

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 7월 31일 (31.07.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/115996 A1

- (51) 국제특허분류:
C09D 5/24 (2006.01) *B05D 3/00* (2006.01)
C09D 1/00 (2006.01) *H01B 5/14* (2006.01)
B05D 1/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/000511
- (22) 국제출원일: 2014년 1월 17일 (17.01.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0006780 2013년 1월 22일 (22.01.2013) KR
10-2013-0086072 2013년 7월 22일 (22.07.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMI-CHEM CO., LTD) [KR/KR]; 404-105 인천시 서구 백범로 644 (가좌동), Incheon (KR).
- (72) 발명자: 이성현 (LEE, Sung Hyun); 445-931 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 김정은 (KIM, Kyung Eun); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 김성배 (KIM, Seong Bae); 445-931 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 이병욱 (LEE, Byong Wook); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 원영호 (WON, Young-Ho); 135-080 서울시 강남구 테헤란로 14길 6 (역삼동), 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, LT, 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.

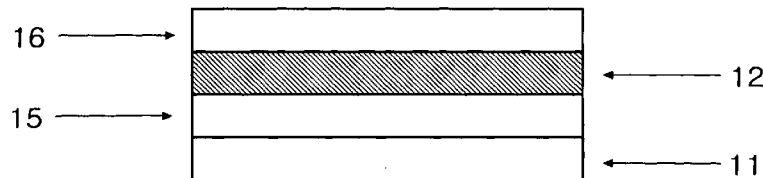
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM COATING COMPOSITION, TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM, AND METHOD FOR MANUFACTURING TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(54) 발명의 명칭: 투명 전도성 막 코팅 조성물, 투명 전도성 막 및 투명 전도성 막의 제조 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a transparent conductive film coating composition, a transparent conductive film, and a method for producing a transparent conductive film, and more specifically to: a transparent conductive film coating composition comprising a primary conductive film coating composition including a metal nanowire and a dispersing liquid, and a protection layer coating composition including at least one kind of sol selected from the group comprising a magnesium fluoride sol, an inorganic sol, an inorganic-inorganic composite sol, and an organic-inorganic composite sol; a method for producing a transparent conductive film by coating and drying the primary conductive film coating composition and protection layer coating composition; and a transparent conductive film produced thereby. A transparent conductive film produced using the coating composition of the present invention has superior sheet resistance, environmental resistance, electricity transmittance, and haze characteristics, is easy to etch even in a wet etching process, and allows refraction to be easily controlled, and thus can be effectively used for an electrode of a liquid crystal display device, a plasma display device, a touch panel, an electroluminescence device, a thin film solar cell, a dye-sensitized solar cell, and an inorganic crystalline solar cell.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2014/115996 A1



본 발명은 투명 전도성 막 코팅 조성물, 투명 전도성 막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 금속 나노와이어 및 분산액을 포함하는 1차 전도성 막 코팅 조성물, 및 불화마그네슘 졸, 무기 졸, 무기-무기 복합 졸, 및 유기-무기 복합 졸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 졸을 포함하는 보호층 코팅 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 투명 전도성 막 코팅 조성물, 상기 1차 전도성 막 코팅 조성물 및 보호층 코팅 조성물을 코팅하고 건조하여 투명 전도성 막을 제조하는 방법 및 이로부터 제조된 투명 전도성 막에 관한 것이다. 본 발명의 코팅 조성물을 이용하여 제조된 투명 전도성 막은 면저항, 내환경성, 전투과도 및 헤이즈의 특성이 우수할 뿐 아니라, 습식 에칭 공정에서도 쉽게 에칭이 가능하고 굴절률 조절이 용이하므로, 액정 표시장치, 플라즈마 표시장치, 터치패널, 전계발광 장치, 박막태양전지, 염료감응태양전지, 무기물 결정질 태양전지 등의 전극에 유용하게 사용될 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 투명 전도성 막 코팅 조성물, 투명 전도성 막 및 투명 전도성 막의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 투명 전도성 막 코팅 조성물, 투명 전도성 막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 금속 나노와이어 및 분산액을 포함하는 1차 전도성 막 코팅 조성물, 및 불화마그네슘 졸, 무기 졸, 무기-무기 복합 졸, 및 유기-무기 복합 졸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 졸을 포함하는 보호층 코팅 조성물을 함유하는 것을 특징으로 하는 투명 전도성 막 코팅 조성물, 상기 1차 전도성 막 코팅 조성물 및 보호층 코팅 조성물을 동시에 또는 차례로 코팅하고 건조하여 투명 전도성 막을 제조하는 방법 및 이로부터 제조된 투명 전도성 막에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 투명 전극은 투명한 유리 기판 또는 얇은 고분자 기판 위에 물리화화적인 방법으로 원자, 분자 또는 이온을 응축시킨 것으로, 가시광 영역(380-780 nm 파장)에서 투명하고, 전기전도도가 큰 전극을 의미한다. 보다 구체적으로, 투명 전극은 광투과도가 약 80% 이상이고, 면저항이 $500 \Omega/\square$ 이하인 박막을 의미한다.
- [3] 투명 전극의 재료로 사용되기 위해서는 전기적, 광학적 특성 및 에칭 특성이 우수한 재료가 필요하다. 현재까지 개발된 재료로는 가장 우수한 물성을 나타내고 있는 ITO(Indium tin oxide)가 널리 사용되고 있다. 하지만 ITO는 고가의 희소금속인 인듐을 주성분으로 하고 있기 때문에 이를 대체할만한 투명 전극 재료가 요구되고 있다.
- [4] 이에 금, 은, 구리 등의 금속을 스퍼터링하여 얇은 박막으로 만들어 투명 전극으로 사용한 시도가 있었으나, 이는 전기전도도는 우수하지만 가시광 영역의 광투과도가 떨어지며, 하부 기판과의 접착력이 좋지 않다는 문제점이 있다.
- [5] 또한 ZnO 박막은 저가의 재료이나 전기전도성이 ITO에 비해 낮고, SnO_2 에 Sb를 소량 첨가한 ATO 박막은 에칭이 되지 않고 소성 온도가 높다는 문제점이 있다.
- [6] 또한 졸-겔(Sol-Gel) 합성을 이용하여 산화막을 만드는 방법도 사용되고 있으나 여전히 전기전도성이 낮고, 소성 온도가 350°C 를 넘는 고온 공정을 필요로 한다는 문제점이 있다.
- [7] 또한 ZnO, ITO, IZO 등의 산화물을 나노 크기의 입자로 제조하고 이를 이용하여 잉크나 페이스트를 제조하여 투명 전극을 제조하는 방법도 있으나, 나노 크기의 산화물 제조가 어렵고 250°C 이상의 비교적 고온 공정인

필요하다는 문제점이 있다.

- [8] 이에 최근에는 금속 나노와이어를 투명 전극에 적용하는 시도가 이루어지고 있다.
- [9] 투명 전극용 전도성 잉크에서 금속 나노와이어는 투명 전극 형성시 네트워크를 형성하여 전기전도성을 확보하는 역할을 한다. 금속 나노와이어 네트워크가 촘촘히 형성될수록 투명 전극의 전기전도도는 향상되나 가시광 투과율이 떨어지고 과도한 비용이 소요되는 문제점이 있다. 또한 금속 나노와이어로 전도성 네트워크를 형성하더라도 네트워크의 단선이 필연적으로 발생하게 될 뿐 아니라 네트워크 사이의 빈공간은 전도성을 가지지 못하는 부도체 영역으로 남게 된다. 또한 금속 나노와이어는 나노 구조체로서 활성이 기존 물질보다 강해서 보호층 없이 대기에 노출될 경우 산화 및 부식 경향이 강하다. 특히 은 나노와이어는 고전도 특성을 가지며 가시광 영역에서 투명하지만, 대기 중에서 산화 및 부식에 의해 약 15-20% 정도 저항이 상승하는 것으로 알려져 있으며, 이를 방지하기 위해서는 별도의 산화방지제 또는 다수의 보호층을 사용해야 하는 문제점이 있었다. 이 때문에 습식 에칭이 어려워, 고가의 레이저를 사용하기도 하며, 이는 공정이 어렵고 수율이 낮은 문제가 있다.
- [10] 또한, 다수의 보호층을 사용할 경우 금속 나노와이어를 적용한 투명전도성 필름의 공정이 복잡해지면서 오히려 ITO 필름보다 제품 품질 및 수율이 떨어져 상업적인 용도로 쓰기가 어려운 단점이 있다. 이에, 이러한 다층의 보호막 보다는 단층 또는 복층으로 경도, 접착력 및 에칭 특성 확보가 중요한 과제이다.
- [11] 따라서 최적화 된 전기적 특성, 광학적 특성 및 산에 의한 에칭이 투명전도성 막의 품질 및 제조 공정에 직접적인 영향을 미칠 수밖에 없다.
- [12] 미국 특허 7,585,349호는 실버 나노와이어를 이용한 투명전도성 막을 개시하고 있으며, 대부분 표면이 약간의 도전성을 가지는 폴리아크릴레이트 등의 유기 바인더 수지 성분을 기재물질 즉 매트릭스로 채용하여 실버 나노와이어 코팅을 진행하고 있다. 이러한 기재물질을 채용할 경우 광학적 특성 및 전기적인 특성의 구현이 가능하지만 산에 의한 에칭이 어려워 투명전도성 막 제조의 공정이 복잡해지고 품질이 떨어질 수밖에 없다.
- [13] 여기서 기재물질의 역할은 실버나노와이어의 보호층의 역할을 하면서 기재에서 실버 나노와이어가 떨어지지 않도록 접착력을 제공하는 물질을 의미하는 것으로 보호층이 쉽게 에칭이 되어야 하부층 또는 동일층에 존재하는 실버나노와이어의 에칭이 쉬워질 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 금속 나노와이어의 기재물질로 투명한 금속 산화물 기반의 졸(Sol)을 사용하여 전기적 특성 및 광학적 특성을 구비하면서도 동시에 산을 통해 쉽게 에칭이 가능한 투명 전도성

막 코팅 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

- [15] 본 발명은 또한 상기 코팅 조성물을 이용하여 투명 전도성 막을 제조하는 방법 및 이로부터 제조된 투명 전도성 막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [16] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은
- [17] 1) 금속 나노와이어 및 분산액을 포함하는 1차 전도성 막 코팅 조성물; 및
- [18] 2) 불화마그네슘 졸, 무기 졸, 무기-무기 복합 졸, 및 유기-무기 복합 졸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 졸을 포함하는 보호층 코팅 조성물을 함유하는 것을 특징으로 하는 투명 전도성 막 코팅 조성물을 제공한다.
- [19]
- [20] 또한 본 발명은 또한 기판 위에 상기 1차 전도성 막 코팅 조성물과 상기 보호층 코팅 조성물을 이용한 투명 전도성 막의 제조방법을 제공한다.
- [21]
- [22] 또한 본 발명은 투명 전도성 막의 제조방법에 의하여 제조되는 투명 전도성 막을 제공한다.

발명의 효과

- [23] 본 발명의 코팅 조성물을 이용하여 제조된 투명 전도성 막은 금속 나노와이어를 포함하고, 이의 기재물질로서 투명한 금속 산화물 기반의 불화마그네슘 졸, 무기 졸, 무기-무기 복합 졸, 및 유기-무기 복합 졸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 졸을 포함하여 면저항, 내환경성, 전투과도 및 헤이즈의 특성이 우수할 뿐 아니라, 습식 에칭 공정에서도 쉽게 에칭이 가능하고 굴절률 조절이 용이하며, 농도 조절을 통해 넓은 범위의 투명 전도막 구현이 가능하므로, 액정 표시장치, 플라즈마 표시장치, 터치패널, 전계발광 장치, 박막태양전지, 염료감응태양전지, 무기물 결정질 태양전지 등의 전극에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [24] 도 1은 본 발명에 따라 제조된 투명 전도성 필름의 습식 에칭 처리 전 광학 현미경 사진이다.
- [25] 도 2는 본 발명에 따라 제조된 투명 전도성 필름의 습식 에칭 처리 후 광학 현미경 사진이다.
- [26] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 적층 구조이다.
- [27] 도 4는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 적층 구조이다.
- [28] 도 5는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 적층 구조이다.
- [29] 도 6은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 적층 구조이다.
- [30] 도 7은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 적층 구조이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [31] 본 발명의 투명 전도성 막 코팅 조성물은 금속 나노와이어의 기재물질로서

금속 산화물 기반의 불화마그네슘 졸, 무기 졸, 무기-무기 복합 졸, 및 유기-무기 복합 졸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 졸을 사용하는 것을 특징으로 하며, 구체적으로는 1) 금속 나노와이어 및 분산액을 포함하는 1차 전도성 막 코팅 조성물; 및 2) 불화마그네슘 졸, 무기 졸, 무기-무기 복합 졸, 및 유기-무기 복합 졸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 졸을 포함하는 보호층 코팅 조성물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[32]

[33] 이하 본 발명을 자세히 설명한다.

[34]

[35] 1. 1차 전도성 막 코팅 조성물[36] a) 금속 나노와이어

[37] 본 발명은 1차 전도성 막 코팅 조성물의 도전성 물질로서 금속 나노와이어를 사용한다.

[38] 본 발명에서 사용가능한 금속은 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는 금, 은, 구리, 알루미늄, 니켈, 주석, 팔라듐, 백금, 아연, 철, 인듐, 마그네슘 등의 I족, IIA족, IIIA족, IVA족 및 VII B족 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속을 사용하는 것이 좋으며, 더욱 바람직하게는 아연, 알루미늄, 주석, 구리, 은 및 금으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속을 사용하는 것이 좋다.

[39] 상기 금속 나노와이어는 직경이 15 nm 내지 120 nm, 길이가 5 μ m 내지 60 μ m인 것이 바람직하며, 하기에 기술될 분산액에 대하여 농도를 임의로 조절하여 사용할 수 있으며, 0.05 내지 0.5 중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다.

[40]

[41] b) 분산액

[42] 상기 분산액은 금속 나노와이어 분산액의 점도 조절, 원활한 박막 형성, 금속 나노와이어의 분산성, 불화마그네슘 졸, 무기 졸, 무기-무기 복합 졸, 및 유기-무기 복합 졸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 졸과의 혼합성 등을 고려하여 적절히 선정할 수 있다.

[43] 예를 들어, 상기 분산액으로는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 이소프로필아세테이트, 부탄올, 2-부탄올, 옥탄올, 2-에틸헥사놀, 펜탄올, 벤질알콜, 헥산올, 2-헥산올, 사이클로헥산올, 테르피네올, 노나놀, 메틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노부틸에테르, 2-프로판올, 디아세틸, 아세틸아세톤, 1,2-디아세틸에탄, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 2-메톡시에틸아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈,

N-메틸아세트아마이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 용매를 사용할 수 있고, 바람직하게는 에탄올, 이소프로판올 단독 또는 이를 포함하는 혼합용매를 사용할 수 있다.

[44]

[45] 또한 상기 분산액에는 유기 바인더 수지를 더욱 포함할 수 있다. 상기 유기 바인더 수지를 첨가할 경우 분산액의 점도를 조절하고 금속 나노와이어 분산액의 코팅성을 향상시키고, 기판과 부착력을 증가시키며, 박막의 유연성을 더욱 증가시킬 수 있다.

[46]

상기 유기 바인더 수지로는 폴리이미드, 아크릴 폴리머, 에폭시, 폴리에틸렌글리콜, 폴리에스테르, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈, 셀룰로오스, 폴리비닐알콜, 폴리우레탄, 폴리아크릴로니트릴 등이 사용될 수 있으며, 셀룰로오스 수지 중에서도 하이드록시 프로필 메틸 셀룰로오스, 하이드록시 에틸 셀룰로오스, 하이드록시 프로필 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스, 카르복실 메틸 셀룰로오스 등을 사용할 수 있다. 바람직하기로는 상기 유기 바인더 수지의 중량평균분자량은 10,000 내지 2,000,000이다.

[47]

상기 유기 바인더 수지는 코팅 조성물에 0.02-3 중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 범위 내인 경우 코팅액의 점도 조절, 코팅성 향상, 기판과의 부착력 증가, 유연성 부여, 투명 전도성 막이 일정 이상 휘어질 경우 금속 나노와이어가 기판에서 이탈방지, 코팅의 균일성을 통한 전기전도성이 우수한 막의 형성, 우수한 투명 도전막의 접촉 저항, 우수한 광학특성을 동시에 확보할 수 있다. 상기 유기 바인더 수지의 함량이 지나치게 많은 경우 도막 두께가 지나치게 두꺼워질 수 있으며, 이로 인하여 막 전체가 노란색을 띄게 되어 시인성에 악영향을 주게 된다.

[48]

[49] 2. 보호층 코팅 조성물

[50]

본 발명에서 보호층 코팅 조성물은 금속 나노와이어를 보호하고 굴절률 조절을 통해 시인성을 개선하기 위한 기재물질로서 불화마그네슘 졸, 무기 졸, 무기-무기 복합 졸, 및 유기-무기 복합 졸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 졸을 사용한다.

[51]

[52] a) 불화마그네슘 졸

[53]

상기 불화마그네슘 졸은 마그네슘 화합물과 불소 화합물을 용매 중에 혼합하여 반응시켜 제조할 수 있다. 마그네슘 화합물의 구체적인 예로는 마그네슘 하이드록사이드, 마그네슘 옥사이드, 마그네슘 메톡사이드, 마그네슘 에톡사이드, 마그네슘 아세테이트, 마그네슘 설페이트, 마그네슘 나이트레이트 등이 사용될 수 있고, 불소 화합물로는 트리플루오르 아세트산, 불산, 암모늄 플루오라이드, 플루오린 등을 이용할 수 있다. 용매로는 물, 메탄올, 에탄올,

프로판올, 이소프로판올, 이소프로필아세테이트, 부탄올, 2-부탄올, 옥탄올, 2-에틸헥사놀, 펜탄올, 벤질알콜, 헥산올, 2-헥산올, 사이클로헥산올, 테르피네올, 노나놀, 메틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노부틸에테르, 2-프로판올, 디아세틸, 1,2-디아세틸에탄, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 2-메톡시에틸아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 용매를 사용할 수 있고, 바람직하게는 메탄올 단독 또는 이를 포함하는 혼합용매를 사용할 수 있다.

[54]

[55] b) 무기졸

[56] 상기 무기 졸로는 금속 산화물 졸을 사용할 수 있으며, 금속 산화물로는, 예를 들어, ZnO , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 및 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 것이 사용될 수 있으며, 폴리 실록산, 폴리 디메틸 실록산, 폴리 실라잔, 폴리실세스퀴옥산, 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산(POSS) 등이 함께 쓰일 수 있다. 상기 금속 산화물의 굴절률은 1.3 내지 2.0인 것이 바람직하다.

[57] 금속 산화물을 합성하기 위해 사용되는 금속 전구체는 다양하게 선택될 수 있으며, 보다 구체적으로 Al_2O_3 또는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 금속 산화물 졸을 합성하기 위해서는 알루미늄 아세테이트(Aluminium acetate), 알루미늄 아세틸 아세톤(Aluminium acetylacetonate), 알루미늄 에틸아세틸 아세톤(aluminium ethyl acetylacetonate), 알루미늄 메틸 아세틸 아세톤(Aluminium methyl acetylacetonate), 알루미늄 이소프로폭사이드(Aluminium isopropoxide) 등이 사용될 수 있고; ZnO 금속 산화물 졸을 합성하기 위해서는 아연 아세테이트(Zinc acetate), 아연 아세틸아세톤(Zinc acetylacetonate) 등이 사용될 수 있고; MgO 금속 산화물 졸을 합성하기 위해서는 마그네슘 아세테이트(Magnesium acetate), 마그네슘 메톡사이드(Magnesium methoxide), 마그네슘 에톡사이드(Magnesium ethoxide) 등이 사용될 수 있고; TiO_2 금속 산화물 졸을 합성하기 위해서는 타이타늄 아세테이트(titanium acetate), 타이타늄 아세틸아세톤(Titanium acetylacetonate), 타이타늄 이소프로폭사이드(Titanium isopropoxide) 등이 사용될 수 있으며; SiO_2 금속 산화물 졸을 합성하기 위해서는 테트라에틸 오소실란(TEOS), 테트라메톡시실란(TMOS), 테트라에톡시에틸실란(TEES), 1,2-비스(트리에톡시실리)에탄 (BTSE) 등이 사용될 수 있다.

[58] 무기졸에 사용되는 용매는 상기 불화마그네슘 졸에 사용되는 용매가 사용될 수 있다.

[59]

[60] c) 무기-무기 복합졸

[61] 상기 무기-무기 복합졸은 상기 불화마그네슘 졸 및 무기졸에 사용되는 1종 이상의 금속 산화물을 혼합한 다음, 졸-겔 합성을 통해 형성할 수 있다.

혼합비율은 임의로 조절할 수 있다. 예를 들어, ZnO-MgF_2 복합 졸의 제조를 위해서는, ZnO 졸 합성시 이미 합성된 MgF_2 졸을 첨가하거나 각각 합성된 졸을 일정 비율 섞어서 쓸 수 있다.

[62] 상기 무기-무기 복합졸은 전도성 막과 기판과의 굴절률을 용이하게 조절할 수 있게 된다.

[63] 무기-무기 복합졸에 사용되는 용매는 상기 불화마그네슘 졸에 사용되는 용매가 사용될 수 있다.

[64]

[65] d) 유기-무기 복합졸

[66] 상기 유기-무기 졸은 상기 불화마그네슘 졸, 무기졸, 및 무기-무기 복합졸로 이루어지는 1종 이상의 금속 산화물 졸에 유기바인더를 도입하여 보호층에 유연성을 증가시키거나 전도성 막의 굴절률을 추가로 조절할 수 있다.

[67] 상기 유기 바인더 수지로는 폴리아미드, 아크릴 폴리머, 에폭시, 폴리에틸렌글리콜, 폴리에스테르, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈, 셀룰로오스, 폴리비닐알콜, 폴리우레탄, 폴리아크릴로니트릴 등이 사용될 수 있으며, 셀룰로오스 수지 중에서도 하이드록시 프로필 메틸 셀룰로오스, 하이드록시 에틸 셀룰로오스, 하이드록시 프로필 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스, 카르복실 메틸 셀룰로오스 등을 사용할 수 있다. 바람직하기로는 상기 유기 바인더 수지의 중량평균분자량은 10,000 내지 2,000,000이다.

[68] 상기 유기 바인더 수지는 졸에 대하여 0.05-5 중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 범위 내인 경우 굴절률 및 연성 확보, 내환경성 향상, 에칭 후 시인성 개선, 및 투명 도전막의 양호한 접착 저항을 동시에 확보할 수 있다.

[69] 무기-유기 복합졸에 사용되는 용매는 상기 불화마그네슘 졸에 사용되는 용매가 사용될 수 있다.

[70]

[71] 본 발명에서 상기 보호층 코팅 조성물에서 불화마그네슘 졸, 무기 졸, 무기-무기 복합 졸, 및 유기-무기 복합 졸의 함량은 임의로 적절히 조절 가능하며, 바람직하기로는 0.1-15 중량%, 더욱 바람직하기로는 1-10 중량%로 사용하는 것이 좋다. 상기 범위 내인 경우 제조되는 전도성 막의 전기적 특성 및 광학적 특성을 구비하면서도 동시에 산을 통해 쉽게 에칭이 가능하다.

[72]

[73] 본 발명에서 상기 보호층 코팅 조성물은 필요에 따라 당업계에서 통상적으로 사용되는 첨가제를 포함할 수 있다.

[74]

[75] 바람직하기로 상기 보호층 코팅 조성물은 불화마그네슘 졸을 포함하는 것이 좋다. 이 경우, 불화마그네슘 졸을 단독으로 포함하거나, 무기-무기 복합졸 또는 무기-유기 복합졸에 불화마그네슘을 사용하는 것 일 수 있다. 불화마그네슘을 사용하는 경우 특히 전기적 특성 및 에칭특성이 우수하다.

[76]

[77] 본 발명에서 상기 1차 전도성 막 코팅 조성물과 보호층 코팅 조성물은 혼합하여 사용하거나; 또는 금속나노와이어 전도성 막 하부 또는 상부에 단일층 또는 2개 이상의 복층으로 보호층을 형성할 수 있으며, 상기 졸들은 단독으로 보호층을 형성하거나 또는 2종 이상 혼합하여 보호층을 형성할 수도 있다. 특히 보호층 전도성 막의 상부에 가지는 경우 습식 에칭이 가능해 짐으로써 후속 공정에서의 편의성을 더욱 도모할 수 있다.

[78]

[79] 또한 본 발명은 기판 위에 상기 1차 전도성 막 코팅 조성물과 상기 보호층 코팅 조성물을 이용한 투명 전도성 막의 제조방법 및 상기 방법에 의하여 제조된 투명 전도성 막을 제공한다.

[80]

[81] 본 발명에서 투명 전도성 막의 제조는 상기 불화마그네슘 졸, 무기 졸, 무기-무기 복합 졸, 및 유기-무기 복합 졸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 졸을 포함하는 보호층 코팅 조성물에 금속 나노와이어 및 분산액을 포함하는 1차 전도성 막 코팅 조성물에 분산시킨 일액형 조성물을 기판에 코팅한 다음 건조하는 단계를 포함하거나, 또는

[82] 기판 위에 상기 1차 전도성 막 코팅 조성물과 상기 보호층 코팅 조성물을 각각 순차적으로 코팅하고 건조하는 다층막을 형성하는 단계를 포함하는 것 일 수 있다.

[83] 바람직하기로는 다층막을 통해 투명 전도성 막을 형성하는 방법이 금속 나노와이어의 접촉 저항에 영향을 미치지 않기 때문에 원하는 고 전도도를 용이하게 얻을 수 있고, 코팅시 균일도가 우수하여 고 전도도, 고 신뢰성의 투명전도성 막을 얻을 수 있어 좋다.

[84] 상기에서 다층막을 형성하는 것은 도 3 내지 6에 기재된 것과 같이 기판과 전도성 막 사이에 1층 이상의 보호층을 형성할 수 있으며, 전도성 막 상부에 1층 이상의 보호층을 형성할 수 있다. 바람직하기로는 상기 보호층 중 적어도 하나는 불화마그네슘을 사용하여 형성된 것이 좋으며, 더욱 바람직하기로는 전도성 막 바로 위 상부에 불화마그네슘을 사용하여 보호층을 형성하는 것이 좋다. 이 경우 투명 전도성 막의 전기적 특성, 광학적 특성 및 에칭 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 본 발명에 있어서 특히 전기적 특성은 전도성 막 단독 사용 시 보다 면저항이 30~70% 감소되는 효과를 보인다. 이는 보호층이 전도성 막 위에 형성될 때 보호층 물질이 수축되어 전도성 막을 형성하는 금속 나노와이어 간의

접촉을 증가시켜 접촉 저항을 감소시키기 때문이다. 또한 보호층이 함께 사용되면 전도성 막 단독으로 사용할 때 보다 전 투과도는 0.5~5% 증가하고, Haze(탁도)는 2~50% 감소하는 효과를 보인다. 이는 보호층 조성물에 의한 굴절률 조절 효과에 기인한 것이다. 이러한 효과를 보이기 위해 본 발명의 보호층은 최종 형성된 보호층의 두께가 10~500 nm의 두께로 형성하는 것이 바람직하다. 상기 범위를 벗어나 10 nm미만의 두께로 보호층이 형성되면 전도성 막을 충분히 덮지 못하고 일부 전도성 막이 노출될 수 있으며, 이렇게 되면 면저항 감소, 전 투과도 상승, Haze 감소 효과를 얻을 수 없게 될 수 있다. 이와 반대로 500 nm를 초과하여 보호층을 형성하면, 보호층의 면저항 저감 효과가 사라질 수 있으며, 투과도 증가, Haze 감소 현상은 나타나지 않을 수 있다.

[85]

[86] 본 발명에서 상기 코팅 및 건조는 당업계에서 통상적으로 사용되는 인쇄 및 건조방법이 적용될 수 있으며, 예를 들어 인쇄는 그라비아 오프-셋(Gravure off-set) 인쇄, 그라비아 다이렉트(Gravure direct) 인쇄, 마이크로 그라비아(Micro Gravure) 인쇄, 스크린(Screen)인쇄, 임프린팅 방법, 스핀코팅(spin coating), 슬릿 코팅(slot coating), 슬롯 다이 코팅(slot die coating) 등을 이용하여 통상적으로 사용되는 투명 기판, 예를 들어, 폴리이미드(PI) 기판, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 기판, 폴리카보네이트(PC) 기판, 싸이클로올레핀폴리머(COP) 기판, 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 기판 등에 인쇄될 수 있다. 또한, 코팅 두께는 용도에 따라 적절히 조절될 수 있으며, 일예로 0.1-100 μm 의 두께일 수 있다.

[87]

[88] 또한 본 발명에서는, 상기 코팅된 막을 건조하기 위하여, 저온에서 열처리할 수 있다.

[89] 대부분의 졸-겔 합성으로 만들어진 금속산화물은 결정상으로 만들어지기 위해 높은 온도에서 소성하는 것이 일반적인 방법이다. 하지만, 본 발명에서 금속 나노와이어의 부착력을 향상시키고 보호층으로 사용하고자 하는 금속 산화물 졸의 경우에는 200 $^{\circ}\text{C}$ 미만의 온도에서 열처리할 수 있으며, 바람직하게는 60-180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하는 것이 좋다. 이와 같은 금속 산화물 졸의 저온 열처리는 결정상(crystal) 형태가 아닌 아모포스(Amorphous)상 또는 중합되면서 분자량이 큰 젤상으로 변환되어 보호층 또는 부착력을 증가시키는 역할을 한다.

[90] 또한, 400 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서만 결정상이 증가하는 금속 산화물의 특성상 높은 온도에서의 소성은 후속공정인 에칭이 안 될 가능성이 많기 때문에 본 발명에서는 오히려 결정상이 아닌 아모포스상이나 분자량이 큰 젤상이 더욱 바람직하다.

[91]

[92] 상기 방법에 의해 얻어진 투명전도성 막은 당분야에서 통상적인 방법에 따라 포토 공정 및 에칭 공정을 수행함으로써 패턴 형성이 가능하다.

[93]

[94] 본 발명은 또한 상기 방법에 따라 제조된 투명 전도성 막을 제공한다. 본 발명의 조성물 및 방법을 이용하여 제조된 투명 전도성 막은 광투과도가 약 90% 이상이고, 면저항이 $200 \Omega/\square$ 이하이며, 면저항, 내환경성, 전투과도 및 헤이즈의 특성이 우수할 뿐 아니라, 습식 에칭 공정에서도 쉽게 에칭이 가능하고 농도 조절을 통해 넓은 범위의 투명 전도막 구현이 가능하므로, 전기장치 또는 광학장치에 유용하게 활용될 수 있으며, 구체적인 예로는 액정 표시장치, 플라즈마 표시장치, 터치패널, 전계발광 장치, 박막태양전지, 염료감응태양전지, 무기물 결정질 태양전지 등의 전극에 유용하게 활용될 수 있다.

[95]

[96] 본 발명에서 바람직하기로 광투과도는 88%, 더욱 바람직하기로는 90% 이상이며, 면저항은 바람직하기로 $150 \Omega/\square$ 이하, 더욱 바람직하기로는 $100 \Omega/\square$ 이하, 가장 바람직하기로는 $80 \Omega/\square$ 이하이다.

[97]

[98] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[99]

[100] 합성예 1: SiO_2 졸의 합성

[101] 물, 에탄올 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르를 각각 2:5:3의 비율로 혼합한 용매 30 g에 옥살산 0.5 g을 투입한 후, 40-70 °C까지 승온하며 교반하였다. 승온이 완료되면, 테트라오소실란(TEOS) 0.05 몰을 첨가하여 2시간 이상 반응시켜 SiO_2 졸을 합성하였다.

[102]

[103] 합성예 2: TiO_2 졸의 합성

[104] 사염화티타늄 0.005 몰, 벤질알코올 0.094 몰 및 에탄올 0.034 몰을 혼합한 후, 70-90 °C 온도에서 6시간 이상 반응시켜 흰색의 이산화티타늄 분말을 형성하였다. 상기 이산화티타늄 분말을 디에틸에테르로 세척하며 원심분리기로 이산화티타늄 분말을 분리하였다. 분리된 이산화티타늄 분말을 에탄올 3 g에 분산처리한 후, 세슘카보네이트를 2-에톡시에탄올에 0.2 중량%로 녹인 용액 3 g과 교반시켜 TiO_2 졸을 합성하였다.

[105]

[106] 합성예 3: MgF_2 졸의 합성

[107] 마그네슘 전구체로써 마그네슘 메톡사이드 또는 마그네슘 아세테이트 1 몰을 메탄올에 용해시켜 교반한 후, 불소 이온을 부여하기 위해 불산 또는 트리플로로아세트산을 마그네슘 전구체 대비 2 몰의 양으로 첨가하여 60-90 °C 사이에서 12시간동안 이산 반응을 시킨 다음, 하루 이상 에이징(Aging) 처리하여 MgF_2 졸을 합성하였다.

[108]

[109] 합성예 4: ZnO 졸의 합성

[110] 아연 전구체로써 ZnO 입자 0.5 몰을 메탄올 및 에탄올의 5:5 혼합 용매에 첨가 후, 온도를 50 °C까지 승온하였다. 그 이후, 아세틸 아세톤, 메틸 아세틸아세토네이트 또는 에틸 아세틸아세토네이트 1 몰을 첨가하여 ZnO 졸을 합성하였다.

[111]

[112] 합성예 5: Al₂O₃ 졸의 합성

[113] 알루미늄 전구체로써 Al₂O₃ 입자 0.5 몰을 메탄올 및 에탄올의 5:5 혼합 용매에 첨가 후, 온도를 50 °C까지 승온하였다. 그 이후, 아세틸 아세톤, 메틸 아세틸아세토네이트 또는 에틸 아세틸아세토네이트 1 몰을 첨가하여 Al₂O₃ 졸을 합성하였다.

[114]

[115] **[실시예 1-20]**

[116] 위에서 합성된 졸을 이용하여 도 3과 같은 형태로 적층 구조를 형성하였다. 기관(11)은 투명 전도성 막을 제조하기 위해서 유연한 플라스틱 기관이 사용 되었으며, PET를 사용하였다. 금속 나노와이어 및 분산액을 포함하는 전도성 막(12) 코팅 조성물은 실버 나노와이어를 에탄올에 0.1-0.2 중량%로 희석하여 준비하였다. 1차(15) 및 2차 보호층(16)은 위에서 제시된 졸 합성법에 따라 제조하였으며 졸 합성 중에 하이드록시 프로필 셀룰로오즈 0.5 g을 첨가 후 동일한 과정을 거쳐 유기-무기 복합 졸을 완성하였으며, 준비된 유기-무기 복합 졸을 에탄올(Ethanol)에 7 중량%로 희석하여 보호층 코팅액을 준비하였다. 그리고 무기-무기 복합졸은 제시된 졸 합성법에 따라 제조된 졸을 1:1 중량비로 혼합하여 제조하였다.

[117] 금속 나노와이어 전도성 막은 코팅 두께가 18-25 μm 가 되도록 슬릿 다이 코팅 또는 마이크로 그라비아 코팅, 그라비아 코팅, 바 코팅 등을 통해 코팅을 진행하였으며, 대류가 원활한 100-130 °C 오븐에서 건조하였다.

[118] 1차 및 2차 보호층도 마찬가지로 금속 나노와이어 전도성 막의 코팅 방법대로 코팅 두께가 15-20 μm 가 되도록 코팅하였으며, 1차 전도성 막의 건조 방법에 따라 건조하였다.

[119] 투명전도성 막 제조에 사용된 1차 및 2차 보호층 조성물과 완성된 투명 전도성 필름의 성능은 평가하여 하기 표 1에 표기하였으며, 일련의 포토 공정인 감광성물질도포—노광—현상—에칭 공정을 통해 에칭 특성을 파악하였다.

[120] 그 외 각 항목의 성능 평가는 하기와 같이 수행하였다.

[121] 1) 면저항: 면저항 측정기를 통해 단위면적당 표면저항을 측정하였다.

[122] 2) 내환경성: 온도 85 °C, 습도 85% 조건에서 면저항이 변하지 않는 시간을 측정하였다.

[123] 3) 전 투과도: 400-800 nm 파장 영역에서 분광광도계를 이용하여 가시광 투과도를 측정하였다.

- [124] 4) 헤이즈: NIPPON DENSHOKU사의 헤이즈 미터COH 400을 이용하여 측정하였다.
- [125] 5) 습식 에칭 시간: 에칭액으로 과산화수소, 질산 혼합액을 사용하여 도전성이 없어지는 시간을 측정하였다.
- [126] 표 1

[Table 1]

	1차보호층	2차 보호층	면 저항($\Omega/\square$)	내 환경성 평가 결과	전 투과도 (%)	Haze (%)	Wet etching Time(s)
실시 예 1	MgF ₂	MgF ₂	75	432	91.15	0.72	< 10
실시 예 2	MgF ₂	SiO ₂	84	432	91.05	0.96	300
실시 예 3	MgF ₂	ZnO	87	384	91.46	0.83	< 10
실시 예 4	MgF ₂	TiO ₂	40	432	91.49	0.68	< 10
실시 예 5	MgF ₂	Al ₂ O ₃	95	432	91.48	1.03	90
실시 예 6	MgF ₂	MgF ₂ +HPC	95	420	90.16	0.92	30
실시 예 7	SiO ₂	MgF ₂	67	420	91.48	0.71	< 10
실시 예 8	SiO ₂	MgF ₂ +HPC	55	432	91.07	0.67	< 10
실시 예 9	SiO ₂	MgF ₂ +ZnO	95	432	90.31	0.93	< 10
실시 예 10	MgF ₂ +HPC	MgF ₂	62	384	92.09	0.99	50
실시 예 11	MgF ₂ +HPC	MgF ₂ +HPC	65	360	92.12	0.94	45
실시 예 12	MgF ₂ +HPC	SiO ₂	95	360	91.00	1.11	300
실시 예 13	MgF ₂ +HPC	SiO ₂ +HPC	114	360	91.59	1.24	180
실시 예 14	MgF ₂ +HPC	TiO ₂	54	420	90.96	0.67	20
실시 예 15	MgF ₂ +HPC	TiO ₂ +HPC	71	384	92.38	0.68	30

실시예 16	MgF ₂ +HPC	ZnO	138	360	92.83	1.34	40
실시예 17	MgF ₂ +HPC	ZnO+HPC	132	360	90.05	1.26	50
실시예 18	MgF ₂ +ZnO	MgF ₂	92	360	91.45	0.81	< 10
실시예 19	MgF ₂ +ZnO	MgF ₂ +HPC	87	384	92.83	1.31	40
실시예 20	MgF ₂ +ZnO	MgF ₂ +SiO ₂	107	384	90.96	1.08	< 10

[127]

[128] **[실시예 21-42]**

[129] 위에서 합성된 졸을 이용하여 도 4와 같은 형태로 적층 구조를 형성하였다. 2차 보호층(16)위에 추가로 3차 보호층(17)을 형성하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1-20과 동일한 방법을 수행하여 투명전도성 필름을 얻었으며, 물성 및 성능 평가를 하기 표 2에 표기하였다.

[130] 표 2

[Table 2]

	1차보호층	2차 보호층	3차 보호층	면 저항($\Omega/\square$)	내 환경성 평가 결과	전 투과도 (%)	Haze (%)	Wet etching Time(s)
실시예 21	MgF ₂	MgF ₂	SiO ₂	92	624	90.26	1.04	300
실시예 22	MgF ₂	SiO ₂	SiO ₂	106	624	89.93	0.92	480
실시예 23	SiO ₂	MgF ₂	SiO ₂	110	648	90.68	0.96	300
실시예 24	Al ₂ O ₃	MgF ₂	ZnO	121	600	90.06	1.29	70
실시예 25	MgF ₂	SiO ₂	MgF ₂	86	600	91.11	0.84	240
실시예 26	MgF ₂	ZnO	MgF ₂	95	588	90.97	0.93	50
실시예 27	MgF ₂	TiO ₂	MgF ₂	75	612	91.24	0.71	15
실시예 28	MgF ₂	MgF ₂	TiO ₂	75	624	90.14	0.68	< 10
실시예 29	MgF ₂ +HP C	MgF ₂	SiO ₂	94	588	91.26	0.89	300
실시예 30	MgF ₂ +HP C	MgF ₂	ZnO	85	600	91.75	0.69	30
실시예 31	MgF ₂ +HP C	MgF ₂	TiO ₂	92	624	92.07	0.76	20
실시예 32	MgF ₂ +HP C	MgF ₂	Al ₂ O ₃	122	648	91.68	0.48	90
실시예 33	MgF ₂ +HP C	MgF ₂ +H PC	Al ₂ O ₃	132	648	91.48	0.71	120
실시예 34	MgF ₂ +HP C	MgF ₂ +H PC	SiO ₂	68	612	90.77	0.83	300
실시예	MgF ₂ +HP	MgF ₂ +H	SiO ₂ +H	76	600	91.30	0.72	120

35	C	PC	PC					
실시예 36	MgF ₂ +HP C	MgF ₂ +H PC	ZnO	100	588	90.27	1.00	60
실시예 37	MgF ₂ +HP C	MgF ₂ +H PC	ZnO+ HPC	95	624	91.17	0.94	70
실시예 38	MgF ₂ + ZnO	MgF ₂	SiO ₂ +H PC	74	600	90.16	0.43	120
실시예 39	MgF ₂ + ZnO	SiO ₂ +HP C	MgF ₂ +H PC	95	588	91.26	0.71	90
실시예 40	MgF ₂ + ZnO	MgF ₂ +Si O ₂	MgF+ TiO ₂	80	612	92.13	0.94	< 10
실시예 41	MgF ₂ + ZnO	Al ₂ O ₃ +H PC	MgF ₂ +H PC	105	600	91.85	0.77	60
실시예 42	MgF ₂ + ZnO	MgF ₂ +Si O ₂	MgF ₂ + HPC	93	588	91.01	0.83	20

[131]

[132] [실시예 43-64]

[133] 위에서 합성된 줄을 이용하여 도 5와 같은 형태로 적층 구조를 형성하였다. 기관(11) 위에 금속 나노와이어 전도성 막(12)을 형성하고 그 위에 보호층(13)을 형성하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1-20과 동일한 방법을 수행하여 투명전도성 필름을 얻었으며, 물성 및 성능 평가를 하기 표 3에 표기하였다.

[134] 표 3

[Table 3]

	보호층	면저항($\Omega/\square$)	내 환경성 평가 결과	전투과도 (%)	Haze (%)	Wet etching Time(s)
실시예 43	MgF ₂	59	384	91.18	0.62	< 10
실시예 44	SiO ₂	72	432	90.81	0.86	300
실시예 45	ZnO	95	396	89.76	1.02	< 10
실시예 46	TiO ₂	45	420	91.44	0.57	< 10
실시예 47	Al ₂ O ₃	103	420	89.64	1.13	120
실시예 48	MgF ₂ +HPC	67	420	90.81	0.71	< 10
실시예 49	SiO ₂ +HPC	86	432	90.35	0.86	120
실시예 50	ZnO+HPC	95	396	91.43	0.97	70
실시예 51	TiO ₂ +HPC	51	432	91.45	0.63	< 10
실시예 52	Al ₂ O ₃ +HPC	110	432	90.59	0.99	120
실시예 53	MgF ₂ +Al ₂ O ₃	83	432	90.47	0.82	30
실시예 54	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	85	420	90.24	0.97	180
실시예 55	ZnO+Al ₂ O ₃	100	408	89.55	1.09	50
실시예 56	MgF ₂ +SiO ₂	80	444	91.27	0.77	60
실시예 57	MgF ₂ +TiO ₂	60	420	92.16	0.76	< 10
실시예 58	MgF ₂ +ZnO	75	420	91.04	0.84	< 10
실시예 59	MgF ₂ +Al ₂ O ₃ + HPC	97	384	90.56	0.91	60
실시예 60	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ + HPC	95	384	90.82	1.11	60
실시예 61	ZnO+Al ₂ O ₃ + HPC	110	372	89.26	1.24	70
실시예 62	MgF ₂ +SiO ₂ + HPC	85	420	91.46	0.82	60
실시예 63	MgF ₂ +TiO ₂ + HPC	75	432	91.55	0.83	30
실시예 64	MgF ₂ +ZnO+ HPC	100	432	90.14	0.76	20

[135]

[136] **[실시예 65-84]**

[137] 위에서 합성된 졸을 이용하여 도 6과 같은 형태로 적층 구조를 형성하였다. 1차 보호층(13)위에 2차 보호층(14)을 추가로 형성하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1-20과 동일한 방법을 수행하여 투명전도성 필름을 얻었으며, 물성 및 성능 평가를 하기 표 4에 표기하였다.

[138] 표 4

[Table 4]

	1차보호층	2차 보호층	면 저항($\Omega/\square$)	내 환경성 평가 결과 (85°C/85 %)	전 투과도 (%)	Haze (%)	Wet etching Time(s)
실시예 65	MgF ₂	SiO ₂	60	432	91.27	0.69	300
실시예 66	MgF ₂	ZnO	80	432	90.85	0.76	< 10
실시예 67	MgF ₂	TiO ₂	52	420	91.62	0.63	< 10
실시예 68	MgF ₂	Al ₂ O ₃	100	432	90.03	0.98	90
실시예 69	MgF ₂	MgF ₂ +HPC	75	432	90.85	0.74	< 10
실시예 70	SiO ₂	MgF ₂	80	420	91.06	0.80	150
실시예 71	SiO ₂	MgF ₂ +HPC	65	420	90.43	0.85	150
실시예 72	SiO ₂	MgF ₂ +ZnO	90	432	91.02	0.83	150
실시예 73	SiO ₂	MgF ₂ +TiO ₂	67	432	90.72	0.61	150
실시예 74	MgF ₂ +HPC	MgF ₂	62	384	92.12	0.64	< 10
실시예 75	MgF ₂ +HPC	Al ₂ O ₃	105	384	90.34	0.87	90
실시예 76	MgF ₂ +HPC	SiO ₂	87	420	91.12	0.77	300
실시예 77	MgF ₂ +HPC	SiO ₂ +HPC	85	420	91.72	0.87	180
실시예 78	MgF ₂ +HPC	TiO ₂	60	432	90.87	0.58	20
실시예 79	MgF ₂ +HPC	TiO ₂ +HPC	60	432	90.18	0.71	30
실시예 80	MgF ₂ +HPC	ZnO	95	384	89.93	0.82	40
실시예 81	MgF ₂ +HPC	ZnO+HPC	107	384	89.56	0.95	50
실시예 82	MgF ₂ +ZnO	MgF ₂	85	420	90.48	0.76	< 10
실시예 83	MgF ₂ +ZnO	MgF ₂ +HPC	90	420	91.26	0.72	40
실시예 84	MgF ₂ +ZnO	MgF ₂ +SiO ₂	100	420	90.28	0.83	< 10

[139] [실시예 85-92]

[140] 위에서 합성된 졸을 이용하여 도 7과 같은 형태로 적층 구조를 형성하였다. 기판(11)위에 일액형 금속 나노와이어 코팅 조성물로 투명전도성막(18)을 형성하였다.

[141] 위에서 제시된 졸 합성법에 따라 각각의 졸을 제조하였으며 졸 합성 중에

하이드록시 프로필 셀룰로우스 0.5 g을 첨가 후 동일한 과정을 거쳐 유기-무기 복합 졸을 제조하였다. 그리고 무기-무기 복합졸은 게시된 졸 합성법에 따라 제조된 졸을 1:1 중량비로 혼합하여 제조하였다. 각각의 복합졸은 은 나노와이어가 0.1-0.2 중량%로 희석된 에탄올에 7 중량%로 첨가한 다음, 졸이 멎치지 않도록 잘 교반하여 일액형 금속 나노와이어 코팅 조성물을 제조하였다. 이를 상기 실시예 1-20과 동일한 방법을 수행하여 투명전도성 필름을 얻었으며, 물성 및 성능 평가를 하기 표 5에 표기하였다.

[142]

[143] [비교예 1] 폴리우레탄 폴리머를 이용한 다층막의 제조

[144] 은 나노와이어를 물에 0.1-0.2 중량%로 희석하는 것과, 폴리우레탄 폴리머를 메틸에틸케톤에 7 중량%로 녹여서 보호층 형성용 조성물로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1-20과 동일한 방법으로 다층 투명 전도성 막을 형성하였으며, 물성 및 성능 평가를 표 5에 표기하였다.

[145]

[146] [비교예 2] 폴리우레탄 폴리머를 이용한 단층막의 제조

[147] 은 나노와이어를 물에 0.2-0.4 중량%로 희석하는 것과, 폴리우레탄 폴리머를 메틸에틸케톤에 14 중량%로 녹여서 보호층 형성용 조성물을 제조하고 이를 은 나노와이어 분산액과 1:1비로 혼합하여 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 85-92와 동일한 방법으로 단층 투명 전도성 막을 형성하였으며, 물성 및 성능 평가를 하기 표 5에 표기하였다.

[148] 표 5

[Table 5]

	복합졸 조성	면 저항($\Omega/\square$)	내 환경성 평가 결과 (85°C/85%)	전 투과도 (%)	Haze (%)	Wet etching Time(s)
실시예 85	SiO ₂ +HPC	100	288	91.03	1.03	10
실시예 86	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	70	300	90.67	0.63	40
실시예 87	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ + HPC	70	288	90.73	0.98	15
실시예 88	MgF ₂ +HPC	200	300	92.16	0.57	10
실시예 89	ZnO+HPC	120	300	90.05	1.22	30
실시예 90	ZnO+Al ₂ O ₃	140	300	91.07	1.02	60
실시예 91	ZnO+Al ₂ O ₃ + HPC	140	300	90.55	1.27	60
실시예 92	TiO ₂ +HPC	60	300	91.87	1.41	20
비교예 1	-	240	300	88.38	5.21	에칭불가
비교예 2	-	측정불가	측정불가	89.24	3.82	측정불가

- [149] 상기 표 1 내지 5에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 투명 전도성 막은 면저항, 내환경성, 전투과도 및 헤이즈의 특성이 우수할 뿐 아니라, 습식 에칭 공정에서도 쉽게 에칭이 가능하고 특히 불화마그네슘을 사용하여 별도의 보호층을 형성할 경우 우수한 물성을 나타내었다.

산업상 이용가능성

- [150] 본 발명의 코팅 조성물을 이용하여 제조된 투명 전도성 막은 금속 나노와이어를 포함하고, 이의 기재물질로서 투명한 금속 산화물 기반의 불화마그네슘 졸, 무기 졸, 무기-무기 복합 졸, 및 유기-무기 복합 졸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 졸을 포함하여 면저항, 내환경성, 전투과도 및 헤이즈의 특성이 우수할 뿐 아니라, 습식 에칭 공정에서도 쉽게 에칭이 가능하고 굴절률 조절이 용이하며, 농도 조절을 통해 넓은 범위의 투명 전도막 구현이 가능하므로, 액정 표시장치, 플라즈마 표시장치, 터치패널,

전계발광 장치, 박막태양전지, 염료감응태양전지, 무기물 결정질 태양전지 등의 전극에 유용하게 사용될 수 있다.

청구범위

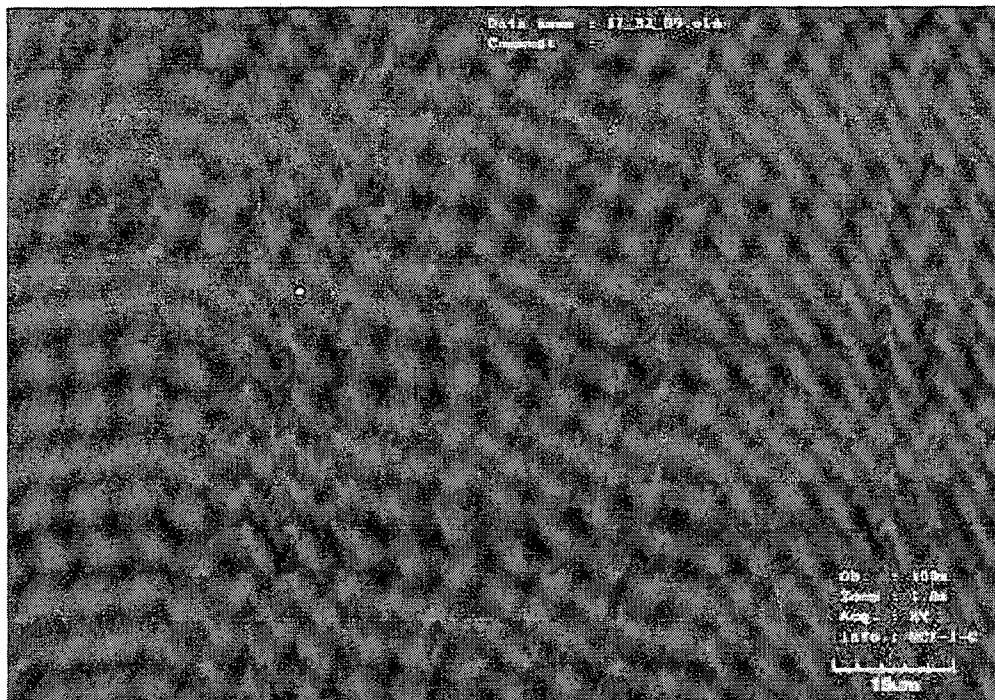
- [청구항 1] 1) 금속 나노와이어 및 분산액을 포함하는 1차 전도성 막 코팅 조성물; 및
2) 불화마그네슘 졸, 무기 졸, 무기-무기 복합 졸, 및 유기-무기 복합 졸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 졸을 포함하는 보호층 코팅 조성물을 함유하는 것을 특징으로 하는 투명 전도성 막 코팅 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 금속 나노와이어는 상기 분산액에 대하여 0.05 내지 0.5 중량%의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 투명 전도성 막 코팅 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 1차 전도성 막 코팅 조성물은 유기 바인더를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 투명 전도성 막 코팅 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 금속 나노와이어의 금속이 금, 은, 구리, 알루미늄, 니켈, 주석, 팔라듐, 백금, 아연, 철, 인듐 및 마그네슘으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 것임을 특징으로 하는 투명 전도성 막 코팅 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 금속 나노와이어의 직경이 15 nm 내지 120 nm, 길이가 5 μm 내지 60 μm 인 것을 특징으로 하는 투명 전도성 막 코팅 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 분산액이 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 이소프로필아세테이트, 부탄올, 2-부탄올, 옥탄올, 2-에틸헥사놀, 펜탄올, 벤질알콜, 헥산올, 2-헥산올, 사이클로헥산올, 테르피네올, 노나놀, 메틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노부틸에테르, 2-프로판올, 디아세틸, 아세틸아세톤, 1,2-디아세틸에탄, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 2-메톡시에틸아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸아세트아마이드 및 이들의 혼합물로

- 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 용매인 것을 특징으로 하는 투명 전도성 막 코팅 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 보호층 코팅 조성물이 불화마그네슘 졸을 포함하는 것을 특징으로 하는 투명 전도성 막 코팅 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 무기졸이 ZnO , TiO_2 , MgO , CaF_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 및 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 것임을 특징으로 하는 투명 전도성 막 코팅 조성물.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 유기-무기 복합졸에 사용되는 유기 바인더 수지가 폴리아미드, 아크릴 폴리머, 에폭시, 폴리에틸렌글리콜, 폴리에스테르, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈, 셀룰로오스, 폴리비닐알콜, 폴리우레탄 및 폴리아크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 것임을 특징으로 하는 투명 전도성 막 코팅 조성물.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 유기 바인더 수지가 금속 산화물 졸에 대하여 0.05 내지 5 중량%의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 투명 전도성 막 코팅 조성물.
- [청구항 11] 제1항 기재의 보호층 코팅 조성물 및 1차 전도성 막 코팅 조성물을 이용한 기판에 코팅한 다음 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 투명 전도성 막의 제조방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 보호층 코팅 조성물에 금속 나노와이어 및 분산액을 포함하는 1차 전도성 막 코팅 조성물을 분산시킨 일액형 조성물을 기판에 코팅한 다음 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 투명 전도성 막의 제조방법.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 1차 전도성 막 코팅 조성물을 기판에 코팅한 다음, 건조하는 단계; 및
제1항 기재의 보호층 코팅 조성물을 상기 1차 전도성 막 위에 코팅한 다음, 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 투명 전도성 막의 제조방법.
- [청구항 14] 제11항에 있어서,
상기 보호층 코팅 조성물을 기판에 코팅한 다음, 건조하는 단계;
상기 1차 전도성 막 코팅 조성물을 상기 보호층 막 위에 코팅한 다음, 건조하는 단계; 및

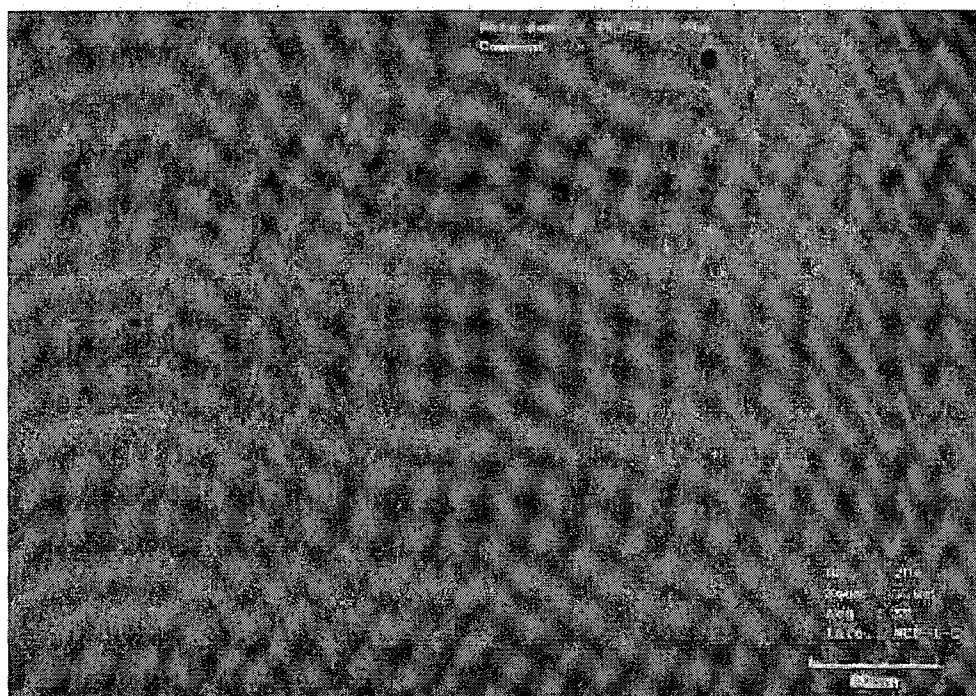
상기 보호층 코팅 조성물을 상기 1차 전도성 막 위에 코팅한 다음, 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 투명 전도성 막의 제조방법.

- [청구항 15] 제11항에 있어서,
상기 건조가 200 °C 미만의 온도에서 열처리하는 것임을 특징으로 하는 투명 전도성 막의 제조방법.
- [청구항 16] 제11항의 방법에 따라 코팅 및 건조하여 제조되는 것을 특징으로 하는 투명 전도성 막.
- [청구항 17] 제16항에 있어서,
상기 막의 광투과도가 90% 이상인 것을 특징으로 하는 투명 전도성 막.
- [청구항 18] 제16항에 있어서,
상기 막의 면저항이 $100 \Omega/\square$ 이하인 것을 특징으로 하는 투명 전도성 막.
- [청구항 19] 제16항에 있어서,
상기 막은 전극인 것을 특징으로 하는 투명 전도성 막.
- [청구항 20] 제16항에 있어서,
상기 막의 보호층의 두께는 10-500 nm인 것을 특징으로 하는 투명 전도성 막.

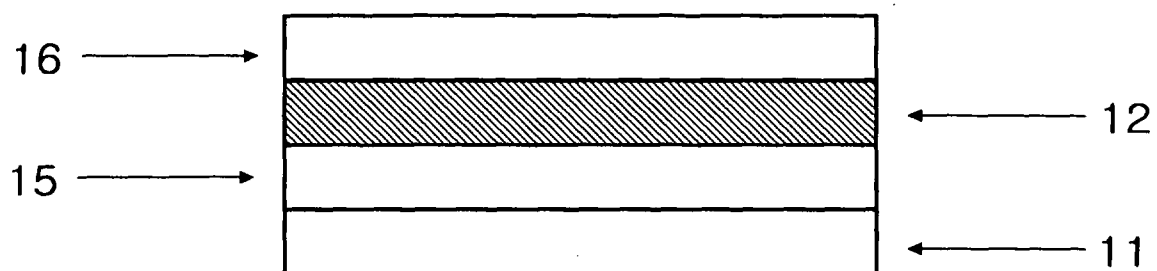
[Fig. 1]



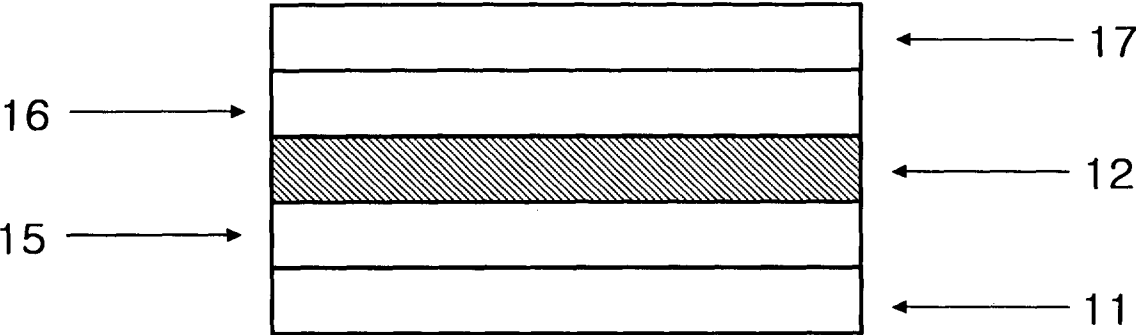
[Fig. 2]



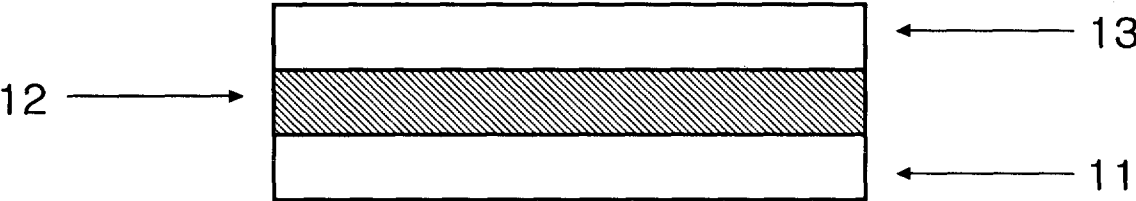
[Fig. 3]



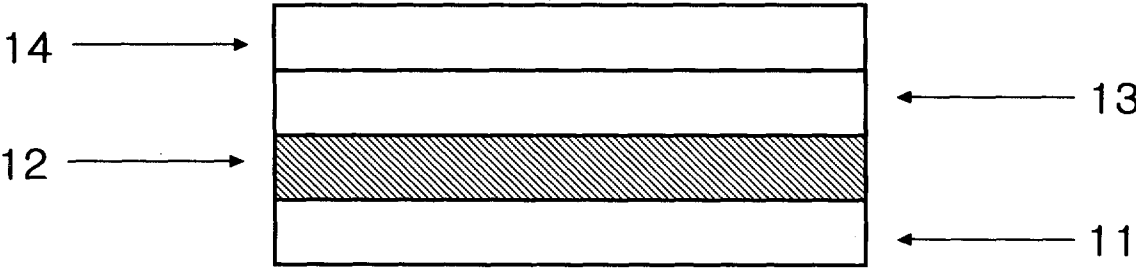
[Fig. 4]



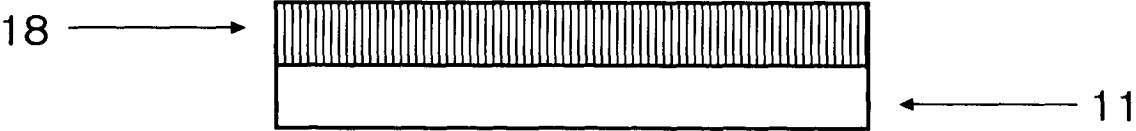
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/000511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 5/24(2006.01)i, C09D 1/00(2006.01)i, B05D 1/00(2006.01)i, B05D 3/00(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)

C09D 5/24; H05K 9/00; H01J 11/38; H01B 1/02; B82Y 30/00; H01B 1/16; C23C 14/08; H01B 5/14; C09D 1/00; B05D 1/00; B05D 3/00

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: transparent, conductive film, coating, electrode, metal nano wire, magnesium fluoride, inorganic sol, composite sol, protection, dispersion, solvent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2002-0007872 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, YOULCHON CHEMICAL CO., LTD.) 29 January 2002 See abstract; claim 1; paragraph [23].	1-20
Y	KR 10-2012-0092294 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 21 August 2012 See abstract; claims 1-6; paragraphs [0013], [0017].	1-20
A	KR 10-2012-0086635 A (INKTEC CO., LTD.) 03 August 2012 See abstract; claims 1-31.	1-20
A	KR 10-2010-0097789 A (KONKUK UNIVERSITY INDUSTRIAL COOPERATION CORP) 06 September 2010 See abstract; claims 1-14.	1-20
A	KR 10-2011-0059950 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 08 June 2011 See abstract; claims 1-9.	1-20



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

26 MAY 2014 (26.05.2014)

Date of mailing of the international search report

27 MAY 2014 (27.05.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-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/KR2014/000511

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2002-0007872 A	29/01/2002	KR 10-0334938 B1	03/05/2002
KR 10-2012-0092294 A	21/08/2012	NONE	
KR 10-2012-0086635 A	03/08/2012	WO 2012-102556 A2 WO 2012-102556 A3	02/08/2012 20/12/2012
KR 10-2010-0097789 A	06/09/2010	KR 10-1089566 B1	05/12/2011
KR 10-2011-0059950 A	08/06/2011	KR 10-1089511 B1	06/12/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09D 5/24(2006.01)i, C09D 1/00(2006.01)i, B05D 1/00(2006.01)i, B05D 3/00(2006.01)i, H01B 5/14(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09D 5/24; H05K 9/00; H01J 11/38; H01B 1/02; B82Y 30/00; H01B 1/16; C23C 14/08; H01B 5/14; C09D 1/00; B05D 1/00; B05D 3/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

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

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 투명, 전도성 막, 코팅, 전극, 금속 나노와이어, 불화마그네슘, 무기졸, 복합졸, 보호, 분산, 용매

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2002-0007872 A (한국과학기술연구원, 올촌화학 주식회사) 2002.01.29 요약; 청구항 1; 단락 [23] 참조.	1-20
Y	KR 10-2012-0092294 A (한국과학기술연구원) 2012.08.21 요약; 청구항 1-6; 단락 [0013], [0017] 참조.	1-20
A	KR 10-2012-0086635 A (주식회사 잉크테크) 2012.08.03 요약; 청구항 1-31 참조.	1-20
A	KR 10-2010-0097789 A (건국대학교 산학협력단) 2010.09.06 요약; 청구항 1-14 참조.	1-20
A	KR 10-2011-0059950 A (한국과학기술원) 2011.06.08 요약; 청구항 1-9 참조.	1-20

☐ 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

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 05월 26일 (26.05.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 05월 27일 (27.05.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (문산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

홍성란

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/000511

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2002-0007872 A	2002/01/29	KR 10-0334938 B1	2002/05/03
KR 10-2012-0092294 A	2012/08/21	없음	
KR 10-2012-0086635 A	2012/08/03	WO 2012-102556 A2 WO 2012-102556 A3	2012/08/02 2012/12/20
KR 10-2010-0097789 A	2010/09/06	KR 10-1089566 B1	2011/12/05
KR 10-2011-0059950 A	2011/06/08	KR 10-1089511 B1	2011/12/06