



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0074708
 (43) 공개일자 2018년07월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/22 (2006.01) *H01B 1/12* (2006.01)
H01B 5/00 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01B 1/22 (2013.01)
H01B 1/127 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7013546
- (22) 출원일자(국제) 2016년10월19일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년05월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/075059
- (87) 국제공개번호 WO 2017/067969
 국제공개일자 2017년04월27일
- (30) 우선권주장
 15190629.4 2015년10월20일
 유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
솔베이(소시에떼아노님)
 벨기에왕국 비-1120 브룩셀스 튀 드 랑스비크 310
- (72) 발명자
이, 정율
 경기도 안양시 동안구 임곡로 16(비산동, 임곡휴먼시아아파트)
- (74) 대리인
양영준, 정진일

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **투명 전도체를 형성하기 위한 조성물 및 이로부터 제조되는 투명 전도체**

(57) 요약

본 발명은 적어도 하나의 금속 나노와이어, 적어도 하나의 π -컨쥬게이트된 전도성 중합체, 적어도 하나의 특정 중화제, 및 적어도 하나의 용매를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 조성물은, 구체적으로 터치 패널 및 디스플레이 용도에 유용한 투명 전도체를 형성하는 데 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01B 5/00 (2013.01)

H01L 51/0037 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 적어도 하나의 금속 나노와이어;
 - (B) 적어도 하나의 π -컨쥬게이트된 전도성 중합체;
 - (C) 적어도 180°C의 비점을 갖는 적어도 하나의 아민 화합물; 및
 - (D) 적어도 하나의 용매
- 를 포함하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 아민 화합물은 180°C 내지 300°C에 포함되는 비점을 갖는 것인, 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속 나노와이어는 은 나노와이어를 포함하는 것인, 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, π -컨쥬게이트된 전도성 중합체는 폴리티오펜 중합체, 구체적으로는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT)/폴리스티렌 설펜산(PSS)으로부터 선택되는 것인, 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 아민 화합물은 적어도 하나의 아민 작용기 및 적어도 하나의 하이드록실 작용기를 포함하는 것인, 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 아민 화합물은 적어도 하나의 2급 또는 3급 아민 작용기 및 적어도 하나의 하이드록실 작용기를 포함하는 것인, 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 아민 화합물은

- N-부틸에탄올아민;
- N-(2-하이드록시에틸)에틸렌디아민;
- 4-[(2-아미노에틸)아미노]-3-헥산올;
- 5-아미노-4-(메틸아미노)-펜탄올;
- 2-[-2-메톡시프로필]아미노]-에탄올;
- N,N-비스(4-하이드록시부틸)아민;
- 비스(2-하이드록시프로필)아민; 및
- 2,2'-디하이드록시디에틸아민

으로 이루어지는 군에서 선택되는 것인, 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 180°C의 비점을 갖는 아민 화합물은 상표 SYNERGEX[®]의 제품

으로부터 선택되는 것인, 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 금속 나노와이어를 조성물의 총 중량에 대하여 0.01 내지 1.0 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 0.2 중량%의 양으로 포함하는 것인, 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 π -컨쥬게이트된 전도성 중합체를 조성물의 총 중량에 대하여 0.01 내지 1.0 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 0.2 중량%의 양으로 포함하는 것인, 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 180°C의 비점을 갖는 적어도 하나의 아민 화합물을 조성물의 총 중량에 대하여 0.01 내지 1.0 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량%의 양으로 포함하는 것인, 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, π -컨쥬게이트된 전도성 중합체와 금속 나노와이어의 비는 1:0.5 내지 1:5, 구체적으로는 1:1 내지 1:3인, 조성물.

청구항 13

- (a) (A) 적어도 하나의 금속 나노와이어를 포함하는 제1 용액을 제조하는 단계;
 - (b) (B) 적어도 하나의 π -컨쥬게이트된 전도성 중합체 및 (C) 비점이 적어도 180°C인, 바람직하게는 180°C 내지 300°C에 포함되는 적어도 하나의 아민 화합물을 포함하는 제2 용액을 제조하는 단계; 및
 - (c) 제1 용액과 제2 용액을 혼합하여 조성물을 수득하는 단계
- 를 포함하는, 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 사용함으로써 수득가능하거나 수득되는 투명 전도체.

청구항 15

- 기판의 표면 상의 적어도 하나의 전도성 층을 포함하며, 전도성 층은
- (A) 적어도 하나의 금속 나노와이어;
 - (B) 적어도 하나의 π -컨쥬게이트된 전도성 중합체; 및
 - (C) 비점이 적어도 180°C인, 바람직하게는 180°C 내지 300°C에 포함되는 적어도 하나의 아민 화합물
- 을 포함하는, 투명 전도체.

청구항 16

- 제14항 또는 제15항에 있어서, 하기 특징들:
- 적어도 80%, 구체적으로는 적어도 88%, 보다 구체적으로는 적어도 90%의 가시광선에 대한 투명도
 - 500 옴/스퀘어 이하, 구체적으로는 150 옴/스퀘어 이하, 보다 구체적으로는 80 옴/스퀘어 이하의 시트 저항(sheet resistance)
 - 2% 이하, 구체적으로는 1.5% 이하, 보다 구체적으로는 1% 이하의 헤이즈
- 중 적어도 하나를 갖는, 투명 전도체.

청구항 17

제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 투명 전도체를 적어도 포함하는 전자 디바이스.

청구항 18

(a) 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 기판의 표면 상에 균일하게 적용하는 단계, 및 (b) 표면 상에 적용된 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는, 제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 투명 전도체의 제조 방법.

청구항 19

- (B) 적어도 하나의 π -컨쥬게이트된 전도성 중합체;
 - (C) 비점이 적어도 180°C인, 바람직하게는 180°C 내지 300°C에 포함되는 적어도 하나의 아민 화합물; 및
 - (D) 적어도 하나의 용매를 포함하며;
- pH가 9 초과인 조성물.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 적어도 하나의 금속 나노와이어, 적어도 하나의 π -컨쥬게이트된 전도성 중합체, 적어도 하나의 특정 중화제, 및 적어도 하나의 용매를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 조성물은, 구체적으로 터치 패널 및 디스플레이 용도에 유용한 투명 전도체를 형성하는 데 사용될 수 있다.
- [0002] 본 발명은 전도성 조성물, 및 상기 전도성 조성물로부터 제조되는 투명 전도체에 관한 것으로, 상기 투명 전도체는 전자 디바이스 용도에, 구체적으로는 터치 패널, 디스플레이, 스마트 윈도우, 광기전 전지에 사용하기에 적합하다.

배경 기술

- [0003] 선행 기술에 관한 하기의 논의는 본 발명을 적절한 기술적 상황에 두고 이의 이점을 더 충분히 이해할 수 있도록 하기 위해 제공된다. 그러나, 본 명세서 전체에 걸친 선행 기술에 대한 어떠한 논의도 그러한 선행 기술이 당 분야에서 널리 알려져 있거나 통상의 일반적 지식의 일부를 형성한다는 인정을 표현하거나 내포하는 것으로 여겨져서는 안 된다는 것을 이해해야 한다.
- [0004] 투명 전도체는 광학적으로 투명한(optically transparent) 얇은 전도성 재료이다. 그러한 재료는 디스플레이, 예컨대 액정 디스플레이(LCD), 발광 다이오드(LED) 디스플레이, 플라즈마 디스플레이, 및 유기 발광 다이오드(OLED) 디스플레이에서의 투명 전극, 터치 패널, 광기전 전지, 전기변색 디바이스, 스마트 윈도우와 같은, 정전기 방지 층으로서의 그리고 전자기 간섭 차폐 층으로서의, 그리고 저항 가열기로서와 같은 매우 다양한 용도를 갖는다.
- [0005] 통상적인 투명 전도체는 금속 산화물 필름을 포함하며, 구체적으로는 인듐 주석 산화물(ITO) 필름을 포함하는데, 고전도도에서 이의 투명도가 상대적으로 높기 때문이다. 그러나, ITO는 몇몇 단점을 갖는데, 이를테면 고온 및 진공 챔버의 사용을 수반하는 스퍼터링 기법을 사용하여 증착될 필요가 있기 때문에 이의 제조 비용이 높다. 금속 산화물 필름은 또한 부서지기 쉽고 휨(bending)과 같은 작은 물리적 응력을 받을 때조차도 손상되기 쉬우며, 그렇기 때문에, 금속 산화물 필름이 증착되는 플렉시블 기판이 사용되는 경우 종종 적용 불가능하다.
- [0006] 전도성 중합체는 우수한 유연성(flexibility)을 갖고, 단순 가공에 의해 형성될 수 있기 때문에 저렴한 것으로 종종 여겨진다. 이러한 특성들을 갖기 때문에, 전도성 중합체 조성물은 다양한 전자 디바이스 용도를 위한 투명 전도체를 형성하는 데 있어서 ITO 필름을 대체할 잠재적인 후보에 속하는 것으로 여겨진다.
- [0007] 금속 나노와이어는 이의 높은 DC 전도도 및 광투과율, 및 우수한 기계적 유연성 등으로 인해 일반적으로 사용되는 ITO를 대체하기 위한 또 다른 유망한 후보로 여겨진다.
- [0008] 미국 특허 출원 공개 번호 US 2008/0259262 A1에는, 금속 나노와이어를 기반으로 한 전도성 매체 및 연속 전도성 필름을 기반으로 한 2차 전도성 매체를 포함하는 복합 투명 전도체가 개시되어 있다.
- [0009] 고품질 투명 전도체를 형성하는 데 적합하게 사용될 수 있는 전도성 조성물, 구체적으로는 만족스러운 전도도,

투명도, 및/또는 헤이즈뿐만 아니라 탁월한 신뢰도 중 적어도 하나 또는 이들 전부를 갖는 것들의 개발이 당업계에게 요구되고 있다.

발명의 내용

- [0010] 따라서, 본 발명의 목적은 적어도 하나의 금속 나노와이어 및 적어도 하나의 전도성 중합체를 기반으로 하는 조성물을 제공하는 것이고, 상기 조성물은 투명 전도체를 형성하는 데 적합하다. 본 발명에 따른 조성물은 바람직한 시트 저항뿐만 아니라 연장된 기간 동안 시트 저항의 탁월한 신뢰도를 나타내는 투명 전도성 층을 제조하는 데 유리하게 사용될 수 있다. 본 발명의 또 다른 목적은 단일 조성물 시스템으로 금속 나노와이어 및 전도성 중합체 둘 모두를 포함하는 전도성 조성물을 제공하는 것이다. 본 발명의 추가의 목적은 터치 패널 및 디스플레이 용도에 특히 유리한 투명 전도체를 형성하는 데 적합하게 사용될 수 있는 전도성 조성물을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명은 (A) 적어도 하나의 금속 나노와이어, (B) 적어도 하나의 π -컨쥬게이트된 전도성 중합체, (C) 비점이 적어도 180°C인, 바람직하게는 180°C 내지 300°C에 포함되는 적어도 하나의 아민 화합물, 및 (D) 적어도 하나의 용매를 포함하는 조성물에 관한 것이다.
- [0012] 본 발명에 따른 조성물로부터 제조되는 투명 전도체는 우수한 전도도, 투명도, 및/또는 낮은 헤이즈를 나타낼 수 있다. 또한, 본 발명의 투명 전도체는 놀랍게도 연장된 기간에 걸쳐, 특히 0°C 내지 60°C에 포함되는 온도에서 상기 특성들의 현저한 신뢰도를 나타낸다.
- [0013] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 투명 전도체를 포함하는 전자 디바이스, 구체적으로는 터치 패널 및 디스플레이를 제공한다.
- [0014] 본 발명의 다른 특성, 세부사항 및 이점을 하기의 설명을 읽은 후 더욱 더 충분히 알게 될 것이다.
- [0015] **정의**
- [0016] 편의상, 본 발명을 추가로 설명하기 전에, 본 명세서 및 실시예에서 사용된 소정의 용어를 여기에서 정리한다. 이들 정의는 본 개시내용의 나머지 부분을 감안하여 읽혀지고 당업자에 의해 이해되어야 한다. 본 명세서에 사용되는 용어는 당업자에게 인식되고 알려져 있는 의미를 갖지만, 편의상 그리고 완전성을 위하여, 특정 용어 및 이의 의미가 하기에 설명되어 있다.
- [0017] 관사("a", "an" 및 "the")는 관사의 문법상 목적어 중 하나 또는 하나 초과(즉, 적어도 하나)를 지칭하는 데 사용된다.
- [0018] 용어 "및/또는"은 "및", "또는"의 의미, 및 또한 이 용어와 관련된 요소들의 모든 다른 가능한 조합을 포함한다.
- [0019] 용어 "포함하다" 및 "포함하는"은 포괄적이고 개방적인 의미로 사용되며, 이는 추가의 요소가 포함될 수 있음을 의미한다. 본 명세서 전체에 걸쳐, 맥락이 달리 필요로 하지 않는 한, 단어 "포함하다", 및 "포함한다" 및 "포함하는"과 같은 변형 형태는 언급된 요소 또는 단계 또는 요소 또는 단계의 군을 포함하지만, 어떠한 다른 요소 또는 단계 또는 요소 또는 단계의 군을 배제하지는 않음을 내포하는 것으로 이해될 것이다.
- [0020] 용어 "포함하는"은 "포함하지만 그로 한정되지 않는"을 의미하는 것으로 사용된다. "포함하는" 및 "포함하지만 그로 한정되지 않는"은 상호교환 가능하게 사용된다.
- [0021] 비, 농도, 양, 및 다른 수치 데이터는 본 명세서에서 범위 형식으로 제시될 수 있다. 그러한 범위 형식은 단지 편의상 그리고 간략함을 위하여 사용되고, 범위의 한계치로서 명시적으로 언급된 수치 값을 포함할 뿐만 아니라, 그러한 범위 내에 포함된 모든 개별적인 수치 값 또는 하위범위도 마치 각각의 수치 값 및 하위범위가 명시적으로 언급되어 있는 것처럼 포함하는 것으로 융통성 있게 해석되어야 함이 이해되어야 한다. 예를 들어, 약 120°C 내지 약 150°C의 온도 범위는 약 120°C 내지 약 150°C의 명시적으로 언급된 한계치를 포함할 뿐만 아니라, 하위범위, 예컨대 125°C 내지 145°C, 130°C 내지 150°C 등과, 이러한 명시된 범위 내의, 예를 들어 122.2°C, 140.6°C, 및 141.3°C와 같은 개별적인 양(분수 양을 포함함)도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0022] 용어 "내지"는 한계치를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0023] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "탄화수소 기"는 탄소 원자 및 수소 원자로 주로 이루어지는 기를 지칭하며, 이러한 기는 포화 또는 불포화, 선형, 분지형 또는 사이클릭, 지방족 또는 방향족일 수 있다. 본 발명의 탄화수소 기는 알킬 기, 알케닐 기, 알킬닐 기, 아릴 기, 알킬아릴 기, 아르알킬 기, 헤테로사이클릭 기, 및/또

는 알킬헤테로사이클릭 기일 수 있다.

- [0024] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 유기 기와 관련하여 용어 "(C_n-C_m)" (여기서, n 및 m은 각각 정수임)은 그 기가 기당 n개의 탄소 원자 내지 m개의 탄소 원자를 함유할 수 있음을 나타낸다.
- [0025] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "알킬" 기는 하나 이상의 탄소 원자를 갖는 포화 탄화수소를 포함하며, 이에 는 직쇄 알킬 기, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 사이클릭 알킬 기 (또는 "사이클로알킬" 또는 "지환족" 또는 "카르보사이클릭" 기), 예컨대 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 및 사이클로옥틸, 분지쇄 알킬 기, 예컨대 이소프로필, tert-부틸, sec-부틸, 및 이소부틸, 및 알킬-치환된 알킬 기, 예컨대 알킬-치환된 사이클로알킬 기 및 사이클로알킬-치환된 알킬 기가 포함된다. 용어 "지방족 기"는, 통상적으로 1 내지 22 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄를 특징으로 하는 유기 모이어티(moiety)를 포함한다. 복잡한 구조에서, 사슬은 분지, 가교(bridged), 또는 가교결합(cross-linked)될 수 있다. 지방족 기는 알킬 기, 알케닐 기, 및 알키닐 기를 포함한다.
- [0026] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "알케닐" 또는 "알케닐 기"는 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는, 직쇄형 또는 분지형일 수 있는 지방족 탄화수소 라디칼을 지칭한다. 알케닐 기의 예에는 에틸렌, 프로페닐, n-부테닐, i-부테닐, 3-메틸부트-2-에닐, n-펜테닐, 헵테닐, 옥테닐, 데세닐 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 용어 "알키닐"은 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 기, 예컨대 에티닐을 지칭한다.
- [0027] 용어 "아릴 기"는 불포화 및 방향족 사이클릭 탄화수소뿐만 아니라 하나 이상의 고리를 함유하는 불포화 및 방향족 헤테로사이클을 포함한다. 아릴 기는 또한, 방향족이 아닌 지환족 또는 헤테로사이클릭 고리와 융합 또는 가교되어 폴리사이클, 예컨대 테트라린을 형성하도록 할 수 있다. "아릴렌" 기는 아릴 기의 2가 유사체이다.
- [0028] 용어 "헤테로사이클릭 기"는 카르보사이클릭 기와 유사한 폐쇄 고리 구조를 포함하는데, 여기서는 고리 내의 탄소 원자들 중 하나 이상이 탄소 이외의 원소, 예를 들어 질소, 황, 또는 산소이다. 헤테로사이클릭 기는 포화 또는 불포화될 수 있다. 추가적으로, 헤테로사이클릭 기, 예컨대 피롤릴, 피리딜, 이소퀴놀릴, 퀴놀릴, 푸리닐, 및 푸릴은 방향족 특성을 가질 수 있으며, 이 경우에 이들은 "헤테로아릴" 또는 "헤테로방향족" 기로 지칭될 수 있다.
- [0029] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "비점"은 일반적으로 액체의 표준 비점(대기중 비점 또는 대기압 비점으로도 칭해짐)을 나타내며; 이는 액체의 증기압이 해수면에서의 규정된 대기압, 즉 1 기압과 동일한 경우에 상응한다. 이것은 표준 규모의 증류 절차를 사용하여 측정될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 당업자는, 구체적으로 기재된 것들 이외에, 본 발명에 변형 및 수정이 가해짐을 인식할 것이다. 본 발명은 모든 그러한 변형 및 수정을 포함함이 이해되어야 한다. 본 발명은 또한, 개별적으로 또는 집합적으로 본 명세서에 언급되거나 지시된 모든 그러한 단계, 특징, 조성물 및 화합물, 및 하나 이상의 그러한 단계 또는 특징의 임의의 및 모든 조합을 포함한다.
- [0031] 본 발명에서, 용어 "기판"은 구체적으로는 본 발명에 따른 조성물이 증착될 수 있는 고체, 특히 투명 고체를 나타내는 것으로 이해되는데, 즉 기판의 광투과율이 가시광선 영역(400 nm 내지 700 nm)에서 적어도 60%, 바람직하게는 적어도 70% (바람직하게는 적어도 85%, 보다 바람직하게는 적어도 90%, 더욱 바람직하게는 적어도 95%, 특히 바람직하게는 적어도 98%)이다. 그러한 기판의 예에는 유리 기판, 및 투명 고체 중합체, 예를 들어 폴리카르보네이트(PC), 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 아크릴 수지, 폴리비닐 수지, 예컨대 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 및 폴리비닐 아세탈, 방향족 폴리아미드 수지, 폴리아미드이미드, 폴리에틸렌 나프탈렌 디카르복실레이트, 폴리설폰, 예컨대 폴리에테르설폰(PES), 폴리이미드(PI), 사이클릭 올레핀 공중합체(COC), 스티렌 공중합체, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 셀룰로스 에스테르 기반 물질, 예컨대 셀룰로스 트리아세테이트, 및 셀룰로스 아세테이트, 및 이들의 임의의 조합이 포함된다. 바람직하게는, 기판은 시트 형태이다. 본 발명에서, 기판은 강성 또는 플렉시블일 수 있다. 플렉시블 기판의 예에는 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리비닐, 셀룰로스 에스테르 기반 물질, 폴리설폰, 폴리이미드, 및 다른 통상적인 중합체 필름을 포함한 투명 고체 중합체, 또는 특정 디스플레이 구조물 내에 매설되는 접착제 층이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0032] 본 발명에서, π-컨쥬게이트된 전도성 중합체는, 구체적으로는 전기를 전도하는 임의의 중합체 재료를 나타내는

것으로 이해된다. 본 발명에 따른 조성물에서, π -컨쥬게이트된 전도성 중합체는, 예를 들어 용매 중에 용해 또는 분산될 수 있다. 바람직하게는, 전도성 중합체는 물 및/또는 알코올 중에 분산된다.

- [0033] 본 발명에서, π -컨쥬게이트된 전도성 중합체는 폴리아닐린 중합체, 폴리피롤 중합체, 폴리티오펜 중합체, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, π -컨쥬게이트된 전도성 중합체는 적어도 하나의 폴리티오펜 중합체, 구체적으로는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT) 중합체이다.
- [0034] 본 발명에서, PEDOT 중합체는 바람직하게는 적어도 하나의 추가의 화합물로 도핑된다. 도핑을 위한 그러한 화합물의 한 예에는 중합체 산 도펀트, 구체적으로는 수용성 중합체 도펀트가 포함된다. 도핑된 PEDOT 중합체의 예에는 리그노설폰산(LSA)으로 도핑된 PEDOT(PEDOT/LSA), 폴리에틸렌글리콜(PEG)로 도핑된 PEDOT(PEDOT/PEG), 폴리옥소메탈레이트(POM)로 도핑된 PEDOT(PEDOT/POM), 설폰화 폴리이미드(SPI)로 도핑된 PEDOT(PEDOT/SPI), 탄소 재료, 예컨대 활성탄, 그래핀 및 탄소 나노튜브(CNT)로 도핑된 PEDOT(활성탄/PEDOT 복합체, PEDOT/그래핀 복합체, 또는 PEDOT/CNT 복합체), DMSO 및 CNT로 도핑된 PEDOT(PEDOT/DMSO/CNT), 토실레이트로 도핑된 PEDOT, 클로라이드 음이온으로 도핑된 PEDOT, NO₃로 도핑된 PEDOT, PSS로 도핑된 PEDOT(PEDOT:PSS), 펜타센으로 도핑된 PEDOT/PSS, 과황산암모늄(APS)으로 도핑된 PEDOT(PEDOT/APS), 및 디메틸 설폭사이드(DMSO)로 도핑된 PEDOT(PEDOT/DMSO)가 포함되지만, 본 발명은 이로 한정되지 않는다. 보다 바람직하게는, PEDOT 중합체는 적어도 하나의 설폰산을 갖는 중합체, 예컨대 폴리스티렌 설폰산(PSS)으로 도핑된다.
- [0035] 본 발명의 바람직한 구현예에서, π -컨쥬게이트된 전도성 중합체는 적어도 하나의 수용성 중합체 도펀트, 바람직하게는 폴리스티렌 설폰산(PSS)으로 도핑된 적어도 하나의 폴리티오펜 중합체, 바람직하게는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT) 중합체를 포함한다. 이 구현예에서, PEDOT와 PSS의 비는 바람직하게는 5:95 내지 50:50 (중량 기준)이다.
- [0036] 특정 구현예에서, π -컨쥬게이트된 전도성 중합체는 조성물의 총 중량에 대하여 0.01 내지 1.0 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 0.2 중량%의 양으로 사용된다. π -컨쥬게이트된 전도성 중합체를 조성물의 총 중량에 대하여 0.01 내지 1.0 중량%의 양으로 포함하는 본 발명에 따른 조성물은 특히 우수한 전도도 및 투명도를 나타낼 수 있다.
- [0037] 본 발명에서, *파라*-톨루엔 설폰산으로 공동도핑된(co-doped) PEDOT:PSS가 특히 바람직하다.
- [0038] 어떠한 이론에 의해서도 구애되고자 함이 없이, 적어도 하나의 금속 나노와이어를 포함하는 조성물 내로 π -컨쥬게이트된 전도성 중합체를 포함시키는 것은 금속 나노와이어 및/또는 이의 전도성 네트워크의 산화 및/또는 열화를 방지할 수 있다. 또한, 그러한 포함은 오로지 금속 나노와이어 네트워크만을 기반으로 한 전도성 시스템에 비해 전도도를 증가시킬 수 있다.
- [0039] 본 발명에서, 본 발명의 조성물은 적어도 하나의 금속 나노와이어를 포함한다. 기판 상에 증착될 때, 통상적으로 나노와이어는 서로 교차하여 금속 나노와이어의 여러 개의 교차점을 갖는 전도성 금속 나노와이어 네트워크를 형성하도록 존재한다.
- [0040] 본 발명에서, 금속 나노와이어의 평균 직경은 10 nm 내지 50 nm, 바람직하게는 15 nm 내지 35 nm, 보다 바람직하게는 18 nm 내지 25 nm, 특히 18 내지 23 nm이다. 본 발명에서, 금속 나노와이어의 직경은 투과 전자 현미경(TEM)으로 측정될 수 있다. 본 발명에서의 금속 나노와이어의 평균 길이는 종종 1 μ m 내지 100 μ m의 범위이다. 금속 나노와이어의 평균 길이는 바람직하게는 적어도 10 μ m, 보다 바람직하게는 10 μ m 초과, 더욱 바람직하게는 적어도 15 μ m이다. 금속 나노와이어의 평균 길이는 바람직하게는 50 μ m 이하, 보다 바람직하게는 30 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 20 μ m 이하이다. 본 발명에서, 금속 나노와이어의 길이는 광학 현미경으로 측정될 수 있다.
- [0041] 본 발명에서, 금속 나노와이어는 금속, 금속 합금, 도금 금속 또는 금속 산화물로 형성된 나노와이어일 수 있다. 금속 나노와이어의 예에는 은 나노와이어, 금 나노와이어, 구리 나노와이어, 니켈 나노와이어, 금-도금은 나노와이어, 백금 나노와이어, 및 팔라듐 나노와이어가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 본 발명에 따른 조성물 내의 금속 나노와이어는 바람직하게는 은 나노와이어를 포함한다. 은 나노와이어는 이의 높은 전기 전도도로 인해 본 발명에서 가장 바람직한 금속 나노와이어이다.
- [0042] 평균 직경이 18 nm 내지 25 nm, 특히 18 nm 내지 23 nm이고 평균 길이가 10 내지 30 μ m, 특히 10 내지 25 μ m인 은 나노와이어가 본 발명에 따른 조성물에 사용될 경우 탁월한 결과를 얻을 수 있다.
- [0043] 그러한 은 나노와이어는 당업계에 알려진 합성 방법을 통해 제조될 수 있다. 예를 들어, 이른바 "폴리올 방법"이 본 발명에 사용되는 은 나노와이어의 합성에 사용될 수 있다. 문헌[Sun *et al.*, "Crystalline silver

nanowires by soft solution processing", Nanoletters, (2002), 2(2) 165-168]을 참고할 수 있다.

- [0044] 본 발명의 특정 구현예에서, 금속 나노와이어는 조성물의 총 중량에 대하여 0.01 내지 1.0 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 0.5 중량%, 특히 0.05 내지 0.2 중량%의 양으로 사용된다. 금속 나노와이어를 조성물의 총 중량에 대하여 0.01 내지 1.0 중량%의 양으로 포함하는 본 발명에 따른 조성물은 특히 우수한 전도도, 투명도 및/또는 헤이즈를 나타낼 수 있다.
- [0045] 본 발명에서, 조성물 내의 π -컨쥬게이트된 전도성 중합체와 금속 나노와이어 사이의 중량비는 바람직하게는 1:0.5 내지 1:5, 보다 바람직하게는 1:1 내지 1:3이다. 상기 범위의 π -컨쥬게이트된 전도성 중합체 및 금속 나노와이어를 포함하는 본 발명에 따른 조성물은 잘 균형 잡힌 전도도 및 광학 특성을 달성할 수 있다.
- [0046] 본 발명에서, 조성물은 적어도 하나의 결합제를 포함할 수 있다. 본 발명에서의 결합제는 유기 화합물, 무기 화합물, 또는 이들의 하이브리드 화합물일 수 있다. 유기 결합제의 예에는 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 및 폴리에틸렌 나프탈레이트; 폴리이미드, 예컨대 폴리이미드, 및 폴리아미드이미드; 폴리아미드, 예컨대 폴리아미드 6, 폴리아미드 6,6, 폴리아미드 12, 및 폴리아미드 11; 플루오로수지, 예컨대 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 에틸렌테트라플루오로에틸렌 공중합체, 및 폴리클로로트리플루오로에틸렌; 비닐 수지, 예컨대 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 에테르, 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐 아세테이트, 및 폴리비닐 클로라이드; 에폭시 수지; 옥세탄 수지; 자일렌 수지; 아라미드 수지; 폴리이미드 규소; 폴리우레탄; 폴리우레아; 멜라민 수지; 페놀 수지; 폴리에테르; 유기규소; 폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO); 규소(Si)계 결합제, 예컨대 아미노실란계 결합제, 및 테트라알콕시실란계 결합제; 아크릴 수지, 및 이들의 공중합체가 포함된다.
- [0047] 본 발명에서, 존재하는 경우, 결합제는 통상적으로 조성물의 총 중량에 대하여 0.01 내지 1.0 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 0.2 중량%의 양으로 사용된다.
- [0048] 본 발명의 본질적인 특징들 중 하나는 본 발명의 조성물 내에 비점이 적어도 180°C인 적어도 하나의 아민 화합물을 사용하는 데 있다. 어떠한 이론에 의해서도 구애되고자 함이 없이, 산성 상태로 통상 존재하는 π -컨쥬게이트된 전도성 중합체에 대한 pH 조절제로서 이러한 특정 아민 화합물 작용기를 혼입시킴으로써, 종종 높은 산성 성질을 갖는 π -컨쥬게이트된 전도성 중합체와 접촉될 경우 동일한 조건에서의 금속 나노와이어의 산화 및/또는 열화가 방지되거나 실질적으로 감소될 수 있는 것으로 여겨진다. 상기 아민 화합물을 포함하는 본 발명에 따른 조성물은 π -컨쥬게이트된 전도성 중합체와 금속 나노와이어 사이에서 우수한 혼화성을 갖기 때문에 안정한 분산도를 달성할 수 있다. 또한, 상기 아민 화합물의 혼입은 배송 및 저장 동안 수명을 연장시킬 수 있다.
- [0049] 본 발명에서, 적어도 180°C의, 바람직하게는 180°C 내지 300°C 내에 포함되는 비점을 갖는 아민 화합물이 사용될 수 있다. 아민 화합물의 비점은 바람직하게는 적어도 190°C, 보다 바람직하게는 적어도 195°C이다. 최대 비점은 약 300°C만큼이나 높을 수 있다(예를 들어, 글리콜 아민의 경우). 아민 화합물의 비점은 290°C 이하일 수 있다. 비점이 적어도 180°C일 뿐만 아니라 부식방지 효과를 나타내는 아민 화합물이 본 발명에 특히 바람직하다. 예를 들어 제형의 제조 동안 이의 우수한 가공성을 고려할 때, 종종 물 중에서의 탁월한 용해도를 갖는 아민 화합물이 바람직하다. 본 발명에서, 아민 화합물은 바람직하게는 실온에서 액체 상태로 존재한다. 본 발명에서, 상기 아민 화합물은 바람직하게는 아민 기 이외에, 물 중에서의 충분한 용해도를 부여하는 적어도 하나의 기를 포함한다. 그러한 기의 특정 예는 알코올 기를 포함한다.
- [0050] 적합한 부류의 아민 화합물은 알칸올 아민, 예컨대 모노알칸올 아민, 디알칸올 아민, 및 트리알칸올 아민을 포함한다. 알칸올 아민은 적어도 하나의 아민 작용기 및 적어도 하나의 하이드록실 작용기를 포함하는 아민 화합물로서 정의될 수 있다. 구매가능성의 관점에서, 에탄올 아민 및 프로판올 아민이 본 발명에서 아민 화합물로서 사용될 수 있다. 에탄올 아민 중에서, N-치환된 모노에탄올 아민, 비치환 또는 N-치환된 디에탄올 아민 및 비치환 또는 N-치환된 트리에탄올 아민이 바람직하다. 에탄올 아민의 특정 예에는 메틸디에탄올아민, n-부틸에탄올아민, n-부틸디에탄올아민, 디부틸에탄올아민, 사이클로헥실에탄올아민, 사이클로헥실디에탄올아민, 4-(2-하이드록시에틸)모르폴린, 하이드록시에틸아닐린, 에틸하이드록시에틸아닐린, 하이드록시에틸피페리딘, 디하이드록시에틸아닐린, 및 n-프로필에탄올아민이 포함되지만, 본 발명은 이로 한정되지 않는다. 프로판올 아민의 특정 예에는 디이소프로판올아민, 트리이소프로판올아민, 메틸디이소프로판올아민, 디부틸이소프로판올아민, 사이클로헥실이소프로판올아민, 사이클로옥틸이소프로판올아민, 사이클로옥틸디이소프로판올아민, 4-(2-하이드록시프로필)모르폴린, 3-(2-에틸헥실옥시)-프로필아민, 아미노에틸이소프로판올아민, 3-(2-에틸헥실옥시)프로필아민, 및 3-아미노-1-프로판올이 포함되지만, 본 발명은 이로 한정되지 않는다.

- [0051] 바람직하게는, 아민 화합물은 적어도 하나의 2급 아민 작용기 또는 3급 아민 작용기 및 적어도 하나의 하이드록실 작용기를 포함하는 화합물이다. 상기 아민 화합물은 탄화수소 기 및 적어도 하나의 2급 아민 작용기 또는 3급 아민 작용기 및 적어도 하나의 하이드록실 작용기를 포함할 수 있으며, 예를 들어 N-알킬알칸올아민 및 N-디알킬알칸올아민과 같은 것이다.
- [0052] 보다 바람직하게는, 본 발명의 아민 화합물은 비점이 180 내지 300℃에 포함되고, 적어도 하나의 2급 아민 작용기 및 적어도 하나의 하이드록실 작용기를 포함하며, 예를 들어
- [0053] N-부틸에탄올아민;
- [0054] N-(2-하이드록시에틸)에틸렌디아민;
- [0055] 4-[(2-아미노에틸)아미노]-3-헥산올;
- [0056] 5-아미노-4-(메틸아미노)-펜탄올;
- [0057] 2-[-2-메톡시프로필]아미노]-에탄올;
- [0058] N,N-비스(4-하이드록시부틸)아민;
- [0059] 비스(2-하이드록시프로필)아민; 및
- [0060] 2,2'-디하이드록시디에틸아민
- [0061] 과 같은 것이다.
- [0062] 본 발명에서 아민 화합물의 또 다른 부류는 폴리아민을 포함한다. 폴리아민의 특정 예는 디아민, 예컨대 헥사메틸렌디아민, 트리아민, 예컨대 디에틸렌트리아민, 및 테트라민, 예컨대 트리에틸렌테트라민을 포함하지만, 본 발명은 이로 한정되지 않는다.
- [0063] 본 발명에서 아민 화합물의 추가의 부류는 알콧실화 알킬아민을 포함한다. 알콧실화 알킬아민의 특정 예에는 에톡실화 알킬아민이 포함되지만, 본 발명은 이로 한정되지 않는다.
- [0064] 일반적으로, 상기 아민 화합물은 π -컨쥬게이트된 전도성 중합체의 수용액에 적용될 수 있다. 아민 화합물의 특정 바람직한 예에는 Taminco에서 구매가능한 제품인 상표 SYNERGEX[®]의 제품 라인, 예컨대 SYNERGEX[®] T 시리즈, 특히 N-부틸디에탄올아민 및 N-부틸에탄올아민이 포함된다.
- [0065] 본 발명의 추가의 특정 구현예에서, 비점이 적어도 180℃인 아민 화합물은 조성물의 총 중량에 대하여 0.01 내지 1.0 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량%의 양으로 사용된다. 상기 범위의 비점이 적어도 180℃인 아민 화합물을 포함하는 본 발명에 따른 조성물은 특히 전도도의 우수한 신뢰도, 및/또는 탁월한 수명을 나타낼 수 있다.
- [0066] 아민 화합물의 양은 π -컨쥬게이트된 전도성 중합체 용액의 pH를 7 이상, 보다 바람직하게는 9 초과로 조절하도록 선택될 수 있다.
- [0067] 조성물을 구성하는 적어도 하나의 용매는 하기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것들 중에서 선택될 수 있다: 물; 지방족 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, n-프로필알코올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,3-펜탄디올, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 디에틸렌글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 디메틸올프로판, 트리메틸올프로판, 소르비톨, 상기 언급된 알코올의 에스테르화 생성물; 지방족 케톤, 예컨대 셀로솔브(cellosolve), 프로필렌글리콜 메틸에테르, 디아세톤 알코올, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 아세톤 및 메틸에틸케톤; 에테르, 예컨대 테트라하이드로푸란, 디부틸 에테르, 모노- 및 폴리알킬렌 글리콜 디알킬 에테르; 지방족 카르복실산 에스테르; 지방족 카르복실산 아미드; 방향족 탄화수소; 지방족 탄화수소; 아세토니트릴; 지방족 설펍사이드; 및 이들의 임의의 조합. 물 및/또는 알코올이 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0068] 바람직하게는, 본 발명은
- [0069] (A) 조성물의 총 중량에 대하여 0.01 내지 1.0 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 0.5 중량%, 특히 0.05 내지 0.2 중량%의 적어도 하나의 금속 나노와이어;
- [0070] (B) 조성물의 총 중량에 대하여 0.01 내지 1.0 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 0.5 중량%, 특히 0.05 내지 0.2

중량%의 적어도 하나의 π -컨쥬게이트된 전도성 중합체;

- [0071] (C) 조성물의 총 중량에 대하여 0.01 내지 1.0 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량%의, 비점이 적어도 180 °C인, 바람직하게는 180 °C 내지 300 °C에 포함되는 적어도 하나의 아민 화합물; 및
- [0072] (D) 적어도 하나의 용매
- [0073] 를 적어도 포함하는 조성물에 관한 것이다.
- [0074] 선택적으로, 본 발명에 따른 조성물은 당업계에 알려진 하나 이상의 첨가제를 함유할 수 있다. 미국 특허 출원 공개 번호 US 2014/0203223 A의 개시 내용을 참고할 수 있다.
- [0075] 그러한 첨가제는, 예를 들어 하기로 이루어지는 군에서 선택될 수 있다: 증감제(sensitizer), 사슬 전달제, 가교결합제, 분산제, 용매, 계면활성제, 산화 억제제, 황화 억제제, 금속 부식 억제제, 점도 조절제, 및 방부제. 계면활성제는 특히 레벨링제(leveling agent)일 수 있다. 레벨링제 특성을 갖는 계면활성제 중에서, Air Products의 Dynol 607 및 Air Products의 Surfynol 104 등급과 같은 비이온성 유기 계면활성제가 언급될 수 있다.
- [0076] 본 발명의 또 다른 양태는 본 발명에 따른 조성물을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다. 그러한 방법은 (a) (A) 적어도 하나의 금속 나노와이어를 포함하는 제1 용액을 제조하는 단계; (b) (B) 적어도 하나의 π -컨쥬게이트된 전도성 중합체 및 (C) 비점이 적어도 180 °C인, 바람직하게는 180 °C 내지 300 °C에 포함되는 적어도 하나의 아민 화합물을 포함하는 제2 용액을 제조하는 단계; 및 (c) 제1 용액과 제2 용액을 혼합하여 조성물을 수득하는 단계를 포함한다. 상기 설명된 용매들 중 하나 이상이 제1 용액 및/또는 제2 용액을 형성하는 데 사용될 수 있다.
- [0077] 본 발명에 따른 조성물을 제조하기 위한 방법은 바람직하게는 (B) 적어도 하나의 π -컨쥬게이트된 전도성 중합체의 용액의 pH 수준을 pH 9 초과로 조절하는 단계를 포함한다. 놀랍게도, 전도성 중합체의 pH를 그러한 정도로 조절함으로써, 투명 전도체의 이례적으로 유리한 신뢰도가 달성될 수 있음을 알아내었다. 따라서, 본 발명은 추가로, (B) 적어도 하나의 π -컨쥬게이트된 전도성 중합체; (C) 적어도 180 °C의 비점을 갖는 적어도 하나의 아민 화합물; 및 (D) 적어도 하나의 용매를 포함하며; pH가 9 초과인 조성물에 관한 것이다. 각각의 성분에 대한 추가의 세부사항 및 바람직한 범주에 대해서는 전술한 설명을 참고할 수 있다.
- [0078] 본 발명에 따른 조성물은 투명 전도체를 형성하는 데 유리하게 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 추가의 양태는 본 발명에 따른 조성물을 사용함으로써 수득가능하거나 수득되는 투명 전도체에 관한 것이다.
- [0079] 투명 전도체는 기관의 표면 상의 적어도 하나의 전도성 층을 포함할 수 있으며, 전도성 층은
- [0080] (A) 적어도 하나의 금속 나노와이어;
- [0081] (B) 적어도 하나의 π -컨쥬게이트된 전도성 중합체; 및
- [0082] (C) 적어도 180 °C의 비점을 갖는 적어도 하나의 아민 화합물
- [0083] 을 포함한다.
- [0084] 본 발명에 따른 투명 전도체는 그러한 투명 전도체의 다양한 용도에 종종 요구되는 탁월한 하나 이상의 광학 특성 및 전기적 특성을 달성할 수 있다.
- [0085] 따라서, 본 발명의 투명 전도체는 하기 특성들 중 적어도 하나, 바람직하게는 2 개, 보다 바람직하게는 전부를 가질 수 있다:
- [0086] - 적어도 80%, 바람직하게는 적어도 88%, 보다 바람직하게는 적어도 90%의 가시광선에 대한 투명도
- [0087] - 500 Ω /스퀘어 이하, 바람직하게는 150 Ω /스퀘어 이하, 보다 바람직하게는 80 Ω /스퀘어 이하의 시트 저항 (sheet resistance)
- [0088] - 2% 이하, 바람직하게는 1.5% 이하, 보다 바람직하게는 1% 이하의 헤이즈.
- [0089] 본 발명의 투명 전도체는 하기 특성들 중 적어도 하나, 바람직하게는 2 개, 보다 바람직하게는 전부를 가질 수 있다:
- [0090] - 적어도 60%, 바람직하게는 적어도 80%, 보다 바람직하게는 적어도 90%의 가시광선에 대한 투명도
- [0091] - 500 Ω /스퀘어 이하, 바람직하게는 150 Ω /스퀘어 이하, 보다 바람직하게는 50 Ω /스퀘어 이하, 보다 바람직

하계는 10 Ω/스퀘어 미만, 특히 5 Ω/스퀘어 미만의 시트 저항

- [0092] - 6% 이하, 바람직하게는 4% 이하, 보다 바람직하게는 1% 이하의 헤이즈.
- [0093] 본 발명에서, 가시광선에 대한 투명도(투과율)는 400 nm 내지 800 nm의 파장 범위에서 UV-VIS 분광계를 사용함으로써 측정될 수 있다. 예를 들어, BYK-Gardner에서 입수가 가능한 Haze-gard plus 기기(투명도 기능)(ASTM D 1003)가 사용될 수 있다.
- [0094] 본 발명에서, 시트 저항은 EDTM Inc.에서 입수가 가능한 R-CHEK 표면 저항률 측정기(Surface Resistivity Meter) (모델 #RC3175)를 사용하여 4-포인트 프로브를 사용하여 측정될 수 있다.
- [0095] 본 발명에서, 헤이즈는 헤이즈 측정기, 예를 들어 BYK-Gardner에서 입수가 가능한 Haze-gard plus 기기(ASTM D 1003)를 사용하여 측정될 수 있다.
- [0096] 본 발명은 금속 나노와이어 및 π -컨จู게이트된 전도성 중합체 둘 모두를 포함하는 투명 전도체를 제공할 수 있으며, 투명 전도체는 이례적으로 월등하고 균형 잡힌 광학 특성 및 전기적 특성을 가질 뿐만 아니라 연장된 기간 동안 이들의 신뢰도를 갖는다.
- [0097] 본 발명에 따른 투명 전도체는 하나 이상의 후속 제작 공정을 거칠 수 있다. 예를 들어, 투명 전도체는 패터닝되고/되거나 하나 이상의 층으로 오버-코팅될 수 있다. 패터닝 방법을 위하여, 미국 특허 출원 공개 번호 US 2014/0203223 A의 개시 내용을 참고할 수 있으며, 이는 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0098] 본 발명의 투명 전도체 및/또는 이의 제작 구조물, 특히 이의 패터닝된 구조물은 투명 전도체가 적합하게 이용되는 다양한 전자 디바이스에서 사용될 수 있다. 용도의 예에는 터치 패널, 디스플레이 디바이스, 예컨대 액정 디스플레이(LCD), 발광 다이오드(LED) 디스플레이 및 유기 발광 디바이스(OLED)를 위한 다양한 전극, 정전기 방지 층, 전자기 간섭(EMI) 차폐체, 터치-패널-매설된 디스플레이 디바이스, 및 광기전(PV) 전지가 포함되지만, 본 발명은 이로 한정되지 않는다. 본 발명의 투명 전도체는 터치 패널 및 디스플레이 용도에 사용될 때 특히 유용하다.
- [0099] 따라서, 본 발명의 또 다른 추가의 양태는 본 발명에 따른 투명 전도체를 적어도 포함하는 전자 디바이스에 관한 것이다.
- [0100] 본 발명에 따른 투명 전도체는 기판의 표면 상에 전도성 층을 형성함으로써 제조될 수 있으며, 전도성 층은 본 발명의 조성물을 사용함으로써 형성된다. 그렇기 때문에, 본 발명의 또 다른 추가의 양태는 본 발명에 따른 조성물로부터 투명 전도체를 제조하기 위한 방법에 관한 것이다. 그러한 방법은 (a) 본 발명에 따른 조성물을 기판의 표면 상에 균일하게 적용하는 단계, 및 (b) 표면 상에 적용된 조성물을 경화시키는 단계를 종종 포함한다. 조성물을 기판 상에 적용하는 그러한 방법의 예에는 습윤, 예컨대 딥핑(dipping), 코팅, 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 슬롯-다이 코팅, 분무 코팅, 유동 코팅, 바(bar) 코팅, 메니스커스 코팅, 모세관 코팅, 롤 코팅, 및 전착(electro-deposition) 코팅, 및 퍼바름(spreading)이 포함되지만, 본 발명은 이로 한정되지 않는다. 기판 상의 전도성 층의 두께는 바람직하게는 300 내지 3,000 Å, 보다 바람직하게는 500 내지 2,000 Å이다. 공기 하에서 또는 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 분위기 하에서 건조가 수행될 수 있다. 건조는 통상적으로 대기압 하에서 또는 감압 하에서, 특히 대기압 하에서 수행된다. 건조는 용매의 증발을 가능하게 하기에 충분히 높은 온도에서 통상 수행된다. 건조는 용매의 선택에 따라 10°C 내지 200°C의 온도에서 수행될 수 있다. 후속 처리, 예컨대 열 처리 및/또는 방사선에 의한 처리에 의해 선택적인 경화가 수행될 수 있다. 바람직하게는, 구체적으로 100 nm 내지 450 nm의 범위, 예를 들어 172, 248 또는 308 nm의 파장을 갖는 자외(UV) 방사선이 적합하게 사용될 수 있다. 하나 이상의 선택적인 처리 단계, 예컨대 세정, 건조, 가열, 플라즈마 처리, 마이크로파 처리, 및 오존 처리가 투명 전도체의 제조를 위한 공정 동안 임의의 시간에 수행될 수 있다.
- [0101] 실시예
- [0102] 이제 본 발명을 실시예를 사용하여 예시할 것인데, 이러한 실시예는 본 발명의 실시를 예시하고자 하고 본 발명의 범주에 대한 어떠한 제한을 내포하도록 제약하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 범주 내에 있는 다른 실시예가 또한 가능하다.
- [0103] 실시예 1: PEDOT 제형의 제조
- [0104] 350 g의 PEDOT:PSS(SOKEN의 1 중량% Verasol WED-SM)를 2 L 용기(vessel) 내에 장입하고, 이어서 100 g의 이소프로필 알코올, 50 g의 디메틸 설펝사이드, 및 500 g의 탈이온수를 추가로 첨가하였다. 혼합물을 바로 교반기로

80 rpm 내지 100 rpm으로 교반하였다. 아민 화합물(하기 표 1에 기재된 바와 같음)을 pH 조절제로서 첨가하여 낮은 pH로부터 pH 9를 초과하도록 혼합물의 pH를 조절하였다. 이 혼합물은 0.35 중량% 고형물 함량을 가졌다.

표 1

각 PEDOT 제형 내의 아민 화합물의 B.P. 및 사용된 양

	샘플 1	샘플 2	샘플 3	샘플 4
	암모니아수	트리에틸 아민	2-에틸아미노 에탄올	SYNERGEX® T (알킬 알칸올 아민)
비점 (B.P.) (1 기압)	38~100℃	88.8℃	169℃	274℃
화합물의 양	5 g	4.5 g	7 g	8.3 g

[0105]

실시예 2: 중화가 없는 은 나노와이어(AgNW) 제형의 제조(비교예)

[0106]

중화가 없는 14.25 g의 PEDOT:PSS 용액을 250 mL Nalgene 병에 첨가하고, 60.75 g의 탈이온수 및 10 g의 이소프로필 알코올을 첨가하였다. 15 g의 AgNW(물 중 1 중량% 분산; N&B에서 입수가가능함) 및 레벨링제로서 0.07 g의 Dynol 607(Air-product)을 첨가하고, 이어서 혼합물을 보텍스 믹서(vortex mixer)로 진탕하였다. 혼합물을 롤-믹서(roll-mixer)로 2 일 동안 진탕하였다.

[0107]

실시예 3: 샘플 1을 함유하는 AgNW 제형(비교예)

[0108]

14.25 g의 샘플 1을 250 mL Nalgene 병에 첨가하고, 60.75 g의 탈이온수 및 10 g의 이소프로필 알코올을 첨가하였다. 15 g의 AgNW(물 중 1 중량% 분산; N&B에서 입수가가능함) 및 레벨링제로서 0.07 g의 Dynol 607(Air-product)을 첨가하고, 이어서 혼합물을 보텍스 믹서로 진탕하였다. 혼합물을 롤-믹서로 2 일 동안 진탕하였다.

[0109]

실시예 4: 샘플 2를 함유하는 AgNW 제형(비교예)

[0110]

14.25 g의 샘플 2를 250 mL Nalgene 병에 첨가하고, 60.75 g의 탈이온수 및 10 g의 이소프로필 알코올을 첨가하였다. 15 g의 AgNW(물 중 1 중량% 분산; N&B에서 입수가가능함) 및 레벨링제로서 0.07 g의 Dynol 607(Air-product)을 첨가하고, 이어서 혼합물을 보텍스 믹서로 진탕하였다. 혼합물을 롤-믹서로 2 일 동안 진탕하였다.

[0111]

실시예 5: 샘플 3을 함유하는 AgNW 제형(비교예)

[0112]

14.25 g의 샘플 3을 250 mL Nalgene 병에 첨가하고, 60.75 g의 탈이온수 및 10 g의 이소프로필 알코올을 첨가하였다. 15 g의 AgNW(물 중 1 중량% 분산; N&B에서 입수가가능함) 및 레벨링제로서 0.07 g의 Dynol 607(Air-product)을 첨가하고, 이어서 혼합물을 보텍스 믹서로 진탕하였다. 혼합물을 롤-믹서로 2 일 동안 진탕하였다.

[0113]

실시예 6: 샘플 4를 함유하는 AgNW 제형(발명예)

[0114]

14.25 g의 샘플 4를 250 mL Nalgene 병에 첨가하고, 60.75 g의 탈이온수 및 10 g의 이소프로필 알코올을 첨가하였다. 15 g의 AgNW(물 중 1 중량% 분산; N&B에서 입수가가능함) 및 레벨링제로서 0.07 g의 Dynol 607(Air-product)을 첨가하고, 이어서 혼합물을 보텍스 믹서로 진탕하였다. 혼합물을 롤-믹서로 2 일 동안 진탕하였다.

[0115]

PEDOT:PSS와 혼합된 AgNW 제형의 평가

[0116]

각각의 제형을 바 코터(#7)에 의해 PET 필름 상에 코팅하였다. 하기 표 2에 나타난 특성을 측정하였다. 이의 베이킹(baking) 조건은 130℃에서 60 초였다.

[0117]

코팅된 PET 필름(A4 크기) 상의 9 개의 포인트에서 값을 평균하여 투과율 및 헤이즈를 측정하였으며, 이는 각각 400 nm 내지 800 nm의 파장 범위에서의 UV-VIS 분광계, 및 ASTM D 1003에 따라 BYK-Gardner의 Haze-gard plus 기기를 사용함으로써 행하였다.

[0118]

EDTM Inc.의 R-CHEK 표면 저항률 측정기(모델 #RC3175)를 사용하여 4-포인트 프로브에 의해, 코팅된 PET 필름(A4 크기)에서의 12 개의 포인트에서의 값을 평균하여 시트 저항을 측정하였다.

[0119]

각각의 제형으로부터 제조된 코팅 층을 7 일 동안 이의 시트-저항에 대해 검사하였다. 실시예 6의 제형이 높은

[0120]

증기압을 갖기 때문에 시트-저항에 대해 가장 안정하였다.

표 2

각 제형의 코팅 층의 특성

	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	
투과율	91%					
헤이즈	1.12%					
시트 저항 (Ω /sq)	67					
시트 저항에 대한 변화 (일)	1 일 후	260	180	75	70	70
	2 일 후	400	360	220	270	72
	3 일 후	1280	800	480	650	68
	4 일 후		1300	900	1100	71
	5 일 후	-	-	-	-	68
	6 일 후	-	-	-	-	70
	7 일 후	-	-	-	-	68

[0121]

[0122] 실시예 7

[0123] 표 3 및 표 4에 따라 몇몇 제형을 제조하였다:

표 3

PEDOT 제형	고형물 함량	비(%)	제형화를 위한 준비 (g)
PEDOT:PSS	1%	35	350
이소프로필 알코올		10	100
DMSO		5	50
탈이온수		50	500
총계		100	1000
아민		0.83	8.3
Dynol 607		700 ppm	0.7

[0124]

[0125] 350 g의 PEDOT:PSS(SOKEN의 1 중량% Verasol WED-SM)를 2 L 용기 내에 장입하고, 이어서 100 g의 이소프로필 알코올, 50 g의 디메틸 설펝사이드, 및 500 g의 탈이온수를 추가로 첨가하였다. 그리고, 레벨링제로서 0.7 g의 Dynol 607(Air-product)을 첨가하였다. 혼합물을 바로 교반기로 80 rpm 내지 100 rpm으로 교반하였다. 아민 화합물을 첨가하여 낮은 pH로부터 pH 9를 초과하도록 혼합물의 pH를 조절하였다.

표 4

AgNW 하이브리드	비(%)	제형화를 위한 준비 (g)
PEDOT 제형	14.25	7.125
AgNw (물 0.5%)	30.00	15
탈이온수	45.75	22.875
이소프로필 알코올	10.00	5
총계	100.00	50
Dynol 607	700 ppm	0.035

[0126]

[0127]

7.125 g의 PEDOT 제형을 125 mL Nalgene 병에 첨가하고, 22.875 g의 탈이온수 및 5 g의 이소프로필 알코올을 첨가하였다. 30 g의 AgNW(물 중 0.5 중량% 분산; N&B에서 입수가능함) 및 레벨링제로서 0.07 g의 Dynol 607(Air-product)을 첨가하고, 이어서 혼합물을 보텍스 믹서로 진탕하였다. 혼합물을 실온에서 2 일 동안 유지한다.

[0128]

이들 제형을 시험하였고, 결과는 표 5 및 표 6에 나타나 있다.

표 5

아민	무처리	암모니아수	N,N- 디메틸에틸 아놀아민	2-(에틸아미 노) 에탄올	3-아미노-1 -프로판올	
B.P (1 기압)			38~100℃	133℃	169℃	184~187℃
잉크 수명 (가속 시험에 포함됨)	초기 Rs	129	46	47	47	47
	실온에서 3 일 후	146	43	52	63	51
	실온에서 7 일 후	160	60	105	103	100
	7 일 후, 45℃에서 3 일 유지함	434	123	143	180	160
ΔRs(%)		236.4	167.4	204.3	283.0	240.4
필름 형성 후에, 그것을 어떠한 보호 없이 유지함	초기 Rs	129	46	47	47	47
	실온에서 3 일 후	146	43	52	63	51
	실온에서 7 일 후	해당 없음	236	207	354	151
	ΔRs (%)		해당 없음	413.0	340.4	653.2
필름 형성 후에, 그것을 UV-C (2.092 mW/cm ²) 아래에 유지함 (샘플 크기 5 cm x 5 cm)	초기 Rs	146	43	52	nm	51
	2 시간(15 KJ/cm ²)	136	80	65	nm	66
	17 시간(128 KJ/cm ²)	117	120	152	nm	175
	41 시간(308 KJ/cm ²)	해당 없음	286	283	nm	268
ΔRs(%)		해당 없음	565.1	444.2	nm	425.5

nm은 '측정되지 않음'이다.

[0129]

표 6

아민	Synergex®	N-(2-하이드록시에틸)에틸렌디아민
B.P (1 기압)	199°C	243°C
잉크 수명 (가속 시험에 포함됨)	초기 Rs	49
	실온에서 3 일 후	46
	실온에서 7 일 후	56
	7 일 후, 45°C에서 3 일 유지함	118
ΔRs(%)	140.8	65.3
필름 형성 후에, 그것을 어떠한 보호 없이 유지함	초기 Rs	49
	실온에서 3 일 후	46
	실온에서 7 일 후	143
ΔRs(%)	191.8	114.3
필름 형성 후에, 그것을 UV-C (2.092 mW/cm ²) 아래에 유지함 (샘플 크기 5 cm x 5 cm)	초기 Rs	46
	2 시간(15 KJ/cm ²)	65
	17 시간(128 KJ/cm ²)	128
	41 시간(308 KJ/cm ²)	233
ΔRs(%)	406.5	380.4

Synergex®는 N-부틸에탄올아민이다.

[0130]

[0131]

수명의 평가:

[0132]

각각의 제형을 바 코터(#7)에 의해 PET 필름 상에 코팅하였다. 이의 베이킹 조건은 130°C에서 60 초였다. EDM Inc.의 R-CHEK 표면 저항률 측정기(모델 #RC3175)를 사용하여 4-포인트 프로브에 의해, 코팅된 PET 필름(A4 크기)에서의 3 개의 포인트에서의 값을 평균하여 시트 저항을 측정하였다.

[0133]

초기 포인트의 잉크 상태, 3 일 동안의 잉크 상태, 7 일 동안 잉크 상태 통과, 및 7 일 후에 혼합물을 45°C에서 3 일 동안 유지한 잉크 상태에 대해 시트 저항을 검사하였다. 각각의 잉크 상태를 바 코터(#7)에 의해 PET 필름 상에 코팅하였다. 이의 베이킹 조건은 130°C에서 60 초였다.

[0134]

필름 형성 후의 내구성의 시트-저항:

[0135]

각각의 제형을 바 코터(#7)에 의해 PET 필름 상에 코팅하였다. 이의 베이킹 조건은 130°C에서 60 초였다. 각각의 제형으로부터 제조된 코팅 층을 7 일 동안(초기 시점, 3 일 후, 7 일 후) 이의 시트-저항에 대해 검사하였다. EDM Inc.의 R-CHEK 표면 저항률 측정기(모델 #RC3175)를 사용하여 4-포인트 프로브에 의해, 코팅된 PET 필름(A4 크기)에서의 3 개의 포인트에서의 값을 평균하여 시트 저항을 측정하였다.

[0136]

필름 형성 후의 UV-C 내구성 시험:

[0137]

각각의 제형을 바 코터(#7)에 의해 PET 필름 상에 코팅하였다. 이의 베이킹 조건은 130°C에서 60 초였다. 각각의 제형으로부터 제조된 코팅 층을 UV-C에서 41 시간 (308 KJ/cm²) 동안 이의 시트-저항에 대해 검사하였다.

[0138]

Raynics의 UV-C(100 nm 내지 280 nm) 챔버 RX-BXL42를 내구성 시험에 사용한다. 이것은 2.092 mW/cm² 세기를 갖는다. 초기 시점, 2 시간 (15 KJ/cm²), 17 시간 (128 KJ/cm²) 및 41 시간 (308 KJ/cm²)에 대해 시트-저항을 검사하였다.