



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.
B82B 3/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0080467
(43) 공개일자 2007년08월10일

(21) 출원번호 10-2006-0011805
(22) 출원일자 2006년02월07일
심사청구일자 없음

(71) 출원인 삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 매탄동 416
연세대학교 산학협력단
서울 서대문구 신촌동 134 연세대학교

(72) 발명자 김장섭
경기 수원시 영통구 영통동 살구골7단지 서광아파트 705-402
문주호
서울 서대문구 연희1동 125-9
정선호
서울 서초구 반포2동 신반포한신아파트 45-303
김동조
경기 수원시 팔달구 우만동 월드메르디앙 아파트 105-2605
박봉균
강원 강릉시 구정면 학산리 3반 434-2

(74) 대리인 남승희

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 구리 나노 입자, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 구리피막의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 입자 크기 및 단분산도가 제어되고 산화 안정성이 우수한 구리 나노 입자, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 구리 피막의 제조 방법에 관한 것으로, 구리염 용액, 환원제 및 용매를 마련하는 단계, 상기 환원제 및 용매를 혼합하는 단계 및 300℃ 이하의 온도에서 상기 혼합물에 상기 구리염 용액을 첨가하여 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 나노 입자의 제조 방법을 제공한다. 이러한 구리 나노 입자의 합성시 반응 속도 또는 구리 이온의 양을 조절함으로써, 균일한 핵생성 및 핵성장을 유도하여 입자 크기 및 단분산도가 제어된 구리 나노 입자를 얻을 수 있다. 더욱이 본 발명의 구리 나노 입자는 캡핑용 유기 분자를 사용함으로써, 구리 나노 입자의 산화를 방지하여 우수한 산화 안정성을 얻을 수 있다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

구리염 용액, 환원제 및 용매를 마련하는 단계;

상기 환원제 및 용매를 혼합하는 단계; 및

300℃ 이하의 온도에서 상기 혼합물에 상기 구리염 용액을 첨가하여 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 나노 입자의 제조 방법.

청구항 2.

청구항 1에 있어서,

상기 구리염 용액은 카파아세테이트(copper acetate), 카파클로라이드(copper chloride), 카파카보네이트(copper carbonate), 카파 나이트레이트(copper nitrate) 또는 카파설페이트(copper sulfate)를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 나노 입자의 제조 방법.

청구항 3.

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 환원제는 소듐 포스피네이트 모노하이드레이트(sodium phosphinate monohydrate), 소듐 아자이드(sodium azide), 하이드레이진 하이드레이트(hydrazine hydrate), 소듐 보로하이드라이드(sodium borohydride) 또는 리튬 알루미늄 하이드라이드(lithium aluminum hydride)를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 나노 입자의 제조 방법.

청구항 4.

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 용매는 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 디에틸렌 글리콜(diethylene glycol; DEG) 또는 트리에틸렌글리콜(triethylene glycol)을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 나노 입자의 제조 방법.

청구항 5.

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 환원제 및 용매를 혼합하는 단계는,

상기 혼합물에 분산제를 혼합하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 나노 입자의 제조 방법.

청구항 6.

청구항 5에 있어서,

상기 분산제는 캡핑용 유기 분자인 것을 특징으로 하는 구리 나노 입자의 제조 방법.

청구항 7.

청구항 6에 있어서,

상기 분산제는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 티오글리콜릭산(thioglycolic acid), 트리옥틸포스파인(trioctylphosphine), 트리옥틸포스파인 옥사이드(trioctylphosphine oxide) 또는 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(cetyltrimethylammonium bromide)를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 나노 입자의 제조 방법.

청구항 8.

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 구리염 용액을 첨가하는 단계는,

상기 구리염 용액을 주사기 펌프를 이용하여 주입하는 것을 특징으로 하는 구리 나노 입자의 제조 방법.

청구항 9.

20 내지 300nm 크기를 갖고,

표면에 흡착된 캡핑용 유기 분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 나노 입자.

청구항 10.

청구항 9에 있어서,

상기 캡핑용 유기 분자는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 티오글리콜릭산(thioglycolic acid), 트리옥틸포스파인(trioctylphosphine), 트리옥틸포스파인 옥사이드(trioctylphosphine oxide) 또는 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(cetyltrimethylammonium bromide)를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 나노 입자.

청구항 11.

청구항 9 또는 청구항 10에 있어서,

상기 구리 나노 입자는 폴리올(polyol)법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 구리 나노 입자.

청구항 12.

폴리올법에 의해 제조된 구리 나노 입자가 용매에 분산된 코팅 용액을 제조하는 단계;

기판 상에 상기 코팅 용액을 코팅하는 단계; 및

열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 피막의 제조 방법.

청구항 13.

청구항 12에 있어서,

상기 코팅 용액은 상기 구리 나노 입자에 흡착된 캡핑용 유기 분자를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 피막의 제조 방법.

청구항 14.

청구항 12 또는 청구항 13에 있어서,

상기 용매는 에틸렌 글리콜(Ethylene Glycol), 디에틸렌 글리콜(Diethylene Glycol), 트리에틸렌 글리콜(Triethylene Glycol), 프로필렌 글리콜(Propylene Glycol), 디프로필렌 글리콜(Dipropylene Glycol), 헥실렌 글리콜(Hexylene Glycol) 또는 글리세린(Glycerine)을 포함하는 주용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 피막의 제조 방법.

청구항 15.

청구항 12 또는 청구항 13에 있어서,

상기 용매는 에틸 알코올(Ethyl Alcohol), 메틸 알코올(Methyl Alcohol), 아세톤(Acetone), 이소프로필 알코올(Isopropanol), 톨루엔(Toluene), 헥산(Hexane), 헵탄(Heptane), 메틸 에틸 케톤(Methyl Ethyl Ketone) 또는 에틸 락테이트(Ethyl Lactate)를 포함하는 부용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 피막의 제조 방법.

청구항 16.

청구항 12 또는 청구항 13에 있어서,

상기 코팅하는 단계는 스핀 코팅, 딥코팅, 액적 캐스팅, 잉크젯 프린팅 또는 스크린 프린팅을 통해 코팅하는 것을 특징으로 하는 구리 피막의 제조 방법.

청구항 17.

청구항 12 또는 청구항 13에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 200 내지 350℃의 온도에서 진행하는 것을 특징으로 하는 구리 피막의 제조 방법.

청구항 18.

청구항 12 또는 청구항 13에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 진공 분위기, 수소 가스를 이용한 환원 분위기 또는 비활성 분위기인 것을 특징으로 하는 구리 피막의 제조 방법.

청구항 19.

청구항 12 또는 청구항 13에 있어서,

상기 기관은 플렉시블(flexible) 기관인 것을 특징으로 하는 구리 피막의 제조 방법.

청구항 20.

청구항 12 또는 청구항 13에 있어서,

상기 구리 나노 입자는 300℃ 이하의 온도에서 환원제 및 용매의 혼합물에 구리염 용액을 첨가하여 반응시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 구리 피막의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 금속 나노 입자에 관한 것으로, 구체적으로 구리 나노 입자, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 구리 피막의 제조 방법에 관한 것이다.

일반적으로 나노 입자는 본래 가지고 있는 성질과는 상이한 특성을 나타낸다. 동일한 물질이라도 입자 크기가 나노 미터(nm) 수준으로 미세해지면 물질 자체의 전자 및 결정 구조의 변화 또는 입자의 표면적 증가에 따른 표면 물성의 증가 등으로 인해 마이크로미터 수준의 입자와는 매우 다른 물리적, 화학적, 전자기적, 광학적 특성을 갖게 된다. 이러한 나노 입자를 이용한 응용 범위는 매우 광범위하며, 이에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있다.

나노 입자는 일반적으로 결정의 크기가 작아지면 녹는점이 감소한다. 예를 들어, 구리(Cu)의 녹는점은 1083℃이지만, 입자 지름이 50nm 이하가 되면 단위 부피당 표면적이 넓어져 입자의 표면 에너지가 급격히 높아지고 구리 입자끼리는 녹는점 이하에서도 융착되기 시작한다. 결합이 단단한 고체상에서와는 달리 액체상에서는 표면 원자들의 재구성을 통해 표면적을 최소화하여 에너지가 높은 표면 원자들을 감소시켜 쉽게 표면 에너지를 낮출 수 있다. 즉, 표면적을 축소하여 안정 상태가 되려고 하는 것이다. 따라서, 나노 입자의 경우 일반적인 물질의 녹는 점보다 낮은 온도에서도 녹을 수 있게 된다.

이러한 나노 입자의 특성은 금속의 경우 매우 유용하게 이용될 수 있다. 최근 정보 디스플레이는 기존의 딱딱한 실리콘 또는 유리 기관이 아닌 유연성 플라스틱 필름을 사용하여 가볍고 얇으며 충격에도 강한 플렉시블(flexible) 소자의 개발이 활성화되고 있다. 이를 위해서는 플라스틱 기관 상에 전기 및 전자 소자를 제조하는데, 상대적으로 낮은 녹는점을 갖는 플라스틱 기관의 열적 안정성을 위해 저온에서 형성되는 전극이 필수적으로 요구된다. 즉, 플라스틱 기관의 응용 온도 이하의 저온에서 모든 공정을 진행하여야 하는데, 상기 언급한 바와 같이 금속 소재를 나노 입자로 형성하는 경우에 금속의 녹는 점을 획기적으로 낮출 수 있기 때문에 저온 공정에서의 적용이 가능하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 저온 공정에 적용할 수 있는 금속 나노 입자 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 다른 목적은 상기 금속 나노 입자를 이용하여 저온 열처리를 통해 높은 전도도를 나타내는 금속 피막의 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성

본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위하여, 구리염 용액, 환원제 및 용매를 마련하는 단계, 상기 환원제 및 용매를 혼합하는 단계 및 300℃ 이하의 온도에서 상기 혼합물에 상기 구리염 용액을 첨가하여 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 나노 입자의 제조 방법을 제공한다.

상기 구리염 용액은 카파아세테이트(copper acetate), 카파클로라이드(copper chloride), 카파카보네이트(copper carbonate), 카파 나이트레이트(copper nitrate) 또는 카파설페이트(copper sulfate)를 포함할 수 있다.

상기 환원제는 소듐 포스피네이트 모노하이드레이트(sodium phosphinate monohydrate), 소듐 아자이드(sodium azide), 하이드레이진 하이드레이트(hydrazine hydrate), 소듐 보로하이드라이드(sodium borohydride) 또는 리튬 알루미늄 하이드라이드(lithium aluminum hydride)를 포함할 수 있다.

상기 용매는 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 디에틸렌 글리콜(diethylene glycol; DEG) 또는 트리에틸렌글리콜(triethylene glycol)을 포함할 수 있다.

상기 환원제 및 용매를 혼합하는 단계는, 상기 혼합물에 분산제를 혼합하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 분산제는 캡핑 용 유기 분자일 수 있고, 상기 분산제는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 티오글리콜릭산(thioglycolic acid), 트리옥틸포스파인(trioctylphosphine), 트리옥틸포스파인 옥사이드(trioctylphosphine oxide) 또는 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(cetyltrimethylammonium bromide)를 포함할 수 있다.

상기 구리염 용액을 첨가하는 단계는, 상기 구리염 용액을 주사기 펌프를 이용하여 주입하는 것을 특징으로 할 수 있다.

본 발명은 20 내지 300nm 크기를 갖고, 표면에 흡착된 캡핑용 유기 분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 나노 입자를 제공한다. 상기 캡핑용 유기 분자는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 티오글리콜릭산(thioglycolic acid), 트리옥틸포스파인(trioctylphosphine), 트리옥틸포스파인 옥사이드(trioctylphosphine oxide) 또는 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(cetyltrimethylammonium bromide)를 포함할 수 있다. 상기 구리 나노 입자는 폴리올(polyol)법에 의해 제조될 수 있다.

본 발명은 폴리올법에 의해 제조된 구리 나노 입자가 용매에 분산된 코팅 용액을 제조하는 단계, 기판 상에 상기 코팅 용액을 코팅하는 단계 및 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 피막의 제조 방법을 제공한다.

상기 코팅 용액은 상기 구리 나노 입자에 흡착된 캡핑용 유기 분자를 더 포함할 수 있다.

상기 용매는 에틸렌 글리콜(Ethylene Glycol), 디에틸렌 글리콜(Diethylene Glycol), 트리에틸렌 글리콜(Triethylene Glycol), 프로필렌 글리콜(Propylene Glycol), 디프로필렌 글리콜(Dipropylene Glycol), 헥실렌 글리콜(Hexylene Glycol) 또는 글리세린(Glycerine)을 포함하는 주용매를 포함할 수 있고, 에틸 알코올(Ethyl Alcohol), 메틸 알코올(Methyl Alcohol), 아세톤(Acetone), 이소프로필 알코올(Isopropanol), 톨루엔(Toluene), 헥산(Hexane), 헵탄(Heptane), 메틸 에틸 케톤(Methyl Ethyl Ketone) 또는 에틸 락테이트(Ethyl Lactate)를 포함하는 부용매를 포함할 수 있다.

상기 코팅하는 단계는 스핀 코팅, 딥코팅, 액적 캐스팅, 잉크젯 프린팅 또는 스크린 프린팅을 통해 코팅할 수 있다.

상기 열처리하는 단계는 200 내지 350℃의 온도에서 진행할 수 있고, 진공 분위기, 수소 가스를 이용한 환원 분위기 또는 비활성 분위기에서 진행할 수 있다.

상기 기판은 플렉시블(flexible) 기판인 것을 특징으로 할 수 있고, 상기 구리 나노 입자는 300℃ 이하의 온도에서 환원제 및 용매의 혼합물에 구리염 용액을 첨가하여 반응시켜 제조될 수 있다.

이하, 본 발명에 의한 구리 나노 입자 및 이의 제조 방법에 대하여 상세히 설명하기로 한다.

본 발명의 구리 나노 입자는 폴리올(polyol)법을 통해 제조된다. 폴리올법은 열매체로서 환원성이 있는 폴리올 용매를 사용하여 고온에서 화학적 환원 반응을 진행하여 금속 입자를 합성하는 방법으로, 반응 속도 및 반응 수율이 높을 뿐만 아니라 소량의 환원제 사용 및 반응 속도의 조절에 의해 나노 크기의 입자를 제조할 수 있다.

도 1은 본 발명에 따른 구리 나노 입자의 제조 방법의 공정 순서도이다.

도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 구리 나노 입자의 제조 방법은 대략적으로 다음과 같다. 먼저 구리 이온의 제공을 위한 구리염 용액, 환원제, 용매 및 나노 입자의 분산을 위한 분산제를 마련한다(S10). 상기 환원제, 용매 및 분산제를 혼합(S20)

하여 상온에서 기계적 교반에 의해 안정화한 후, 300℃ 이하의 온도로 가열한다(S30). 상기 온도로 가열된 혼합물에 구리염 용액을 주입(S40)하고 소정 시간 동안 유지하여 반응을 시킨다. 반응이 완료되면 입자를 분리하고, 분리된 입자를 세척 및 건조(S50)하여 구리 나노 입자를 얻을 수 있다.

이러한 구리 나노 입자의 제조 방법에 대해 구체적으로 설명한다.

먼저 구리염 용액, 환원제, 용매 및 분산제를 마련한다.

상기 구리염 용액은 구리 나노 입자의 합성을 위한 구리 이온의 공급을 위한 것으로, 초순수(DI-water) 및 구리염을 포함한다. 상기 구리염은 카파아세테이트(copper acetate), 카파클로라이드(copper chloride), 카파카보네이트(copper carbonate), 카파 나이트레이트(copper nitrate), 카파설페이트(copper sulfate) 등을 사용할 수 있고, 이는 단독으로 또는 조합되어 사용할 수 있다.

구리염 용액은 용액의 안정성을 위해 초순수 및 구리염의 몰비(구리염/초순수)가 1/2 이하인 것이 바람직하다. 이를 초과하는 경우에는 구리염이 침전할 우려가 있어 반응 안정성을 저하한다.

상기 환원제는 구리 이온의 환원을 촉진시키기 위한 것으로, 소듐 포스피네이트 모노하이드레이트(sodium phosphinate monohydrate), 소듐 아자이드(sodium azide), 하이드레이진 하이드레이트(hydrazine hydrate), 소듐 보로하이드라이드(sodium borohydride), 리튬 알루미늄 하이드라이드(lithium aluminum hydride) 등을 사용할 수 있다.

상기 용매는 구리염 용액과 환원제를 용해하는 역할과 동시에, 구리 이온의 환원을 통한 구리 나노 입자의 핵생성 및 핵 성장을 위한 매개물로서의 역할을 한다. 또한, 일부 관능기의 구리 나노 입자 표면으로의 흡착을 통해 분산성을 향상시키고 입자의 응집을 제어하는 역할을 한다. 상기 용매는 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 디에틸렌 글리콜(diethylene glycol; DEG) 또는 트리에틸렌글리콜(triethylene glycol)을 사용할 수 있다.

상기 분산제는 분산성을 향상시키기 위한 것으로, 입자 간의 응집을 방지하고 분산 안정화한다. 상기 언급한 바와 같이 상기 용매도 일부 관능기의 구리 나노 입자 표면으로의 흡착을 통해 분산성을 향상시키고 입자의 응집을 제어하는 역할을 하나, 나노 입자의 크기가 작아짐에 따라 나노 입자의 응집을 방지하기에는 한계가 있다. 즉, 충분한 분산 안정성을 얻기에는 부족하므로 별도의 분산제를 포함하는 것이 바람직하다.

본 발명은 금속 입자의 표면에 흡착되어 둘러싸는 캡핑용 유기 분자를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 캡핑용 유기 분자는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 티오글리콜릭산(thioglycolic acid), 트리옥틸포스파인(trioctylphosphine), 트리옥틸포스파인 옥사이드(trioctylphosphine oxide), 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(cetyltrimethylammonium bromide) 등을 포함한다.

이러한 캡핑용 유기 분자는 금속 입자를 치밀하게 둘러싸기 때문에 분산 안정성을 높임과 동시에 금속 입자의 산화를 방지할 수 있다. 특히 구리 나노 입자의 경우, 구리는 산화 분위기에 매우 약한 금속으로, 구리 산화막은 전기 전도도를 절연 특성에까지 저하시키기 때문에, 산화 방지를 위해 상기 캡핑용 유기 분자를 사용하는 것이 바람직하다.

일반적으로 나노 입자의 크기에 따라 요구되는 캡핑용 유기 분자의 구조 및 사슬 길이가 달라지고, 나노 결정의 크기가 커짐에 따라 상대적으로 긴 사슬 구조 및 많은 사슬 구조를 포함하는 캡핑용 유기 분자를 사용하는 것이 바람직하다.

상기 캡핑용 유기 분자 및 환원제를 용매에 혼합하여 상온에서 기계적 교반에 의해 완전히 용해한다. 용액의 안정화를 위해 먼저 캡핑용 유기 분자를 용매에 혼합하여 교반한 후, 이에 환원제를 첨가하여 재교반할 수 있다.

다음으로, 구리 이온의 환원 반응을 촉진시키기 위하여 상기 환원제, 용매 및 캡핑용 유기 분자의 혼합물을 소정 온도로 가열한다. 상기 소정 온도는 100 내지 300℃인 것이 바람직하다. 일반적으로 가열 온도가 높아질수록 상기 환원 반응의 촉진 정도는 향상된다. 그러나 가열 온도가 너무 낮은 경우에는 환원 반응의 촉진을 기대하기 어렵고, 가열 온도가 너무 높은 경우에는 환원 반응의 촉진 정도의 향상이 포화되며 반응 물질의 변질이 발생할 수 있으므로, 상기 범위의 온도를 유지하는 것이 바람직하다.

상기 가열된 혼합물에 구리염 용액을 주입한다. 여기서 구리염 용액의 주입 속도의 조절을 위해 주사기 펌프를 이용하여 주입할 수 있다. 즉, 상기 주사기 펌프를 이용하여 주입 속도를 조절함으로써, 공급되는 구리 이온의 양을 조절하여 반응 속도를 제어할 수 있다. 상기 구리염 용액의 주입 속도는 핵생성 및 핵성장에 관여하는 반응 속도에 영향을 미치며, 이에 따라 나노 입자의 입자 크기 및 단분산도를 제어할 수 있다.

상기 구리염 용액은 구리염 용액 및 상기 용매의 부피비(구리염 용액/용매)가 1/4 이하인 것이 바람직하다. 이를 초과하는 경우에는 과도한 구리 이온의 공급으로 입자 크기가 커질 우려가 있어 나노 입자의 제조를 어렵게 한다.

이와 같이 구리염 용액을 주입한 후, 소정 시간 동안 유지하여 반응을 시킨다. 상기 환원제, 용매 및 캐핑용 유기 분자의 혼합물은 투명한 노란색을 나타내고, 상기 구리염 용액을 주입한 후에는 환원 반응으로 인해 구리 나노 입자가 제조되어 점차 색이 변하다가 반응이 완료되면 검붉은색을 나타낸다.

반응이 완료되면 원심 분리를 이용하여 제조된 입자를 분리하고, 분리된 입자를 메탄올을 사용하여 세척한 후 진공 오븐에서 건조한다.

이러한 제조 공정을 통해 수 내지 수백 nm 크기, 예를 들면 20 내지 300nm 크기의 구형 단분산 구리 나노 입자를 얻을 수 있다. 또한, $\pm 10\%$ 내의 크기 분포를 갖는 단분산 구리 나노 입자를 얻을 수 있다. 여기서, $\pm 10\%$ 는 구리 나노 입자의 평균 크기(nm)의 $\pm 10\%$ 를 의미한다.

본 발명의 구리 나노 입자의 제조 방법은 상술한 바에 한정되지 않고, 다양한 수정과 변경이 가능하다. 예를 들어, 상술한 바는 환원제, 용매 및 분산제를 먼저 혼합하여 안정화한 후 가열하여 구리염 용액을 주입하였으나, 이에 한정되지 않고, 구리염 용액, 용매 및 분산제를 혼합하여 분산 안정화한 후, 환원제를 첨가하고 가열할 수도 있다. 또한 상기와 같은 제조 공정 중 원하는 목적에 따라 각종 첨가제를 더 첨가하여 진행할 수도 있다.

하기에서는 상술한 바와 같은 제조 공정을 이용하여 구리 나노 입자를 제조하는 경우에, 다양한 공정 변수에 따른 나노 입자의 특성, 특히 입자 크기 및 단분산도 특성에 미치는 영향에 대해 설명한다.

상기 언급한 바와 같이 입자 크기가 나노 미터 수준으로 미세해지면 물질 자체의 전자 및 결정 구조의 변화 또는 입자의 표면적 증가에 따른 표면 물성의 증가 등으로 인해 본래 가지고 있는 성질과는 상이한 특성을 나타낸다. 특히, 구리 나노 입자는 결정의 크기가 작아지면 녹는점이 감소하여, 저온 열처리를 요구하는 공정에서의 적용이 가능하다.

또한 구리 나노 입자는 소정 기판 상에 액상으로 도포되어 저온 열처리에 의해 우수한 전도도를 갖는 피막을 형성할 수 있는데, 여기서 전도 경로가 형성되기 위해서는 나노 입자들의 단분산도가 높아야 한다. 단분산도가 높은 경우에는 입자들의 자가 배열에 의해 최밀 충진을 할 수 있으므로 열처리시 전도 경로의 형성이 유리한 반면에, 단분산도가 낮은 경우에는 입자들의 충진도가 낮고 입자 사이의 빈 공간이 커짐에 따라 전도 경로가 끊어지기 쉬우므로 전도도가 낮아진다.

따라서 저온 열처리를 통한 구리 피막의 제조를 위한 구리 나노 입자에 요구되는 특성은 나노 사이즈의 입자 크기를 갖고, 단분산도가 높아야 한다.

구리 나노 입자의 크기를 제어하기 위해서는 핵생성 단계에 생성되는 핵의 양을 조절하는 것이 중요하다. 같은 양의 구리 이온이 존재하는 경우, 핵생성 단계에 생성되는 핵의 양이 상대적으로 적으면 핵의 양이 상대적으로 많을 때보다 핵 하나를 성장시키는데 사용되는 구리 이온의 양이 더 많아진다. 즉, 핵 하나의 성장을 위한 구리 이온의 양이 많아지므로, 입자의 크기가 더 커지게 된다. 따라서 구리 이온의 양이 동일한 경우, 핵생성 단계에 생성되는 핵의 양이 적으면 입자의 크기가 커지고, 핵의 양이 많으면 입자의 크기가 작아진다.

이와 같이 핵생성 단계에 생성되는 핵의 양을 조절하기 위해서는 반응 속도, 즉 환원 속도가 중요하다. 일반적으로 반응 온도가 높아지고 환원제의 양이 증가할수록 환원 속도가 증가한다.

또한 구리 나노 입자의 단분산도를 제어하기 위해서는 핵생성 단계와 핵성장 단계가 명확히 구분되는 것이 바람직하다. 이를 위해서는 핵생성 단계에 생성되는 핵의 양과 공급되는 구리 이온의 양 사이의 조절이 중요하다.

핵생성 단계에 생성되는 핵의 성장을 위한 구리 이온의 소비량이 공급되는 구리 이온의 양보다 많아지면 용액 전체의 구리 이온의 농도는 감소한다. 구리 이온의 농도가 계속적으로 감소하여 핵생성에 필요한 임계 농도 이하로 낮아지면, 핵생성 단계가 종료되고 핵성장 단계가 시작된다. 여기서, 핵생성 단계가 길어지면 생성되는 핵들 간의 성장 시간의 차이가 커지므로, 최종 입자는 단분산도가 낮아진다.

또한, 핵성장 단계가 시작된 후에 공급되는 구리 이온의 양이 핵의 성장을 위한 구리 이온의 소비량보다 많아지면 용액 전체의 구리 이온의 농도는 증가한다. 구리 이온의 농도가 계속적으로 증가하여 핵생성에 필요한 임계 농도 이상으로 높아지면, 핵성장 단계 도중에 다시 핵생성 단계로 넘어간다. 이와 같이 핵생성 단계가 여러 번 반복되면 각각의 핵생성 단계에서 생성되는 핵들이 서로 다른 성장 시간을 거치므로, 최종 입자는 단분산도가 낮아진다.

이와 같이 입자의 단분산도를 제어하기 위해서는 핵생성 및 핵 성장에 관여하는 반응 속도와, 공급되는 구리 이온의 양이 중요하다. 또한, 입자들이 응집하면 큰 입자들이 형성되어 단분산도가 낮아지므로 입자들의 응집 방지를 위한 캡핑용 유기 분자의 양도 중요하다.

따라서 구리 나노 입자의 크기 및 단분산도를 제어하기 위해 반응 온도 또는 환원제의 양을 조절하여 핵생성 및 핵 성장에 관여하는 반응 속도를 제어하는 것이 바람직하다. 또한 구리염 용액의 농도, 양 또는 주입 속도를 조절하여 공급되는 구리 이온의 양을 제어하는 것이 바람직하다. 여기서, 주입 속도의 조절을 용이하게 하기 위해 주사기 펌프를 사용하여 구리염 용액을 주입할 수 있다. 또한 캡핑용 유기 분자의 양을 제어하는 것이 바람직하다.

본 발명의 구리 나노 입자는 반응 온도와, 환원제의 양과, 구리염 용액의 농도, 양 또는 주입 속도와, 캡핑용 유기 분자의 양을 조절함으로써, 균일한 핵생성 및 핵 성장을 유도하여 입자 크기 및 단분산도를 제어할 수 있다. 더욱이 본 발명의 구리 나노 입자는 캡핑용 유기 분자를 사용함으로써, 구리 나노 입자의 산화를 방지하여 우수한 산화 안정성을 얻을 수 있다.

이하, 실시예를 통하여 보다 구체적으로 설명한다.

[실시예1]

분산제인 폴리비닐피롤리돈(PVP) 8g을 용매인 디에틸렌글리콜 220ml에 혼합하여 상온에서 기계적 교반에 의해 완전히 용해시킨다. 이에 환원제인 소듐 포스피네이트 모노하이드레이트를 1.3518g를 첨가하여 상온에서 기계적 교반에 의해 완전히 용해시킨다. 상기 혼합물 용액을 교반하며 200℃까지 가열한다. 또한 구리염인 카파 설페이트 펜타하이드레이트 2.5418g을 초순수 10g에 혼합하여 상온에서 기계적 교반에 의해 완전히 용해시켜 구리염 용액을 제조한다. 상기 가열된 혼합물 용액에 주사기 펌프를 사용하여 분당 2ml의 주입 속도로 상기 구리염 용액을 주입한다. 1시간 동안 유지하여 반응시킨 후, 반응이 완료되면 원심 분리를 이용하여 입자를 분리한다. 분리된 입자를 메탄올을 사용하여 4회 세척하고 진공 오븐에서 건조하였다. 이를 통해 평균 직경 길이 100nm의 구형 단분산 구리 나노 입자를 제조하였다.

도 2는 실시예1의 구리 나노 입자에 대한 SEM 사진이다. 도 2에서 볼 수 있듯이, 실시예1의 구리 나노 입자의 형태는 구형이고, 그 입자 크기는 약 70 내지 130nm이다.

도 3은 실시예1의 구리 나노 입자에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 도 3에서 볼 수 있듯이, 실시예1의 구리 나노 입자는 옥사이드 등의 불순물이 없는, 즉 산화되지 않은 순수 구리 나노 입자임을 알 수 있다.

[실시예2]

분산제인 폴리비닐피롤리돈(PVP) 16g을 용매인 디에틸렌글리콜 220ml에 혼합하여 상온에서 기계적 교반에 의해 완전히 용해시킨다. 이에 환원제인 소듐 포스피네이트 모노하이드레이트를 1.8587g를 첨가하여 상온에서 기계적 교반에 의해 완전히 용해시킨다. 상기 혼합물 용액을 교반하며 150℃까지 가열한다. 또한 구리염인 카파 설페이트 펜타하이드레이트 2.5418g을 초순수 10g에 혼합하여 상온에서 기계적 교반에 의해 완전히 용해시켜 구리염 용액을 제조한다. 상기 가열된 혼합물 용액에 주사기 펌프를 사용하여 분당 8ml의 주입 속도로 상기 구리염 용액을 주입한다. 1시간 동안 유지하여 반응시킨 후, 반응이 완료되면 원심 분리를 이용하여 입자를 분리한다. 분리된 입자를 메탄올을 사용하여 4회 세척하고 진공 오븐에서 건조하였다. 이를 통해 평균 직경 길이 40nm의 구형 단분산 구리 나노 입자를 제조하였다.

도 4는 실시예2의 구리 나노 입자에 대한 SEM 사진이다. 도 2에서 볼 수 있듯이, 실시예1의 구리 나노 입자의 형태는 구형이고, 그 입자 크기는 약 20 내지 60nm이다.

도 5는 실시예2의 구리 나노 입자에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 도 5에서 볼 수 있듯이, 실시예2의 구리 나노 입자는 옥사이드 등의 불순물이 없는, 즉 산화되지 않은 순수 구리 나노 입자임을 알 수 있다.

상기 실시예1 및 상기 실시예2를 비교해보면, 실시예2는 실시예1에 비하여 반응 온도는 낮아졌으나 환원제의 양, 구리염의 주입 속도 및 분산제의 양이 증가함으로써 제조된 구리 입자의 입자 크기가 작아지고 단분산도가 더욱 높아진 것을 알 수 있다.

따라서 본 발명은 반응 온도와, 환원제의 양과, 구리염 용액의 농도, 양 또는 주입 속도와, 캡핑용 유기 분자의 양을 조절함으로써, 균일한 핵생성 및 핵성장을 유도하여 입자 크기 및 단분산도를 제어할 수 있다. 더욱이 본 발명의 구리 나노 입자는 캡핑용 유기 분자를 사용함으로써, 구리 나노 입자의 산화를 방지하여 우수한 산화 안정성을 얻을 수 있다.

이하, 본 발명에 의한 구리 피막의 제조 방법에 대하여 설명한다.

본 발명은 상술한 공정에 따라 제조되어 단분산도와 산화 안정성이 우수한 구리 나노 입자를 사용하는 것을 특징으로 한다. 상기 구리 나노 입자를 특정 용매 내에 분산시켜 액상 소재로 응용할 수 있으므로, 비교적 공정이 용이하고 패턴 형성이 쉬운 스핀 코팅, 딥코팅, 액적 캐스팅, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅 등의 액상 공정을 적용할 수 있다. 또한 상기 구리 나노 입자는 녹는점이 낮아지므로 300℃ 이하의 온도에서 용착되어, 저온 열처리를 통해 전극용 피막을 형성할 수 있다.

도 6은 본 발명에 따른 구리 피막의 제조 방법의 공정 순서도이다.

도 6을 참조하면, 본 발명에 따른 구리 피막의 제조 방법은 대략적으로 다음과 같다. 먼저 구리 나노 입자를 제조(S100)한 후, 구리 나노 입자, 용매 및 분산제를 혼합한다(S200). 상기 구리 나노 입자, 용매 및 분산제의 균일한 혼합 및 분산 안정화를 위해 밀링 공정을 진행한다(S300). 다음으로, 상기 구리 나노 입자, 용매 및 분산제의 혼합물을 기판 상에 코팅(S400)하고, 저온 열처리(S500)하여 우수한 전도도 특성을 갖는 구리 피막을 형성할 수 있다.

이러한 구리 피막의 제조 방법에 대해 구체적으로 설명한다.

먼저, 상술한 제조 공정에 따라 단분산도와 산화 안정성이 우수한 구리 나노 입자를 제조한다. 즉, 폴리올(polyol)법을 통해 구리 나노 입자를 합성하고, 반응 속도 또는 구리 이온의 양을 조절함으로써 균일한 핵생성 및 핵성장을 유도하여 입자 크기 및 단분산도를 제어한다. 또한 분산제로는 구리 나노 입자를 치밀하게 둘러싸는 캡핑용 유기 분자를 사용하여 구리 나노 입자의 산화를 방지한다.

다음으로, 코팅 용액의 형성을 위해 상기 구리 나노 입자와, 분산제와, 용매를 혼합한다. 여기서, 구리 나노 입자 및 캡핑용 유기 분자를 포함하는 고형 성분은 코팅 용액의 전량에 20 내지 50중량% 포함되는 것이 바람직하다.

상기 분산제로는 일반적으로 분산 안정성을 높이기 위해 사용되는 고분자 분산제를 사용할 수 있다. 상술한 본 발명의 구리 나노 입자는 표면에 흡착된 캡핑용 유기 분자를 포함하므로, 이를 분산제로 사용하여 별도의 분산제를 포함하지 않을 수도 있다.

상기 용매는 주용매 및 부용매를 포함한다. 주용매는 상대적으로 점도가 높고 끓는점이 높은 특성을 갖고, 부용매는 상대적으로 점도가 낮고 끓는점이 낮은 특성을 갖는다. 점도가 너무 낮은 경우에는 용액을 코팅하기에 부적합하고, 끓는점이 높은 경우에는 용매의 휘발이 어려워 건조 후 잔류할 우려가 있다. 따라서, 피막의 형성을 위한 점도 특성과 적절한 건조성 및 휘발성을 위해 상기 주용매와 부용매를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

상기 주용매는 에틸렌 글리콜(Ethylene Glycol), 디에틸렌 글리콜(Diethylene Glycol), 트리에틸렌 글리콜(Triethylene Glycol), 프로필렌 글리콜(Propylene Glycol), 디프로필렌 글리콜(Dipropylene Glycol), 헥실렌 글리콜(Hexylene Glycol), 글리세린(Glycerine)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.

상기 부용매는 에틸 알코올(Ethyl Alcohol), 메틸 알코올(Methyl Alcohol), 아세톤(Acetone), 이소프로필 알코올(Isopropanol), 톨루엔(Toluene), 헥산(Hexane), 헵탄(Heptane), 메틸 에틸 케톤(Methyl Ethyl Ketone), 에틸 락테이트(Ethyl Lactate)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.

상기 주용매는 용매의 전량에 대하여 40 내지 80중량% 포함되는 것이 바람직하고, 용매의 나머지는 부용매를 포함하여 이루어진다.

다음으로, 상기 구리 나노 입자, 분산제 및 용매의 균일한 혼합과 분산 안정화를 위해 교반 공정을 진행한다. 교반 공정은 볼 밀링(Ball-milling) 또는 플레너트리 밀링(Planetary-milling)을 이용하여 상기 코팅 용액을 균일하게 혼합할 수 있다. 또는 초음파(Sonication)를 이용하여 상기 코팅 용액을 균일하게 혼합할 수도 있다.

이와 같이 균일하게 혼합된 상기 코팅 용액을 기판 상에 코팅한다. 본 발명은 구리 나노 입자가 분산된 상기 코팅 용액을 이용하여 스핀 코팅, 딥코팅, 액정 캐스팅, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅 등의 액상 공정을 적용할 수 있다. 이러한 액상 공정은 기존의 금속 피막의 형성을 위해 고진공에서 이루어지는 스퍼터링(sputtering), 증발증착기(evaporator), 화학기상 증착법(chemical vapor deposition) 등의 진공 증착 공정에 비하여 고가의 장비를 필요로 하지 않고 공정이 용이한 이점이 있다.

이후, 구리 피막의 형성을 위해 저온 열처리 공정을 진행한다. 소정 온도에서 열처리 공정을 진행하며 상기 코팅 용액의 용매는 휘발되고 상기 구리 나노 입자는 용착되어 구리 피막을 형성한다. 이러한 구리 나노 입자의 용착을 촉진시키기 위해서는 구리 나노 입자 표면에 흡착되어 있는 캡핑용 유기 분자가 부분적으로 제거되어야 하는데, 상기 열처리 공정시 캡핑용 유기 분자가 열분해되므로 별도의 처리 공정 없이 구리 나노 입자의 용착을 진행할 수 있다.

또한 상기 저온 열처리 공정시 구리 나노 입자의 산화막 형성을 방지하기 위해 비산화성 분위기에서 진행하는 것이 좋다. 즉, 진공 분위기, 수소 가스를 이용한 환원 분위기 또는 질소, 아르곤, 헬륨 가스를 이용한 비활성 분위기에서 진행하는 것이 바람직하다.

이러한 구리 나노 입자의 용착은 300℃ 이하의 저온에서도 가능하기 때문에, 저온 열처리 공정을 필수적으로 요하는 플라스틱 기판 상의 전극 형성에 적용될 수 있다. 즉, 유연성 플라스틱 필름을 사용하여 가볍고 얇으며 충격에도 강한 플렉시블(flexible) 소자에 적용될 수 있다. 더욱이 구리 나노 입자는 전기 전도도 특성이 우수함과 동시에 단가가 매우 저렴하기 때문에, 생산성의 향상을 도모할 수 있다.

이러한 제조 공정을 통해 우수한 전도도 특성을 갖는 구리 피막을 형성할 수 있다.

본 발명의 구리 피막의 제조 방법은 상술한 바에 한정되지 않고, 목적 및 공정 편의에 따라 다양한 수정과 변경이 가능하다.

이하, 실시예를 통하여 보다 구체적으로 설명한다.

[실시예3]

30중량%의 고형 분율을 갖는 구리 나노 입자를 포함하는 코팅 용액의 제조를 위해 주용매로는 에틸렌 글리콜, 부용매로는 메틸 알코올을 포함하는 용매에 단분산도가 우수한 구리 나노 입자를 혼합한다. 분산제로는 상기 구리 나노 입자에 흡착된 캡핑용 유기 분자를 포함한다. 상기 코팅 용액을 초음파(sonication)를 이용하여 균일하게 혼합하고, 분산성을 확인하기 위하여 전단율에 따른 점도 특성을 측정하였다. 상기 코팅 용액을 액상 공정 중의 하나인 액적 캐스팅을 이용하여 유리 기판 상에 코팅하고, 저온 열처리 공정을 진행한다. 이 때, 전도성 구리 피막의 형성을 위해 구리 나노 입자 표면에 산화막 형성이 방지되는 10^{-3} torr의 진공 분위기에서 열처리 공정을 진행한다.

도 7은 실시예3의 코팅 용액의 점도 특성을 나타낸 그래프이다. 도 7을 참조하면, 전단율이 증가함에 따라 점도 특성이 변하지 않고 거의 일정하며, 이는 코팅 용액의 분산 안정성이 우수한 것을 의미한다.

도 8은 실시예 3의 열처리 공정 온도에 따라 제조된 구리 피막의 저항 특성을 나타낸 그래프이고, 도 9a 내지 도 9f는 실시예 3의 열처리 공정 온도에 따라 제조된 구리 피막의 표면 미세 구조를 나타낸 사진이다.

도 8을 참조하면, 열처리 공정 온도가 증가함에 따라 저항이 감소하고 300℃ 이하의 낮은 온도에서 형성된 경우에도 양호한 전기 전도도 특성을 나타내는 것을 볼 수 있다.

도 9a 내지 도 9f는 각각 200℃, 225℃, 250℃, 275℃, 300℃, 325℃의 온도에서 열처리한 경우를 비교한 것으로, 열처리 공정 온도가 증가함에 따라 입자들의 자가 배열에 의해 최밀 충전이 이루어지는 것을 볼 수 있다. 이에 따라 전도 경로가 형성되고, 상기와 같이 저항이 감소하는 것이다.

따라서 본 발명은 200 내지 350℃의 온도에서 열처리 공정을 진행함으로써, 기판 상에 구리 나노 입자의 용착이 이루어지고, 우수한 전도도 특성을 갖는 구리 피막을 제조할 수 있다.

이와 같이 본 발명은 구리 나노 입자가 분산된 코팅 용액을 이용하여 액상 공정을 적용함으로써, 고가의 장비를 필요로 하지 않고 공정이 용이한 이점이 있다. 또한 300℃ 이하의 저온에서도 구리 나노 입자의 용착이 가능하기 때문에, 저온 열처리 공정을 필수적으로 플라스틱 기판 상의 전극 형성에 적용될 수 있다. 즉, 유연성 플라스틱 필름을 사용하여 가볍고 얇으며 충격에도 강한 플렉시블(flexible) 소자에 적용될 수 있는 이점이 있다. 더욱이 구리 나노 입자는 전기 전도도 특성이 우수함과 동시에 단가가 매우 저렴하기 때문에, 생산성의 향상을 도모할 수 있다.

이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 이용하여 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시예에 한정되는 것이 아니며, 첨부된 특허 청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술 분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.

발명의 효과

본 발명을 통해 입자 크기 및 단분산도가 제어된 구리 나노 입자를 얻을 수 있다. 더욱이 본 발명의 구리 나노 입자는 캡핑 용 유기 분자를 사용함으로써, 구리 나노 입자의 산화를 방지할 수 있다. 또한, 구리 나노 입자를 사용하여 구리 피막을 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 구리 나노 입자의 제조 방법의 공정 순서도.

도 2는 실시예1의 구리 나노 입자에 대한 SEM 사진.

도 3은 실시예1의 구리 나노 입자에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프.

도 4는 실시예2의 구리 나노 입자에 대한 SEM 사진.

도 5는 실시예2의 구리 나노 입자에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프.

도 6은 본 발명에 따른 구리 피막의 제조 방법의 공정 순서도.

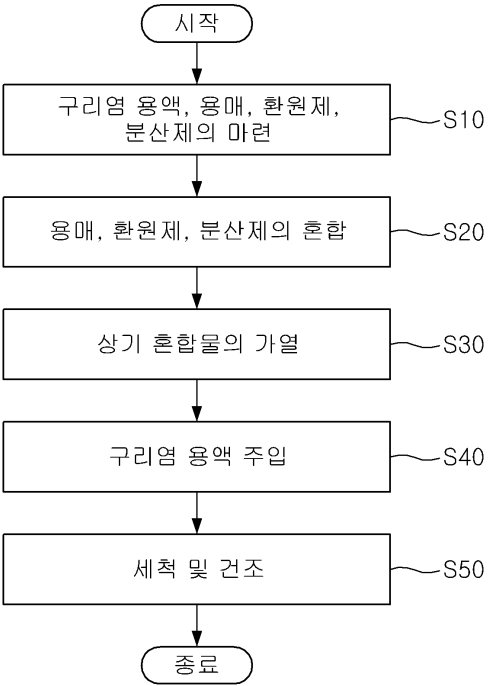
도 7은 실시예3의 코팅 용액의 점도 특성을 나타낸 그래프.

도 8은 실시예 3의 열처리 공정 온도에 따라 제조된 구리 피막의 저항 특성을 나타낸 그래프.

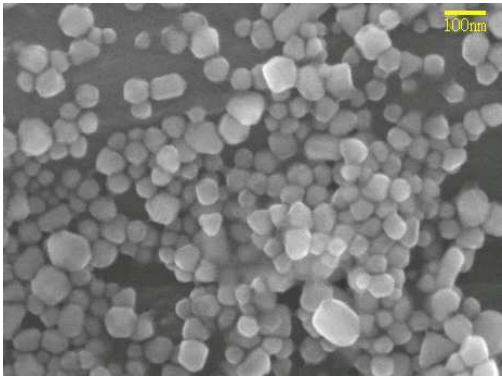
도 9a 내지 도 9f는 실시예 3의 열처리 공정 온도에 따라 제조된 구리 피막의 표면 미세 구조를 나타낸 사진.

도면

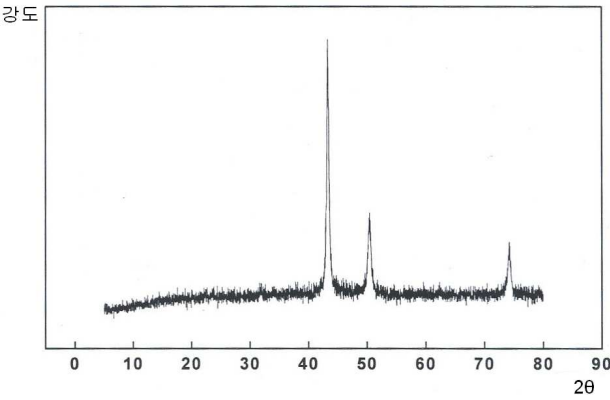
도면1



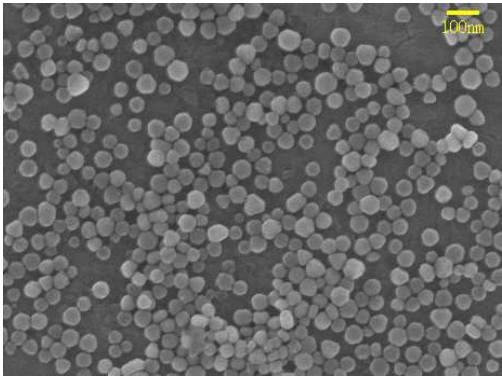
도면2



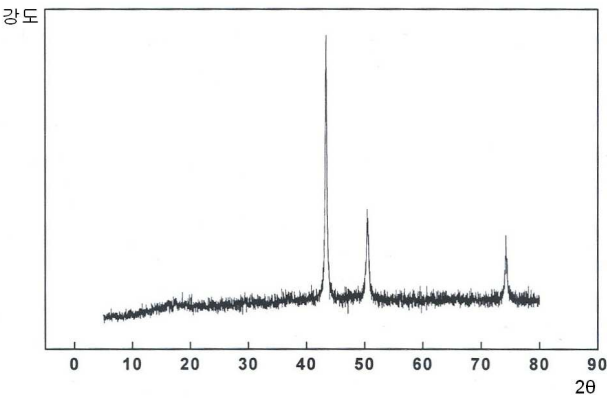
도면3



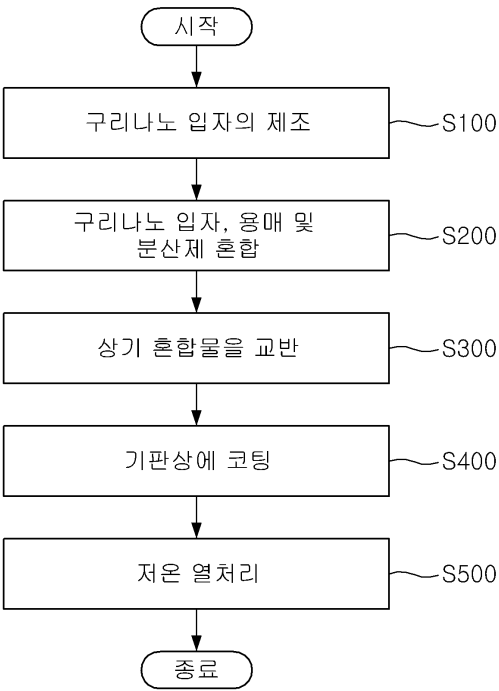
도면4



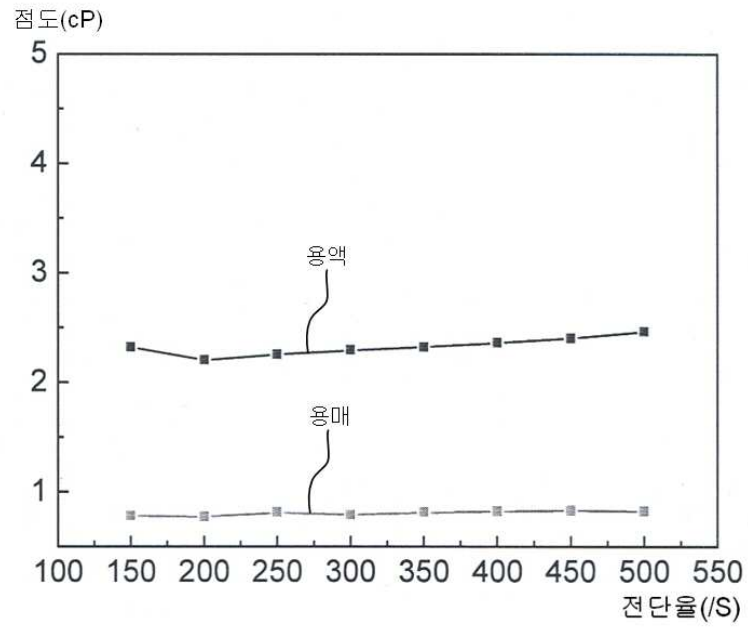
도면5



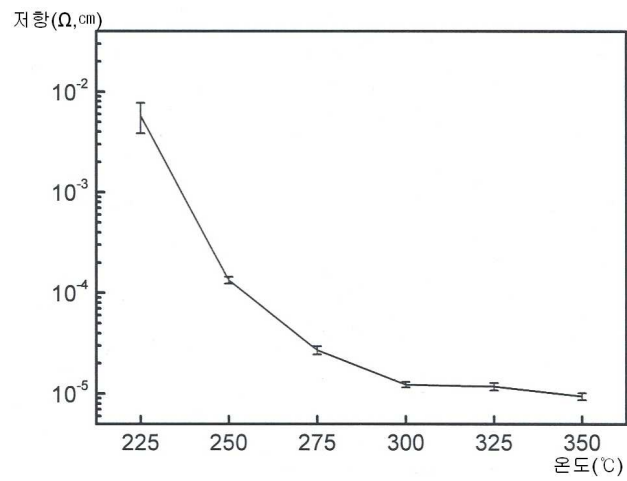
도면6



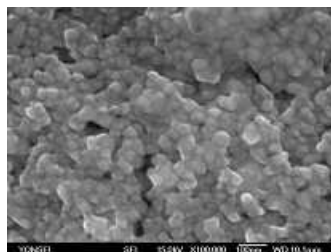
도면7



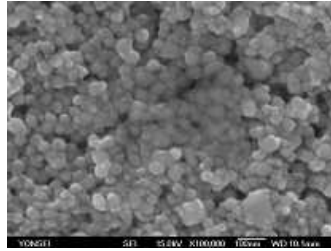
도면8



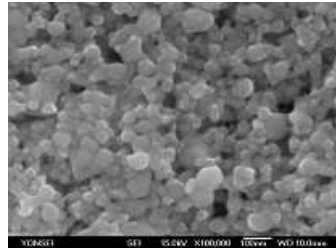
도면9a



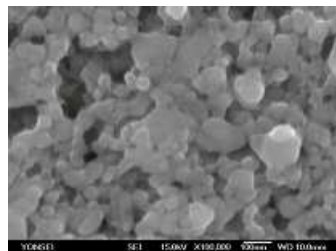
도면9b



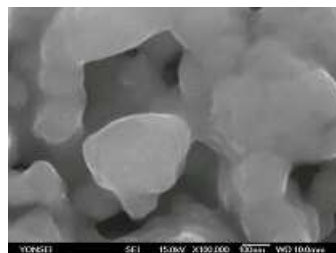
도면9c



도면9d



도면9e



도면9f

