

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 1월 31일 (31.01.2019) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2019/022552 A1

(51) 국제특허분류:

H01B 5/14 (2006.01) *C08F 20/18* (2006.01)
H01B 13/32 (2006.01) *C08F 18/10* (2006.01)
H01B 1/02 (2006.01) *C08K 5/08* (2006.01)
H01B 1/04 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C03C 17/32 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/008517

(22) 국제출원일: 2018년 7월 27일 (27.07.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0096448 2017년 7월 28일 (28.07.2017) KR

(71) 출원인: 한양대학교 산학협력단 (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY) [KR/KR]; 04763 서울시 성동구 왕십리로 222, Seoul (KR).

(72) 발명자: 장재영 (JANG, Jae Young); 05852 서울시 송파구 위례광장로 270, 103동 903호, Seoul (KR). 노성훈 (NOH, Sung Hoon); 14076 경기도 안양시 동안구 평촌

대로179번길 27, 603동 904호, Gyeonggi-do (KR). 양한솔 (YANG, Han Sol); 16808 경기도 용인시 수지구 신봉3로 25, 205동 501호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 이상 (E-SANG PATENT & TRADE-MARK LAW FIRM); 06747 서울시 서초구 바우피로 188, 3층, Seoul (KR).

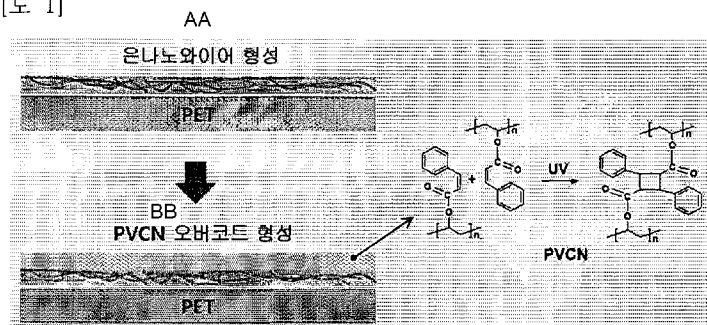
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유

(54) Title: TRANSPARENT ELECTRODE COMPRISING POLYMER OVERCOAT LAYER, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 고분자 오버코트층을 포함하는 투명 전극 및 이의 제조 방법

[도 1]



AA ... Silver nanowire formation
BB ... PVCN overcoat formation

(57) Abstract: The present invention relates to: a transparent electrode having a polymer overcoat layer for protecting a conductive nanoparticle layer on the transparent electrode; and a manufacturing method therefor, wherein the polymer overcoat layer is made of a polyacrylate-based photocurable hydrophobic polymer, manufacturing efficiency is high since the addition of a curing agent or a high-temperature process deforming a substrate is unnecessary and a protective film of the transparent electrode can be formed by a simple photocuring method, and environmental stability is very excellent since no polar functional groups are contained such that the adsorption of water and oxygen in the air is minimized. In addition, the present invention has excellent mechanical flexibility due to the characteristics of a used polymer material, and thus is suitable for application as a flexible transparent electrode.

[다음 쪽 계속]

WO 2019/022552 A1



럼 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 투명 기판 상의 전도성 나노 입자층을 보호하는 고분자 오버코트층이 형성된 투명 전극 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 고분자 오버코트층은 폴리아크릴레이트계 광경화성 소수성 고분자로 이루어진 것을 특징으로 하며, 경화제의 첨가나 기판을 변형시키는 고온 공정이 필요 없고, 간단한 광경화 방법으로 투명 전극의 보호막을 형성할 수 있어, 제조 효율이 높으며, 극성 작용기를 포함하고 있지 않으므로 공기 중의 수분과 산소의 흡착을 최소화할 수 있어 환경안정성이 매우 우수하다. 또한 사용된 고분자 재료의 특성상 기계적 유연성이 우수하기 때문에 플렉서블 투명 전극으로 적용하기에 적합하다.

명세서

발명의 명칭: 고분자 오버코트층을 포함하는 투명 전극 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 광경화성 소수성 고분자 오버코트층을 포함하는 투명 전극 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 전도성 나노 입자를 포함하는 기판 상에 추가적인 경화제의 첨가 없이 광경화가 가능한 소수성 고분자를 이용하여 오버코트층을 형성함으로써 공기 중의 수분과 산소 흡착이 최소화되어 환경안정성이 향상된 투명 전극 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 은 나노와이어, CNT 및 그래핀 등의 나노 물질은 전도성과 일정한 투명도를 동시에 가지기 때문에 투명 전극의 소재로 널리 활용되고 있다. 예를 들어, 기판 위에 은 나노와이어 등의 전도성 물질로 이루어진 얇은 막을 형성하여 투명 전극의 도전막을 구성하게 되는데, 이에 따라 외력에 의한 기계적 손상 및 수분 또는 공기와 같은 외부 환경과 화학 물질 등으로부터 도전막을 보호해야 할 필요성이 있다.
- [3] 이와 같이 도전막을 보호하기 위해, 그 위에 오버코트를 형성하게 되는데, 통상적으로 오버코트에 주로 사용되는 물질은 무기계와 유기계로 나눌 수 있으며, 현재까지는 무기 산화물 미립자에 기반 한 오버코트가 널리 활용되고 있다. 하지만 무기계 오버코트는 물질자체의 기계적 유연성이 유기계에 비해 떨어지므로 플렉서블하거나 폴더블한 투명 전극에 적용하는데 제한이 있다.
- [4] 한편 유기계 오버코트는 주로 고분자 재료가 널리 사용되며, 카르복실기 함유 셀룰로오스 폴리머, 플루오로 폴리머, 퍼플루오로 폴리머, (유기)실록산 폴리머, 아크릴 수지 또는 이들의 조합 등이 사용된다. 그러나 이러한 유기계 오버코트는 폴리머 경화에 주로 열처리가 필요하며, 섭씨 120도씨 이하의 저온에서 완전한 경화가 어렵다는 한계가 있다. 따라서 경화가 잘 이루어지지 않아 내용제성(solvent resistance)이 떨어지는 단점이 있는데, 이런 경우 용해제에 노출되면 코팅층이 녹는 문제점이 발생되기 때문에 그 활용이 제한된다. 또한 충분한 경화를 위해 고온의 경화 공정을 도입한다면 투명 전극에 사용되는 플라스틱 기재가 녹게 되어 공정상 어려움이 있다.
- [5] 또한 기존 광경화성 고분자 오버코트 소재는 추가적인 경화제를 첨가해야 하거나, 극성 작용기 간의 반응에 기반하기 때문에 고분자가 극성을 띠게 된다. 이런 극성 작용기들은 공기 중의 수분과 산소의 흡착을 유도하여 보호막 특성이 떨어진다는 문제점을 내포하고 있다.
- [6] 한편 대한민국 공개특허 제10-2015-0072519호에는 기판 상에 자기조립 막을 우선적으로 형성한 다음 그 위에 나노와이어를 포함하는 오버코트용 잉크를

코팅하는 방법이 개시되어 있으나, 본 발명과 같이 전도성 나노 입자를 포함하는 전극의 보호를 위한 고분자의 구체적인 종류가 명시되어 있지 않으며, 플렉서블 투명 전극에 적용 가능한 재료는 언급되지 않았다. 따라서 상온에서 광경화가 가능하고 보호막 특성이 우수한 투명 전극용 오버코트 재료의 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 추가적이 경화제나 기판을 변형시킬 수 있는 고온 공정이 필요하지 않으면서, 공기 중의 수분이나 산소로부터 전극을 효과적으로 보호할 수 있는 고분자 오버코트층이 형성된 투명 전극 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 투명 기판 상의 전도성 나노 입자층을 보호하는 고분자 오버코트층이 형성된 투명 전극으로서, 상기 고분자 오버코트층은 폴리아크릴레이트계 광경화성 소수성 고분자로 이루어진 것을 특징으로 하는 투명 전극을 제공한다.
- [9] 또한 본 발명은 i) 투명 기판 상의 전도성 나노 입자층 위에 폴리아크릴레이트계 광경화성 소수성 고분자 용액을 도포하는 단계; 및 ii) 상기 광경화성 소수성 고분자 용액이 도포된 기판을 건조시키는 단계; 및 iii) 상기 건조된 기판을 광경화시키는 단계를 포함하는 투명 전극의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [10] 본 발명에 따라 PVCN 등의 광경화성 소수성 고분자 오버코트층이 형성된 투명 전극은 간단한 자외선 조사만으로 경화가 가능하기 때문에 추가적인 경화제의 첨가나 기판을 변형시키는 고온 공정이 필요 없기 때문에 제조 효율이 높으며, 극성 작용기를 포함하고 있지 않으므로 공기 중의 수분과 산소의 흡착을 최소화할 수 있어 환경안정성이 매우 우수하다. 또한 고분자 재료의 특성상 기계적 유연성이 우수하며, 따라서 플렉서블 또는 폴더블한 투명 전극에 적용하기에 매우 적합하다.

도면의 간단한 설명

- [11] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 PVCN 오버코트층이 형성된 투명 전극의 모식도이다.
- [12] 도 2는 본 발명에 사용된 PVCN의 UV 노광 시간에 따른 FT-IR 결과를 보여주는 그래프이다.
- [13] 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 PVCN 오버코트층이 형성된 은 나노와이어 기반의 플렉서블 투명 전극을 보여주는 사진이다.
- [14] 도 4는 본 발명의 비교예 2에 따른 비경화성 고분자인 PMMA와 열경화성

경화제인 TCSH를 이용하여 오버코트층을 형성하는 경우, 경화과정을 보여주는 모식도이다.

[15]

발명의 실시를 위한 형태

[16] 실시예와 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명하면 다음과 같다.

[17] 본 발명에 따른 투명 전극은 투명 기판 상의 전도성 나노 입자층을 보호하는 고분자 오버코트층이 형성된 투명 전극으로서, 상기 고분자 오버코트층은 폴리아크릴레이트계 광경화성 소수성 고분자로 이루어진 것을 특징으로 한다.

[18] 먼저 본 발명에 사용가능한 기판으로는 유리(glass) 또는 폴리이미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리카보네이트, 폴리프로필렌 등의 투명 수지 기판을 들 수 있으며, 이중에서 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)가 투명성이 우수, 성형가공성이 우수, 절연성이 우수, 내수성이 우수하다는 점에서 바람직하다.

[19] 또한 본 발명에 따른 전도성 나노 입자층의 형성에 사용가능한 재료로는 전도성과 투명성을 동시에 갖고 있는 금속 나노와이어, 그래핀, 탄소나노튜브로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택하여 사용하는 것이 바람직하다. 이 중에서 금속 나노와이어로는 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 코발트(Co), 아연(Zn) 등을 이용하여 제조된 것으로서, 특히 은 나노와이어를 포함하는 기판은 종래 투명 전극에 사용되던 ITO 보다 유연성이 뛰어나고 잘 깨지지 않는 특성을 가지고 있기 때문에 선호되고 있다.

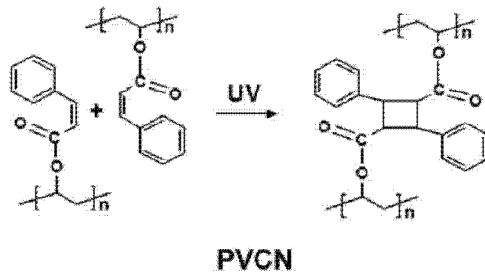
[20] 한편 본 발명의 특징이 되는 오버코트층의 소재로는 광경화성 소수성 고분자를 사용하게 되는데, 폴리(비닐시나메이트) (PVCN: poly(vinly cinnamte), 폴리(나프틸 비닐 아크릴레이트) (poly(naphthyl vinly acrylate) 등의 폴리아크릴레이트 계열의 고분자를 사용하는 것이 바람직하다.

[21] 이중에서 폴리(비닐시나메이트)는 고분자 재료이므로 기존 무기계 오버코트 소재에 비해 기계적 유연성이 우수하며, 따라서 플렉서블 하거나 나아가 폴더블한 투명 전극에 적용이 가능하다는 점에서 오버코트층의 소재로 사용하기에 매우 적합하다. 또한, 폴리(비닐시나메이트)를 투명 전극의 오버코트층으로 사용하면 내용제성과 접착성이 우수하고, 코팅성이 좋으며, 두께 조절이 용이한 투명 전극을 제조할 수 있다.

[22] 보다 구체적으로 폴리(비닐시나메이트)는 하기 화학 구조식에서 확인할 수 있는 바와 같이, 2+2 광-유도 고리화 첨가반응을 통해 고분자 자체적으로 광경화되는 특성을 가지고 있기 때문에, 추가적인 경화제를 첨가할 필요가 없으며, 고온의 열처리가 필요하지 않다는 장점이 있다. 이와 같이, 폴리(비닐시나메이트)를 투명 전극의 오버코트 소재로 사용하면 종래 열경화성 고분자 오버코트 등이 저온에서 경화가 충분히 이루어지지 못하는 문제점을 해결 할 수 있다.

[23] [화학식 1]

[24]



- [25] 한편 도 2는 폴리(비닐시나메이트)(PVCN)의 UV 노광 시간에 따른 FT-IR 결과를 보여준다. 도 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, UV에 30분 및 2시간 노출된 PVCN의 FT-IR 결과를 보면, 지방족 이중결합의 (1637 cm^{-1}) 피크가 완전히 사라졌고, C=O, 지방족 C=C, 방향족 C=C의 pi-pi 공액이 깨지면서, 이로 인해 C=O의 뻗침 진동이 1713 cm^{-1} 에서 1736 cm^{-1} 으로 이동하였음을 알 수 있다. 이러한 분광학적 결과들을 통해 PVCN이 열처리 없이 UV 노광만으로 충분히 경화가 된다는 사실을 알 수 있다.
- [26] 또한 폴리(비닐시나메이트)의 상기 화학식을 보면, 수산화기 (-OH) 또는 아민기 (-NH₂)를 포함하지 않으며, 소수성을 띠고 있음을 알 수 있다. 따라서 PVCN의 이러한 화학구조로 인해 공기 중의 수분 및 산소의 흡착을 최소화 할 수 있고 이를 통해 향상된 보호막 특성을 가질 수 있음을 예측할 수 있다.
- [27] 한편 오버코트의 두께는 원하는 굴절률 및 재료에 따라 적절히 선택할 수 있다. 일반적으로 오버코트의 두께는 50 nm 이상이 적절하며, 50 nm 내지 150 nm의 범위가 바람직하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 그러나 이 범위를 벗어날 경우 굴절률의 영향을 주며 너무 얇으면 도전층을 보호할 수 없고 너무 두꺼울 경우 투명전극이 표면의 전도성을 잃게 된다.
- [28] 한편 본 발명에 따른 투명 전극의 제조 방법은 a) 투명 기판 상의 전도성 나노 입자층 위에 광경화성 소수성 고분자 용액을 도포하는 단계; 및 b) 상기 광경화성 소수성 고분자 용액이 도포된 기판을 건조시키는 단계; 및 c) 상기 건조된 기판을 광경화시키는 단계를 포함한다.
- [29] 먼저 고분자 용액을 기판 상에 도포하는 단계는 스핀 코팅, 바 코팅, 잉크젯 코팅, 스프레이 코팅, 롤 코팅, 딥 코팅 등 고분자 수지 조성물의 코팅 분야에서 일반적으로 사용되는 방법으로 수행될 수 있으며, 이 중에서 스핀 코팅법을 대표적으로 들 수 있으나, 특별히 제한되지는 않는다.
- [30] 다음으로, 광경화성 소수성 고분자 용액이 도포된 투명 기판을 120 내지 140 °C의 온도 범위에서 건조시켜 고분자 용액 중의 용매를 증발시킨다.
- [31] 마지막으로 상기 고분자 용액이 도포된 기판을 광경화시키는 단계는 일반적으로 사용되는 자외선 조사기를 이용하여 UV를 조사함으로써 수행될 수 있다.
- [32] 이와 같이, 본 발명에 따르면 은 나노와이어 등의 전도성 물질을 이용하여

기판에 얇은 전도성막(도전막)을 형성하고, 이 도전막 위에 외력에 의한 기계적 손상 및 외부 환경 (예컨대, 수분 또는 공기) 또는 화학물질 등으로부터 도전막을 보호하는 역할을 하는 오버코트(over-coat)가 형성된다.

[33] 한편 본 발명에 따른 오버코트층은 투명 전극 이외에도 다양한 전자, 광전자 및 광학소자의 보호막으로 사용할 수 있다. 예를 들어, 은 나노와이어 기반의 플렉서블 투명 전극 이외에 CNT 및 그래핀 기반 플렉서블 투명 전극, 플렉서블 광학필름 및 윈도우 필름 등의 보호막으로도 적용 가능할 것으로 예상되며, 향후 궁극적으로는 플렉서블한 태양전지, 휴대용통신기기, 웨어러블(wearable) 전자기기 등 다양한 분야에 널리 활용될 수 있을 것이다.

[34] 또한 본 발명에 따라 구현된 PET 기판 위에 형성된 은 나노와이어를 보호하기 위한 오버코트층이 형성된 플렉서블 투명 전극은 테블릿, 스마트워치, 휴대폰 등에 적용가능하며, 유연성, 저저항성에 경쟁력을 갖춰 향후 다양한 제품으로 시장이 확대될 것으로 예상된다. 더 나아가 은 나노와이어 기반의 투명 전극은 평판디스플레이, 터치스크린 센서, 이페이퍼(E-paper) 디스플레이, 박막형 태양전지 EMI 차폐 등에도 적용될 수 있을 것이다.

[35] 특히 은 나노와이어 필름은 기존 투명 전극으로 널리 사용되는 ITO보다 유연성이 뛰어나고 깨지지 않는다는 것이 최대 장점이다. 이 같은 특성에 기인하여 은 나노와이어 기반의 투명 전극은 높은 휨 안정성을 가질 수 있으며, in-folding(C/G 타입), out-folding(S타입) 등의 폴더블 구현이 연구되고 있다. 향후 이 기술은 폴더블 · 롤러블 디스플레이, 유기염료 태양전지, 플렉시블 OLED 등의 차세대 전자제품에 적용이 예상된다. 현재 햇빛에 반사돼 뿌옇게 보이는 ‘헤이즈(Haze)’ 현상 등이 해결되면서 중대형 디스플레이 시장에서 은나노와이어 기반 투명 전극이 빠르게 적용되고 있으며, 향후 곡면 디스플레이 등에 최적화된 터치스크린패널(TSP) 등에 적용될 것으로 예상된다.

[36]

[37] 이하 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위해 예시적으로 제시된 것으로서 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다.

[38]

[39] <실시예 1>

[40] N,N-디메틸포름아마이드(DMF)와 1-부탄올의 1:1 부피비의 용매에 2 중량%의 PVCN을 넣어 용액을 제조하였다. 제조된 용액을 은 나노와이어가 코팅된 기판 (10cm*10cm)에 스핀 코팅하여 오버코트층을 형성하였다. 코팅을 한 후 130°C 오븐에서 3분간 용매를 건조한 후 상온에서 충분히 식혀주었다. 이후 PVCN 오버코트가 형성된 투명 전극을 254 nm 파장의 UV에 노출시켜 PVCN을 광경화시켰다. 완성된 샘플을 항온습습기에 온도/습도 85°C/85% 조건에서 샘플을 보관하며 시간에 따른 저항을 측정함으로써 신뢰성을 분석하였다. 도 3은 본 발명에 따른 실시예를 통해 제작된 은나노와이어 기반의 플렉서블 투명

전극을 촬영한 사진이다.

- [41] 본 실시예를 통해 오버코팅시 PVCN의 사용을 통해 향상된 내용제성 및 접착성의 오버코팅 필름을 얻을 수 있었으며, 코팅성이 좋고 두께 조절이 용이한 필름을 제조할 수 있었다. 또한 UV 파장 및 노광시간 조절을 통한 광경화성 고분자의 최적 경화조건 확보하게 되었다.

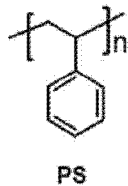
[42]

[43] <비교예 1>

- [44] 광경화된 PVCN 오버코트의 비교군으로 하기 [화학식 2]로 표현되는 비경화성 고분자인 PS(polystyrene)를 은 나노와이어 투명 전극의 오버코트층으로 도입하였다. PS 역시 2중량%의 고분자를 DMF와 1-부탄올의 1:1 부피피의 용매에 녹여 용액을 제조하였으며, 광경화를 제외한 실험절차는 상기 실시예와 동일하게 수행하였다.

[45] [화학식 2]

[46]

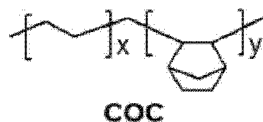


[47] <비교예 2>

- [48] 광경화된 PVCN 오버코트의 또 다른 비교군으로 하기 [화학식 3]으로 표현되는 비경화성 고분자인 COC(cyclic olefin copolymer)를 은 나노와이어 투명 전극의 오버코트층으로 도입하였다. COC 오버코트 역시 2중량%의 고분자를 DMF와 1-부탄올의 1:1 부피피의 용매에 녹여 용액을 제조하였으며, 광경화를 제외한 실험절차는 상기 실시예와 동일하게 수행하였다.

[49] [화학식 3]

[50]

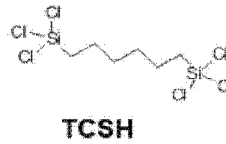
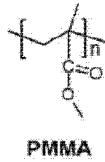


[51] <비교예 3>

- [52] 광경화된 PVCN 오버코트의 또 다른 비교군으로 하기 [화학식 4]로 표현되는 비경화성 고분자인 PMMA(polymethyl methacrylate)와 [화학식 5]로 표현되는 저온 열경화성 경화제인 TCSH(1,6-Bis(trichloro silyl)hexane)를 혼합한 용액을 제조하여 은 나노와이어 투명 전극의 오버코트층으로 도입하였다.

[53] [화학식 4] [화학식 5]

[54]



[55] PMMA/TCSH 오버코트 역시 2 중량%의 고분자를 DMF와 1-부탄올의 1:1 부피비의 용매에 녹여 용액을 제조하였으며, 광경화를 제외한 실험절차는 상기 실시예와 동일하게 수행하였다. TCSH은 130°C 조건에서 서로 열경화되어 PMMA를 물리적으로 경화를 시켜준다. 이 과정을 보다 구체적으로 살펴보면, 도 4의 모식도에서 보이는 바와 같이, 두 개의 작용기를 가지고 있는 클로로실란(chlorosilane) 화합물(TCSH)이 스스로 반응하여 실록산 네트워크를 형성하여 PMMA를 물리적으로 경화시킨다.

[56] <실험예>

[57] 하기 [표 1] 은 실시예 1에 따라 광경화된 PVCN 오버코트를 적용한 투명 전극의 시간에 따른 저항변화를 보여준다. 한편 하기 [표 2]는 비교예 1에 따라 제조된 PS 오버코트를 적용한 투명 전극의 시간에 따른 저항변화를 나타내며, [표 3]은 비교예 2에 따라 제조된 COC 오버코트를 적용한 투명 전극의 시간에 따른 저항변화를 나타내고, [표 4]는 비교예 3의 PMMA/TCSH 오버코트를 적용한 투명 전극의 시간에 따른 저항변화를 나타낸다.

[58] 이러한 저항 변화에서 확인할 수 있는 것과 같이, 본 발명의 실시예에 따라 광경화된 PVCN 오버코트를 적용한 투명 전극은 비교예 1의 PS 오버코트를 적용한 투명 전극에 비해 약 6배, 비교예 2의 COC 오버코트 적용 샘플보다 4배 이상 향상된 환경안정성을 보인다는 사실을 확인할 수 있었다. 또한 비교예 3에 따라 열경화된 PMMA 오버코트가 적용된 투명 전극보다 광경화된 PVCN 오버코트가 적용된 샘플이 4배 이상 안정적인 환경안정성을 보인다는 사실도 알 수 있었다.

[59] [표1]

	PVCN 오버코트 적용 투명전극 특성			
경과기간(days)	0	3	4	10
선저항 1(Ω)	19.5	22.3	25.1	27.1
선저항 2(Ω)	17.7	20.7	23.3	25.8
선저항 3(Ω)	21.2	23.5	26.2	29.6
평균	19.5	22.2	24.9	27.5
평균변화율		14%	28%	41%

[60] [표2]

	PS 오버코트 적용 은나노와이어 투명전극 특성			
경과기간(days)	0	3	4	10
선저항 1(Ω)	18.1	37.2	43.4	61.3
선저항 2(Ω)	15.4	33.8	39.4	55.8
선저항 3(Ω)	15.4	35.6	42.1	60.6
평균	16.30	35.53	41.63	59.23
평균변화율		118%	155%	263%

[61] [표3]

	COC 오버코트 적용 은나노와이어 투명전극 특성			
경과기간(days)	0	3	4	10
선저항 1(Ω)	18.9	30.4	34.6	40.7
선저항 2(Ω)	15.9	27.8	32.2	45.7
선저항 3(Ω)	17.8	31.7	36.7	52.7
평균	17.53	29.97	34.50	46.37
평균변화율		71%	97%	164%

[62] [표4]

	PMMA/TCSH 오버코트 적용 투명전극 특성			
경과기간(days)	0	1	2	5
선저항 1(Ω)	77.7	121.1	139.0	162.0
선저항 2(Ω)	66.6	116.4	161.0	197.0
선저항 3(Ω)	33.3	58.1	84.4	109.0
평균	59.2	98.5	128.13	156.0
평균변화율		66%	116%	164%

청구범위

- [청구항 1] 투명 기판 상의 전도성 나노 입자층을 보호하는 고분자 오버코트층이 형성된 투명 전극으로서, 상기 고분자 오버코트층은 폴리아크릴레이트계 광경화성 소수성 고분자로 이루어진 것을 특징으로 하는 투명 전극.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 광경화성 소수성 고분자는 폴리(비닐시나메이트) 또는 폴리(나프틸 비닐 아크릴레이트) 중에서 선택된 고분자인 것을 특징으로 하는 투명 전극.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 전도성 나노 입자는 금속 나노와이어, 그래핀, 탄소나노튜브로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택된 것을 특징으로 하는 투명 전극.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 금속 나노와이어는 은 나노와이어인 것을 특징으로 하는 투명 전극.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 기판은 유리(glass) 또는 폴리이미드,
폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리디메틸실록산(PDMS),
폴리카보네이트, 폴리프로필렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을
특징으로 하는 투명 전극.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 오버코트층의 두께는 50 nm 내지 150 nm 범위인 것을 특징으로 하는
투명 전극.
- [청구항 7] i) 투명 기판 상의 전도성 나노 입자층 위에 폴리아크릴레이트계 광경화성
소수성 고분자 용액을 도포하는 단계;
ii) 상기 광경화성 소수성 고분자 용액이 도포된 기판을 건조시키는 단계;
및
iii) 상기 건조된 기판을 광경화시키는 단계를 포함하는 투명 전극의 제조
방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 폴리아크릴레이트계 광경화성 소수성 고분자는
폴리비닐시나메이트 또는 폴리(나프틸 비닐 아크릴레이트) 중에서
선택된 고분자인 것을 특징으로 하는 투명 전극의 제조 방법.
- [청구항 9] 제7항에 있어서,
상기 전도성 나노 입자는 금속 나노와이어, 그래핀, 탄소나노튜브로
이루어진 군으로부터 1종 이상 선택된 것을 특징으로 하는 투명 전극의
제조 방법.
- [청구항 10] 제7항에 있어서,
상기 기판은 유리(glass) 또는 폴리이미드,

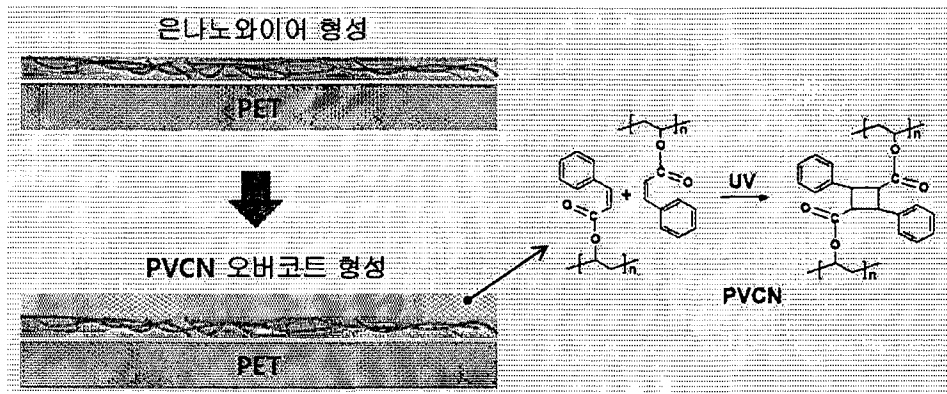
폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리디메틸실록산(PDMS),
폴리카보네이트, 폴리프로필렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을
특징으로 하는 투명 전극의 제조 방법.

[청구항 11] 제7항에 있어서,
상기 i) 고분자 용액을 도포하는 단계는 스핀 코팅, 바 코팅, 잉크젯 코팅,
스프레이 코팅, 롤 코팅, 딥 코팅 등 중에서 선택된 방법을 이용하여
수행되는 것을 특징으로 하는 투명 전극의 제조 방법.

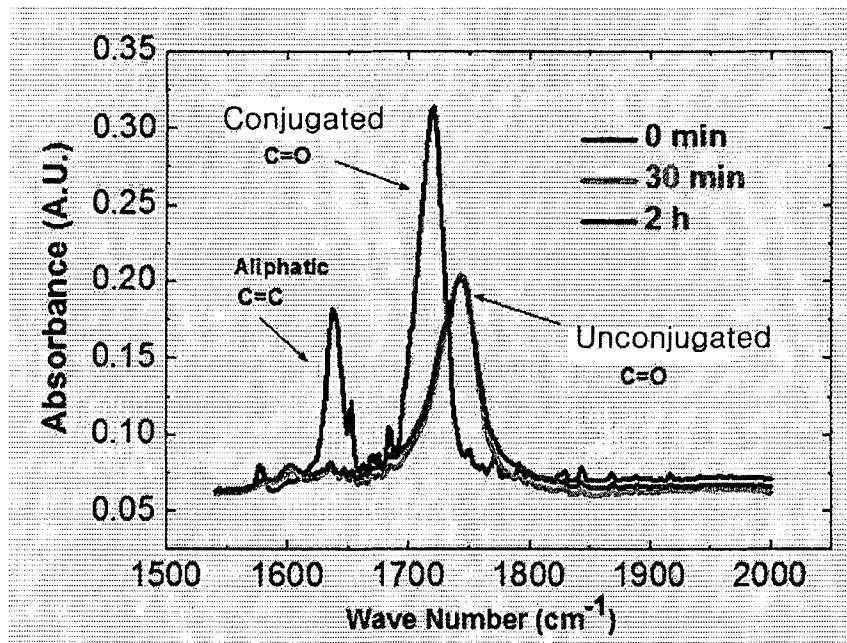
[청구항 12] 제7항에 있어서,
상기 iii) 광경화 단계는 자외선(UV) 조사 방식으로 수행되는 것을
특징으로 하는 투명 전극의 제조 방법.

1/2

[도 1]



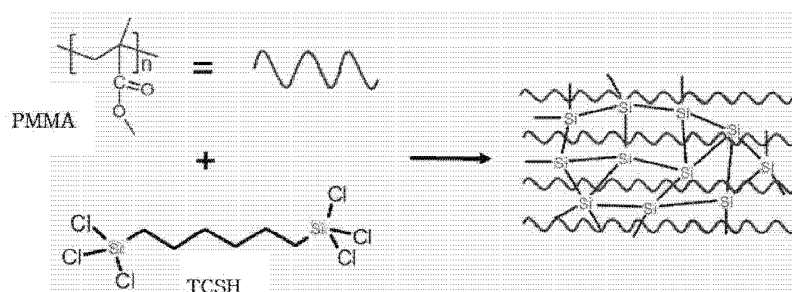
[도 2]



[도 3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/008517

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B 5/14(2006.01)i, H01B 13/32(2006.01)i, H01B 1/02(2006.01)i, H01B 1/04(2006.01)i, C03C 17/32(2006.01)i, C08F 20/18(2006.01)i, C08F 18/10(2006.01)i, C08K 5/08(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B 5/14; B32B 27/20; B32B 9/00; G06F 3/041; H01L 31/18; H05B 33/04; H01B 13/32; H01B 1/02; H01B 1/04; C03C 17/32; C08F 20/18; C08F 18/10; C08K 5/08; C08K 3/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: transparency, electrode, overcoat, polyacrylate, polymer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6124099 B1 (TORAY ADVANCED FILM CO., LTD.) 14 April 2017 See paragraphs [18], [39], [61]-[84], [115], [124] and figure 1.	1,5-7,10-12
Y		2-4,8,9
Y	KR 10-1288687 B1 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 22 July 2013 See paragraphs [115], [232] and figure 2.	2,8
Y	KR 10-2014-0076472 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 20 June 2014 See claims 1-7.	3,4,9
A	KR 10-2017-0003429 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 09 January 2017 See the entire document.	1-12
A	KR 10-2016-0010144 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 27 January 2016 See the entire document.	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 OCTOBER 2018 (24.10.2018)

Date of mailing of the international search report

24 OCTOBER 2018 (24.10.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/008517

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 6124099 B1	14/04/2017	JP W02016-208371 A1 WO 2016-208371 A1	29/06/2017 29/12/2016
KR 10-1288687 B1	22/07/2013	JP 2006-066285 A JP 2006-085956 A JP 2006-092975 A JP 2006-107766 A KR 10-2006-0050681 A TW 200626002 A TW 1388238 B US 2007-0003743 A1	09/03/2006 30/03/2006 06/04/2006 20/04/2006 19/05/2006 16/07/2006 01/03/2013 04/01/2007
KR 10-2014-0076472 A	20/06/2014	KR 10-1726908 B1	13/04/2017
KR 10-2017-0003429 A	09/01/2017	US 2017-0003808 A1	05/01/2017
KR 10-2016-0010144 A	27/01/2016	CN 105278787 A EP 2975506 A1 JP 2016-024825 A US 2016-0018845 A1	27/01/2016 20/01/2016 08/02/2016 21/01/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01B 5/14(2006.01)i, H01B 13/32(2006.01)i, H01B 1/02(2006.01)i, H01B 1/04(2006.01)i, C03C 17/32(2006.01)i, C08F 20/18(2006.01)i, C08F 18/10(2006.01)i, C08K 5/08(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01B 5/14; B32B 27/20; B32B 9/00; G06F 3/041; H01L 31/18; H05B 33/04; H01B 13/32; H01B 1/02; H01B 1/04; C03C 17/32; C08F 20/18; C08F 18/10; C08K 5/08; C08K 3/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 투명, 전극, 오버코트, 폴리아크릴레이트, 고분자

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 6124099 B1 (TORAY ADVANCED FILM CO., LTD.) 2017.04.14 문단번호 [18],[39],[61]-[84],[115],[124] 및 도면 1 참조.	1,5-7,10-12
Y		2-4,8,9
Y	KR 10-1288687 B1 (다이니폰 인샤츠 가부시카가이샤) 2013.07.22 문단번호 [115],[232] 및 도면 2 참조.	2,8
Y	KR 10-2014-0076472 A (제일모직주식회사) 2014.06.20 청구항 1-7 참조.	3,4,9
A	KR 10-2017-0003429 A (삼성에스디아이 주식회사) 2017.01.09 전체 문헌 참조.	1-12
A	KR 10-2016-0010144 A (삼성전자주식회사) 2016.01.27 전체 문헌 참조.	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 10월 24일 (24.10.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 10월 24일 (24.10.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김연정

전화번호 +82-42-481-3325



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 6124099 B1	2017/04/14	JP WO2016-208371 A1 WO 2016-208371 A1	2017/06/29 2016/12/29
KR 10-1288687 B1	2013/07/22	JP 2006-066285 A JP 2006-085956 A JP 2006-092975 A JP 2006-107766 A KR 10-2006-0050681 A TW 200626002 A TW I388238 B US 2007-0003743 A1	2006/03/09 2006/03/30 2006/04/06 2006/04/20 2006/05/19 2006/07/16 2013/03/01 2007/01/04
KR 10-2014-0076472 A	2014/06/20	KR 10-1726908 B1	2017/04/13
KR 10-2017-0003429 A	2017/01/09	US 2017-0003808 A1	2017/01/05
KR 10-2016-0010144 A	2016/01/27	CN 105278787 A EP 2975506 A1 JP 2016-024825 A US 2016-0018845 A1	2016/01/27 2016/01/20 2016/02/08 2016/01/21