(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0104867
(43) 공개일자 2013년09월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/18 (2006.01) *H01B 1/02* (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0026780
(22) 출원일자 2012년03월15일
심사청구일자 2012년03월15일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
진형준
서울특별시 양천구 신정6동 신시가지아파트 1305동 206호
김도형
부산광역시 남구 대연6동 1592-66 6/2
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이은철

전체 청구항 수 : 총 12 항

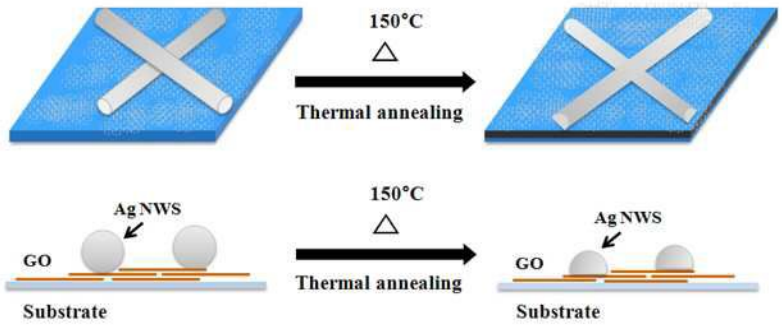
(54) 발명의 명칭 **고유연성을 가지는 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드를 기반으로 하는 투명전도성 필름**

(57) 요 약

본 발명은 고유연성을 가지는 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드를 기반으로 하는 투명전도성 필름에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 모세관 유동을 구동력으로 이용하여 나노 두께의 산화 그라핀 필름을 제조한 후 그 위에 은 나노와이어 네트워크를 형성시킴으로써 산화 그라핀과 은 나노와이어와의 강한 상호작용으로 기계적 안정성과 유연성이 우수한 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 투명전도성 필름 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 제조방법은 간단하면서도 친화경적인 투명전도성 필름을 제조하는 것이 가능하므로, 터치스크린, 유기 발광 다이오드, 평판 디스플레이, 태양전지 등의 제조에 유용하게 이용될 수 있다.

대 표 도 - 도5



(72) 발명자

윤영수

인천광역시 남구 용현3동 453-178

김보나

인천광역시 연수구 동춘2동 무지개마을 111동 1006호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	43457-1
부처명	한국연구재단
연구사업명	기본연구
연구과제명	Silver nanorod/graphene hybrid와 LbL기술을 이용한 투명전극의 개발
주관기관	인하대학교 산학협력단
연구기간	2011.05.01 ~ 2012.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	44275-1
부처명	한국기초과학지원연구원
연구사업명	기후변화대응기초원천기술개발사업
연구과제명	바이오 소재를 이용한 고효율 탄소전극의 개발 및 응용
주관기관	인하대학교 산학협력단
연구기간	2011.09.30 ~ 2012.09.29이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	44455-1
부처명	전자부품연구원
연구사업명	소재원천기술개발사업
연구과제명	유연 전자 소자 적용을 위한 용액 공정용 고불소계 고유전유 절연 복합재료 개발
주관기관	인하대학교 산학협력단
연구기간	2011.12.01 ~ 2012.11.30

특허청구의 범위

청구항 1

산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 투명전도성 필름.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 투명전도성 필름은 투과도가 80~90%일 때, 면저항이 40~200 Ω/□인 것이 특징으로 하는 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 투명전도성 필름.

청구항 3

(1) 나노 두께의 산화 그라핀 필름을 제조하는 단계;

(2) 폴리비닐피롤리돈(PVP) 존재 하에 에틸렌글리콜을 이용하여 질산은을 환원시켜 은 나노와이어를 제조하는 단계; 및

(3) 상기 (2) 단계에서 제조한 은 나노와이어를 상기 (1) 단계에서 제조한 산화 그라핀 필름 위에 부착하는 단계;

(4) 상기 (3) 단계에서 제조된 은 나노와이어 네트워크를 포함하는 산화 그라핀 필름을 건조시켜 투명전도성 필름을 제조하는 단계; 및

(5) 상기 투명전도성 필름을 열처리(thermal annealing)하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 투명전도성 필름 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 나노 두께의 산화 그라핀 필름은 모세관 유동을 구동력으로 이용하여 제조하는 것을 특징으로 하는 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 투명전도성 필름 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 나노 두께의 그라핀 필름은,

(a) 천연 흑연을 동결건조하는 단계;

(b) 상기 동결건조된 천연 흑연을 초음파 처리를 통해 박리시켜 현탁액을 제조하는 단계; 및

(c) 상기 산화 그라핀 현탁액을 기판 위에 코팅하는 단계;를 포함하여 제조하는 것을 특징으로 하는 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 투명전도성 필름 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 (a) 단계에서는, 천연 흑연으로부터 현탁액을 제조하여 액체 질소로 동결시킨 후, -50℃, 0.04~0.05 mbar의 동결건조기에서 72시간 동안 동결건조하는 것을 특징으로 하는 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 투명전도성 필름 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 (b) 단계에서는, 상기 (a) 단계에서 얻은 산화 그라핀 파우더를 증류수에 넣고 초음파처리를 통해 박리시켜 0.0001~0.0003중량% 농도의 산화 그라핀 현탁액을 제조하는 것을 특징으로 하는 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 투명전도성 필름 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 (c) 단계에서는, 상기 (b) 단계에서 얻은 산화 그라핀 현탁액을 유리, 석영 및 폴리에틸렌프탈레이트(PET)에서 선택되는 어느 하나의 기판 위에 코팅 후 건조하여 10~50 ㎚ 두께의 산화 그라핀 필름을 얻는 것을 특징으로 하는 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 투명전도성 필름 제조방법.

청구항 9

제3항에 있어서,

상기 은 나노와이어는 폴리올 공정(polyol process)을 이용하여 제조하는 것이 특징으로 하는 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 투명전도성 필름 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 은 나노와이어의 평균 길이는 1~10 ㎛이고, 평균 직경은 70~80 ㎚인 것을 특징으로 하는 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 투명전도성 필름 제조방법.

청구항 11

제3항에 있어서,

상기 은 나노와이어는 상기 산화 그라핀 필름 위에 딥 코팅 방법을 이용하여 부착시키는 것을 특징으로 하는 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 투명전도성 필름 제조방법.

청구항 12

제3항에 있어서,

상기 투명전도성 필름은 산소분위기에서 150℃에서 30분간 열처리(thermal annealing)를 하는 것을 특징으로 하는 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 투명전도성 필름 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고유연성을 가지는 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드를 기반으로 하는 투명전도성 필름에 관한 것으로, 모세관 유동을 구동력으로 이용하여 나노 두께의 산화 그라핀 필름을 제조한 후 그 위에 은 나노와이어 네트워크를 형성시킴으로써 산화 그라핀과 은 나노와이어와의 강한 상호작용으로 기계적 안정성과 유연성이 우수한 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 투명전도성 필름 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 투명전도성 필름은 전자장치의 많은 분야에서 필수적이며, 터치스크린, 유기 발광 다이오드, 평판 디스플레이, 태양전지 등에 널리 사용되고 있다.

[0003] 일반적으로, 투명전도성 필름으로 인듐 주석 산화물(ITO)을 주로 사용하는데, 그 이유는 가시광 영역 전체에서 우수한 투명성을 가지며, 상대적으로 면저항이 낮고, 유기반도체에서 전하 운반체가 주입되고 모아지는데 적절한 일함수를 갖기 때문이다.

[0004] 그러나, 인듐 주석 산화물은, 고온 공정을 통해 합성되기 때문에 플라스틱 기판 위에서는 사용될 수 없고, 매우 고가이며, 깨지기 쉬운 성질 때문에 플렉시블 투명전도성 필름으로 사용하는데 많은 제약이 따른다. 그러므로 인듐 주석 산화물 기판이 전자산업에서 사용되기 위해서는 개발이 필요하다.

[0005] 국내특허공개 제10-2011-0107197호를 비롯하여 많은 연구를 통해 인듐 주석 산화물을 대체 할 수 있으면서 그와 투명전도성 필름으로써 상응하는 물질들의 개발이 진행되어 왔다. 대체 물질들 중에서도 은(Ag) 나노와이어(nanowire, NW)는 종횡비가 크고, 전기전도도가 6.3×10^{7} S/m로 모든 금속 중에서 가장 높아 플렉시블한 전자기기에 사용할 수 있는 투명전도성 필름으로 매우 유망한 물질로 알려져 있다(C.-H. Liu and X. Yu, *Nanoscale Res. Lett.*, **6**, 75-82, 2011; L. Hu, H. S. Kim, J.-Y. Lee, P. Peumans and Y. Cui, *ACS nano*, **4**, 2955-2963, 2010).

[0006] 한편, 2차원의 카본 구조인 그라핀(graphene)은 높은 캐리어 이동도, 양극성 전계효과, 양자홀 효과와 같은 유일한 전기적 성질 때문에 상당한 관심을 받고 있다. 산소 기능기를 많이 함유하고 있는 산화 그라핀(graphene oxide, GO)는 흑연을 화학적으로 산화시켜서 쉽게 얻을 수 있다.

[0007] 산화 그라핀은 많은 산소 기능기로 인해 수용액과 극성 유기용매에서 안정하다. 더불어 산화 그라핀의 극성부분은 금속과 매우 강한 정전기적 상호작용을 유발할 수 있다.

[0008] 그라핀과 은 사이의 강한 상호작용에 대해 보고된 몇 편의 논문이 있지만(J. Lee, K. S. Novoselov and H. S. Shin, *ACS nano*, **5**, 608-612, 2011; J. Li and C. Liu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 1244-1248, 2010), 은-그라핀 하이브리드를 이용한 투명전도성 필름에 대한 연구는 찾아볼 수 없다.

[0009] 산화 그라핀 현탁액의 작은 방울은 건조될 때, "커피 링 얼룩"의 전형적인 패턴을 보이는데, 이는 보통의 물에 용해되거나 분산 가능한 물질에서 나타나는 패턴이다. 상기 링 패턴은 분산된 고체를 포함하는 물방울이 기판 위에서 증발될 때 보통 생기며, 인쇄, 세척, 코팅 등의 과정에 영향을 준다.

[0010] 본 발명자들은 산화 그라핀과 은 나노와이어를 이용하여 플렉시블한 투명전도성 필름을 개발하고자 예의 노력한 결과, 모세관 유동을 구동력으로 이용하여 나노 두께의 그라핀을 제조하고 이를 기판에 코팅한 후 은 나노와이어 네트워크를 형성시킴으로써 본 발명을 성공적으로 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 결국, 본 발명의 주된 목적은 산화 그라핀과 은 나노와이어 하이브리드를 기반으로 하는 고유연성을 가지는 투명전도성 필름 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 나노 두께의 산화 그라핀을 코팅한 기판 위에 은 나노와이어 네트워크를 형성시킨 산화 그라핀과 은 나노와이어 하이브리드를 기반으로 하는 고유연성을 가지는 투명전도성 필름 및 그 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드를 기반으로 하는 투명전도성 필름은, 산화 그라핀과 은 나노와이어 사이에 정전기적 상호작용이 존재하기 때문에 은 나노와이어는 산화 그라핀 위에 네트워크가 잘 형성되며, 또한 열처리 과정을 거치면서 산화 그라핀과 은 나노와이어가 서로 더 잘 접착하여, 매우 안정하고, 플렉시블하며, 투과도가 86%일 때, 면저항이 150 Ω/□으로 인듐 주석 산화물에 상응하는 성능을 나타낸다.

[0014] 또한, 본 발명에 따른 제조방법은 간단하면서도 친화경적인 투명전도성 필름을 제조하는 것이 가능하므로, 터치스크린, 유기 발광 다이오드, 평판 디스플레이, 태양전지 등의 제조에 유용하게 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명에 따른 나노 두께의 산화 그라핀 필름을 형성하는 과정을 도식화하여 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 기판 위에 코팅된 산화 그라핀 층의 표면을 관찰한 SEM 사진이다(a: 기판 위의 산화 그라핀 층; b: 산화 그라핀 층의 단면; c: 산화 그라핀 층의 AFM 이미지; 및 d: 산화 그라핀 층의 3D 위상 AFM 이미지).

도 3은 본 발명에 따른 은 나노와이어의 SEM 사진이다(a: 폴리올 공정으로 합성된 은 나노와이어; b: 산화 그라핀 층 위의 은 나노와이어 네트워크; c: 열처리 전 은 나노와이어; 및 d: 열처리 후의 은 나노와이어).

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 다양한 기판 위에 코팅된 산화 그라핀 층의 SEM 사진이다(a: 석영 기판; b: 유리 기판, c: 석영 기판 위의 산화 그라핀/은 나노와이어 네트워크 하이브리드 필름; 및 d: 유리 기판 위의 산화 그라핀/은 나노와이어 네트워크 하이브리드 필름).

도 5는 본 발명에 따른 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 필름의 열처리 효과를 도식화하여 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명에 따른 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 필름의 XP 스펙트라이다(a: C 1s XP 스펙트라; 및 b: Ag 3d XP 스펙트라).

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 다양한 기판 위의 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 필름의 UV-Vis 스펙트라이다(a: 석영 기판; b: 유리 기판; 및 c: PET 기판).

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 다양한 기판 위의 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 필름의 550 ㎚에서의 투광도 및 시트저항을 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명에 따른 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 필름의 벤딩 횟수에 대한 시트저항을 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명에 따른 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 필름의 열처리 전후의 기계적 안정성을 확인한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0017] 본 발명은 산화 그라핀과 은 나노와이어 하이브리드를 기반으로 하는 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 투명전도성 필름을 제공한다.

[0018] 본 발명에서, 상기 투명전도성 필름은 투과도가 80~90%일 때, 면저항이 40~200 Ω/□인 것이 특징이다.

[0019] 또한, 본 발명에서 상기 투명전도성 필름은,

[0020] (1) 나노 두께의 산화 그라핀 필름을 제조하는 단계;

[0021] (2) 폴리비닐피롤리돈(PVP) 존재 하에 에틸렌글리콜을 이용하여 질산은을 환원시켜 은 나노와이어를 제조하는 단계; 및

[0022] (3) 상기 (2) 단계에서 제조한 은 나노와이어를 상기 (1) 단계에서 제조한 산화 그라핀 필름 위에 부착하는 단계;

[0023] (4) 상기 (3) 단계에서 제조된 은 나노와이어 네트워크를 포함하는 산화 그라핀 필름을 건조시켜 투명전도성 필름을 제조하는 단계; 및

[0024] (5) 상기 투명전도성 필름을 열처리(thermal annealing)하는 단계;를 포함하여 제조할 수 있다.

[0025] 본 발명에서, 상기 나노 두께의 산화 그라핀 필름은 모세관 유동을 구동력으로 이용하여 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0026] 모세관 유동은 용매가 증발할 때 기판과 액체 사이의 계면에서 발생하며, 상기 힘에 의해 산화 그라핀 현탁액에서 나노 규모의 산화 그라핀 필름이 형성된다. 또한, 상기 산화 그라핀 필름의 두께는 증발 속도와 산화 그라핀 현탁액의 농도 조절을 통해 가능하며, 본 발명에서 산화 그라핀 현탁액의 농도는 0.0001~0.0003중량%인 것이 바람직하다.

[0027] 또한, 상기 나노 두께의 산화 그라핀 필름은 천연 흑연으로부터 Hummers method(W. S. Hummers, JR. and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339-1339, 1958)를 이용하여 제조할 수 있다.

[0028] 구체적으로, 본 발명의 나노 두께의 그라핀 필름은, (a) 천연 흑연을 동결건조하는 단계; (b) 상기 동결건조된 천연 흑연을 초음파 처리를 통해 박리시켜 현탁액을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 산화 그라핀 현탁액을 기판 위에 코팅하는 단계;를 포함하여 제조한다.

[0029] 상기 (a) 단계에서는, 천연 흑연으로 현탁액을 제조한 후, 먼저 액체 질소로 동결시켜 -50℃, 0.04~0.05 mbar의 동결건조기에서 72시간 동안 동결건조시킴으로써 낮고 느슨하게 패킹된 산화 그라핀 파우더를 얻을 수 있으며, 상기 산화 그라핀 파우더를 증류수에 넣고 초음파처리를 통해 박리시키면 상기 (b) 단계의 산화 그라핀 현탁액이 제조된다.

[0030] 또한, 상기 (c) 단계에서는 상기 산화 그라핀 현탁액을 유리, 석영 및 폴리에틸렌프탈레이트(PET)에서 선택되는 어느 하나의 기판 위에 코팅하여 건조함으로써 10~50 ㎚ 두께의 산화 그라핀 필름을 제조할 수 있다.

[0031] 이때, 기판 위에 상기 산화 그라핀 현탁액을 코팅하는 방법은, 특별히 한정시킬 필요는 없으며, 업계에서 통상적으로 사용하는 방법이라면 어떠한 방법도 무방하다.

[0032] 또한, 본 발명에서, 상기 은 나노와이어는 폴리올 공정(polyol process)을 이용하여 제조하는 것이 특징이며, 이때 제조된 은 나노와이어의 평균 길이는 1~10 ㎛이고, 평균 직경은 70~80 ㎚이다.

[0033] 또한, 본 발명에서, 상기 은 나노와이어는 상기 산화 그라핀 필름 위에 딥 코팅 방법을 이용하여 부착(네트워킹)시키는 것이 특징이다.

[0034] 또한, 본 발명에서, 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 투명전도성 필름은 산화 그라핀과 은 나노와이어의 정전기적 상호작용을 이용하여 부착시키는 것을 특징으로 하며, 산화 그라핀과 은 나노와이어가 서로 잘 부착되고, 은 나노와이어의 전기전도성을 증가시키기 위해서는 산소분위기에서 150℃에서 30분간 열처리를 해 주는 것이 바람직하다.

[0035] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위

한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0036] **실시예 1. 산화 그라핀 현탁액 제조**

[0037] 본 발명에서, 산화 그라핀을 천연 흑연으로부터 Hummers method을 이용하여 제조하였다.

[0038] 구체적으로, 천연 흑연(Sigma-Aldrish)을 액체 질소에 의해 얼린 후, -50℃, 0.045 mbar의 동결건조기(LP3, Jouan, France)에서 72시간 동결건조시켜 얻은 산화 그라핀 파우더 2 ㎎을 1000 ㎖의 증류수에 넣고 초음파처리하여 박리시켜 산화 그라핀 현탁액을 제조하였다.

[0039] **실시예 2. 은 나노와이어 합성**

[0040] 본 발명에서 은 나노와이어는, 폴리비닐피롤리돈(PVP) 존재 하에서 에틸렌글리콜을 이용해 질산은($AgNO_3$)을 환원시켜 제조하였다.

[0041] 구체적으로, 용매가 에틸렌글리콜인 질산은 용액(0.1 M) 10 ㎖를 플라스크에 담아 160℃로 가열한 후, 염화나트륨용액(1.7 mM) 1 ㎖를 빠르게 첨가하여 15분간 반응시켰다. 그런 다음, 폴리비닐피롤리돈 용액(0.15 M)을 주사기를 이용하여 10분간 한방울씩 반응기에 주입하고, 주입이 끝난 후에는 160℃의 반응 온도를 2시간 동안 유지하였다. 이때, 전 과정에서 매우 강하게 교반하였다.

[0042] 반응이 완료되면, 상온으로 용액을 식힌 후에 아세톤을 이용하여 희석시킨 다음 4000 rpm으로 30분간 원심분리하였다. 원심분리 후에 남아있는 에틸렌글리콜이 녹아있는 상부액은 주사기를 이용하여 제거하였으며, 폴리비닐피롤리돈은 증류수를 이용하여 동일한 방법으로 원심분리 후 제거하였다.

[0043] 상기와 같이 정제된 생성물은 진공오븐에서 건조하였다.

[0044] **실시예 3. 하이브리드 투명전도성 필름 제조**

[0045] 유리와 석영, 폴리에틸렌테레프탈레이트 기판을 0.0002중량%의 산화 그라핀 현탁액에 담가 333 K 온도의 오븐에서 24시간 동안 방치시킨 후 물을 증발시켜 기판 위에 산화 그라핀을 코팅하였다.

[0046] 그런 다음, 에탄올 50 ㎖에 실시예 2에서 얻은 은 나노와이어 50 ㎎을 넣고 초음파처리 하여 0.1 중량%의 나노와이어 현탁액을 제조한 후, 상기 산화 그라핀이 코팅된 기판을 수직으로 담그고 그것을 들어 올리는 딥 코팅 방법을 이용하여 산화 그라핀이 코팅된 기판에 은 나노와이어를 부착시켰다.

[0047] 상기 은 나노와이어 네트워크를 포함하는 산화 그라핀 코팅 기판은 진공오븐에서 건조시킨 후, 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 투명전도성 필름을 튜브식 전기로 안에서 산소 분위기 하, 150℃로 30분간 열처리하였다.

[0048] 상기 열처리를 통해 산화 그라핀과 은 나노와이어의 접속을 극대화시킬 수 있으며, 은 나노와이어 표면에 남아있는 폴리비닐리돈을 제거하는 것이 가능하다.

[0049] **실시예 4. 특성 분석**

[0050] 상기에서 제조된 하이브리드 투명전도성 필름의 표면을 분석하기 위해서, 먼저 이온 스퍼터링(E-1030, Hitachi, Japan)을 이용하여 백금층을 샘플에 코팅한 후, 주사전자현미경(FESEM, S-4300SE, Hitachi, Japan)을 사용하였으며, 이때 가속전압은 15 kV로 측정하였다.

[0051] 또한, 산화 그라핀의 위상적 특징은 원자현미경(AFM, SPA400, Seiko Ins., Japan)의 탭핑 모드를 이용하여 관측하였다.

[0052] 또한, X-선 광전자분광법(XPS, PHI 5700 ESCA)은 Al Kα 방사(hv = 1486.6 eV) 단색광을 사용하여 수행하였으며, Aglient 8453 UV-Vis 분광광도계(Aglient Technologies, Germany)를 사용하여 380 ㎚에서 750 ㎚ 범위에서 투명전도성 필름의 투과도를 측정하였다.

[0053] 또한, 하이브리드 나노 필름의 전기 전도성을 측정하기 위해서는, 전기 전도성 측정기(electrical conductivity

meter, Loresta GP, Mitsubishi Chemical, Japan)의 포 프로브(four probe)방법을 사용하여 수행하였다.

[0054] 도 1은, 본 발명에 따른 나노 두께의 산화 그라핀 필름을 형성하는 과정을 보여준다. 산화 그라핀 현탁액과 비이커에 세로로 담가둔 기판 사이의 계면에서 용매가 증발할 때, 기판의 가장자리에서 모세관 유동이 발생되며, 용매가 증발하면서 수면이 낮아지기 때문에 산화 그라핀이 기판 위에 연속적으로 코팅된다.

[0055] 도 2는, 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 폴리에틸렌테레프탈레이트 기판 위에 코팅된 산화 그라핀 필름의 표면 형태를 보여준다. 산화 그라핀 필름은 넓은 범위에서 주름진 표면을 가지며 두께는 약 40 ㎚ 정도임을 확인할 수 있다(도 2 (a) 및 (b) 참조).

[0056] 국지의 구체적인 형태적 특징을 AFM을 이용하여 측정한 결과, 몇 개의 산화 그라핀으로 구성된 표면에서 주름진 패턴이 관찰되었고, 이는 고분자 용액이 증발하는 동안에 관찰되는 것과 비슷한 패턴이다. 이러한 주름진 패턴은 기계적 불안정성과 유체역학적 대류의 영향으로 형성되며, 베나르-마란고니 불안정성은 자유 표면에서 온도 구배나 농도 구배의 결과로 나타나는데 이는 주름진 표면을 형성하는데 큰 역할을 한다. 따라서, 증발 속도뿐만 아니라 온도와 농도를 조절하면 얇은 필름의 표면 형태를 제어하는 것이 가능해진다.

[0057] 본 발명에 따른 최적화된 온도와 산화 그라핀 현탁액의 농도는 각각 60℃ 및 0.0002 중량%이다. 또한, 60℃의 온도에서 제조한 산화 그라핀 필름의 주름진 패턴은 위상차가 약 15 ㎚이다(도 2 (c) 및 (d) 참조).

[0058] 도 3은, 폴리올 공정(polyol process)을 이용하여 합성한 은 나노와이어의 SEM 사진이다. 본 발명에 따른 은 나노와이어의 평균 길이는 6.1±2.9 ㎛이며, 평균 직경은 76.5±2.4 ㎚로 확인되었다.

[0059] 본 발명의 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 필름을 제조하기 위해서는 산화 그라핀이 코팅된 기판은 은 나노와이어 현탁액에 수직으로 담근 후 천천히 잡아 당겨서 산화 그라핀이 코팅된 기판 위에 은 나노와이어를 정전기적 상호작용을 이용하여 부착시킨다. 도 3에서 볼 수 있듯이, 산화 그라핀 기판 위에서 은 나노와이어 네트워크가 소량 형성되어도 투명전도성 필름으로 사용하기에 매우 우수한 전기전도성을 갖는다. 산화 그라핀 층이 폴리에틴렌테레프탈레이트 기판이 아닌 석영(a)과 유리(b) 기판에 각각 코팅되었을 때와, 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 필름이 석영(c)와 유리(d) 기판에 코팅되었을 때의 SEM 사진은 도 4에 나타내었다.

[0060] 또한, 본 발명에서는 산화 그라핀과 은 나노와이어가 서로 잘 부착되고, 은 나노와이어의 전기전도성을 증가시키기 위해 산소분위기에서 150℃에서 30분간 열처리를 해 주었으며, 열처리 전과 후의 사진은 각각 도 3의 (c)와 (d)에 나타내었다. 열처리 후에는 불순물인 폴리비닐피롤리돈이 제거되고 산화 그라핀과 은 나노와이어의 사이의 접촉성이 향상되었다. 더욱이 은 나노와이어가 용융되면 나노와이어 사이의 접촉뿐만 아니라 산화 그라핀 기판과 은 나노와이어 사이의 접촉성이 좋아지며, 이는 접촉 저항을 감소시켜 전기전도성 향상에 도움을 준다.

[0061] 열처리에 의한 접촉성이 향상되는 효과는 도 5에 도식화하여 나타내었다.

[0062] 도 6은, X-선 광전자분광법(XPS)에 의한 열처리 과정을 거친 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 필름의 탄소(C) 1s 스텍트라(a) 및 열처리 전후의 필름의 은(Ag) 3d 스펙트라(b)를 나타낸 것이다. 도 6의 (a)에서 볼 수 있듯이, 몇몇의 구별되는 기능기(산화되지 않은 탄소 C, C-O, C=O, O-C=O)의 피크가 C 1s 스펙트라에서 나타났고, 이는 열처리 후의 필름이 산화가 상당히 많이 되었음을 시사한다. C 1s 스펙트라는 산화 그라핀과 비슷한 양상을 보이는 것으로 보아, 산소 분위기에서 열처리 과정을 거친 후에 산화 그라핀이 열에 의해 환원되지 않았음을 알 수 있다.

[0063] 또한, 도 6의 (b)에서 보면, 열처리 전의 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 필름의 Ag 3d 결합에너지는 368.1 eV로 순수한 은의 결합에너지와 동일하였다. 이는 열처리 전에는 산화 그라핀과 은 나노와이어 사이의 어떠한 상호작용도 없음을 증명한다. 그러나, 열처리 후에는 결합에너지가 367.5 eV로 이동하였는데, 그 이유는 은(4.2 eV)과 산화 그라핀(4,48 eV) 사이의 일함수 차이로 인해 전자가 금속인 은으로부터 산화 그라핀으로 이동하였기 때문에 더 낮은 에너지인 367.5 eV로 이동한 것이다.

[0064] 만약, 산화 그라핀이 환원되었다면 하이브리드 필름의 전도성을 증가할 수 있을지 모르나 투명성을 감소시키는 요인이 되었을 것으로 생각된다.

[0065] 그러나, 본 발명에서는, 열처리를 통해 산화 그라핀이 환원되지 아니하여 높은 투명성을 가지며, 은 나노와이어가 산화 그라핀과 더욱 강하게 결합되고 은 나노와이어 사이의 접촉저항이 감소하여 높은 전도성을 가지는 필름을 제조할 수 있다. 그 결과, 산화 그라핀에 은 나노와이어를 소량 네트워킹시킴으로써 유연하고 기계적으로 안정한 투명전도성 필름을 제조하는 것이 가능하다.

[0066] 도 7은 기판이 각각 석영(a), 유리(b) 및 폴리에틸렌테레프탈레이트(c) 일 때, 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 필름의 UV-Vis 스펙트라이고, 도 8은 상기 세 가지 기판을 이용해 만든 투명전도성 필름의 성능을 보여준다.

[0067] 폴리에틸렌테레프탈레이트 기판을 이용해 만든 플렉시블한 투명전도성 필름은 투과도가 86%일 때, 150 Ω/□의 면저항을 가지며, 석영 기판의 경우에는 투과도가 86%일 때, 면저항이 40 Ω/□이고, 유기 기판은 투과도가 89%일 때, 면저항이 200 Ω/□로 세 가지 기판 모두 ITO에 상당하는 성능을 나타내었다.

[0068] 투명도와 면저항에 관련한 상대적인 성능은, 아래의 식에 의해 절대치로 표현할 수 있다.

[0069]
$$\frac{\sigma_{DC}}{\sigma_{OP}} = \frac{Z_0}{2R_S(T^{-\frac{1}{2}}-1)}$$

[0070] 상기에서, Z_0=377 Ω로 자유공간의 임피던스이고, T는 투명도를, R_s는 면저항을 의미한다. 투과도가 높고 면저항이 낮을 때, σ_{DC}/σ_{OP} 비는 높은 값을 가진다. 서로 다른 방법으로 합성한 다양한 산화 그라핀 또는 은 나노와이어로 제조한 투명전도성 필름의 σ_{DC}/σ_{OP}값은 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0071]

종류		시트저항 (Ω/sq)	투과도 (%)	σ_{DC}/σ_{OP}	참고문헌		
환원된 산화그라핀	화학적 환원	11300	87	0.29	Zhu et al, APL 95, 103104		
	화학적 환원	30000	80	0.05	Liu et al, Nanotechnology 20, 465605		
	고온	5 K-1 M	80	0.63	Wu et al, APL 92, 263302		
	고온	100-1000	80	1.6	Becerril et al, ACS Nano 2, 463		
	고온	8000	70	0.132	Zhao etal, Electrochimica Acta, 55, 491		
	고온	800	82	1.5	Wu et al, ACS Nano, 4, 43		
	화학적 환원 + 고온	100000	65	0.022	Eda et al, Nature Nanotechnology, 3, 270		
	화학적 환원 + 고온	11×10^6	95	0.03	Kim et al, Langmuir, 25, 11302		
	화학적 환원 + 고온	70000	65	0.011	Eda et al, APL 92, 233305		

랭뮤어-블로젯 증착	화학적 환원 + 고온	459	90	7.29	Qingbin et al, ACS NANO, 5, 6039-6051		
	온도	4×10^{6}	95	0.0018	Kim et al. Adv. Mater. 2010, 22, 1954		
	팽창(with DMF)	1.5×10^{5}	92	0.03	Li et al. Nature Nanotechnol. 2008, 3, 538		
용액팽창	팽창(with DMF)	5000	90	0.697	Blake et al, Nano Letters, 8, 1704		
	팽창(with NaCl)	2000	75	0.6	Green et al , Nano Letters, 9,4031		
	팽창(with DMF)	8000	83	0.18	Li et al, Nature Nanotechnology, 3, 538		
CVD	Cu 기판	200	85	11.13	Cai et al, APL 95, 123115		
	Cu 기판	350	90	9.96	Li et al, Nano Letters, 9,4359		
	Ni 기판	280	80	4.6	Kim et al, Nature 457, 706		
	Ni 기판	770-1000	90	4.53	Reina et al, Nano Letters, 9, 30		
	Ni 기판	1350-210		91-72		5.0	Wang et al, APL, 95, 063302
은 나노와이어	분사	33		85		75-350	Anuj et al, Nanotechnology, 22
	막대코팅	175		75		7.16	Cai-Hong et al, Nano Res letter, 6, 75
	건식 전이	10		85		222	Anuj et al, Nano Res 3, 564-573
산화그라핀/은 나노와이어	하이브리드	150		87		20.9-90	본 발명

[0072] 은 나노와이어만을 이용한 필름은, 은 나노와이어가 전기전도성이 매우 우수하기 때문에 σ_{DC}/σ_{OP} 비가 산화 그라핀을 이용한 필름보다 상대적으로 높은 값은 갖는다. 본 발명에 따른 폴리에틸렌테레프탈레이트 기판 위에 합성한 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 투명전도성 필름은 σ_{DC}/σ_{OP} 값이 20.9-90으로 매우 높은 값을 나타내었으며, 매우 유연하고 기계적 안정성이 우수하였다.

[0073] 또한, 폴리에틸렌테레프탈레이트 기판 위에 합성한 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 투명전도성 필름의

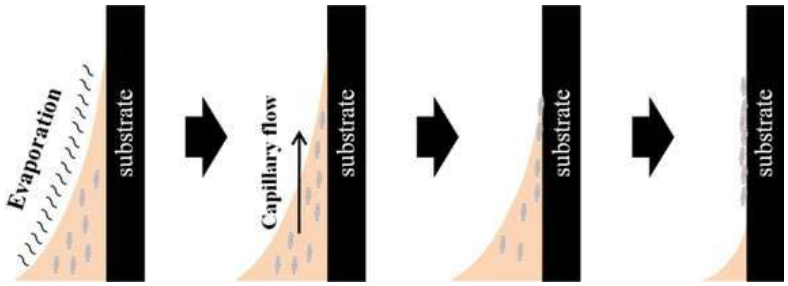
유연성을 측정하여 도 9에 나타내었다. 필름의 면저항은 500번의 벤딩 시험을 수행하였을 때까지도 일정한 값을 유지하였으며, 이는 산화 그라핀과 은 나노와이어가 열처리에 의해서 강한 상호작용을 하고 있기 때문인 것으로 생각된다.

[0074] 또한, 산화 그라핀/은 나노와이어 하이브리드 투명전도성 필름의 기계적 안정성 확인을 위한 접착성 시험을 열처리 전과 후의 필름에 각각 접착테이프를 고착시킨 다음 접착테이프를 필름으로부터 벗겨내는 방식으로 수행하였으며, 그 결과, 열처리를 통해 기계적 안정성이 향상된 필름은 접착테이프를 제거한 후에도 필름에 어떠한 얼룩도 생기지 아니하여 산화 그라핀과 은 나노와이어가 잘 부착되어 있음을 확인하였다(도 10 참조).

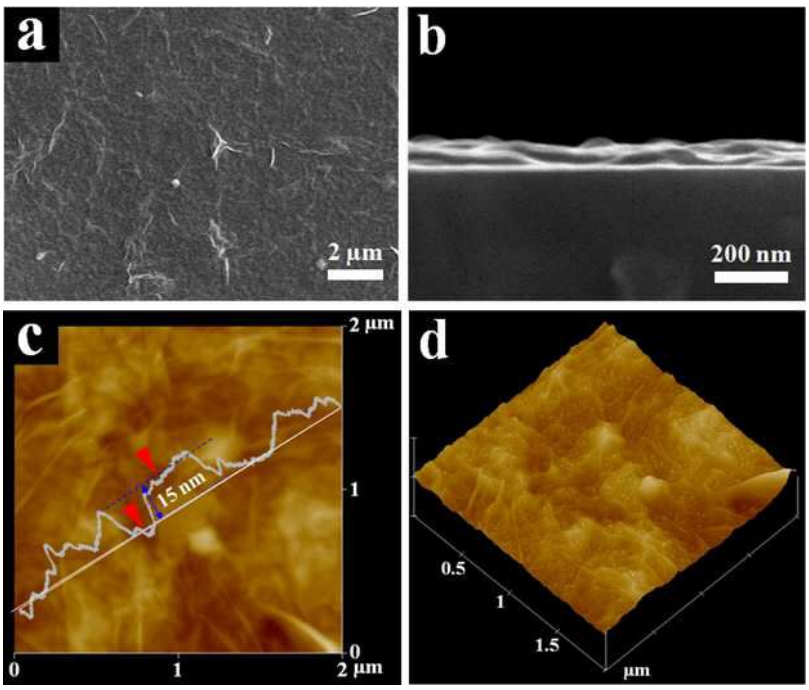
[0075] 이상, 본 발명의 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

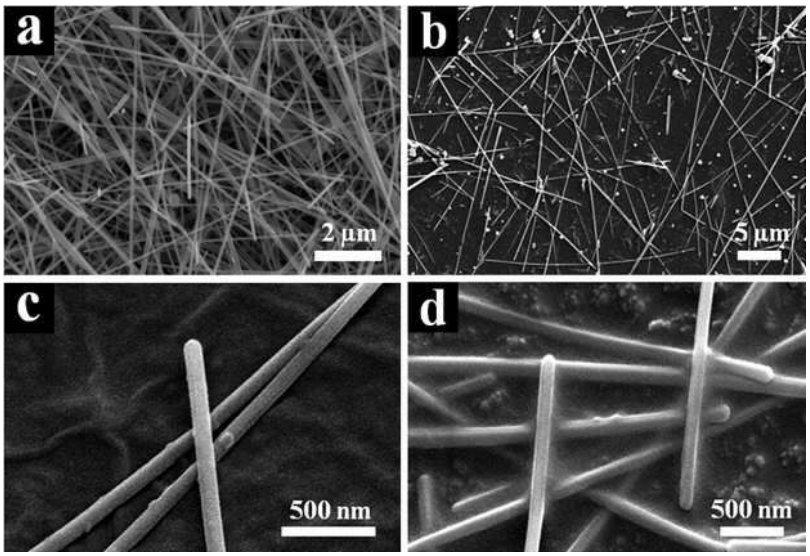
도면1



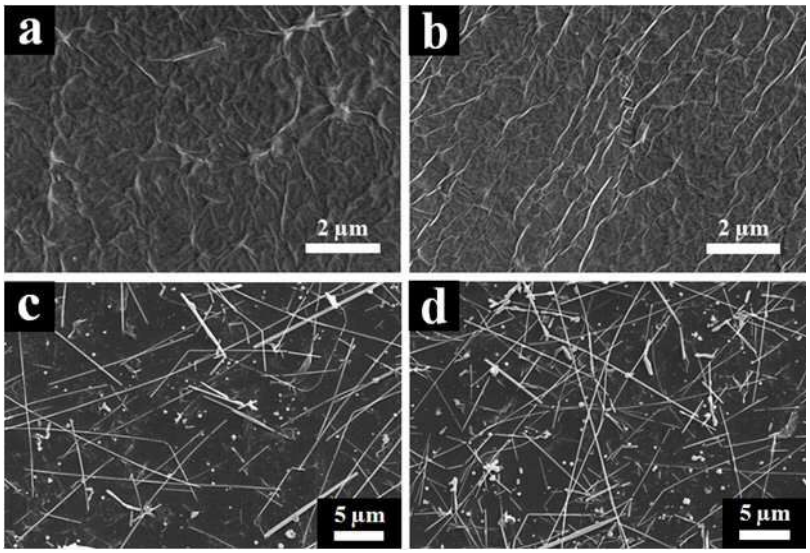
도면2



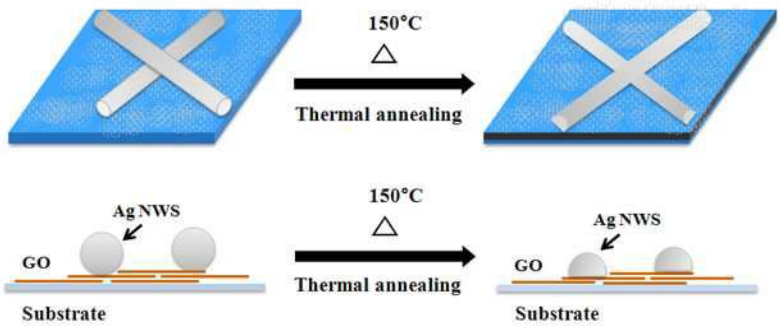
도면3


a
2 μm
b
5 μm
c
500 nm
d
500 nm

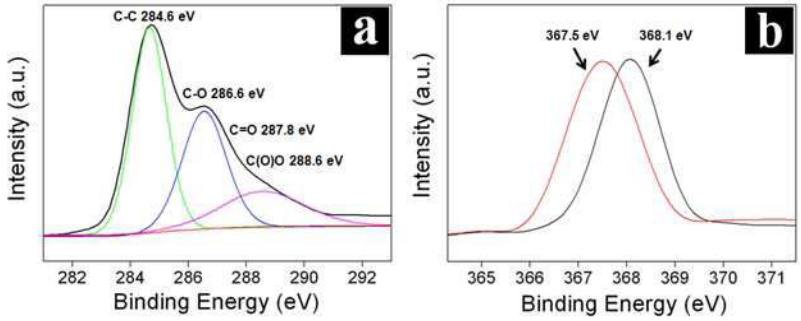
도면4


a
2 μm
b
2 μm
c
5 μm
d
5 μm

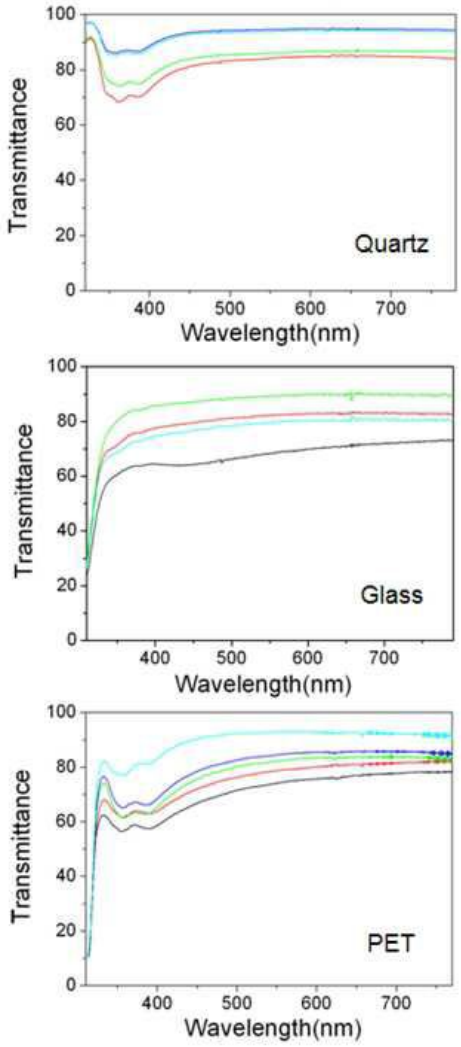
도면5


150°C
Thermal annealing
Ag NWS
GO
Substrate
150°C
Thermal annealing
Ag NWS
GO
Substrate

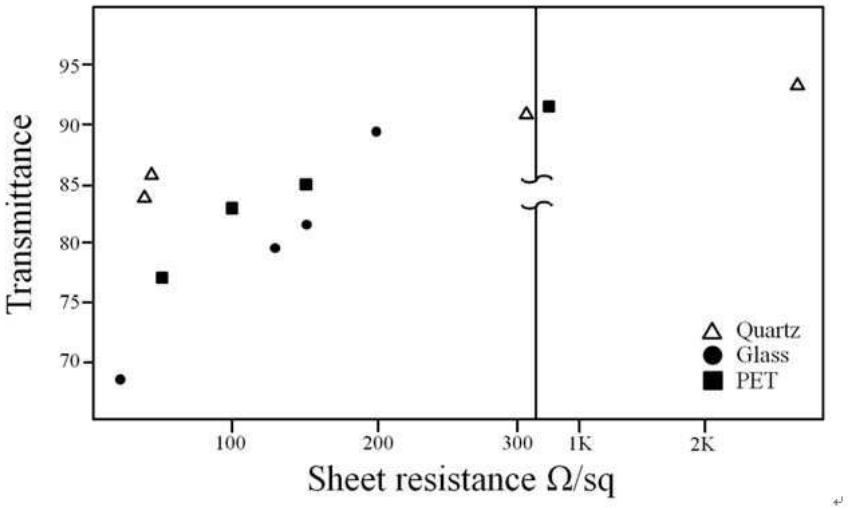
도면6


a
C-C 284.6 eV
C-O 286.6 eV
C=O 287.8 eV
C(O)O 288.6 eV
Intensity (a.u.)
282
284
286
288
290
292
Binding Energy (eV)
b
367.5 eV
368.1 eV
Intensity (a.u.)
365
366
367
368
369
370
371
Binding Energy (eV)

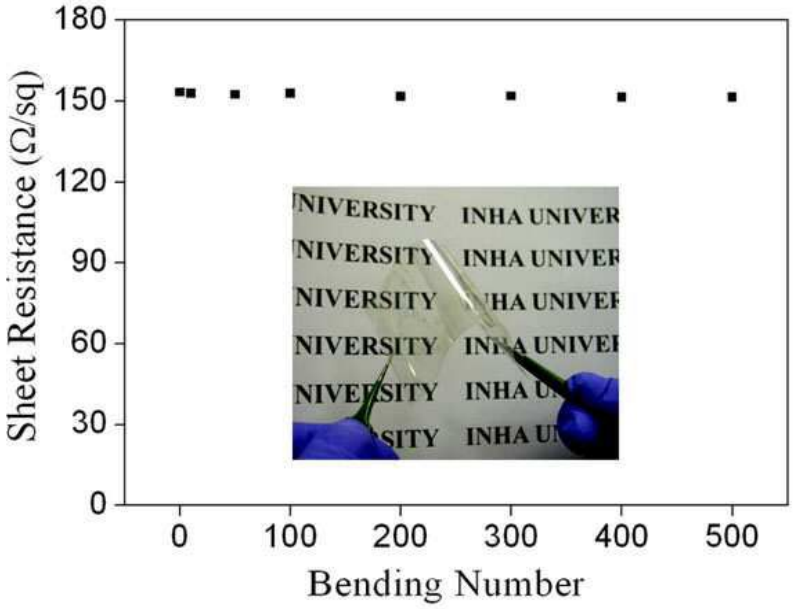
도면7


Transmittance
100
80
60
40
20
0
400
500
600
700
Wavelength(nm)
Quartz
Glass
PET

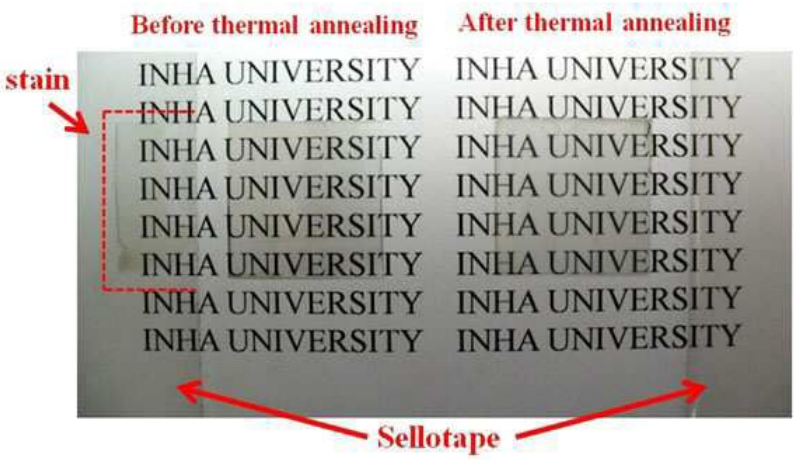
도면8


Transmittance
95
90
85
80
75
70
100
200
300
1K
2K
Sheet resistance Ω/sq
Quartz
Glass
PET

도면9


Sheet Resistance (Ω/sq)
180
150
120
90
60
30
0
0
100
200
300
400
500
Bending Number
NIVERSITY INHA UNIVER
NIVERSITY INHA UNIVER
NIVERSITY HA UNIVER
NIVERSITY INHA UNIVER
NIVERSITY INHA U
SITY INHA U

도면10


Before thermal annealing
After thermal annealing
stain
INHA UNIVERSITY
INHA UNIVERSITY
INHA UNIVERSITY
INHA UNIVERSITY
INHA UNIVERSITY
INHA UNIVERSITY
INHA UNIVERSITY
INHA UNIVERSITY
INHA UNIVERSITY
INHA UNIVERSITY
INHA UNIVERSITY
INHA UNIVERSITY
INHA UNIVERSITY
INHA UNIVERSITY
INHA UNIVERSITY
INHA UNIVERSITY
Sellotape