 2011/06/15 2007/08/23 2012/08/08 2005/09/09 2005/10/20
KR 10-2011-0108088 A	2011/10/05	JP 2011-208274 A US 2011-0232523 A1	2011/10/20 2011/09/29
KR 10-2011-0031121 A	2011/03/24	CN 102712464 A EP 2479140 A2 JP 2013-505357 A KR 10-1334877 B1 US 2011-0068013 A1 WO 2011-034365 A2 WO 2011-034365 A3	2012/10/03 2012/07/25 2013/02/14 2013/11/29 2011/03/24 2011/03/24 2011/09/09
KR 10-2012-0001769 A	2012/01/04	AU 2010-227626 A1 CA 2754918 A1 CN 102365127 A EP 2411140 A1 JP 2012-521491 A US 2012-0283336 A1 WO 2010-108837 A1	2010/09/30 2010/09/30 2012/02/29 2012/02/01 2012/09/13 2012/11/08 2010/09/30
KR 10-2012-0115432 A	2012/10/17	CN 1902546 A CN 1902546 B EP 1695142 A2 EP 1695142 A4 JP 2007-520737 A JP 2012-025957 A JP 4857119 B2 KR 10-1324022 B1 KR 10-2006-0099532 A TW I374914 I US 2005-0171277 A1 US 8053159 B2 WO 2005-049681 A2 WO 2005-049681 A3	2007/01/24 2012/11/14 2006/08/30 2007/05/30 2007/07/26 2012/02/09 2012/01/18 2013/11/01 2006/09/19 2012/10/21 2005/08/04 2011/11/08 2005/06/02 2006/04/20