

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 10월 6일 (06.10.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/159609 A1

- (51) 국제특허분류:
H01B 1/02 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01) H01B 5/14 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/003125
- (22) 국제출원일: 2016년 3월 28일 (28.03.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0045935 2015년 4월 1일 (01.04.2015) KR
- (71) 출원인: 한양대학교 산학협력단 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) [KR/KR]; 133-791 서울시 성동구 왕십리로 222, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김학성 (KIM, Hak Sung); 133-799 서울시 성동구 행당로 79, 120 동 1202 호 (행당동, 행당동대림아파트), Seoul (KR). 황현준 (HWANG, Hyun Jun); 134-858 서울시 강동구 구천면로 55길 40 201 호 (암사동), Seoul (KR). 코두루말라카르주나 (KODURU, Mallikar-

juna); 04763 서울시 성동구 왕십리로 222(사근동) 한양대학교 부설연구소 나노과학기술연구소, Seoul (KR).

(74) 대리인: 정은열 (JUNG, Eun Youl); 135-893 서울시 강남구 논현로 154길 16 삼릉빌딩 5층 (정앤김 특허법률사무소), Seoul (KR).

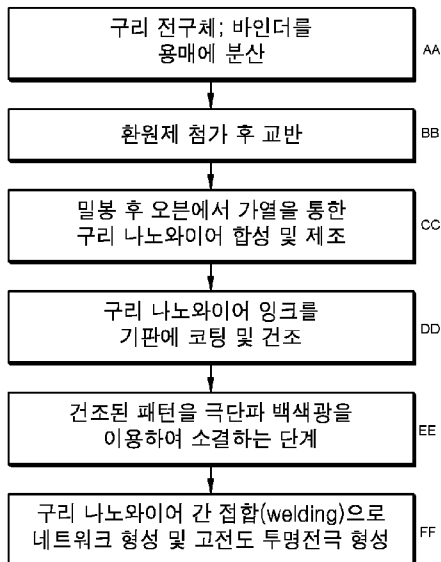
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING COPPER NANOWIRE NETWORK BY USING LIGHT SINTERING, METHOD FOR MANUFACTURING COPPER NANOWIRE NETWORK, AND TRANSPARENT ELECTRODE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 광소결에 의한 구리 나노와이어 네트워크 형성을 조성물, 구리 나노와이어 네트워크의 제조방법 및 이를 포함하는 투명전극



- AA ... Disperse copper binder and binder in solvent
BB ... Add reducing agent, and then stir same
CC ... Synthesize and prepare copper nanowire through heating in oven after sealing
DD ... Coat copper nanowire ink on substrate and dry same
EE ... Step of sintering dried pattern by using intense pulsed white light
FF ... Form network and form highly conductive transparent electrode by welding between copper nanowires

(57) Abstract: The present invention relates to: a composition for forming a copper nanowire network by using light sintering; a method for manufacturing a copper nanowire network; and a transparent electrode comprising the same and, more specifically, to: a composition for forming a copper nanowire network by using light sintering, the composition containing a copper precursor, a binder and a reducing agent; a method for manufacturing a copper nanowire network by using the same; and a transparent electrode comprising the same. According to the present invention, a copper nanowire-based transparent electrode capable of replacing a conventional expensive ITO transparent electrode can be mass produced at low cost. Particularly, the present invention can manufacture a copper nanowire having stable characteristics by solving an oxidation problem, and can carry out reduction and sintering processes in a very short sintering time of several milliseconds in room temperature and under atmospheric conditions. In addition, the present invention can be applied to a polymer substrate such as PET in addition to a glass substrate, and thus is suitable for implementing a flexible transparent electrode, since welding between wires through sintering in a large area is possible even in room temperature and under atmospheric conditions by replacing a conventional high-temperature sintering process, which has been carried out at a temperature of 300°C or higher. Furthermore, high resistivity and transmittance allowing industrial commercialization can be obtained.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, **공개:**

TM), 유럽 (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).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 광소결에 의한 구리 나노와이어 네트워크 형성용 조성물, 구리 나노와이어 네트워크의 제조방법 및 이를 포함하는 투명전극에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 구리 전구체, 바인더 및 환원제를 포함하는 광소결에 의한 구리 나노와이어 네트워크 형성용 조성물, 이를 이용한 구리 나노와이어 네트워크의 제조방법 및 이를 포함하는 투명전극에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 값비싼 기존의 ITO 투명전극을 대체할 수 있는 구리 나노와이어 기반의 투명전극을 저렴한 가격으로 대량생산할 수 있다. 특히, 본 발명에서는 산화문제를 해결하여 안정적인 특성을 갖는 구리 나노와이어를 제조할 수 있으며, 상온 및 대기 조건에서 수 밀리세컨드 (msec) 이내의 매우 짧은 소결시간으로 환원 및 소결 공정을 수행할 수 있다. 또한, 300 °C 이상의 온도에서 수행되던 기존의 고온 소결 공정을 대체하여 상온 및 대기 조건에서도 대면적으로의 소결을 통한 와이어 간 접합 (welding)이 가능하기 때문에, 유리기판뿐만 아니라, PET 등의 폴리머 기판에도 적용이 가능하여 유연성 투명전극의 구현에 적합하다. 더불어, 산업적으로 상용화가 가능한 높은 비저항 값과 투명도를 얻을 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 광소결에 의한 구리 나노와이어 네트워크 형성용 조성물, 구리 나노와이어 네트워크의 제조방법 및 이를 포함하는 투명전극

기술분야

- [1] 본 발명은 광소결에 의한 구리 나노와이어 네트워크 형성용 조성물, 이를 이용한 구리 나노와이어 네트워크의 제조방법 및 이를 포함하는 투명전극에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 오늘날, 각종 통신 및 전자기기들은 과학기술이 급속도로 발달함에 따라 점차 소형화, 경량화 및 유연화 추세로 진행되고 있으며, 그 외에도 다양한 기능을 갖춘 기기들이 요구되고 있다. 플렉서블 디스플레이, 트랜지스터, 터치패널, 태양전지 등과 같은 각종 유연성 전자기기들을 제작하기 위해서는, 투명성 및 유연성을 구비한 전극을 사용해야 하며, 이러한 전극은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (polyethylene terephthalate, PET), 또는 폴리에테르술폰 (polyethersulfone, PES) 등과 같은 유연성 기판 위에 박막을 형성하여 제작되고, 제작된 전극은 높은 전도도와 가시광 영역에서 우수한 투과도를 나타내야 한다. 또한, 면저항 수치에 따라서 안테나, 광학 필터, 정전기 방지막 등으로의 활용이 가능하기 때문에, 그 응용분야가 매우 다양하다.
- [3] 현재 투명 전극으로 사용 가능한 차세대 소재로서, 투명 전도성 산화물 (transparent conducting oxide, TCO), 은 나노와이어 (silver nanowire), 탄소나노튜브 (carbon nanotube, CNT), 그래핀 (graphene), 전도성 고분자 (conducting polymer) 등의 물질들이 연구되고 있으며, 현재 가장 보편적으로 사용되는 투명 전극으로는 인듐 주석 산화물 (indium tin oxide, ITO) 박막이 있다. 하지만, ITO 박막은 유연성 소재로서 미래형 전자기기에 사용되기에는 여러 단점들을 보유하고 있다. 이에, ITO 박막의 단점을 극복하고, 이를 대체하기 위해서, 전술한 다양한 차세대 투명전극들에 대한 연구가 미래 디스플레이 산업의 성장과 함께 경쟁적으로 진행되고 있다.
- [4] 특히, 소재 제작 시 랜덤 네트워크 형태를 이룰 수 있는 금속 나노와이어가 최근 들어 투명전극의 대체재로서 큰 주목을 받고 있다. 금속 나노와이어는 전극 필름의 제조를 저렴한 비용으로 진행할 수 있으며, 용액을 이용하여 롤투롤 공정을 통해 박막필름을 제조할 수 있다는 점에서 매우 큰 장점을 갖는다. 이 중에서도, 은 나노와이어 (silver nanowires, Ag NWs)는 우수한 광학적 특성, 유연성 및 높은 전도성을 보유하기 때문에, 투명 전도체로의 사용에 대한 잠재력이 매우 큰 물질로서 각광받고 있다.
- [5] 그러나, 최근 금은 등 귀금속 원자재 가격의 급등으로 인해서, 좀더 경제적인

물질을 사용하여 금속 나노와이어를 제조하고자 하는 연구가 활발하며, 특히 그 중에서도 구리는 가격이 매우 저렴하기 때문에 매력적인 물질로 평가되고 있다. 구리는 금, 은과 같이 높은 전도성을 나타내면서도 저렴한 재료이긴 하지만, 금, 은과 달리 대기상태에서 쉽게 산화된다는 치명적인 단점을 갖는다. 특히, 구리를 이용하여 나노물질을 제조할 경우, 그 표면적 증가로 인해서 더욱 쉽게 산화되므로, 구리 나노물질을 통신 및 전자산업에 채용하는 것은 거의 불가능에 가깝거나, 매우 복잡한 고가의 공정을 필요로 한다.

- [6] 관련하여, 대한민국 공개특허공보 10-2012-0132424호에서는 전도성 구리 나노잉크의 광소결 방법을 개시하고 있으며, 구체적으로는 구리 나노입자 또는 구리 전구체와 고분자 분산제를 혼합, 기판 위에 도포 및 건조, 및 극단파 백색광 조사 등의 과정을 통해서 전도성 구리나노잉크를 광소결하는 방법을 개시하고 있다. 또한, 대한민국 공개특허공보 10-2014-0044743호에서는 전도성 하이브리드 구리잉크 및 이를 이용한 광소결 방법을 개시하고 있으며, 구체적으로는 구리 나노입자, 구리 전구체, 및/또는 소정 용해도를 갖는 구리 이외의 금속 전구체와 고분자 바인더 수지를 혼합, 기판 위에 도포 및 건조, 및 극단파 백색광 조사 등의 과정을 통해서 전도성 하이브리드 구리잉크를 광소결하는 방법을 개시하고 있다.

- [7] 또한, 대한민국 공개특허공보 제10-2013-0047243호에서는 구리 나노와이어를 산화시켜 산화 나노와이어를 형성한 다음, 이를 다시 환원시키고 레이저 조사를 통해서 소결시키는 방법을 개시하고 있으며, 대한민국 등록특허 10-1465467호에서는 금속염, 고분자 물질, 용매 및 환원제 등을 포함하는 용액을 마이크로웨이브로 조사하여 금속 나노와이어를 형성하는 기술을 개시하고 있다.

- [8] 그러나, 상기 레이저 소결법은 극소면적에 대한 소결만이 가능하여 실용성이 떨어진다는 문제점이 있고, 상기 마이크로웨이브 소결법은 투과 깊이가 매우 얕아서 전자 패턴 인쇄에 부적합하다는 문제점이 있다. 또한, 대안으로서 플라즈마 소결법이 제안된 바도 있으나, 이는 고가의 정교한 장비를 요하기 때문에 경제성이 떨어진다는 문제점이 있다.

- [9] (특허문헌 1) 대한민국 공개특허공보 10-2012-0132424호
 [10] (특허문헌 2) 대한민국 공개특허공보 10-2014-0044743호
 [11] (특허문헌 3) 대한민국 공개특허공보 제10-2013-0047243호
 [12] (특허문헌 4) 대한민국 등록특허 10-1465467호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 따라서, 본 발명에서는 상기 종래기술의 문제점을 해결하여, 상온 및 대기 조건에서도 고가의 장비 없이 간단한 공정을 통해서 저렴하게 대면적 및 대량생산이 가능하면서도, 산화문제를 해결하여 안정적인 특성을 갖는 구리

나노와이어 기반의 투명전극을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [14] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해서,
- [15] 구리 전구체, 바인더 및 환원제를 포함하는 광소결에 의한 구리 나노와이어 네트워크 형성을 조성물을 제공한다.
- [16] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 구리 전구체는 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuCl , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{acac})_2$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2$, $\text{Cu}(\text{tfac})_2$, $\text{Cu}(\text{dpm})_2$, $\text{Cu}(\text{ppm})_2$, $\text{Cu}(\text{fod})_2$, $\text{Cu}(\text{acim})_2$, $\text{Cu}(\text{nona-F})_2$, $\text{Cu}(\text{acen})_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3\text{O}_2)_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 또는 그 조합일 수 있다.
- [17] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 바인더는 헥사데실아민 (hexadecylamine, HDA), 옥타데실아민 (octadecylamine, ODA), 에틸렌디아민 (ethylenediamine, EDA), 올레산 (oleic acid), 올레일아민 (oleylamine), 폴리(N-비닐피롤리돈) (poly(N-vinylpyrrolidone), PVP), 폴리비닐알코올 (poly-vinly alcohol, PVA), 폴리비닐부티랄 (poly-vinyl butyral, PVB), 폴리에틸렌글리콜 (polyethylene glycol, PEG), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리에틸메타크릴레이트 (polyethylmethacrylate), 폴리아크릴레이트 (polyacrylate), 폴리(메타)아크릴레이트 (poly(metha)acrylate), 덱스트란 (dextran), 포타슘 브롬화물 (potasium bromide), 세트리마이드 (cetyl trimethyl ammonium bromide), 아미노산 (amino acid) 또는 그 조합일 수 있다.
- [18] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 환원제는 글루코오스 (glucose), 암모니아 (ammonia), 하이드라진 (hydrazine), 아스코르브산 (ascorbic acid), 수산화나트륨 (sodium hydroxide), 수산화붕소나트륨 (sodium borohydride), 폴리(N-비닐피롤리돈) (poly(N-vinylpyrrolidone, PVP) 또는 그 조합일 수 있다.
- [19] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 구리 전구체는 상기 조성물 중 0.001 중량% 내지 10 중량%의 함량으로 포함되고, 상기 바인더는 상기 조성물 중 0.01 중량% 내지 30 중량%의 함량으로 포함되며, 상기 환원제는 상기 조성물 중 0.01 중량% 내지 40 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.
- [20]
- [21] 한편, 본 발명은,
- [22] 구리 전구체 및 바인더를 용매에 분산시킨 용액을 제조하는 단계;
- [23] 상기 용액에 환원제를 첨가한 후 교반하는 단계;
- [24] 상기 교반 용액을 밀봉 상태에서 가열함으로써 구리 나노와이어 잉크를 제조하는 단계;
- [25] 상기 구리 나노와이어 잉크를 기판 상에 코팅 및 건조하는 단계; 및
- [26] 상기 코팅 결과물을 제논 플래쉬 램프로부터 조사된 백색광을 이용하여 광소결시킴으로써 상기 구리 나노와이어 간의 네트워크를 형성하는 단계를 포함하는 구리 나노와이어 네트워크의 제조방법을 제공한다.

- [27] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 구리 전구체 및 바인더를 용매에 분산시키는 단계는 초음파 분산기, 기계식 교반기, 볼밀 또는 3 롤밀을 사용하여 5 분 내지 60 분 동안 수행될 수 있다.
- [28] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 환원제를 첨가한 후 교반하는 단계는 25 °C 내지 80 °C의 온도로 1 시간 내지 48 시간 동안 수행될 수 있다.
- [29] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 밀봉 상태에서의 가열 단계는 90 °C 내지 120 °C의 온도로 5 시간 내지 48 시간 동안 수행될 수 있다.
- [30] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 기판은 폴리에스터 필름, 폴리이미드 필름, 폴리에틸렌 필름, BT 에폭시/유리 섬유, 포토페이퍼, 또는 유리로 된 기판일 수 있다.
- [31] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 구리 나노와이어 잉크의 코팅 단계는 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 그라뷰어링 (Gravuring), 롤투롤 (roll-to-roll) 코팅, 딥 코팅 (dip coating), 스프레이 코팅, 또는 스핀코팅에 의해서 수행될 수 있다.
- [32] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 광소결 단계는 상기 백색광을 조사하기 이전에, 근적외선 램프 또는 핫 플레이트를 사용하여 80 °C 내지 100 °C의 온도에서 5 분 내지 60 분 동안 예열하는 단계를 더 포함할 수도 있다.
- [33] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 제논 플래쉬 램프의 광조사 시간은 0.1 ms 내지 10 ms이고, 펄스 간격 (pulse gap)은 0.1 ms 내지 20 ms이며, 펄스 수 (pulse number)는 1 회 내지 100 회일 수 있다.
- [34] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 제논 플래쉬 램프의 광강도는 (intensity) 0.1 J/cm² 내지 50 J/cm²일 수 있다.
- [35] 한편, 본 발명은 상기 방법에 의해서 제조된 구리 나노와이어 네트워크를 포함하는 투명전극을 제공한다.

발명의 효과

- [36] 본 발명에 따르면, 값비싼 기존의 ITO 투명전극을 대체할 수 있는 구리 나노와이어 기반의 투명전극을 저렴한 가격으로 대량생산할 수 있다. 특히, 본 발명에서는 산화문제를 해결하여 안정적인 특성을 갖는 구리 나노와이어를 제조할 수 있으며, 상온 및 대기 조건에서 수 밀리세컨드 (msec) 이내의 매우 짧은 소결시간으로 환원 및 소결 공정을 수행할 수 있다. 또한, 300 °C 이상의 온도에서 수행되던 기존의 고온 소결 공정을 대체하여 상온 및 대기 조건에서도 대면적으로의 소결을 통한 와이어 간 접합 (welding)이 가능하기 때문에, 유리기판뿐만 아니라, PET 등의 폴리머 기판에도 적용이 가능하여 유연성 투명전극의 구현에 적합하다. 더불어, 산업적으로 상용화가 가능한 높은 비저항 값과 투명도를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [37] 도 1은 본 발명에 따른 광소결에 의한 구리 나노와이어 네트워크 형성용 조성물에 있어서, 환원제로서 글루코오스를 사용하는 경우에 발생하는 구리

나노와이어의 산화막 환원 반응을 도시한 도면이다.

[38] 도 2는 본 발명에 따른 구리 나노와이어 네트워크 제조방법에 대한 개략적인 공정도를 도시한 도면이다.

[39] 도 3은 본 발명에서 사용되는 백색광 발산 램프로서, 제논 램프를 이용한 극단파 광소결 장치에 대한 개략적인 도면을 도시한 도면이다.

[40] 도 4a 및 4b는 본 발명에 따라서 광소결 과정을 진행하였을 경우, 광소결 전후의 구리 나노와이어 상태를 주사전자현미경 (SEM)을 통해서 관찰한 사진을 도시한 도면이다.

[41] 도 5는 본 발명에 따른 구리 나노와이어 네트워크의 제조방법에 있어서, 구리 나노와이어의 함량에 따라서 면저항이 감소하는 것을 그래프로 도시한 도면이다.

[42] 도 6은 본 발명에 따른 구리 나노와이어 네트워크의 제조방법에 있어서, 사용되는 제논 램프의 극단파 백색광 조사 조건들을 개략적인 그래프로 도시한 도면이다.

[43] 도 7은 본 발명에 따른 투명전극에 있어서, 구리 나노와이어의 함량에 따른 투명전극의 투명도를 그래프로 도시한 도면이다.

[44] 도 8a 내지 8d는 각각, 40 μl , 100 μl 및 200 μl 함량의 구리 나노와이어 잉크를 사용하여 광소결을 수행한 이후 사진들, 및 40 μl 함량의 구리 나노와이어 잉크를 사용하여 한양대학교 로고를 투명전극으로 제작한 사진들을 도시한 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[45] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다.

[46] 본 발명에서는 상온 및 대기 조건에서도 고가의 장비 없이 간단한 공정을 통해서 저렴하게 대면적 및 대량생산이 가능하면서도, 산화문제를 해결하여 안정적인 특성을 갖는 구리 나노와이어 기반의 투명전극을 제공하고자 하며, 이를 위해서, 구리 나노와이어로 이루어진 네트워크를 형성하기 위한 광소결용 조성물을 제조하고, 이를 이용하여 구리 나노와이어를 제조한 다음, 이를 기반으로 한 투명전극을 제공하고자 한다.

[47] 본 발명에 따른 광소결에 의한 구리 나노와이어 네트워크 형성용 조성물은 구리 전구체, 바인더 및 환원제를 포함한다.

[48] 상기 구리 전구체는, 물 또는 아세톤 등과 같은 적당한 용매에 용해되어 구리 나노와이어를 형성하기에 적합한 물질로서, 예를 들어 이에 제한되는 것은 아니지만, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuCl , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{acac})_2$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2$, $\text{Cu}(\text{tfac})_2$, $\text{Cu}(\text{dpm})_2$, $\text{Cu}(\text{ppm})_2$, $\text{Cu}(\text{fod})_2$, $\text{Cu}(\text{acim})_2$, $\text{Cu}(\text{nona-F})_2$, $\text{Cu}(\text{acen})_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3\text{O}_2)_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 또는 그 조합일 수 있다.

[49] 또한, 상기 바인더는 헥사데실아민 (hexadecylamine, HDA), 옥타데실아민 (octadecylamine, ODA), 에틸렌디아민 (ethylenediamine, EDA), 올레산 (oleic acid),

올레일아민 (oleylamine), 폴리(N-비닐피롤리돈) (poly(N-vinylpyrrolidone), PVP), 폴리비닐알코올 (poly-vinly alcohol, PVA), 폴리비닐부티랄 (poly-vinyl butyral, PVB), 폴리에틸렌글리콜 (polyethylene glycol, PEG), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리에틸메타크릴레이트

(polyethylmethacrylate), 폴리아크릴레이트 (polyacrylate),

폴리(메타)아크릴레이트 (poly(metha)acrylate), 덱스트란 (dextran), 포타슘

브롬화물 (potasium bromide), 세트리마이드 (cetyl trimethyl ammonium bromide),

아미노산 (amino acid) 또는 그 조합으로부터 선택된 것을 사용할 수 있다. 이러한

바인더는 사용되는 종류와 그 함량에 따라서 합성되는 구리 나노와이어의 직경

및 길이를 결정하게 되고, 이는 이후 단계에서 수행되는 소결 공정에서 구리

나노와이어의 소결 특성에 큰 영향을 미치게 되는 바, 이에 따라서 소결 조건을

달라지게 한다.

- [50] 한편, 본 발명에 따른 조성물은 환원제를 포함하는 바, 이는 구리 나노와이어 표면에 형성된 산화막을 백색광 조사에 의해서 환원 및 소결시킴으로써 높은 전도성을 유지하는데 기여하게 된다. 도 1에는 예를 들어 환원제로서 글루코오스를 사용하는 경우에 발생하는 구리 나노와이어의 산화막 환원 반응을 도시하였다. 본 발명에서 사용가능한 환원제로는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 글루코오스 (glucose), 암모니아 (ammonia), 하이드라진 (hydrazine), 아스코르브산 (ascorbic acid), 수산화나트륨 (sodium hydroxide), 수산화붕소나트륨 (sodium borohydride), 폴리(N-비닐피롤리돈) (poly(N-vinylpyrrolidone), PVP) 또는 그 조합을 사용할 수 있다.

- [51] 본 발명에 따른 조성물 중 각 성분들의 함량은 다음과 같다. 즉, 상기 구리 전구체는 상기 조성물 중 0.001 중량% 내지 10 중량%의 함량으로 포함될 수 있으며, 상기 바인더는 상기 조성물 중 0.01 중량% 내지 30 중량%의 함량으로 포함될 수 있고, 상기 환원제는 상기 조성물 중 0.01 중량% 내지 40 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 이때, 조성물 중 구리 전구체의 함량이 0.001 중량% 미만인 경우에는 구리 나노와이어의 합성 효율이 저하되는 문제점이 있고, 10 중량%를 초과하는 경우에는 광소결 공정에 적합하지 않은 구리 나노와이어 전극이 형성될 수 있다는 문제점이 있다. 또한, 조성물 중 바인더의 함량이 0.01 중량% 미만인 경우에는 구리 나노와이어의 형성 및 성장이 잘 일어나지 않는다는 문제점이 있고, 30 중량%를 초과하는 경우에는 전구체로부터 입자의 결정화 반응을 방해할 수 있다는 문제점이 있다. 또한, 조성물 중 환원제의 함량이 0.01 중량% 미만인 경우에는 구리 나노와이어 표면의 산화막을 충분히 환원시키지 못하여 투명전극의 전도성을 저하시킬 수 있는 문제점이 있고, 40 중량%를 초과하는 경우에는 구리 나노와이어의 광 흡수를 방해하기 때문에 백색광 조사를 통한 접합 (welding)에 적합하지 않다는 문제점이 있다.

[52]

- [53] 한편, 본 발명은 상기 구리 나노와이어 형성용 조성물을 이용한 구리

나노와이어 네트워크의 제조방법을 제공한다. 구체적으로, 본 발명에 따른 방법은,

- [54] 구리 전구체 및 바인더를 용매에 분산시킨 용액을 제조하는 단계;
- [55] 상기 용액에 환원제를 첨가한 후 교반하는 단계;
- [56] 상기 교반 용액을 밀봉 상태에서 가열함으로써 구리 나노와이어 잉크를 제조하는 단계;
- [57] 상기 구리 나노와이어 잉크를 기판 상에 코팅 및 건조하는 단계; 및
- [58] 상기 코팅 결과물을 제논 플래쉬 램프로부터 조사된 백색광을 이용하여 광소결시킴으로써 상기 구리 나노와이어 간의 네트워크를 형성하는 단계를 포함한다.
- [59] 도 2에는 본 발명에 따른 구리 나노와이어 네트워크 제조방법에 대한 개략적인 공정도를 도시하였다. 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 방법은, 먼저 구리 전구체 및 바인더를 용매에 분산시키게 되는 바, 이때 분산을 용이하게 하기 위해서 초음파 분산기, 기계식 교반기, 볼밀 또는 3 롤밀 등의 분산 장치를 사용할 수 있으며, 분산 시간은 5 분 내지 60 분 동안 수행될 수 있다.
- [60] 다음 단계로, 구리 전구체 및 바인더가 분산된 용액에 환원제를 첨가해 주게 되는데, 환원제 역시 상기 용액 중에 고르게 분산되게 하기 위해서, 25 °C 내지 80 °C의 온도로 1 시간 내지 48 시간 동안 수행될 수 있다.
- [61] 상기 단계들에 의해서 본 발명에 따른 구리 나노와이어 형성용 조성물이 완성되며, 이를 이용하여 구리 나노와이어를 제조하게 된다. 구리 나노와이어의 제조를 위해서는, 상기 구리 전구체, 바인더 및 환원제가 포함된 용액을 유리병 등에 넣어 밀봉하고 가열해주게 된다. 이러한 밀봉 및 가열 과정을 통해서 구리 전구체로부터 구리 나노와이어가 형성되게 되며, 상기 밀봉 상태에서의 가열 단계는 90 °C 내지 120 °C의 온도로 5 시간 내지 48 시간 동안 수행될 수 있다.
- [62] 이어서, 구리 나노와이어를 포함하는 잉크가 제조되면 이를 기판 상에 코팅 및 건조하게 된다. 사용되는 기판으로는 투명전극을 제조하기에 적합한 기판이라면 무방하며, 이에 제한되는 것은 아니지만, 폴리에스터 필름, 폴리이미드 필름, 폴리에틸렌 필름, BT 에폭시/유리 섬유, 포토페이퍼, 또는 유리로 된 기판을 사용할 수 있다.
- [63] 상기 코팅 단계는, 종래 전극 패턴 형성에 사용되는 다양한 코팅법들이 사용될 수 있지만, 본 발명이 고온 및 진공 조건을 요하지 않는 저렴한 방식에 의해서 제조될 수 있다는 장점을 갖는다는 점을 고려하면, 상기 코팅 단계는 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 그라뷰어링 (Gravuring), 롤투롤 (roll-to-roll) 코팅, 딥 코팅 (dip coating), 스프레이 코팅, 또는 스핀코팅 등과 같은 경제적인 코팅 방법들에 의해서 수행될 수 있다.
- [64] 이어서, 코팅된 구리 나노와이어 잉크는 근적외선 램프 또는 핫 플레이트를 사용하여 80 °C 내지 100 °C의 온도에서 5 분 내지 60 분 동안 예열함으로써 용매를 건조시킬 수 있는데, 이러한 건조 단계가 필수적인 것은 아니며, 별도의

건조 단계 수행 없이 추후 광소결 단계 중에서 이러한 건조 과정을 수행할 수도 있다. 이 경우, 추후 광소결 단계는 건조, 예열 및 소결 등 2 단계 또는 3 단계로 나뉘어 순차적으로 진행될 수도 있다.

- [65] 이어서, 본 발명에서는 구리 나노와이어 사이의 접합을 통해서 구리 나노와이어 네트워크를 형성하기 위한 광소결 단계를 수행하게 된다. 본 발명에서는 약 0.1 ms 내지 100 ms의 매우 짧은 시간에 의해서 완전한 건조 및 소결을 달성할 수 있는 바, 기판 상에 도포된 구리 나노와이어 잉크는 백색광을 발산하는 램프로부터 조사된 극단파 백색광에 의해서 광에너지를 받게 되고, 이에 의해서 광소결됨으로써 구리 나노와이어들 사이에 접합 (welding)이 이루어지게 된다. 결과적으로 구리 나노와이어들 사이에 네트워크가 형성되며, 형성된 네트워크에 의해서 전도성이 크게 증가하게 된다.
- [66] 예를 들어, 도 3에는 본 발명에서 사용되는 백색광 발산 램프로서 제논 램프를 이용한 극단파 광소결 장치에 대한 개략적인 도면을 도시하였으며, 더불어 기판 상의 구리 나노와이어가 빛 에너지를 받아서 소결됨으로써 접합 전 상태 (1)에서, 접합 후 네트워크 형성을 이루는 상태 (2)로 변화되는 것을 도시하였다.
- [67] 또한, 도 4a 및 4b에는 본 발명에 따라서 광소결 과정을 진행하였을 경우, 광소결 전후의 구리 나노와이어 상태를 주사전자현미경 (SEM)을 통해서 관찰한 사진을 도시하였으며, 도 5에는 구리 나노와이어의 함량에 따라서 면저항이 감소하는 것을 그래프로 도시하였다. 도 5를 참조하면 동일한 구리 나노와이어 함량을 사용하더라도 소결 전 (흑색선)에 비해서 소결 후 (적색선)의 면저항이 현저하게 감소하였음을 알 수 있고, 결과적으로 전도성이 크게 증가하였음을 알 수 있다.
- [68] 상기 광소결 단계의 백색광 조사시, 광조사 시간 또는 펄스 폭, 펄스 갭, 펄스 수, 및 빛의 강도가 변화됨에 따라서 구체적인 광소결 조건이 달라지며, 그에 따라 총 광에너지 또는 광강도가 최대 100 J/cm² 까지 방출된다. 이때, 충분한 광에너지가 조사되어야만 소결이 가능하며, 과도한 광에너지 조사 시에는 기판 및 구리 나노와이어의 손상을 야기하므로 적절한 에너지의 백색광을 조사해 주어야 한다. 광 소결용 구리 나노와이어의 소결을 위한 최적 에너지 범위는 기판에 따라 달라질 수 있는 바, PI 기판의 경우 1 ~ 50 J/cm², PET 기판의 경우 1 ~ 15 J/cm², 포토페이퍼 기판의 경우 3 ~ 15 J/cm², BT 기판의 경우 10 ~ 20 J/cm² 등으로 다양할 수 있다. 따라서, 본 발명에서 사용이 적합한 기판들의 종류를 고려할 때, 본 발명에서 상기 제논 플래쉬 램프의 광강도는 0.1 J/cm² 내지 50 J/cm²일 수 있다.
- [69] 또한, 상기 제논 플래쉬 램프의 광조사 시간은 0.1 ms 내지 10 ms일 수 있으며, 펄스 간격 (pulse gap)은 0.1 ms 내지 20 ms일 수 있고, 펄스 수 (pulse number)는 1 회 내지 100 회일 수 있다.
- [70] 예를 들어, 본 발명에 따른 구리 나노와이어 네트워크의 제조방법에 있어서, 사용되는 제논 램프의 극단파 백색광 조사 조건에 대한 그래프가 도 6에 도시되어 있으며, 기판 위에 도포된 구리 나노와이어 잉크에 대한 극단파 백색광

조사에 따른 저항의 변화가 도 5에 도시되어 있다. 도 5를 참조하면, 백색광 조사를 통한 광소결 후, 저항이 감소하여 전도성이 향상됨을 확인할 수 있다. 또한, 도 6을 참조하면, 구리 나노와이어의 함량이 증가할수록 저항이 감소하며, 동일한 구리 나노와이어 함량에서는 소결 후가 소결 전에 비해서 그 저항이 감소한다는 사실을 확인할 수 있다.

- [71] 한편, 도 7에는 구리 나노와이어의 함량에 따른 투명전극의 투명도를 그래프로 도시하였으며, 도 7을 참조하면, 구리 나노와이어의 함량이 증가할수록 투명전극의 투명도는 다소 감소한다는 사실을 알 수 있다. 이는, 도포되는 구리 나노와이어의 양이 증가함에 따라 전도성 구리 나노와이어 네트워크가 보다 촘촘히 형성되기 때문이다. 즉, 구리 나노와이어 네트워크가 촘촘해질수록 전자의 이동도가 증가하여 전도성 (conductivity)은 증가하나, 구리 나노와이어가 빛의 투과를 방해하기 때문에 투과도 (transmittance)는 감소한다. 이러한 효과는 구리 나노와이어의 직경, 길이 및 바인더의 종류에 따라서 달라질 수 있음은 자명하다. 도 8a 내지 8d에는 각각 40 μl , 100 μl 및 200 μl 함량의 구리 나노와이어 잉크를 사용하여 광소결을 수행한 이후 사진들, 및 40 μl 함량의 구리 나노와이어 잉크를 사용하여 한양대학교 로고를 투명전극으로 제작한 사진을 도시하였다. 도 8a 내지 8c를 참조하면, 구리 나노와이어 잉크의 양이 증가함에 따라서 투과도는 감소한다는 사실을 알 수 있으며, 도 8d를 참조하면, 우수한 전도성을 보유한 이외에도, 높은 투명도와 낮은 혼탁도를 갖는 투명전극을 산업적 규격에 적합하게 제조할 수 있다는 사실을 알 수 있다.

- [72] 따라서, 본 발명은 또한 전술한 본 발명에 따른 방법에 의해서 제조된 구리 나노와이어 네트워크를 포함하는 투명전극을 제공하며, 예를 들어 도 5 및 도 7을 참조하면, 본 발명에 따른 구리 나노와이어 투명전극은, 40 μl 함량의 구리 나노와이어 잉크를 사용하여 네트워크를 형성하는 경우, 160/sq의 면 저항값과 560 nm 파장 영역에서 97%의 투과도를 나타낸다. 상기 수치는 투명전극 분야에서, 산업적으로 허용가능한 유용한 포함될 뿐만 아니라, 우수한 전도성을 갖는 투명전극으로 분류될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 광소결된 구리 나노와이어 투명전극은 저렴한 가격으로 대량생산이 가능한 바, 산업적으로 우수한 경쟁력을 갖추고 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [73] 이하, 실시예를 통해서 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 하되, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[74]

[75] 실시예 1.

- [76] 증류수 (H_2O)를 용매로 하여 0.015 M의 구리 전구체 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 헥사데실아민 0.058 M 용액을 제조하였다. 제조된 용액을 음파처리기

(sonicator)로 분산시킨 후, 환원제로서 글루코오스 0.028 M을 첨가하였다. 상기 용액을 55 °C에서 자성 교반기 (magnetic stirrer)를 이용하여 충분히 분산시킨 후, 파라핀 테이프 (paraffin tape)로 밀봉하였다. 용액이 들어있는 밀봉 유리병을 오븐에 넣고 102 °C에서 6 시간 동안 가열 반응을 수행함으로써, 광소결용 구리 나노와이어를 제조하였다.

- [77] 다음으로, 상기 용액 중에 합성된 구리 나노와이어를 진공펌프와 필터를 이용하여 얻어낸 후, 딥 코팅 (dip coating)을 통해서 PET 기판에 코팅하였다. 구리 나노와이어가 코팅된 기판을 핫 플레이트로 80 °C에서 1 시간 동안 건조한 후, 건조된 기판에 제논 플래쉬 램프를 이용하여 강도 10 J/cm², 펄스 폭 10 ms, 펄스 수 1 회의 펄스 조사조건으로 극단파 백색광을 조사하여 구리 나노와이어들 간의 접합 (welding)을 형성함으로써, 본 발명에 따른 구리 나노와이어 네트워크를 투명전극의 형태로 제조하였다.

[78]

[79] **실시예 2.**

- [80] 아세톤을 용매로 사용하여 0.02 M의 구리 전구체 Cu(NO₃)₂·3H₂O와 헥사데실아민 0.07 M 용액을 제조하였다. 제조된 용액을 음파처리기로 분산시킨 후, 환원제로서 글루코오스 0.035 M을 첨가하였다. 상기 용액을 55 °C에서 자성 교반기를 이용하여 충분히 분산시킨 후, 파라핀 테이프로 밀봉하였다. 용액이 들어있는 밀봉 유리병을 오븐에 넣고 110 °C에서 5 시간 동안 가열 반응을 수행함으로써, 광소결용 구리 나노와이어를 제조하였다.

- [81] 다음으로, 상기 용액 중에 합성된 구리 나노와이어를 진공펌프와 필터를 이용하여 얻어낸 후, 스프레이 코팅 (spray coating)을 통해서 투명 PI 기판에 코팅하였다. 구리 나노와이어가 코팅된 기판을 핫 플레이트로 100 °C에서 30 분 동안 건조한 후, 건조된 기판에 제논 플래쉬 램프를 이용하여 강도 12.5 J/cm², 펄스 폭 20 ms, 펄스 수 3 회의 펄스 조사조건으로 극단파 백색광을 조사하여 구리 나노와이어들 간의 접합을 형성함으로써, 본 발명에 따른 구리 나노와이어 네트워크를 투명전극의 형태로 제조하였다.

[82]

[83] **실시예 3.**

- [84] 디에틸렌 글리콜 (diethylene glycol, DEG)를 용매로 사용하여 0.02 M의 구리 전구체 CuSO₄·5H₂O와 헥사데실아민 0.075 M 용액을 제조하였다. 제조된 용액을 음파처리기로 분산시킨 후, 환원제로서 폴리(N-비닐피롤리돈) (PVP) 0.035 M을 첨가하였다. 상기 용액을 70 °C에서 자성 교반기를 이용하여 충분히 분산시킨 후, 파라핀 테이프로 밀봉하였다. 용액이 들어있는 밀봉 유리병을 오븐에 넣고 120 °C에서 5 시간 동안 가열 반응을 수행함으로써, 광소결용 구리 나노와이어를 제조하였다.

- [85] 다음으로, 상기 용액 중에 합성된 구리 나노와이어를 진공펌프와 필터를 이용하여 얻어낸 후, 롤투롤 (roll-to-roll) 코팅을 통해서 PET 기판에 코팅하였다.

구리 나노와이어가 코팅된 기판을 근적외선 램프로 80 °C에서 5 분 동안 건조한 후, 건조된 기판에 제논 플래쉬 램프를 이용하여 강도 5 J/cm², 펄스 폭 10 ms, 펄스 수 1 회의 펄스 조사조건으로 극단파 백색광을 조사하여 구리 나노와이어들 간의 접합을 형성함으로써, 본 발명에 따른 구리 나노와이어 네트워크를 투명전극의 형태로 제조하였다.

산업상 이용가능성

- [86] 본 발명에 따르면, 값비싼 기존의 ITO 투명전극을 대체할 수 있는 구리 나노와이어 기반의 투명전극을 저렴한 가격으로 대량생산할 수 있다. 또한, 기존의 고온 소결 공정을 대체하여 상온 및 대기 조건에서도 대면적으로의 소결을 통한 와이어 간 접합 (welding)이 가능하기 때문에, 유리기판뿐만 아니라, PET 등의 폴리머 기판에도 적용이 가능하여 유연성 투명전극의 구현에 적합하다. 더불어, 산업적으로 상용화가 가능한 높은 비저항 값과 투명도를 얻을 수 있다.

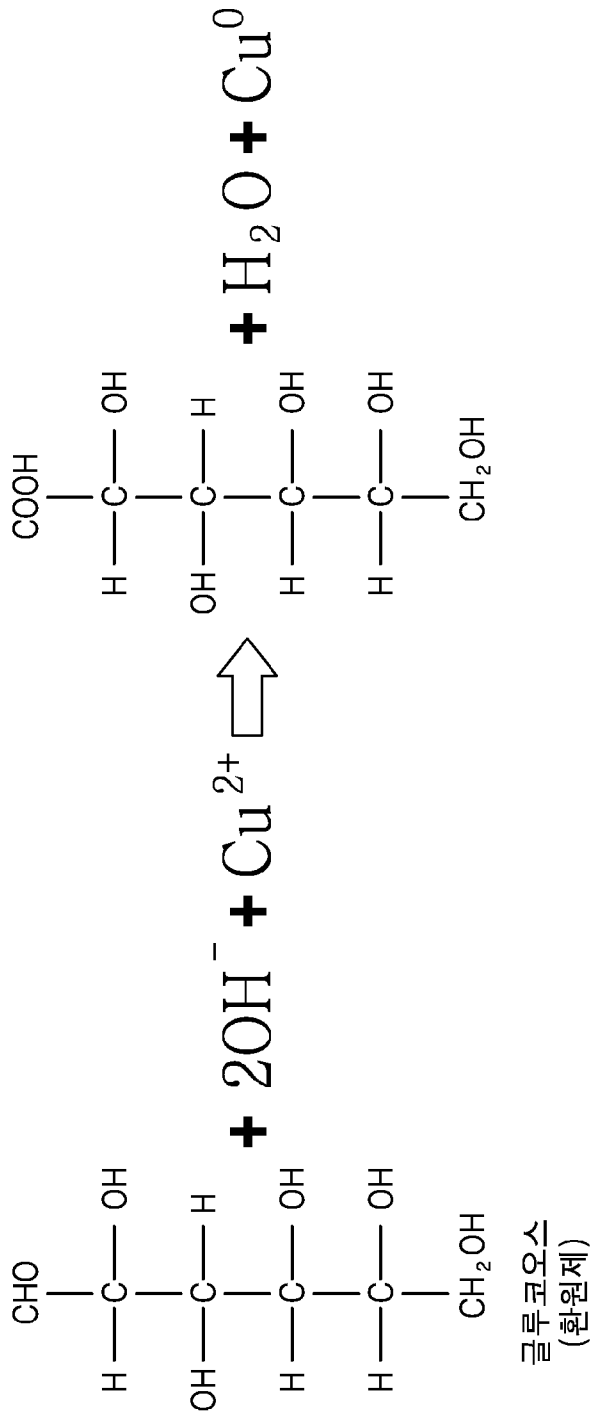
청구범위

- [청구항 1] 구리 전구체, 바인더 및 환원제를 포함하는 광소결에 의한 구리 나노와이어 네트워크 형성용 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 구리 전구체는 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuCl , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{acac})_2$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2$, $\text{Cu}(\text{tfac})_2$, $\text{Cu}(\text{dpm})_2$, $\text{Cu}(\text{ppm})_2$, $\text{Cu}(\text{fod})_2$, $\text{Cu}(\text{acim})_2$, $\text{Cu}(\text{nona-F})_2$, $\text{Cu}(\text{acen})_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3\text{O}_2)_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 또는 그 조합인 것을 특징으로 하는 광소결에 의한 구리 나노와이어 네트워크 형성용 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 바인더는 헥사데실아민 (hexadecylamine, HDA), 옥타데실아민 (octadecylamine, ODA), 에틸렌디아민 (ethylenediamine, EDA), 올레산 (oleic acid), 올레일아민 (oleylamine), 폴리(N-비닐피롤리돈) (poly(N-vinylpyrrolidone), PVP), 폴리비닐알코올 (poly-vinly alcohol, PVA), 폴리비닐부티랄 (poly-vinyl butyral, PVB), 폴리에틸렌글리콜 (polyethylene glycol, PEG), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리에틸메타크릴레이트 (polyethylmethacrylate), 폴리아크릴레이트 (polyacrylate), 폴리(메타)아크릴레이트 (poly(metha)acrylate), 덱스트란 (dextran), 포타슘 브롬화물 (potasium bromide), 세트리마이드 (cetyl trimethyl ammonium bromide), 아미노산 (amino acid) 또는 그 조합인 것을 특징으로 하는 광소결에 의한 구리 나노와이어 네트워크 형성용 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 환원제는 글루코오스 (glucose), 암모니아 (ammonia), 하이드라진 (hydrazine), 아스코르브산 (ascorbic acid), 수산화나트륨 (sodium hydroxide), 수산화붕소나트륨 (sodium borohydride), 폴리(N-비닐피롤리돈) (poly(N-vinylpyrrolidone, PVP) 또는 그 조합인 것을 특징으로 하는 광소결에 의한 구리 나노와이어 네트워크 형성용 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 구리 전구체는 상기 조성물 중 0.001 중량% 내지 10 중량%의 함량으로 포함되고, 상기 바인더는 상기 조성물 중 0.01 중량% 내지 30 중량%의 함량으로 포함되며, 상기 환원제는 상기 조성물 중 0.01 중량% 내지 40 중량%의 함량으로 포함되는 것을 특징으로 하는 광소결에 의한 구리 나노와이어 네트워크 형성용 조성물.
- [청구항 6] 구리 전구체 및 바인더를 용매에 분산시킨 용액을 제조하는 단계;
상기 용액에 환원제를 첨가한 후 교반하는 단계;
상기 교반 용액을 밀봉 상태에서 가열함으로써 구리 나노와이어 잉크를 제조하는 단계;
상기 구리 나노와이어 잉크를 기판 상에 코팅 및 건조하는 단계; 및

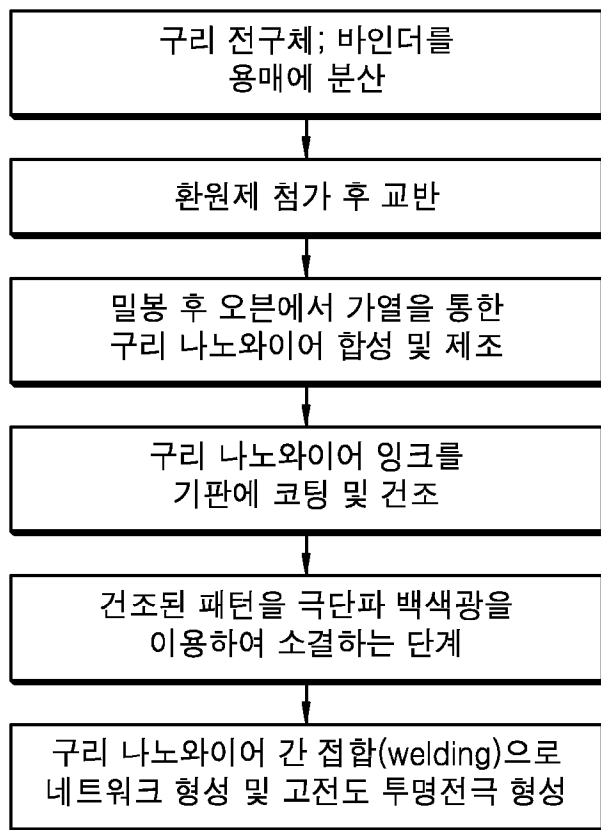
상기 코팅 결과물을 제논 플래쉬 램프로부터 조사된 백색광을 이용하여 광소결시킴으로써 상기 구리 나노와이어 간의 네트워크를 형성하는 단계를 포함하는 구리 나노와이어 네트워크의 제조방법.

- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 구리 전구체 및 바인더를 용매에 분산시키는 단계는 초음파 분산기, 기계식 교반기, 볼밀 또는 3 롤밀을 사용하여 5 분 내지 60 분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 구리 나노와이어 네트워크의 제조방법.
- [청구항 8] 제6항에 있어서,
상기 환원제를 첨가한 후 교반하는 단계는 25 °C 내지 80 °C의 온도로 1 시간 내지 48 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 구리 나노와이어 네트워크의 제조방법.
- [청구항 9] 제6항에 있어서,
상기 밀봉 상태에서의 가열 단계는 90 °C 내지 120 °C의 온도로 5 시간 내지 48 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 구리 나노와이어 네트워크의 제조방법.
- [청구항 10] 제6항에 있어서,
상기 기판은 폴리에스터 필름, 폴리이미드 필름, 폴리에틸렌 필름, BT 에폭시/유리 섬유, 포토페이퍼, 또는 유리로 된 기판인 것을 특징으로 하는 구리 나노와이어 네트워크의 제조방법.
- [청구항 11] 제6항에 있어서,
상기 구리 나노와이어 잉크의 코팅 단계는 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 그라뷰어링 (Gravuring), 롤투롤 (roll-to-roll) 코팅, 딥 코팅 (dip coating), 스프레이 코팅, 또는 스핀코팅에 의해서 수행되는 것을 특징으로 하는 구리 나노와이어 네트워크의 제조방법.
- [청구항 12] 제6항에 있어서,
상기 광소결 단계는 상기 백색광을 조사하기 이전에, 근적외선 램프 또는 핫 플레이트를 사용하여 80 °C 내지 100 °C의 온도에서 5 분 내지 60 분 동안 예열하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 나노와이어 네트워크의 제조방법.
- [청구항 13] 제6항에 있어서,
상기 제논 플래쉬 램프의 광조사 시간은 0.1 ms 내지 10 ms이고, 펄스 간격 (pulse gap)은 0.1 ms 내지 20 ms이며, 펄스 수 (pulse number)는 1 회 내지 100 회인 것을 특징으로 하는 구리 나노와이어 네트워크의 제조방법.
- [청구항 14] 제6항에 있어서, 상기 제논 플래쉬 램프의 광강도는 (intensity) 0.1 J/cm² 내지 50 J/cm²인 것을 특징으로 하는 구리 나노와이어 네트워크의 제조방법.
- [청구항 15] 제6항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해서 제조된 구리 나노와이어 네트워크를 포함하는 투명전극.

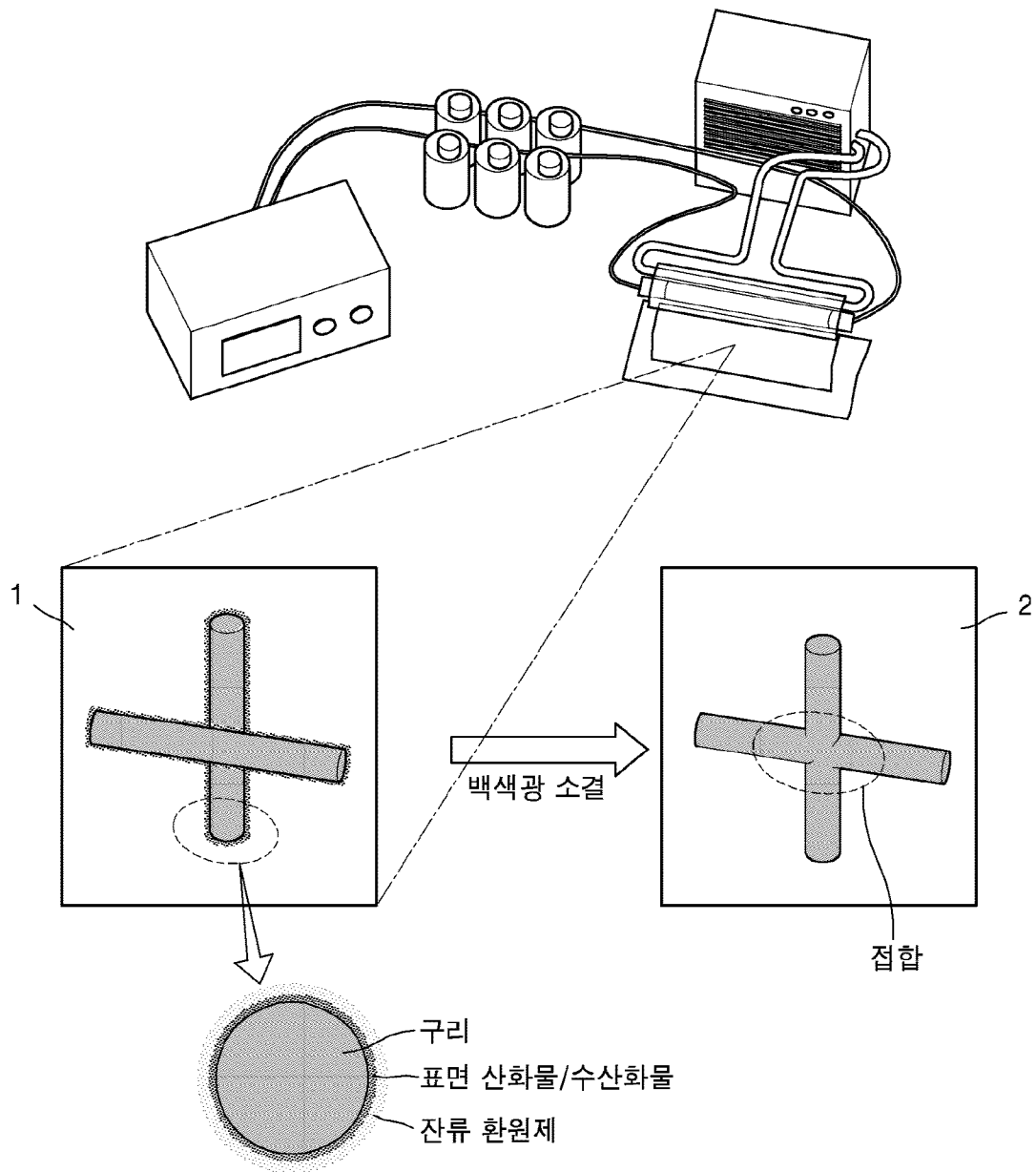
[도 1]



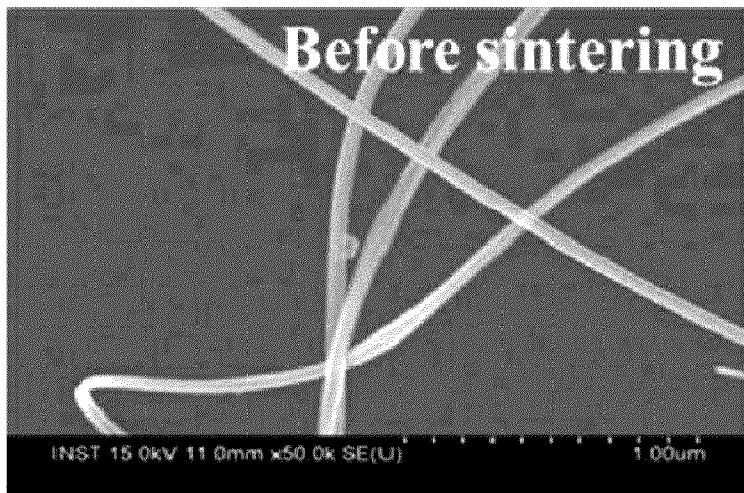
[도2]



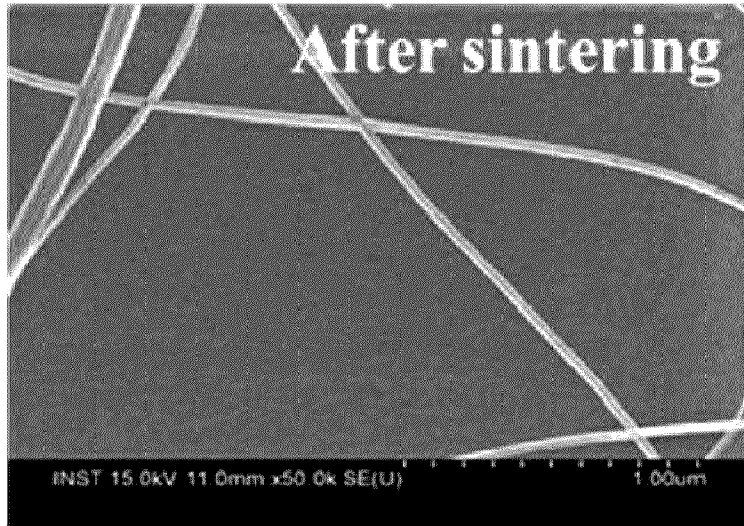
[도3]



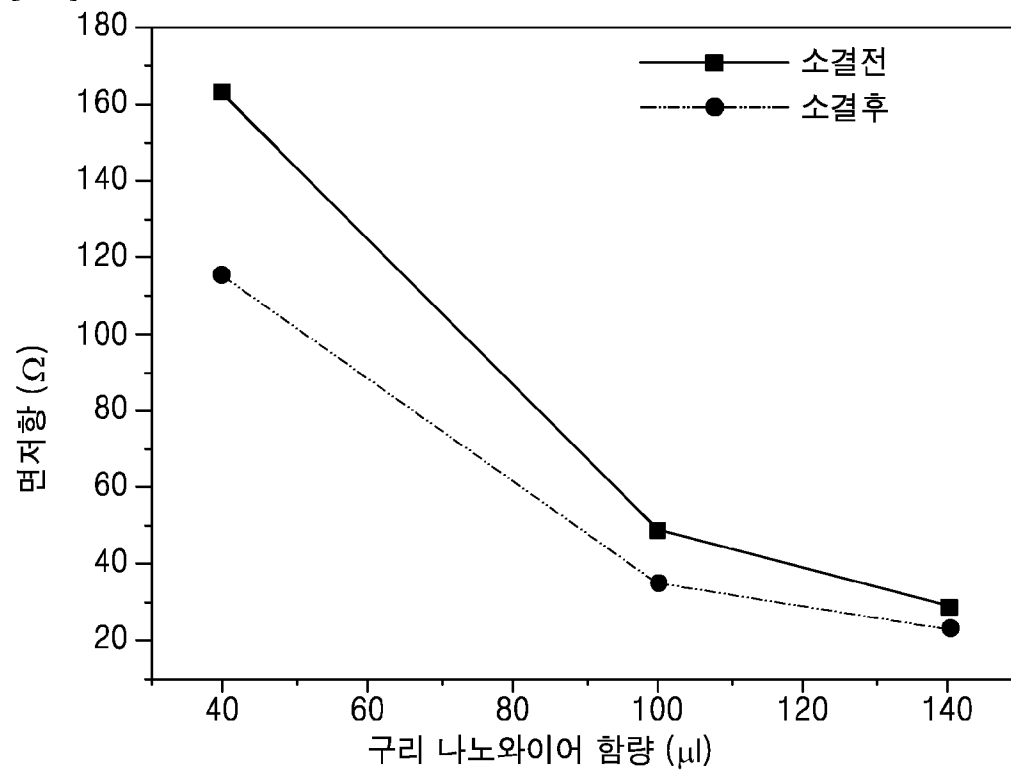
[도4a]



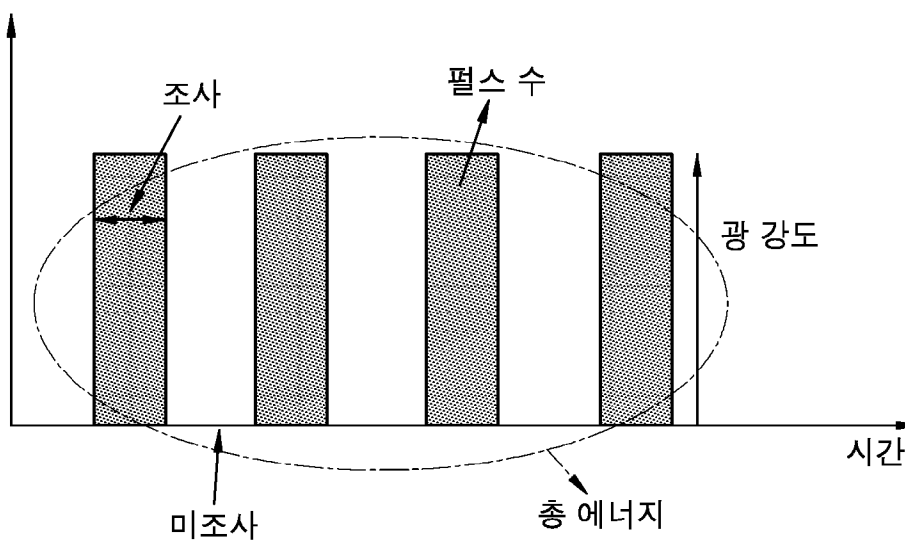
[도4b]

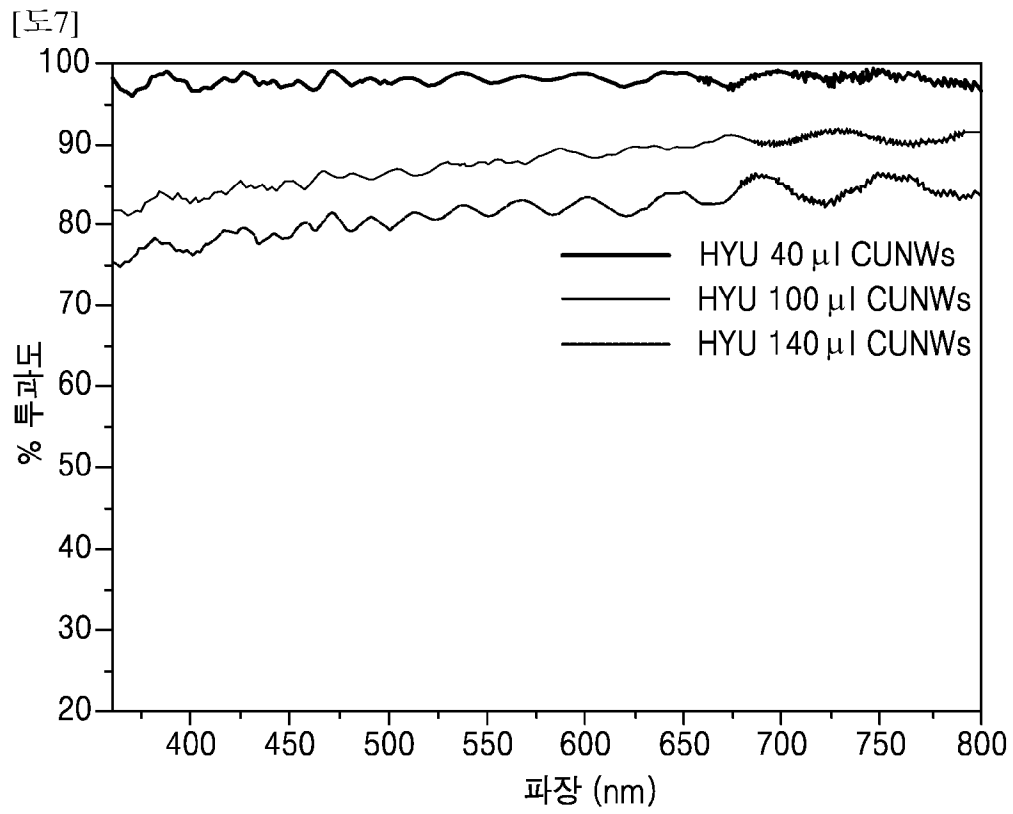


[도5]

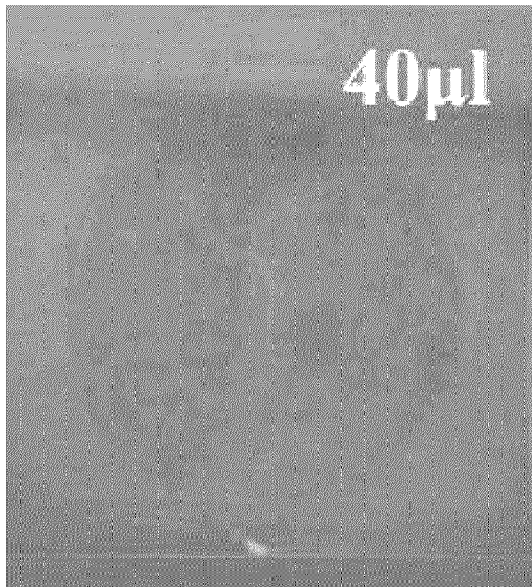


[도6]

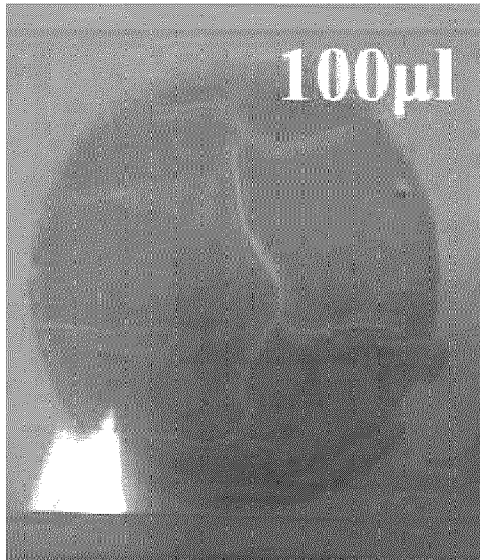




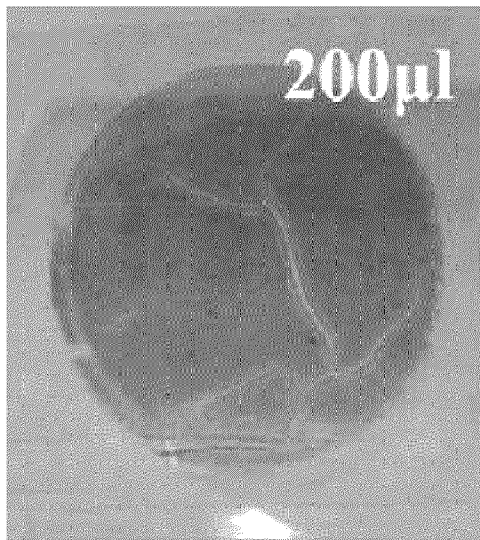
[도8a]



[도8b]



[도8c]



[도8d]



높은 전도성

높은 투명도

낮은 혼탁도

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/003125**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01B 1/02(2006.01)i, H01B 1/22(2006.01)i, H01B 13/00(2006.01)i, H01B 5/14(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 1/02; H01G 11/22; C04B 35/64; B41M 5/00; B82Y 40/00; H01B 1/22; B41M 5/50; H01L 31/04; H01B 13/00; H01B 5/14

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: light sintering, copper, nanowire, binder, reducing agent, xenon lamp, substrate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2012-0132424 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 05 December 2012 See abstract; paragraphs [0019]-[0027], [0033]; and claim 1.	1-15
Y	KR 10-2012-0115298 A (DUKE UNIVERSITY) 17 October 2012 See abstract; paragraphs [0043], [0050]; and claim 1.	1-15
Y	KR 10-2010-0079781 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, DANKOOK UNIVERSITY) 08 July 2010 See abstract; paragraph [0028]; and claim 1.	9
A	KR 10-2013-0085487 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 30 July 2013 See abstract; and claims 1-14.	1-15
A	KR 10-2012-0129247 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 28 November 2012 See abstract; and claims 1-9.	1-15



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

06 JULY 2016 (06.07.2016)

Date of mailing of the international search report

07 JULY 2016 (07.07.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/003125

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0132424 A	05/12/2012	NONE	
KR 10-2012-0115298 A	17/10/2012	AU 2010-328361 A1 EP 2510524 A2 JP 2013-513220 A US 2013-0008690 A1 WO 2011-071885 A2	16/06/2011 17/10/2012 18/04/2013 10/01/2013 16/06/2011
KR 10-2010-0079781 A	08/07/2010	KR 10-1073808 B1	13/10/2011
KR 10-2013-0085487 A	30/07/2013	KR 10-1548671 B1	02/09/2015
KR 10-2012-0129247 A	28/11/2012	KR 10-1359663 B1	07/02/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01B 1/02(2006.01)i, H01B 1/22(2006.01)i, H01B 13/00(2006.01)i, H01B 5/14(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01B 1/02; H01G 11/22; C04B 35/64; B41M 5/00; B82Y 40/00; H01B 1/22; B41M 5/50; H01L 31/04; H01B 13/00; H01B 5/14

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: 광소결, 구리, 나노와이어, 바인더, 환원제, 제논 램프, 기판

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2012-0132424 A (한양대학교 산학협력단) 2012.12.05 요약; 단락 [0019]-[0027], [0033]; 및 청구항 1 참조.	1-15
Y	KR 10-2012-0115298 A (듀크 유니버시티) 2012.10.17 요약; 단락 [0043], [0050]; 및 청구항 1 참조.	1-15
Y	KR 10-2010-0079781 A (단국대학교 산학협력단) 2010.07.08 요약; 단락 [0028]; 및 청구항 1 참조.	9
A	KR 10-2013-0085487 A (한양대학교 산학협력단) 2013.07.30 요약; 및 청구항 1-14 참조.	1-15
A	KR 10-2012-0129247 A (한양대학교 산학협력단) 2012.11.28 요약; 및 청구항 1-9 참조.	1-15

☐ 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

2016년 07월 06일 (06.07.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 07월 07일 (07.07.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,

4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김승범

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0132424 A	2012/12/05	없음	
KR 10-2012-0115298 A	2012/10/17	AU 2010-328361 A1 EP 2510524 A2 JP 2013-513220 A US 2013-0008690 A1 WO 2011-071885 A2	2011/06/16 2012/10/17 2013/04/18 2013/01/10 2011/06/16
KR 10-2010-0079781 A	2010/07/08	KR 10-1073808 B1	2011/10/13
KR 10-2013-0085487 A	2013/07/30	KR 10-1548671 B1	2015/09/02
KR 10-2012-0129247 A	2012/11/28	KR 10-1359663 B1	2014/02/07