(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년10월07일
(11) 등록번호 10-2029343
(24) 등록일자 2019년09월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 5/00 (2006.01) *H01B 1/02* (2006.01)
H05B 3/86 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01B 5/00 (2013.01)
H01B 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0066127
(22) 출원일자 2018년06월08일
심사청구일자 2018년06월08일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150127132 A
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 15 항

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박장웅
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
안현석
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
전용준

심사관 : 오주철

(54) 발명의 명칭 **투명도가 증가된 금속 네트워크 투명 전극 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 투명도가 증가된 금속 네트워크 투명 전극 및 그 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극은, 네트워크 구조를 가지는 금속 나노물질 코어; 상기 금속 나노물질 코어 상에 배치된 산화층; 및 상기 산화층 상에 배치된 굴절률 정합층;을 포함한다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01B 13/0026 (2013.01)
H01B 13/0036 (2013.01)
H05B 3/86 (2013.01)
H05B 2203/017 (2013.01)
H05B 2214/04 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020170112310 A
JOURNAL OF NANOMATERIALS 2015 (2015) 1-5
KR101514325 B1*
KR1020160142622 A
NATURE NANOTECHNOLOGY 8 (2013) 421-425
KR1020150053645 A
KR1020170113033 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711071602
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 바이오.의료기술개발
연구과제명 질병 진단용 모바일 스마트 콘택트렌즈 기술 개발
기 여 율 1/2
주관기관 연세대학교
연구기간 2018.04.01 ~ 2018.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711070829
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 신축성 투명 전자소재 및 스마트 콘택트렌즈 개발
기 여 율 1/2
주관기관 연세대학교
연구기간 2018.04.01 ~ 2019.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속 나노 와이어들이 네트워크 구조를 형성하는 금속 나노물질 코어;

상기 금속 나노 와이어들의 표면을 둘러싸도록 형성되며, 상기 금속 나노 와이어들을 형성하는 금속 물질이 산화되어 형성되는 산화층; 및

상기 산화층 상에 형성되는 굴절률 정합층을 포함하고,

상기 금속 나노 와이어와 상기 산화층 사이에는 공동 영역이 형성되어 있는 금속 네트워크 투명 전극.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 금속 나노물질 코어는 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 구리(Cu), 크롬(Cr), 갈륨(Ga), 니켈(Ni), 또는 이들의 합금을 포함하는, 금속 네트워크 투명 전극.

청구항 3

삭제

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 산화층은 증착 방법을 통하여 형성된, 금속 네트워크 투명 전극.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 산화층은 Ag_2O, Fe_2O_3, CuO, ITO, IGZO, 또는 ZnO를 포함하는, 금속 네트워크 투명 전극.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 굴절률 정합층은 실리콘 산화물 또는 투명 폴리머를 포함하는, 금속 네트워크 투명 전극.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 굴절률 정합층은 1 내지 6 범위의 굴절률을 가지는, 금속 네트워크 투명 전극.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 금속 나노물질 코어와 상기 산화층은 동일한 굴절률을 가지는, 금속 네트워크 투명 전극.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 네트워크 구조는 무작위 네트워크 구조로 이루어진, 금속 네트워크 투명 전극.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 금속 나노물질 코어는 100 nm 내지 20000 nm 범위의 직경을 가지는, 금속 네트워크 투명 전극.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 산화층은 5 nm 내지 1000 nm 범위의 두께를 가지는, 금속 네트워크 투명 전극.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

금속 나노물질을 전기 방사하여, 금속 나노 와이어들이 네트워크 구조를 형성하는 금속 네트워크를 형성하는 단계;

상기 금속 나노 와이어들의 표면을 산화하여 산화층을 형성함과 동시에, 상기 산화층과 상기 금속 나노 와이어들의 표면이 서로 분리되는 공동 영역을 형성하는 단계; 및

상기 산화층 상에 굴절률 정합층을 형성하는 단계;

를 포함하는, 금속 네트워크 투명 전극의 제조 방법.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 산화층을 형성하는 단계는, 상기 금속 네트워크를 자외선 오존 조사하여 수행되는, 금속 네트워크 투명 전극의 제조 방법.

청구항 16

청구항 14에 있어서,

상기 굴절률 정합층을 형성하는 단계는, 메이어 로드 코팅 방법을 이용하여 수행되는, 금속 네트워크 투명 전극의 제조 방법.

청구항 17

폴리머를 나노 와이어들의 형상으로 전기 방사하여, 폴리머 나노 와이어들이 네트워크를 구조를 형성하는 단계;

상기 폴리머 나노 와이어들에 금속 나노물질을 증착하여 금속 네트워크를 형성하는 단계;

상기 금속 네트워크를 기판에 전사하는 단계;

상기 금속 네트워크에서 상기 폴리머 나노 와이어들을 제거하여, 중공의 금속 나노 와이어들의 네크워크 구조를 형성하는 단계;

상기 중공의 금속 나노 와이어들의 표면을 산화하여 산화층을 형성함과 동시에, 상기 산화층과 상기 중공의 금속 나노 와이어들의 표면이 서로 분리되는 공동 영역을 형성하는 단계; 및

상기 산화층 상에 굴절률 정합층을 형성하는 단계;

를 포함하는, 금속 네트워크 투명 전극의 제조 방법.

청구항 18

청구항 17에 있어서,

상기 폴리머는 폴리비닐피롤리돈을 포함하고,

상기 폴리머를 제거하는 단계는 에탄올을 이용하여 수행되는, 금속 네트워크 투명 전극의 제조 방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 기술적 사상은 투명도가 증가된 금속 네트워크 투명 전극, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 가열기에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 투명 전극으로 사용되는 인듐 주석 산화물을 대체하기 위하여, 그물 구조를 가지는 금속 전극이 제기되고 있다. 그러나, 금속이 가지는 물질적 특성인 광 반사 및 산란 현상으로 인하여 강한 외부의 광이 조사되는 경우 그물 구조에 의하여 광이 산란과 반사가 극대화되어, 이에 따라 그물 구조가 보이는 등 투명도가 감소되고 시인성이 저하되는 문제점이 있다. 이는, 금속 내부의 쌍극자들이 외부 전자기파인 광에 의하여 진동하고, 이러한 쌍극자들의 진동이 광의 진행을 방해하여 반사 및 산란이 발생하기 때문이다. 따라서, 이러한 광의 반사 및 산란을 억제하여, 금속으로 형성된 투명 전극의 투명도를 증가시키는 기술이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 유럽특허번호 EP 2151883 B

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 투명도가 증가된 금속 네트워크 투명 전극 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 투명도가 증가된 금속 네트워크 투명 전극을 포함하는 가열기 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0006] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속 네트워크 투명 전극은, 네트워크 구조를 가지는 금속 나노물질 코어; 상기 금속 나노물질 코어 상에 배치된 산화층; 및 상기 산화층 상에 배치된 굴절률 정합층;을 포함한다.

[0008] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 금속 나노물질 코어는 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 구리(Cu), 크롬(Cr), 갈륨(Ga), 니켈(Ni), 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다.

[0009] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 산화층은 상기 금속 나노물질 코어의 산화물로 이루어질 수 있다.

[0010] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 산화층은 증착 방법을 통하여 형성될 수 있다.

[0011] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 산화층은 Ag_2O, Fe_2O_3, CuO, ITO, IGZO, 또는 ZnO를 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 굴절률 정합층은 실리콘 산화물 또는 투명 폴리머를 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 굴절률 정합층은 1 내지 6 범위의 굴절률을 가질 수 있다.

[0014] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 금속 나노물질 코어와 상기 산화층은 동일한 굴절률을 가질 수 있다.

[0015] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 네트워크 구조는 무작위 네트워크 구조로 이루어질 수 있다.

[0016] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 금속 나노물질 코어는 100 nm 내지 20000 nm 범위의 직경을 가질 수 있다.

[0017] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 산화층은 5 nm 내지 1000 nm 범위의 두께를 가질 수 있다.

[0018] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 금속 나노물질 코어와 상기 산화층 사이에 배치된 공동 영역을 더 포함할 수 있다.

[0019] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속 네트워크 투명 전극은, 네트워크 구조를 가지는 금속 물질로 형성된 금속 코어; 상기 금속 코어 상에 배치된 산화층; 및 상기 산화층 상에 배치된 굴절률 정합층;을 포함한다.

[0020] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 제조 방법은, 금속 나노물질을 전기 방사하여 금속 네트워크를 형성하는 단계; 상기 금속 네트워크의 표면을 산화하여 산화층을 형성하는 단계; 및 상기 산화층 상에 굴절률 정합층을 형성하는 단계; 를 포함한다.

[0021] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 산화층을 형성하는 단계는, 상기 금속 네트워크를 자외선 오존 조사하여 수행될 수 있다.

[0022] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 굴절률 정합층을 형성하는 단계는, 메이어 로드 코팅 방법을 이용하여 수행될 수 있다.

[0023] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 제조 방법은, 폴리머를 전기 방사하여 네트워크를 형성하는 단계; 상기 네트워크에 금속 나노물질을 증착하여 금속 네트워크를 형성하는 단계; 상기 금속 네트워크를 기판에 전사하는 단계; 상기 폴리머를 제거하는 단계; 상기 금속 네트워크의 표면을 산화하여 산화층을 형성하는 단계; 및 상기 산화층 상에 굴절률 정합층을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0024] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 폴리머는 폴리비닐피롤리돈을 포함하고, 상기 폴리머를 제거하는 단계는 에탄올을 이용하여 수행될 수 있다.

[0025] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 가열기는, 네트워크 구조를 가지는 금속 나노물질 코어; 상기 금속 나노물질 코어 상에 배치된 산화층; 및 상기 산화층 상에 배치된 굴절률 정합층;을 포함하는, 금속 네트워크 투명 전극으로 구성된다.

[0026] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 가열기의 제조방법은, 네트워크 구조를 가지는 금속 나노물질 코어; 상기 금속 나노물질 코어 상에 배치된 산화층; 및 상기 산화층 상에 배치된 굴절률 정합층;을 포함하는 금속 네트워크 투명 전극으로 구성된 나노섬유를 준비하는 단계; 상기 나노섬유의 양 단부에 도전성 패드를 형성하는 단계; 상기 도전성 패드 상에 차단층을 형성하는 단계; 상기 나노섬유를 표면 산화하는 단계; 상기 차단층을 제거하는 단계; 및 상기 나노섬유 상에 굴절률 정합층을 형성하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속 네트워크 투명 전극은 금속, 산화물 및 굴절률 정합층의 구조를 가짐에 따라, 단위 구조를 가지는 금속들은 국부적인 표면 플라즈몬들에 의하여 유도된 매우 큰 산란 단면을 유지할 수 있고, 디스플레이들, 터치스크린들, 및 스마트 윈도우들 내의 투명 전극들로서 사용되는 경우에 낮은 투명도에 의한 역효과를 발생을 방지할 수 있다. 여기에서, 서브 마이크로미터 내지 마이크로미터의 직경들을 가지는 메조스코픽(mesoscopic) 금속 배선들의 네트워크에 대한 광대역 광학 클로킹 전략을 제공할 수 있고, 고-투명도

금속 내선 투명 전극들의 제조 및 응용에 이용될 수 있다. 전기 방사를 이용하여 300 nm 내지 1800 nm 직경의 은(Ag) 배선을 형성하고, 용이한 표면 산화 공정을 이용하여 Ag/Ag_2O의 코어/껍질 이종 구조를 형성한다. 유전체 덮개가 코팅되어 있는 흡수력이 있는 Ag_2O 껍질은 은(Ag) 배선에서 전기적 다중극 모멘트를 해제시킬 수 있고, 이에 따라 전체 가시광선 스펙트럼에서 플라즈몬이 매개된 산란을 급격하게 억제하고, 은(Ag) 배선이 보이지 않게 한다. 투명화의 효과와 함께, Ag/Ag_2O 배선의 투과율은, 흡수력이 있는 Ag_2O 껍질이 형성됨에도 불구하고, 은(Ag) 배선에 비하여 상당히 개선된다. 응용예로서, 투명화된 은(Ag) 배선은 자동차 유리에서의 고투명도, 고투과율, 및 고속 서리제거 장치로서 사용될 수 있다. 개발된 기술을 통해 강한 빛 (낮시간의 햇빛) 등과 같은 환경에서 금속기반의 그물 구조를 가지는 투명전극의 빛 산란 및 반사정도를 감소하여 투명전극의 실용성을 극대화 시킬 수 있다.

[0028] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 광특성을 도시하는 개념도들 및 시뮬레이션 결과들이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 제조 방법을 도시한다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 제조 방법을 도시한다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 제조 방법에 의하여 형성된 은(Ag) 나노섬유의 특성을 나타낸다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 직경 변화에 따른 투과도 및 면저항을 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 광전자 분광법 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 자외선 오존 조사에 따른 직경 변화를 나타낸다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 투명도를 나타내는 사진들이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 전자기 시뮬레이션 결과를 나타낸다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 헤이즈를 나타내는 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 특성을 나타내는 그래프이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 암시야 현미경 사진들이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 후방 산란 분포를 나타낸다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 자외선 오존 조사에 따른 직경 변화를 나타낸다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 후방 산란 분포를 나타낸다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 전방 산란 분포를 나타낸다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 횡방향 전계 하에서의 광학 특성에 대한 시뮬레이션 결과를 나타낸다.

도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 횡방향 자계 하에서의 광학 특성에 대한 시뮬레이션 결과를 나타낸다.

도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 산화층의 영향을 보여주는 시뮬레이션 결과를 나타낸다.

도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극으로 구성한 가열기의 제조 방법을 도시한다.

도 21은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극으로 구성한 가열기의 발열 실험 결과들을 도시한다.

도 22는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 열 전달 실험 결과들을 도시한다.

도 23은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극으로 구성한 가열기의 서리제거 실험 결과들을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 기술적 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 본 명세서에서 동일한 부호는 시종 동일한 요소를 의미한다. 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.

[0031] 음의 유전율(ε)을 가지는 금속들은 광학 주파수에서 광대역 고반사 거울로서 사용될 수 있다. 더욱 흥미롭게는, 나노미터 내지 마이크로미터 크기의 단위 구조를 가지는 금속들은 특정한 파장들에서 국부적인 표면 플라즈몬(plasmon) 공명들을 유도할 수 있고, 이에 따라 자유 전달되는 방사 에너지를 서브 파장-부피 전자기 모드들의 에너지로 변환시키거나 이와 반대로 에너지를 변환시킨다. 이러한 현상을 플라즈몬 산란이라고 지칭한다. 플라즈몬 산란의 개념을 이용하여 광학 센서들, 리소그래피 시스템들, 태양 전지들, 및 발광다이오드들을 포함하는 다양한 범위의 광학 장치들의 성능을 개선하였다. 그러나, 디스플레이들, 터치스크린들, 및 스마트 윈도우들과 같은 영상 응용 장치들에서 투명 전극으로서 금속 배선을 이용하는 경우에는 플라즈몬 매개 산란에 의하여 원하지 않는 상태가 종종 야기될 수 있다.

[0032] 도 1는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 광특성을 도시하는 개념도들 및 시뮬레이션 결과들이다.

[0033] 도 1을 참조하면, (a)는 금속에 의한 산란이 제어되지 못한 경우로서, 금속 내부의 쌍극자들은 외부 전자기파인 광에 의하여 진동하게 되고, 이러한 쌍극자의 진동에 의하여 광의 진행이 방해되어 반사와 산란이 발생한다. 이러한 반사와 산란에 의한 베어(bare) 은(Ag) 나노섬유의 전기장 프로화일이 함께 도시되어 있다.

[0034] 반면, 도 1의 (b)는 상기 산란이 제어된 경우로서, 금속 내부의 쌍극자와는 반대되는 쌍극자를 가지는 산화층을 형성함으로써, 금속 쌍극자에 의한 광의 산란 및 반사 현상을 급격하게 감소시킬 수 있다. 이에 따라, 이에 따라 투과도가 향상되고, 산란 정도가 감소되므로, 금속 네트워크 투명전극의 실용성을 극대화 시킬 수 있다. 이러한 산란 감소에 의한 Ag/Ag_2O 나노섬유의 전기장 프로화일이 우측에 도시되어 있다.

[0035] 좀더 구체적으로 검토하면, 도 1의 (a)에 도시된 바와 같이, 금속 배선들은 육안에 의하여 명확하게 관찰될 수 있고, 이에 따라 시인성의 투명도를 감소시킨다. 따라서, 주기성 그리드 금속 배선들, 금속을 포함하는 나노와이어들(nanowire, NW), 나노섬유들(nanofiber, NF), 또는 나노트로프(nanotroughs, NT)가 면저항에 대한 투과율의 비율이 높은 장점을 가짐에도 불구하고, 이와 같이 감소된 투명도에 의하여 사용이 확대되기 어려울 수 있다. 따라서, 높은 투과율과 함께 낮은 면저항을 유지하면서, 2차원 금속 네트워크들이 전체 가시광선 스펙트럼에 대하여 보이지 않게 하는 경제적이고 실행가능한 기술 개발이 요구된다.

[0036] 현재까지는, 합리적으로 설계된 메타물질들 및 메타표면들로부터 준비된 광학 클로킹은 다양한 산업적 목적들 및 군사적 목적들을 위하여 상당하게 주목되고 있고, 하기와 같은 연구들이 있다. 예를 들어, 장(Zhang) 연구그룹은 임의의 형상 표면의 곡률의 정보를 감추는 상 지연(phase delaying) 금(Au) 나노막대들을 이용한 메타표면층을 발표하였다. 코카바스(Kocabas) 연구그룹은 레이더 추적을 회피하도록 마이크로웨이브 주파수들에서 동작되는 그래핀계의 조절가능한 흡수체를 발표하였다. 브롱거스마(Brongersma) 연구그룹은 20 nm 미만의 얇은 등각의 금(Au) 껍질을 코팅함으로써 산란이 감소되는, 50 nm 직경의 실리콘 나노와이어 광검출기를 발표하였다. 이러한 연구들은 입사광의 전달 파수 벡터, 흡수, 또는 산란을 제어하는 기술에 기초한다. 개발된 광학 클로킹은 나노물질을 사용하는 광학 장치의 새로운 시대를 성공적으로 시작하였으나, 파장들 및 특정한 분극에 대하여

한정된 범위에서만 작동되는 등의 한계를 가지고 있다. 또한, 변환 광학의 원리에 기초한 광대역 광학 클로킹에 대한 몇몇 연구들이 발표되어 있다. 그러나, 변환 광학의 구현을 위하여, 거시적이고 복잡한 광학 설계가 요구되고, 실제 장치들에 대하여는 적절하지 않을 수 있다. 또한, 광전자 장치들의 구현을 위하여, 클로킹 구조가 장치 성능을 보존하는 지 여부는 계속된 쟁점이다. 상술한 투명화된 실리콘 나노와이어 광검출기는, 클로킹 구조로서 얇은 금(Au) 껍질의 보전에 의하여, 흡수 효율을 보상할 수 있다.

[0037] 본 발명에서는, 두 개의 직교 분극들에 대하여 전체 가시광선 스펙트럼에 대하여, 즉 서브 파장 내지 파장 범위에서, 메조스코픽 금속 배선을 보이지 않게 하는 용이한 클로킹(cloaking) 전략을 개시한다. 금속 구조들은 일반적으로 넓은 전기적 다중극 모멘트들을 가지므로 용이하게 클로킹될 수 없다. 투명화를 위한 클로킹을 가지는 경우에는, 금속 배선은 투명 전극의 매우 높은 성능 지수로서 기능할 수 있고, 순수(pristine) 유리 기판과 같은 투명도를 동시에 유지할 수 있는 가능성이 있다. 또한, 금속 배선에서 수백 나노 미터 내지 수 마이크로미터의 넓은 범위의 크기 및 솔리드 나노 섬유들 및 관형 나노트로프들과 같은 다른 형상들에 대하여 투명화 클로킹을 일반화할 수 있다. 응용 예로서, 투명화된 금속 배선들의 네트워크를 이용하여 자동차 유리에서 고투명도, 고투과율, 및 고속 서리제거 장치에 적용될 수 있다.

[0038] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 제조 방법을 도시한다.

[0039] 도 2를 참조하면, (a)는 제조 방법의 개략도이고, (b)는 각 단계에서의 주사전자현미경 단면 사진들이다. 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 제조 방법은 금속 나노물질을 전기 방사하여 금속 네트워크를 형성하는 단계, 상기 금속 네트워크의 표면을 산화하여 산화층을 형성하는 단계, 및 상기 산화층 상에 굴절률 정합층(index matching layer, IML)을 형성하는 단계를 포함한다.

[0040] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 제조 방법을 도시한다.

[0041] 도 3을 참조하면, (a)는 제조 방법의 개략도이고, (b)는 각 단계에서의 주사전자현미경 단면 사진들이다. 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 제조 방법은, 폴리머를 전기 방사하여 네트워크를 형성하는 단계, 상기 네트워크에 예를 들어 은(Ag)과 같은 금속 나노물질을 증착하여 금속 네트워크를 형성하는 단계, 상기 금속 네트워크를 기판에 전사하는 단계, 상기 폴리머를 제거하는 단계, 상기 금속 네트워크의 표면을 산화하여 산화층을 형성하는 단계, 및 상기 산화층 상에 굴절률 정합층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0043] 이하에서는 금속 네트워크 투명 전극의 제조 방법의 일실시예를 예시적으로 상세하게 설명하기로 한다. 본 실시예에서는, 금속으로서 은(Ag)을 사용하는 경우에 대하여 설명한다.

[0044] <무작위 네트워크 구조의 은(Ag) 나노섬유들의 제조>

[0045] 무작위(random) 네트워크 구조의 은(Ag) 나노섬유들의 제조 방법은 도 2를 참조하여 설명한 바와 같다. 전기 방사 방법(electrospinning)을 이용하여 잉크로서 은(Ag) 나노입자를 포함하는 현탁액을 유리기판 상에 직접적으로 전기방사하여 연속적으로 길고 무작위 네트워크 구조의 은(Ag) 나노섬유들을 제조하였다. 사용된 은(Ag) 나노입자의 평균 직경은 40 ± 5 nm 이었다. 상기 현탁액의 용매는 50% 조성의 에틸렌 글리콜을 포함하였다.

[0046] 전기 방사 장치에서, 노즐의 말단과 접지 사이에 7.6 kV/m의 전기장을 인가하였다. 상기 노즐의 내부 직경은 0.33 mm 이고, 외부 직경은 0.64 mm 이었다. 전기 방사를 위한 높이는 15 cm 이었고, 환경 온도는 17 ℃ 이었고, 상대 습도는 4% 이었다. 은 나노입자의 유동속도를 0.2 ml/시 내지 1.8 ml/시 범위로 변화시킴에 따라, 은(Ag) 나노섬유 직경들은 338 ± 33 nm 내지 1792 ± 167 nm 범위로 제어되었다. 0.2 ml/시의 유동 속도로 전기 방사에 의하여 형성된 투명 전극용 낮은 밀도의 은(Ag) 나노섬유 네트워크들은 5.4 ± 0.9 per Ω sq 의 상당히 낮은 면저항과 96%의 투과율을 나타내었다. 이와 같이 전기 방사된 은(Ag) 나노섬유들은 은(Ag) 나노섬유들이 뭉치거나 적층되지 않고 기판 상에 균일하게 분포되었다. 은(Ag) 나노섬유들의 직경은 은(Ag) 나노입자 잉크의 유동 속도를 제어하여 용이하게 조절가능함을 알 수 있다. 전기 방사된 금속 나노섬유 네트워크의 제조 방법에 대한 다른 세부 사항은 참조문헌을 참조한다.

[0047] 이어서, 전기 방사된 나노섬유들은 상대 습도 25% 이하의 공기 중에서 30분 동안 150 ℃ 로 열처리되었다. 사용된 기판은 1.5 mm 두께의 유리(Matsunami Glass Ind. Ltd, Japan)이고, 크기는 4 x 3.5 cm^2 이었다. 상기 열처리에 의하여, 은(Ag) 나노입자들은 응집되었고, 이에 따라 도전성의 은(Ag) 나노섬유들로 변환되었다.

[0048] <투명화된 Ag/Ag_2O 나노섬유들/굴절률 정합층의 제조>

[0049] 상술한 바와 같이 제조된 은(Ag) 나노섬유들을 산화시키고, 이어서 산화된 은(Ag) 나노섬유들에 굴절률 정합층을 코팅하여, Ag/Ag_2O 나노섬유들/굴절률 정합층을 형성하였다.

[0050] 상기 산화 과정은 자외선 오존 처리 시스템(AC-6, AHTECH LTS, Korea)을 이용하여 수행되었다. 무작위 네트워크 구조의 은(Ag) 나노섬유들을 수은 그리드 램프로부터 4 cm 이격되어 위치시키고, 10분 동안 노출시켜, 상기 은(Ag) 나노섬유의 표면을 산화시켰다.

[0051] 산화된 은(Ag) 나노섬유들 상에 메이어 로드(Meyer rod) 코팅 방법을 이용하여 굴절률 정합층을 형성하였다. 구체적으로, 굴절률 정합층 용액(SOH 103H, ChangSungNanoTech., Korea)을 산화된 은(Ag) 나노섬유들 상에 도포시키고, 이어서 메이어 로드(#7, RD specialist Inc.)를 이용하여 용액을 코팅한다. 메이어 로드 코팅 공정 동안에, 최종 층의 두께는 사용된 로드의 직경과 로드와 로드 사이의 거리에 의하여 결정된다. 코팅된 층은 공기 중에서 5 분 동안 65 ℃ 에서 열처리되었다. 형성된 굴절률 정합층의 두께는 일반적으로 7 μm 이었다.

[0052] <무작위 네트워크 구조의 은(Ag) 나노트로프의 제조>

[0053] 무작위 네트워크 구조의 은(Ag) 나노트로프의 제조 방법은 도 3을 참조하여 설명한 바와 같다. 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP) 용액을 전기 방사하여 프리스탠딩 폴리머 섬유를 형성하였다. 상기 폴리비닐피롤리돈 용액은, PVP (Mw = 1,300,000 g/mol)(Sigma-Aldrich)를 메탄올에 11 wt%의 농도로 용해시켜 준비하였다. 상기 폴리머 용액의 유동 속도가 0.3 ml/시로 조정하고, 9.2 kV의 전압을 0.64 mm 직경의 노즐에 인가하였고, 프리스탠딩 PVP 섬유를 알루미늄 프레임에 수집하였다. 금속 나노트로트들은 은(Ag)을 열증발시켜 준비하였다. 이러한 열증발에 의하여 상기 프리스탠딩 PVP 섬유 상에 100 nm 두께의 은(Ag) 층이 증착되었다. 무작위 네트워크 구조의 은(Ag) 나노트로프가 유리 기판 상에 전사되었고, 이어서 PVP를 상대 습도 25% 이하의 공기 중에서 에탄올 내에 침지하여 제거하였다. 전기 방사된 금속 나노트로프 네트워크의 제조 방법의 다른 세부 사항들은 참조문헌을 참조한다. 이어서, 필요한 경우, 상기 은(Ag) 나노트로프 상에 상술한 바와 같은 산화 및 굴절률 정합층 코팅을 수행하였다.

[0054] <투명 전극으로 구성된 가열기의 제조>

[0055] Ag/Ag_2O 나노섬유들/굴절률 정합층으로 구성된 가열기를 제조하기 위하여, 추가적인 접촉 패드들이 필요하다. 무작위 네트워크 구조의 은(Ag) 나노섬유들의 양 단부의 산화를 방지하도록 PDMS 새도우 마스크(sylgard-184, Sigma Aldrich)를 사용하였다. 이어서, 굴절률 정합층의 코팅 공정이 Ag/Ag_2O 나노섬유들 영역에서 수행되었다. 투명 전극들의 양 단부들에 접촉 패드로서 기능하는 은(Ag) 에폭시(ELCOAT A-200, CANS, Japan) 패드들을 형성하고, 상기 양 단부를 전원에 연결하였다.

[0056] 비교예로서, 은(Ag) 나노와이어들로 구성된 가열기의 경우에는, 은(Ag) 나노와이어 용액 (Sigma Aldrich, 7440-22-4)을 500 rpm으로 유리 기판 상에 30 초 동안 스핀코팅하여 형성하였다. 여기에서, 은(Ag) 나노와이어들의 평균 직경은 115 ± 2 nm 이고, 길이는 40 ± 2 μm 이었다.

[0057] 다른 비교예로서, 인듐 주석 산화물로 구성된 가열기의 경우에는, 라디오 주파수 스퍼터 시스템(SRN-120, SORONA, Korea)을 이용하여 유리 기판 상에 120 nm 두께의 인듐 주석 산화물층을 증착하였다.

[0058] 은(Ag) 나노와이어들 및 인듐 주석 산화물층의 평균 투과율은 가시광선 스펙트럼에 대하여 파장 532 nm 에서 94% 정도를 얻었다. Ag/Ag_2O 나노섬유들/굴절률 정합층, 은(Ag) 나노와이어들, 및 인듐 주석 산화물층의 면저항은 각각 1.9 Ω/cm^{-2}, 15 Ω/cm^{-2}, 및 60 Ω/cm^{-2} 이었다. 각각의 가열기의 양 단부에 구리 배선을 은(Ag) 에폭시(ELCOAT A-200, CANS, Japan)를 이용하여 접촉시키고, 이어서 상대 습도 25% 이하의 공기 중에서 10분 동안 25 ℃ 로 처리되었다.

[0059] <열방사 실험>

[0060] 열방사 시험을 위하여, 폴리 이미드층 상에 Ag/Ag_2O 나노섬유들/굴절률 정합층, 은(Ag) 나노와이어들, 및 120 nm 두께의 인듐 주석 산화물 전극들을 가열기 제조 단계와 동일한 방식으로 준비하였다. 기판을 통한 열전달을 최소화하도록, 1.5 mm 두께의 두꺼운 유리를 대신하여 얇고 투명한 폴리이미드층(Mitsubishi Corp., Japan)을 상기 세 가지 가열기에 대하여 기판으로 사용하였다. 상기 폴리이미드층은 5 x 50 mm^2 크기, 25 μm 두께, 302 °C의 T_g 의 특성을 가졌다. 모든 가열기들은 가시광선 스펙트럼에 대하여 94%의 동일한 평균 광학 투과율을 나타내었다. 모든 샘플들의 일 단부는 열 그리스(Samwon Chemical, Korea)를 이용하여 가열판(EC-1200NP, AS

ONE Corp., Japan)에 수평으로 부착하였다. 또한, 모든 샘플들의 타단부는 냉각판에 부착시켰다. 가열판의 온도는 140 ℃이었고, 열 방사는 열 적외선 카메라로 측정하였다.

[0061] <서리제거 실험>

[0062] 서리제거 시험을 위하여, 상기 가열기 제조 방법과 동일한 방식으로 유리 기판(Matsunami Glass Ind. Ltd, Japan) 상에 각각 배치된 Ag/Ag_2O 나노섬유들/굴절률 정합층, 은(Ag) 나노와이어들, 및 인듐 주석 산화물을 준비하였다. 모든 전극들은 냉장고 내에 60 분간 저장하여, 전체 표면에 서리를 형성하였다. 자동차 모델과 일치하도록, 샘플들의 크기는 각각 100 x 50 mm^2 이었다.

[0063] <투명 전극들의 특성 분석>

[0064] 은(Ag) 나노섬유들의 표면 특성을 분석하기 위하여, 주사전자현미경(S4600, Hitachi, Tokyo, Japan), 광학 현미경(BX53, Olympus, Tokyo, Japan), 및 고해상도 투과전자현미경(JEM-2100F, JEOL, Tokyo, Japan)을 이용하였다. X-선 광전자 분광법 (XPS) (ESCALAB 250XI, Thermo Fisher Scientific, USA)을 이용하여 은(Ag) 나노섬유들의 원자 분율을 분석하였다.

[0065] 전기적 특성을 분석하기 위하여, 반도체 파라미터 분석기(Keithley 4200-SCS)를 가지는 프로브 스테이션(probe station)을 이용한 면저항 및 전기 저항 측정을 위하여 4침법 및 2침법을 이용하였다. Ag/Ag_2O 나노섬유의 면저항을 분석하도록, 열 증발을 이용하여 100 nm 두께의 금 패드들을 증착시켰다. 각각의 샘플의 전기적 저항 변화를 이용하여 면저항을 산출하였다.

[0066] 광학 특성을 분석하기 위하여, 확산 반사율 악세서리를 가지는 자외선 내지 근적외선 분광학 시스템(Cary 5000 UV-Vis-NIR, Agilent, USA)을 이용하여 광학 투과율을 측정하였다. 유리 기판의 투과율을 기준치로서 사용된다.

[0067] 열특성을 분석하기 위하여, 전원(Keithley 2260B-30-72, USA)을 이용하여 직류 바이어스를 인가하였다. 온도는 장 파장 적외선(LWIR) 카메라(T650sc, FLIR Systems, USA)를 이용하여 측정하였다. 온도 분포는 FLIR Research IR 소프트웨어(Research IR Max, FLIR Systems)를 이용하여 분석하였다.

[0068] <산란 분포 분석>

[0069] 광검출기와 입사 광원을 가지는 원거리장 스캐너를 이용하여 산란 분포들을 측정하였다. 분광기(USB4000, Ocean Optics)는 2 도의 단계 크기로 방위각(ϕ) 및 극성(Θ) 방향을 따라서 회전하도록 프로그램되었다. 적색 발광 반도체 레이저(λ = 660 nm), 녹색 발광 반도체 레이저(λ = 532 nm), 또는 청색 발광 반도체 레이저(λ = 450 nm) (Three Color, Korea), 또는 광대역 (λ = 450 - 2500 nm) 슈퍼컨티니움 레이저(Super K Compact, NKT Optics, USA)를 입사 광원으로 사용하였다. 후방 산란 분포들의 측정을 위하여, 입사 각도는 수직선에 대하여 60도로 설정하였다. 측정된 극성(Θ) 및 방위각(ϕ) 각도들의 범위는 각각 ±28도 및 ±40도로 설정하였다. 전방 산란 분포들의 측정을 위하여, 입사 각도는 샘플들에 대하여 수직으로 설정되었다. 극성 및 방위각 각도들의 범위는 각각 ±28도 및 ±180도로 설정하였다.

[0070] <전자기 시뮬레이션 분석>

[0071] 모든 수치 시뮬레이션들은 FDTD 프로그램을 이용하여 수행되었다. FDTD 시뮬레이션들이 다양한 Ag/Ag_2O 나노섬유들의 산란 효율을 얻기 위하여 사용되었다. 파장 분해 산란 단면을 계산하기 위하여, 전기적 및 자기적 산란장들은 전체장 산란장(total-field scattered-field) 방법을 이용하여 취득하였다. 수직 입사 평면파는 5 nm의 증가 단계를 가지고, 450 nm 내지 700 nm 사이의 파장 범위를 스캔하였다. 이어서, 산란 효율을 결정하도록, 얻은 산란 단면은 전체 투영 면적(은(Ag) 코어 + Ag_2O 껍질)에 의하여 나누어진다. 공간 해상도는 평면 내 축들에 대하여 5 nm로 설정하였다. 원통형 축들에 대하여, 주기적 경계 조건을 적용하였다.

[0073] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 제조 방법에 의하여 형성된 은(Ag) 나노섬유의 특성을 나타낸다.

[0074] 도 4를 참조하면, (a)는 은(Ag) 나노섬유들의 직경과 용액 유동 속도의 관계를 나타내는 그래프이고, (b)는 무작위 네트워크 구조의 은(Ag) 나노섬유들을 나타내는 주사전자현미경 사진들이고, (c) 다른 직경은 가지는 단일 은(Ag) 나노섬유의 확대된 주사전자현미경 사진들이다.

[0075] 표 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 제조 방법에 의하여 형성된 은(Ag) 나노섬유의 특성을 나타낸다

표 1

[0076]

목표 직경 (nm)	측정 직경	나노섬유의 면적 (mm^2)	단위 면적 (mm^2)	나노 섬유 면적분율 (%)	단위면적에 대한 나노섬유 길이 (mm/mm^2)
1800	1792±167	$13.9x10^{-3}$	0.195	7.15	39.9±3.7
1100	1075±103	$8.4x10^{-3}$	0.195	4.33	40.3±4.4
750	751±61	$5.8x10^{-3}$	0.195	3.02	40.2±3.4
600	609±50	$4.8x10^{-3}$	0.195	2.49	40.8±3.4
300	338±33	$2.7x10^{-3}$	0.195	1.37	40.5±3.9

[0077] 도 4 및 표 1을 참조하면, 300 nm 내지 1800 nm 범위의 직경들(D)을 가지는 은(Ag) 나노섬유들을 형성하였다. 또한, 도 4의 (a)에서 용액 유동 속도가 증가함에 따라 은(Ag) 나노섬유들의 직경이 증가되는 것을 알 수 있고, 이러한 경향은 (b)와 (c)의 사진들에 의하여도 확인할 수 있다. 따라서, 상기 전기 방사 방법은 잠재적으로 1 m^2 이상의 넓은 면적을 가지는 금속 배선으로 구성된 투명 전극들을 상대적으로 신속하게 형성할 수 있음을 알 수 있다. 제조된 매우 긴 은(Ag) 나노섬유들은 나노섬유들 사이의 상호 연결 갯수를 최소화하고, 이에 따라 작은 면적 분율에도 불구하고 면저항을 감소시킬 수 있고, 이러한 기하학적 요소는 고투과율을 제공할 수 있다.

[0078] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 직경 변화에 따른 투과도 및 면저항을 나타내는 그래프이다.

[0079] 도 5를 참조하면, "metal mesh"는 은(Ag) 나노섬유로 구성된 그물 전극을 의미하고, "metal mesh+oxide layer"는 상기 은(Ag) 나노섬유 상에 산화층이 형성된 경우이고, "metal mesh+oxide layer+index matching layer"는 산화층 형성 및 굴절률 정합층이 형성된 경우이다.

[0080] 직경이 증가됨에 따라 면저항(sheet resistnace)은 감소되었고, 산화층을 가지지 않는 은(Ag) 나노섬유의 경우가 가장 낮은 면저항을 나타낸다. 그러나, 직경이 증가됨에 따라, 면저항의 차이는 상당히 감소됨을 알 수 있다. 또한, 굴절률 정합층이 추가됨에 따른 면저항의 변화는 거의 나타나지 않았다. 참고로 산화된 샘플들의 두께는 150 nm로 동일하게 제어하였다.

[0081] 투과도(transmittance)는 파장 550 nm 광에 대하여 모든 직경에서 향상됨을 알 수 있다. 또한, 산화층을 가지지 않는 은(Ag) 나노섬유에 비하여 산화층을 가지는 경우가 투과도가 높게 나타났고, 직경이 증가됨에 따라 투과도의 증가가 크게 나타났다. 특히, 굴절률 정합층을 더 가지는 경우, 300 nm 내지 900 nm에서 더 증가되어 100%에 근접한 수치를 나타내었다. 900 nm 이상에서는 산화층을 가지는 경우와 굴절률 정합층을 더 가지는 경우가 거의 근접한 수치를 나타내었다.

[0082] 전도성 산화물 층, 전도성 폴리머, 그래핀(graphene), 금속 그리드, 및 심지어는 무작위 네트워크 구조의 은(Ag) 나노와이어에 비하여 은(Ag) 나노섬유들이 더 높은 성능 지수의 투명 전극으로서 기능한지만, 도 4에 나타난 바와 같이, 개별적인 은(Ag) 나노섬유들에 의하여 유도된 큰 산란은 기판을 통한 시인성의 투명도를 감소시키는 한계가 있다. 유리 기판을 통한 무작위 네트워크 구조의 은(Ag) 나노섬유들의 투과도를 증가시키기 위하여, 도 2 및 도 3에 도시된 바와 같이, 굴절률 정합층(index-matching layer, IML)으로 덮인 Ag/산화물 코어/껍질 나노섬유들을 제안될 수 있다. 상기 굴절률 정합층은 SiO_2 및 폴리머 바인더로 구성될 수 있고, 예를 들어 7 μm 수준의 광학적 두께를 가질 수 있다.

[0083] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 광전자 분광법 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

[0084] 도 6을 참조하면, (a)는 산화되기 전의 은(Ag) 나노섬유의 은(Ag) 3d 피크의 경우이고, (b)는 산화 후의 은(Ag) 나노섬유의 은(Ag) 3d 피크의 경우이다. 산화 전에는 은(Ag) 산화물이 거의 존재하지 않으나, 산화 후에는 은(Ag)과 은(Ag) 산화물이 존재함을 알 수 있다. 또한, 상기 은(Ag) 산화물은 대부분 Ag_2O로 구성된 것으로 분석된다. 이러한 Ag_2O는 자외선 오존으로 조사하여 은(Ag) 코어의 표면에 형성되었고, 도 2의 주사전자현미경 사진으로도 확인할 수 있다. 상기 Ag_2O 물질은 전체 가시광선 스펙트럼에 걸쳐서 큰 소멸 계수(k)를 가지는 것으로 알려져 있다.

[0085] 일반적으로, 금속 또는 반도체 나노구조들 상에 코팅된 산화물과 같은 유전체 껍질은 광학 안테나 효과(즉, 산란 단면)를 증폭하기에 지렛대 효과를 줄 수 있다. 부가적으로, 금속은 $\varepsilon < 0$ 이고 유전체는 $\varepsilon > 0$과 같이, 금속과 유전체가 반대 부호의 유전율을 가짐에 따라, 금속 코어/유전체 껍질의 나노구조 또는 유전체 코어/금속 껍질의 나노구조는 감소된 산란 단면을 유지할 수 있다. 특히 본 발명에 관련된 준정적(quasistatic) 근사치를 넘어서는 메조스코픽 물체에 대하여, 이전의 이론적 연구에 의하여 설립된 설계 규칙들은 낮은 유전율의 유전체 껍질 및 높은 유전율의 배경 매질은 고차원 산란 계수들을 제거하기에 바람직하다는 것을 나타낸다. 이러한 조건들은 높은 흡수력을 가지는 Ag_2O 껍질 및 유전체 굴절률 정합층 (n = 1.5)을 사용하는 것과 잘 일치한다. 성장한 은(Ag) 나노섬유들과 후속의 Ag_2O 껍질의 표면은 상당히 거칠다. 따라서, 산화층 상에 형성되는 굴절률 정합층은 이러한 거친 표면을 완화함으로써, 상기 거친 표면에 의하여 발생할 수 있는 산란을 추가적으로 감소시킬 수 있다.

[0086] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 자외선 오존 조사에 따른 직경 변화를 나타낸다.

[0087] 도 7을 참조하면, (a)는 직경 변화를 나타내는 그래프이고, (b)는 0분, 10분, 및 60분에서의 주사전자현미경 사진 및 개략도이다. 자외선 오존 조사 시간이 증가됨에 따라 초기에 400 nm의 직경을 가지는 은(Ag) 코어의 직경이 감소되고, Ag_2O 껍질의 두께가 증가된다. 또한, 산화에 의하여 은(Ag) 코어 및 Ag_2O 껍질 사이에 개재되어 분리하는 얇은 공동 영역(void)이 관찰된다. 이러한 공동 영역은 코어로부터 은(Ag) 원자들의 확산속도에 비하여 껍질로부터의 산소 원자들의 확산 속도가 상대적으로 작기 때문이고, 키르켄달(Kirkendall) 효과로 알려져 있다. 총 직경은 증가되는 경향을 보이며, 15분까지의 초기의 증가는 Ag_2O 껍질 및 공동 영역의 형성에 기인하고, 15분 이후의 후기의 증가는 공동 영역의 형성에 기인하는 것으로 분석된다.

[0088] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 투명도를 나타내는 사진들이다.

[0089] 도 8을 참조하면, "metal mesh"는 은(Ag) 나노섬유로 구성된 그물 전극을 의미하고, "metal mesh+oxide layer"는 상기 은(Ag) 나노섬유 상에 산화층이 형성된 경우이고, "metal mesh+oxide layer+index matching layer"는 산화층 형성 및 굴절률 정합층이 형성된 경우이다. 무작위 네트워크 구조의 Ag/Ag_2O 나노섬유들 (직경 300 nm, 두께 150 nm)은 굴절률 정합층으로 덮여있다. 산화층 및 굴절률 정합층을 가지는 경우에는, 통상적인 실내광 및 251 mW/cm^2 의 집광된 고강도 광에서 유리 기판을 통한 상당히 증가된 투명도를 나타내었다. 산화 공정과 굴절률 정합층 코팅 공정을 가치면서, 투명도의 수준은 계속하여 개선되었고, 이에 따라 은(Ag) 나노섬유들이 육안으로는 보이지 않는 수준이 됨을 의미한다. 특히, 산화된 은(Ag) 나노섬유들 내의 얇은 공동 영역은 유리 기판을 통한 투명도의 수준에 단지 부차적인 효과를 가진다.

[0090] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 전자기 시뮬레이션 결과를 나타낸다.

[0091] 도 9를 참조하면, (a)는 전자기 시뮬레이션 모델이고, (b)는 횡방향 전계(transverse-electrical, TE) 분극 거동을 나타내고, (c)는 횡방향 자계(transverse-magnetic, TM) 분극 거동을 나타낸다. 은(Ag) 코어의 직경은 800 nm 이고, 외측 Ag_2O 껍질 산화 껍질의 두께는 160 nm 이었다. 배경 매질의 굴절률은 1.5이고, 실험에서 사용된 굴절률 정합층과 동일하였다. 횡방향 전계(TE) 분극 거동 및 횡방향 자계(TM) 분극 거동 모두에서, 산화전 은(Ag) 나노섬유에 비하여 산화 후 은(Ag) 나노섬유는 낮은 산란 효율을 나타내며, 따라서 투명성이 증가된다. 또한, 공동 영역의 두께(d)가 증가됨에 따라 산한 효율이 더 저하되므로, 더 증가된 투명성을 가짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 도 7의 결과와 일치한다.

[0092] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 헤이즈를 나타내는 그래프이다.

[0093] 도 10을 참조하면, 클로킹된 Ag/Ag_2O 나노섬유들이 투명 전극으로서 성능을 보존함을 증명하기 위하여, 300 nm

내지 1800 nm 의 넓은 범위의 초기의 은(Ag) 나노섬유 직경들(D)에 대하여 베어(bare) 은(Ag) 나노섬유들, Ag/Ag_2O 나노섬유들, 및 Ag/Ag_2O 나노섬유들/굴절률 정합층의 세가지 샘플들에 대한 투과율(T), 면저항(R_s) 및 헤이즈(haze)를 검토하였다. 모든 샘플들에 대하여 은(Ag) 나노섬유들의 면적 분율들은 각각의 은(Ag) 나노섬유 직경에 대하여 초기에는 동일하였다. 산화된 샘플들은 150 nm 두께의 Ag_2O 껍질을 가졌다. 여기에서 입사광의 파장은 550 nm 이었다.

[0094] 상기 결과들로부터, 베어(bare) 은(Ag) 나노섬유들은 전체 범위의 은(Ag) 나노섬유 직경들에 대하여, 예를 들어 $T > 92\%$ 및 $R_s < 8.6\ \Omega/sq$ 과 같은 높은 성능 지수를 나타내었다. 더 중요한 점은, 클로킹된 샘플들은, 즉, Ag/Ag_2O/굴절률 정합층의 경우는, 흡수력이 있는 Ag_2O 껍질을 가짐에도 불구하고, 베어(bare) 은(Ag) 나노섬유들에 비하여 더 높은 투과율과 더 낮은 헤이즈를 가지는 것으로 나타났다. 이와 같이 개선된 투과율은 은(Ag) 코어의 수축에 부분적으로 기인한다. 그러나, 굴절률 정합층을 가지기 전과 가진 후의 Ag/Ag_2O 나노섬유들의 투과율을 비교하면, 투과율의 개선은 Ag_2O 껍질 내의 광학 손실이 완전히 보상됨에 의한 투명화 현상에 대부분 기인하는 것으로 분석된다. 상대적으로 낮은 캐리어 밀도에 의하여 Ag_2O 껍질이 R_s 가 증가된다고 하여도, 클로킹된 샘플들은 투명 전극으로서 높은 성능 지수를 가진다. 750 nm의 은(Ag) 나노섬유 직경에서는 $T = 99\ \%$ 및 $R_s = 4.8 \pm 1.1\ \Omega/sq$ 가졌다.

[0095] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 특성을 나타내는 그래프이다.

[0096] 도 11을 참조하면, (a)는 투과도를 나타내는 그래프이고, (b)는 헤이즈를 나타내는 그래프이다. 굴절률 정합층으로 덮인 무작위 네트워크 구조의 Ag/Ag_2O 나노트로프(NT)들에서도 무작위 네트워크 구조의 Ag/Ag_2O 나노섬유들과 유사한 결과들이 관찰되었다. 즉, 베어(bare) 나노트로프들에 비하여 더 높은 투명도 및 개선된 투과율을 나타내었다. 이러한 결과들은 흡수력이 있는 등각의 껍질 및 유전체 덮개를 도입함에 따라 클로킹 효과에 의하여 메조스코픽 금속 배선이 보이지 않게 감추어짐을 의미한다.

[0097] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 암시야 현미경 사진들이다.

[0098] 도 12를 참조하면, "Ag NFs"는 베어(bare) 은(Ag) 나노섬유의 경우이고, "Ag/Ag_2O NFs"는 산화층이 형성된 Ag/Ag_2O 나노섬유의 경우이고, "Ag/Ag_2O NFs/IML"은 산화층과 굴절률 정합층이 형성된 경우이다. 관찰된 투명화 원리를 설명하기 위하여, 100배의 확대렌즈를 가지는 암시야 현미경을 이용하여 광학 사진을 얻었다. 산화층을 포함하는 경우에는, AgO_2 껍질의 두께는 150 nm 이었다. 현미경 사진들로부터, 서브 마이크로미터 크기와 마이크로미터 크기의 은(Ag) 나노섬유들은 산화 단계와 굴절률 정합층 형성 단계에서 점진적으로 흐려지며, 이에 따라 은(Ag) 나노섬유들은 암시야 현미경 사진들에서 거의 보이지 않게 되고, 후방 산란이 억제됨을 의미한다.

[0099] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 후방 산란 분포를 나타낸다.

[0100] 도 13을 참조하면, (a)는 후방 산란 측정장치의 개략도이고, (b)는 300 nm 직경에서의 후방 산란 분포이고, (c)는 750 nm 직경에서의 후방 산란 분포이고, (d)는 1800 nm 직경에서의 후방 산란 분포이다.

[0101] 도 13의 (a)를 참조하면, 후방 산란의 수준은 상기 측정장치에서 정밀하게 측정되었고, 이를 위하여 광검출기가 극성(Θ) 방향과 방위각(azimuthal)(ϕ) 방향으로 이동하도록 프로그램되어 있다. 전체 가시광선 스펙트럼에 대한 광대역 투명화 분석을 위하여, 450 nm 파장의 청색 발광 레이저, 532 nm 파장의 녹색 발광 레이저, 660 nm 파장의 적색 발광 레이저를 각각 입사 광원으로 사용하였다. 무작위 네트워크 구조의 구성에서의 입사광의 분극은 중요하지 않았다. 입사 각도는 시편에 대하여 60도로 설정하였다.

[0102] 도 13의 (b), (c), (d)를 참조하면, 메쉬의 크기에 관계없이 산화층, 및 굴절률 정합층이 형성됨에 따라 반사도가 계속하여 감소되는 것을 확인하였다. 두 개의 흰색 점선 라인은 ±40도의 각도 경계를 나타낸다. 또한, 산화층은 모두 150 nm의 두께를 가졌다. 측정된 후방 산란 분포들은 투명화와 관련된 두 가지 요소를 나타내었다. 첫번째는, 고정된 은(Ag) 나노섬유 직경 및 광 파장에 대하여, 각각의 제조 단계 이후에 산란 분포가 상당한 수준으로 국부적으로 되었다. 최종 클로킹된 샘플들은 점으로 분포된 산란 분포에 의하여 특정되는 완전 반사(specular) 표면으로서 거동하였다. 두번째는, 은(Ag) 나노섬유 직경이 증가됨에 따라 산란 수준이 약간 증가됨에도 불구하고, 고려된 모든 직경들, 즉 300 nm, 750 nm, 및 1800 nm의 직경에 대하여 이러한 광대역 투명화가 관찰되었다. 따라서, 산란을 억제하여 메조스코픽 금속 배선을 감추는 상술한 클로킹 전략은 넓

은 범위의 배선 직경들과 광 파장들에 대하여 적절한 것으로 분석된다.

[0103] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 자외선 오존 조사에 따른 직경 변화를 나타낸다.

[0104] 도 14를 참조하면, (a)는 직경 변화를 나타내는 그래프이고, (b)는 0분 내지 10분에서의 주사전자현미경 사진들이다. 또한, 은(Ag) 코어는 초기에 1700 nm의 직경을 가진다.

[0105] 도 14의 (a)를 참조하면, 자외선 오존 조사 시간이 증가함에 따라 은(Ag) 코어의 직경이 감소되고, Ag_2O 껍질의 두께가 증가된다. 이는 도 7의 결과와 동일한 경향을 나타낸다. 그러나, 도 7의 400 nm 초기 직경의 경우와는 달리, 더 큰 1700 nm 직경의 경우에는 은(Ag) 코어의 감소, Ag_2O 껍질의 증가, 및 공동 영역의 증가가 점진적인 경향을 나타낸다. 상술한 바와 같이, Ag_2O 껍질의 형성은 은(Ag) 코어의 직경의 감소와 함께 발생한다. 투명화는 은(Ag) 코어의 감소에 의하여 부차적으로 발생한다. 따라서, 직경이 1800 nm인 은(Ag) 나노섬유들 샘플들을 준비하고, Ag_2O 껍질의 두께를 0 nm 내지 150 nm로 점진적으로 변화시켜, 은(Ag) 코어의 수축에 관한 문제점으로부터 상대적으로 자유로운 은(Ag) 나노섬유들을 준비하였다.

[0106] 도 14의 (b)를 참조하면 5 분의 산화 시간 후에 대략 20 nm의 얇은 Ag_2O 껍질이 형성됨을 알 수 있다. 이러한 관찰을 통하여 굴절률 정합층 코팅과 함께 Ag_2O 껍질의 존재가 투명화를 지배함을 알 수 있다

[0107] 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 후방 산란 분포를 나타낸다.

[0108] 도 15를 참조하면, 1,700 nm의 초기 직경을 가지는 은(Ag) 나노섬유로부터 형성된 Ag/Ag_2O 나노섬유들의 후방 산란 분포들이 나타나 있다. 파장 532 nm의 녹색 레이저가 60도의 입사 각도로 샘플들에 조사되었다. Ag/Ag_2O 나노섬유들/굴절률 정합층의 경우("with IML"로 표시됨)에 대하여만 5분 이상 동안 산화시킨 후에 산란 분포들이 상당히 국부적으로 형성됨을 알 수 있다.

[0109] 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 전방 산란 분포를 나타낸다.

[0110] 도 16을 참조하면, (a)는 전방 산란 측정장치의 개략도이고, (b)는 후방 산란 분포이다. 모든 산화된 샘플들은 Ag_2O 껍질 두께는 160 nm 이었다. 클로킹된 은(Ag) 나노섬유의 경우, 즉 Ag/Ag_2O 나노섬유들/굴절률 정합층의 경우 전방 산란이 억제됨을 알 수 있다. 또한, 상술한 바와 같이 Ag/Ag_2O 나노섬유들/굴절률 정합층의 경우 후방 산란도 억제된다. 이에 따라 외부 조사의 경우와 내부 조사의 경우에 모두 범용적으로 사용될 수 있음을 의미한다.

[0111] 상술한 실험 결과를 검증하기 위하여, 유한 차이 시간 영역(finite-difference time-domain, FDTD) 시뮬레이션들을 수행하였다.

[0112] 도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 횡방향 전계 하에서의 광학 특성에 대한 시뮬레이션 결과를 나타낸다.

[0113] 도 17의 (a)를 참조하면, 시뮬레이션을 위한 유리 기판 상의 Ag/Ag_2O 나노섬유의 개략도이다. 유리 기판 상에 등각의 Ag_2O 껍질을 가지는 단일 반구형 은(Ag) 나노섬유를 배치하고, 공기층 (굴절률은 1.0임) 또는 유전체 층 (굴절률은 1.5 임)의 배경 매질에 삽입하였다. 상기 Ag_2O 껍질의 효과를 명확하게 검증하기 위하여, 은(Ag) 코어의 직경은 Ag_2O 껍질의 도입에 의하여 변화하지 않게 하였다. 은(Ag) 나노섬유의 직경은 800 nm 으로 설정하였고, 산화층(Ag_2O 껍질)의 두께는 160 nm 로 설정하였다. 상기 개략도에서는 횡방향 전계(TE) 분극과 횡방향 자계(TM) 분극이 정의되어 있다.

[0114] 도 17의 (b)를 참조하면, 530 nm 파장의 횡방향 전계 분극 광에서 얻은 전기장 강도 프로화일들이 나타나 있다. 은(Ag) 나노섬유, Ag/AgO_2 나노섬유, 및 Ag/AgO_2 나노섬유/굴절률 정합층의 전기장 강도를 검토하면, 산화 단계와 코팅 단계에 의하여 산화층과 굴절률 정합층을 형성함에 따라, 광의 산란이 상당히 억제됨을 알 수 있다.

[0115] 도 17의 (c)를 참조하면, 횡방향 전계 분극 광의 변화에 의한 파장 의존적 산란 효율을 나타내는 표면도이다. 추가적인 정량적 분석을 위하여, 횡방향 전계 분극을 가지는 수직 입사 광대역 (파장은 400 nm 내지 700 nm 범위임) 평면파에 대하여 260 nm 내지 1800 nm 범위의 은(Ag) 나노섬유 직경들의 변화에 따른 세가지 구조의 산란

단면을 측정한 표면도이다. 이러한 표면도들은 횡방향 전계 분극에 대하여 전체 가시광선 스펙트럼에 걸쳐서 보존되는 크기에 무관한 산란 억제를 나타내었고, 도 13에 도시된 바와 같은 측정된 산란 분포들에 상응한다. 베어(bare) 은(Ag) 나노섬유들은 국부적인 표면 플라즈몬 공명들로 특정되는 단속적인 고 진폭 밴드들을 유지하였다. 그러나, 유전체 층으로 덮인 Ag/Ag_2O 나노섬유는 플라즈몬 매개 산란이 상당히 완화됨을 알 수 있다.

[0116] 도 17의 (d)를 참조하면, 횡방향 전계 분극에 대하여 530 nm 파장에서 얻은 0 nm, 20 nm, 또는 100 nm의 산화층 두께에서의 Ag/Ag_2O 나노섬유/굴절률 정합층의 전기장 파장 프로화일을 나타낸다. 직경은 800 nm 이었다. 넓은 범위의 크기를 가지는 클로킹된 은(Ag) 나노섬유들을 연구하기 위하여, Ag_2O 껍질 두께의 효과를 나타낸다.

[0117] 도 17의 (e)를 참조하면, 횡방향 전계 분극 광의 변화에 따른 Ag/Ag_2O 나노섬유들/굴절률 정합층의 파장 의존적 산란 효율을 나타내는 표면도이다. 직경은 800 nm 이었다. 시뮬레이션 결과들로부터, 20 nm 의 매우 얇은 Ag_2O 껍질이 도입되면, 산란이 급격하게 억제됨을 알 수 있다. 더 두꺼운 Ag_2O 껍질은 산란 억제를 더 크게한다. Ag_2O 껍질 두께 및 파장들의 변화에 따른 산란 효율의 표면도는 본 시뮬레이션에서는 대략 20 nm 인 차단 Ag_2O 껍질 두께를 나타내며, 산란 거동은 급격하게 변화한다. 이러한 시뮬레이션 결과들로부터, 도 15의 Ag_2O 껍질 두께의 미세한 증가에 따른 측정된 산란 분포들을 설명할 수 있다.

[0118] 도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 횡방향 자계 하에서의 광학 특성에 대한 시뮬레이션 결과를 나타낸다.

[0119] 도 18의 (a)를 참조하면, 횡방향 자계 분극 광의 변화에 의한 파장 의존적 산란 효율을 나타내는 표면도이다. 도 18의 (b)를 참조하면, 횡방향 자계 분극에 대하여 530 nm 파장에서 얻은 0 nm, 20 nm, 또는 100 nm의 산화층 두께에서의 Ag/Ag_2O 나노섬유/굴절률 정합층의 전기장 파장 프로화일을 나타낸다. 도 18의 (c)를 참조하면, 횡방향 자계 분극 광의 변화에 따른 Ag/Ag_2O 나노섬유들/굴절률 정합층의 파장 의존적 산란 효율을 나타내는 표면도이다. 도 18의 횡방향 자계 분극 광에 대한 결과들은 도 17의 횡방향 전계 분극 광에 대한 결과들과 잘 일치한다.

[0120] 도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 산화층의 영향을 보여주는 시뮬레이션 결과를 나타낸다.

[0121] 도 19를 참조하면, 횡방향 전계 분극 광에 대한 유전체 두께의 변화에 따른 코어/껍질 Ag/유전체 나노섬유들(직경은 800 nm 임)의 파장 의존적인 산란 효율을 나타내는 표면도들이다. 유전체 껍질에 부과된 굴절률 (n) 및 흡수 계수 (k)는 (n, k)로 나타내며, (2.5, 0), (2.5, 0.1), (2.5, 0.5) 으로 기재되어 있다. 배경 매질의 굴절률은 1.5이고, 실험에 사용된 굴절률 정합층과 동일하게 설정하였다. 결과적으로, 흡수력이 있는 Ag_2O 껍질의 효과를 검증하도록, 강한 흡수력(k = 0.5), 약한 흡수력(k = 0.1), 또는 투명한 (k = 0) 유전체 껍질을 가지는 은(Ag) 나노섬유들의 산란 효율을 얻었다. 표면도들을 비교하면, 유전체 껍질이 흡수력이 있는 경우에는 은(Ag) 나노섬유에 의하여 유도된 플라즈몬 산란이 억제됨을 알 수 있다. 흥미롭게는, 흡수력이 있는 Ag_2O 껍질 샘플들을 가지는 클로킹된 은(Ag) 나노섬유들은 베어(bare) 은(Ag) 나노섬유들 샘플들에 비하여 상당히 높은 투과율을 나타내었다. 일반적으로, 산란과 흡수는 상당히 관련되고, 이에 따라 클로킹된 구조는 흡수 단면과 산란 단면을 감소시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.

[0123] 본 발명의 일 응용예로서, 무작위 네트워크 구조의 클로킹된 은(Ag) 나노섬유들을 이용하여 가열기를 제공할 수 있고, 상기 가열기는 서리제거 장치로서 사용될 수 있다.

[0124] 도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극으로 구성한 가열기의 제조 방법을 도시한다.

[0125] 도 20의 (a)를 참조하면, 무작위 네트워크 구조의 나노섬유를 준비하는 단계, 상기 나노섬유의 양 단부에 도전성 패드를 형성하는 단계, 상기 도전성 패드 상에 차단층을 형성하는 단계, 상기 나노섬유를 표면 산화하는 단계, 상기 차단층을 제거하는 단계, 및 상기 나노섬유 상에 굴절률 정합층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0126] 상기 나노섬유는 금속 네트워크 투명 전극으로 구성될 수 있고, 예를 들어 상기 나노 섬유는 은(Ag) 나노섬유를 포함할 수 있다. 상기 도전성 패드는 은(Ag)을 포함할 수 있고, 은(Ag) 에폭시 페이스트를 이용하여 은(Ag) 나노섬유에 부착될 수 있다. 상기 차단층은 상기 도전성 패드의 산화를 방지하기 위하여 형성되며, 예를 들어 PDMS를 포함할 수 있다. 상기 은(Ag) 나노섬유는 줄 가열을 위한 투명 전극으로 기능할 수 있고, 직경은 750

nm 이었다. 또한, 면저항(R_s)은 4.8 ± 1.1 Ω/sq 이었고, 투과율은 99% 이었다.

[0127] 도 20의 (b)를 참조하면, 완성된 가열기의 개략도가 나타나 있고, 도 20의 (c)를 참조하면, 완성된 가열기의 실물 사진이 나타나 있다.

[0128] 도 21은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극으로 구성한 가열기의 발열 실험 결과들을 도시한다.

[0129] 도 21의 (a)를 참조하면, 입력되는 직류 바이어스는 30초 마다 1 V를 증가시키는 단계로서 6 V 까지 증가시켰다. 이러한 직류 바이어스의 증가에 따른 Ag/Ag_2O 나노섬유들/굴절률 정합층 가열기의 온도 변화가 나타나 있다. 직류 바이어스의 크기가 증가됨에 따라 온도가 증가되었다. 결과적으로 평균 온도는 248.2 ± 0.8 ℃로 나타났다.

[0130] 도 21의 (b)를 참조하면, 본 발명에서 투명 전극으로서 개발한 은(Ag) 나노섬유들의 효과를 검증하기 위하여, 본 발명의 실시예의 Ag/Ag_2O 나노섬유들/굴절률 정합층 (R_s = 1.9 Ω/sq) 및 은(Ag) 나노와이어들 (R_s = 15 Ω/sq)을 포함한 비교예와 인듐 주석 산화물(R_s = 60 Ω/sq)을 포함한 비교예를 더 준비하였다. 2 V의 직류 바이어스를 인가하여 열 시험을 수행하였다. 비교를 위하여, 이러한 세가지 샘플들의 투과율은 550 nm 파장에서 94%의 동일한 수치로 조정하였다. 이러한 동일한 투과율을 달성하기 위하여, 1139 nm의 평균 직경을 가지는 무작위 네트워크 구조의 Ag/Ag_2O 나노섬유들을 사용하였고, 면저항(R_s)은 1.9 ± 0.5 W/sq 이었다. 본 발명의 실시예에 따른 은(Ag) 나노섬유들에서 열 평형 온도의 급격한 증가가 관찰되었고, 이는 다른 면저항을 가지는 은(Ag) 나노와이어들과 인듐 주석 산화물과는 다른 경향이 나타났다.

[0131] 도 21의 (c)를 참조하면, 본 발명의 실시예인 Ag/Ag_2O 나노섬유들/굴절률 정합층에 직류 바이어스(6 V)를 50 싸이클로 반복적으로 인가하여 열 싸이클 시험을 수행하였다. 전체 시험을 통하여 열 성능의 저하는 발견되지 않았다.

[0132] 도 21의 (d)를 참조하면, (c)에 대하여 열 방사 시험을 수행한 적외선 사진들이다. 본 발명의 실시예인 Ag/Ag_2O 나노섬유들/굴절률 정합층은 균일한 직류 바이어스에서 균일한 온도 분포를 나타내었다. 이는 가열기에 적용되는 우수한 특성을 가짐을 의미한다.

[0133] 도 21의 (e) 및 (f)를 참조하면, 여기에서, 120 ℃의 동일한 열 평형 온도에 도달하기 위하여, 본 발명의 실시예인 Ag/Ag_2O 나노섬유들/굴절률 정합층은 2 V의 직류 바이어스를 인가하였고, 은(Ag) 나노와이어들은 5.5 V의 직류 바이어스를 인가하였고, 인듐 주석 산화물층에는 11 V의 직류 바이어스를 인가하였다. 본 발명의 실시예인 Ag/Ag_2O 나노섬유들/굴절률 정합층은 다른 비교예들인 은(Ag) 나노와이어들과 인듐 주석 산화물에 비하여 더 높은 가열 속도와 냉각 속도를 나타내었다. 이러한 결과는 Ag/Ag_2O 나노섬유들/굴절률 정합층이 상대적으로 더 빠른 열전달 속도를 가지기 때문이다.

[0134] 도 22는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 열 전달 실험 결과들을 도시한다.

[0135] 도 22의 (a)를 참조하면, 본 발명의 실시예의 Ag/Ag_2O 나노섬유들/굴절률 정합층으로 구성한 전극, 비교예로서 은(Ag) 나노와이어들로 구성한 전극, 및 비교예로서 인듐 주석 산화물로 구성한 전극을 준비하였다. 상기 전극들은 각각 25 μm 두께의 폴리이미드 기판 상에 준비되었다. 상기 전극들의 일단부는 140 ℃의 균일한 온도를 가지는 가열판(hot plate)에 연결하였고, 상기 전극들의 타단부는 23 ℃의 균일한 온도를 가지는 냉각판(cooling pad)에 연결시켰다.

[0136] 도 22의 (b)에는, 상기 전극들의 적외선 사진들이 나타나 있다. 도 22의 (c)에는 가열판에서의 거리에 따른 전극들의 온도 변화를 나타나 있다. 상기 결과로부터, 본 발명의 실시예인 Ag/Ag_2O 나노섬유들/굴절률 정합층으로 구성한 전극이 상대적으로 더 빠른 열 방사를 나타내었다. 이와 같은 클로킹된 은(Ag) 나노섬유들의 큰 열 능력과 광학 능력은 고 투명도, 고투과율, 및 높은 서리제거 속도를 요구하는 서리제거 장치에 적절하게 적용될 수 있다.

[0137] 도 23은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 네트워크 투명 전극으로 구성한 가열기의 서리제거 실험 결과들을 도시한다.

[0138] 도 23의 (a)를 참조하면, 인가된 직류 바이어스들의 변화에 따른 Ag/Ag_2O 나노섬유들/굴절률 정합층 가열기의 서리 제거 시간을 나타내는 그래프이다. 클로킹된 은(Ag) 나노섬유들 (면저항(R_s)은 4.8 ± 1.1 Ω/sq 이고, 투과도는 99% 임)을 이용하여 제조된 서리제거 장치는 서리 제거 시간과 인가된 직류 바이어스 사이에 선형 관계를 나타내었다. 6 V의 직류 바이어스에서 서리 제거 시간은 1 초 미만이었다. 이러한 빠른 서리 제거는 운전 중에 맑은 시야를 요구하는 자동차 유리에 바람직한 것으로 분석된다.

[0139] 도 23의 (b) 및 (c)를 참조하면, 자동차 유리에 적용된 Ag/Ag_2O-나노섬유/굴절률 정합층 가열기의 사진들이고, (b)는 작동 전이고, (c)는 우측은 작동 후이다. 인가된 직류 바이어스는 6 V 이었다. 하측 내부에 개재된 사진들은 운전자의 시야를 나타내고, 상측 내부에 개재된 사진들은 유리의 온도 분포를 나타내는 자외선 사진이다. 클로킹된 은(Ag) 나노섬유들을 자동차 유리에 적용하여 서리 제거 시험을 수행하였다. 자동차 유리 전체에 의도적으로 형성한 서리는 6 V의 직류 바이어스에서 1초 내로 완전히 증발하였다.

[0140] 상술한 바와 같이, 광대역 투명화 클로킹은 은(Ag) 배선에 한정되어 적용하는 것이 아니고, 저비용의 전극물질로서 사용될 수 있는 구리 등과 같은 금속의 메조스코픽 입자들과 플레이크들에 적용될 수 있다. 산란 억제의 효과는 껍질 및 덮개 층의 설계에 의하여 증가될 수 있다. 예를 들어, 고-굴절률 덮개 층과 결합된 이중 껍질이다. 이러한 실험 및 이론 결과들은 고 투명도 시야를 요구하고 금속 구조를 사용하는 다양한 응용처의 개발에 이용될 수 있다.

[0142] 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속 네트워크 투명 전극은, 네트워크 구조를 가지는 금속 나노물질 코어; 상기 금속 나노물질 코어 상에 배치된 산화층; 및 상기 산화층 상에 배치된 굴절률 정합층;을 포함한다.

[0143] 상기 금속 나노물질 코어는 다양한 금속으로 구성될 수 있고, 예를 들어 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 구리(Cu), 크롬(Cr), 갈륨(Ga), 니켈(Ni), 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다.

[0144] 상기 산화층은 다양한 산화물로 구성될 수 있고, 예를 들어 상기 금속 나노물질 코어의 산화물로 이루어질 수 있다. 또는, 상기 산화층은 추가적인 증착 방법을 통하여 형성될 수 있고, 이러한 경우에는 상기 금속 나노물질과는 다른 물질의 산화물로 구성될 수 있다. 상기 산화층은, 예를 들어, Ag_2O, Fe_2O_3, CuO, ITO(indium tin oxide), IGZO(indium gallium zinc oxide), 또는 ZnO를 포함할 수 있다.

[0145] 상기 굴절률 정합층은 다양한 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 실리콘 산화물 또는 투명 폴리머를 포함할 수 있다.

[0146] 상기 굴절률 정합층은, 예를 들어 1 내지 6 범위의 굴절률을 가질 수 있다.

[0147] 상기 금속 나노물질 코어와 상기 산화층은 동일하거나 서로 유사한 굴절률을 가질 수 있다.

[0148] 상기 네트워크 구조는 무작위 네트워크 구조로 이루어질 수 있다.

[0149] 상기 금속 나노물질 코어는 다양한 직경을 가질 수 있고, 예를 들어 100 nm 내지 20000 nm 범위의 직경을 가질 수 있고, 예를 들어 300 nm 내지 1800 nm 범위의 직경을 가질 수 있다.

[0150] 상기 산화층은 다양한 두께를 가질 수 있고, 예를 들어 5 nm 내지 1000 nm 범위의 두께를 가질 수 있고, 예를 들어 100 nm 내지 200 nm 범위의 두께를 가질 수 있다.

[0151] 상기 금속 나노물질 코어와 상기 산화층 사이에 배치된 공동 영역을 더 포함할 수 있다.

[0152] 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속 네트워크 투명 전극은, 네트워크 구조를 가지는 금속 물질로 형성된 금속 코어; 상기 금속 코어 상에 배치된 산화층; 및 상기 산화층 상에 배치된 굴절률 정합층;을 포함한다.

[0153] 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 제조 방법은, 금속 나노물질을 전기 방사하여 금속 네트워크를 형성하는 단계; 상기 금속 네트워크의 표면을 산화하여 산화층을 형성하는 단계; 및 상기 산화층 상에 굴절률 정합층을 형성하는 단계; 를 포함한다.

[0154] 상기 산화층을 형성하는 단계는 다양한 방식으로 수행될 수 있고, 예를 들어 상기 금속 네트워크를 자외선 오존 조사하여 수행될 수 있다.

[0155] 상기 굴절률 정합층을 형성하는 단계는 다양한 방식으로 수행될 수 있고, 예를 들어 메이어 로드 코팅 방법을 이용하여 수행될 수 있다.

[0156] 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속 네트워크 투명 전극의 제조 방법은, 폴리머를 전기 방사하여 네트워크를 형성하는 단계; 상기 네트워크에 금속 나노물질을 증착하여 금속 네트워크를 형성하는 단계; 상기 금속 네트워크를 기판에 전사하는 단계; 상기 폴리머를 제거하는 단계; 상기 금속 네트워크의 표면을 산화하여 산화층을 형성하는 단계; 및 상기 산화층 상에 굴절률 정합층을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0157] 상기 폴리머는 다양한 폴리머를 포함할 수 있고, 예를 들어 폴리비닐피롤리돈을 포함할 수 있다.

[0158] 상기 폴리머를 제거하는 단계는 다양한 방식으로 수행될 수 있고, 예를 들어 에탄올을 이용하여 수행될 수 있다.

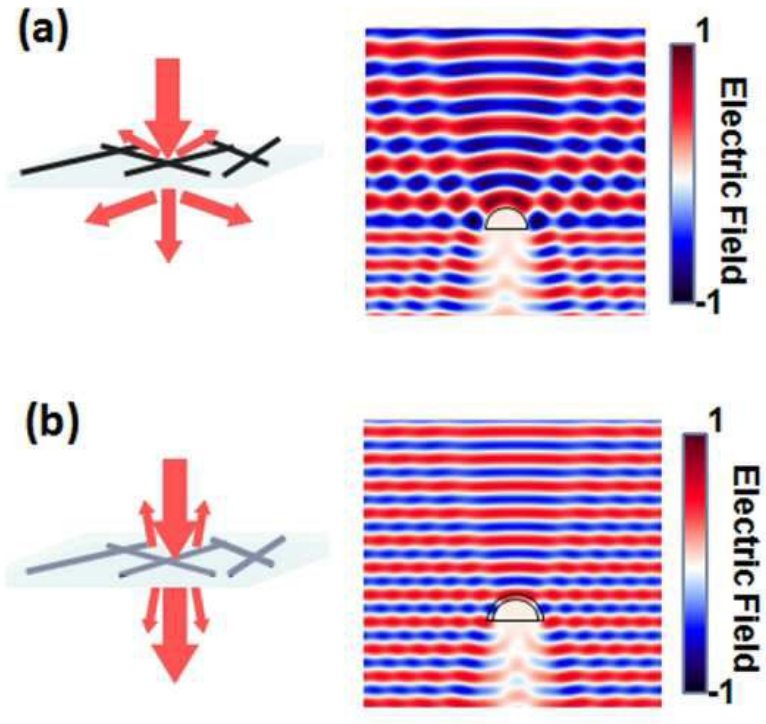
[0159] 본 발명의 기술적 사상에 따른 가열기는, 네트워크 구조를 가지는 금속 나노물질 코어; 상기 금속 나노물질 코어 상에 배치된 산화층; 및 상기 산화층 상에 배치된 굴절률 정합층;을 포함한다.

[0160] 본 발명의 기술적 사상에 따른 가열기의 제조방법은, 네트워크 구조를 가지는 금속 나노물질 코어; 상기 금속 나노물질 코어 상에 배치된 산화층; 및 상기 산화층 상에 배치된 굴절률 정합층;을 포함하는 금속 네트워크 투명 전극으로 구성된 나노섬유를 준비하는 단계; 상기 나노섬유의 양 단부에 도전성 패드를 형성하는 단계; 상기 도전성 패드 상에 차단층을 형성하는 단계; 상기 나노섬유를 표면 산화하는 단계; 상기 차단층을 제거하는 단계; 및 상기 나노섬유 상에 굴절률 정합층을 형성하는 단계를 포함한다.

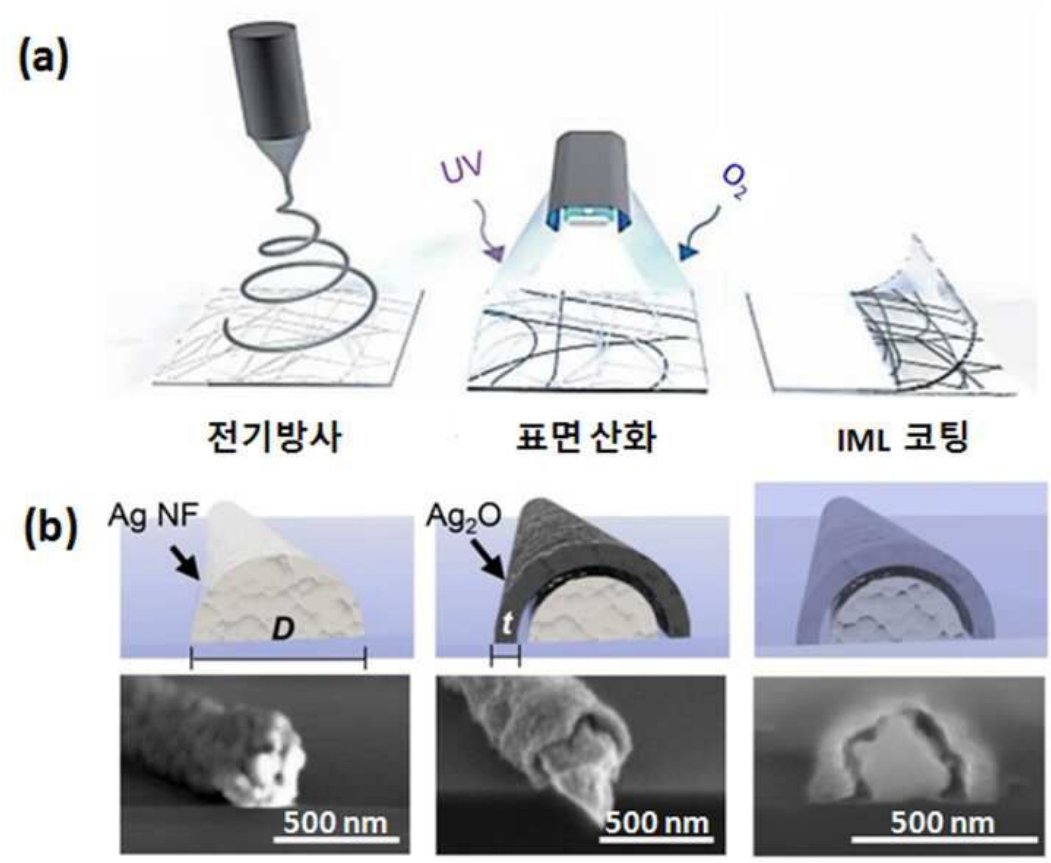
[0162] 이상에서 설명한 본 발명의 기술적 사상이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명의 기술적 사상이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

도면

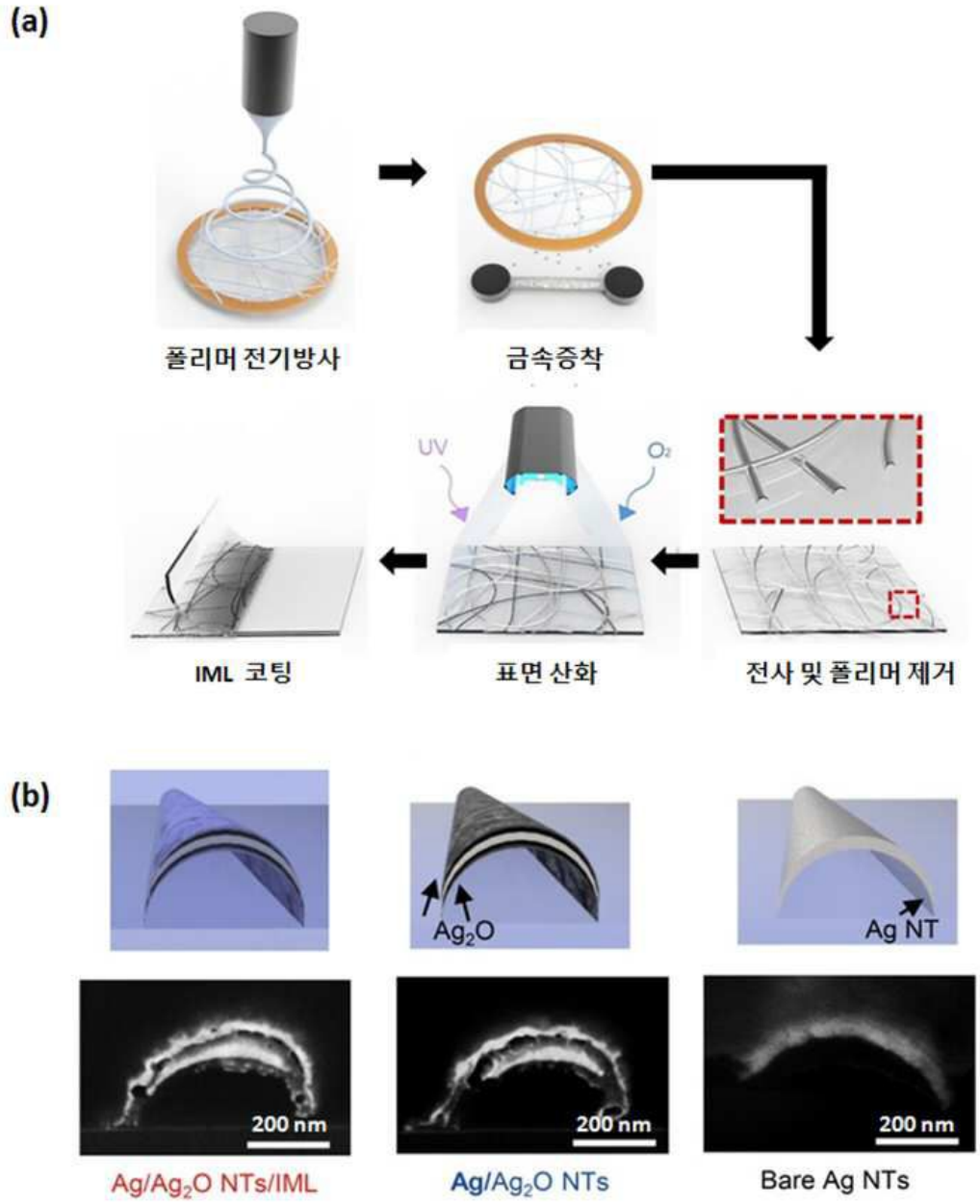
도면1



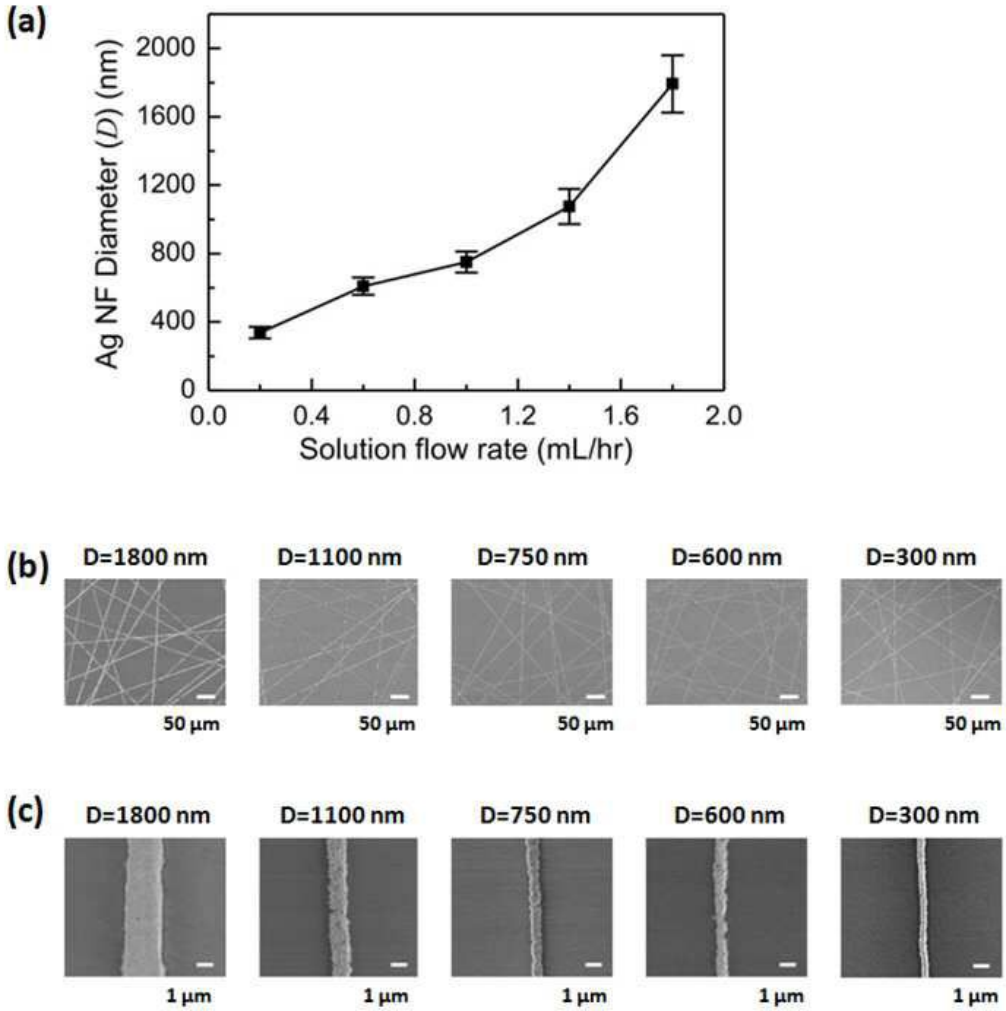
도면2



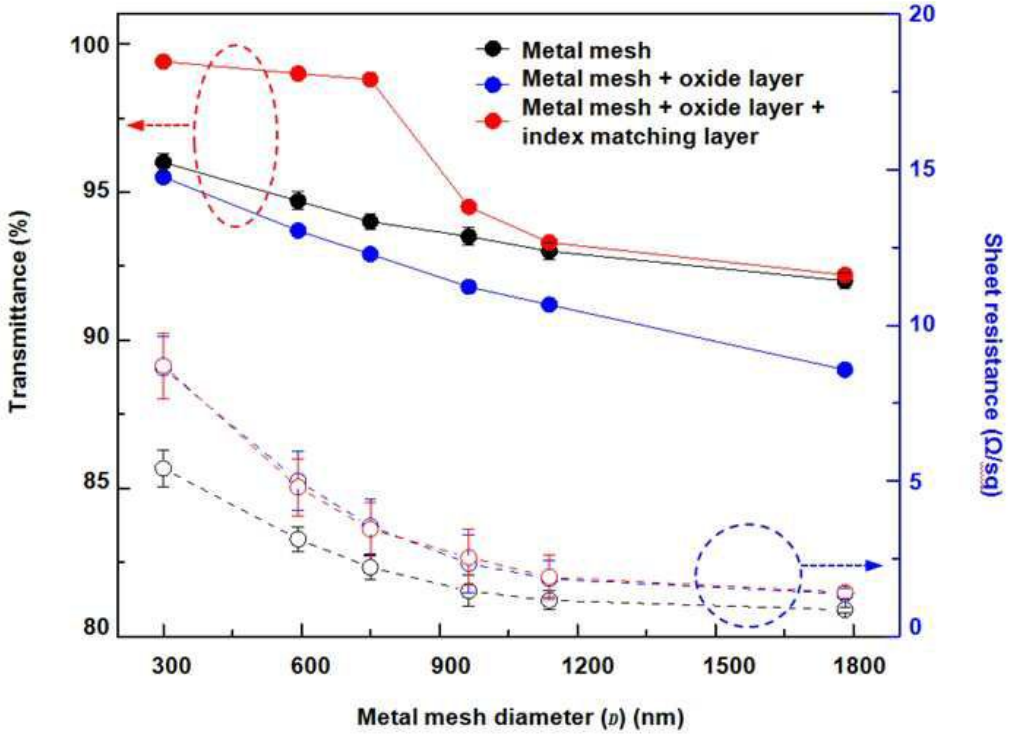
도면3


(a)
폴리머 전기방사
금속증착
UV
O_2
IML 코팅
표면 산화
전사 및 폴리머 제거
(b)
Ag_2O
Ag NT
200 nm
200 nm
200 nm
Ag/Ag_2O NTs/IML
Ag/Ag_2O NTs
Bare Ag NTs

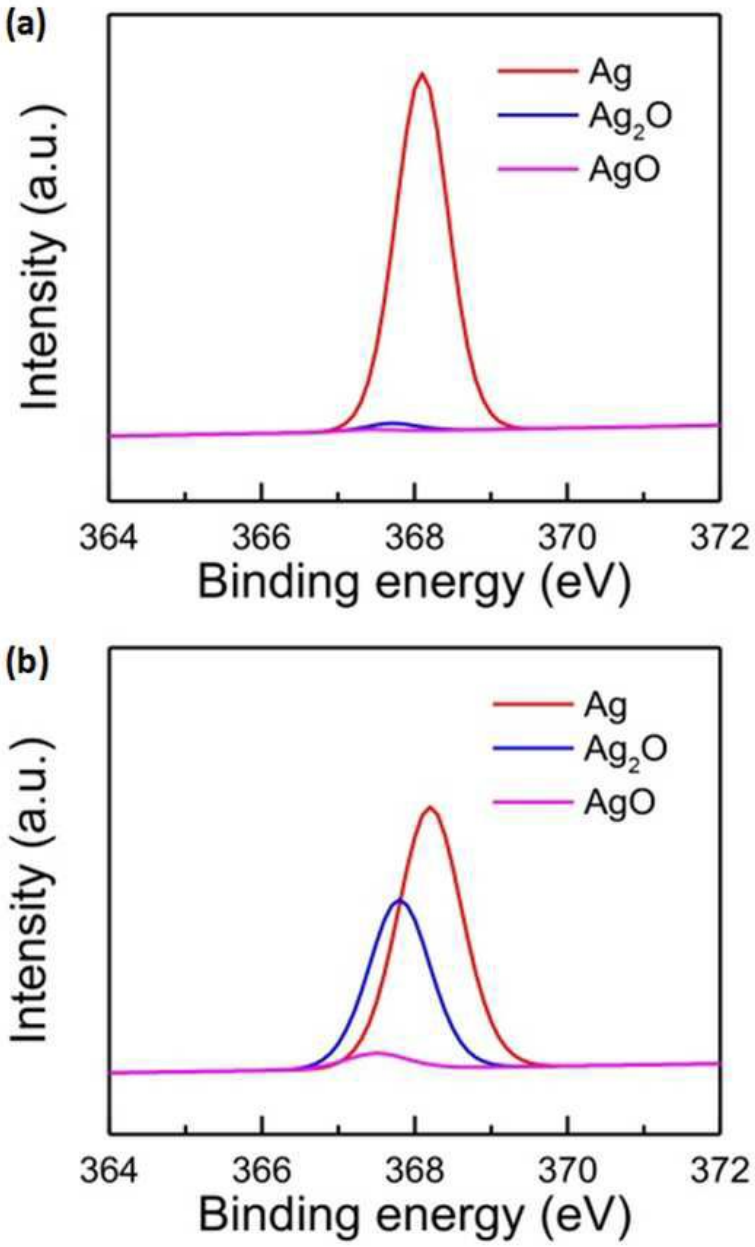
도면4


(a)
Ag NF Diameter (D) (nm)
2000
1600
1200
800
400
0
0.0
0.4
0.8
1.2
1.6
2.0
Solution flow rate (mL/hr)
(b)
D=1800 nm
D=1100 nm
D=750 nm
D=600 nm
D=300 nm
50 μm
(c)
1 μm

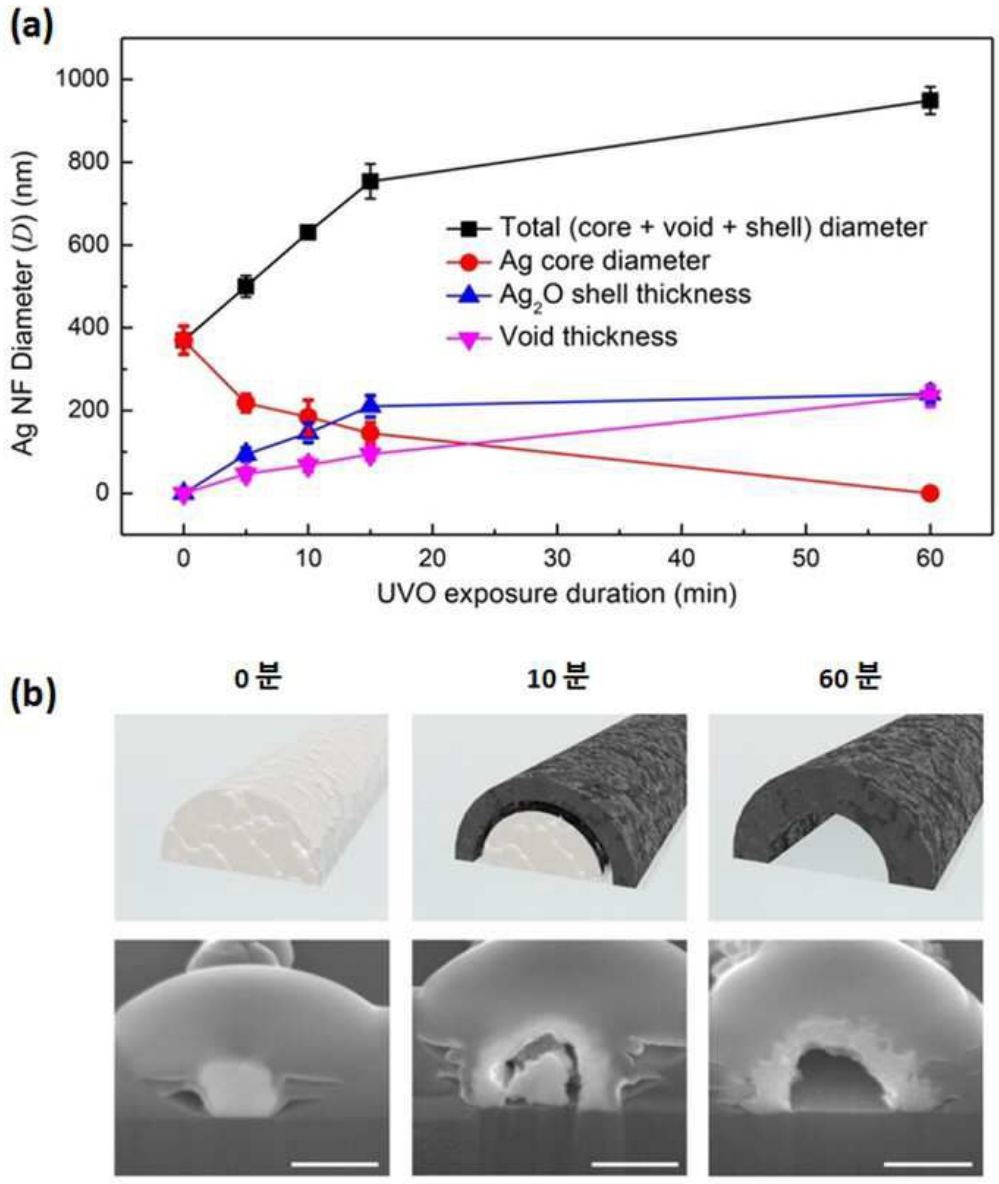
도면5


Metal mesh
Metal mesh + oxide layer
Metal mesh + oxide layer +
index matching layer
Transmittance (%)
Sheet resistance (Ω/sq)
Metal mesh diameter (p) (nm)
100
95
90
85
80
20
15
10
5
0
300
600
900
1200
1500
1800

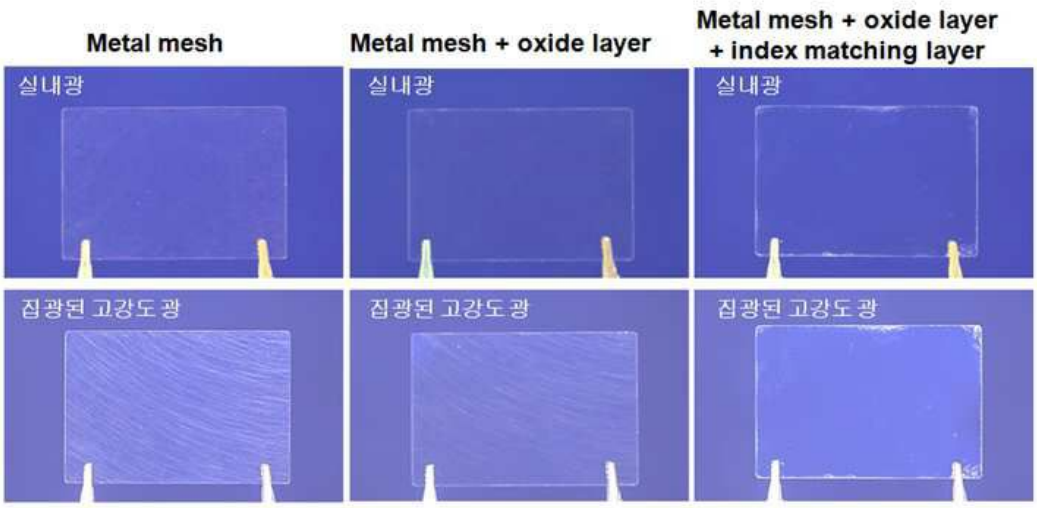
도면6


(a)
Intensity (a.u.)
Ag
Ag2O
AgO
364
366
368
370
372
Binding energy (eV)
(b)
Intensity (a.u.)
Ag
Ag2O
AgO
364
366
368
370
372
Binding energy (eV)

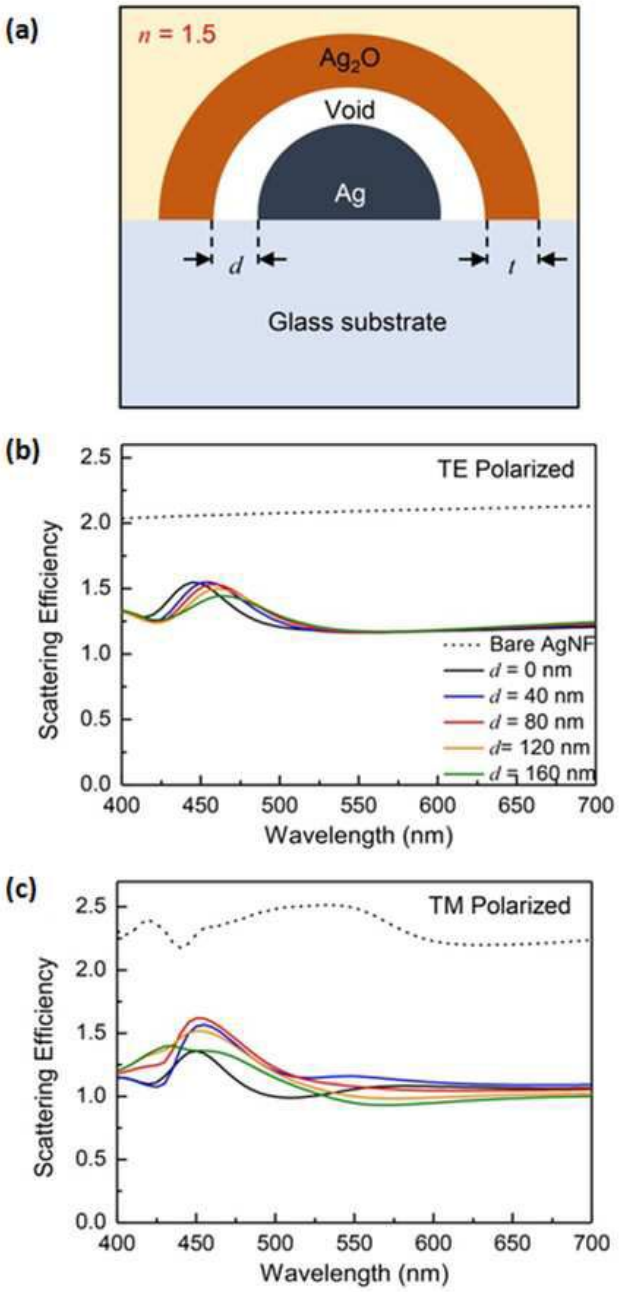
도면7


(a)
Ag NF Diameter (D) (nm)
1000
800
600
400
200
0
0
10
20
30
40
50
60
UVO exposure duration (min)
Total (core + void + shell) diameter
Ag core diameter
Ag2O shell thickness
Void thickness
(b)
0 분
10 분
60 분

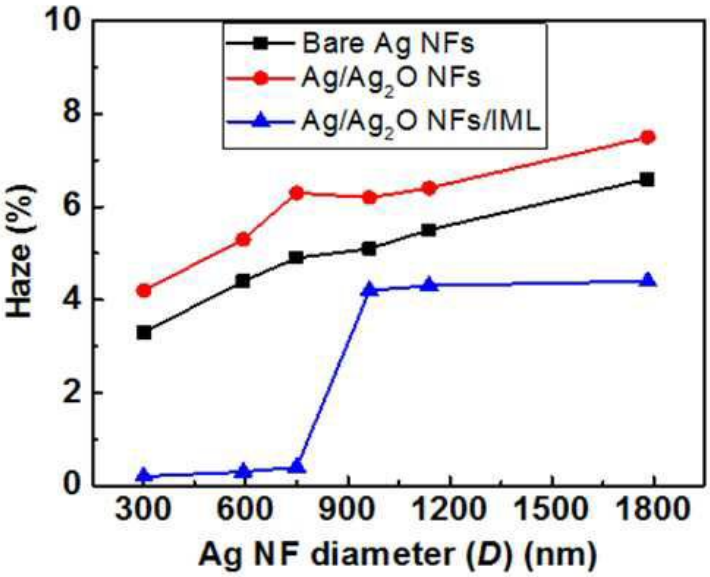
도면8


Metal mesh
Metal mesh + oxide layer
Metal mesh + oxide layer
+ index matching layer
실내광
실내광
실내광
집광된 고강도광
집광된 고강도광
집광된 고강도광

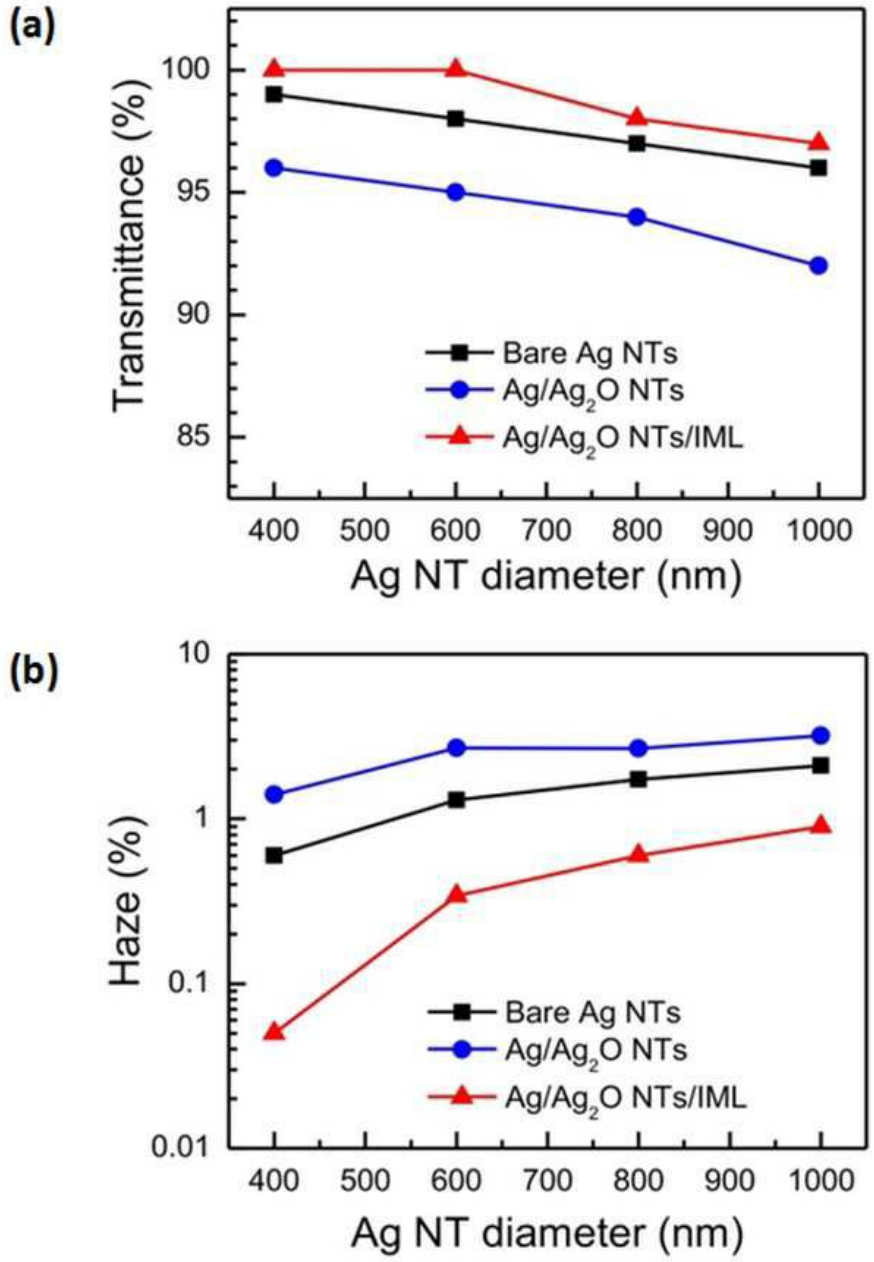
도면9


(a)
n = 1.5
Ag2O
Void
Ag
d
t
Glass substrate
(b)
TE Polarized
Scattering Efficiency
Wavelength (nm)
Bare AgNF
d = 0 nm
d = 40 nm
d = 80 nm
d= 120 nm
d = 160 nm
(c)
TM Polarized
Scattering Efficiency
Wavelength (nm)

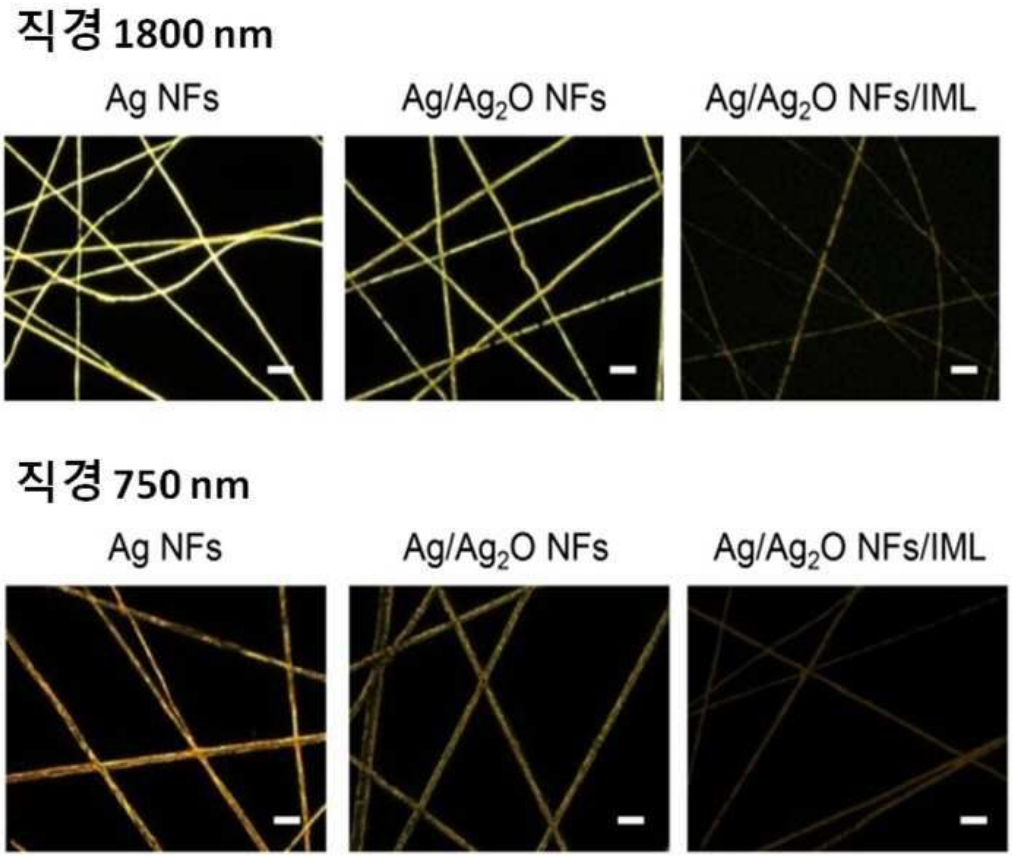
도면10


Bare Ag NFs
Ag/Ag2O NFs
Ag/Ag2O NFs/IML
Haze (%)
0
2
4
6
8
10
300
600
900
1200
1500
1800
Ag NF diameter (D) (nm)

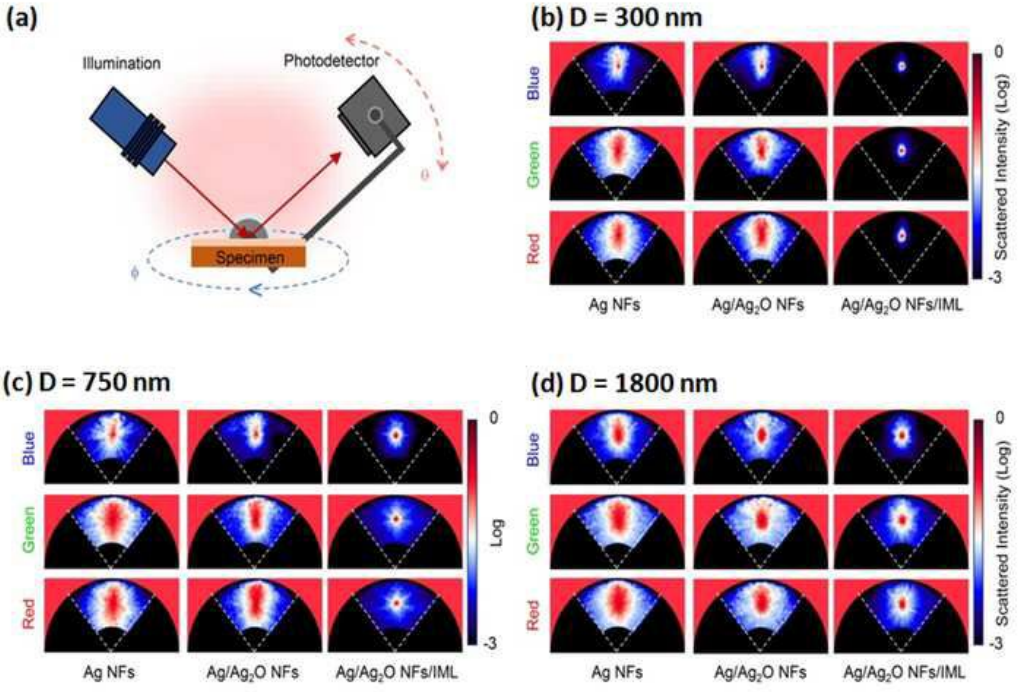
도면11


(a)
Transmittance (%)
100
95
90
85
400
500
600
700
800
900
1000
Ag NT diameter (nm)
Bare Ag NTs
Ag/Ag2O NTs
Ag/Ag2O NTs/IML
(b)
Haze (%)
10
1
0.1
0.01
400
500
600
700
800
900
1000
Ag NT diameter (nm)
Bare Ag NTs
Ag/Ag2O NTs
Ag/Ag2O NTs/IML

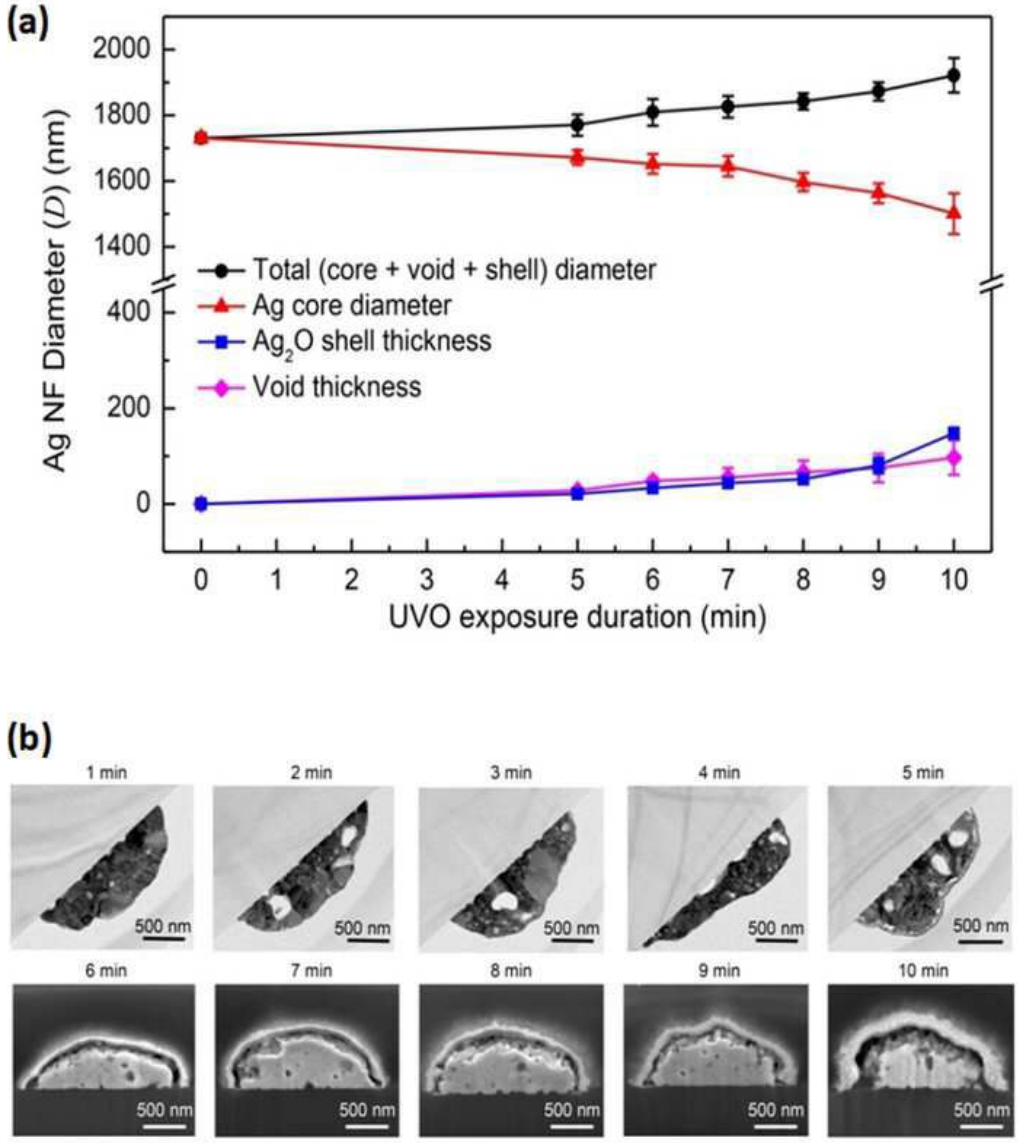
도면12


직경 1800 nm
Ag NFs
Ag/Ag2O NFs
Ag/Ag2O NFs/IML
직경 750 nm
Ag NFs
Ag/Ag2O NFs
Ag/Ag2O NFs/IML

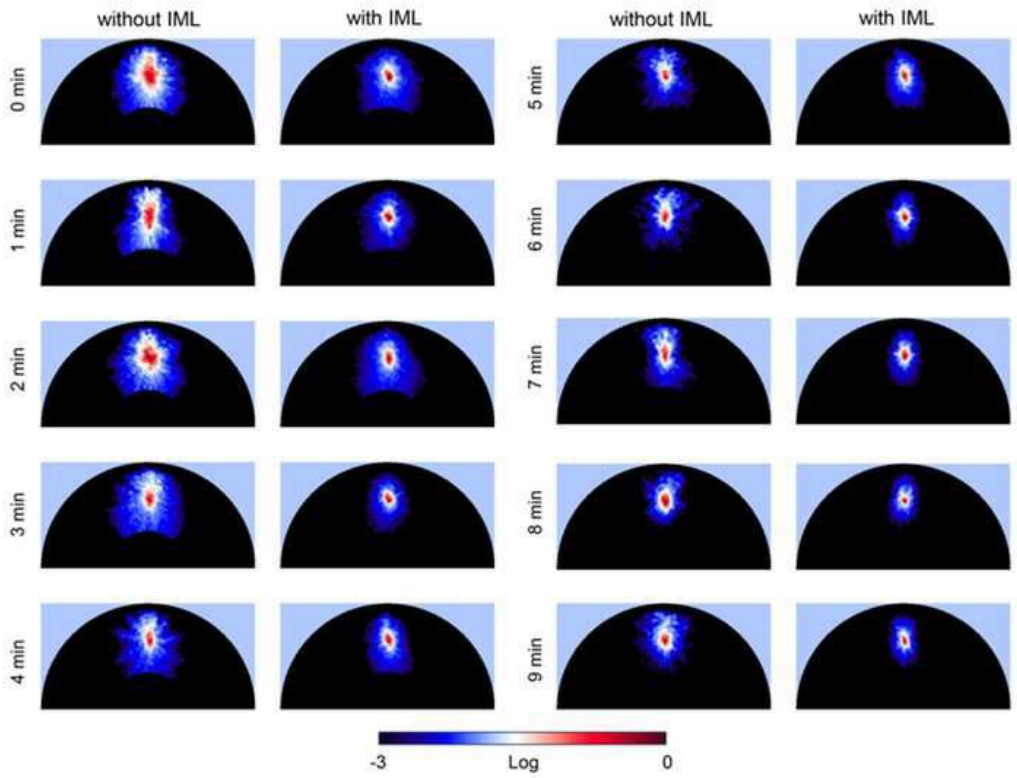
도면13


(a)
Illumination
Photodetector
Specimen
(b) D = 300 nm
Blue
Green
Red
Ag NFs
Ag/Ag2O NFs
Ag/Ag2O NFs/IML
Scattered Intensity (Log)
0
-3
(c) D = 750 nm
(d) D = 1800 nm
Log

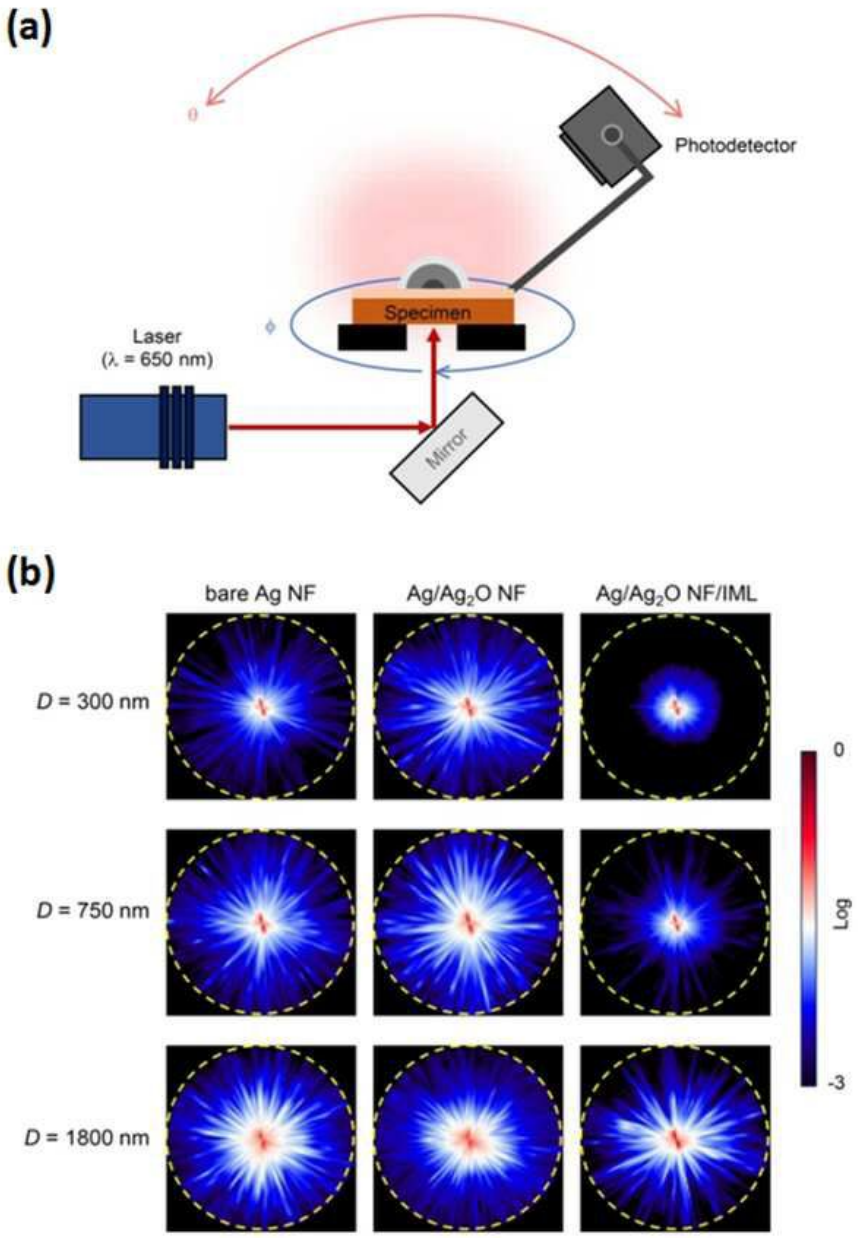
도면14


(a)
Ag NF Diameter (D) (nm)
2000
1800
1600
1400
400
200
0
Total (core + void + shell) diameter
Ag core diameter
Ag2O shell thickness
Void thickness
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
UVO exposure duration (min)
(b)
1 min
2 min
3 min
4 min
5 min
6 min
7 min
8 min
9 min
10 min
500 nm

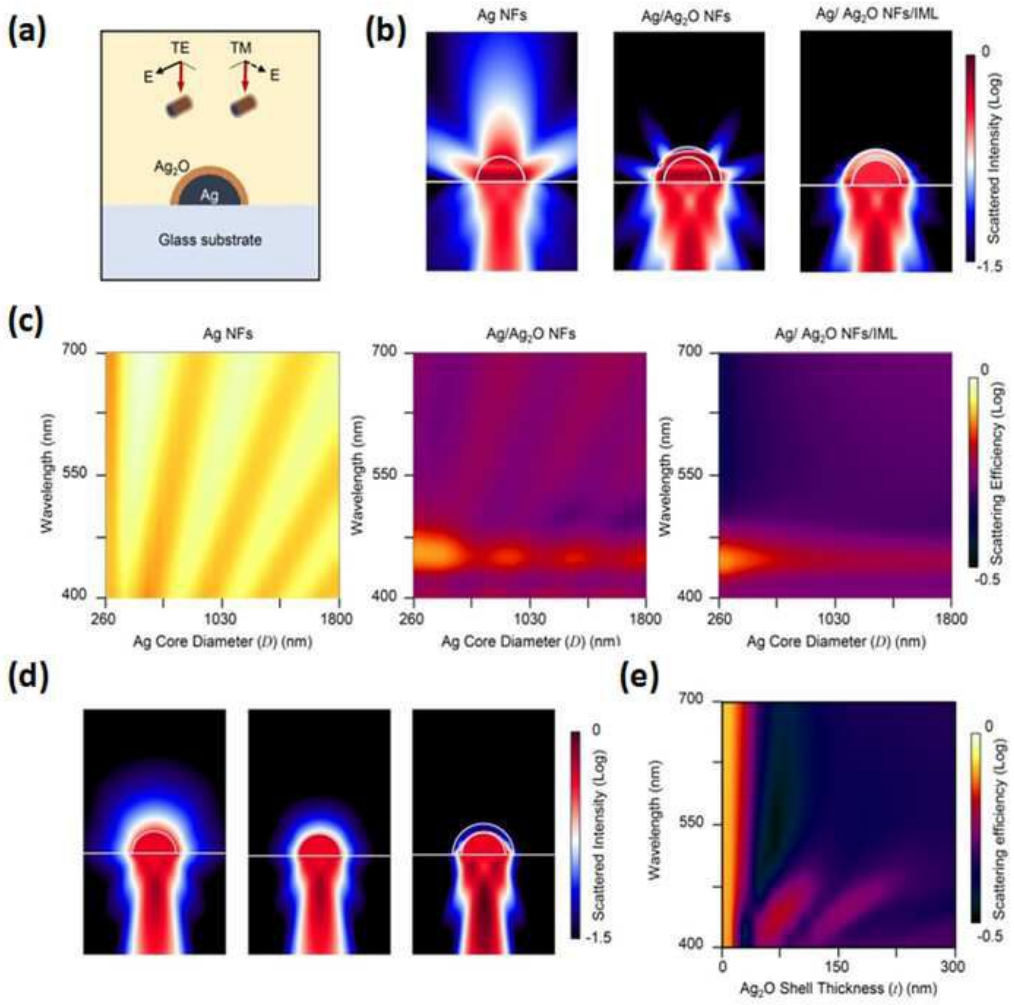
도면15


without IML
with IML
without IML
with IML
0 min
1 min
2 min
3 min
4 min
5 min
6 min
7 min
8 min
9 min
-3
Log
0

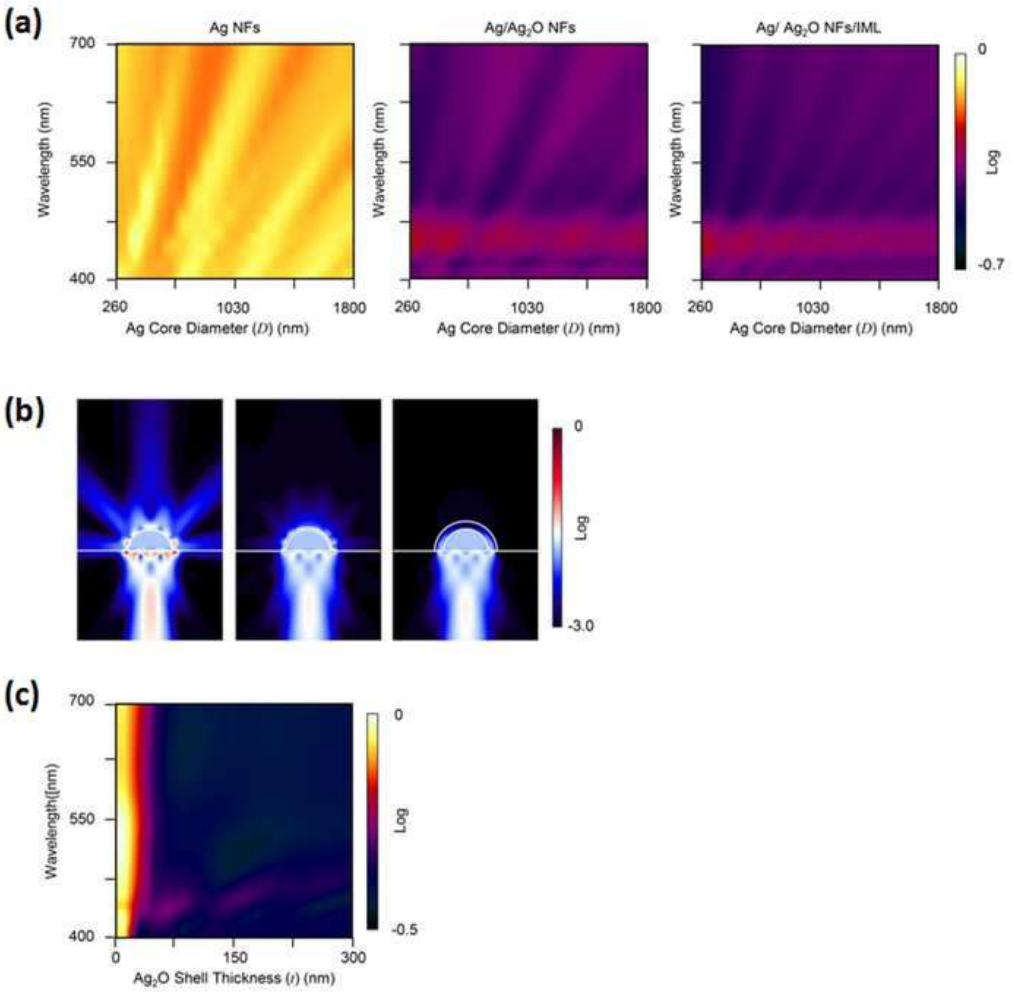
도면16


(a)
θ
Photodetector
Specimen
Laser
(λ = 650 nm)
Mirror
(b)
bare Ag NF
Ag/Ag2O NF
Ag/Ag2O NF/IML
D = 300 nm
D = 750 nm
D = 1800 nm
0
Log
-3

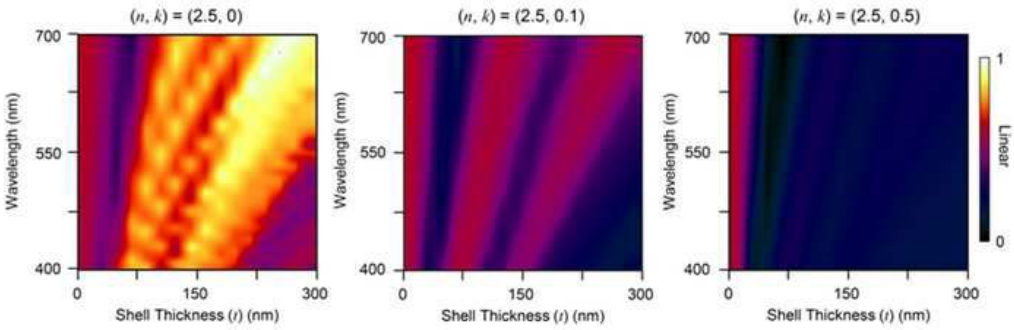
도면17


(a)
TE
TM
E
E
Ag_2O
Ag
Glass substrate
(b)
Ag NFs
Ag/Ag_2O NFs
Ag/Ag_2O NFs/IML
0
Scattered Intensity (Log)
-1.5
(c)
Ag NFs
Ag/Ag_2O NFs
Ag/Ag_2O NFs/IML
Wavelength (nm)
700
550
400
260
1030
1800
Ag Core Diameter (D) (nm)
0
Scattering Efficiency (Log)
-0.5
(d)
0
Scattered Intensity (Log)
-1.5
(e)
Wavelength (nm)
700
550
400
0
150
300
Ag_2O Shell Thickness (t) (nm)
0
Scattering efficiency (Log)
-0.5

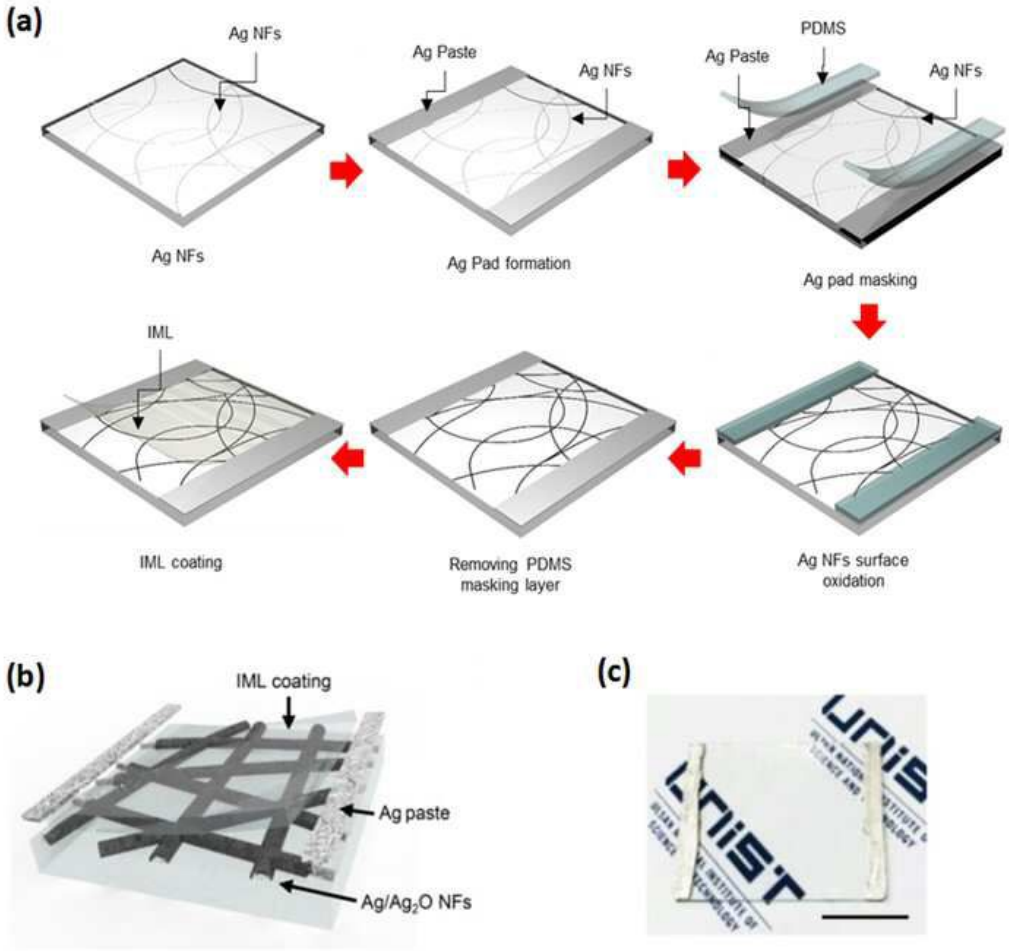
도면18


(a)
Ag NFs
Ag/Ag2O NFs
Ag/ Ag2O NFs/IML
Wavelength (nm)
700
550
400
260
1030
1800
Ag Core Diameter (D) (nm)
Log
0
-0.7
(b)
0
Log
-3.0
(c)
Wavelength[(nm)
0
150
300
Ag2O Shell Thickness (t) (nm)
Log
-0.5

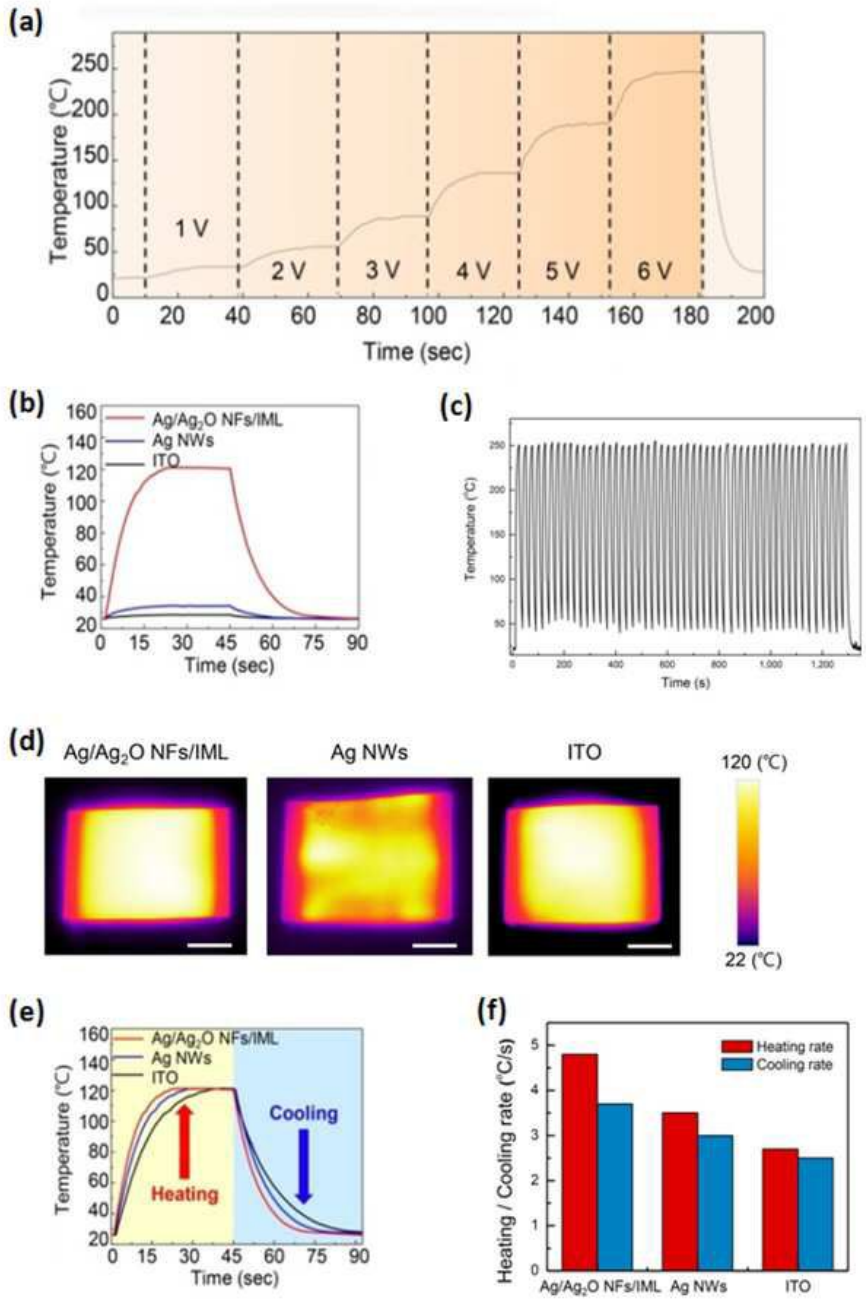
도면19


(n, k) = (2.5, 0)
(n, k) = (2.5, 0.1)
(n, k) = (2.5, 0.5)
Wavelength (nm)
700
550
400
0
150
300
Shell Thickness (t) (nm)
Linear
1
0

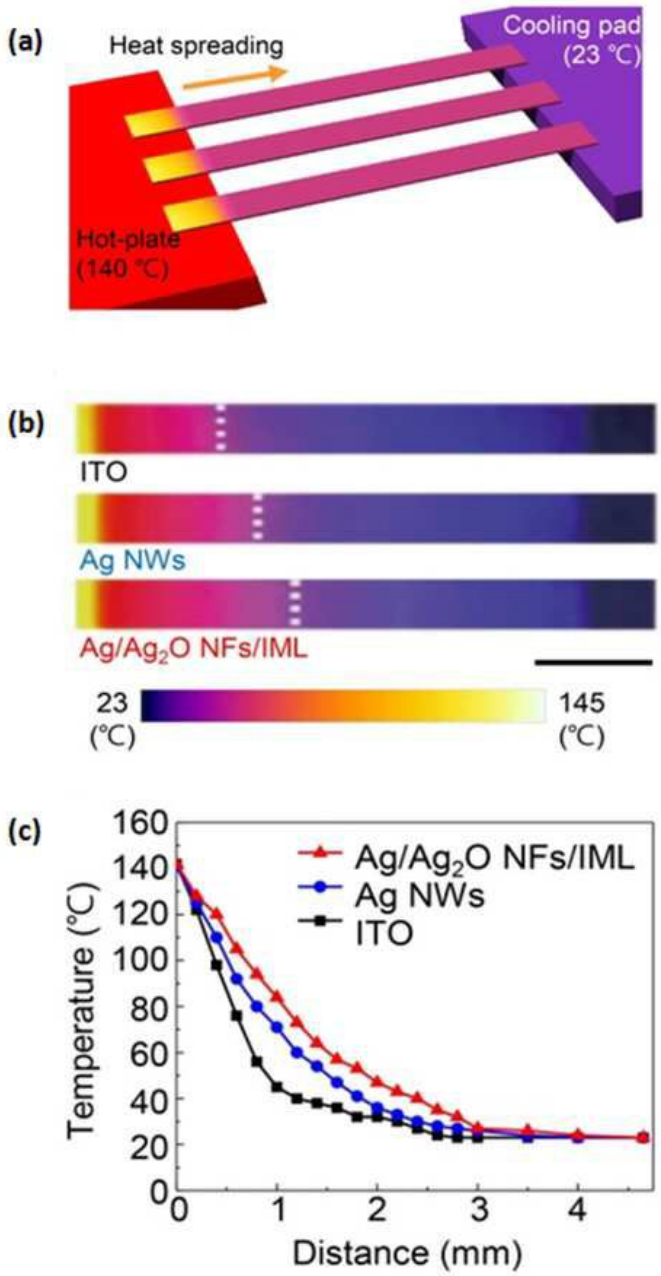
도면20


(a)
Ag NFs
Ag NFs
Ag Paste
Ag NFs
Ag Pad formation
PDMS
Ag Paste
Ag NFs
Ag pad masking
Ag NFs surface oxidation
Removing PDMS masking layer
IML
IML coating
(b)
IML coating
Ag paste
Ag/Ag2O NFs
(c)

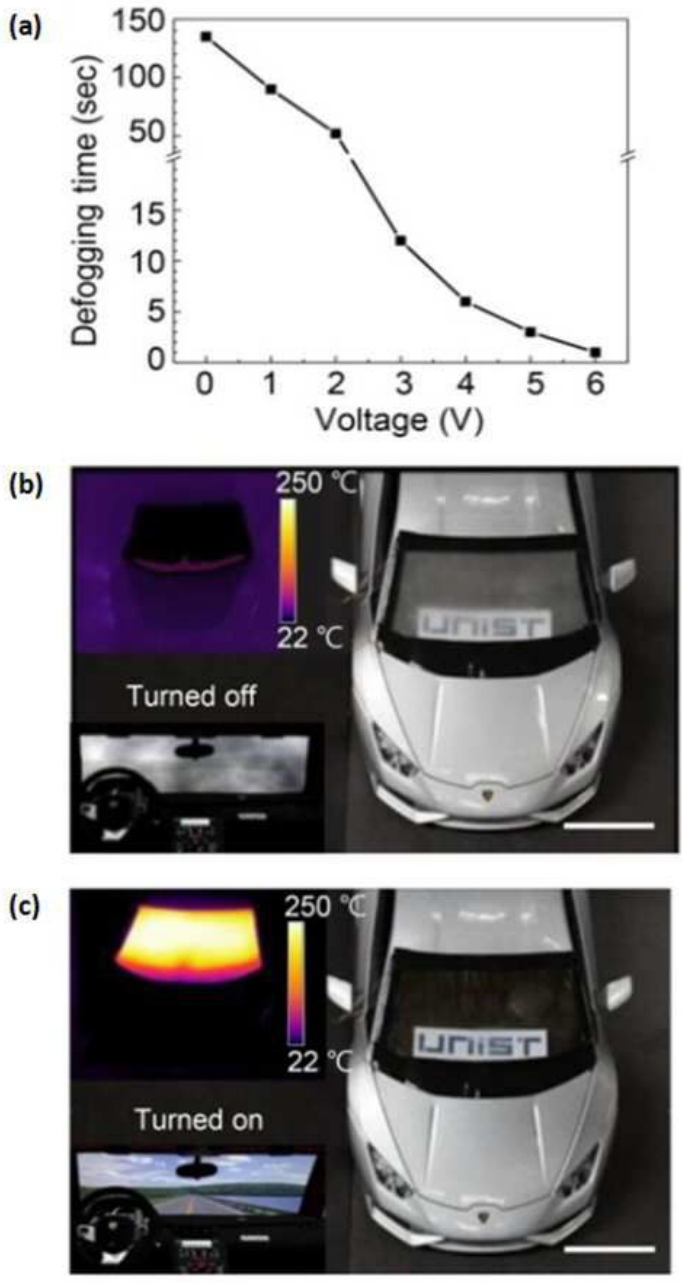
도면21


(a)
Temperature (℃)
Time (sec)
1 V
2 V
3 V
4 V
5 V
6 V
(b)
Ag/Ag2O NFs/IML
Ag NWs
ITO
Temperature (℃)
Time (sec)
(c)
Temperature (℃)
Time (s)
(d)
Ag/Ag2O NFs/IML
Ag NWs
ITO
120 (℃)
22 (℃)
(e)
Ag/Ag2O NFs/IML
Ag NWs
ITO
Cooling
Heating
Temperature (℃)
Time (sec)
(f)
Heating rate
Cooling rate
Heating / Cooling rate (℃/s)
Ag/Ag2O NFs/IML
Ag NWs
ITO

도면22


(a)
Heat spreading
Cooling pad
(23 ℃)
Hot-plate
(140 ℃)
(b)
ITO
Ag NWs
Ag/Ag2O NFs/IML
23
(℃)
145
(℃)
(c)
Temperature (℃)
Distance (mm)
Ag/Ag2O NFs/IML
Ag NWs
ITO

도면23


(a)
Defogging time (sec)
150
100
50
15
10
5
0
0 1 2 3 4 5 6
Voltage (V)
(b)
250 ℃
22 ℃
Turned off
UNIST
(c)
250 ℃
22 ℃
Turned on
UNIST