(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0120828
(43) 공개일자 2018년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 1/00 (2006.01) *C09D 7/00* (2018.01)
H01B 5/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 1/00 (2013.01)
C09D 7/20 (2018.01)
(21) 출원번호 10-2017-0054173
(22) 출원일자 2017년04월27일
심사청구일자 2017년04월27일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
김창수
경상남도 창원시 성산구 토월로27번길 18 107동 501호 (상남동,창원상남한화꿈에그린아파트)
송명관
울산광역시 울주군 언양읍 동부4길 1(언양창조아파트)801호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

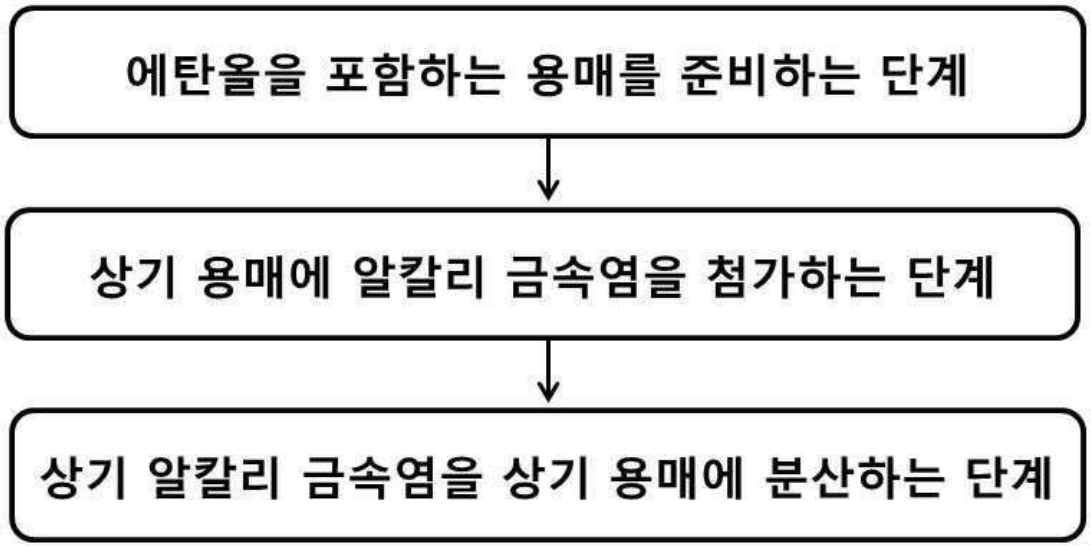
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **보호막 조성물의 제조방법 및 투명 전극의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 보호막 조성물의 제조방법 및 금속 파이버 용 보호막의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 실시예를 따르는 보호막 조성물의 제조방법은 에탄올을 포함하는 용매를 준비하는 단계; 상기 용매에 알칼리 금속염 및 자외선 레진을 첨가하는 단계; 및 상기 알칼리 금속염 및 자외선 레진을 상기 용매에 분산하는 단계;를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09D 7/40 (2018.01)
H01B 5/14 (2013.01)
(72) 발명자
민정호
대구광역시 북구 성북로9길 12 107동 402호(
침산동, 침산동 2차 쌍용예가)
정용찬
경상북도 칠곡군 석적읍 북중리3길 70 109동 103호(3공단부영아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PFT1810
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 미래유망융합기술파이오니아사업
연구과제명 파이버형 고전도성 전극 및 Stretchable 투명전극 개발(2/3)
기 여 율 50/100
주관기관 한국기계연구원부설 재료연구소
연구기간 2017.03.01 ~ 2018.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK5061
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 주요사업
연구과제명 인지니어링 감지소재 기술개발(분자감지용 초고감도 라만증강소재 기술개발)(4/5)-동작감지
기 여 율 50/100
주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

에탄올을 포함하는 용매를 준비하는 단계;

상기 용매에 알칼리 금속염을 첨가하는 단계; 및

상기 알칼리 금속염을 상기 용매에 분산하는 단계;를 포함하는 보호막 조성물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 용매에 첨가되는 알칼리 금속염의 함량은 상기 보호막 조성물 전체 질량에 대하여 0.05 내지 1.0 wt%인 보호막 조성물의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 알칼리 금속염의 양이온은 세슘(Cs), 루비듐(Rb) 또는 칼륨(K) 중 적어도 하나를 포함하는 보호막 조성물의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 알칼리금속염은 알칼리금속 탄산염, 알칼리금속 요오드염, 알칼리금속 염화염 또는 알칼리금속 브롬화염 중 적어도 하나인 보호막 조성물의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 알칼리금속 탄산염은 세슘탄산염(Cs_2CO_3), 루비듐탄산염(Rb_2CO_3) 또는 칼륨탄산염(K_2CO_3) 중 적어도 하나를 포함하는 보호막 조성물의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 용매에 광개시제를 첨가하는 단계를 더 포함하는 보호막 조성물의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 용매에 계면활성제를 첨가하는 단계를 더 포함하는 보호막 조성물의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 용매에 자외선 레진을 첨가하는 단계를 더 포함하는 보호막 조성물의 제조방법.

청구항 9

알칼리 금속염;을 포함하고, 상기 알칼리 금속염의 양이온은 세슘(Cs), 루비듐(Rb) 또는 칼륨(K) 중 적어도 하나를 포함하는 보호막 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 보호막 조성물에 포함된 알칼리 금속염의 함량은 상기 보호막 조성물 전체 질량에 대하여 0.05 내지 1.0 wt%인 보호막 조성물.

청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 보호막 조성물은 광개시제, 계면활성제, 자외선 레진 중 적어도 하나를 포함하는 첨가제를 더 포함하는 보호막 조성물.

청구항 12

투명 유연 기판 상에 금속 나노와이어 전극을 증착하는 단계; 및

상기 은 나노와이어 전극 상에 보호막을 도포하는 단계;를 포함하고,

상기 보호막은 에탄올을 포함하는 용매를 준비하는 단계; 상기 용매에 알칼리 금속염을 첨가하는 단계; 및 상기 알칼리 금속염을 상기 용매에 분산하는 단계;를 포함하는 투명 전극의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 보호막 조성물의 제조방법 및 투명 전극의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 각종 제품, 전자기기, 전자부품 또는 그 밖의 다양한 산업에서 쓰이는 형태를 갖는 거의 모든 물질은 잦은 긁힘 환경, 물 또는 열 등과 같은 요소에 노출되어 있어, 스크래치 등으로 인한 마모, 충격 및 오염과 부식 등으로 인한 화학적 변화로 인하여 막대한 경제적 손실이 발생하는 문제가 있다. 따라서 내마모성, 내충격성, 내화학성, 내습성, 내염성, 내식성 및 내후성 등의 기능성을 갖는 도료 조성물을 보호하고자 하는 표면에 도포 또는 처리하여 상기의 문제를 최소화하는 방법들에 대한 연구는 상당한 수준에 이르고 있다.

[0004] 하지만 이러한 방법들 중 대부분은 고열의 공정 또는 장시간의 공정이 요구되는데, 특히 각종 저분자 및 고분자 물질을 포함하는 열에 취약한 수지 등을 포함하는 형태를 갖는 물질은 상기 고열의 공정 또는 장시간의 공정에 의하여 물성이 변성될 우려가 있다. 때문에 보다 낮은 온도에서 단시간에 종결할 수 있는 공정인 자외선 경화를 이용한 도포 방법이 최근에 많이 연구되고 있고, 따라서 점차 실용화 되고 있다.

[0005] 현재 디스플레이 산업의 터치패널 시장에서 투명 전극에 사용되는 투명 전도성 필름은 일반적으로 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO)을 사용한다. 그러나 ITO는 상대적으로 고가의 장비를 이용하여 합성되며 무기물 특유의 취성 특성을 가지고 있어 플라스틱 기판 위에 사용하는 것은 한계가 있다. 은 (Ag)은 현존하는 금속 중에서 전기전도도가 가장 높은 물질로써 은의 나노입자표면은 여러 개의 결정면으로 이루어져 있으며 이들의 반응성 차이를 이용하여 이등방성 성장을 유도하여 나노와이어 형태를 만들 수 있다. 이러한 은 나노와이어는 제조 단가가 저렴하고, 우수한 유연성을 지니며 ITO와 비슷한 전기적, 물리적 특성을 나타냄으로써 디스플레이, 태양전지 등의 다양한 전자소자에서 ITO를 대체할 투명전극으로 각광받고 있는 소재이다. 그러나 현재 개발된 은 나노와이어의 경우, 열에 매우 취약하여 전자소자의 고온 공정 및 다양한 후처리 공정에 적용할 수 없으며, 내열성 및 내구성 등의 향상을 위해 첨가제를 사용할 경우 소재의 전기적, 광학적 특성이 현저히 저하되는 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국 공개 특허 공보 10-2013-0132025

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 은 나노와이어 전극이 적용된 소자의 전기적 특성 및 광학적 특성을 유지하면서도, 상기 은 나노와이어 전극이 적용된 소자를 열 및 습기로부터 보호할 수 있는 보호막 조성물의 제조방법 및 투명 전극의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 실시예를 따르는 보호막 조성물의 제조방법은 에탄올을 포함하는 용매를 준비하는 단계; 상기 용매에 알칼리 금속염을 첨가하는 단계; 및 상기 알칼리 금속염을 상기 용매에 분산하는 단계;를 포함한다.

[0012] 또한, 상기 용매에 알칼리 금속염을 첨가하는 단계에서, 자외선 레진을 더 첨가할 수 있다.

[0014] 또한, 상기 용매에 첨가되는 알칼리 금속염의 함량은 상기 보호막 조성물 전체 질량에 대하여 0.05 내지 1.0 wt%일 수 있다.

[0016] 또한, 상기 알칼리 금속염의 양이온은 세슘(Cs), 루비듐(Rb), 칼륨(K) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0018] 또한, 상기 알칼리금속염은 알칼리금속 탄산염, 알칼리금속 요오드염, 알칼리금속 염화염 또는 알칼리금속 브롬화염 중 적어도 하나일 수 있다.

[0020] 또한, 상기 용매에 광개시제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0022] 또한, 상기 용매에 계면활성제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0024] 본 발명의 다른 실시예를 따르는 보호막 조성물은 알칼리 금속;을 포함하고, 상기 알칼리 금속염의 양이온은 세슘(Cs), 루비듐(Rb), 칼륨(K) 중 적어도 하나를 포함한다.

[0026] 또한, 상기 보호막 조성물에 포함된 알칼리 금속염의 함량은 상기 보호막 조성물 전체 질량에 대하여 0.05 내지 1.0 wt%일 수 있다.

[0028] 또한, 상기 보호막 조성물은 광개시제, 계면활성제, 자외선 레진 중 적어도 하나를 포함하는 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0030] 본 발명의 다른 실시예를 따르는 투명 전극의 제조방법은 투명 유연 기판 상에 금속 나노와이어 전극을 증착하는 단계; 및 상기 은 나노와이어 전극 상에 보호막을 도포하는 단계;를 포함하고, 상기 보호막은 에탄올을 포함하는 용매를 준비하는 단계; 상기 용매에 알칼리 금속염을 첨가하는 단계; 및 상기 알칼리 금속염을 상기 용매에 분산하는 단계;를 포함한다.

발명의 효과

[0032] 본 발명의 실시예를 따르는 보호막 조성물의 제조방법은 간단한 방법으로 내열성이 뛰어난 보호막 조성물을 제조할 수 있고, 본 발명의 다른 실시예를 따르는 투명 전극의 제조방법은 투명 전극의 전기적 특성 및 광학적 특성을 유지하면서도, 상기 투명 전극이 적용된 소자를 열 및 습기로부터 보호할 수 있는 보호막의 제조방법을 제공할 수 있어, 상기 투명 전극의 수명 및 내구성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 본 발명의 실시예를 따르는 보호막 조성물의 제조방법의 단계를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 의해 제조된 투명 전극에 UV를 조사하는 것을 도시한 것이다.

도 3은 실시예 1 및 비교예 1에 의해 준비된 보호막의 0 내지 1400eV에서의 XPS 그래프를 나타낸 것이다.

도 4는 실시예 1 및 비교예 1에 의해 준비된 보호막의 725eV 주위의 XPS 그래프를 나타낸 것이다.

도 5a는 투명 유연 기판 상에 증착된 은 나노와이어의 AFM 측정 사진을 나타낸 것이다.

도 5b는 비교예 1에 의해 준비된 보호막의 AFM 측정 사진을 나타낸 것이다.

도 5c는 실시예 1에 의해 준비된 보호막의 AFM 측정 사진을 나타낸 것이다.

도 6은 실시예 1 및 비교예 1에 의해 준비된 보호막의 열중량분석 그래프를 나타낸 것이다.

도 7은 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 비교예 1에 의해 준비된 보호막 및 투명 유연 기판 상에 증착된 은 나노와이어의 150℃/85% 상대 습도 조건에서 내열성 시험에 의한 면저항의 변화를 나타낸 것이다.

도 8은 실시예 1, 실시예 4, 실시예 5, 비교예 1에 의해 준비된 보호막 및 투명 유연 기판 상에 증착된 은 나노와이어의 150℃/85% 상대 습도 조건에서 내열성 시험에 의한 면저항의 변화를 나타낸 것이다.

도 9는 실시예 1, 실시예 6, 실시예 7, 실시예 8, 비교예 1에 의해 준비된 보호막 및 투명 유연 기판 상에 증착된 은 나노와이어의 150℃/85% 상대 습도 조건에서 내열성 시험에 의한 면저항의 변화를 나타낸 것이다.

도 10은 실시예 1 및 비교예 2에 의해 준비된 보호막의 150℃/85% 상대 습도 조건에서 내열성 시험에 의한 면저항의 변화를 나타낸 것이다.

도 11a는 투명 유연 기판 상에 증착된 은 나노와이어의 150℃/85% 상대 습도 조건에서 내열성 시험 수행 전/후의 주사전자현미경 관찰 사진이다.

도 11b는 비교예 1에 의해 준비된 보호막의 150℃/85% 상대 습도 조건에서 내열성 시험 수행 전/후의 주사전자현미경 관찰 사진이다.

도 11c는 실시예 1에 의해 준비된 보호막의 150℃/85% 상대 습도 조건에서 내열성 시험 수행 전/후의 주사전자현미경 관찰 사진이다.

도 12는 실시예 1, 비교예 1에 의해 준비된 보호막 및 투명 유연 기판 상에 증착된 은 나노와이어의 85℃/85% 상대 습도 조건에서 내열성 시험에 의한 면저항의 변화를 나타낸 것이다.

도 13a 투명 유연 기판 상에 증착된 은 나노와이어의 85℃/85% 상대 습도 조건에서 내열성 시험 수행 전/후의 주사전자현미경 관찰 사진이다.

도 13b 비교예 1에 의해 준비된 보호막의 85℃/85% 상대 습도 조건에서 내열성 시험 수행 전/후의 주사전자현미경 관찰 사진이다.

도 13c 실시예 1에 의해 준비된 85℃/85% 상대 습도 조건에서 내열성 시험 수행 전/후의 주사전자현미경 관찰 사진이다.

도 14는 실시예 1, 비교예 1에 의해 준비된 보호막, PES 기판 및 투명 유연 기판 상에 증착된 은 나노와이어의 200 내지 800nm에서의 UV-VIS 투과도를 나타낸 것이다.

도 15는 실시예 1, 비교예 1에 의해 준비된 보호막, PES 기판 및 투명 유연 기판 상에 증착된 은 나노와이어의 400 내지 800nm에서의 UV-VIS 투과도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 다음과 같이 설명한다. 그러나 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도 상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다. 또한, 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 도 전체에 걸쳐 동일한 부호를 사용한다. 덧붙여, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0037] **보호막 조성물의 제조방법**

[0038] 도 1은 본 발명의 실시예를 따르는 보호막 조성물의 제조방법의 단계를 나타낸 것이고, 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예를 따르는 보호막 조성물의 제조방법은 에탄올을 포함하는 용매를 준비하는 단계; 상기 용매에 알칼리 금속염 및 자외선 레진을 첨가하는 단계; 및 상기 알칼리 금속염 및 자외선 레진을 상기 용매에 분산하는 단계;를 포함한다.

[0040] 상기 에탄올을 포함하는 용매를 준비하는 단계에서, 상기 에탄올을 포함하는 용매는 에탄올일 수 있고, 또는 에탄올 이외에 이종의 알콜 용매를 더 포함할 수 있다.

[0041] 상기 이종의 알콜 용매는 디아세톤 알콜 또는 이소프로필 알콜일 수 있다.

[0043] 상기 용매에 알칼리 금속염을 첨가하는 단계에서, 자외선 레진을 더 첨가할 수 있다.

[0044] 상기 자외선 레진은 실리카 졸 또는 알루미나 졸일 수 있고, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0046] 상기 알칼리 금속염을 상기 용매에 분산하는 단계에서, 상기 알칼리 금속염의 고른 분산을 위해 교반기를 통해 분산될 수 있고, 적절한 온도를 가할 수 있다.

[0048] 상기 용매에 첨가되는 알칼리 금속염의 함량은 상기 보호막 조성물 전체 질량에 대하여 0.05 내지 1.0 wt%일 수 있다.

[0050] 상기 금속의 함량이 상기 보호막 조성물 전체 질량에 대하여 0.05wt% 미만이면, 상기 보호막의 열 차단 성능이 저하될 수 있다. 상기 금속의 함량이 상기 보호막 조성물 전체 질량에 대하여 1.0wt% 초과하면, 헤이즈가 증가하여 광학적 특성이 저하될 수 있다.

[0052] 상기 알칼리 금속염의 양이온은 세슘(Cs), 루비듐(Rb), 칼륨(K) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0053] 상기 알칼리 금속염의 양이온은 세슘(Cs), 루비듐(Rb), 칼륨(K) 중 적어도 하나를 포함하여 제조된 보호막 조성물은 이에 의해 제조되는 보호막의 내열성 및 내습성을 향상시킬 수 있다.

[0055] 상기 알칼리 금속염은 알칼리금속 탄산염, 알칼리금속 요오드염, 알칼리금속 염화염 또는 알칼리금속 브롬화염 중 적어도 하나일 수 있다.

[0057] 상기 알칼리금속 탄산염은 세슘탄산염(Cs_2CO_3), 루비듐탄산염(Rb_2CO_3) 또는 칼륨탄산염(K_2CO_3) 중 적어도 하나일 수 있다. 상기 알칼리금속 요오드염은 세슘 요오드염, 루비듐 요오드염 또는 칼륨 요오드염일 수 있다. 상기 알칼리금속 염화염은 세슘 염화염, 루비듐 염화염 또는 칼륨 염화염일 수 있다. 상기 알칼리금속 브롬화염은 세슘 브롬화염, 루비듐 브롬화염 또는 칼륨 브롬화염일 수 있다.

[0059] 상기 용매에 광개시제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0061] 상기 광개시제는 자외선에 의한 경화 과정에서 경화 반응을 개시하는 역할을 할 수 있다.

[0062] 상기 광개시제는 벤조페논, Irgacure 184(1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl ketone), Irgacure 1173(2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone), Irgacure 907(2-methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-(4-mor-pholinyl)-1-propanone), Darocure TPO(Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phos-phine oxide) 중 적어도 하나 이상인 것을 사용하여 자외선 조사파장과 일치하도록 하는 것이 바람직하다.

[0064] 상기 용매에 계면활성제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0066] 상기 계면활성제는 실리콘계 계면활성제 또는 불소계 계면활성제일 수 있으며, 구체적으로 실리콘계 계면활성제는 BYK-Chemie 사의 BYK-077, BYK-085, BYK-300, BYK-301, BYK-302, BYK-306, BYK-307, BYK-310, BYK-320, BYK-322, BYK-323, BYK-325, BYK-330, BYK-331, BYK-333, BYK-335, BYK-341v344, BYK-345v346, BYK-348, BYK-354, BYK-355, BYK-356, BYK-358, BYK-361, BYK-370, BYK-371, BYK-373, BYK-375, BYK-380, BYK-390 등을 사용할 수 있으며, 불소계 계면활성제로는 DIC(DaiNippon Ink & Chemicals) 사의 F-114, F-177, F-410, F-411, F-450, F-493, F-494, F-443, F-444, F-445, F-446, F-470, F-471, F-472SF, F-474, F-475, F-477, F-478, F-479, F-480SF, F-482, F-483, F-484, F-486, F-487, F-172D, MCF-350SF, TF-1025SF, TF-1117SF, TF-1026SF,

TF-1128, TF-1127, TF-1129, TF-1126, TF-1130, TF-1116SF, TF-1131, TF1132, TF1027SF, TF-1441, TF-1442 등을 사용할 수 있으나, 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.

[0068] **보호막 조성물**

[0069] 본 발명의 다른 실시예를 따르는 보호막 조성물은 알칼리 금속;을 포함하고, 상기 알칼리 금속염의 양이온은 세슘(Cs), 루비듐(Rb), 칼륨(K) 중 적어도 하나를 포함한다.

[0071] 상기 알칼리 금속염의 양이온은 세슘(Cs), 루비듐(Rb), 칼륨(K) 중 적어도 하나를 포함하여 제조된 보호막 조성물은 이에 의해 제조되는 보호막의 내열성 및 내습성을 향상시킬 수 있다.

[0073] 상기 알칼리 금속염은 알칼리금속 탄산염, 알칼리금속 요오드염, 알칼리금속 염화염 또는 알칼리금속 브롬화염 중 적어도 하나일 수 있다.

[0075] 상기 알칼리금속 탄산염은 세슘탄산염(Cs_2CO_3), 루비듐탄산염(Rb_2CO_3) 또는 칼륨탄산염(K_2CO_3) 중 적어도 하나일 수 있다. 상기 알칼리금속 요오드염은 세슘 요오드염, 루비듐 요오드염 또는 칼륨 요오드염일 수 있다. 상기 알칼리금속 염화염은 세슘 염화염, 루비듐 염화염 또는 칼륨 염화염일 수 있다. 상기 알칼리금속 브롬화염은 세슘 브롬화염, 루비듐 브롬화염 또는 칼륨 브롬화염일 수 있다.

[0077] 상기 보호막 조성물에 포함된 알칼리 금속염의 함량은 상기 보호막 조성물 전체 질량에 대하여 0.05 내지 1.0 wt%일 수 있다.

[0078] 상기 알칼리 금속염의 함량이 상기 보호막 조성물 전체 질량에 대하여 0.05wt% 미만이면, 상기 보호막의 열 차단 성능이 저하될 수 있다. 상기 금속의 함량이 상기 보호막 조성물 전체 질량에 대하여 1.0wt% 초과하면, 헤이즈가 증가하여 광학적 특성이 저하될 수 있다.

[0080] 상기 보호막 조성물은 광개시제, 계면활성제 및 자외선 레진 중 적어도 하나를 포함하는 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0082] 상기 광개시제는 자외선에 의한 경화 과정에서 경화 반응을 개시하는 역할을 할 수 있다.

[0083] 상기 광개시제는 벤조페논, Irgacure 184(1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl ketone), Irgacure 1173(2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone), Irgacure 907(2-methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-(4-mor-pholinyl)-1-propanone), Darocure TPO(Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phos-phine oxide) 중 적어도 하나 이상인 것을 사용하여 자외선 조사파장과 일치하도록 하는 것이 바람직하다.

[0085] 상기 계면활성제는 실리콘계 계면활성제 또는 불소계 계면활성제일 수 있으며, 구체적으로 실리콘계 계면활성제는 BYK-Chemie 사의 BYK-077, BYK-085, BYK-300, BYK-301, BYK-302, BYK-306, BYK-307, BYK-310, BYK-320, BYK-322, BYK-323, BYK-325, BYK-330, BYK-331, BYK-333, BYK-335, BYK-341v344, BYK-345v346, BYK-348, BYK-354, BYK-355, BYK-356, BYK-358, BYK-361, BYK-370, BYK-371, BYK-373, BYK-375, BYK-380, BYK-390 등을 사용할 수 있으며, 불소계 계면활성제로는 DIC(DaiNippon Ink & Chemicals) 사의 F-114, F-177, F-410, F-411, F-450, F-493, F-494, F-443, F-444, F-445, F-446, F-470, F-471, F-472SF, F-474, F-475, F-477, F-478, F-479, F-480SF, F-482, F-483, F-484, F-486, F-487, F-172D, MCF-350SF, TF-1025SF, TF-1117SF, TF-1026SF, TF-1128, TF-1127, TF-1129, TF-1126, TF-1130, TF-1116SF, TF-1131, TF1132, TF1027SF, TF-1441, TF-1442 등을 사용할 수 있으나, 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.

[0087] 상기 자외선 레진은 실리카 졸 또는 알루미나 졸일 수 있고, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0089] **투명 전극의 제조방법**

[0090] 본 발명의 다른 실시예를 따르는 투명 전극의 제조방법은 투명 유연 기판 상에 금속 나노와이어 전극을 증착하는 단계; 및 상기 금속 나노와이어 전극 상에 보호막을 도포하는 단계;를 포함하고, 상기 보호막은 에탄올을 포함하는 용매를 준비하는 단계; 상기 용매에 알칼리 금속염을 첨가하는 단계; 및 상기 알칼리 금속염을 상기 용매에 분산하는 단계;를 포함한다.

[0092] 본 발명에서 사용되는 투명유연기판은 특별한 제한없이 사용될 수 있으나, 바람직하게는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리에틸렌(PE), 폴리에테르설폰(PES), 폴리카보네이트(PC), 폴리아릴레이트(PAR) 및 폴리이미드(PI)로 이루어진 군으로부터 선택된 고분자이거나, 바람직하게는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET, 이하 PET라 한다)일 수 있다.

[0094] 상기 금속 나노와이어는 바람직하게는 은 나노와이어일 수 있다.

[0096] 은(Ag)은 금속 중에서도 가장 전도성이 좋은 물질로써, 자체저항값이 80 내지 120 으로, 200 내지 400 인 ITO 보다 낮아 대형화에 유리할 뿐만 아니라, 곡면 제작이 가능해 플렉서블 디스플레이에 적용할 수 있다. 또한, 은 나노와이어는 거의 무색에 가까워 디스플레이 영상의 왜곡시키지 않을 수 있다.

[0098] 상기 방법에 의해 제조된 투명 전극 상의 보호막은 자외선 조사에 의해 경화될 수 있다.

[0099] 상기 자외선 조사는, 예를 들면, 고압 수은 램프, 무전극 램프 또는 크세논 램프(xenon lamp) 등의 수단을 사용하여 수행할 수 있다. 자외선 경화 방식에서 조사량은, 점착제층의 제반 물성을 훼손하지 않으면서 충분한 경화가 이루어질 정도로 제어된다면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 조도가 50 mW/cm^2 내지 1,000 mW/cm^2이고, 광량 50 mJ/cm^2 내지 1,000 mJ/cm^2일 수 있다.

[0101] 본 발명의 실시예에 의해 제조된 보호막은 터치스크린, 디스플레이 및 태양전지 등의 전자 제품 등의 보호막, 내열 방지막 등을 형성하는데 바람직하게 사용될 수 있다.

[0103] 상기 금속 나노와이어 전극 상에 보호막을 도포하는 단계에서, 상기 보호막을 도포하는 방법은 예를 들면 이하 방법을 들 수 있다.

[0104] 예를 들면 우선 기체 상에 실리카계 피막 형성용 조성물을 소정의 막 두께가 되도록 회전 도포, 캐스팅 도포, 롤 도포 등의 도포 방법에 의해 도포해 도막을 형성한다. 이어서 핫 플레이트 상에서 베이크한다. 이때의 베이크 온도는 예를 들면 80 내지 300℃정도이다. 베이크 처리는 베이크 온도를 바꾸면서 복수 단계에 의해서 수행될 수 있다.

[0106] 상기 에탄올을 포함하는 용매를 준비하는 단계에서, 상기 에탄올을 포함하는 용매는 에탄올일 수 있고, 또는 에탄올 이외에 이종의 알콜 용매를 더 포함할 수 있다.

[0107] 상기 이종의 알콜 용매는 디아세톤 알콜 또는 이소프로필 알콜일 수 있다.

[0109] 상기 용매에 알칼리 금속염을 첨가하는 단계에서, 자외선 레진을 더 첨가할 수 있다.

[0110] 상기 자외선 레진은 실리카 졸 또는 알루미나 졸일 수 있고, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0112] 상기 알칼리 금속염을 상기 용매에 분산하는 단계에서, 상기 알칼리 금속염의 고른 분산을 위해 교반기를 통해 분산될 수 있고, 적절한 온도를 가할 수 있다.

[0114] 상기 용매에 첨가되는 알칼리 금속염의 함량은 상기 보호막 조성물 전체 질량에 대하여 0.05 내지 1.0 wt%일 수 있다.

[0116] 상기 알칼리 금속염의 함량이 상기 보호막 조성물 전체 질량에 대하여 0.05wt% 미만이면, 상기 보호막의 열 차단 성능이 저하될 수 있다. 상기 금속의 함량이 상기 보호막 조성물 전체 질량에 대하여 1.0wt% 초과하면, 헤이즈가 증가하여 광학적 특성이 저하될 수 있다.

[0118] 상기 알칼리 금속염의 양이온은 세슘(Cs), 루비듐(Rb), 칼륨(K) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0119] 상기 알칼리 금속염의 양이온은 세슘(Cs), 루비듐(Rb), 칼륨(K) 중 적어도 하나를 포함하여 제조된 보호막 조성물은 이에 의해 제조되는 보호막의 내열성 및 내습성을 향상시킬 수 있다.

[0121] 상기 알칼리 금속염은 알칼리금속 탄산염, 알칼리금속 요오드염, 알칼리금속 염화염 또는 알칼리금속 브롬화염 중 적어도 하나일 수 있다.

[0123] 상기 알칼리 금속염은 알칼리금속 탄산염, 알칼리금속 요오드염, 알칼리금속 염화염 또는 알칼리금속 브롬화염 중 적어도 하나일 수 있다.

[0125] 상기 알칼리금속 탄산염은 세슘탄산염(Cs_2CO_3), 루비듐탄산염(Rb_2CO_3) 또는 칼륨탄산염(K_2CO_3) 중 적어도 하나일 수 있다. 상기 알칼리금속 요오드염은 세슘 요오드염, 루비듐 요오드염 또는 칼륨 요오드염일 수 있다. 상기 알칼리금속 염화염은 세슘 염화염, 루비듐 염화염 또는 칼륨 염화염일 수 있다. 상기 알칼리금속 브롬화염은 세슘 브롬화염, 루비듐 브롬화염 또는 칼륨 브롬화염일 수 있다.

[0127] 상기 용매에 광개시제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0129] 상기 광개시제는 자외선에 의한 경화 과정에서 경화 반응을 개시하는 역할을 할 수 있다.

[0130] 상기 광개시제는 벤조페논, Irgacure 184(1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl ketone), Irgacure 1173(2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone), Irgacure 907(2-methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-(4-mor-pholinyl)-1-propanone), Darocure TPO(Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phos-phine oxide) 중 적어도 하나 이상인 것을 사용하여 자외선 조사파장과 일치하도록 하는 것이 바람직하다.

[0132] 상기 용매에 계면활성제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0134] 상기 계면활성제는 실리콘계 계면활성제 또는 불소계 계면활성제일 수 있으며, 구체적으로 실리콘계 계면활성제는 BYK-Chemie 사의 BYK-077, BYK-085, BYK-300, BYK-301, BYK-302, BYK-306, BYK-307, BYK-310, BYK-320,

BYK-322, BYK-323, BYK-325, BYK-330, BYK-331, BYK-333, BYK-335, BYK-341v344, BYK-345v346, BYK-348, BYK-354, BYK-355, BYK-356, BYK-358, BYK-361, BYK-370, BYK-371, BYK-373, BYK-375, BYK-380, BYK-390 등을 사용할 수 있으며, 불소계 계면활성제로는 DIC(DaiNippon Ink & Chemicals) 사의 F-114, F-177, F-410, F-411, F-450, F-493, F-494, F-443, F-444, F-445, F-446, F-470, F-471, F-472SF, F-474, F-475, F-477, F-478, F-479, F-480SF, F-482, F-483, F-484, F-486, F-487, F-172D, MCF-350SF, TF-1025SF, TF-1117SF, TF-1026SF, TF-1128, TF-1127, TF-1129, TF-1126, TF-1130, TF-1116SF, TF-1131, TF1132, TF1027SF, TF-1441, TF-1442 등을 사용할 수 있으나, 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.

[0136] **실시예 1**

[0137] 보호막 조성물의 제조

[0138] 자외선 레진으로 실리카 졸(RANCO) 0.05g, 알칼리 금속염으로 Cs_2CO_3(시그마 알드리치)0.05g을 에탄올(99.5%, 동우화인켐) 49.2g 및 디아세톤 알콜(4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone, 99%, 시그마 알드리치) 49.3g 혼합 용매에 투입한 후 추가 첨가제로 표면 활성제 BYK-310(BYK Additives & Instruments) 0.1g, 광개시제 I-184(1-Hydroxycyclohexyl phenyl ketone 99%, 시그마 알드리치) 0.3g 및 TPO(Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide 97%, 시그마 알드리치) 0.1g을 함께 용매에 투입한 후, 교반기를 통해 상온에서 약 60분 교반하여, Cs 함유 보호막 조성물을 제조하였다.

[0140] 투명 전극 제조

[0141] PES 기판 상에 은 나노와이어를 포함하는 분산액을 스핀 코팅 장치를 이용하여 3000rpm에서 약 1분간 코팅하여 도포한 후, 130℃의 온도에서 약 1분간 열처리를 수행하여, 은 나노와이어 전극을 형성하였다. 상기 은 나노와이어 전극 상에 앞서 전술한 보호막 조성물을 1000rpm에서 약 1분간 스핀코팅하여 보호막 코팅을 실시하였고, 130℃의 온도에서 약 1분간 열처리를 수행하여 Cs 함유 보호막을 제조하였고, 동일 과정을 반복하여 2개의 샘플을 제작하였다.

[0143] **실시예 2**

[0144] 보호막 조성물의 제조

[0145] 자외선 레진으로 실리카 졸 0.05g, 알칼리 금속염으로 Rb_2CO_3 0.05g을 에탄올 49.2g 및 디아세톤 알콜 49.3g 혼합 용매에 투입한 후 추가 첨가제로 표면 활성제 BYK-310 0.1g, 광개시제 I-184 0.3g 및 TPO 0.1g을 함께 용매에 투입한 후, 교반기를 통해 상온에서 약 60분 교반하여, Rb 함유 보호막 조성물을 제조하였다.

[0147] 투명 전극 제조

[0148] PES 기판 상에 은 나노와이어를 포함하는 분산액을 스핀 코팅 장치를 이용하여 3000rpm에서 약 1분간 코팅하여 도포한 후, 130℃의 온도에서 약 1분간 열처리를 수행하여, 은 나노와이어 전극을 형성하였다. 상기 은 나노와이어 전극 상에 앞서 전술한 보호막 조성물을 1000rpm에서 약 1분간 스핀코팅하여 보호막 코팅을 실시하였고, 130℃의 온도에서 약 1분간 열처리를 수행하여 Rb 함유 보호막을 제조하였고, 동일 과정을 반복하여 2개의 샘플을 제작하였다.

[0150] **실시예 3**

[0151] 보호막 조성물의 제조

[0152] 자외선 레진으로 실리카 졸 0.05g, 알칼리 금속염으로 K_2CO_3 0.05g을 에탄올 49.2g 및 디아세톤 알콜 49.3g 혼합 용매에 투입한 후 추가 첨가제로 표면 활성제 BYK-310 0.1g, 광개시제 I-184 0.3g 및 TPO 0.1g을 함께 용매에 투입한 후, 교반기를 통해 상온에서 약 60분 교반하여, K 함유 보호막 조성물을 제조하였다.

[0154] 투명 전극 제조

[0155] PES 기판 상에 은 나노와이어를 포함하는 분산액을 스핀 코팅 장치를 이용하여 3000rpm에서 약 1분간 코팅하여 도포한 후, 130℃의 온도에서 약 1분간 열처리를 수행하여, 은 나노와이어 전극을 형성하였다. 상기 은 나노와이어 전극 상에 앞서 전술한 보호막 조성물을 1000rpm에서 약 1분간 스핀코팅하여 보호막 코팅을 실시하였고, 130℃의 온도에서 약 1분간 열처리를 수행하여 K 함유 보호막을 제조하였고, 동일 과정을 반복하여 2개의 샘플을 제작하였다.

[0157] **실시예 4**

[0158] 보호막 조성물의 제조

[0159] 자외선 레진으로 실리카 졸 0.05g, 알칼리 금속염으로 Cs_2CO_3 0.1g을 에탄올 49.2g 및 디아세톤 알콜 49.3g 혼합 용매에 투입한 후 추가 첨가제로 표면 활성제 BYK-310 0.1g, 광개시제 I-184 0.3g 및 TPO 0.1g을 함께 용매에 투입한 후, 교반기를 통해 상온에서 약 60분 교반하여, Cs 함유 보호막 조성물을 제조하였다.

[0161] 투명 전극 제조

[0162] PES 기판 상에 은 나노와이어를 포함하는 분산액을 스핀 코팅 장치를 이용하여 3000rpm에서 약 1분간 코팅하여 도포한 후, 130℃의 온도에서 약 1분간 열처리를 수행하여, 은 나노와이어 전극을 형성하였다. 상기 은 나노와이어 전극 상에 앞서 전술한 보호막 조성물을 1000rpm에서 약 1분간 스핀코팅하여 보호막 코팅을 실시하였고, 130℃의 온도에서 약 1분간 열처리를 수행하여 Cs 함유 보호막을 제조하였고, 동일 과정을 반복하여 2개의 샘플을 제작하였다.

[0164] **실시예 5**

[0165] 보호막 조성물의 제조

[0166] 자외선 레진으로 실리카 졸 0.05g, 알칼리 금속염으로 Cs_2CO_3 1g을 에탄올 49.2g 및 디아세톤 알콜 49.3g 혼합 용매에 투입한 후 추가 첨가제로 표면 활성제 BYK-310 0.1g, 광개시제 I-184 0.3g 및 TPO 0.1g을 함께 용매에 투입한 후, 교반기를 통해 상온에서 약 60분 교반하여, Cs 함유 보호막 조성물을 제조하였다.

[0168] 투명 전극 제조

[0169] PES 기판 상에 은 나노와이어를 포함하는 분산액을 스핀 코팅 장치를 이용하여 3000rpm에서 약 1분간 코팅하여 도포한 후, 130℃의 온도에서 약 1분간 열처리를 수행하여, 은 나노와이어 전극을 형성하였다. 상기 은 나노와이어 전극 상에 앞서 전술한 보호막 조성물을 1000rpm에서 약 1분간 스핀코팅하여 보호막 코팅을 실시하였고, 130℃의 온도에서 약 1분간 열처리를 수행하여 Cs 함유 보호막을 제조하였고, 동일 과정을 반복하여 2개의 샘플을 제작하였다.

[0171] **실시예 6**

[0172] 보호막 조성물의 제조

[0173] 자외선 레진으로 실리카 졸 0.05g, 알칼리 금속염으로 CsCl 0.05g을 에탄올 49.2g 및 디아세톤 알콜 49.3g 혼합 용매에 투입한 후 추가 첨가제로 표면 활성제 BYK-310 0.1g, 광개시제 I-184 0.3g 및 TPO 0.1g을 함께 용매에 투입한 후, 교반기를 통해 상온에서 약 60분 교반하여, Cs 함유 보호막 조성물을 제조하였다.

[0175] 투명 전극 제조

[0176] PES 기판 상에 은 나노와이어를 포함하는 분산액을 스핀 코팅 장치를 이용하여 3000rpm에서 약 1분간 코팅하여 도포한 후, 130℃의 온도에서 약 1분간 열처리를 수행하여, 은 나노와이어 전극을 형성하였다. 상기 은 나노와이어 전극 상에 앞서 전술한 보호막 조성물을 1000rpm에서 약 1분간 스핀코팅하여 보호막 코팅을 실시하였고, 130℃의 온도에서 약 1분간 열처리를 수행하여 Cs 함유 보호막을 제조하였고, 동일 과정을 반복하여 2개의 샘플을 제작하였다.

[0178] **실시예 7**

[0179] 보호막 조성물의 제조

[0180] 자외선 레진으로 실리카 졸 0.05g, 알칼리 금속염으로 CsBr 0.05g을 에탄올 49.2g 및 디아세톤 알콜 49.3g 혼합 용매에 투입한 후 추가 첨가제로 표면 활성제 BYK-310 0.1g, 광개시제 I-184 0.3g 및 TPO 0.1g을 함께 용매에 투입한 후, 교반기를 통해 상온에서 약 60분 교반하여, Cs 함유 보호막 조성물을 제조하였다.

[0182] 투명 전극 제조

[0183] PES 기판 상에 은 나노와이어를 포함하는 분산액을 스핀 코팅 장치를 이용하여 3000rpm에서 약 1분간 코팅하여 도포한 후, 130℃의 온도에서 약 1분간 열처리를 수행하여, 은 나노와이어 전극을 형성하였다. 상기 은 나노와이어 전극 상에 앞서 전술한 보호막 조성물을 1000rpm에서 약 1분간 스핀코팅하여 보호막 코팅을 실시하였고, 130℃의 온도에서 약 1분간 열처리를 수행하여 Cs 함유 보호막을 제조하였고, 동일 과정을 반복하여 2개의 샘플을 제작하였다.

[0185] **실시예 8**

[0186] 보호막 조성물의 제조

[0187] 자외선 레진으로 실리카 졸 0.05g, 알칼리 금속염으로 CsI 0.05g을 에탄올 49.2g 및 디아세톤 알콜 49.3g 혼합 용매에 투입한 후 추가 첨가제로 표면 활성제 BYK-310 0.1g, 광개시제 I-184 0.3g 및 TPO 0.1g을 함께 용매에 투입한 후, 교반기를 통해 상온에서 약 60분 교반하여, Cs 함유 보호막 조성물을 제조하였다.

[0189] 투명 전극 제조

[0190] PES 기판 상에 은 나노와이어를 포함하는 분산액을 스핀 코팅 장치를 이용하여 3000rpm에서 약 1분간 코팅하여 도포한 후, 130℃의 온도에서 약 1분간 열처리를 수행하여, 은 나노와이어 전극을 형성하였다. 상기 은 나노와이어 전극 상에 앞서 전술한 보호막 조성물을 1000rpm에서 약 1분간 스핀코팅하여 보호막 코팅을 실시하였고, 130℃의 온도에서 약 1분간 열처리를 수행하여 Cs 함유 보호막을 제조하였고, 동일 과정을 반복하여 2개의 샘플을 제작하였다.

[0192] **비교예 1**

[0193] 보호막 조성물의 제조

[0194] 상기 실시예 1에서 알칼리 금속염으로 Cs_2CO_3는 추가하지 않고, 용매로써 에탄올 및 디아세톤 알콜의 혼합이 아닌 이소프로필 알콜 49.2g 및 디아세톤 알콜 49.3g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 보호막 조성물을 제조하였다.

[0196] 투명 전극 제조

[0197] PES 기판 상에 은 나노와이어를 포함하는 분산액을 스핀 코팅 장치를 이용하여 3000rpm에서 약 1분간 코팅하여 도포한 후, 130℃의 온도에서 약 1분간 열처리를 수행하여, 은 나노와이어 전극을 형성하였다. 상기 은 나노와이어 전극 상에 앞서 전술한 보호막 조성물을 1000rpm에서 약 1분간 스핀코팅하여 보호막 코팅을 실시하였고,

130℃의 온도에서 약 1분간 열처리를 수행하여 보호막을 제조하였고, 동일 과정을 반복하여 2개의 샘플을 제작하였다.

[0199] **비교예 2**

[0200] 보호막 조성물의 제조

[0201] 상기 실시예 1에서, 용매로써 에탄올 및 디아세톤 알콜의 혼합이 아닌 이소프로필 알콜 49.2g 및 디아세톤 알콜 49.3g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 보호막 조성물을 제조하였다.

[0203] 투명 전극 제조

[0204] PES 기판 상에 은 나노와이어를 포함하는 분산액을 스핀 코팅 장치를 이용하여 3000rpm에서 약 1분간 코팅하여 도포한 후, 130℃의 온도에서 약 1분간 열처리를 수행하여, 은 나노와이어 전극을 형성하였다. 상기 은 나노와이어 전극 상에 앞서 전술한 보호막 조성물을 1000rpm에서 약 1분간 스핀코팅하여 보호막 코팅을 실시하였고, 130℃의 온도에서 약 1분간 열처리를 수행하여 Cs 함유 보호막을 제조하였고, 동일 과정을 반복하여 2개의 샘플을 제작하였다.

[0206] **실험예 - XPS 측정**

[0207] 실시예 1에 의해 준비된 Cs를 포함하는 보호막의 Cs의 존재를 확인하기 위해서, XPS 분석을 수행하였고, 이를 도 3 및 도 4에 나타내었다.

[0208] 도 3 및 도 4를 참조하면, 비교예 1에서 관찰되지 않은 Cs 3d3, 3d5 피크가 확인되었고, 이를 통해 Cs를 포함하는 보호막에 Cs가 존재하는 것을 확인하였다.

[0210] **실험예 - AFM 분석**

[0211] AFM 장치를 이용하여 실시예1, 비교예 1에 의해 준비된 보호막 및 투명 유연 기판 상에 증착된 은 나노와이어의 표면 사진을 촬영하였고, 이를 도 5a, 도 5b, 도 5c 및 표 1에 나타내었다.

[0212] 도 5a, 도 5b, 도 5c를 참조하면, 투명 유연 기판 상에 증착된 은 나노와이어의 AFM 결과, 실시예 1 및 비교예 1에 의해 준비된 보호막에 비교하여 표면 조도의 분포가 큰 것을 알 수 있다.

[0213] 상기 AFM 측정 결과의 수치상에서도 실시예 1에 의한 보호막의 평균 조도(R_a)는 2.902 nm이고, 비교예 1에 의한 보호막의 평균 조도(R_a)는 4.110 nm이고, 투명 유연 기판 상에 증착된 은 나노와이어의 평균 조도(R_a)는 6.933 nm로 측정되었다. 상기 AFM 측정 결과 본 발명의 실시예를 따르는 보호막은 평균 조도가 개선되는 것을 알 수 있다.

표 1

[0215]

	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Ra(nm)
Ag NW	-22.123	51.069	14.493	0.771	6.933
비교예 1	-19.559	61.372	20.906	0.238	4.110
실시예 1	-16.090	58.973	21.441	0.204	2.902

[0217] **실험예 - 열중량 분석**

[0218] 상기 제조된 보호막의 온도 상승에 따른 열 분해 경향 평가를 위해서, 실시예 1 및 비교예 1에 의해 준비된 보호막의 열중량 분석을 실시하였고 이를 도 6에 나타내었다.

[0219] 도 6을 참조하면, 실시예 1의 보호막의 5% 중량 감소 온도(T_d)는 173℃이고, 비교예 1의 보호막의 5% 중량 감소 온도(T_d)는 104℃로 측정되었다. 이를 통해, 본 발명의 실시예에 의해 제조된 투명 전극 상의 보호막은 알칼리 금속 또는 Cs를 포함하지 않는 보호막과 비교하여 내열성이 크게 개선된 것을 알 수 있다.

[0221] **실험예 - 보호막 내열성/내습성 시험**

[0222] 150℃/85% 상대 습도 보호막 내열성/내습성 시험

[0223] 각 실시예 및 각 비교예에 의해 준비된 보호막의 내열성을 측정하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 8 및 비교예 1, 비교예 2에 의해 준비된 보호막과 PES 기판 상에 증착된 은 나노와이어 전극을 준비하여 비접촉식 면저항 측정기를 사용하여 초기 면저항을 측정한 후, 150℃에서 120시간 방치하면서 동일한 방법으로 면저항을 측정하였고, 이를 도 7, 도 8, 도 9 및 도 10에 나타내었다.

[0225] 도 7을 참조하면, 실시예 1 내지 3에 의해 준비된 각각 Cs, Rb 및 K를 포함하는 보호막의 내열성은 상기 알칼리 금속을 포함하지 않는 비교예 1에 의해 준비된 보호막에 비교하여 내열성이 향상된 것을 확인할 수 있고, 특히, Cs 및 Rb의 첨가에 따라 종래의 보호막에 비교하여 증가된 내열성을 확인할 수 있다.

[0227] 도 8을 참조하면, 실시예 1, 실시예 4 및 실시예 5에 의해 준비된 Cs를 포함하는 보호막은 보호막 조성물의 제조시에 추가된 탄산 세슘의 중량부의 변화에 따른 내열성 경향은 특별히 관찰되지 않았으나, 실시예 1, 실시예 4 및 실시예 5에 의해 준비된 Cs를 포함하는 보호막은 비교예 1에 의해 준비된 Cs를 포함하지 않는 보호막과 비교하여 크게 내열성이 증가된 것을 확인할 수 있다.

[0229] 도 9를 참조하면, 실시예 1, 실시예 6 내지 실시예 8에 의해 준비된 Cs를 포함하는 보호막은 보호막 조성물의 제조시에 추가되는 탄산 화합물의 변화에 따라 보호막의 내열 특성이 일부 변화하는 것을 확인하였다. 여러 Cs 화합물 중에 염화 세슘, 요오드 세슘, 브롬화 세슘 및 탄산 세슘을 보호막에 첨가하였을 때, 시간의 경과에 따른 내열성은 염화 세슘, 요오드 세슘, 브롬화 세슘 및 탄산 세슘 순서로 우수한 것을 알 수 있다.

[0231] 도 10을 참조하면, 실시예 1 및 비교예 2에 의해 준비된 Cs를 포함하는 보호막은 상기 보호막의 제조시에 동일 함량의 알칼리 금속염이 추가되었지만 용매를 달리하는 조건으로, 상기 보호막은 150℃에서 48시간 노출한 결과 면저항의 변화의 경향은 거의 동일한 것으로 관찰되었다. 하지만 72시간으로 넘어가는 구간에서 비교예 2에 의해 준비된 보호막의 면저항은 크게 증가하였다. 이를 통해, 보호막의 조성물을 제조하는 단계에서 에탄올을 포함하는 용매가 이에 의해 제조되는 보호막의 내열성에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

[0233] 내열성/내습성 시험에 의한 표면 변화를 확인하기 위해서, 실시예 1, 비교예 1 및 PES 기판 상에 증착된 은 나노와이어 전극을 150℃에서 방치한 후 표면을 주사전자현미경으로 관찰하였고, 이를 도 11a, 도 11b 및 도 11c에 나타내었다.

[0234] 도 11a, 도 11b 및 도 11c를 참조하면, 비교예 1 및 PES 기판 상에 증착된 은 나노와이어 전극은 내열성 테스트 후(도 11a 및 11b 하단 도면) 상기 은 나노와이어가 분해되고 구형 입자가 생성된 것을 관찰할 수 있었고, 실시예 1에 의해 준비된 보호막(도 11c 하단 도면)은 은 나노와이어 전극의 분해 또는 열화가 거의 없이 양호한 모습이 관찰되었다. 이를 통해, 본 발명의 실시예에 의해 제조된 보호막은 150℃/85%의 내열성/내습성 시험 조건에서 비교예1에 의해 준비된 보호막에 비교하여 보호특성이 크게 개선된 것을 알 수 있다.

[0236] 85℃/85% 상대 습도 보호막 내열성/내습성 시험

[0237] 실시예 1 및 비교예 1에 의해 준비된 보호막과 PES 기판 상에 증착된 은 나노와이어를 준비하여 비접촉식 면저항 측정기를 사용하여 초기 면저항을 측정한 후, 85에서 55일간 방치하면서 동일한 방법으로 면저항을 측정하였

고, 이를 도 12에 나타내었다.

[0238] 도 12를 참조하면, 본 발명의 실시예를 다르는 보호막을 포함하는 은 나노와이어 전극은 비교예 1에 의한 보호막과 비교하여 내열성이 개선된 것을 알 수 있다.

[0239] 내열성 및 내습성 테스트에 의한 표면 변화를 확인하기 위해서, 실시예 1, 비교예 1 및 PES 기판 상에 증착된 은 나노와이어 전극을 85에서 55일간 방치한 후 표면을 주사전자현미경으로 관찰하였고 이를 도 13a, 도 13b 및 도 13c에 나타내었다.

[0240] 도 13a, 도 13b 및 도 13c를 참조하면, PES 기판 상에 증착된 은 나노와이어 전극은 도 12의 크게 증가된 면저항에서 보여지듯이, 내열성 및 내습성 테스트 후에(도 13a, 도 13b 및 도 13c 하단 도면) 은 나노와이어의 길이가 짧아지고 분해된 모습을 관찰할 수 있다.

[0242] **실험예 - 광학특성 분석**

[0243] UV-VIS 스펙트럼의 측정

[0244] 상기 실시예 1 및 비교예 1에 의해 준비된 보호막과 PES 기판, 상기 PES 기판 상에 증착된 은 나노와이어 전극을 준비하여 UV-VIS 장치를 이용하여 200nm 내지 800nm 범위의 파장에서 투과도를 측정하였고, 이를 도 14, 도 15 및 표 2, 표 3, 표 4에 나타내었다.

[0245] 도 14 및 도 15를 참조하면, 실시예 1에 의해 준비된 보호막은 200nm 내지 800nm 파장 전 범위에서 투과도 감소가 최소화 되었으며, 500 nm 이상의 파장에서는 PES 기판에 비교하여 오히려 투과도가 높은 수치를 나타냈다. 이를 통해 본 발명의 실시예를 따르는 보호막은 투과도의 저하 또는 광학 특성에 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 하기의 표 2, 표 3 및 표 4에는 550nm 파장에서 측정한 투과도의 수치를 기재하였다.

[0247] 헤이즈 측정

[0248] 헤이즈미터를 사용하여 실시예 1 내지 실시예 8 및 비교예 1, PES 기판 상에 증착된 은 나노와이어 전극 2개의 샘플에 대해 각 2회 헤이즈 값을 측정하였고, 이를 표 2, 표 3 및 표 4에 나타내었다.

표 2

[0250]

Sample		T.T (%)	Haze	면 저항
Ag NW	1	87.38	0.75	78
		87.59	0.72	77
	2	87.33	0.79	69
		87.37	0.72	68
비교예 1	1	90.02	0.77	69
		90.12	0.74	68
	2	89.95	0.72	70
		90.12	0.77	70
실시예 1	1	90.05	0.78	69
		90.20	0.79	68
	2	90.10	0.79	76
		90.12	0.78	74
실시예 2	1	90.12	0.75	72
		90.10	0.73	68
	2	90.13	0.82	74
		90.16	0.83	73
실시예 3	1	90.16	0.82	71
		90.04	0.77	69
	2	90.19	0.79	73
		90.03	0.76	69

[0252] 표 2를 참조하면, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3에 의해 준비된 보호막의 투과도는 비교예 1에 의해 준비된 보호막 또는 PES 기판 상에 증착된 은 나노와이어 전극의 수치와 비교하여 거의 동일한 수치를 보였고, 또한 Cs, Rb 또는 K 중 적어도 하나를 포함하는 알칼리 금속염의 추가를 통해서 헤이즈 값의 저하는 관찰되지 않았다. 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3에 의해 준비된 보호막의 면저항도 평균 70Ω/□ 전후의 수치로 관찰되었고, 이는 비교예 1에 의해 준비된 보호막 또는 PES 기판 상에 증착된 은 나노와이어 전극의 수치와 큰 차이가 없는 값이다.

표 3

[0254]

Sample		T.T (%)	Haze	면 저항
Ag NW	1	87.29	0.83	66
		87.39	0.79	64
	2	87.43	0.77	70
		87.40	0.79	68
비교예 1	1	89.90	0.77	66
		90.09	0.84	65
	2	90.05	0.81	65
		90.08	0.82	64
실시예 1	1	89.95	0.88	61
		89.93	0.85	61
	2	89.81	0.83	62
		89.85	0.86	61
실시예 4	1	89.79	0.82	64
		89.81	0.79	62
	2	89.87	0.83	64
		90.05	0.87	63
실시예 5	1	89.58	5.12	63
		89.60	5.09	63
	2	89.81	5.07	65
		89.49	4.90	64

[0256] 표 3을 참조하면, 실시예 1, 실시예 4 및 실시예 5에 의해 준비된 보호막의 투과도는 비교예 1에 의해 준비된 보호막 또는 PES 기판 상에 증착된 은 나노와이어 전극의 수치와 비교하여 거의 동일한 수치를 보였다. 실시예 4에 의해 준비된 보호막의 헤이즈 수치는 실시예 1 및 비교예 1에 의해 준비된 보호막 또는 PES 기판 상에 증착된 은 나노와이어 전극과 비교하여 큰 차이가 없었다. 하지만 실시예 5에 의해 준비된 보호막의 헤이즈 수치는 평균 5.02로 실시예 1 및 비교예 1에 의해 준비된 보호막 또는 ES 기판 상에 증착된 은 나노와이어 전극의 수치와 비교하여 크게 증가한 값을 나타냈다. 실시예 1, 실시예 4 및 실시예 5에 의해 준비된 보호막의 면저항은 각각 평균 61.25 Ω/□, 63.25 Ω/□ 및 63.75 Ω/□의 수치로 측정되었고, 이는 비교예 1에 의해 준비된 보호막 또는 PES 기판 상에 증착된 은 나노와이어 전극의 수치와 큰 차이가 없는 값이다.

표 4

[0258]

Sample		T.T (%)	Haze	면 저항
Ag NW	1	87.38	0.75	78
		87.59	0.72	77
	2	87.33	0.79	69
		87.37	0.82	68

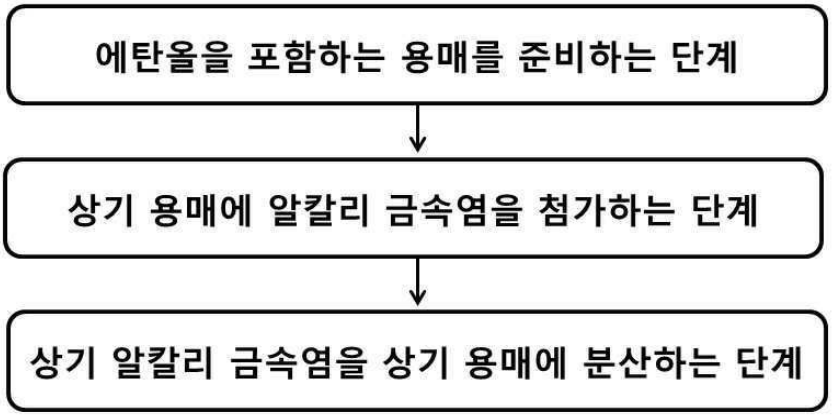
실시예 1	1	90.05	0.78	69
		90.20	0.79	68
	2	90.10	0.79	76
		90.12	0.78	74
실시예 6	1	98.87	1.91	72
		90.06	1.91	69
	2	89.91	2.05	75
		89.97	2.06	73
실시예 7	1	90.00	1.13	73
		89.90	1.10	75
	2	90.03	1.19	71
		90.13	1.21	75
실시예 8	1	90.00	0.81	84
		89.89	0.76	89
	2	89.78	0.86	84
		89.79	0.80	90

[0260] 표 4를 참조하면, 실시예 1, 실시예 6, 실시예 7 및 실시예 8에 의해 준비된 보호막의 투과도는 비교예 1에 의해 준비된 보호막 또는 PES 기판 상에 증착된 은 나노와이어 전극의 수치와 비교하여 거의 동일한 수치를 보였다. 실시예 8에 의해 준비된 보호막의 헤이즈 수치는 실시예 1 및 비교예 1에 의해 준비된 보호막 또는 PES 기판 상에 증착된 은 나노와이어 전극과 비교하여 큰 차이가 없었다. 하지만 실시예 6 및 실시예 7에 의해 준비된 보호막의 헤이즈 수치는 각각 2.00 및 1.16으로 측정되어, 실시예 1 및 비교예 1에 의해 준비된 보호막 및 또는 PES 기판 상에 증착된 은 나노와이어 전극의 수치와 비교하여 크게 증가한 값을 나타냈다. 실시예 1, 실시예 6, 실시예 7 및 실시예 8에 의해 준비된 보호막의 면저항은 각각 평균 71.75 Ω/□, 72.25 Ω/□, 73.5 Ω/□ 및 86.75 Ω/□의 수치로 측정되었고, 이는 실시예 8에 의한 보호막의 면저항을 제외하고는 비교예 1에 의해 준비된 보호막 또는 PES 기판 상에 증착된 은 나노와이어 전극의 수치와 큰 차이가 없는 값이다.

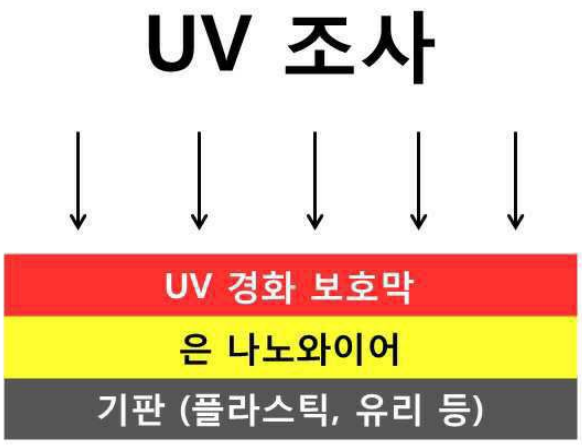
[0262] 본 발명은 상술한 실시 형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

도면

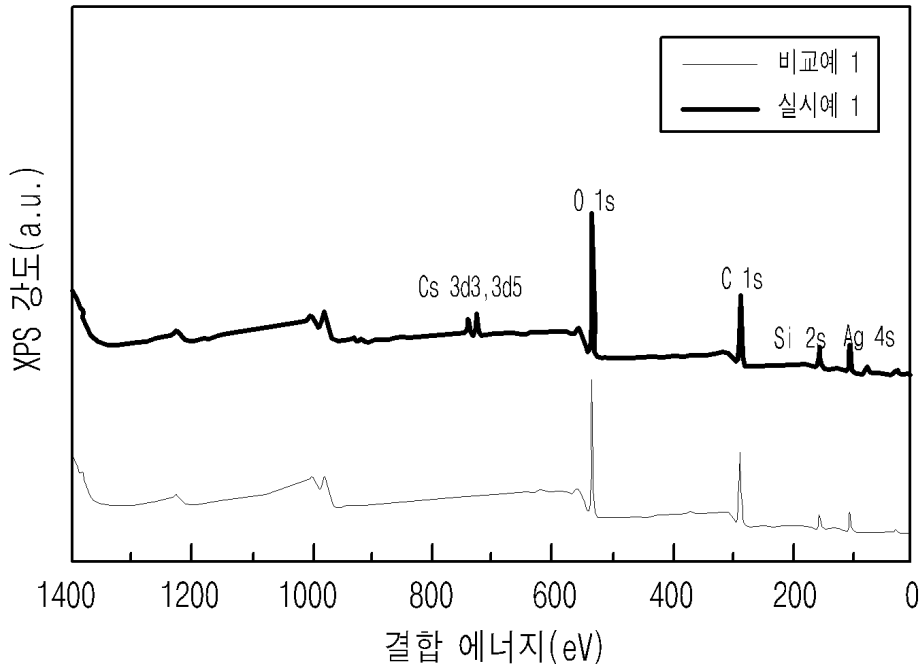
도면1


에탄올을 포함하는 용매를 준비하는 단계
상기 용매에 알칼리 금속염을 첨가하는 단계
상기 알칼리 금속염을 상기 용매에 분산하는 단계

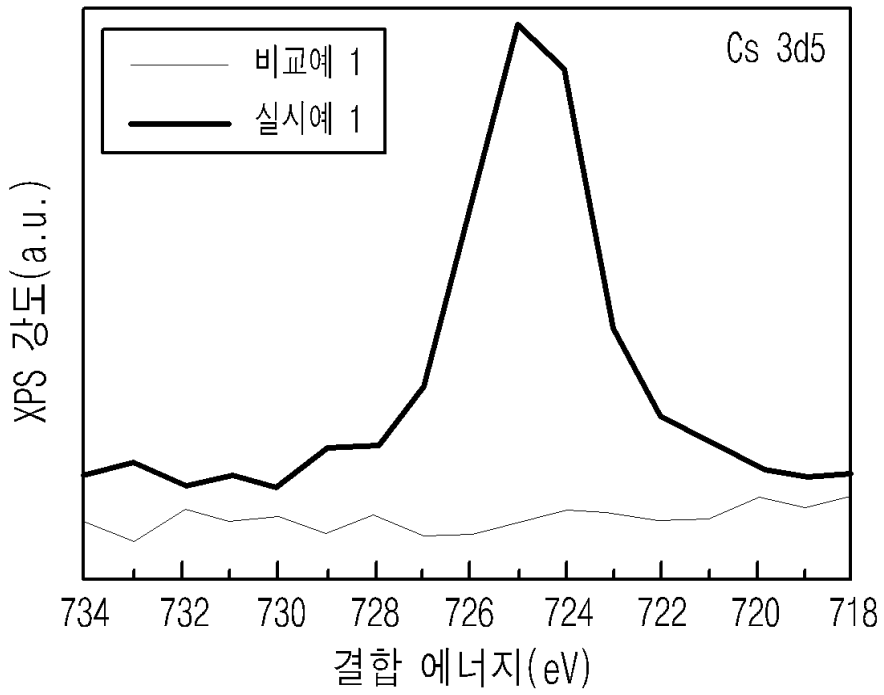
도면2


UV 조사
UV 경화 보호막
은 나노와이어
기판 (플라스틱, 유리 등)

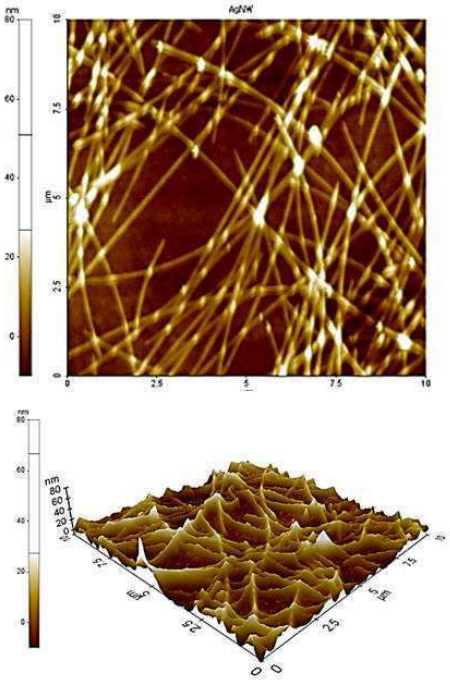
도면3


비교예 1
실시예 1
O 1s
Cs 3d3,3d5
C 1s
Si 2s
Ag 4s
XPS 강도(a.u.)
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
결합 에너지(eV)

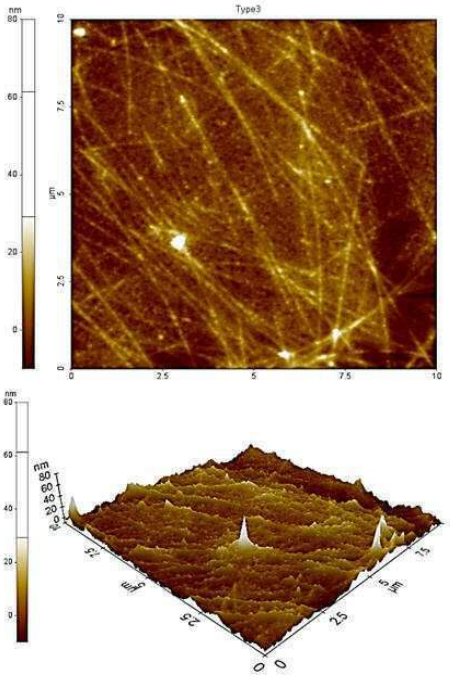
도면4


비교예 1
실시예 1
Cs 3d5
XPS 강도(a.u.)
734
732
730
728
726
724
722
720
718
결합 에너지(eV)

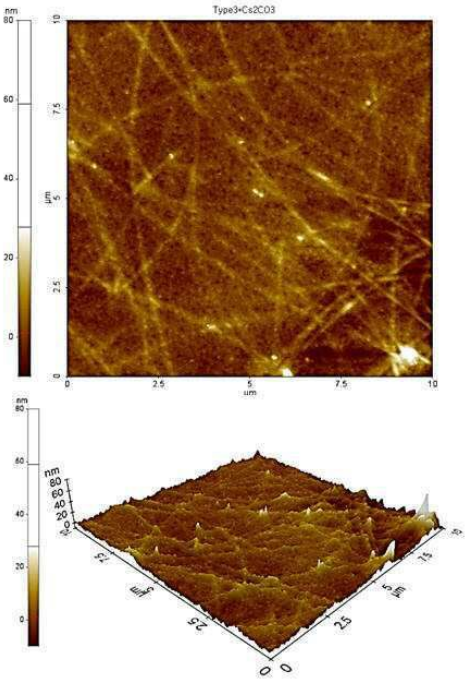
도면5a



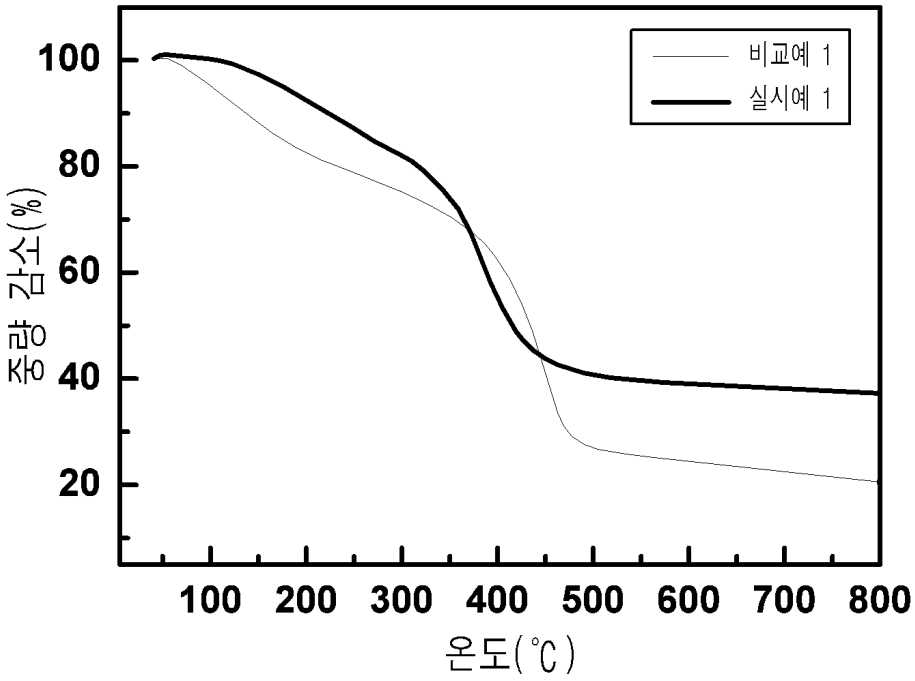
도면5b



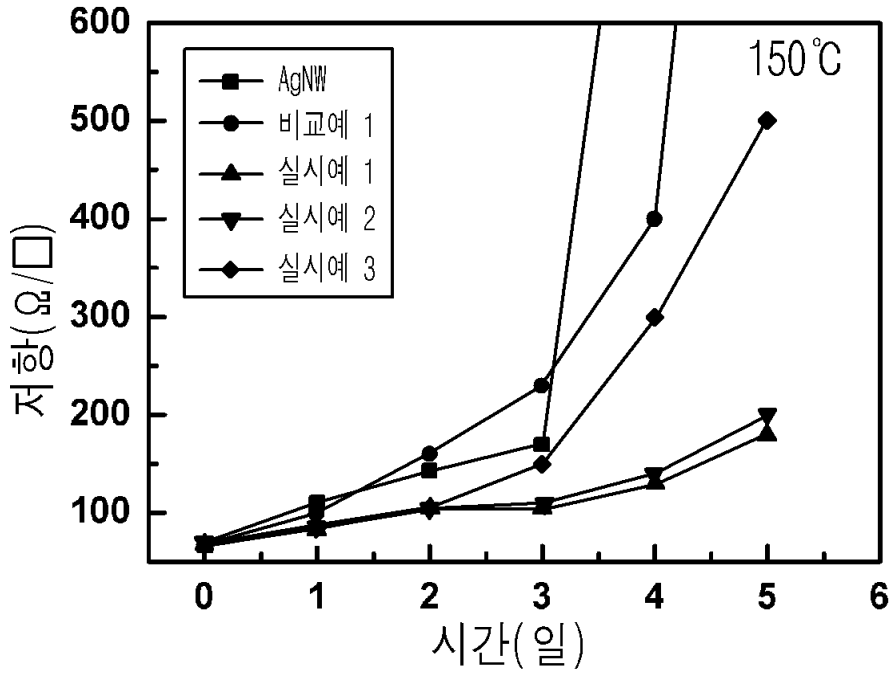
도면5c


Type3+Cs2CO3

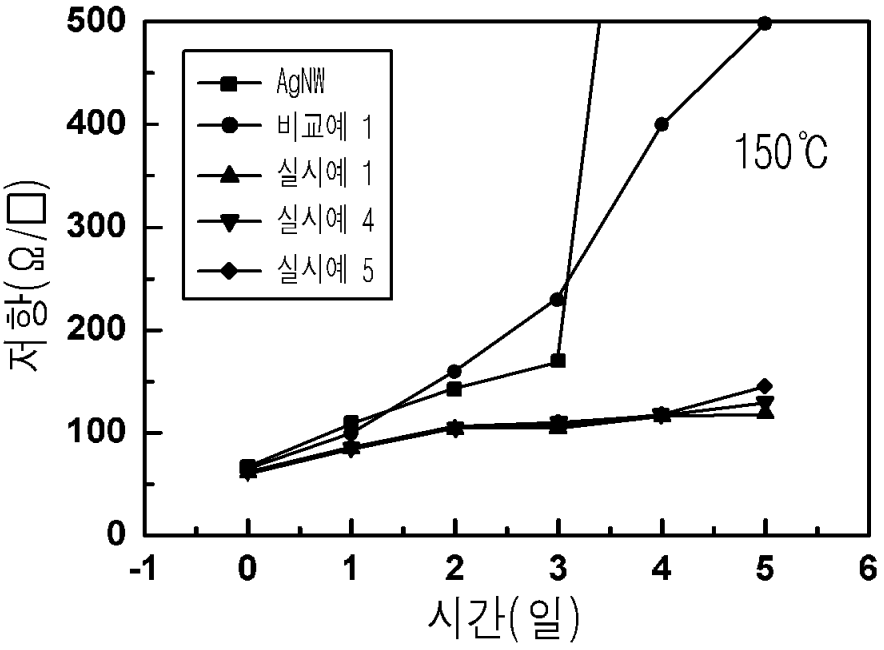
도면6


비교예 1
실시예 1
중량 감소(%)
100
80
60
40
20
100
200
300
400
500
600
700
800
온도(℃)

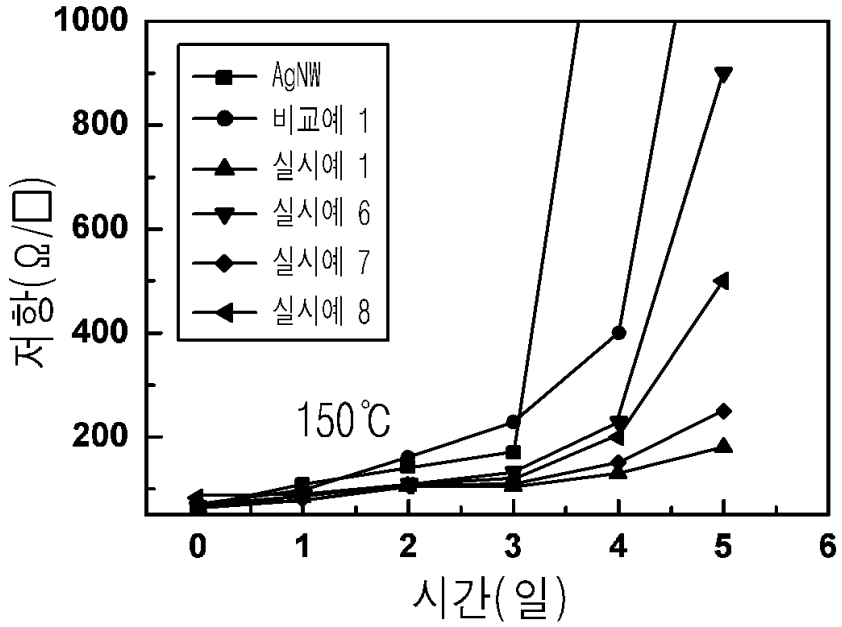
도면7


600
500
400
300
200
100
저항(Ω/□)
0
1
2
3
4
5
6
시간(일)
AgNW
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
150℃

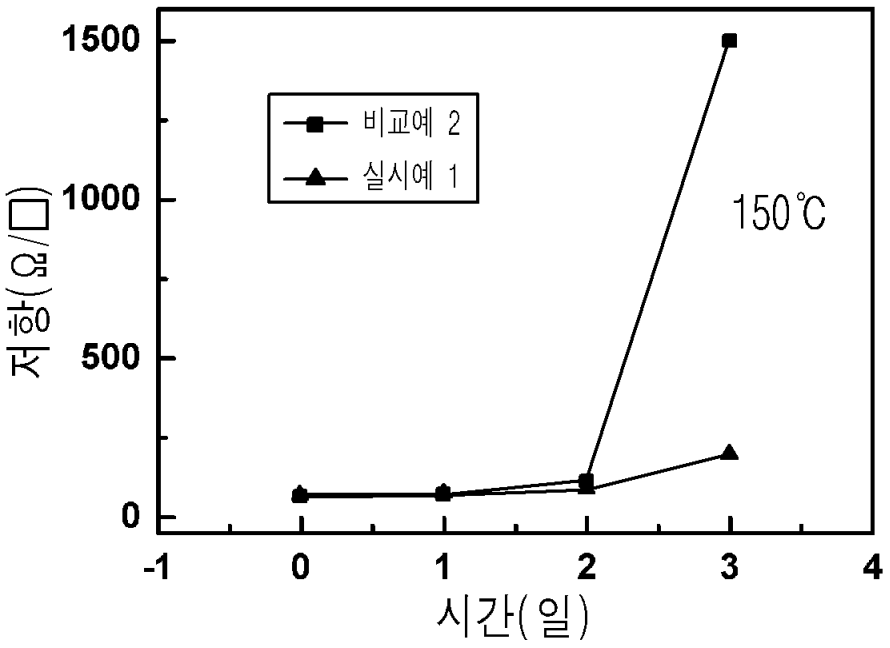
도면8


500
400
300
200
100
0
저항(Ω/□)
-1
0
1
2
3
4
5
6
시간(일)
AgNW
비교예 1
실시예 1
실시예 4
실시예 5
150℃

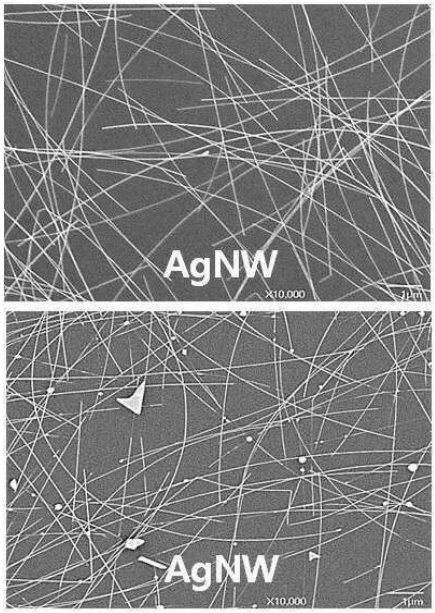
도면9


1000
800
600
400
200
저항(Ω/□)
AgNW
비교예 1
실시예 1
실시예 6
실시예 7
실시예 8
150℃
0
1
2
3
4
5
6
시간(일)

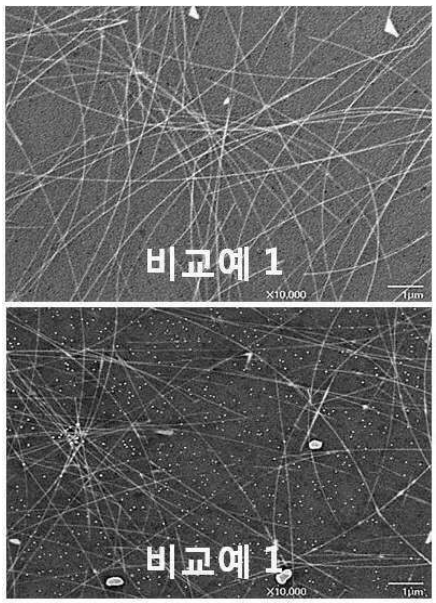
도면10


1500
1000
500
0
저항(Ω/□)
비교예 2
실시예 1
150℃
-1
0
1
2
3
4
시간(일)

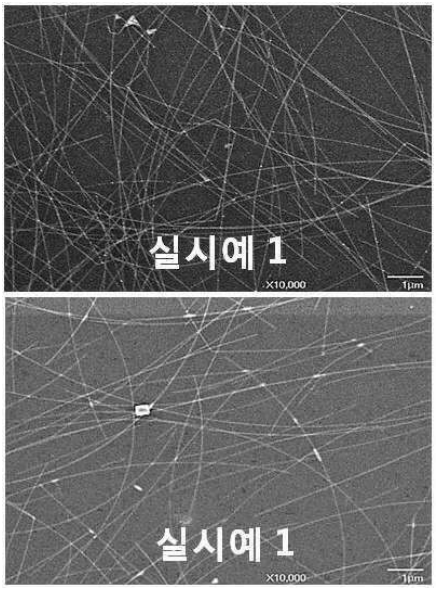
도면11a


AgNW
X10,000
1μm
AgNW
X10,000
1μm

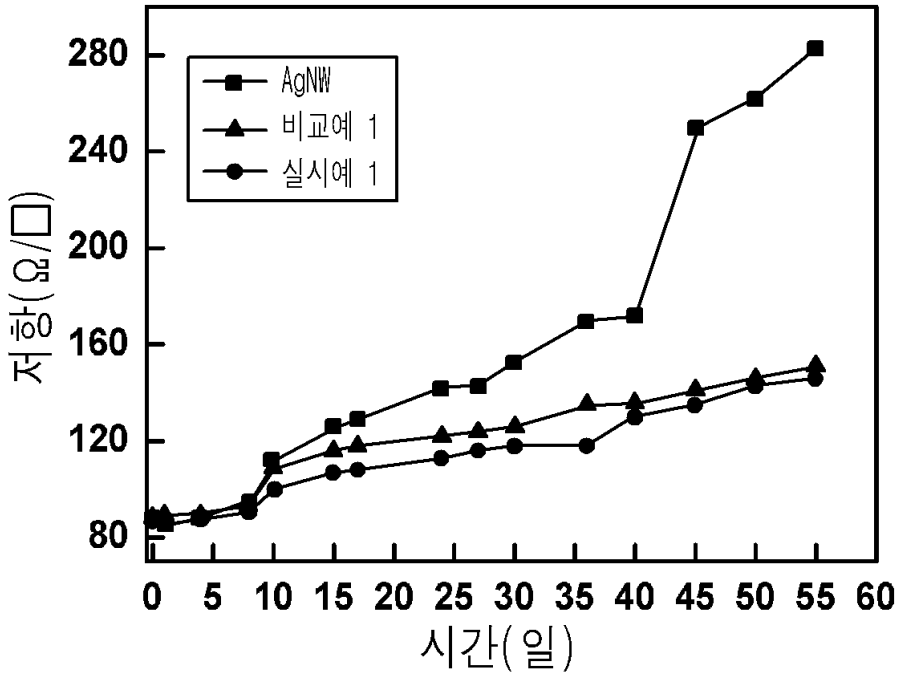
도면11b


비교예 1
X10,000
1μm
비교예 1
X10,000
1μm

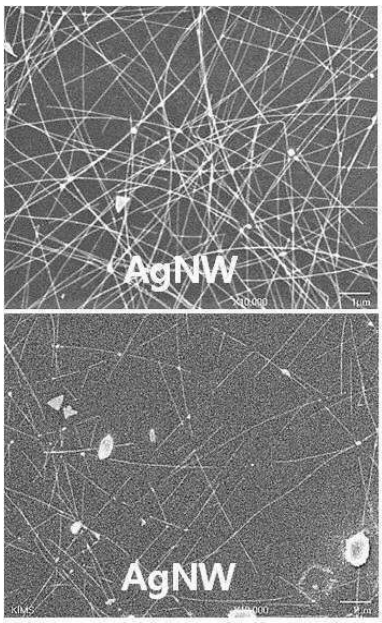
도면11c


실시예 1
X10,000
1μm
실시예 1
X10,000
1μm

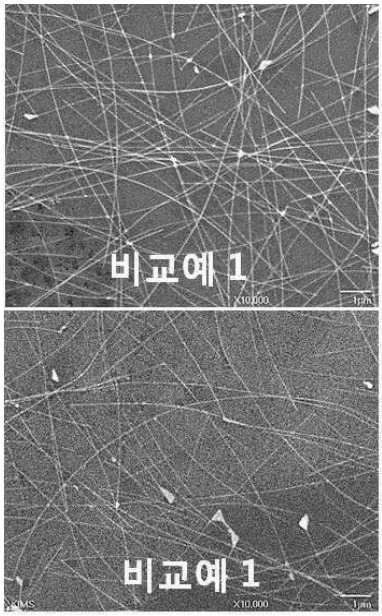
도면12


AgNW
비교예 1
실시예 1
280
240
200
160
120
80
저항(Ω/□)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
시간(일)

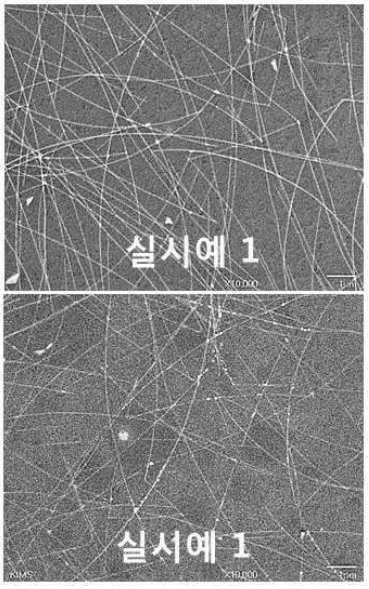
도면13a



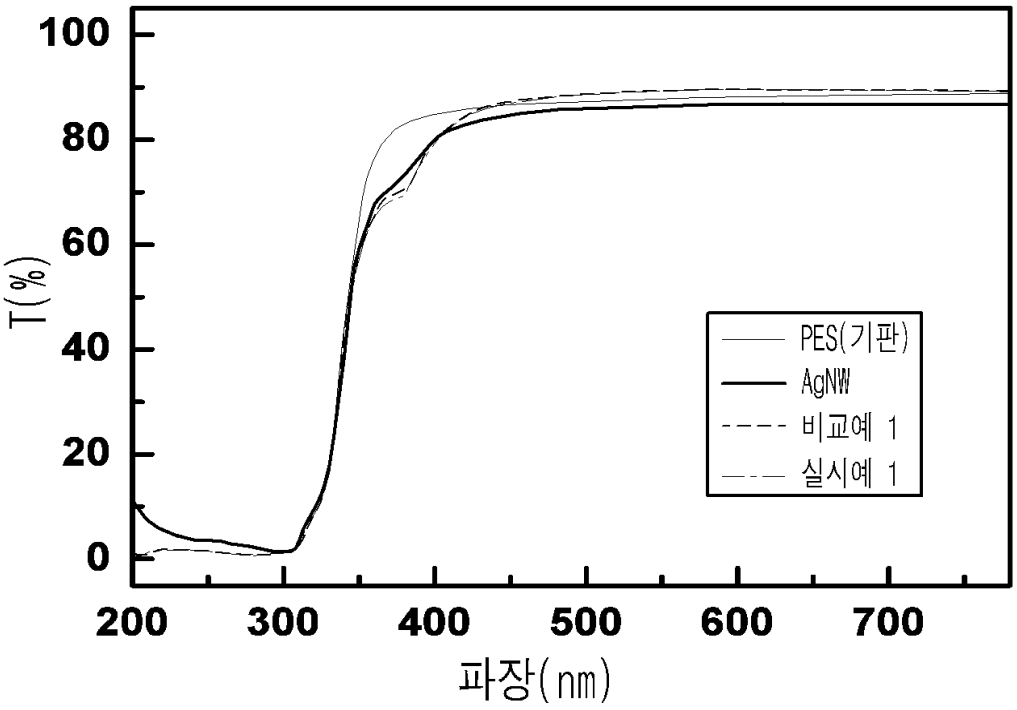
도면13b



도면13c


실시예 1
실시예 1

도면14


100
80
60
40
20
0
T(%)
200
300
400
500
600
700
파장(nm)
PES(기판)
AgNW
비교예 1
실시예 1

도면15

