



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0146240
 (43) 공개일자 2016년12월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 5/00 (2006.01) *C08K 3/10* (2006.01)
H05K 1/09 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C01G 5/00 (2013.01)
C08K 3/10 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0083233
 (22) 출원일자 2015년06월12일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
전관구
 경기도 성남시 분당구 서판교로66번길 13-10 ,
 1층(판교동)
 (72) 발명자
전관구
 경기도 성남시 분당구 서판교로66번길 13-10 ,
 1층(판교동)

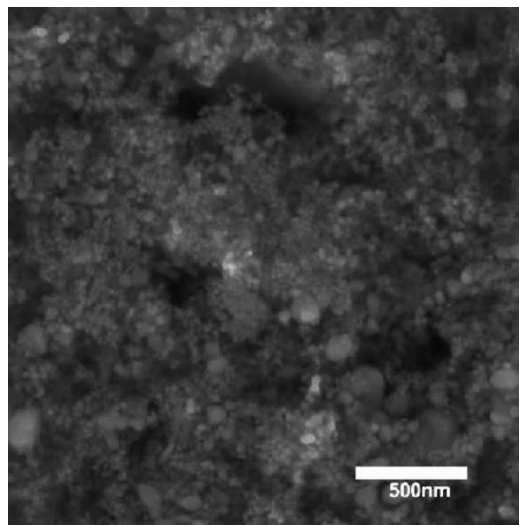
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **염기성 계면활성제를 이용한 산화은나노 및 은나노 제조 방법**

(57) 요약

나노 기술, 소재 기술 등이 지속적으로 발전함에 따라 인쇄전자 산업이 성장하고 있다. 인쇄전자는 기존의 금속 박판 에칭공정과 달리 금속이나 금속산화물 입자로 잉크를 만들고 필요한 만큼만 직접 인쇄하여 전기전도성이나 열전도성 패턴을 만들어내는 기술이다. 본 발명은 이와 같은 인쇄전자에 가장 많이 쓰이고 있는 은잉크를 효율적으로 만들게 해주는 원료의 구성과 공정이다. 우리는 산화은나노와 은나노의 낮은 생산성을 개선하고 품질을 향상시켜서 인쇄전자에 더 적합한 경제적인 제조방법을 제공한다. 이것을 위해 은염, 염기성물질, 계면활성제, 용매로 구성된 최적의 물질 조합을 찾아 높은 경제성으로 더 작은 입자를 균질하게 만들 수 있게 하였다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H05K 1/097 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

Cocamide DEA, Cocamide MEA, Decyl glucoside, Decyl polyglucoside, Lauryl glucoside, Octyl glucoside 에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 계면활성제와 은염, 염기성물질, 용매를 혼합하여 산화은나노 입자 및 그 분산액을 제조하는 방법

청구항 2

제1항에 있어, 산화은나노 입자의 평균 크기는 300nm이하인 나노금속 제조 방법

청구항 3

제1항에 있어, 산화은나노 입자 분산액은 리터당 0.5mol이상의 산화은을 포함하는 산화은나노입자 분산액 제조 방법

청구항 4

제1항에 있어, 산화은나노 입자 분산액은 리터당 1mol이상의 산화은을 포함하는 산화은나노입자 분산액 제조 방법

청구항 5

제1항에 있어, 용매는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 글리세롤, 프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 산화은나노입자 제조 방법

청구항 6

제1항에 있어, 결과물인 산화은나노입자 분산액을 가열하여 산화은나노입자를 은나노입자로 바꿔주는 단계가 추가된 산화은나노입자 및 그 분산액 제조 방법

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 기술은 전자인쇄에 유용한 은나노 입자를 효율적으로 제조하는 방법이다.

배경기술

[0002] 인쇄전자는 인쇄기술을 통해 전자 소자 및 부품을 만들어내는 것을 말한다. 즉, 도전성 또는 기능성 잉크를 플라스틱이나 종이, 형질 등 기판에 찍어 원하는 기능의 제품을 만드는 것이다. 반도체, 트랜지스터, 저항, 절연층 등을 미리 디자인된 형태로 그려낸다. 인쇄전자는 실리콘 등 무기물이 아닌 유기물에 기반한 전자 소자 제조의 유기 전자(Organic Electronics), 딱딱하고 정형화된 소자나 부품에서 벗어나 구부릴 수 있는 필름을 기반으로 제품을 만드는 유연전자(Flexible Electronics) 등과 맥을 같이 한다. 인쇄전자는 기존의 실리콘 기반의 배치(Batch) 타입 제조 공정을 연속공정(Roll-to-roll)으로 바꿀 수 있게 한다. 인쇄에 기반한 롤투롤 공정은

기본적으로 필요한 재료만을 필름 또는 기판 위에 추가하는 방식으로, 기존의 광식각 (Photolithography) 등에 의한 복잡한 공정을 크게 줄일 수 있다. 기존 공정은 대개 대규모 설비 투자가 수반된다. 반면, 인쇄전자는 필름과 같은 유연한 재료를 활용하여 회전롤에 감아 인쇄하는 방식이 가능하다. 기존 소자 제조 공정과 비교할 때, 아직까지 정밀도는 낮지만 생산 비용은 저렴하다는 장점을 가지고 있다. 롤투롤 연속공정이라 제조 스피드 또한 크게 높일 수 있다. 제품에 따라 다르겠지만, 인쇄방식을 통해 적게는 40%, 많게는 90% 이상 생산 원가를 줄일 수 있다는 분석이다. 아울러 기존 실리콘 기반 공정에서 쓰고 버리는 재료나 독성 물질의 사용량, 에너지 소비 등도 대폭 줄일 수 있어 환경 친화적인 특징도 있다. 보다 다양하고 유연한 기판 혹은 기질에 기능성 소자나 회로, 메모리 등을 심을 수 있어, 인쇄전자는 고객이나 소비자의 디자인에 대한 욕구를 충족시키고 동시에 새로운 수요도 창출할 수 있을 것이다. 인쇄전자는 과거 인쇄회로기판의 회로, 반도체의 포토마스크, 디스플레이의 컬러필터 등 일부 영역에 제한적으로 적용되어 왔다. 전혀 새로운 영역은 아니다. 하지만 2000년대 중반 이후 각종 잉크 및 기판 재료와 미세 인쇄 기술이 발전·융합 하면서 새로운 성장 영역으로 주목을 받고 있다. 이는 나노 기술, 소재 기술 등 관련 기술이 지속적으로 발전하고 있기 때문이다.

[0003] 인쇄전자에 가장 많이 사용되고 있는 은나노는 나노 사이즈가 뒀에 따라 낮은 소결온도를 가지고, 얇은 전극 형성이 가능해서 유연성을 가지는 필름상 기판에 가장 적합한 전극 소재로 사용되고 있다. 이미 은나노 잉크와 전극은 상용화되어 연성회로기판, 수 μm 의 미세 전극패턴 회로기판, RFID 안테나, 태양전지 미세 배선, 전도성 첨가제 등으로 사용되고 있다. 산화은나노 역시 100nm이하가 되면 150도 이하에서도 산화은으로 변환이 가능하여 인쇄전자에 일부 사용되고 있다. 150도는 PET와 Nylon등의 수축 변형이 발생하지 않는 최고 온도여서 인쇄전자에서는 열처리의 적정온도로 취급되고 있다.

[0004] 은나노를 제조하는 기술은 많이 나와있는데 물리적인 방법과 화학적인 방법으로 구분된다. 물리적인 방법은 대표적으로 고밀도 플라즈마를 이용해 마이크로 사이즈 은을 나노사이즈로 분해하는 방법으로 고순도의 은나노를 필요로 하는 경우 많이 사용된다. 화학적인 방법이 본 발명의 범주로 은염을 원료로 용매와 환원제를 첨가하여 은나노를 용액 중에서 만드는 방법이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 국내특허 10-2008-0081060, 10-2008-0060982, 10-2006-0101844 들도 화학적 방법으로 액상 합성법을 이용하고 있는데, 고가의 환원제와 저농도의 혼합액에서 질산은과 같은 은염을 은으로 환원시켜 은나노 입자를 제조하고 있다.

(특허문헌 0002) 국내특허 10-2007-0079072에서는 폴리올 공정으로 -OH기의 고온 환원력을 이용하여 은염을 환원시키면서, 잘 알려진 계면활성제를 사용하여 은나노를 제조하고 있다. 이 방법은 100도 이상의 고온에서 은나노를 제조하기 때문에 은나노 입자가 커지고 서로 뭉쳐서 성장하게 된다. 계면활성제로 성장을 막아야 하나 환원온도에서는 계면활성제의 활성이 떨어지므로 다량을 추가 해줘야 하는 공정상의 부담이 생긴다. 그 결과 폐기물도 많아지는 단점이 따른다.

(특허문헌 0003) 국내특허 10-2007-0086884에서는 저온분해가 가능한 새로운 형태의 은염을 제조하여 150도 정도의 저온 분해로 은나노를 제조하고 있다. 이 과정에서 만들어야 하는 저온분해 은염의 제조 단가가 높은 것으로 알려져 있다.

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Nanoscale Research Letters, 8:318, 2013 에서는 폴리페놀의 일종인 epicatechin 과 epicatechin gallate을 환원제로 써서 은나노를 만드는 방법을 소개한다. International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering, 2:3, 2009에서는 sodium dodecyl sulphate로 입자의 성장을 막고 hydrazine의 환원시키는 방법으로 은나노를 제조하고 있다. Journal of Chemical Education, Vol. 84, No. 2, 2007에서는 sodium borohydride으로 물 속에서 저농도로 환원시키는 방법으로 은나노를 제조하고 있다. 모두 비싸고 유해성이 큰 환원제를 써서 제조하고 있다. 이와 같은 방법들이 은나노를 제조하는 일반적인 방법들이었다. 그렇기에 은나노는 비쌌다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 우리는 인쇄전자에 적합한 산화은나노와 은나노의 낮은 생산성을 개선하고 품질을 향상시켜 인쇄전자가 더 넓고 많은 범위에 사용될 수 있게 하려고 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 은염, 염기성물질, 계면활성제, 용매를 혼합하여 산화은나노 입자를 제조하는 1단계와

[0009] 1단계 혼합액을 가열하여 산화은나노를 은나노로 변화시키는 2단계로 구성된다.

[0010] 여기서 은염이란 은(Ag)과 산의 결합에 의해 생긴 염(salt)형태를 말하는 것으로, 질산은, 염화은, 황산은, 아세트산은, 옥살산은, 카보닐은의 형태가 대표적이다. 또는 이를 포함하는 금속염 화합물로 합금의 제조도 가능할 것이다.

[0011] 염기성 물질이란 KOH, NaOH, NH₄OH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, LiOH로 이루어진 군에서 선택된 물질 하나 이상을 포함한 것으로 은의 산 관능기(functional group)와 결합하고 OH를 내뱉어서 은염을 산화은으로 바꿔주는 기능을 한다.

[0012] 계면활성제는 물 속에서 친수기와 소수기로 나뉘어지는 분자를 말하는 것으로 포괄적으로 가용화제, 유화제로 불리는 것들을 포함한다. 계면활성제가 나노 이하의 물질을 만드는데 유용하다는 사실은 이미 잘 알려진 사실이다. 본 발명의 목표인 고농도 고품질 산화은나노 및 은나노 분산액을 만들기 위해서는 꼭 필요한 것으로, 계면활성제의 성능에 따라 나노 분산액의 농도와 입자 크기가 결정된다.

[0013] 본 발명의 특징은 염기성 물질을 사용하므로 산성이나 중성의 계면활성제를 사용하면 염기성 물질과 반응하거나 기능을 잃어버리게 된다. 따라서, 계면활성제는 여타의 계면활성제 대비 높은 염기성을 띄고, PH 11이상의 강염기성 용액과 만나서도 기능을 잃지 않아야 한다. 우리는 이와 같은 조건을 만족하는 계면활성제를 찾아 다양하고 많은 종류를 테스트하였고, 본 공정에 적합한 계면활성제로 Cocamide diethanolamine(DEA), Cocamide monoethanolamine(MEA), Decyl glucoside, Decyl polyglucoside, Lauryl glucoside, Octyl glucoside를 찾았다. 본 계면활성제들은 비이온성 계면활성제에 해당하며, 1wt% 수용액으로 만들면 물분자를 이온화시켜 PH 8.0~11.5사이가 나오는 것을 특징을 가져 염기성 환경에서도 산화은나노를 작고 균질하며 고농도로 만들 수 있게 해준다.

[0014] 용매는 환원성을 갖는 용매가 적합하다. 대표적 용매는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 글리세롤, 프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜 등이 있다. 이들 용매는 온도가 올라갈수록 환원성이 높아져 일정온도에서는 산화은나노 입자를 환원시켜 은나노 입자로 바꿔준다. 이것을 폴리올 공정이라 한다. 하지만 온도가 올라갈수록 은나노 입자가 서로 뭉쳐 입자가 커지는 문제도 가지고 있다. 본 발명은 이 과정에 적합한 상기의 계면활성제를 찾아 공정을 최적화시켰다. 상기의 환원성 용매는 끝단의 -OH기가 염기성 계면활성제의 끝단과 유사하여 최적의 조합을 이룬다. 따라서 상기 계면활성제는 고온의 환원성 용매에서도 높은 능력을 보여 나노입자의 뭉침을 효과적으로 막아준다. 용매는 상기 환원성 용매의 단독사용, 혼합사용, 물이나 다른 유기용매와의 혼합사용이 가능하다. 혼합은 점도를 떨어뜨려 입자의 분산성을 높일 수 있다. 용매를 환원성이 없는 물이나 기타 극성용매를 사용하여 산화은나노입자를 제조한 후 상기의 환원성 용매를 첨가하고 가열하여 산화은을 만드는 방법도 가능하다.

[0015] 은염, 염기성물질, 계면활성제, 용매의 혼합 방법은 다양하게 할 수 있다. 은염과 염기성 물질은 용매에 따로 녹이지만 계면활성제는 양쪽 어디든 들어갈 수 있다. 가장 용이한 방법으로 금속염을 소량의 용매에 녹이고, 염기성물질과 계면활성제를 나머지 용매에 녹인다. 염기성액을 저어주며 금속염액을 서서히 넣어준다. 이때 온도에 따라 입자 크기가 변할 수 있는데, 본 반응은 발열 반응이므로 적합하게는 상온 이하로 냉각하며 섞어주는 것이 좋다. 필요한 입자 크기의 정도에 따라 온도를 상온 이하로 내리거나 올리는 것도 가능하다.

[0016] 이와 같은 조절을 통해 통상 평균 300nm이하의 산화은나노와 은나노의 제조가 가능하다. 그 이상 크기의 입자의 제조도 가능하지만, 그 이상에서는 나노의 효과를 두드러지게 보기가 어렵다.

[0017] 본 발명이 목표로 하는 산화은나노 또는 은나노 분산액의 농도는 리터당 0.5mol이상으로 참고한 논문과 특허 대비 꽤 높은 수준이다. 고농도로 만들 수 있다는 것은 높은 경제성을 확보하는 것이어서 산업적 이용가능성을 크게 높이는 기술이다. 본 발명의 기술을 적용하여 용매를 최소화시키고 각각의 농도를 최적화 시키면 리터당 1mol이상의 산화은나노 또는 은나노 분산액의 제조가 가능하다.

[0018] 일반적으로 계면활성제가 없는 수십 마이크로 산화은 입자의 열에 의한 은으로의 변환은 120도 이상을 필요로 한다. 하지만 나노크기의 산화은 입자는 크기에 따라 100도에서 상온까지의 온도에서도 은으로 변환이 가능하다. 이 경우에도 상기 환원성 용매는 필요하다. 30nm 이하 산화은 입자는 글리세린 속에서 30도의 온도만으로도 은으로 변환되지만 시간이 많이 필요한 단점이 있다. 이에 본 발명에서는 계면활성제의 도움을 받아 은 나노의 성장을 막고, 온도를 올려 빠른 시간에 산화은을 은으로 전환하는 방법도 찾았다. 승온의 범위는 산화은의 크기에 따라 결정되지만 대체적으로 산화은 제조온도에서 10도 이상이고, 보다 적합하게는 30도 이상의 승온이 효율적인 범위인 것으로 나타났다. 이를 통해 24시간 내에 산화은을 은으로 변환시킬 수 있다.

[0019] 본 발명의 기본 반응은 당 분야에서 많이 알려진 것들이지만 지금까지 은나노를 만드는데 많이 사용되지는 않았다. 기존의 알려진 계면활성제들이 염기성 용액에서 기능을 잘 하지 못했기 때문에 산업적으로 이용 가능한 균질한 입자를 얻지 못했기 때문이다. 하지만 본 발명은 샴푸나 화장품에서 사용되던 계면활성제 중에 특별히 본 공정에 맞는 계면활성제를 찾아 공정을 최적화시키고 결과물을 개선하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 효과

[0020] 산화은나노와 은나노의 낮은 생산성이 개선되고 균일성이 향상되어 인쇄전자에 더 적합하고 경제적인 전극 원료의 제조가 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도1. 실시예 1에 따른 산화은나노 입자의 SEM 사진
- 도2. 실시예 1에 따른 은나노입자의 SEM 사진
- 도3. 실시예 2에 따른 산화은나노 입자의 SEM 사진
- 도4. 실시예 2에 따른 은나노입자의 SEM 사진
- 도5. 비교예 1에 따른 산화은 입자의 SEM 사진
- 도6. 비교예 1에 따른 은 입자의 SEM 사진

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 실시예를 중심으로 발명의 상세 내용을 설명한다. 발명의 범위는 상기 과제의 해결수단에 의해 상세히 뒷받침됐다.

[0023] 실시예1

[0024] 순도 99.9%의 질산은 170g을 글리세린 300g에 녹여서 상온의 1번 용액을 준비한다. 수산화나트륨 40g을 물500g에 녹이고, Decyl polyglucosede 순도 50%액을 10g 넣어서 고르게 섞어 2번 용액을 만들었다. 2번 용액을 20도의 항온순환조에 넣고 교반하며 1번 용액을 10분에 걸쳐 조금씩 섞어주었다. 전체 용액은 검은색으로 변하였다. 샘플을 채취하여 증류수로 희석과 원심분리로 침강을 5회 반복하고 분말을 회수하였다. 전자현미경으로 입자크기를 확인하였다.

[0025] 항온순환조의 온도를 60도로 올려서 24시간 유지시키고 다시 샘플을 채취하여 증류수로 희석과 원심분리로 침강을 5회 반복하고 분말을 회수하였다. 전자현미경으로 입자크기를 확인하고, PET필름 위에 2um두께의 인쇄전극을 만들어 150도 열처리 후 전기전도도를 확인하였다. 전기전도도는 $3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{Cm}$ 가 나왔다.

[0026] 전자현미경 관찰결과 도1의 산화은나노는 20~30nm수준 인 것으로 나왔으며, 도2의 환원된 은나노는 50~100nm인 것으로 나왔다. 이는 그라비아, 읍셋, 프렉소 인쇄 등의 대용량 전자인쇄용 은나노 잉크를 만들기에 충분한 정도이다. 상기 실시예에서와 같이 글리세린을 필요한 만큼만 사용하고 나머지를 물을 사용하면 경제성을 올릴 수 있고 산업폐기물의 양을 줄일 수 있다는 장점과 함께 점도를 떨어뜨려 입자들의 분산성을 좋게 할 수 있어 입자들의 균일성을 올릴 수 있다는 장점도 있다. 물론 글리세린이나 에틸렌글리콜 같은 환원성 유기용매만의 사용도 가능하다.

[0027] 도1과 2를 보면 산화은에서 은으로 변환되면서 일부가 성장하여 20~30nm의 입자가 50~100nm정도까지 성장된 것을 볼 수 있다.

[0028] 실시예2

[0029] 순도 99.9%의 질산은 170g을 에틸렌글리콜 300g에 녹여서 상온의 1번 용액을 준비한다. 수산화나트륨 40g을 물 500g에 녹이고, Cocamide DEA 순도 95% 용액을 10g 넣어서 고르게 섞어 2번 용액을 만들었다. 2번 용액을 20도의 항온순환조에 넣고 교반하며 1번 용액을 10분에 걸쳐 조금씩 섞어주었다. 전체 용액은 검은색으로 변하였다. 샘플을 채취하여 증류수로 희석과 원심분리로 침강을 5회 반복하고 분말을 회수하였다. 전자현미경으로 입자크기를 확인하였다.

[0030] 항온순환조의 온도를 80도로 올려서 12시간 유지시키고 다시 샘플을 채취하여 증류수로 희석과 원심분리로 침강을 5회 반복하고 분말을 회수하였다. 전자현미경으로 입자크기를 확인하고, PET필름 위에 2um두께의 인쇄전극을 만들어 150도 열처리 후 전기전도도를 확인하였다. 전기전도도는 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 가 나왔다.

[0031] 전자현미경 관찰결과 도3의 산화은나노는 50nm정도 인 것으로 나왔으며, 도4의 환원된 은나노 역시 50nm수준인 것으로 나왔다. 이는 그라비아, 옵셋, 프렉소 인쇄 등의 대용량 전자인쇄용 은나노 잉크를 만들기에 충분한 정도이다. 목적에 따라 더 낮은 전기전도도를 원하는 경우는 너무 작은 나노입자의 사용은 적합하지 않을 수 있다. 나노입자 사이에는 용매가 존재하기 때문에 코팅 후 건조 시 수축량이 늘어난다. 그 결과 너무 두꺼운 전극에서는 크랙이 발생하므로 수um를 넘어가는 두꺼운 전극은 만들기 힘들다. 또한 나노입자 사이에는 계면활성제와 분산제가 미량 남기 때문에 너무 작은 입자는 소결 후에도 전기전도도가 조금 나빠지게 된다.

[0032] 비교예1

[0033] 순도 99.9%의 질산은 170g을 디에틸렌글리콜 300g에 녹여서 상온의 1번 용액을 준비한다. 수산화나트륨 40g을 물500g에 녹여 계면활성제 없이 2번 용액을 만들었다. 2번 용액을 항온순환조에 넣고 20도로 교반하며 1번 용액을 10분에 걸쳐 조금씩 섞어주었다. 전체 용액은 검은색으로 변하였다. 샘플을 채취하여 증류수로 희석과 원심분리로 침강을 5회 반복하고 분말을 회수하였다. 전자현미경으로 입자크기를 확인하였다.

[0034] 항온순환조의 온도를 60도로 올려서 24시간 유지시키고 다시 샘플을 채취하여 증류수로 희석과 원심분리로 침강을 5회 반복하고 분말을 회수하였다. 전자현미경으로 입자크기를 확인하고, PET필름 위에 2um두께의 인쇄전극 제작을 시도하였다. 큰 입자들의 방해로 인해 균일한 전극을 얻을 수 없었다. 반면 5um두께의 인쇄전극을 얻을 수 있었으나 경제성을 상실하여 추가 테스트를 실시하지 않았다.

[0035] 도5는 비교예1에 의해 생성된 산화은 입자의 SEM사진이다. 50nm이하의 작은 입자와 1um정도의 큰 입자가 혼재하는 것을 볼 수 있다. 계면활성제가 없었기 때문에 용액의 위치별 교반상태에 따라 입자 크기가 많이 달라지기 때문일 것이다. 도6는 비교예1에 의해 생성된 은 입자의 SEM사진이다. 산화은에서 작았던 입자들이 조금 더 크게 성장한 것을 볼 수 있으며, 여전히 나노와 마이크로 입자가 섞여서 나온다.

산업상 이용가능성

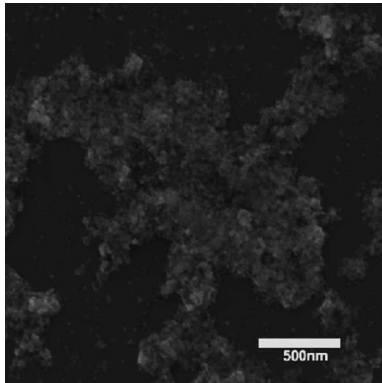
[0036] 본 발명을 통해 만들어지는 산화은나노입자와 은나노입자는 박막 전극소재로 산업상에 유용하게 사용되고 있다. 하지만 그 제조 방법에 따라 많은 가격 차이를 보이는데, 본 발명의 방법은 다른 어떤 방법보다 가장 저렴하게 산화은나노와 은나노를 만들 수 있는 방법이어서 전자인쇄 산업에 유용하게 사용될 것이다.

부호의 설명

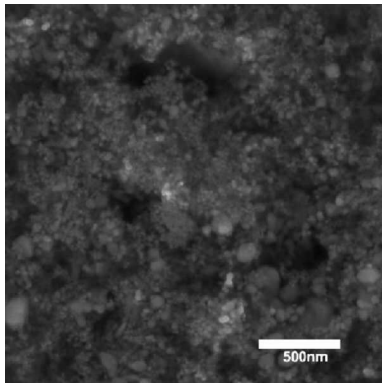
[0037] 없음

도면

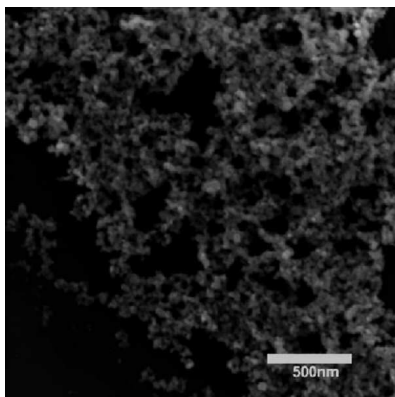
도면1



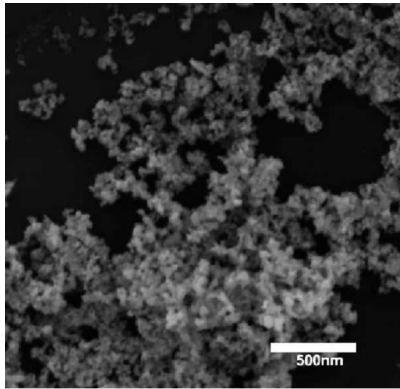
도면2



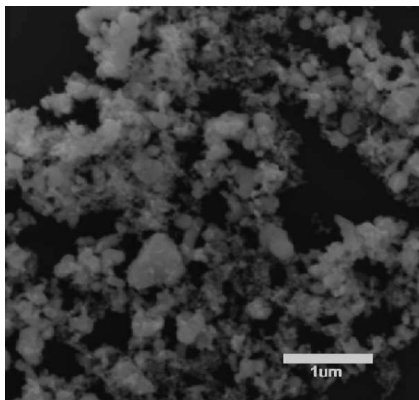
도면3



도면4



도면5



도면6

