(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [7]
C08K 3/08

(45) 공고일자 2003년04월08일
(11) 등록번호 10-0379250
(24) 등록일자 2003년03월26일

(21) 출원번호 10-2000-0072958
(22) 출원일자 2000년12월04일

(65) 공개번호 특2002-0043363
(43) 공개일자 2002년06월10일

(73) 특허권자 한국과학기술연구원
서울 성북구 하월곡2동 39-1

(72) 발명자 원종옥
서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 KIST아파트 B-305
강용수
서울특별시 노원구 중계본동 라이프아파트 110-101
정범석
서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 KIST아파트 A-202
윤여상
서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 KIST 기숙사 22호

(74) 대리인 이재화

심사관 : 정진성

(54) 나노 단위 크기의 금속 입자가 함유된 고분자 복합 소재및 그 제조 방법

요약

본 발명은 나노미터 단위의 크기를 갖는 금속 입자를 고분자 물질 속에 균일하게 분산시킴으로써, 광학적, 전기적, 자기적 기능성 재료로 이용할 수 있도록 해 주는 나노 단위 크기의 금속 입자가 함유된 고분자 복합 소재 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명은 적어도 1종 이상의 금속 전구체를 분자 수준으로 고분자 물질로 된 매트릭스에 분산시키는 단계와; 분자 수준으로 분산된 금속 전구체를 포함하는 매트릭스에 광선을 조사하여 상기 금속 전구체를 금속으로 환원시켜 고정시키는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 나노 단위 크기의 금속 입자가 함유된 고분자 복합 소재 제조 방법과 이 방법으로 제조된 소재를 제공한다.

대표도

도 1

색인어

금속 전구체, in-situ, 매트릭스, 고분자

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 13에서 얻어진 고분자 매트릭스 내에 형성된 나노 입자로 되어 있는 복합 소재 전자 전달 마이크로그래프(TEM) 영상.

도 2는 본 발명의 실시예 1 4에서 제조된 나노미터 크기의 Ag 입자를 포함한 고분자 매트릭스 내의 나노미터 크기의 Ag 입자에 의해 검지된 플라즈몬 피크를 나타낸 스펙트럼.

도 3은 본 발명의 실시예 5 6에서 제조된 나노미터 크기의 Ag 입자를 포함한 고분자 매트릭스 내의 나노미터 크기의 Ag 입자에 의해 검지된 플라즈몬 피크를 나타낸 스펙트럼.

도 4는 본 발명의 실시예 22에서 제조된 나노미터 크기의 Au 입자를 포함한 고분자 매트릭스 내의 나노미터 크기의 Au 입자에 의해 검지된 플라즈몬 피크를 나타낸 스펙트럼.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 나노 단위 크기의 금속 입자가 함유된 고분자 복합 소재 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 나노미터 단위의 크기를 갖는 금속 입자를 고분자 물질 속에 균일하게 분산시킴으로써, 광학적, 전기적, 자기적 기능성 재료로 이용할 수 있도록 해 주는 나노 단위 크기의 금속 입자가 함유된 고분자 복합 소재 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

일반적으로, 나노미터 단위의 크기를 갖는 금속 또는 반도체의 입자, 즉 나노 입자(nano-particles)는 비선형 광학 효과를 나타내므로, 나노 입자가 중합체 또는 유리 매트릭스(Matrix)에 분산되어 있는 복합 재료는 광기능성 재료로써 관심을 모아왔다. 또한, 자성 특성을 갖는 나노 입자들은 전자기 저장 매체로 사용되는 등 많은 응용이 있다.

이러한 복합 재료를 제조하는 한 예로서 진공 침착, 스퍼터링(sputtering), CVD, 졸-겔 방법 등으로 제조된 나노 입자를 온도를 높여서 녹인 고분자 멜팅 또는 적당한 용매에 녹여 제조한 고분자 용액과 혼합하여 고분자 매트릭스 내에 분산시키는 방법이 알려져 있다.

기존의 나노 입자 분산 매트릭스 시스템은, 나노 입자의 표면 에너지가 높기 때문에 일어나는 부가적인 나노 입자의 상태 변화와 아울러 나노 입자가 매트릭스 내에 분산될 때 응집물을 형성하기 쉬워, 예를 들면 비선형 광학 등에 사용하는 데에는 광산란을 유발하는 등 만족스러운 복합 재료 특성을 나타내지 못하고 있다.

미세 입자의 특성은 유한 크기(finite size) 효과로 인하여 덩어리 상태와는 다른 특성을 가진다. 단분산상이며, 원자가가 영가인 나노미터 크기의 금속입자를 생산하기 위한 시도가 안정성 있는 다양한 물리적, 화학적 합성 경로를 통하여 있어 왔다.

그러한 것들은 스퍼터링, 금속 증착, 연마, 금속염 환원 및 중성 유기 금속 전구체 분해를 포함한다.

종래 방법에 따라 제조된 금(Au), 은(Ag), 팔라듐(Pd), 백금(Pt) 등과 같은 전이 금속의 입자는 응집된 분말 형태이거나 대기에 민감하며 비가역적으로 응집되는 경향이 있다.

이러한 대기 민감성은 많은 양의 물질이 있을 경우 안정성 문제를 일으키며, 공정 중에 고가의 공기 차단 처리 절차를 채용하지 않고 최종 제품이 밀봉 포장되지 않으면, 그 시간동안 산화에 의해 붕괴되는 결과를 가져오기 때문에 문제가 된다.

입자의 비가역적인 응집은 입자 크기 분포를 좁힐 수 없는 분리 공정을 일으키고, 자기 기록 응용 분야 등 필수적인 부드럽고 얇은 필름을 쉽게 형성하는 것을 방해한다. 그 응집체는 촉매 작용을 위한 화학적으로 활성인 표면적을 감소시키고, 생화학적 표지, 분리, 약품 전달 응용 분야에 필수적인 용해도를 크게 제한한다.

그러한 이유로 입자 차원의 정확한 제어나 단분산상 나노 입자를 제조하는 것은 나노 물질의 기술적인 응용 분야에서는 중요한 목표가 되어 기계적인 연마, 금속 증착 축합, 레이저 어블레이션(ablation), 전기 스파크 부식과 같은 물리적인 방법과 금속염의 용액 상태의 환원, 금속 카르보닐 전구체의 열분해, 그리고 전기 화학적인 도금을 포함한 화학적 방법들로 제조되고 있다.

이러한 물리적 또는 화학적인 공정 중에 어떤 것은 적당한 안정제, 그리고 전달 유체 또는 적당한 안정제를 포함하는 전달 유체에서 증기 상태로부터 집적된 금속 입자의 존재에서 직접적으로 매트릭스와 복합화 시킬 때 비상용성 및 영구 응집성이 일어나 기존의 기술들은 필요한 수준만큼 필요한 제어수준으로 개선하는 것이 불가능했다.

아울러 금속 입자가 아무리 어렵게 단분산상으로 제조되었다 하더라도, 고분자 매트릭스 내에 분산시키는 과정에서 고분자 매트릭스와의 상용성, 계면 디펙트(defects), 또한 제조된 입자들간의 응집성 등의 문제 등으로, 기존의 기술들은 필요한 수준만큼 제어 수준으로 개선하는 것이 불가능하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 이러한 종래 기술의 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 그 목적은 금속 나노 입자가 매트릭스 내에 영구적인 응집 없이 잘 분산되어 있는 상태를 유지하도록 해 주는 나노 단위 크기의 금속 입자가 함유된 고분자 복합 소재 및 그 제조 방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 나노 단위의 크기를 갖는 입자 제조와 복합화의 개별 공정을 인-시츄(in-situ)로 상기한 복합 재료를 용이하게 제조할 수 있는 단순 방법을 제공하는데 있으며, 본 발명의 또 다른 목적은, 기존의 복합 소재 내의 금속 입자 충진 양의 한계를 극복하고, 금속 입자의 충진 양을 분자 수준에서 조절하는 방법을 제공하는데 있다.

발명의 구성 및 작용

상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 적어도 1종 이상의 금속 전구체를 분자 수준으로 고분자 물질로 된 매트릭스에 분자 수준으로 분산시키는 단계와; 분자 수준으로 분산된 금속 전구체를 포함하는 매트릭스에 광선을 조사하여 상기 금속 전구체를 금속으로 환원시켜 고정시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 단위 크기의 금속 입자가 함유된 고분자 복합 소재 제조 방법과 이 방법으로 제조된 소재를 제공한다.

상기 매트릭스 내에 Au, Pt, Pd, Cu, Ag, Co, Fe, Ni, Mn, Sm, Nd, Pr, Gd, Ti, Zr, Si, In 원소, 상기 원소의 금속간 화합물(intermetallic compound), 상기 원소의 2성분 합금, 상기 원소의 3성분 합금, 바륨페라이트 및 스트론튬 페라이트 이외의 상기 원소 중 적어도 하나를 추가로 포함하는 Fe의 산화물로 이루어진 군에서 선택된 금속의 전구체를 용융 또는 용매를 사용함으로써, 금속 전구체가 매트릭스와의 인력에 의해 분자 수준으로 잘 분산되도록 하여, 인-시츄(in-situ) 상태로 유지하도록 한다.

본 발명에서 사용되는 매트릭스는 가시광선(40~70kcal/mole)과 자외선(70~300kcal/mole)의 에너지를 갖는 빛을 받아 전자가 여기를 하여 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이 또는 $n \rightarrow \pi^*$ 전이를 할 수 있는 기능기를 갖고 있는 고분자 또는 위와 같은 고분자와 상용성이 있는 무기물 등을 포함한다.

이를 자세히 소개하면, 전자를 갖고 있는 이중 결합이나, 삼중 결합 또는 이들이 같이 있는 공액(conjugate) 전자들은 200~750nm영역의 파장의 에너지를 흡수하면 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이를 하거나, 카르보닐기의 산소와 같이 고립 전자쌍(lone-pair)을 갖고 있는 기능기 들은 $n \rightarrow \pi^*$ 전이를 할 수 있다.

빛이 조사되어 전자의 전이가 일어나면, 구조(conformation)가 바뀌거나 결합(bonding)이 깨진다. 아래의 표 1에 전이가 일어나는 기능기들과 그 전이를 일으키는 파장 값들을 나타내었으나 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다.

[표 1]

화합물	λ_{max}	화합물	λ_{max}
$CH_2=CHCH=CH_2$	217	$CH_3-CO-CH_3$ ($n\rightarrow\pi^*$)	270
$CH_2=CHCHO$	218	$CH_3-CO-CH_3$ ($\pi\rightarrow\pi^*$)	187
$CH_3CH=CHCHO$	220	$CH_3COCH=CH_2$ ($n\rightarrow\pi^*$)	324
$CH_3CH=CHCH=CHCHO$	270	$CH_3COCH=CH_2$ ($\pi\rightarrow\pi^*$)	219
$CH_3(CH=CH)_3CHO$	312	$CH_2=CHCOCH_3$	219
$CH_3(CH=CH)_4CHO$	343	$CH_3CH=CHCOCH_3$	224
$CH_3(CH=CH)_5CHO$	370	$(CH_3)_2C=CHCOCH_3$	235
$CH_3(CH=CH)_6CHO$	393	$CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$	220
$CH_3(CH=CH)_7CHO$	415	$CH_3CH=CHCH=CH_2$	223.5
$CH_2=C(CH_3)C(CH_3)=CH_2$	226	$CH_3CH=CHCH=CHCH_3$	227
Ph-CH=CH-Ph(trans)	295	Ph-CH=CH-Ph(cis)	280
styrene	244, 282	sulfide	~210, 230
C=O in carboxylic acid	200~210	Acid chloride	235
Nitrile	160	Alkyl bromide, iodides	250~260

빛에 의해 전자가 여기 되어 결합이 깨지면 라디칼이라는 활성 물질이 생성되는데, 이 라디칼이 금속 이온에 전자를 주어 금속 이온이 환원되어 금속이 된다.

본 발명에서 사용되는 매트릭스는 폴리프로필렌, 이축 연신 폴리프로필렌, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리아미드 6, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리-4-메틸-1-펜텐, 폴리부틸렌, 폴리펜타디엔, 폴리염화비닐, 폴리카보네이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-부텐-프로필렌 터폴리머, 폴리옥사졸린, 폴리에필렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈과 그들의 유도체 중에서 선택된 것을 사용한다.

또한, 매트릭스 소재로 이용되는 고분자는 자외선-가시광선(UV-VIS) 영역의 파장에서 빛을 흡수하여 전자가 여기되어 결합이 깨져 라디칼(radical)이 형성되는 기능기를 1종 또는 2종 이상의 기능기를 갖고 있는 것을 사용할 수 있으나, 카르보닐(carbonyl)기, 고립 전자쌍(lone pair) 원자를 갖고 있는 그룹이 가장 바람직하다.

그리고, 고분자의 분자 구조가 선형, 비선형, 덴드리머 또는 하이퍼 브렌치 고분자 구조를 갖는 것이거나, 상기 여러 구조를 갖는 고분자 중에서 서로 다른 구조를 갖는 고분자를 2종 이상 혼합한 블렌드(blend) 고분자를 이용할 수 있다.

본 발명에서 상기 금속 전구체의 양은 사용하는 고분자 매트릭스의 기본 기능기 단위의 몰비로, 1 : 100 에서 2 : 1(금속 몰 : 매트릭스 기능기 몰)까지의 양을 포함하여 이루어지는데, 금속 몰과 매트릭스 기능기 몰의 비율이 1 : 100보다 작으면, 고분자 매트릭스 내에 포함된 금속 입자의 양이 너무 소량이라 금속-고분자 특정 성질을 나타나지 않으며, 그 몰비가 2 : 1 이상이면 금속 입자의 양이 너무 많아 매트릭스가 프리스탠딩한 필름을 형성하지 못하기 때문이다.

도 1에 도시되어 있는 복합 재료의 구조는 고분자 매트릭스 내에 은(Ag) 입자가 잘 분산되어 있는 필름 형태이나, 복합 재료의 용도에 따라 적합한 매트릭스를 선택한다.

도 1에 선택된 매트릭스는 폴리비닐피롤리돈(poly vinyl pyrrolidone)이고, 금속 전구체는 $AgBF_4$ 염이 선택되었고, 평균 입자 크기는 수~수십 나노미터 범위인 나노 입자가 형성되었다.

도 1에 도시되어 있는 복합 재료는 다음과 같이 제조될 수 있다.

우선 매트릭스를 용매에 녹이고, 적당한 비율의 금속염을 매트릭스가 녹아 있는 용액에 용해 또는 잘 분산시킨다.

매트릭스와 금속염이 잘 분산된 용액을 지지체(이 경우는 유리판)에 코팅해서 필름을 형성시킨다. 용매를 날려보내어 프리스탠딩(free-standing) 필름을 얻고, 얻은 필름에 자외선을 조사하여 금속염을 금속으로 환원시킨다.

얻어진 복합 재료는 고분자 매트릭스가 금속염끼리의 응집되는 것을 막아주므로 그 크기가 일정하고, 분자 단위로 분산되어있는 형태의 복합 재료 필름을 얻을 수 있다.

기존의 나노미터 입자 크기의 금속이 분산된 복합 재료는 나노미터 크기의 금속 입자를 제조를 한 후 매트릭스 내에 분산하는 방법으로 얻고 있다.

기존 방법은 나노미터 크기의 입자가 그 입자 분포가 일정하게 얻어지더라도, 매트릭스에 분산되는 공정에서 입자간 인력이나, 매트리스와의 상용성의 문제, 또는 공정 중 발생하는 열이나 압력 등의 조건에 의해 각각의 입자가 잘 분산되기보다는 입자끼리 응집이 일어나는 문제점이 있었다.

본 발명에서는 인-시츄(in-situ) 방법으로 금속 전구체가 분자 수준으로 분산되어 있는 매트릭스 내에서 입자를 생성시키므로 응집물(agglomeration)이 없는 금속 복합재료를 얻을 수 있는 장점이 있다.

본 발명에 따르는 복합 재료는 금속 나노 입자의 존재로 인해 비선형 광학 특성을 나타내며, 빛의 상, 세기 또는 주파수를 조절하기 위한 한 요소로써 사용할 수 있다. 또한 금속 나노 입자의 함량이 높아 광학 부재의 민감성이 증가된다. 이는 응집물이 없는 나노 금속 복합재의 특성인 것으로 알려져 있다.

각각의 양을 달리한 필름을 제작할 수 있으므로, 적정 나노 입자를 함유하는 영역의 두께와 인접한 금속 나노입자들 사이의 거리를 적합하게 조절하면, 원자외선으로부터 X-선에 상응하는 파장을 갖는 방사선에 대한 회절 격자로서 적합하게 사용될 수 있다. 또한 금속의 자기적 성질을 이용해 데이터 저장 매체로서 사용될 수 있다.

또한, 매트릭스의 성질을 조절함으로써, 금속 나노 입자의 비선형성 광학 효과와 매트릭스의 특성(예를 들면, 전기 전도성) 등을 이용하는 각종 적용분야에 사용될 수 있으며, 금속 나노 입자가 촉매 활성을 갖는 경우에 복합 재료는 촉매 성분이 내열성 매트릭스에 의해 지지되는 촉매로써 사용될 수 있다.

다음 실시예에서 본 발명을 자세히 설명하겠다.

1. 실시예 1~4

Poly(2-ethyl-2-oxazoline)(POZ; 분자량은 5 ×10 ^{5}, Aldrich사 제품)를 물에 20중량%로 녹여서 고분자 용액을 제조한다.

제조한 용액에 POZ의 기본 단위인 카르보닐(carbonyl)의 몰비 대 Ag염의 몰비 값이 1 : 1로 되는 AgCF $_{3}$SO$_{3}$를 첨가하여 분자 수준으로 분산시킨다. 제조된 고분자-은염 용액을 유리판 위에 200㎛ 두께로 코팅을 하고, 용매를 날려 고분자-은염 필름을 제조한다.

제조된 고분자 은염 필름을 공기 중에서 자외선 램프로 조사한다. 각 시료에 대한 전기 표면 전도도를 측정하여 그 값을 아래의 표 2에 나타내었다. 또한, 금속 입자 때문에 감지되는 플라즈몬 피크(plasmon peak)를 자외선-가시광선(UV-VIS) 스펙트로메터를 이용해 측정하여 이를 도 2에 나타내었다.

[표 2]

	자외선 조사시간(hr)	표면 이온 전도도(Ω/cm)
비교 예 1	0	0
실시예 1	2	0.007
실시예 2	3	0.007
실시예 3	5	0.008
실시예 4	7	0.01

2. 실시예 5~6

Poly(2-ethyl-2-oxazoline)(POZ; 분자량은 5 ×10 ^{5}, Aldrich)를 물에 20중량%로 녹여서 고분자 용액을 제조한다. 제조한 용액에 고분자의 기본 단위인 카르보닐(carbonyl)의 몰비 대 은염의 몰비 값이 1 : 1로 되는 AgCF $_{3}$SO$_{3}$를 첨가하여 분자 수준으로 분산시킨다.

제조된 고분자-은염 용액을 유리판 위에 200㎛ 두께로 코팅을 하고 용매를 날려 고분자-은염 필름을 제조한다. 제조된 고분자-은염 필름을 질소 중에서 자외선 램프로 조사한다. 각 시료에 대한 전기 표면 전도도를 측정하여 그 값을 다음의 표 3에 나타내었다. 또한 금속 입자 때문에 감지되는 플라즈몬 피크(plasmon peak)를 자외선-가시광선(UV-VIS) 스펙트로메터를 이용해 측정하여 이를 도 3에 나타내었다.

[표 3]

	자외선 조사시간(hr)	표면 이온 전도도(Ω/cm)
비교 예 1	0	0
실시예 5	3	0.006
실시예 6	7	0.008

3. 실시예 7

Poly(2-ethyl-2-oxazoline)(POZ; 분자량은 5 ×10 ^{5}, Aldrich)를 물에 20중량%로 녹여서 고분자 용액을 제조한다. 제조한 용액에 카르보닐(carbonyl)의 몰비 대 은염의 몰비 값이 10 : 1로 되는 AgCF $_{3}$SO$_{3}$를 첨가하여 분자 수준으로 분산시킨다.

제조된 고분자-은염 용액을 유리판 위에 200㎛ 두께로 코팅을 하고 용매를 날려 고분자-은염 필름을 제조한다. 제조된 고분자 은염 필름을 공기 중에서 자외선 램프로 조사하여 복합 박막을 제조한다.

4. 실시예 8

Poly(2-ethyl-2-oxazoline)(POZ; 분자량은 5×10 ^{5}, Aldrich)를 물에 20중량%로 녹여서 고분자 용액을 제조한다. 제조한 용액에 카르보닐(carbonyl)의 몰비 대 은염의 몰비 값이 4 : 1로 되는 $AgCF_3SO_3$를 첨가하여 분자 수준으로 분산시킨다.

제조된 고분자-은염 용액을 상기 실시예 1과 같은 방법으로 복합 박막을 제조한다. 고분자 매트릭스 내에 제조된 은의 크기는 평균 10nm이고 응집체 없이 잘 분산된 형태를 하고 있다.

5. 실시예 9

Poly(2-ethyl-2-oxazoline)(POZ; 분자량은 5 ×10 ^{5}, Aldrich)를 물에 20중량%로 녹여서 고분자 용액을 제조한다. 제조한 용액에 카르보닐(carbonyl)의 몰비 대 은염의 몰비 값이 1 : 1로 되는 $AgBF_4$를 첨가하여 분자 수준으로 분산시킨다.

제조된 고분자-은염 용액을 상기 실시예 1과 같은 방법으로 복합 박막을 제조한다. 고분자 매트릭스 내에 제조된 은의 크기는 평균 9nm이고 응집체 없이 잘 분산된 형태를 하고 있다

6. 실시예 10

Poly(2-ethyl-2-oxazoline)(POZ; 분자량은 5 ×10 ^{5}, Aldrich)를 물에 20중량%로 녹여서 고분자 용액을 제조한다. 제조한 용액에 카르보닐(carbonyl)의 몰비 대 은염의 몰비 값이 1 : 1로 되는 $AgNO_3$를 첨가하여 분자 수준으로 분산시킨다.

제조된 고분자-은염 용액을 상기 실시예 1과 같은 방법으로 복합 박막을 제조한다. 고분자 매트릭스 내에 제조된 은의 크기는 평균 10nm이고 응집체 없이 잘 분산된 형태를 하고 있다.

7. 실시예 11

Poly(2-ethyl-2-oxazoline)(POZ; 분자량은 5 ×10 ^{5}, Aldrich)를 물에 20중량%로 녹여서 고분자 용액을 제조한다. 제조한 용액에 카르보닐(carbonyl)의 몰비 대 은염의 몰비 값이 1 : 1로 되는 $AgClO_4$를 첨가하여 분자 수준으로 분산시킨다.

제조된 고분자-은염 용액을 상기 실시예 1과 같은 방법으로 복합 박막을 제조한다. 고분자 매트릭스 내에 제조된 은의 크기는 평균 9.5nm이고 응집체 없이 잘 분산된 형태를 하고 있다

8. 실시예 12

폴리비닐피롤리돈(Poly vinyl pyrrolidone, PVP; 분자량은 1 ×10 ^{6}, Polyscience)를 물에 20중량%로 녹여서 고분자 용액을 제조한다. 제조한 용액에 카르보닐(carbonyl)의 몰비 대 은염의 몰비 값이 1 : 1로 되는 $AgCF_3SO_3$를 첨가하여 분자 수준으로 분산시킨다. 제조된 고분자-은염 용액을 유리판 위에 상기 실시예 1과 같은 방법으로 복합 박막을 제조한다.

9. 실시예 13

폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP; 분자량은 1 ×10 ^{6}, Polyscience)을 물에 20중량%로 녹여서 고분자 용액을 제조한다. 제조한 용액에 카르보닐(carbonyl)의 몰비 대 은염의 몰비 값이 1 : 1로 되는 $AgBF_4$를 첨가하여 분자 수준으로 분산시킨다.

제조된 고분자-은염 용액을 유리판 위에 상기 실시예 1과 같은 방법으로 복합 박막을 제조한다. 고분자 매트릭스 내에 제조된 은의 크기는 평균 9.5nm이고 응집체 없이 잘 분산된 형태를 하고 있다. 결과는 도 1에 나타낸 구조를 갖는다.

10. 실시예 14~17

폴리비닐피롤리돈(Poly vinyl pyrrolidone, PVP; 분자량은 1 ×10 ^{6}, Aldrich)을 물에 20중량%로 녹여서 고분자 용액을 제조한다. 제조한 용액에 카르보닐(carbonyl)의 몰비 대 은염의 몰비 값이 2 : 1로 되는 $AgBF_4$를 첨가하여 분자 수준으로 분산시킨다.

제조된 고분자-은염 용액을 유리판 위에 코팅을 하고 상기 실시예 1과 같은 방법으로 자외선을 시간에 따라 조사하여 복합 박막을 제조한다. 고분자 매트릭스 내에 제조된 은의 크기는 평균 9.5nm이고 응집체 없이 잘 분산된 형태를 하고 있다. 각 시료에 대한 표면 전도도를 다음의 표 4에 나타내었다.

[표 4]

	자외선 조사시간(hr)	표면 이온 전도도(Ω/cm)
비교 예 2	0	0
실시예 14	0.17	9×10^{-3}
실시예 15	0.5	5×10^{-4}
실시예 16	1.75	2.37×10^{-3}
실시예 17	4	3.37×10^{-3}

11. 실시예 18

폴리비닐피롤리돈(Poly vinyl pyrrolidone, PVP; 분자량은 1 ×10 ^{5}, Aldrich)을 물에 20중량%로 녹여서 고분자 용액을 제조한다. 제조한 용액에 카르보닐(carbonyl)의 몰비 대 은염의 몰비 값이 4 : 1로 되는 $AgBF_4$를 첨가하여 분자 수준으로 분산시킨다.

제조된 고분자-은염 용액을 상기 실시예 1과 같은 방법으로 복합 박막을 제조한다. 고분자 매트릭스 내에 제조된 은의 크기는 평균 10nm이고 응집체 없이 잘 분산된 형태를 하고 있다.

12. 실시예 19

폴리에틸렌옥사이드(Poly ethylene oxide; 분자량은 1 ×10 ^{6}, Aldrich)를 물에 2중량%로 녹여서 고분자 용액을 제조한다. 제조한 용액에 고분자의 기본 단위인 산소의 몰비 대 은염의 몰비 값이 1 : 1로 되는 $AgBF_4$를 첨가하여 분자 수준으로 분산시킨다.

제조된 고분자-은염 용액을 상기 실시예 1과 같은 방법으로 복합 박막을 제조한다. 고분자 매트릭스 내에 제조된 은의 크기는 평균 10nm이고 응집체 없이 잘 분산된 형태를 하고 있다.

13. 실시예 20

폴리에틸렌옥사이드(Poly ethylene oxide; 분자량은 1 ×10 ^{6}, Aldrich)를 물에 2중량%로 녹여서 고분자 용액을 제조한다. 제조한 용액에 카르보닐(carbonyl)의 몰비 대 은염의 몰비 값이 4 : 1로 되는 $AgBF_4$를 첨가하여 분자 수준으로 분산시킨다.

제조된 고분자-은염 용액을 상기 실시예 1과 같은 방법으로 복합 박막을 제조한다. 고분자 매트릭스 내에 제조된 은의 크기는 평균 12nm이고 응집체 없이 잘 분산된 형태를 하고 있다.

14. 실시예 21

폴리에틸렌옥사이드(Poly ethylene oxide; 분자량은 1 ×10 ^{6}, Aldrich)를 물에 2중량%로 녹여서 고분자 용액을 제조한다. 제조한 용액에 카르보닐(carbonyl)의 몰비 대 은염의 몰비 값이 1 : 1로 되는 $AgCF_3SO_3$를 첨가하여 분자 수준으로 분산시킨다.

제조된 고분자-은염 용액을 상기 실시예 1과 같은 방법으로 복합 박막을 제조한다. 고분자 매트릭스 내에 제조된 은의 크기는 평균 10nm이고 응집체 없이 잘 분산된 형태를 하고 있다.

15. 실시예 22

제 3세대 스타버스트(Starburst) 덴드리머(폴리아미도아민; 분자량 6909, Aldrich)를 말단 아민기를 기준으로 $HAuCl_4$를 몰비로 8 : 1로 수용액을 만들고, 이를 폴리비닐피롤리돈의 20중량% 용액에 섞어, 덴드리머 내에 금염이 침투되게 하고, 고분자와 잘 섞이게 하여, 상기 실시예 1의 방법으로 막을 제조하고 자외선을 조사 하여 금속-고분자 복합 소재를 제조한다.

덴드리머 내부로 침투된 금이 환원되고, 덴드리머에 싸여 있어 금속끼리의 응집이 일어나자 않아 그 크기가 일정하고 분산이 잘된 복합 소재를 얻을 수 있다.

TEM을 통해 측정한 덴드리머 내부의 금 입자의 크기는 평균 4nm이고 응집체 없이 잘 분산된 형태를 하고 있다.

16. 실시예 23

제 4세대 스타버스트(Starburst) 덴드리머(폴리아미도아민; 분자량 14279, Aldrich)를 말단 아민기를 기준으로 $HAuCl_4$를 몰비로 8 : 1로 수용액을 만들고, 이를 폴리비닐피롤리돈 20중량% 용액에 섞어 덴드리머 내에 금염이 침투되게 하고, 고분자와 잘 섞이게 하여, 상기 실시예 1의 방법으로 막을 제조하고 자외선을 조사하여 금속-고분자 복합 소재를 제조한다.

덴드리머 내부로 침투된 금이 환원되고, 덴드리머에 싸여 있어 금속끼리의 응집이 일어나자 않아 그 크기가 일정하고 분산이 잘된 복합 소재를 얻을 수 있다.

TEM을 통해 측정한 덴드리머 내부의 금 입자의 크기는 평균 5nm이고 응집체 없이 잘 분산된 형태를 하고 있다. 금의 형성을 금의 플라즈몬 피크(plasmon peak)를 자외선-가시광선(UV-VIS) 흡수 스펙트럼으로 측정하여, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

17. 실시예 24

금속 전구체로 $HAuCl_4$를 사용하여 상기 실시예 1과 같은 방법으로 복합 소재를 제조하였다. TEM을 통해 측정한 금 입자의 크기는 평균 10nm이고 응집체 없이 잘 분산된 형태를 하고 있다.

18. 실시예 25

금속 전구체로 $HAuCl_4$와 $AgBF_4$를 1 : 1 몰비로 섞은 금속염을 사용하여 상기 실시예 1과 같은 방법으로 복합 소재를 제조하였다.

19. 실시예 26

금속 전구체로 $FeCl_2$ 금속염을 사용하여 상기 실시예 1과 같은 방법으로 복합 소재를 제조하였다.

20. 실시예 27

금속 전구체로 $CoCl_2$ 금속염을 사용하여 상기 실시예 1과 같은 방법으로 복합 소재를 제조하였다.

발명의 효과

상기한 바와 같이 이루어진 본 발명은 기존의 금속 나노 입자 제조 및 나노 입자를 매트릭스 내에 분산하는 2중의 공정을 간단화 함과 아울러, 기존의 복합 재료 공정의 문제점인 나노 입자들간의 응집체 형성의 문제를, 금속 입자의 전구체를 분자 수준으로 매트릭스 내에 잘 분산시켜 최종 형태(주로 필름 형태)로 제조하고 인-시츄(in-situ)로 금속을 빛에 의해 환원시켜, 사용한 매트릭스에 따라 입자의 크기가 조절되고, 응집이 일어나지 않는 복합 소재를 제조할 수 있다.

이상에서는 본 발명을 특정의 바람직한 실시예를 예로 들어 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상기한 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

적어도 1종의 금속 전구체를 고분자 물질로 된 매트릭스에 분자 수준으로 분산시키는 단계와;

분자 수준으로 분산된 금속 전구체를 포함하는 매트릭스에 광선을 조사하여 상기 금속 전구체를 금속으로 환원시켜 고정시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 단위 크기의 금속 입자가 함유된 고분자 복합 소재의 제조 방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 매트릭스 소재는 광선을 조사받아 전자가 여기하여 $\pi \rightarrow \pi^*$전이 또는 $n \rightarrow \pi^*$전이를 하여 활성 라티칼이 형성되는 기능기를 갖고 있는 고분자 물질과 상기 고분자와 상용성이 있는 무기물 중에서 어느 한 종류인 것을 특징으로 하는 나노 단위 크기의 금속 입자가 함유된 고분자 복합 소재의 제조 방법.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 매트릭스 소재는 카르보닐기와 고립 전자쌍(lone-pair) 구조의 원자를 포함하는 헤테로원자(heteroatom) 및 이들의 기능기를 포함하는 공중합체 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 나노 단위 크기의 금속 입자가 함유된 고분자 복합 소재의 제조 방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 매트릭스 소재는 그 분자 구조가 선형, 비선형, 덴드리머, 하이퍼 브렌치 고분자 중에서 적어도 어느 1종이 선택된 고분자 구조인 것을 특징으로 하는 나노 단위 크기의 금속 입자가 함유된 고분자 복합 소재의 제조 방법.

청구항 5.

제 1 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 매트릭스 소재는 폴리프로필렌, 이축 연신 폴리프로필렌, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리아미드 6, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리-4-메틸-1-펜텐, 폴리부틸렌, 폴리펜타디엔, 폴리염화비닐, 폴리카보네이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-부텐-프로필렌 터폴리머, 폴리옥사졸린, 폴리에필렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈과 그들의 유도체 중에서 선택된 적어도 어느 한 종류인 것을 특징으로 하는 나노 단위 크기의 금속 입자가 함유된 고분자 복합 소재의 제조 방법.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 상기 금속 전구체는 미세 금속 입자의 이온을 낼 수 있는 금속염을 이용하는 것을 특징으로 하는 나노 단위 크기의 금속 입자가 함유된 고분자 복합 소재의 제조 방법.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 상기 금속 전구체는 Au, Pt, Pd, Cu, Ag, Co, Fe, Ni, Mn, Sm, Nd, Pr, Gd, Ti, Zr, Si, In 원소, 상기 원소의 금속간 화합물(intermetallic compound), 상기 원소의 2성분 합금, 상기 원소의 3성분 합금, 상기 원소 중 적어도 하나를 추가로 포함하면서 바륨페라이트 및 스트론튬 페라이트를 제외한 Fe의 산화물로 이루어진 군에서 선택된 금속염으로 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 나노 단위 크기의 금속 입자가 함유된 고분자 복합 소재의 제조 방법.

청구항 8.

제 1항에 있어서, 상기 광선은 자외선과 가시광선 중에서 어느 한 광선을 이용하는 것을 특징으로 하는 나노 단위 크기의 금속 입자가 함유된 고분자 복합 소재의 제조 방법.

청구항 9.

제 1항에 있어서, 상기 금속 전구체의 양은 사용하는 고분자 매트릭스의 기본 기능기 단위의 몰비로, 1 : 100 에서 2 : 1(금속 몰 : 매트릭스 기능기 몰)까지의 양을 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 단위 크기의 금속 입자가 함유된 고분자 복합 소재의 제조 방법.

청구항 10.

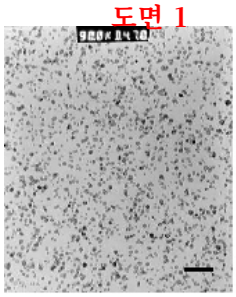
제 1항에 있어서, 상기 금속 전구체를 매트릭스에 분산시키는 방법은 매트릭스를 용매 또는 용융시켜서, 금속과 상기 금속을 포함하는 화합물을 첨가하여 해당 금속을 이온화시킴으로써, 금속 전구체를 매트릭스에 균일한 분포로 분산시키는 것을 특징으로 하는 나노 단위 크기의 금속 입자가 함유된 고분자 복합 소재의 제조 방법.

청구항 11.

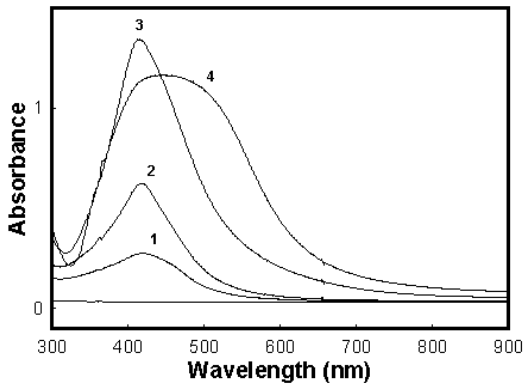
제 1항의 방법에 의하여 제조된 것을 특징으로 하는 나노 단위 크기의 금속 입자가 함유된 고분자 복합 소재.

도면

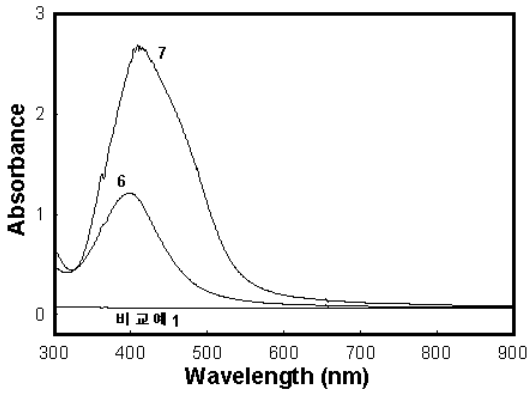
도면 1



도면 2


Absorbance
Wavelength (nm)
0
1
300
400
500
600
700
800
900
1
2
3
4

도면 3


Absorbance
Wavelength (nm)
0
1
2
3
300
400
500
600
700
800
900
6
7
비교예 1

도면 4