



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년11월03일
(11) 등록번호 10-1079775
(24) 등록일자 2011년10월28일

(51) Int. Cl.

D06M 11/83 (2006.01) D06M 15/333 (2006.01)

D06M 13/144 (2006.01) D06M 11/42 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0030090

(22) 출원일자 2010년04월01일

심사청구일자 2010년04월01일

(65) 공개번호 10-2011-0110643

(43) 공개일자 2011년10월07일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020090050872 A

KR100836627 B1

(73) 특허권자

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 국제 캠퍼스내

(72) 발명자

김 갑 진

경기도 수원시 장안구 천천동 531번지 우방아파트 713동 302호

윤 선

전라남도 순천시 저전동 236-13 2층

만달 디판카르

경기도 용인시 기흥구 서천동 322-30 105호

(74) 대리인

이종우

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 한성호

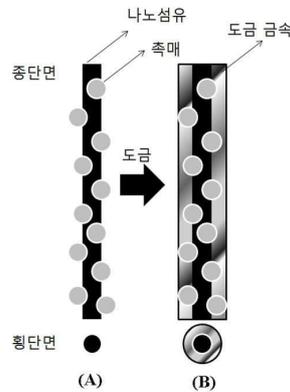
(54) 전기방사에 이은 무전해 도금을 통한 전기 전도성 나노섬유 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 a) 섬유 형성능이 있는 고분자 및 무전해 도금 촉매가 포함된 전기방사액을 제조하는 단계; b) 상기 전기방사액을 전기방사하여 10nm 내지 5 μ m 크기의 직경을 갖는 나노섬유를 제조하는 단계; c) 상기 나노섬유를 무전해 도금하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속도금 나노섬유 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 전기 전도성 섬유 제작에 필요한 시간 및 비용을 상당부분 줄일 수 있으며, 유연성에 따른 크랙발생이 적으며, 금속만큼의 전기 전도도를 유지할 수 있는 전기 전도성 나노섬유를 제조할 수 있게 된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- a) 섬유 형성능이 있는 고분자 및 무전해 도금 촉매가 포함된 전기방사액을 제조하는 단계;
- b) 상기 전기방사액을 전기방사하여 10nm 내지 5 μ m 크기의 직경을 갖는 나노섬유를 제조하는 단계;
- c) 상기 나노섬유를 무전해 도금하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속도금 나노섬유 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 전기방사액은 유기용매에 섬유 형성능이 있는 고분자와 무전해 도금 촉매를 용해하여 제조하는 것을 특징으로 하는 금속도금 나노섬유 제조 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 유기용매는 메틸에틸케톤(methyl ethyl keton), 클로로포름(chloroform), 디클로로메탄(dichloromethane), 메틸피롤리디논(N-methylpyrrolidinone, NMP), 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, t-부틸알코올(t-butyl alcohol), 이소프로필알코올(isopropylalcohol, iPA, 2-propanol), 벤질알코올(benzyl alcohol), 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran, THF), 에틸아세테이트(ethyl acetate), 부틸아세테이트(butyl acetate), 프로필렌글리콜디아세테이트(propylene glycol diacetate), 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate, PGMEA), 아세토니트릴(acetonitrile), 트리플루오로아세토나이트릴(trifluoroacetonitrile), 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide, DMAC), 아세톤(acetone), 피리딘(pyridine) 및 피롤리딘(pyrrolidine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 금속도금 나노섬유 제조 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 섬유 형성능이 있는 고분자는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체, 폴리우레탄(polyurethane), 나일론, 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(PEVAc), 셀룰로스아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 금속도금 나노섬유 제조 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 무전해 도금 촉매는 Ti, Sn, Au, Pt, Pd, Ni, Cu, Ag, Al, Zn 및 Fe의 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 금속도금 나노섬유 제조 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, Ti, Sn, Au, Pt, Pd, Ni, Cu, Ag, Al, Zn 및 Fe로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속으로 무전해 도금하는 것을 특징으로 하는 금속도금 나노섬유 제조 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 금속의 염 또는 이온의 농도가 0.1 내지 100g/100ml인 도금액을 사용하여 무전해 도금하는 것을 특징으로 하는 금속도금 나노섬유 제조 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 b) 단계의 나노섬유의 중량에 대해 1 내지 500배 중량의 도금액을 사용하여 무전해 도금하는 것을 특징으로 하는 금속도금 나노섬유 제조 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 전기방사액에 Ca, K 및 Fe의 염화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 염화물을 더

포함하는 것을 특징으로 하는 금속도금 나노섬유 제조 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 b) 단계의 나노섬유를 플라즈마 표면 처리, 코로나 표면 처리 및 자외선 표면 처리로 이루어진 군으로부터 선택되는 표면 처리 방법으로 개질하여 무전해 도금하는 것을 특징으로 하는 금속도금 나노섬유 제조 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 계면활성제가 첨가된 도금액을 사용하여 무전해 도금하는 것을 특징으로 하는 금속도금 나노섬유 제조 방법.

청구항 12

제 1항에 있어서, 양압 또는 음압을 가하여 무전해 도금하는 것을 특징으로 하는 금속도금 나노섬유 제조 방법.

청구항 13

제 1항에 있어서, 상기 c) 단계 이후, 도금된 나노섬유를 나노섬유의 용점보다 섭씨 20도 이상 높은 온도에서 5분 이상 가열하여 나노섬유를 용융시킨 다음, 상온으로 냉각시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속도금 나노섬유 제조 방법.

청구항 14

제 1항에 있어서, 상기 c) 단계 이후, 도금된 나노섬유의 표면을 코팅제로 코팅하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속도금 나노섬유 제조 방법.

청구항 15

제 1항에 있어서, 상기 c) 단계 이후, 도금된 나노섬유의 표면에 고분자보호막을 코팅하기 위해 중합 개시제가 포함되어 있는 단량체 용액을 도금된 나노섬유에 도포 후 중합하는 단계 또는 중합 개시제 용액을 도금된 나노섬유에 도포 후 단량체 증기에 노출하여 기상중합하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속도금 나노섬유 제조 방법.

청구항 16

제 1항 내지 제 15항의 방법으로 제조된 금속도금 나노섬유.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전기방사에 이은 무전해 도금을 통한 전기 전도성 나노섬유 제조 방법에 관한 것으로, 구체적으로는 a) 섬유 형성능이 있는 고분자 및 무전해 도금 촉매가 포함된 전기방사액을 제조하는 단계; b) 상기 전기방사액을 전기방사하여 10nm 내지 5 μ m 크기의 직경을 갖는 나노섬유를 제조하는 단계; c) 상기 나노섬유를 무전해 도금하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속도금 나노섬유 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 무전해 도금법은 여러 재료의 표면에 금속 물질을 코팅시킬 수 있는 기술로 여러 논문 및 특허에서 직물, 섬유, 고분자필름 등에 사용된 바 있다. 이 기술은 근본적으로 비전도성 물질에 전도성을 부여하기 위한 기술이며, 도금된 섬유 및 고분자 막 등은 전자파 차폐, 유연성 전극, 웨어러블 컴퓨터, 정전기 방지제, 센서 등에 이용할 수 있다.

[0003] 일반적으로 도금된 직물은 전자파 차폐제로 주로 이용이 되고 있으며, 특히, 폴리에스터와 같은 직물 위에 코팅하여 유연하고 가벼운 제품이 현재 생산되고 있다.

[0004] 지금까지 섬유에 도전 기능을 부여하는 방법으로는 화학섬유의 원사 제조 시 방사액에 도전성 물질을 혼합하는 방법, 도전성 물질을 스퍼터링 등의 방법으로 코팅하는 방법, 유기성 전도성 물질(전도성 고분자(pyrrole,

PEDOT), 전도성 잉크, 도료) 등의 피막을 형성하는 방법, 금속 섬유를 제조하는 방법 등이 있다.

- [0005] 이들 중에서 도전성 물질을 혼입하는 방법은 금속 피막을 형성시키는 방법에 비해 전도성이 우수하지 못하며, 유기성 전도성 물질을 코팅하는 방법은 촉감이 나쁘고 색상이 어둡다는 문제가 있다.
- [0006] 이에 반하여 진공 증착법과 스퍼터링법, 무전해 도금법 등으로 섬유 표면에 금속 피막을 형성하는 방법은 전도도가 뛰어나고 금속 특유의 광택을 가짐으로써, 스마트 의류, 전자파차폐제 등으로 사용이 가능하다.
- [0007] 하지만, 진공 증착법, 스퍼터링 법의 경우, 표면에 요철을 일으키고 일정 두께 이상의 금속막을 피복시키기가 어려우며, 한번 처리공정에서 한쪽 면만 금속막을 올릴 수 있기 때문에 도전성 필름을 제조할 때 많이 쓰인다. 무전해 도금법은 두께가 조절가능하고, 입체적인 도금 코팅이 가능하기 때문에 섬유 등에 전도성을 부여할 때 쓰인다.
- [0008] 지금까지의 무전해 도금법은 제작된 섬유에 촉매 처리하고 환원제가 촉매 표면에서 산화될 때 발생하는 전자가 금속 이온을 환원시킴으로써 촉매 위에 금속을 부착시키는 방법으로, 생성된 금속은 다시 촉매로 역할을 하여 연속적인 금속의 부착이 가능한 점을 이용하였다.
- [0009] 이 때, 전처리는 섬유 표면에 금속과의 화학반응을 개시시키기 위한 공정으로, 섬유 표면을 표면 처리하여 금속 막과의 결합력을 증대시킬 수 있도록 금속 핵을 섬유 표면에 부착시키는 공정이며, 에칭(etching), 민감화(sensitizing), 활성화(activating), 가속화(accelerating) 등의 공정이 있다. 이러한 공정에는 염화팔라듐 또는 질산은과 같은 촉매들이 필요하여, 공정이 길어지고 비용이 증가하는 원인이 되었다. 또한, 지금까지 기재로 사용된 직물의 경우는 나노섬유에 비해 표면적이 작고 섬유의 직경이 커서 개개의 섬유에 코팅된 도금 금속이 여러 요인에 의해 탈락, 변형, 변성 등이 쉽게 일어나서 전도도의 급격한 감소를 초래하였다.
- [0010] 접착제 코팅 등의 후처리 공정이 없는 일반 섬유에서 도금된 금속이 탈락하게 되면, 그 금속 분말은 공기 중에 방출되어 인간이 호흡으로 흡수하거나 몸에 달라붙어 알레르기와 같은 피부질환을 일으킬 수 있다는 문제점도 가지고 있다.
- [0011] 전자파 차폐재로 이용할 때, 직물의 밀도에 한계가 있어, 이와 관계된 차폐율 또한 어느 정도의 한계를 가지기도 한다. 도금된 섬유로 이루어진 직물 사이의 공간보다 작은 전자파는 통과가 가능하며, 이들 막기 위해 여러 겹을 사용해야만 한다.
- [0012] 이에, 본 발명자들은 상기 종래기술의 문제점들을 극복하기 위하여 예의 연구 노력한 결과, 전기방사로 나노섬유를 제조할 때, 무전해 도금 촉매를 포함하여 제조하고, 이렇게 제조된 나노섬유에 무전해 도금하는 경우, 제조 공정의 시간 및 비용을 줄일 수 있고, 유연성에 따른 크랙발생이 적으며, 금속만큼의 전기 전도도를 유지할 수 있는 금속도금 나노섬유를 제조할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 따라서 본 발명의 주된 목적은 공정 시간 및 비용을 줄이고, 탈락 현상에 따른 피해를 줄이며, 금속 밀도가 높은 전기 전도성 나노섬유를 제조하며, 물리적인 힘에 의해 내구성을 가지고 인체에 무해한 도금된 금속도금 나노섬유 제조 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 한 양태에 따르면, 본 발명은 a) 섬유 형성능이 있는 고분자 및 무전해 도금 촉매가 포함된 전기방사액을 제조하는 단계; b) 상기 전기방사액을 전기방사하여 10nm 내지 5 μ m 크기의 직경을 갖는 나노섬유를 제조하는 단계; c) 상기 나노섬유를 무전해 도금하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속도금 나노섬유 제조 방법을 제공한다.
- [0015] 본 발명의 금속도금 나노섬유 제조 방법에 있어서, 상기 전기방사액을 제조할 때에는 유기용매에 섬유 형성능이 있는 고분자와 무전해 도금 촉매를 용해하여 제조하는 것이 바람직하다. 이 때, 상기 유기용매로는 메틸에틸케톤(methyl ethyl keton), 클로로포름(chloroform), 디클로로메탄(dichloromethane), 메틸피롤리디논(N-

methylpyrrolidinone, NMP), 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, t-부틸알코올(t-butyl alcohol), 이소프로필알코올(isopropylalcohol, IPA, 2-propanol), 벤질알코올(benzyl alcohol), 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran, THF), 에틸아세테이트(ethyl acetate), 부틸아세테이트(butyl acetate), 프로필렌글리콜디아세테이트(propylene glycol diacetate), 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate, PGMEA), 아세토니트릴(acetonitrile), 트리플루오로아세토나이트릴(trifluoroacetonitrile), 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide, DMAC), 아세톤(acetone), 피리딘(pyridine) 또는 피롤리딘(pyrrolidine)을 사용하는 것이 바람직하며, 이들을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

- [0016] 본 발명의 금속도금 나노섬유 제조 방법에 있어서, 상기 섬유 형성능이 있는 고분자의 평균 분자량은 5,000 내지 1,000,000인 것이 바람직하고, 10,000 내지 300,000인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 고분자로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체, 폴리우레탄(polyurethane), 나일론, 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(PEVAc) 또는 셀룰로스아세테이트를 사용하는 것이 바람직하며, 이들을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 금속도금 나노섬유 제조 방법에 있어서, 상기 무전해 도금 촉매는 추후 무전해 도금 시 도금액의 금속 이온이 환원 과정을 거칠 때 핵으로 작용하는 물질을 의미하며, 이러한 촉매로는 Ti, Sn, Au, Pt, Pd, Ni, Cu, Ag, Al, Zn 또는 Fe의 염을 사용하는 것이 바람직하며, 이들을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 금속도금 나노섬유 제조 방법에 있어서, 상기 무전해 도금에는 Ti, Sn, Au, Pt, Pd, Ni, Cu, Ag, Al, Zn 또는 Fe 금속으로 무전해 도금하는 것이 바람직하며, 이들을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 금속도금 나노섬유 제조 방법에 있어서, 금속의 염 또는 이온의 농도가 0.1 내지 100g/100ml인 도금액을 사용하여 무전해 도금하는 것이 바람직하다. 도금할 금속에 따라 용해도가 다르기 때문에, 이에 맞게 농도를 조절할 필요가 있다.
- [0020] 본 발명의 금속도금 나노섬유 제조 방법에 있어서, 상기 b) 단계의 나노섬유의 중량에 대해 1 내지 500배 중량의 도금액을 사용하여 무전해 도금하는 것이 바람직하다. 상기 나노섬유를 구성하는 고분자에 따라 도금액의 흡수 정도가 다르기 때문에, 이에 맞게 도금액을 조절할 필요가 있다.
- [0021] 본 발명의 금속도금 나노섬유 제조 방법에 있어서, 상기 전기방사액에 Ca, K 및 Fe의 염화물로 이루어진 균으로부터 선택되는 금속 염화물을 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0022] 본 발명의 금속도금 나노섬유 제조 방법에 있어서, 상기 b) 단계의 나노섬유를 플라즈마 표면 처리, 코로나 표면 처리 및 자외선 표면 처리로 이루어진 균으로부터 선택되는 표면 처리 방법으로 개질하여 무전해 도금하는 것이 바람직하다.
- [0023] 본 발명의 금속도금 나노섬유 제조 방법에 있어서, 계면활성제가 첨가된 도금액을 사용하여 무전해 도금하는 것이 바람직하다.
- [0024] 본 발명의 금속도금 나노섬유 제조 방법에 있어서, 양압 또는 음압을 가하여 무전해 도금하는 것이 바람직하다.
- [0025] 본 발명의 금속도금 나노섬유 제조 방법에 있어서, 상기 c) 단계 이후, 도금된 나노섬유를 나노섬유의 용점보다 섭씨 20도 이상 높은 온도에서 5분 내지 20분 동안 가열하여 나노섬유를 용융시킨 다음, 상온으로 냉각시켜 나노섬유와 금속도금층과의 접착력을 향상시켜 주는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0026] 본 발명의 금속도금 나노섬유 제조 방법에 있어서, 상기 c) 단계 이후, 도금된 나노섬유의 표면을 코팅제로 코팅하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0027] 본 발명의 금속도금 나노섬유 제조 방법에 있어서, 상기 c) 단계 이후, 도금된 나노섬유의 표면에 고분자보호막을 코팅하기 위해 중합 개시제가 포함되어 있는 단량체 용액을 도금된 나노섬유에 도포 후 중합하는 단계 또는 중합 개시제 용액을 도금된 나노섬유에 도포 후 단량체 증기에 노출하여 기상중합하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0028] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기의 방법으로 제조된 금속도금 나노섬유를 제공한다.
- [0029] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

- [0030] 일반 직물이나 섬유에 비해 전기방사로 제조된 나노섬유는 표면적이 넓은 것으로 알려져 있다. 또한, 나노섬유는 지름이 매우 작아서 나노섬유로 이루어진 웹과 같은 2차원 제품은 조직밀도도 상당히 높다. 이러한 나노섬유에 무전해 도금을 통하여 각종 금속을 코팅하면, 밀도와 표면적이 매우 큰 도금 섬유를 얻을 수 있다(도 1 참조). 이러한 금속도금 나노섬유로 이루어진 웹은 두께가 수 마이크로미터에서 수 밀리미터에 이르기까지 다양한 두께로 제조할 수 있고, 도금된 금속의 두께는 수 나노에서 수 마이크로까지 가능하다.
- [0031] 낮은 수준의 금속 두께와 랜덤한 형태의 나노섬유(도 2 및 7 참조)는 굽힘 등과 같은 외부 변형에 내구성을 갖기 때문에 유연성이 필요한 플렉시블 디스플레이, 웨어러블 컴퓨터, 의류용 열선 등에 용이하게 사용될 수 있다.
- [0032] 또한, 이와 같은 금속도금 나노섬유 웹은 나노섬유간의 그물 효과를 나타내어 금속이 탈락되더라도 외부로 방출되지 않고 섬유 내부에 붙잡을 수 있기 때문에, 탈락된 금속으로 인한 호흡기, 피부 질환을 상당부분 줄이는 것이 가능하다.
- [0033] 현재까지 직물이나 섬유에 무전해 도금을 통해 전도성을 부여하기 위해서는 표면에 요철을 주어 밀착력을 극대화시키는 에칭 공정, 표면에 금속을 부착시키기 위해 촉매 처리하는 공정(민감화, 활성화, 가속화 등)이 필요하였다.
- [0034] 하지만, 본 발명에서는 섬유를 제조함(보다 구체적으로는 전기방사)에 있어 촉매를 고분자 용액과 함께 방사하여, 섬유 내 또는 표면에 촉매가 위치할 수 있도록 하여, 기존의 공정과 염화 팔라듐 등의 고가의 촉매가 효율적으로 사용될 수 있도록 하며, 에칭 및 촉매처리 공정을 생략할 수 있다.
- [0035] 표면에 위치한 촉매는 도금액의 금속 이온이 환원 과정을 거칠 때, 핵으로 작용하여 섬유 표면에서만 금속이 생성될 수 있도록 한다. 기존의 무전해 도금 시, 물리적으로 섬유에 붙어 있던 촉매들이 도금액으로 녹아나와 일부 금속 이온이 도금액 중에서 환원이 일어나는 것에 반하여, 높은 효율성을 가진다.
- [0036] 나노섬유 웹은 일반 직·편물보다 훨씬 작은 기공을 가지고 있기 때문에 도금액이 쉽게 흡수되지 않는 단점을 가지고 있다. 따라서 특별한 전처리 공정 없이 무전해 도금을 하게 되면, 웹 표면에만 도금이 일어나서(도 4 참조) 금속의 두께가 두꺼워지고 판형을 가져, 외부의 힘에 의해 쉽게 변형되고 찢어져서 균열이 발생하여 도금막의 탈락이 매우 잘 일어난다.
- [0037] 이를 보완하기 위하여, 다음과 같은 방법들이 이용될 수 있다.
- [0038] 전기방사 단계에서 전기방사액을 제조 시 흡수(습)성이 뛰어난 금속 염화물을 사용하는 방법이 있다. 예를 들어, $FeCl_3$, $CaCl_2$ 와 같은 금속 염화물들은 흡습을 통해 섬유를 전체적으로 친수화시키는 효과를 나타내기 때문에 물을 사용하는 도금액을 쉽게 흡수할 수 있다.
- [0039] 또한, 전기방사하여 제조된 나노섬유를 플라즈마, 코로나 또는 자외선(UV) 등으로 표면 개질 처리하는 방법이 있다. 폴리비닐플루오라이드, 폴리스티렌 등은 기본적으로 발수성이 뛰어나다. 따라서 이러한 재료들을 섬유의 모재로 사용한 나노섬유를 도금할 때에는 상기와 같은 표면 처리 방법을 사용하여 표면의 친수성을 부여, 수용액 상태의 도금액이 나노섬유에 고르게 퍼지게 할 수 있다.
- [0040] 또한, 전기방사하여 제조된 나노섬유를 무전해 도금할 때 음압이나 양압을 가해주는 방법이 있다. 도금액에 나노섬유를 함침한 뒤, 음압을 사용하여 기공 내의 공기를 제거하면 그 공간을 도금액이 채운다. 또는 롤러나 프레스와 같은 장비로 양압을 가해주면 도금액이 공기를 밀어내어 기공을 채우게 된다. 이러한 양압 또는 음압을 가할 때에는 약 5기압 정도의 양압을 가하거나, 약 10mmHg 이하의 음압(진공)을 가하는 것이 바람직하다.
- [0041] 또한, 도금액에 계면활성제를 첨가하여 나노섬유를 무전해 도금하는 방법이 있다. 계면활성제를 첨가하면 도금액의 표면장력이 감소하여 나노섬유의 기공 내부까지 도금액이 골고루 침투할 수 있게 된다.
- [0042] 이와 같은, 나노섬유의 도금이 골고루 이루어지도록 하는 방법들 즉, 금속 염화물을 이용하는 방법, 나노섬유의 표면을 개질하는 방법, 양압 또는 음압을 가하는 방법 및 도금액에 계면활성제를 첨가하는 방법은 각각 단독 또는 병행하여 적용할 수 있다.
- [0043] 나노섬유 표면에 도금된 금속은 외부의 힘에 의하여 어느 정도의 내구성을 갖지만, 과도한 힘에 의해서는 탈락의 가능성도 배제할 수 없다. 그러므로 경우에 따라서는 내구성을 높이는 방법이 필요하며, 다음과 같은 방법이 사용되어 질 수 있다.

[0044] 나노섬유의 모재인 고분자 물질을 용융시켜 이 자체를 접착제와 같은 역할로 사용하는 방법이 있다. 즉, 도금된 나노섬유의 금속 피막 내부 고분자 물질을 용융하여 도금된 금속과의 접착력을 향상시키는 방법이라 할 수 있다. 고분자 물질을 용융시키기 위해 필요한 온도가 섭씨 300도를 넘지 않기 때문에 용융점이 수천도가 넘는 금속에 영향을 주지 않는다. 또한 용융된 고분자 물질은 유동성이 증가하여 금속에 밀착되고 이를 다시 상온으로 식혀, 고화시키면 도금된 금속 물질과 고분자 물질 간의 접착력이 향상되어 도금된 금속의 탈락을 방지하게 된다.

[0045] 또한, 금속 피막을 외부에 노출할 필요가 없을 경우, 즉 차폐물과 같은 용도로 사용할 경우, 도금된 나노섬유 표면에 보호막(protecting layer)을 형성하는 방법이 있다. 나노섬유는 일반적으로 기공을 가지고 있기 때문에 미세한 입자를 가진 물질들이 내부까지 이동할 수 있다. 따라서 도금된 나노섬유에 스프레이를 이용하여 필름형 성능이 있는 고분자 용액을 살포하거나, 이 고분자 용액에 도금된 나노섬유를 함침하여 도금층위에 보호막을 형성할 수 있다. 이 밖에도 도금된 나노섬유에 중합 개시제를 스프레이 또는 용액 함침 방법으로 부착시킨 후, 필름 형성능이 있는 고분자를 기상 또는 액상중합하는 방법이 있다. 상기 고분자를 기체 또는 액체 상태로 나노섬유의 기공 내부까지 이동시키면 나노섬유에 부착되어 있는 중합 개시제에 의해 중합이 일어나 고분자 보호막이 생성된다.

발명의 효과

[0046] 유연성 전극이 필요한 휴대용 기기들에는 현재처럼 금속 박막이나 전도성 고분자 필름을 사용하거나 연구 중에 있다. 금속 박막의 경우, 많은 변형에 있어서 크랙이 발생할 수 있고, 밀도가 높아 경량화에 문제점이 있으며, 그 제작 방법에 많은 시간과 비용, 에너지가 든다. 전도성 고분자 필름의 경우, 아직 신뢰성이 없을 뿐 아니라 금속만큼의 전도도를 나타내지 못하고 있다.

[0047] 본 발명에서 제시한 제조 방법을 이용하여 금속도금 나노섬유를 제작하게 되면, 외력 또는/그리고 접힘으로 야기되는 크랙 발생 빈도가 적고, 금속만큼의 전도도를 유지할 수 있는 전기 전도성 나노섬유를 제조 시간 및 비용을 상당부분 절약하여 제조할 수 있으며, 이러한 전기 전도성 나노섬유는 전도성 고분자 및 금속 박막을 대체할 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0048] 도 1은 고분자와 금속염 촉매가 용해된 전기방사액을 전기방사하여 제조된 나노섬유 및 촉매 복합체(A), 이를 무전해 도금하여 제조된 본 발명의 금속도금 나노섬유(B)를 나타내는 개략도이다.

도 2는 외력(굽힘)에 의해 본 발명의 금속도금 나노섬유가 내구성을 가지는 원인을 설명해주는 도면이다.

도 3은 본 발명의 바람직한 일실시예로 금속도금 나노섬유를 제조하는 개략적인 공정을 나타내는 블록도이다.

도 4은 PVDF의 DMAc/acetone(6/4) 혼합용액만을 이용하여 전기방사하여 제조된 PVDF 나노섬유 웹을 무전해 도금 시 표면에만 도금된 형태를 보여주는 주사전자현미경 사진이다(도금 전, 후 비교).

도 5는 본 발명의 바람직한 일실시예로 PVDF에 촉매(SnCl₂)를 혼입한 DMAc/acetone(6/4) 혼합용액을 이용하여 전기방사한 나노섬유 웹을 은 도금액에 함침 후, 양압을 가하여 도금액이 웹 내부에 까지 고르게 분포되게 한 다음, 무전해 도금하여 나노섬유 웹 내부에까지 나노섬유 표면에만 균일하게 은이 도금된 형태를 보여주는 주사전자현미경 사진이다.

도 6은 도 5의 무전해 은도금 나노섬유를 180도로 접은 상태에서의 주사전자현미경 사진이다.

도 7은 도 4의 무전해 은도금 나노섬유를 180도로 접은 상태에서의 주사전자현미경 사진으로, 크랙이 관찰된다.

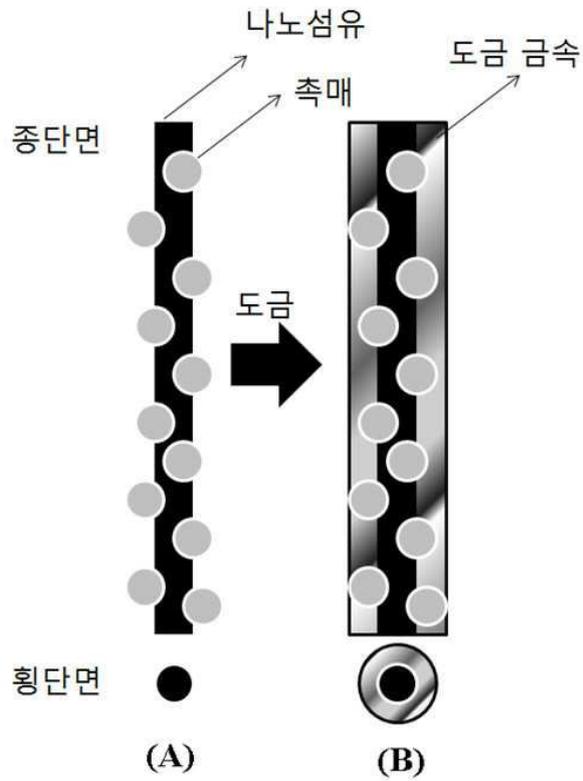
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.

- [0050] 실시예.
- [0051] 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide, DMAC)와 아세톤(acetone)의 6:4 혼합용액에 불소계 고분자 중 하나인 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF, 상품명: Kynar 761)와 SnCl₂를 각각 12, 1wt%(w/v) 농도가 되도록 첨가하고, 60℃의 온도에서 교반하면서 약 하루 동안 용해시켰다. 이 용액을 주사기에 넣고, 약 23kV의 고전압을 걸어주어 전기방사를 하였다. 이 때, 사용한 주사기 바늘은 19G, 주사기 바늘로부터 드럼형 집전체까지의 방사거리는 10cm 였으며, 용액의 방출 속도는 1ml/h, 방사 시간은 4시간, 드럼형 집전체의 직경은 12.5cm이며, 집전체의 회전속도는 약 60rpm으로 하였다.
- [0052] 은 이온을 생성시키기 위해 AgNO₃ 1.2g과 NaOH 0.8g을 증류수 100ml에 용해시키고 암모니아수 수 방울을 첨가하여 투명한 용액(A)을 얻었다. 또한 은 이온을 금속 형태로 환원시키기 위해 5g/l 농도의 포도당 수용액(B)을 준비하였다.
- [0053] 용액 A 에 전기방사하여 제조한 나노섬유 웹을 100ml : 1g의 비율로 함침시키고 도금액이 골고루 분포하도록 물러를 통해 압력(양압)을 가해주었다. 이 후, 용액 B를 용액 A와 부피비 1:3의 비율로 혼합시키고, 섭씨 15도의 욕조에서 30분 동안 교반하여 나노섬유 웹에 무전해 은도금이 되도록 하였다. 그런 후 은도금 나노섬유 웹을 증류수로 세척하고 건조하였다. 나노 웹은 도금 초반 흑색에서 점차 회색 또는 백색을 띠었다.
- [0054] 얻어진 은도금 나노 웹의 주사전자현미경 사진을 도 5에 나타내었으며, 4-probe 전도도 측정 결과는 10⁴ S/cm 이상의 매우 높은 전도도를 나타내었다.
- [0055] 은도금 나노 웹의 유연성 평가를 위하여 도 6과 같이 완전히 접은 상태에서 주사전자현미경 사진을 얻은 결과 크랙이 거의 발생하지 않았고, 처음과 동일한 전도도를 유지하였다.
- [0056] 또한, SnCl₂를 혼입하지 않고 전기방사한 PVDF 나노섬유 웹을 양압이나 음압으로 전처리하지 않고 무전해 은도금하여 나노섬유 웹을 제조하였고, 이 웹을 완전히 접은 후에 주사전자현미경으로 확인한 결과, 도 7에 나타낸 바와 같이 많은 균열이 관찰되었으며, 동시에 전기 전도도도 급격히 감소함을 보였다.

도면

도면1

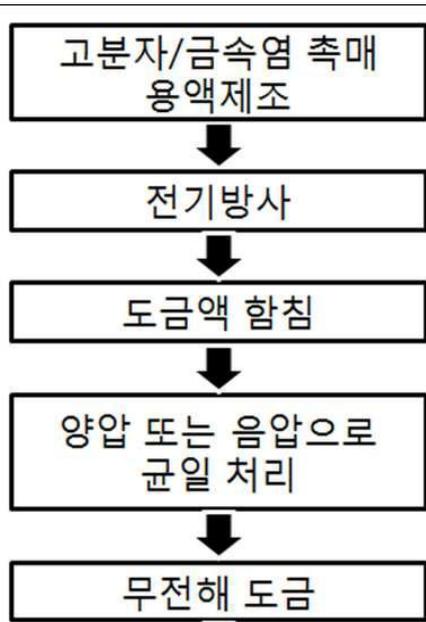


도면2

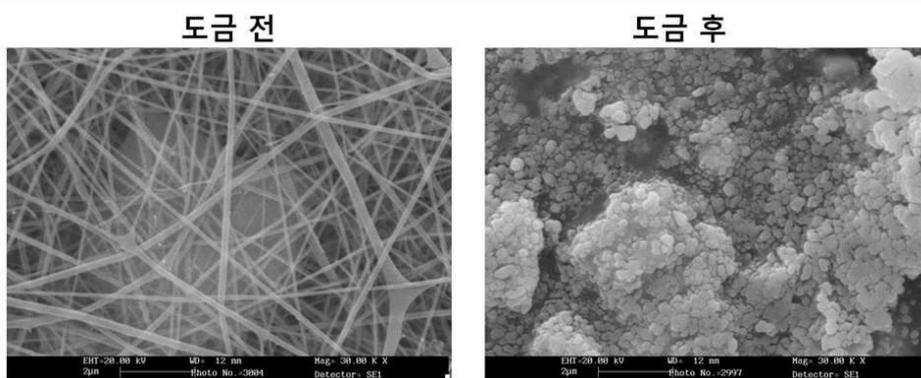
굽힘시 나노 섬유 자체의 변형이 아닌 꼬임이
풀어짐. 외력에 대한 내구성을 지님



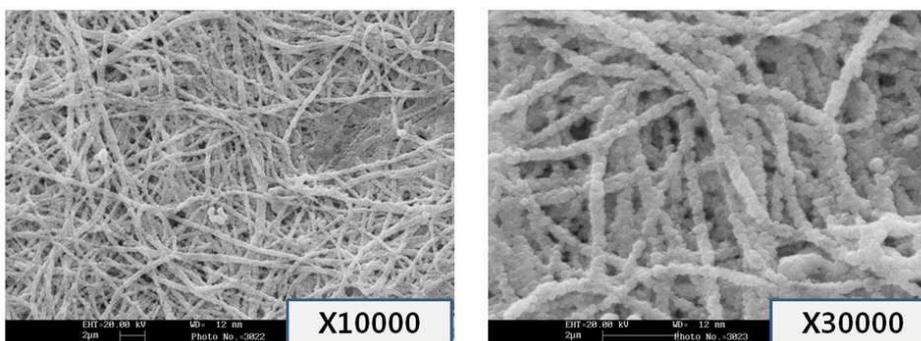
도면3



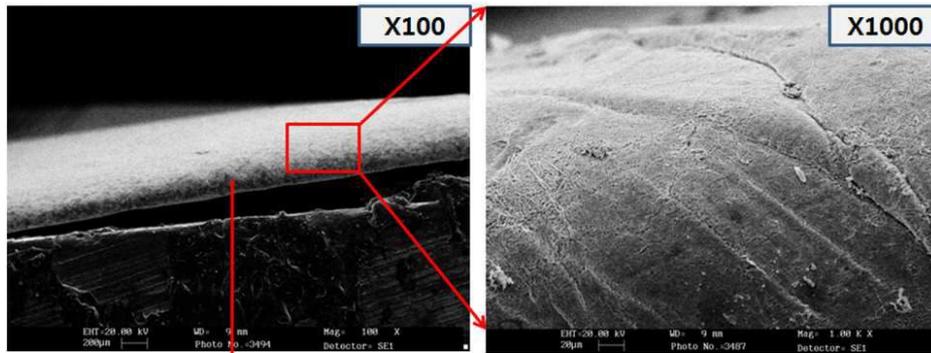
도면4



도면5



도면6



180° 접혀진 상태의
무전해 은 도금 나노섬유 웹

도면7

