



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0069071
(43) 공개일자 2014년06월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 5/14 (2006.01) *G06F 3/041* (2006.01)
H01B 1/00 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7008444
- (22) 출원일자(국제) 2012년09월12일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년03월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/073263
- (87) 국제공개번호 WO 2013/047197
국제공개일자 2013년04월04일
- (30) 우선권주장
JP-P-2011-215055 2011년09월29일 일본(JP)
JP-P-2012-166533 2012년07월27일 일본(JP)

(71) 출원인
후지필름 가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2쵸메 26방 3
0고

(72) 별명자
후나쿠보 다케시
일본 가나가와肯 아시가라카미군 가이세이마치 우
시지마 577반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
야마모토 겐이치
일본 가나가와肯 아시가라카미군 가이세이마치 우
시지마 577반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
미야기시마 노리
일본 가나가와Ken 아시가라카미군 가이세이마치 우
시지마 577반치 후지필름 가부시키가이샤 나이

(74) 대리인
특허법인코리아나

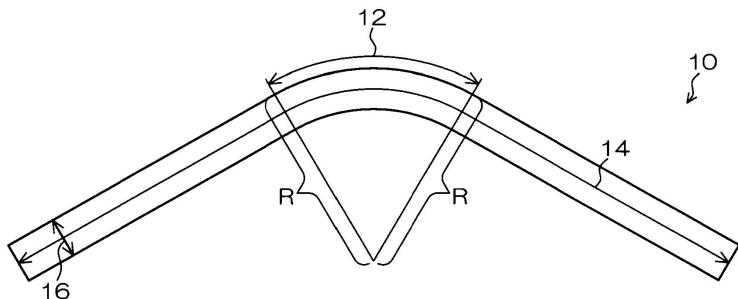
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 투명 도전성 도포막, 투명 도전성 잉크, 및 그들을 사용한 터치 패널

(57) 요 약

적어도 금속 나노와이어를 포함하는 투명 도전성 도포막 또는 투명 도전성 잉크는, 금속 나노와이어에서의 굽은 와이어의 비율이 10% 이하이도록 구성된다. 그리고 투명 도전성 도포막은 표면 저항이 $150 \Omega/\square$ 이하이고 헤이즈값이 1.0% 이하이도록 구성된다. 투명 도전성 잉크는 투명 도전성 잉크에서의 전도도가 1 mS/cm 이하이도록 구성된다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

적어도 금속 나노와이어를 포함하는 투명 도전성 도포막으로서,

상기 투명 도전성 도포막은 상기 금속 나노와이어에서의 굽은 와이어의 비율이 10% 이하이고, 표면 저항이 150 Ω/\square 이하이고, 헤이즈값이 1.0% 이하인, 투명 도전성 도포막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 투명 도전성 도포막은 상기 굽은 와이어의 비율이 2.5% 이하인, 투명 도전성 도포막.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 투명 도전성 도포막은 투과율이 92% 이상인, 투명 도전성 도포막.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 투명 도전성 도포막은 헤이즈값이 0.6% 이하인, 투명 도전성 도포막.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 나노와이어는 수평균 애스펙트비가 20 이상인, 투명 도전성 도포막.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 나노와이어는 수평균 장축 직경이 1 μm 이상인, 투명 도전성 도포막.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 나노와이어는 수평균 단축 직경이 50 nm 이하인, 투명 도전성 도포막.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 나노와이어는 수평균 단축 직경이 30 nm 이하인, 투명 도전성 도포막.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 나노와이어는 수평균 단축 직경이 20 nm 이하인, 투명 도전성 도포막.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

금속 나노와이어 분산액의 조제시의 정제 단계는 한외여과 방식이고, 한외여과에 사용되는 송액 펌프는 휴브 펌프, 모노 펌프, 다이어프램 펌프, 및 로터리 펌프 중 어느 하나이고, 상기 투명 도전성 도포막은 상기 금속 나

노와이어 분산액을 도포하여 도포막을 형성함으로써 제조되는, 투명 도전성 도포막.

청구항 11

적어도 금속 나노와이어를 포함하는 투명 도전성 잉크로서,

상기 투명 도전성 잉크는 상기 금속 나노와이어에서의 굽은 와이어의 비율이 10% 이하이고, 전도도가 1 mS/cm 이하인, 투명 도전성 잉크.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 투명 도전성 잉크는, 상기 투명 도전성 잉크 중의 금속 나노와이어 고형분 함량당 Br 함량이 5000 ppm 이하인, 투명 도전성 잉크.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

금속 나노와이어 분산액의 조제시의 정제 단계는 한외여과 방식이고, 한외여과에 사용되는 송액 펌프는 투브 펌프, 모노 펌프, 다이어프램 펌프, 및 로터리 펌프 중 어느 하나이고, 상기 투명 도전성 잉크는 상기 금속 나노와이어 분산액에 의해 제조되는, 투명 도전성 잉크.

청구항 14

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 투명 도전성 도포막을 사용한, 터치 패널.

청구항 15

제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 투명 도전성 잉크를 사용하여 제조된, 터치 패널.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 투명 도전성 도포막, 투명 도전성 잉크, 그리고 투명 도전성 도포막 또는 투명 도전성 잉크를 사용한 터치 패널에 관한 것이며, 특히, 적어도 금속 나노와이어를 포함하는 투명 도전성 도포막 및 투명 도전성 잉크에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

지금까지, 금속 나노와이어를 사용한 투명 도전성 도포막에 대해 여러 가지의 검토가 시도되고 있다.

[0003]

금속 나노와이어는 그 재질이 구부러지기 쉬운 금속이고; 더욱이 금속 나노와이어는 형상에 있어서 굵기가 수 nm 내지 수백 nm로 가늘고 애스펙트비 (섬유의 길이/굵기)가 높고, 그리고 금속 나노와이어에 응력이 집중하기 쉽기 때문에, 전체적으로 바나나 형상 느슨한 곡률을 가지며; 그리고 또한 국부적인 굽어짐을 갖는다고 알려져 있다.

[0004]

예를 들어, 특허문현 1의 단락 [0014]에는, 분기된 나노와이어 이외에 낮은 강성을 갖는 만곡하거나 또는 굽은 와이어가 존재하는 것이 나타나 있다.

[0005]

또한, 금속 나노와이어는 높은 비표면적을 가지므로, 응집을 일으키기 쉽고, 응집을 일으키지 않고 금속 나노와이어를 분산시키는 것은 어렵다. 구형 나노입자의 경우에, 분산제의 존재 하에서 밀 또는 초음파 분산과 같은 강한 분산을 실시할 수 있지만, 금속 나노와이어의 경우의 문제는, 와이어에 강한 에너지가 가해지는 분산을 실시할 때에 와이어에 강한 응력이 가해져서 와이어가 굽혀진다는 점이다.

[0006]

그래서 카본 나노섬유에 관련한 것인 특허문현 2에는, 카본 나노섬유의 굽어짐을 방지하기 위해 가압 처리를 실시하고 그리고 엘라스토머 중에서 혼련을 실시함으로써 분기되거나 또는 굽은 나노섬유의 비율이 작은 카본 나노섬유가 획득될 수 있음이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007]

(특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 제 2009-70660 호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 제 2011-84844 호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008]

그러나, 특허문헌 2에서는 분기되거나 또는 굽은 나노섬유의 비율이 작은 카본 나노섬유가 획득될 수 있지만, 금속 나노와이어는 낮은 강도를 갖기 때문에, 금속 나노와이어 분산액의 조제시의 탈염, 분산 처리 단계시의 전단, 또는 도포막 형성 후의 가압 처리에 의해 와이어에 응력이 가해져서, 많은 굽어짐이 발생된다. 여기에 기재된 바와 같이, 낮은 강성을 갖는 금속 나노와이어에서는 그 재질과 형상 특징 때문에 굽어짐 또는 만곡이 발생된다. 굽은 와이어들의 수가 많을수록 표면 저항 및 헤이즈값을 양립한 투명 도전막을 획득하는 일이 어렵다는 것을 이해하게 되었다. 게다가 그러한 경향은 와이어 직경이 가늘수록 현저해진다.

[0009]

금속 나노와이어를 사용한 투명 도전성 도포막에는 불투명한 미립자인 금속 나노와이어가 존재하기 때문에, 높은 도전성을 유지하면서 투과율을 증가시키거나 또는 헤이즈값을 감소시키는 것이 어렵다는 문제가 있다. 와이어 직경을 가늘게 함으로써 헤이즈값을 감소시키는 것을 기대할 수 있지만, 와이어 직경의 감소에 따라 굽은 와이어의 비율이 증가되므로, 높은 도전율 및 낮은 헤이즈를 양립하는 것은 어렵다.

[0010]

본 발명은 상기 기재된 바와 같은 새롭게 알아낸 문제를 해결하기 위해 이루어진 것이며, 높은 도전성을 유지하면서 종래보다 투과율을 더 높게 할 수 있고 그리고 헤이즈값을 더 감소시킬 수 있는 투명 도전성 도포막 및 투명 도전성 잉크를 제공하고, 그리고 투명 도전성 도포막 또는 투명 도전성 잉크를 사용한 터치 패널을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0011]

본 발명은, 상기 목적을 달성하기 위해서, 적어도 금속 나노와이어를 포함하는 투명 도전성 도포막으로서, 투명 도전성 도포막은 금속 나노와이어에서의 굽은 와이어의 비율이 10% 이하이고, 표면 저항이 $150 \Omega/\square$ 이하이고, 헤이즈값이 1.0% 이하이다.

[0012]

게다가, 본 발명은, 상기 목적을 달성하기 위해서, 적어도 금속 나노와이어를 포함하는 투명 도전성 잉크로서, 투명 도전성 잉크는 금속 나노와이어에서의 굽은 와이어의 비율이 10% 이하이고, 전도도가 1 mS/cm 이하이다.

[0013]

상기 기재된 바와 같이, 금속 나노와이어에서의 굽은 와이어의 비율을 10% 이하로 함으로써 높은 도전성을 유지하면서 투과율을 높게 할 수 있고 헤이즈값을 감소시킬 수 있다.

[0014]

또한, 본 발명에서의 "굽은 와이어"란, 자연스럽게 만곡한 와이어를 의미하는 것이 아니라 하나의 와이어에서의 하나의 부분 또는 복수의 부분들이 그 와이어의 다른 부분들과는 상이한 양의 곡률에 의해 변형된 입자를 의미한다. 구체적으로, 와이어가 다른 부분들과는 상이한 양의 곡률에 의해 변형된 부분에서 외접원을 가정하면, 그 외접원의 반경(곡률 반경)이 150 nm 보다 작도록 굽혀지는 와이어를 굽은 와이어로서 정의한다. 곡률이 연속적으로 변화하면서 와이어가 굽혀지는 경우에, 곡률 반경이 가장 작은 부분에서의 곡률 반경을 와이어의 곡률 반경으로서 정의한다.

[0015]

또한, 굽은 와이어의 비율이 작은 금속 나노와이어에 의해, 낮은 저항 및 낮은 헤이즈를 갖는 투명 도전막이 획득되는 명확한 이유는 이해할 수 없지만, 그 이유는, 굽은 부분에서 금속 원자들의 배열이 급격하게 변화되므로 포논(photon)들 또는 전자들의 산란 거동이 크게 변화되기 때문이라고 생각된다. 금속 나노와이어의 성장 메커니즘을 고려하여 와이어 성장에 있어서의 와이어가 굽혀져 성장한다고는 생각하기 어렵고, 굽은 와이어는 성장 도중에, 또는 와이어 형성 이후의 투명 도전막을 제조하는 공정에서 와이어에 국부적인 응력이 가해짐으로써 발생된다고 생각된다. 와이어의 굽어짐은, 와이어 성장 단계 이후의 단계에서의 임의의 스테이지에서 일어날 수 있지만, 특히 와이어의 탈염 또는 분산 단계에서 종종 일어난다. 그 이유는 각각의 단계들, 특히

탈염 및 분산 단계들에서 와이어에 응력이 가해지기 때문이라고 생각된다.

[0016] 본 발명의 투명 도전성 도포막은 굽은 와이어의 비율이 2.5% 이하인 것이 바람직하다.

[0017] 본 발명의 투명 도전성 도포막에 있어서, 투과율이 92% 이상인 투명 도전성 도포막을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 투명 도전성 도포막에 있어서, 헤이즈값이 0.6% 이하인 투명 도전성 도포막을 제공할 수 있다.

[0018] 본 발명의 투명 도전성 도포막에 있어서, 금속 나노와이어는 수평균 애스펙트비가 20 이상인 것이 바람직하다.

그리고, 본 발명의 투명 도전성 도포막에 있어서, 금속 나노와이어는 수평균 장축 직경이 $1 \mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 투명 도전성 도포막에 있어서, 금속 나노와이어는 수평균 단축 직경이 50 nm 이하인 것이 바람직하고, 30 nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 nm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0019] 가는 와이어를 사용하는 목적은 높은 투과율 및 낮은 헤이즈의 실현을 포함하지만, 가는 와이어가 통상적인 굽은 와이어와 동일한 방식으로 취급되면, 굽어짐이 일어나고, 투과율 또는 헤이즈가 열화되고, 가는 와이어를 사용하는 장점이 없어진다. 따라서, 금속 나노와이어가 상기 기재된 바와 같이 가는 금속 나노와이어인 경우에, 본 발명은 특히 유효하다.

[0020] 굽은 와이어의 비율이 2.5% 이하인 경우에, 굽은 와이어로는 실현될 수 없는 레벨의 높은 도전성, 높은 투과율, 및 낮은 헤이즈를 실현할 수 있고, 굽은 와이어의 비율이 2.5% 초과 10% 이하인 경우에, 투과율 및 헤이즈의 관점에서 굽은 와이어보다 우위성을 유지할 수 있지만, 굽은 와이어가 10% 초과로 함유되면, 그 특성은 굽어짐이 없는 굽은 와이어의 경우와 동등하거나 또는 그보다 낮은 특성이 되므로, 10% 이하의 굽은 와이어의 비율이 필요하고, 2.5% 이하가 바람직하다.

[0021] 본 발명의 투명 도전성 잉크에 있어서, 투명 도전성 잉크는 잉크 중의 금속 나노와이어 고형분 함량당 Br 함량이 5000 ppm 이하인 것이 바람직하다.

[0022] 그리고 본 발명에 있어서, 금속 나노와이어 분산액의 조제시의 정제 단계는 한외여과 방식이고, 한외여과에 사용되는 송액 펌프는 튜브 펌프, 모노 펌프, 다이어프램 펌프, 및 로터리 펌프 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

[0023] 게다가, 본 발명의 투명 도전성 도포막 또는 투명 도전성 잉크에 의하면, 높은 도전성을 유지하면서 투과율을 높게 할 수 있고 헤이즈값을 감소시킬 수 있으므로, 본 발명의 투명 도전성 도포막 또는 투명 도전성 잉크는 바람직하게 터치 패널에 사용될 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 투명 도전성 도포막 또는 투명 도전성 잉크에 의하면, 높은 도전성을 유지하면서 종래보다 투과율을 더 높게 할 수 있고 그리고 헤이즈값을 더 감소시킬 수 있는 투명 도전성 도포막 및 투명 도전성 잉크를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1 은 "굽은 와이어" 를 나타내는 설명도이다.

도 2 는 실시예들을 나타내는 도표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] (도전성 잉크, 도전막, 및 도전성 잉크 또는 도전막의 제조 방법)

[0027] 본 발명의 투명 도전성 잉크 및 투명 도전성 도포막은, 적어도 금속 나노와이어를 포함하는 투명 도전성 잉크 및 투명 도전성 도포막이고, 금속 나노와이어에서의 굽은 와이어의 비율이 10% 이하이다. 금속 나노와이어에서의 굽은 와이어의 비율이 2.5% 이하인 것이 바람직하다.

[0028] 또한, 도 1 에 나타낸 바와 같이, "굽은 와이어 (10)" 란, 와이어의 외접 (12) 의 곡률 반경이 작은 입자를 의미한다. 구체적으로, 외접의 곡률 반경 R 이 150 nm 보다 더 작은 굽은 와이어가 10% 이하로 작은 것이 특징이다. 곡률이 연속적으로 변화하면서 와이어가 굽혀지는 경우에, 곡률 반경이 가장 작은 부분에서의 곡률 반경을 와이어의 곡률 반경으로서 정의한다.

[0029] 굽은 와이어는, 잉크에 대해 투과형 전자 현미경 (TEM) 에 의한 관찰, 또는 도포막에 대해 주사형 전자 현미경 (SEM) 에 의한 관찰과 같은 통상적인 수단에 의해 측정될 수 있지만, 굽은 와이어는 도포 전의 공정에서 얹혀져

서 응집하기 쉽고, 굽은 와이어가 응집된 상태로 존재하는 경우가 종종 있으므로, 입자들이 분산된 영역에서의 입자들만을 TEM 또는 SEM 사진에서 관찰하는 것으로는 정확한 비율을 결정할 수 없다. 몇몇 TEM 및 SEM 사진들을 관찰할 때에 굽은 입자들이 거의 인지되지 않더라도, 드물게 존재하는 입자들의 응집체에서 높은 비율로 굽은 입자들이 존재한다. 따라서 입자들이 응집된 영역에서의 입자들을 포함하는 모든 입자들 중 많은 입자들을 관찰할 필요가 있다. 그리하여, 10000 개 이상의 입자들에 대해 굽어짐의 유무를 관찰하고 굽은 입자들/모든 입자들의 비율을 카운팅함으로써 굽은 입자 수의 정확한 비율을 결정할 수 있다.

- [0030] 본 발명의 투명 도전성 잉크 및 투명 도전성 도포막은 이하에 기재된 제조 방법에 의해 제조된다.
- [0031] <<금속 나노와이어 분산액>>
- [0032] 금속 나노와이어 분산액은 금속 나노와이어, 용매, 분산제, 및 또한 필요에 따른 다른 성분을 포함하고, 도전성 잉크라고도 불린다.
- [0033] -금속 나노와이어-
- [0034] 본 발명에 있어서의 금속 나노와이어란, 단축 직경 (직경) 이 50 nm 이하이고 평균 장축 직경 (길이) 이 1 μm 이상인 입자를 나타낸다.
- [0035] 금속 나노와이어가 가는 금속 나노와이어인 경우에, 굽어짐이 생기기 쉽고, 본 발명은 특히 유효하다.
- [0036] 금속 나노와이어의 평균 단축 직경은 50 nm 이하가 바람직하고, 30 nm 이하가 보다 바람직하고, 20 nm 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 단축 직경을 5 nm 이상으로 하는 것은, 항산화성을 부여할 수 있기 때문에 바람직하다. 게다가, 평균 단축 직경을 50 nm 이하로 하는 것은, 금속 나노와이어에서 기인한 산란을 억제할 수 있고 투명성을 높게 할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0037] 금속 나노와이어의 평균 장축 직경은 1 μm 이상이 바람직하고, 5 μm 이상이 보다 바람직하다. 또한, 금속 나노와이어의 장축 직경을 1 mm 이하로 하는 것은, 제조 공정에서 응집체가 생기기 어렵게 할 수 있기 때문에 바람직하다. 게다가, 평균 장축 직경을 1 μm 이상으로 하는 것은, 와이어들이 네트워크를 형성하기 쉽고 도전성을 높이기 쉬울 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0038] 여기서, 금속 나노와이어의 평균 단축 직경 및 평균 장축 직경은, 예를 들어, 투과형 전자 현미경 (TEM) 또는 광학 현미경을 사용하여 TEM 이미지 또는 광학 현미경 이미지를 관찰함으로써 결정될 수 있고, 본 발명에 있어서의 금속 나노와이어의 단축 직경 및 장축 직경은, 투과형 전자 현미경 (TEM)에 의해 300개의 금속 나노와이어들을 관찰함으로써 획득된 값들의 평균값으로부터 결정된다.
- [0039] 본 발명에 있어서, 단축 직경이 50 nm 이하이고 장축 직경이 1 μm 이상인 금속 나노와이어는, 전체 금속 입자들 중에 금속 함량 50 질량% 이상으로 함유되고, 60 질량% 이상이 바람직하고, 75 질량% 이상이 보다 바람직하다.
- [0040] 단축 직경이 50 nm 이하이고 장축 직경이 1 μm 이상인 금속 나노와이어의 비율 (이하, "적절한 와이어 비율"이라고 하는 경우가 있음) 을 50 질량% 이상으로 하는 것은, 도전성에 기여하는 금속의 비율이 증가되고, 특정 금속 입자에 대한 전압의 집중이 억제될 수 있으므로 내구성을 개선하기 쉽기 때문에 바람직하다. 또한, 금속 나노와이어는, 구형 금속 입자와 같이 강한 플라즈몬 흡수를 발현하는 금속 입자보다 더 쉽게 투명도를 높일 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0041] 여기서, 예를 들어 금속 나노와이어가 은 나노와이어인 경우에, 적절한 와이어 비율은, 은 나노와이어 수분산액을 여과하고, 은 나노와이어와 다른 입자들을 분리하고, 그리고 ICP 발광 분석 장치를 사용함으로써 여과지에 남아 있는 은 (Ag) 량과 여과지를 통과한 Ag 량을 측정함으로써 결정될 수 있다. 여과지에 남아 있는 금속 나노와이어를 투과형 전자 현미경 (TEM)으로 관찰하고, 300개의 금속 나노와이어들의 단축 직경들을 관찰하고, 그리고 그 분포를 조사함으로써, 여과지에 남아 있는 금속 나노와이어가, 단축 직경이 50 nm 이하이고 장축 직경이 1 μm 이상인 금속 나노와이어인 것을 확인한다. 또한, TEM 이미지에 의해 단축 직경이 50 nm 이하이고 장축 직경이 1 μm 이상인 금속 나노와이어 이외의 입자들의 최장축을 측정함으로써, 그 최장축보다 5배 이상 더 크고 와이어의 장축의 최단 길이의 1/2 이하인 직경을 갖는 여과지를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0042] 본 발명의 금속 나노와이어의 단축 직경 (직경)의 변동 계수는, 40% 이하가 바람직하고, 35% 이하가 보다 바람직하고, 30% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0043] 변동 계수가 40% 를 초과하면, 단축 직경이 짧은 와이어에 전압이 집중되기 때문에 아마도 내구성이 열화되는 경우가 생긴다.

- [0044] 금속 나노와이어의 단축 직경의 변동 계수는, 예를 들어, 투과형 전자 현미경 (TEM) 이미지로부터 300개의 나노와이어들의 단축 직경들을 측정하고 그리고 표준 편차 및 평균값을 계산함으로써 결정될 수 있다 (단축 직경의 변동 계수 = 단축 직경의 표준 편차 / 단축 직경의 평균값).
- [0045] 본 발명의 금속 나노와이어는, 예를 들어 원기둥 형상, 직육면체 형상, 단면 형상이 다각형인 기둥 형상과 같은 임의의 형상을 취할 수 있지만, 높은 투명성이 요구되는 용도에서는, 원기둥 형상, 또는 단면으로서 모퉁이가 둑근 다각형을 갖는 단면 형상인 것이 바람직하다.
- [0046] 금속 나노와이어의 단면 형상은, 기재에 금속 나노와이어 수분산액을 도포하고, 금속 나노와이어 수분산액을 건조하고, 그리고 막의 단면을 투과형 전자 현미경 (TEM) 으로 관찰함으로써 조사될 수 있다.
- [0047] 금속 나노와이어의 금속은 특별히 제한되지 않고, 임의의 금속일 수도 있고, 1종의 금속 이외에도 2종 이상의 금속들의 조합으로 사용될 수도 있고, 합금으로서 사용될 수 있다. 금속 나노와이어들 중에서도, 금속 또는 금속 화합물로부터 형성된 금속 나노와이어가 바람직하고, 금속으로부터 형성된 금속 나노와이어가 보다 바람직하다.
- [0048] 금속의 예들은, 구리, 은, 금, 백금, 팔라듐, 니켈, 주석, 코발트, 로듐, 아리듐, 철, 루테늄, 오스뮴, 망간, 몰리브덴, 텅스텐, 니오브, 탄탈, 티탄, 비스무트, 안티몬, 및 납, 또는 이들의 합금들을 포함한다. 이들 금속들 중에서도, 구리, 은, 금, 백금, 팔라듐, 니켈, 주석, 코발트, 로듐, 및 아리듐, 또는 이들의 합금들이 바람직하고, 팔라듐, 구리, 은, 금, 백금, 및 주석, 또는 이들의 합금들이 보다 바람직하고, 은 또는 은을 포함하는 합금이 특히 바람직하다.
- [0049] 금속 나노와이어 분산액에서의 금속 나노와이어의 함량은, 0.1 질량% 내지 99 질량% 가 바람직하고, 0.3 질량% 내지 95 질량% 가 보다 바람직하다.
- [0050] <<금속 나노와이어의 제조 방법>>
- [0051] 금속 나노와이어의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 의도된 목적에 따라 적절히 선택될 수 있고, 금속 나노와이어의 제조 방법의 예들은, (1) 폴리올법 (미국 특허출원공개 제 2005/0056118 호 기재, 및 미국 특허출원공개 제 2007/0074316 호 기재 참조), 및 (2) 적어도, 할로겐 화합물 및 환원제를 함유하는 수 매질에 금속 착물의 용액을 첨가하고 결과적인 혼합물을 가열하는 단계; 및 바람직하게 탈염 처리 단계를 포함하는 금속 나노와이어의 제조 방법을 포함한다. 이들 방법들 중에서도, 상기 기재된 (2)의 금속 나노와이어의 제조 방법이 특히 바람직하다.
- [0052] <<상기 기재된 (2)의 금속 나노와이어의 제조 방법>>
- [0053] 상기 기재된 (2)의 금속 나노와이어의 제조 방법은, 적어도, 할로겐 화합물 및 환원제를 함유하는 수 매질에 금속 착물의 용액을 첨가하고 결과적인 혼합물을 가열하는 단계; 및 바람직하게 탈염 처리 단계를 포함하고, 그리고 또한 필요에 따라 다른 단계를 포함한다.
- [0054] -금속 착물-
- [0055] 금속 착물은 특별히 제한되지 않고, 의도된 목적에 따라 적절히 선택될 수 있지만, 은 착물이 특히 바람직하다. 은 착물의 배위자의 예들은, NO^{3-} , CN^- , SCN^- , SO_3^{2-} , 티오우레아, 및 암모니아를 포함한다. 이를 배위자는, "The Theory of the Photographic Process 4th Edition" Macmillan Publishing, T.H.James 에 의해 쓰여진 기재에서 발견될 수 있다. 은 착물들 중에서도, 질산 은 및 은 암모니아 착물이 특히 바람직하다.
- [0056] 금속 착물의 첨가는, 분산제와 할로겐 화합물의 첨가 후에 실시되는 것이 바람직하다. 분산제와 할로겐 화합물의 첨가 후의 금속 착물의 첨가는, 와이어 핵을 높은 확률로 형성할 수 있기 때문에 아마도 본 발명에 있어서의 적절한 단축 직경 또는 적절한 장축 직경을 갖는 금속 나노와이어의 비율을 증가시키는 효과가 있다.
- [0057] 용매로서는 친수성 용매가 바람직하고, 친수성 용매의 예들은, 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 및 부탄올과 같은 알코올류; 디옥산 및 테트라히드로푸란과 같은 에테르류; 아세톤과 같은 케톤류; 테트라히드로푸란 및 디옥산과 같은 고리형 에테르류를 포함한다.
- [0058] 가열 온도는 150 °C 이하가 바람직하고, 20 °C 이상 130 °C 이하가 보다 바람직하고, 30 °C 이상 100 °C 이하가 더욱 바람직하고, 40 °C 이상 90 °C 이하가 특히 바람직하다. 필요하다면, 입자 형성 공정 도중에 온도가 변경될 수도 있으며, 도중의 온도 변경은 핵 형성의 제어, 핵 재발생의 억제, 및 선택적 성장의 촉진에 의한 단

분산성의 향상에 효과가 있다.

[0059] 가열 온도를 150 °C 이하로 하는 것은, 나노와이어의 단면의 모퉁이들을 둑글게 하고 그리고 도포막의 평가시에 투과율을 쉽게 높게 할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 가열 온도를 20 °C 이상으로 하는 것은, 와이어의 길이를 적절한 범위로 조정할 수 있고 그리고 분산 안정성을 양호하게 할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0060] -환원제-

[0061] 가열은 환원제를 첨가함으로써 실시되는 것이 바람직하다. 환원제는 특별히 제한되지 않고, 통상 사용되는 환원제들로부터 적절히 선택될 수 있고, 환원제의 예들은, 수소화붕소 나트륨 및 수소화붕소 칼륨과 같은 수소화붕소 금속; 수소화 알루미늄 리튬, 수소화 알루미늄 칼륨, 수소화 알루미늄 세슘, 수소화 알루미늄 베릴륨, 수소화 알루미늄 마그네슘, 및 수소화 알루미늄 칼슘과 같은 수소화 알루미늄 염들; 아황산 나트륨, 히드라진 화합물들, 텍스트린류, 히드로퀴논류, 히드록실아민류, 시트르산 또는 그 염, 숙신산 또는 그 염, 및 아스코르브산 또는 그 염; 디에틸아미노에탄올, 에탄올아민, 프로판올아민, 트리에탄올아민, 및 디메틸아미노프로판올과 같은 알칸올아민류; 프로필아민, 부틸아민, 디프로필렌아민, 에틸렌디아민, 및 트리에틸렌펜타민과 같은 지방족 아민류; 피페리딘, 피롤리딘, N-메틸피롤리딘, 및 모르폴린과 같은 헤테로고리형 아민류; 아닐린, N-메틸아닐린, 톨루이딘, 아니시딘, 및 페네티딘과 같은 방향족 아민류; 벤질아민, 크실렌디아민, 및 N-메틸벤질아민과 같은 아르알킬 아민류; 메탄올, 에탄올, 및 2-프로판올과 같은 알코올류; 에틸렌 글리콜, 글루타티온, 유기 산들 (이를테면, 시트르산, 말산, 및 타르타르산), 환원 당류 (이를테면, 글루코오스, 갈락토오스, 만노오스, 프룩토오스, 수크로오스, 말토오스, 라피노오스, 및 스타키오스), 및 당 알코올류 (이를테면, 소르비톨)를 포함한다. 이들 환원제들 중에서도, 환원 당류, 및 환원 당류의 유도체들로서의 당 알코올류가 특히 바람직하다. 또한, 환원제는 때때로 또한 환원제의 종류에 따라 분산제로서 기능하며, 이러한 환원제가 마찬가지로 바람직하게 사용된다.

[0062] 환원제의 첨가 타이밍은, 분산제의 첨가 이전일 수도 있고 또는 이후일 수도 있고, 할로겐 화합물의 첨가 이전일 수도 있고 또는 이후일 수도 있다.

[0063] -할로겐 화합물-

[0064] 본 발명의 금속 나노와이어의 제조는 할로겐 화합물을 첨가함으로써 실시되는 것이 바람직하다.

[0065] 할로겐 화합물은, 브롬, 염소, 및 요오드를 함유하는 화합물이라면 특별히 제한되지 않고, 의도된 목적에 따라 적절히 선택될 수 있고, 예를 들어, 브롬화 나트륨, 염화 나트륨, 요오드화 나트륨, 브롬화 칼륨, 염화 칼륨, 요오드화 칼륨과 같은 알칼리 할라이드류, 및 이하에 기재되는 분산제로서 겸용할 수 있는 화합물이 바람직하다. 할로겐 화합물의 첨가 타이밍은, 분산제의 첨가 이전일 수도 있고 또는 이후일 수도 있고, 환원제의 첨가 이전일 수도 있고 또는 이후일 수도 있다.

[0066] 또한, 할로겐 화합물의 종류에 따라, 분산제로서도 기능하는 할로겐 화합물이 존재할 수 있고, 이러한 할로겐 화합물이 마찬가지로 바람직하게 사용된다.

[0067] 할로겐 화합물에 대한 대체물로서 할로겐화 금속 미립자를 사용할 수도 있고, 할로겐 화합물과 할로겐화 금속 미립자를 함께 사용할 수도 있다.

[0068] 분산제로서도 기능하는 어떤 할로겐 화합물 또는 어떤 할로겐화 금속 미립자가 존재하며, 바람직하게 사용된다.

분산제로서의 기능을 갖는 할로겐 화합물의 예들은, 아미노기와 브롬화물 이온을 함유하는 헥사데실트리메틸암모늄 브로미드 (HTAB), 및 아미노기와 염화물 이온을 함유하는 헥사데실트리메틸암모늄 클로라이드 (HTAC)를 포함한다.

[0069] -분산제-

[0070] 금속 나노와이어의 제조는 분산제를 첨가함으로써 실시되는 것이 바람직하다. 또한, 사용되는 분산제의 종류에 따라 획득된 금속 나노와이어의 형상이 변화될 수 있다. 분산제를 첨가하는 스테이지에서, 분산제는 입자 조제 전에 첨가될 수도 있고, 분산 고분자 존재 하에서 첨가될 수도 있고, 또는 입자 조제 후에 분산 상태의 제어를 위해서 첨가될 수도 있다. 분산제의 첨가를 2개 이상의 스테이지들로 나눌 경우에, 첨가량은 필요한 와이어의 길이에 따라 변경할 필요가 있다. 그 이유는, 핵이 되는 금속 입자량의 제어에 따른 와이어의 길이에서 기인한다고 여겨진다.

[0071] 분산제는 특별히 제한되지 않고, 의도된 목적에 따라 적절히 선택될 수 있고, 분산제의 예들은, 제4급 알킬암모

늄 염들과 같은 이온성 계면활성제들, 아미노기 함유 화합물들, 티울기 함유 화합물들, 술파이드기 함유 화합물들, 아미노산들 또는 그 유도체들, 웨티드 화합물들, 다당류, 다당류 유래의 천연 고분자들, 및 합성 고분자들, 또는 이들에서 유래하는 젤과 같은 고분자들을 포함한다. 이들 화합물들 중에서도, 제4급 알킬암모늄 염들은 침지시의 세정이 용이하게 실시되기 때문에 특히 바람직하다.

[0072] 제4급 알킬암모늄 염의 예들은, 헥사데실트리메틸암모늄 브로미드 (HTAB), 헥사데실트리메틸암모늄 클로라이드, 스테아릴트리메틸암모늄 브로미드 (STAB), 스테아릴트리메틸암모늄 클로라이드, 테트라데실트리메틸암모늄 브로미드, 테트라데실트리메틸암모늄 클로라이드, 디라우릴디메틸암모늄 브로미드, 디라우릴디메틸암모늄 클로라이드를 포함한다. 이들 제4급 알킬암모늄 염들은 단독으로 사용되거나 또는 2종 이상의 조합으로 사용될 수도 있다. 이들 제4급 알킬암모늄 염들 중에서도, 헥사데실트리메틸암모늄 브로미드 (HTAB) 가 특히 바람직하다.

[0073] 고분자들의 예들은, 보호 콜로이드성을 갖는 고분자들, 이를테면 젤라틴, 폴리비닐 알코올류, 메틸 셀룰로오스, 허드록시프로필 셀룰로오스, 폴리알킬렌 아민류, 폴리아크릴산의 부분 알킬 에스테르류; 폴리비닐피롤리돈류 (PVP), 및 폴리비닐피롤리돈 공중합체들을 포함한다.

[0074] 분산제로서 사용가능한 구조는, 예를 들어 "Ganryo no Jiten (안료 사전)" (Seishiro Ito 편집, Asa Shoin Co., Ltd. 발행, 2000년) 의 기재에서 발견될 수 있다.

-분산 용매-

[0076] 금속 나노와이어 분산액에 있어서의 분산 용매로서는 주로 물이 사용되며, 물과 혼화되는 유기 용매는 80 용량% 이하의 비율로 물과 함께 사용될 수 있다.

[0077] 유기 용매로서는, 예를 들어, 비점이 50 °C 내지 250 °C, 보다 바람직하게는 55 °C 내지 200 °C 인 알코올계 화합물이 유리하게 사용된다. 이와 같은 알코올계 화합물을 물과 함께 사용함으로써, 도포 단계에서의 도포가 향상될 수 있고, 건조 부하가 저감될 수 있다.

[0078] 알코올계 화합물은 특별히 제한되지 않고, 의도된 목적에 따라 적절히 선택될 수 있고, 알코올계 화합물의 예들은, 메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 200, 폴리에틸렌 글리콜 300, 글리세린, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1-에톡시-2-프로판올, 에탄올아민, 디에탄올아민, 2-(2-아미노에톡시)에탄올, 및 2-디메틸아미노이소프로판올을 포함한다. 이들 알코올계 화합물들은 단독으로 사용되거나 또는 2종 이상의 조합으로 사용될 수도 있다.

-탈염 처리-

[0080] 탈염 처리는 금속 나노와이어를 형성한 후, 한외여과, 투석, 젤 여과, 데칸테이션, 또는 원심분리와 같은 방법에 의해 실시될 수 있다.

[0081] 탈염 처리 및 이하에 기재되는 분산 용매에 의한 분산 처리 동안, 금속 와이어에 응력이 가해지기 쉽고, 금속 와이어는 굽혀지기 쉽다.

[0082] 금속 나노와이어의 성장 메커니즘을 고려하여 와이어 성장에 있어서의 와이어가 굽혀져 성장한다고는 생각하기 어렵고, 굽은 와이어는 성장 도중에, 또는 와이어 형성 이후의 투명 도전막을 제조하는 공정에서 와이어에 국부적인 응력이 가해짐으로써 발생된다고 생각된다.

[0083] 와이어의 굽어짐은, 와이어 성장 단계 이후의 단계에서의 임의의 스테이지에서 일어날 수 있지만, 특히 와이어의 탈염 또는 분산 단계에서 종종 일어난다. 그 이유는 각각의 단계들, 특히 탈염 및 분산 단계들에서 와이어에 응력이 가해지기 때문이라고 생각된다.

[0084] 따라서, 본 발명의 적어도 금속 나노와이어를 포함하는 투명 도전성 잉크 및 투명 도전성 도포막은, 금속 나노와이어에서의 굽은 와이어의 비율이 10% 이하이며, 바람직하게는 굽은 와이어의 비율이 2.5% 이하이지만, 굽은 와이어들을 감소시키기 위해 탈염 처리 및 분산 처리시에 와이어에 응력이 가해지지 않을 필요가 있다.

[0085] 금속 나노와이어 분산액 중의 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 및 할로겐화 화합물의 이온과 같은 무기 이온의 양은 탈염 처리 및 분산 처리에 의해 결정되지만, 탈염이 불충분할 때에, 분산액 중에 남아 있는 무기 이온은 때때로, 도전성 부재를 제조할 때의 내구성의 열화 요인이 되므로, 무기 이온을 가능한 한 함유하지 않는 것이 바람직하다.

- [0086] 금속 나노와이어 분산액의 전기 전도도는 탈염 처리 또는 분산 처리에 의해 결정되지만, 탈염이 불충분할 때에, 분산액 중에 남아 있는 염이 때때로, 도전성 부재를 제조할 때의 내구성의 열화 요인이 되므로, 금속 나노와이어 분산액은 전기 전도도가 1 mS/cm 이하가 바람직하고, 0.3 mS/cm 이하가 보다 바람직하다.
- [0087] 금속 나노와이어 분산액은 20°C 에서의 점도가 $0.5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 내지 $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 가 바람직하고, $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 내지 $50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 가 보다 바람직하다.
- [0088] -첨가제-
- [0089] 금속 나노와이어 분산액은, 필요에 따라, 바인더 또는 각종의 첨가제들, 예를 들어, 계면활성제, 중합성 화합물, 산화 방지제, 황화 방지제, 부식 방지제, 점도 조정제, 및 방부제를 함유할 수 있다.
- [0090] 바인더는 특별히 제한되지 않고, 의도된 목적에 따라 적절히 선택될 수 있고, 바인더의 예들은 콜겔 경화물, 젤라틴, 젤라틴 유도체들, 카세인, 한천, 전분, 폴리비닐 알코올류, 폴리아크릴산 공중합체들, 카르복시메틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 및 텍스트란을 포함한다. 이들 화합물들은 단독으로 사용되거나 또는 2종 이상의 조합으로 사용될 수도 있다.
- [0091] 금속 나노와이어 분산액에서의 바인더의 함량은 특별히 제한되지 않고, 의도된 목적에 따라 적절히 선택될 수 있지만, 바인더의 함량은, 은 1 질량부에 대해 0.01 질량부 내지 10 질량부가 바람직하고, 0.1 질량부 내지 5 질량부가 보다 바람직하다.
- [0092] 부식 방지제는 특별히 제한되지 않고, 의도된 목적에 따라 적절히 선택될 수 있고, 아졸류가 바람직하다. 아졸류의 예들은 벤조트리아졸, 톨릴트리아졸, 메르캅토벤조티아졸, 메르캅토벤조트리아졸, (2-벤조티아졸릴 티오) 아세트산, 3-(2-벤조티아졸릴 티오) 프로피온산, 및 이들의 알칼리 금속 염들, 암모늄 염들, 및 아민 염들로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함한다. 본 발명의 금속 나노와이어 분산액은, 부식 방지제를 함유하는 것에 의해, 우수한 방청 효과를 발휘할 수 있다.
- [0093] -기재-
- [0094] 금속 나노와이어 분산액이 도포되는 기재는 특별히 제한되지 않고, 의도된 목적에 따라 적절히 선택될 수 있고, 기재의 예들은, 백판 유리, 청판 유리, 및 실리카가 도포된 청판 유리와 같은 투명 유리 기판; 폴리카보네이트 수지들, 폴리에테르솔폰 수지들, 폴리에스테르 수지들, 아크릴 수지들, 폴리염화비닐 수지들, 방향족 폴리아미드 수지들, 폴리아미드이미드 수지들, 및 폴리이미드 수지들과 같은 합성 수지제 시트, 필름 또는 기판; 알루미늄 시트, 구리 시트, 니켈 시트, 스테인리스 스틸 시트와 같은 금속 기판; 및 그 외에도, 세라믹 시트, 광전 변환 소자를 갖는 반도체 기판을 포함한다. 이들의 기판들에는 원하는 바에 따라, 실란 커플링 처리와 같은 약품 처리; 그리고 플라즈마 처리, 이온 도금, 스퍼터링, 기상 반응법, 및 진공 증착과 같은 전처리를 실시할 수 있다.
- [0095] <<금속 나노와이어 함유 막 제조 단계>>
- [0096] 금속 나노와이어 함유 막 제조 단계는, 금속 나노와이어 및 분산제를 함유하는 금속 나노와이어 함유 막을 제조하는 단계이다.
- [0097] 금속 나노와이어 함유 막을 제조하는 경우에, 금속 나노와이어 및 분산제를 함유하는 금속 나노와이어 분산액을 기재에 도포하고 그리고 금속 나노와이어 분산액을 건조시킴으로써 금속 나노와이어 함유 막의 제조가 실시되는 것이 바람직하다.
- [0098] 금속 나노와이어 분산액을 도포하는 방법의 예들은, 스판 코팅법, 캐스팅법, 롤 코팅법, 플로우 코팅법, 인쇄법, 딥 코팅법, 유연 제막법, 바 코팅법, 그라비아 인쇄법, 및 다이 코팅법을 포함한다.
- [0099] 또한, 금속 나노와이어 분산액의 조제시의 정제 단계는 한외여과 방식이며, 한외여과에 사용되는 송액 펌프는 튜브 펌프, 모노 펌프, 다이어프램 펌프, 로터리 펌프 중 어느 하나인 것이 바람직하다.
- [0100] 한외여과 장치는, 적어도, 정제 대상이 되는 금속 나노와이어 조분산액이 저장되는 탱크, 탱크 내의 금속 나노와이어 조분산액을 여과액과 농축액으로 분리하는 필터, 및 탱크 내의 금속 나노와이어 조분산액을 송액하기 위한 펌프를 포함한다. 또한, 한외여과 장치는, 장치 내에 순환하는 액의 온도를 제어하기 위해 열교환기를 포함할 수도 있다. 게다가, 한외여과 장치는, 여과 조건을 보다 정확하게 파악하기 위해 필터의 상류측 및 필터와 열교환기 사이에 별도로 압력계를 포함할 수도 있다.

- [0101] 필터의 재질로서는, 사용될 재료는 특별히 제한되지 않고, 셀룰로오스계 고분자들, PTFE 등에서 선택되는 고분자 부재의 중공사막을 사용할 수 있고, 또는 다공질 세라믹막을 사용할 수 있다.
- [0102] 필터의 포어 사이즈는, 염들을 세정할 수 있다면 특별히 제한 없이 자유롭게 선택될 수 있고, 금속 나노와이어의 합성시에 사용된 저분자 분산제도 제거할 수 있는 사이즈가 보다 바람직하고, 혼합 단계에서 첨가된 고분자 분산제 중의 잉여 고분자 분산제를 제거할 수 있는 사이즈가 보다 바람직하고, 금속 나노와이어 합성 단계에서 발생되고 와이어 형상 입자 이외의 부생성물 입자 (이하, 노이즈 입자라고 함) 를 제거할 수 있는 사이즈가 더욱 바람직하다. 구체적으로, 포어 사이즈는 40 Å 이상이 바람직하고, 100 Å 이상이 보다 바람직하고, 500 Å 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 포어 사이즈가 너무 크면, 포어가 금속 나노와이어들에 의해 막히고 금속 나노와이어들이 응집하는 일이 때때로 일어나므로, 포어 사이즈는 5 μm 이하가 바람직하고, 1 μm 이하가 보다 바람직하고, 0.25 μm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0103] 한외여과에 의한 정제 단계에 대해 설명한다. 정제 대상이 되는 금속 나노와이어 조분산액을 탱크에 투입하고, 송액 펌프를 동작시킴으로써 장치 내에 순환시킨다. 금속 나노와이어 조분산액이 필터를 통과할 때에 용매의 일부가 필터 밖에 여과액으로서 배출되기 때문에, 금속 나노와이어 조분산액은 필터 통과 전보다 더 농축되어 탱크로 되돌아온다. 미정제 금속 나노와이어 조분산액을 탱크 내에 추가로 적절히 공급하면서, 전술한 단계를 반복함으로써 금속 나노와이어 조분산액의 농축을 실시한다.
- [0104] 금속 나노와이어 조분산액의 농축 종료 후에, 탱크에 세정 용매를 투입하고, 농축된 금속 나노와이어 조분산액의 세정을 실시한다. 세정 용매를 적절히 공급하면서 필터로부터의 여과액 배출을 반복함으로써, 금속 나노와이어 농도의 변동을 억제한 상태에서, 금속 나노와이어 조분산액의 세정 및 용매들의 치환을 실시할 수 있다.
- [0105] 본 실시형태의 정제 단계에서, 필요에 따라 필터부에 압력을 가함으로써 여과 속도를 조정할 수 있다. 필터의 위 및 아래에 있는 부분들에서의 압력들의 평균을 여과압으로서 정의한다. 여과압이 너무 높으면, 필터에 퇴적된 고형분이 압축되고 후술하는 역세정에 의해 필터면으로부터 고형분을 제거하더라도 재분산되지 않는 경우가 있으므로, 여과압은 0.5 MPa 이하가 바람직하고, 0.4 MPa 이하가 보다 바람직하고, 0.2 MPa 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 여과압이 너무 낮으면, 여과 유량이 낮아지고 공정 시간이 길어지므로, 여과압은 0.01 MPa 이상이 바람직하고, 0.02 MPa 이상이 바람직하고, 0.03 MPa 이상이 더욱 바람직하다.
- [0106] 본 실시형태의 정제 단계에서, 필터 상의 고형분의 퇴적으로 인한 여과 효율의 저감을 억제하기 위해서 농축 및 세정을 실시하는 도중에 정기적으로 역세정을 실시하는 것이 바람직하다. 역세정이란, 여과액과 접하고 있는 필터면에서부터 분산액이 접하고 있는 필터면까지 여과액을 다시 밀치는 조작이다. 여과액을 다시 밀치기 위해서, 예를 들어 공기와 같은 가스를 사용함으로써 여과액 유로에서 여과액 배출 방향에 반대되는 방향으로 여과액에 압력을 가할 수도 있다. 여과액을 다시 밀치는 압력의 레벨은, 여과액을 다시 밀치기 위해 가스가 사용되는 경우, 여과압과 여과액을 다시 밀치기 위한 가스압의 차이로서 정의되고, 여과압과 여과액을 다시 밀치기 위한 가스압의 차이를 역세정압이라 한다. 역세정압은, 필터에 퇴적된 고형분을 필터면으로부터 제거할 수 있다면 특별히 제한되지 않지만, 압력이 너무 낮으면, 필터에 퇴적된 고형분을 제거할 수 없으므로, 역세정압은 0.1 MPa 이상인 것이 바람직하고, 0.2 MPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.3 MPa 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 압력이 너무 높으면, 여과액을 다시 밀치기 위해서 사용된 가스가 분산액 내에 혼입되는 일이 때때로 생기고, 순환 유로 내의 흐름을 방해하므로, 역세정압은 10 MPa 이하인 것이 바람직하고, 5 MPa 이하인 것이 보다 바람직하고, 3 MPa 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 역세정을 실시하는 간격은, 필터면에 퇴적된 고형분을 제거할 수 있다면 특별히 제한되지 않지만, 간격이 너무 길면, 필터면으로부터 고형분을 제거할 수 없으므로, 30 분 이하의 간격이 바람직하고, 15 분 이하의 간격이 보다 바람직하고, 10 분 이하의 간격이 더욱 바람직하다. 또한, 역세정을 실시하고 있는 동안은 여과가 실시되지 않기 때문에, 역세정 간격이 너무 짧으면, 공정 시간이 길어지므로, 그 간격은 15 초 이상이 바람직하고, 1 분 이상이 보다 바람직하고, 3 분 이상이 더욱 바람직하다.
- [0107] 정제 단계에서, 금속 나노와이어 조분산액을 농축한 후에 세정액을 첨가함으로써 금속 농도를 과도하게 증가시키지 않고 분산액의 정제를 실시할 수 있다. 세정액은, 금속 나노와이어가 응집하지 않다면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다. 특히, 제거하고 싶은 염, 금속 나노와이어 합성시에 사용된 저분자 분산제, 및 혼합 단계에서 첨가된 고분자 분산제 중의 잉여 고분자 분산제가 용해되는 세정액이 바람직하다.
- [0108] 상기 기재된 바와 같이 제조된 투명 도전성 도포막의 두께는 0.02 μm 내지 1 μm 가 바람직하고, 0.03 μm 내지 0.3 μm 가 보다 바람직하다.

- [0109] 본 발명의 도전막은 표면 저항이 150 Ω/□ 이하인 것이 바람직하다.
- [0110] 여기서, 표면 저항은, 예를 들어 사단자법에 의해 측정될 수 있다.
- [0111] 본 발명의 투명 도전성 도포막은 광 투과율이 92% 이상인 것이 바람직하다. 본 발명의 투명 도전성 도포막은 헤이즈값이 1.0% 이하인 것이 바람직하고, 0.6% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0112] 여기서, 투과율은, 예를 들어 자외 가시 분광광도계 (Shimadzu Corporation 제조의 UV2400-PC)에 의해 측정될 수 있고, 헤이즈값은, 예를 들어 헤이즈가드 플러스 (Gardner 제조)에 의해 측정될 수 있다.
- [0113] 본 발명의 투명 도전성 도포막은, 투명성 및 도전성을 크게 향상시킬 수 있으므로, 예를 들어 터치 패널, 디스플레이용 전극, 전자파 실드, 유기 또는 무기 EL 디스플레이용 전극, 전자 페이퍼, 플렉시블 디스플레이용 전극, 접적형 태양 전지, 디스플레이 소자, 그외 각종 디바이스들 등에 널리 적용된다. 이들 적용되는 제품들 중에서도, 터치 패널, 디스플레이 소자, 및 접적형 태양 전지가 바람직하고, 터치 패널이 특히 바람직하다.
- [0114] (터치 패널)
- [0115] 본 발명의 투명 도전성 도포막을 터치 패널의 투명 도전체로서 사용할 경우, 투과율의 향상으로 의해 시인성이 우수하고 그리고 도전성의 향상으로 의해 맨손, 장갑을 끼는 손, 또는 지시 도구 중 적어도 하나에 의한 문자 등의 입력 또는 화면 조작에 대해 응답성이 우수한 터치 패널을 제조할 수 있다.
- [0116] 터치 패널은 널리 공지된 터치 패널을 포함하고, 이른바 터치 센서 및 터치 패드로서 공지된 제품에 대해 본 발명의 투명 도전성 도포막을 적용할 수 있다.
- [0117] 터치 패널이 투명 도전성 도포막을 갖는다면 터치 패널은 제한 없이 의도된 목적에 따라 적절히 선택될 수 있고, 터치 패널의 예들은, 표면형 정전용량방식 터치 패널, 투사형 정전용량방식 터치 패널, 및 저항막식 터치 패널을 포함한다.
- [0118] 실시예
- [0119] ((실시예 1))
- [0120] <<은 나노와이어 분산액 1>>
- [0121] [첨가액 B]
- [0122] 에틸렌 글리콜 100 ml에 질산 은 2.6 mg 을 용해시켰다.
- [0123] [첨가액 C]
- [0124] 에틸렌 글리콜 1000 ml에 질산 은 17 g 을 용해시켰다.
- [0125] [첨가액 D]
- [0126] 에틸렌 글리콜 1000 ml에 PVP 56 g 을 용해시켰다.
- [0127] Adv. Mater. 2002 14 833-837에 쓰여진 방법을 참조하여 하기 방법에 의해 은 나노와이어 분산액 1을 합성하였다.
- [0128] 170 °C로 가열된 에틸렌 글리콜 용액 1000 ml에, 교반 하에서 첨가액 B 전체량을 7 초간 첨가하였다. 2시간 후에, 교반을 100 rpm으로 설정하고, 첨가액 C 전체량과 첨가액 D 전체량을 동시에 100 분간 첨가하여 은 나노와이어 분산액 1을 획득하였다.
- [0129] <<은 나노와이어 분산액 2>>
- [0130] 하기 첨가액들 A, G, 및 H를 미리 조제하였다.
- [0131] [첨가액 A]
- [0132] 순수 150 ml에 질산 은 분말 0.90 g 을 용해시켰다. 그 후, 결과적인 용액이 투명하게 될 때까지 그 용액에 1 N의 암모니아수를 첨가하였다. 그리고, 용액 전체량이 300 ml가 되도록 순수를 첨가하였다.
- [0133] [첨가액 G]
- [0134] 순수 280 ml에 글루코오스 분말 1.0 g 을 용해시켜 첨가액 G를 조제하였다.

[0135] [첨가액 H]

[0136] 순수 27.5 ml 에 HTAB (헥사데실-트리메틸암모늄 브로미드) 분말 0.5 g 을 용해시켜 첨가액 H 를 조제하였다.

[0137] 다음으로, 하기 방식으로 은 나노와이어 분산액 2 를 조제하였다.

[0138] 3구 플라스크에, 순수 410 ml 를 넣고, 20 °C 에서 교반 하에서 첨가액 H 82.5 ml 및 첨가액 G 206 ml 를 짤때 기로 첨가하였다 (제 1 스테이지). 이 액에, 첨가액 A 206 ml 를 유량 2.0 ml/분 및 교반 회전수 800 rpm 으로 첨가하였다 (제 2 스테이지). 10 분 후에, 첨가액 H 82.5 ml 를 첨가하였다 (제 3 스테이지). 그 후에, 온도를 3 °C/분 으로 내부 온도 85 °C 까지 승온시켰다. 그리고 그 후에, 교반 회전수를 1000 rpm 으로 설정하고, 액체 혼합물을 5 시간 동안 가열하였다.

[0139] <<은 나노와이어 분산액 3>>

[0140] 첨가될 첨가액 A 를, 질산 은 농도를 2 배로 함으로써 첨가하는 것 이외에는 은 나노와이어 분산액 2 의 조제에서와 동일한 방식으로 은 나노와이어 분산액 3 을 획득하였다.

[0141] <<은 나노와이어 분산액 4>>

[0142] 은 나노와이어 분산액 3 의 조제에 있어서의 온도를 85 °C 까지 승온시킨 후의 교반 회전수를 1000 rpm 대신에 100 rpm 으로 떨어뜨린 것 이외에는 은 나노와이어 분산액 2 의 조제에서와 동일한 방식으로 은 나노와이어 분산액 4 를 획득하였다.

[0143] <<은 나노와이어 분산액 5>>

[0144] 은 나노와이어 분산액 2 의 조제에 있어서의 내부 온도 85 °C 및 교반 회전수 1000 rpm 에서의 가열 시간을 5 시간으로부터 2 시간으로 변경한 것 이외에는, 은 나노와이어 분산액 2 의 조제에서와 동일한 방식으로 은 나노와이어 분산액 5 를 획득하였다.

[0145] [은 나노와이어의 평균 단축 직경 (평균 직경) 및 평균 장축 직경]

[0146] 투과형 전자 현미경 (TEM; JEOL Ltd. 제조의 JEM-2000FX) 을 사용하여, 300개의 은 나노와이어들을 관찰하여 은 나노와이어의 평균 단축 직경 및 평균 장축 직경을 결정하였다.

[0147] <<샘플액 1 의 제조>>

[0148] 은 나노와이어 분산액 1 의 100 ml 를 취해, Hitachi 제조의 원심분리기 CR21G 에 의해 60000 rpm 에서 30 분간 원심분리를 실시하고, 상청액 80 ml 를 버린 후, STM Corporation 제조의 초음파 분산기 UH-300 을 사용하여 5 분간 초음파 분산을 실시하여 은 나노와이어를 분산시켰다. 그 후 분산액에 에탄올 80 ml 를 첨가하고, 원심분리-상청액 제거-용매 첨가의 조작을 5회 반복한 후, 원심분리를 실시하고, 상청액을 가능한 한 많이 제거하고, 초음파 분산을 실시하였다. 분산액에, 에탄올 대신에 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 100 ml 를 첨가하고, 10 분간 초음파 분산을 실시하여 샘플액 1 을 획득하였다.

[0149] <<샘플액 2 의 제조>>

[0150] 은 나노와이어 분산액 1 을 은 나노와이어 분산액 2 로 변경한 것 이외에는 샘플액 1 의 제조에서와 동일한 방식으로 샘플액 2 를 제조하였다.

[0151] <<샘플액 3 의 제조>>

[0152] 은 나노와이어 분산액 1 을 은 나노와이어 분산액 3 으로 변경한 것 이외에는 샘플액 1 의 제조에서와 동일한 방식으로 샘플액 3 을 제조하였다.

[0153] <<샘플액 4 의 제조>>

[0154] 은 나노와이어 분산액 3 의 100 ml 에, Solsperse 2400SC (Zeneca K.K. 제조) 의 1% 톨루엔 액 40 ml 를 첨가하고, 결과적인 혼합물을 교반하였다. 또한, 혼합물에 에탄올 200 ml 를 첨가하고, 결과적인 혼합물을 10 분간 교반하였다. 혼합물을 교반 후에 16 시간 동안 정지하였고, 은 나노와이어가 추출된 톨루엔 충만을 회수하였다. 톨루엔 용액에, 에탄올 100 ml 를 또한 첨가하고, 6000 rpm 으로 30 분간 원심분리를 실시하였다. 상청액을 가능한 한 많이 버린 후에, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 100 ml 를 첨가하고, 10 분간 초음파 분산을 실시하여 샘플액 4 를 획득하였다.

[0155] <<샘플액 5 의 제조>>

은 나노와이어 분산액 2 의 1000 ml 를 취한 후, 은 나노와이어 분산액 2 에 0.02 mol/l 의 폴리비닐피롤리돈 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제조의 K-30) 의 수용액 500 ml 를 첨가하고, 결과적인 혼합물을 잘 교반하면서 결과적인 혼합물에 동일 용량의 에탄올을 첨가하였다. 보어 사이즈 0.2 μm 인 정밀 여과막 UNA620 (Asahi Kasei Corporation 제조) 및 송액 펌프로서 Iwaki Co., Ltd. 제조의 MDGR15 타입 기어 펌프를 사용하여 한외여과를 실시하였다. 모듈로부터의 여과액이 800 ml 가 된 시점에서 농축액에 에탄올 용액 800 ml 를 첨가하는 세정을 연속해서 2회 실시한 후, 농축액이 200 ml 가 될 때에 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 800 ml 를 첨가하는 세정을 4회 실시하였다. 그 후에, 농축액이 100 ml 가 될 때까지 농축을 실시하여 샘플액 5 를 획득하였다.

[0157] <<샘플액 6 의 제조>>

에탄올 용액 800 ml 를 첨가하는 세정을 2회 실시한 후 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르에 의한 세정을 실시하지 않고 농축액이 100 ml 가 될 때까지 농축을 실시하는 것 이외에는, 샘플액 5 의 제조에서와 동일한 방식으로 샘플액 6 을 획득하였다.

[0159] <<샘플액 7 의 제조>>

에탄올에 의한 세정, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르에 의한 세정, 및 농축을 실시하지 않고 은 나노와이어 분산액 2 자체를 샘플액 7 로서 사용하였다.

[0161] <<샘플액 8 의 제조>>

한외여과시의 송액 펌프를 Teikoku Electric MFG. Co., Ltd. 제조의 캔드 펌프 (F60-3211N2BL) 로 변경한 것 이외에는, 샘플액 5 의 제조에서와 동일한 방식으로 샘플액 8 을 획득하였다.

[0163] <<샘플액 9 의 제조>>

한외여과시의 송액 펌프를 Nikkiso Co., Ltd. 제조의 3련식 플런저 펌프로 변경한 것 이외에는, 샘플액 5 의 제조에서와 동일한 방식으로 샘플액 9 를 획득하였다.

[0165] <<샘플액 10 의 제조>>

한외여과시의 송액 펌프를, Iwaki Co., Ltd. 제조의 WM720 타입 튜빙 펌프로 변경한 것 이외에는, 샘플액 5 의 제조에서와 동일한 방식으로 샘플액 10 을 획득하였다.

[0167] <<샘플액 11 의 제조>>

프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 800 ml 를 첨가하는 세정을 실시하는 횟수를 4회 대신에 2회로 변경한 것 이외에는, 샘플액 10 의 제조에서와 동일한 방식으로 샘플액 11 을 획득하였다.

[0169] <<샘플액 12 의 제조>>

은 나노와이어 분산액 2 를 은 나노와이어 분산액 5 로 변경한 것 이외에는, 샘플액 10 의 제조에서와 동일한 방식으로 샘플액 12 를 획득하였다.

[0171] <<샘플액 13 의 제조>>

은 나노와이어 분산액 2 를 은 나노와이어 분산액 3 으로 변경한 것 이외에는, 샘플액 10 의 제조에서와 동일한 방식으로 샘플액 13 을 획득하였다.

[0173] <<샘플액 14 의 제조>>

은 나노와이어 분산액 2 를 은 나노와이어 분산액 4 로 변경한 것 이외에는, 샘플액 10 의 제조에서와 동일한 방식으로 샘플액 14 를 획득하였다.

[0175] <<샘플액 15 의 제조>>

한외여과시의 송액 펌프를 Heishin Ltd. 제조의 모노 펌프 (NL20) 로 변경한 것 이외에는, 샘플액 13 의 제조에서와 동일한 방식으로 샘플액 15 를 획득하였다.

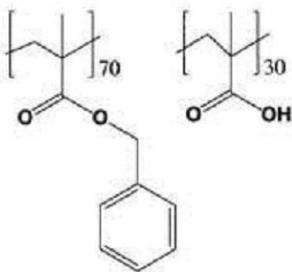
[0177] <<샘플액 16 의 제조>>

- [0178] 한외여과시의 송액 펌프를 Tacmina Corporation 제조의 다이어프램 펌프 (TPL 1MC-014-6T6-CW-4-S)로 변경한 것 이외에는, 샘플액 13 의 제조에서와 동일한 방식으로 샘플액 16 을 획득하였다.
- [0179] <<샘플액 17 의 제조>>
- [0180] 한외여과시의 송액 펌프를 Daido Metal Co., Ltd. 제조의 로터리 펌프 (RPDTR210COMT212243)로 변경한 것 이외에는, 샘플액 13 의 제조에서와 동일한 방식으로 샘플액 17 을 획득하였다.
- [0181] <<샘플액 18 의 제조>>
- [0182] 은 나노와이어 분산액 3 의 1000 ml 를 취한 후, 은 나노와이어 분산액 3 에 0.02 mol/l 의 폴리비닐피롤리돈 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제조의 K-30)의 수용액 500 ml 를 첨가하고, 결과적인 혼합물을 잘 교반하면서 결과적인 혼합물에 동일 용량의 에탄올을 첨가하였다. 보어 사이즈 0.2 μm 인 정밀 여과막 UNA620 (Asahi Kasei Corporation 제조) 및 송액 펌프로서 Iwaki Co., Ltd. 제조의 WM720 타입 튜빙 펌프를 사용하여 한외여과를 실시하였다. 모듈로부터의 여과액이 800 ml 가 된 시점에서 농축액에 에탄올 용액 800 ml 를 첨가하는 세정을 연속해서 2회 실시한 후, 농축액이 200 ml 가 될 때에 농축액에 물/1-프로판을 = 1/1 (질량) 용액 800 ml 를 첨가하는 세정을 4회 실시한 후, 농축액이 100 ml 가 될 때까지 농축을 실시하여 샘플액 18 을 획득하였다.
- [0183] <<투명 도전성 도포막의 제조>>
- [0184] PET 기재들에 샘플액들 1 내지 5 및 8 내지 18 을, 거의 동일한 표면 저항을 갖도록 바 수를 조정함으로써 바에 의해 도포하였다. 샘플액들 6 및 7 에 대해서는, 헤이즈값이 3.0% 를 초과할 때까지 도포량을 증가시켰지만, 표면 저항을 150 Ω/□ 이하로 조정할 수 없었다.
- [0185] 투명 도전성 잉크들 및 도포막들에 대해 굽은 와이어의 비율, 도전율, 투과율 및 헤이즈값을 측정하였다. 측정 방법들은 이하와 같다.
- [0186] <굽은 와이어의 비율>
- [0187] 잉크에 대해서, 메시에 적혀된 잉크를 TEM (JEOL Ltd. 제조의 JEM-2000FX) 으로 관찰하여 10000개의 와이어들에서의 굽은 와이어의 비율을 카운팅하였다.
- [0188] 도포막에 대해서, 도포막을 SEM (Hitachi, Ltd. 제조의 S-5200) 으로 관찰하여 10000개의 와이어들에서의 굽은 와이어의 비율을 카운팅하였다.
- [0189] 굽은 와이어의 비율은 잉크 및 도포막에 대해 거의 동일하였다.
- [0190] <헤이즈/광 투과율의 측정>
- [0191] 도전성층을 형성한 후의 도전성층 (또는 피전사체에 전사된 도전성층)의 C 광원 하에서 CIE 시감도 함수 y 를, Gardner 제조의 헤이즈가드 플러스를 사용하여 측정각 0° 에서 측정하였다.
- [0192] <표면 저항의 측정>
- [0193] 도전성층을 형성한 후의 도전성층 (또는 피전사체에 전사된 도전성층)의 표면 저항을, 표면 저항계 (Mitsubishi Chemical Corporation 제조의 Loresta-GP MCP-T600)를 사용하여 측정하였다.
- [0194] 패터닝 샘플의 저항값에 대해서, 실제 미세 패턴의 도전부를 측정하는 것은 어렵기 때문에, 실제 패턴과 평가 패턴 (100 mm□) 을 동일 샘플에 두고, 도전부의 저항을 측정하였다. 5 지점에서 측정을 실시하여 평균 값을 결정하였다.
- [0195] <습열 내구성>
- [0196] 패턴화 도전성 부재를 85°C/85%RH (상대습도) 의 환경 하에서 120 시간 동안 노출시키고, 노출 전의 저항값을 R0 로 나타내고, 노출 후의 저항값을 R 로 나타내어 하기의 랭킹을 실시하였다. 또한, 랭크의 보다 큰 숫자는 성능이 보다 양호한 것을 나타내고, 랭크 3 이상은 실용상 문제가 없는 레벨이다.
- [0197] [평가 기준]
- [0198] 5 : R/R0 가 1.1 이하 0.9 이상
- [0199] 4 : R/R0 가 1.2 이하 0.8 이상

- [0200] 3 : R/R₀ 가 1.3 이하 0.7 이상
- [0201] 2 : R/R₀ 가 1.5 이하 0.7 이상
- [0202] 1 : R/R₀ 가 1.5 이상, 또는 0.7 이하
- [0203] 획득된 결과를 도 2 의 표에 나타낸다.
- [0204] 도 2 의 표에 나타낸 결과로부터 이해되듯이, 적어도 금속 나노와이어를 포함하는 투명 도전성 도포막에 있어서 금속 나노와이어에서의 굽은 와이어의 비율이 10% 이하인 것에 의해 높은 도전성을 유지하면서 투과율을 높게 할 수 있고 헤이즈값을 감소시킬 수 있는 것을 알 수 있다. 그리고, 금속 나노와이어에서의 굽은 와이어의 비율이 10% 이하이며 그리고 도전성 잉크의 전도도가 1 mS/cm 이하인 것에 의해 표면 저항이 150 Ω/□ 이하, 헤이즈가 1.0% 이하, 투과율이 92% 이상인 투명 도전성 도포막을 획득할 수 있는 것을 알 수 있다.
- [0205] ((실시예 2))
- [0206] <<도전성층 전사 재료>>
- [0207] <<쿠션층의 제조>>
- [0208] 기재로서 평균 두께 30 μm 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 필름에 하기 조성의 쿠션층용 도포액을 도포하고 건조시켜 평균 두께 10 μm 인 쿠션층을 형성하였다.
- [0209] -쿠션층용 도포액의 조성-
- [0210] · 메틸 메타크릴레이트/2-에틸헥실아크릴레이트/벤질 메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체 (공중합 조성비 (몰비) = 55/30/10/5, 중량 평균 분자량 = 100000, 유리 전이 온도 (Tg) = 70 °C) … 6.0 질량부
- [0211] · 스티렌/아크릴산 공중합체 (공중합 조성비 (몰비) = 65/35, 중량 평균 분자량 = 10000, 유리 전이 온도 (Tg) = 100 °C) … 14.0 질량부
- [0212] · BPE-500 (Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. 제조) … 9.0 질량부
- [0213] · Megafac F-780-F (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) … 0.5 질량부
- [0214] · 메탄올 … 10.0 질량부
- [0215] · 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 … 5.0 질량부
- [0216] · 메틸에틸케톤 … 55.5 질량부
- [0217] <<도전성층의 제조>>
- [0218] -바인더 (A-1) 의 합성-
- [0219] 공중합체를 구성하는 모노머 성분들로서, 7.79 g 의 메타크릴산 및 37.21 g의 벤질 메타크릴레이트를 사용하였고, 라디칼 중합 개시제로서 0.5 g 의 아조비스이소부티로니트릴을 사용하였고, 이를 모노머들 및 중합 개시제를 55.00 g 의 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA) 에서 중합 반응시킴으로써 하기 구조를 갖는 바인더 (A-1) 의 PGMEA 용액 (고형분 농도 : 40 질량%) 을 획득하였다. 또한, 중합 온도는 온도 60 °C 내지 100 °C 로 조정되었다.
- [0220] 분자량은 젤 투과 크로마토그래피 (GPC) 를 사용하여 측정되었고, 그 결과로서, 폴리스티렌 환산으로 중량 평균 분자량 (M_w) 은 30,000 이었고, 분자량 분포 (M_w/M_n) 는 2.21 이었다.

[0221]

[화학식 1]



[0222]

[0223]

-네거티브형 도전성충용 조성물의 조제-

[0224]

바인더 (A-1) 0.241 질량부, KAYARAD DPHA (Nippon Kayaku Co., Ltd. 제조) 0.252 질량부, IRGACURE379 (Ciba Specialty Chemicals Inc. 제조) 0.0252 질량부, 가교제로서의 EHPE-3150 (Dicel Chemical Industries, Ltd. 제조) 0.0237 질량부, Megafac F781F (DIC Corporation 제조) 0.0003 질량부, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA) 0.9611 질량부, 1-메톡시-2-프로판올 (MFG) 44.3 질량부, 및 은 나노와이어의 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 분산액 (샘플액들 1 내지 17) 을 첨가하고 결과적인 혼합물을 교반함으로써 네거티브형 도전성충용 조성물을 조제하였다.

[0225]

-도전성충의 형성-

[0226]

쿠션층이 형성된 필름들에, 획득된 네거티브형 도전성충용 조성물을, 표면 저항이 거의 동일하게 되도록 도포하고, 건조시켜 각각 평균 두께 0.1 μm 인 도전성충들을 형성하였다. 상기 기재된 바와 같이 도전성충 전사재료들을 제조하였다.

[0227]

여기서, 도전성충에 있어서 금속 나노와이어 이외의 성분들의 함량 A 대 금속 나노와이어의 함량 B 의 질량비 (A/B) 가 0.6 이었다.

[0228]

<패터닝 처리>

[0229]

피전사체 (두께 0.7 mm 인 유리 기판) 에 각 도전성충 전사 재료의 도전성충 및 쿠션층을 전사한 후, 하기 방법에 의해 라인 앤드 스페이스 (이하, L/S 라고 함) = 100 μm /100 μm 인 스트라이프 형상 패턴을 제조하였다. 또한, 쿠션층은 샤워 현상에 의해 제거되었다.

[0230]

[패터닝 조건]

[0231]

마스크 위로부터, 고압 수은등의 i-선 (365 nm) 100 mJ/cm² (조도 20 mW/cm²) 을 조사함으로써 노광을 실시하였다. 노광 후의 기판의 샤워 현상을, 순수 5,000 g 에 탄산수소나트륨 5 g 및 탄산나트륨 2.5 g 을 용해한 현상용액에서 30 초간 실시하였다. 샤워압은 0.04 MPa 이었고, 스트라이프 패턴이 출현할 때까지의 시간은 15 초였다. 다음으로, 기판을 순수 샤워로 린스하였다.

[0232]

실시예 1 의 샘플액들을 도전성충에 둔 경우에도 유사하게, 본 발명의 급은 와이어의 비율이 작은 나노와이어에 의해 높은 투과율 및 낮은 헤이즈를 발현하는 효과를 획득하였다.

[0233]

((실시예 3))

[0234]

<졸 켈 매트릭스 도전성충 재료>

[0235]

<<PET 기판의 제조>>

[0236]

기재로서 평균 두께 125 μm 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 필름의 표면에 1 J/m² 의 코로나 방전 처리를 실시한 후, 결과적인 표면에 하기 조성의 접착용 용액 1 을 도포하고 120 °C 에서 2 분간 건조시켜 두께가 0.11 μm 인 접착층 1 을 형성하였다. 다음으로, 제 1 접착층을 부여한 PET 기판에, 1 J/m² 의 코로나 방전 처리를 실시하였다. 그 후, PET 기판에 하기 조성의 접착용 용액 2 를 도포하고 170 °C 에서 1 분간 건조시켜 두께가 0.5 μm 인 접착층 2 를 형성하였다. 다음으로, 제 1 및 제 2 접착층들을 부여한 PET 기판에, 하기 조성의 접착용 용액 3 을 도포하고 120 °C 에서 1 분간 건조시켜 평균 두께 1 nm 인 접착층 3 을 형성하였다.

[0237]

하기 조성에 의해 접착용 용액들 1, 2 및 3 을 조제하였다.

- [0238] -접착용 용액 1-
- [0239] · TAKELAC WS-4000 5.0 부
- [0240] (코팅용 폴리우레탄, 고형분 농도 30%, Mitsui Chemicals, Inc. 제조)
- [0241] · 계면활성제 0.3 부
- [0242] (NAROACTY HN-100, Sanyo Chemical Industries, Ltd. 제조)
- [0243] · 계면활성제 0.3 부
- [0244] (SANDET BL, 고형분 농도 43%, Sanyo Chemical Industries, Ltd. 제조)
- [0245] · 물 94.4 부
- [0246] -접착용 용액 2-
- [0247] · 테트라에톡시실란 5.0 부
- [0248] (KBE-04, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제조)
- [0249] · 3-글리시독시프로필트리메톡시 실란 3.2 부
- [0250] (KBM-403, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제조)
- [0251] · 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시 실란 1.8 부
- [0252] (KBM-303, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제조)
- [0253] · 아세트산 수용액 (아세트산 농도 = 0.05%, pH = 5.2) 10.0 부
- [0254] · 경화제 0.8 부
- [0255] (봉산, Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제조)
- [0256] · 콜로이달 실리카 60.0부
- [0257] (SNOWTEX 0, 평균 입자 직경 10 nm 내지 20 nm, 고형분 농도 20%, pH = 2.6, Nissan Chemical Industries, Ltd. 제조)
- [0258] · 계면활성제 0.2 부
- [0259] (NAROACTY HN-100, Sanyo Chemical Industries, Ltd. 제조)
- [0260] · 계면활성제 0.2 부
- [0261] (SANDET BL, 고형분 농도 43%, Sanyo Chemical Industries, Ltd. 제조)
- [0262] 접착용 용액 2 는 하기 방식으로 조제되었다.
- [0263] 아세트산 수용액을 격렬하게 교반하면서, 3-글리시독시프로필트리메톡시 실란을 아세트산 수용액에 3 분간 적하하였다. 다음으로, 아세트산 수용액을 강하게 교반하면서, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시 실란을 아세트산 수용액에 3 분간 첨가하였다. 다음으로, 아세트산 수용액을 강하게 교반하면서, 테트라메톡시실란을 아세트산 수용액에 5 분간 첨가한 후, 2 시간 동안 교반을 계속하였다. 다음으로, 콜로이달 실리카, 경화제, 및 계면활성제들을 순차적으로 첨가하여 접착용 도포액 2 로 제작하였다.
- [0264] -접착용 용액 3-
- [0265] · N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시 실란 0.02 부
- [0266] · 중류수 99.8 부
- [0267] 접착용 용액 3 은 하기 방법에 의해 조제되었다. N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시 실란에 물을 첨가하고, 결과적인 혼합물을 1 시간 동안 교반하여 접착용 용액 3 을 제작하였다.
- [0268] <<도전성층의 제조>>
- [0269] 접착층 3 까지 층들을 형성한 기재의 표면에 1 J/m² 의 코로나 방전 처리를 실시한 후, 기판에 하기 조성의 도

전성층 도포액을 도포하고 120 °C에서 1 분간 건조시켜 두께가 0.04 μm인 도전성층을 형성하여 실시예 3의 도전성 부재를 획득하였다.

[0270] -도전성층 도포액의 조제-

하기 조성의 알콕시드 화합물의 용액을 60 °C에서 1 시간 동안 교반하여 용액이 균일하게 된 것을 확인하였다. 획득된 콜 겔 용액 3.44 부 및 실시예 1에서 획득된 "샘플액 18" 16.56 부를 혼합하고, 결과적인 혼합물을 종류수에 의해 더욱 희석하여 도전성층 형성용 도포액을 획득하였다.

[0272] -알콕시드 화합물의 용액-

[0273] · 테트라에톡시실란 (화합물(II)) 5.0 부

[0274] (KBE-04, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제조)

[0275] · 1% 아세트산 수용액 10.0 부

[0276] · 종류수 4.0 부

[0277] <패터닝>

[0278] 상기 획득된 도전성 부재에 대해 하기 방법에 의해 패터닝 처리를 실시하였다. 스크린 인쇄에 대해 Mino Group Co., Ltd. 제조의 WHT-3 타입 및 스퀴지 No.4 엘로우를 사용하였다. 패턴을 형성하기 위한 은 나노와 이어의 용해용액은, CP-48S-A 용액, CP-48S-B 용액 (둘다 FujiFilm Corporation 제조), 및 순수를, 혼합비가 1 : 1 : 1 이 되도록 혼합하고 히드록시메틸셀룰로오스에 의해 점성을 증가시킴으로써 형성되어, 스크린 인쇄용 잉크를 제작하였다. 스트라이프 패턴 (라인/스페이스 = 50 μm/50 μm)을 갖는 패턴 메시를 사용하였다. 상기 기재된 패터닝 처리를 실시하여 도전성 영역과 비도전성 영역을 포함하는 도전성층을 형성하였다.

[0279] 실시예 3의 도전성층에서도 유사하게, 본 발명의 곱은 와이어의 비율이 작은 나노와이어에 의해 높은 투과율 및 낮은 헤이즈를 발현하는 효과를 획득할 수 있었다.

부호의 설명

[0280] 10 : 와이어

12 : 외접

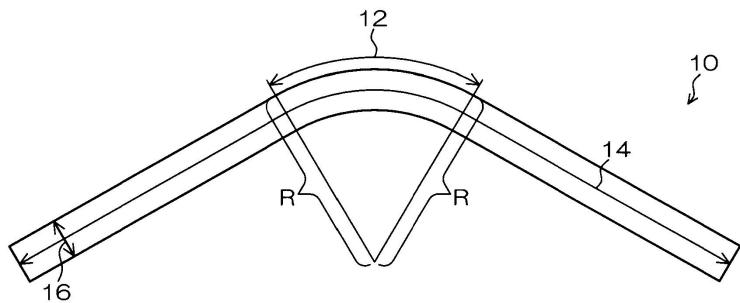
14 : 장축 직경

16 : 단축 직경

R : 외접의 곡률 반경

도면

도면1



도면2

실험 번호	Ag 접착 면적 mm ²	형상 단축/장축/mm 단축/장축/ μm [에스페란트]	고번 rpm	처리 방법	금은 외(여) 비율/%	분산액 전도도 mS/cm	분산액 중의 금속 Br mg/kg	도전율 Ω/□	특고율 %	제이즈 %	습열 내구성	
1	1	70 10	140	1000	18	0.23	2470	107	88	1.32	5	
2	2	25 10	140	1000	29	0.23	2325	109	88	1.20	5	
3	3	17 8	140	1000	온식분리	32	0.22	2105	103	89	1.10	5
4	3	17 8	475	1000	추출	37	0.28	2485	104	88	1.12	5
5	2	25 10	300	1000	(현외아과) (기어 림프)	17	0.24	2210	105	91	1.02	5
6	2	25 8	475	1000	(현외아과) (기어 림프)	4.5	4.20	>10000	2300	83	3.12	1
7	2	25 8	475	1000	처리없음	0.8	81.0	>10000	9600	80	5.20	1
8	2	25 8	300	1000	(현외아과) (컨트 림프)	20	0.25	2280	105	91	1.05	5
9	2	25 8	300	1000	(현외아과) (풀리너지 림프)	12	0.20	2340	105	91	0.85	5
10	2	25 8	300	1000	(현외아과) (튜브 림프)	2.2	0.20	2497	104	93	0.51	5
11	2	25 8	300	1000	(현외아과) (튜브 림프)	1.5	0.85	4500	103	92	0.88	4
12	5	25 2	80	1000	(현외아과) (튜브 림프)	2.3	0.21	2533	108	92	0.73	5
13	3	17 8	475	1000	(현외아과) (튜브 림프)	2.5	0.23	2360	105	95	0.28	5
14	4	17 8	475	100	(현외아과) (튜브 림프)	1.8	0.20	2280	107	96	0.22	5
15	3	17 8	300	1000	(현외아과) (모노 림프)	2.3	0.19	2198	106	95	0.27	5
16	3	17 8	300	1000	(현외아과) (D010프랭 림프)	2.0	0.21	2602	105	96	0.24	5
17	3	17 8	300	1000	(현외아과) (로디디 림프)	2.5	0.24	2550	107	95	0.28	5
18	3	17 8	300	1000	(현외아과) (듀얼 림프)	2.2	0.23	2350	104	95	0.26	5