

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 4월 2일 (02.04.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/046843 A1

- (51) 국제특허분류:
C09D 5/24 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C09D 101/02 (2006.01) H01B 5/14 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/008795
- (22) 국제출원일: 2014년 9월 22일 (22.09.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0115044 2013년 9월 27일 (27.09.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMI-CHEM CO., LTD) [KR/KR]; 404-205 인천시 서구 백범로 644 (가좌동), Incheon (KR).
- (72) 발명자: 유관태 (YU, Kwan Tae); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 김정은 (KIM, Kyung Eun); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 유재원 (YOO, Jae Won); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 최승석 (CHOI, Seung Sock); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 김성배 (KIM, Seong Bae); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 원영호 (WON, Young-Ho); 137-881 서울시 서초구 서초대로 356, 1306호 (서초동, 서초지웰타워), Seoul (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, 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))



WO 2015/046843 A1

(54) Title: CONDUCTIVE COATING COMPOSITION CONTAINING METAL NANOWIRE, AND METHOD OF FORMING CONDUCTIVE FILM USING SAME

(54) 발명의 명칭: 금속 나노와이어를 함유하는 전도성 코팅 조성물 및 이를 이용한 전도성 필름의 형성방법

(57) Abstract: The present invention relates to a conductive coating composition containing metal nanowire, and a method of forming a conductive film using same and, more particularly, to a conductive coating composition including metal nanowire, ladder-type silsesquioxane polymer, organic binder resin, and dispersion liquid, so that the composition has good surface resistance, wear resistance, hardness, adhesion to a base material, and flexibility and is suitable for manufacturing a conductive film, and to a method of manufacturing a conductive film using same.

(57) 요약서: 본 발명은 금속 나노와이어를 함유하는 전도성 코팅 조성물 및 이를 이용한 전도성 필름의 형성방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 금속 나노와이어, 사다리형 실세스퀴옥산 고분자, 유기 바인더 수지, 및 분산액을 포함함으로써 우수한 면저항, 내마모성, 경도, 기재와의 밀착성 및 유연성을 가져 전도성 필름을 제조하기에 적합한 전도성 코팅 조성물, 이를 이용한 전도성 필름의 제조방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 금속 나노와이어를 함유하는 전도성 코팅 조성물 및 이를 이용한 전도성 필름의 형성방법

기술분야

- [1] 본 발명은 금속 나노와이어를 함유하는 전도성 코팅 조성물 및 이를 이용한 전도성 필름의 형성방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 금속 나노와이어, 사다리형 실세스퀴옥산 고분자, 유기 바인더 수지, 및 분산액을 포함함으로써 우수한 면저항, 내마모성, 경도, 기재와의 밀착성 및 유연성을 가져 전도성 필름을 제조하기에 적합한 전도성 코팅 조성물, 이를 이용한 전도성 필름의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] ITO는 일반적으로 투명전도성 필름으로 터치스크린패널, OLED 소자, 유연소자 등에 활발히 적용되고 있지만, 기판이 대형화될수록 요구되는 낮은 면저항 및 우수한 유연성 등을 만족시키기에는 금속 산화물이라는 한계로 인하여 대체물질이 절실히 요청되고 있다.
- [3] 이런 문제를 해결하기 위한 대체 재료로써 금속 나노와이어 기반 투명전도성 필름이 쓰이고 있으며, ITO에서 해결하지 못하는 필름에서의 높은 광학적인 특성을 유지하면서 낮은 면저항을 구현하고 우수한 유연성을 지니고 있어 다양한 분야에서 쓰이고 있다.
- [4] 하지만, 금속 나노와이어 기반 투명전도성 필름은 ITO와 다르게 나노와이어의 선 접촉에 의해서 저항이 구현되는 구조이기 때문에 외부적인 충격 즉, 스크래치나 고점착 보호필름에 의한 벗겨짐 등에 의해서 선 접촉이 끊기거나 나노와이어가 끊겨 저항이 쉽게 높아질 수 있는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점은 금속 나노와이어 기반 투명전도성 필름을 제조하는 공정 중에서도 공정 마진을 높이기 위해서도 중요한 요소이며, 더욱이 패턴을 구현 후 후 공정을 진행할 경우 수율에도 직접적인 영향을 주기 때문에 내구성은 반드시 확보하여야 하는 특성이다.
- [5] 필름의 내구성 중 기재 밀착력을 높이기 위해서 미국 특허 공개번호 제2012-0097059호(NANOWIRE INK COMPOSITIONS AND PRINTING OF SAME)에서는 접착 증진제로 실란 커플링제를 적용하여 하부 기재와의 밀착력을 높이기 위해서 노력하였다. 이러한 실란 커플링제와 같이 코팅제와 기재막 사이에 존재하면서 기재 밀착력을 높이기 위해 많은 첨가제가 연구되고 있지만, 필름공정 중 내구성을 확보하기 위해서는 기재 밀착력뿐만 아니라 내마모성 및 경도까지 일정이상 확보하여야 하기 때문에 충분한 대책이라고 할 수 없다.
- [6] 일반적으로 전도성 필름의 물리적인 특징인 내구성의 필요조건은 연필

경도(Pencil hardness), 내마모성(Anti-scratch), 기재 밀착력(Adhesion force)을 들 수 있으며, 적어도 ITO 이상의 내구성이 확보되어야만 필름공정에서의 수율을 확보 할 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 전도성 필름을 형성하기에 적합한 우수한 면저항, 내마모성, 경도, 기재와의 밀착성 및 유연성을 가지며, 광학적인 특성이 우수하고 금속 나노와이어의 분산성이 우수하여 코팅 조성물의 백탁, 상분리, 겔화 등의 문제를 해결한 전도성 코팅 조성물 및 이를 이용한 전도성 필름의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[8]

- [9] 또한 본 발명은 상기 방법에 의하여 제조되어 우수한 면저항, 내마모성, 경도, 기재와의 밀착성 및 유연성을 가지는 전도성 필름 및 상기 필름을 포함하는 전자소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [10] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은,
 [11] 전도성 코팅 조성물에 있어서,
 [12] 1) 금속 나노와이어;
 [13] 2) 사다리형 실세스퀴옥산 고분자;
 [14] 3) 유기 바인더 수지; 및
 [15] 4) 분산액
 [16] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 코팅 조성물을 제공한다.
 [17]
 [18] 또한 본 발명은 상기 전도성 코팅 조성물을 기재 위에 코팅하고 건조하는 것을 특징으로 하는 전도성 필름 형성방법을 제공한다.
 [19]
 [20] 또한 본 발명은 상기 전도성 필름 형성방법에 의하여 형성된 전도성 필름을 제공한다.
 [21]
 [22] 또한 본 발명은 상기 전도성 필름을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자소자를 제공한다.

발명의 효과

- [23] 본 발명에 따른 전도성 코팅 조성물은 광학적인 특성이 우수하고 금속 나노와이어의 분산성이 우수하여 코팅 조성물의 백탁, 상분리, 겔화 등의 문제를 해결할 수 있으며, 본 발명에 따른 전도성 필름은 우수한 면저항, 내마모성, 경도, 기재와의 밀착성 및 유연성을 가져 전자소자에 사용하기에 적합하다.

발명의 실시를 위한 형태

[24] 본 발명의 전도성 코팅 조성물은 1) 금속 나노와이어; 2) 사다리형 실세스퀴옥산 고분자; 3) 유기 바인더 수지; 및 4) 분산액을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[25]

[26] 이하 각 성분들에 대하여 설명한다.

[27]

[28] **1) 금속 나노와이어**

[29] 본 발명의 전도성 코팅 조성물은 도전성 물질로서 금속 나노와이어를 사용한다. 본 발명에서 사용되는 금속 나노와이어는 통상적인 전도성 필름형성을 위하여 사용되는 금속 나노와이어가 사용될 수 있으며, 보다 구체적으로 사용 가능한 금속은 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는 금, 은, 구리, 알루미늄, 니켈, 주석, 팔라듐, 백금, 아연, 철, 인듐, 마그네슘 등의 I족, IIA족, IIIA족, IVA족 및 VIII 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.

[30] 상기 금속 나노와이어는 직경이 15 nm 내지 120 nm, 길이가 5 μm 내지 60 μm 인 것이 바람직하며, 전도성 코팅 조성물에 0.01 - 0.5 중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다.

[31]

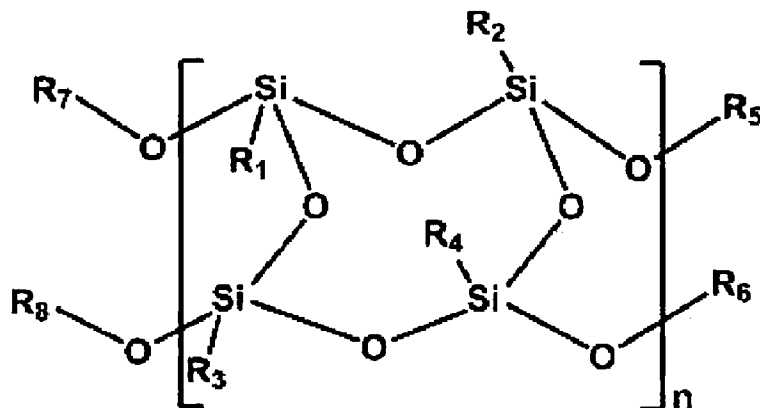
[32] **2) 사다리형 실세스퀴옥산 고분자**

[33] 본 발명에서 사용되는 실세스퀴옥산 고분자는 사다리(ladder)형 실세스퀴옥산(silsesquioxane) 고분자로서, 중량평균분자량이 바람직하기로는 10,000 내지 200,000인 것을 사용할 수 있으며, 보다 바람직하기로는 30,000 내지 100,000이다.

[34] 바람직하기로 상기 사다리형 실세스퀴옥산 고분자는 하기 화학식 1의 구조를 가진다:

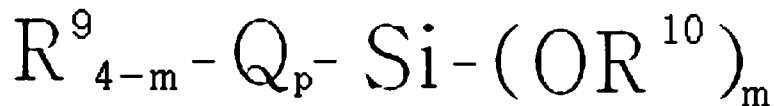
[35] [화학식 1]

[36]



[37] 상기 화학식 1에서,

- [38] R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소, C_1 내지 C_{20} 으로 연결된 환형 또는 비환형 지방족 유기관능기, 알킬기, 알킬할로젠, 아릴기, 아미노기, (메타)아크릴기, 비닐기, 에폭시기 또는 사이올기이고, 이때, R^1 내지 R^4 는 모두 동일하거나 모두 다른 유기관능기로 치환될 수 있고;
- [39] R^5 내지 R^8 은 각각 독립적으로 C_{1-5} 의 알킬기, C_{3-10} 의 시클로알킬기, C_{6-12} 의 아릴기, 알코올, 알콕시기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며;
- [40] n 은 1 내지 100,000이다.
- [41] 상기에서, 상기 알코올 또는 알콕시기는 바람직하게는 $-OCR'$ 또는 $-CR'=N-OH$ 이고, 이때 R' 은 C_{1-6} 의 알킬기이다.
- [42] 본 발명에 사용되는 상기 사다리형 실세스퀴옥산 고분자는 공지의 방법으로 제조되거나 또는 시판되는 것을 사용할 수도 있으며, 바람직하기로 상기 화학식 1의 실세스퀴옥산 고분자는 유기관능기가 도입된 삼관능계 실란으로서 하기 화학식 2의 화합물을 가수분해시킨 후 연속적으로 축합반응시켜 제조될 수 있다:
- [43] [화학식 2]
- [44]



- [45] 상기 화학식 2에서,
- [46] R^9 는 수소, C_1 내지 C_{20} 으로 연결된 환형 또는 비환형 지방족 유기관능기, 알킬기, 알킬할로젠, 아릴기, 아미노기, (메타)아크릴기, 비닐기, 에폭시기 또는 사이올기와 같은 유기관능기이고;
- [47] R^{10} 은 C_{1-5} 의 알킬기, C_{3-10} 의 시클로알킬기, C_{6-12} 의 아릴기, 알코올, 알콕시기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며,
- [48] Q 는 C_{1-6} 의 알킬렌기 또는 C_{1-6} 알킬렌옥시기이고,
- [49] m 은 0 내지 4의 정수이며,
- [50] p 는 0 또는 1의 정수이다.
- [51] 상기에서, 상기 알코올 또는 알콕시기는 바람직하게는 $-OCR'$ 또는 $-CR'=N-OH$ 이고, 이때 R' 은 C_{1-6} 의 알킬기이다.
- [52] 또한 상기 화학식 2에서 R^9 또는 R^{10} 이 페닐기와 같은 방향족 유기관능기가 될 수 있으나, 사다리형 실세스퀴옥산 고분자 내에 측쇄기인 R^1 내지 R^4 중 방향족 유기관능기의 함량이 지나치게 많은 경우 투과율이 낮아지는 경향이 있으므로, 바람직하기로 측쇄기 R^1 내지 R^4 의 합계 100% 중 페닐의 함량은 80 몰% 미만으로 조절하는 것이 좋다.
- [53] 본 발명의 상기 실세스퀴옥산 고분자의 제조시 반응조건은 당분야에서

통상적으로 사용하는 방법, 예를 들어 대한민국 특허공개 제10-2010-0131904호에 기재된 방법에 따라 수행될 수 있다.

- [54] 또한 상기 실세스퀴옥산 고분자의 축합도는 1 내지 99.9%로 조절될 수 있으며, 실세스퀴옥산 고분자 말단의 -OH의 함량은 혼합 사용되는 셀룰로오스계 수지의 극성 변화에 따라 다양하게 임의로 조절하여 적용될 수 있으며, 바람직하기로 실세스퀴옥산 고분자 말단의 -OH의 함량이 말단기 중 0.01 내지 50%인 경우 보관안정성이 우수한 수지 조성물을 제조할 수 있다.
- [55] 또한 상기 화학식 1의 화합물 제조시 통상적으로 알려진 자외선 흡수체들을 R¹ 내지 R⁸에 도입할 경우, 필름 제조시 자외선 차단특성을 부여하기 위한 첨가제로도 사용될 수 있다. 구체적인 일례로 자외선 흡수체로 사용될 수 있는 화합물로는
- (2-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(1,1-디메틸에틸)-4-메틸-페놀(2-(5-chloro-2H-benzotriazole-2-yl)-6(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-phenol),
- 옥틸-3-[3-tert-부틸-4-히드록시-5-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)페닐]프로피오네이트(Octyl-3-[3-tert-butyl-4-hydroxy-5-(5-chloro-2H-benzotriazole-2-yl)phenyl]propionate) 등의 할로겐 원소를 포함하는 자외선 흡수체와
- 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-디테르틸페놀(2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-ditertylphenol),
- 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페놀(2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol),
- 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀(2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol),
- 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(1-메틸-1-페닐에틸)-4(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀(2-(2H-benzotriazol-2-yl)-6-(1-methyl-1-phenylethyl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol),
- 2-[4-[(2-히드록시-3-(2'-에틸)헥실)옥시]-2-히드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진(2-[4-[(2-Hydroxy-3-(2'-ethyl)hexyl)oxy]-2-hydroxyphenyl]4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine),
- 2-[4-[(2-히드록시-3-도데실옥시프로필)옥시]-2-히드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진(2-[4-[(2-Hydroxy-3-dodecyloxypropyl)oxy]-2-hydroxyphenyl]4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine) 등의 할로겐 원소를 포함하지 않는 자외선 흡수체가 사용될 수 있다.
- [56] 본 발명의 전도성 코팅 조성물에 있어서 상기 실세스퀴옥산은 0.01 - 1.0 중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 함량이 0.01 중량% 미만일 경우, 상기 실세스퀴옥산을 통해 내구성을 부여하기 위한 본래의 목적을 달성할 수 없으며, 상기 함량이 1.0 중량%를 초과하는 경우 금속 나노와이어의 접촉을 저해하여 투명 도전막의 접촉 저항을 급격히 증가시키는 절연체 역할을 하게 되어 원하는 전도도를 구현할 수 없다.

[57]

[58] **3) 유기 바인더 수지**

[59] 본 발명의 전도성 코팅 조성물은 유기 바인더 수지를 포함한다. 상기 유기 바인더 수지는 본 발명의 전도성 코팅 조성물의 점도를 조절하고, 조성물의 코팅성을 향상시키고, 기판과 부착력을 증가시키며, 박막의 유연성을 증가시킨다.

[60] 본 발명에 사용 가능한 상기 유기 바인더 수지로는 폴리아미드, 아크릴 폴리머, 에폭시, 폴리에틸렌글리콜, 폴리에스테르, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈, 셀룰로오스, 폴리비닐알콜, 폴리우레탄, 폴리아크릴로니트릴 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 셀룰로오스 수지이며, 특히 셀룰로오스 수지 중에서도 트리아세틸셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 아세하이드록시프로필메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 카르복실메틸셀룰로오스, 셀룰로오스아세테이트부티레이트, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트 등을 사용할 수 있다.

[61] 상기 유기 바인더 수지는 본 발명의 전도성 코팅 조성물에 0.02 - 10 중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 함량이 0.02 중량% 미만일 경우, 상기 유기 바인더 수지를 통해 점도 조절, 코팅성 향상, 기판과의 부착력 증가 및 유연성을 부여하기 위한 본래의 목적을 달성 할 수 없어 형성된 전도성 필름이 일정 이상 휘어질 경우 금속 나노와이어가 기판에서 이탈하거나, 전도성 코팅 조성물이 기판 전면에 균일하게 코팅이 되지 않아 전기전도성이 우수한 필름을 형성할 수 없는 결과를 초래할 수 있다. 또한 상기 함량이 10 중량% 이상일 경우, 유기 바인더 수지가 금속 나노와이어와 접촉을 저해하여 투명 도전막의 접촉 저항을 급격히 증가시키는 절연체 역할을 하게 되고, 점도가 급격히 상승하여 필름의 두께가 두껍게 형성되어 광학 특성을 악화시키는 문제가 발생할 수 있다. 필름 두께가 지나치게 두꺼워지면 필름 전체가 노란색을 띄게 되어 시인성에 악영향을 주게 된다.

[62]

[63] **4) 분산액**

[64] 본 발명의 전도성 코팅 조성물은 상기 1) 금속 나노와이어, 2) 실세스퀴옥산 고분자, 및 3) 유기 바인더 수지 외에 잔량으로 분산액을 포함하는 바, 상기 분산액은 금속 나노와이어 분산액의 점도 조절, 원활한 필름 형성, 금속 나노와이어의 분산성 등을 고려하여 적절히 선정할 수 있다.

[65] 구체적인 일례로 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, 디메틸포름아마이드, 모노메틸포름아마이드, 디메틸아세트아마이드, 메틸렌 클로라이드, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸이소프로필케톤, 디아세톤알콜 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 용매를 사용할 수 있고, 바람직하게는 에탄올, 이소프로판올 단독 또는 이를 포함하는 혼합용매를 사용할 수 있다.

[66]

[67] 또한, 본 발명의 전도성 코팅 조성물은 필요에 따라 경화제, 가소제, 자외선 차단제 또는 전도성 필름 형성용 코팅 조성물에 통상적으로 포함될 수 있는 기능성 첨가제를 통상적인 범위 내에서 추가로 포함할 수 있다.

[68]

[69] 본 발명은 또한 본 발명은 상기 전도성 코팅 조성물을 기재 위에 코팅하고 건조하는 것을 특징으로 하는 전도성 필름 형성방법을 제공한다.

[70]

본 발명에 따른 전도성 코팅 조성물은 당분야에서 통상적으로 사용하는 다양한 인쇄공정, 예를 들어, 그라비아 오프-셋(Gravure off-set) 인쇄, 그라비아 다이렉트(Gravure direct) 인쇄, 마이크로 그라비아(Micro Gravure) 인쇄, 스크린(Screen)인쇄, 임프린팅 방법, 리버스 오프-셋(Reverse off-set), 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, 사이클로올레핀폴리머(COP) 기판, 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 기판 등에 인쇄될 수 있다. 또한, 코팅 두께는 용도에 따라 적절히 조절될 수 있음은 물론이며, 통상적인 건조공정과 필요에 따라 저온 열처리 공정이 필름형성을 위하여 적용될 수 있다.

[71]

[72] 또한 본 발명의 전도성 필름 형성방법은 상기 건조공정 후 형성된 필름 위에 보호층을 더욱 형성할 수 있다.

[73]

상기 보호층 형성을 위한 조성물은 상기 전도성 코팅 조성물의 2) 실세스퀴옥산 고분자, 3) 유기 바인더 수지 수지 및 4) 분산액을 포함하는 조성물을 사용할 수 있다.

[74]

상기 보호층 형성을 위한 조성물에서 유기 바인더 수지는 조성물의 0.05 - 4 중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 함량이 0.05 중량% 미만일

경우, 상기 유기 바인더 수지를 통해 점도 조절, 코팅성 향상, 부착력 증가 및 유연성을 부여하기 위한 본래의 목적을 달성 할 수 없어 보강효과 및 광학보강 효과를 기대하기 어려우며, 상기 함량이 4 중량%를 초과하는 경우, 필름의 접촉 저항을 급격히 증가시키고, 점도가 급격히 상승하여 도막의 두께가 두껍게 형성되어 광학 특성을 악화시키는 문제가 발생한다. 도막 두께가 지나치게 두꺼워 지면서 광학 보강효과를 구현 할 수 없다.

[75] 또한, 상기 보호층 형성을 위한 조성물에서 실세스퀴옥산은 조성물에서 0.1 - 1.0 중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 함량이 0.1 중량% 미만일 경우, 내구성 향상을 기대하기 어려울 수 있으며, 상기 함량이 1.0 중량%를 초과하는 경우, 원하는 전도도를 구현하기 어려울 수 있다.

[76]

[77] 본 발명의 전도성 필름 형성방법에서 상기 보호층을 형성시 전도성 코팅 조성물을 이용하여 전도성 필름을 형성할 때에 적용되는 통상적인 인쇄방법, 건조방법과 필요에 따른 저온 열처리방법이 적용될 수 있으며, 상기 보호층을 형성하는 경우 저항 보강효과, 광학 보강효과, 내구성 보강 효과를 더욱 높일 수 있으며, 습식 에칭 등이 가능하여 후속 공정에서의 편의성도 도모할 수 있다.

[78]

[79] 본 발명은 또한 상기 방법에 따라 형성된 투명 전도성 필름을 제공한다. 본 발명의 조성물 및 방법을 이용하여 제조된 투명 전도성 필름은 광투과도가 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, 액정 표시장치, 플라즈마 표시장치, 터치패널, 전계발광 장치, 박막태양전지, 염료감응태양전지, 무기물 결정질 태양전지 등의 전극에 유용하게 활용될 수 있다.

[80]

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

[82]

[83] **합성예 1:** 셀룰로오스 용액의 제조

[84] 트리아세틸셀룰로오스(시그마 알드리치, Fluka) 1 중량부를 메틸렌클로라이드와 메틸에틸케톤, 디아세톤알코올, 디메틸포름아마이드, 디메틸설폭사이드, 메틸이소부틸케톤 중 하나이상의 용매를 혼합하여 24시간 혼합하여 제조하였다.

[85]

[86] **합성예 2:** 실세스퀴옥산 고분자의 제조

[87] 냉각관과 교반기를 구비한 건조된 플라스크에, 증류수 15 중량%, 메탄올(순도 99.86%) 4 중량% 및 테트라메틸 암모늄하이드록사이드(25% in water) 1 중량%를

혼합하여 촉매가 포함된 혼합반응 용매를 미리 제조한 다음, 80 중량%의 실란 단량체를 준비된 혼합반응 용매에 넣어 주었다. 이때, 실란 단량체의 혼합 비율은 트리메톡시페닐실란(다우코닝사, 상품명 DOW CORNING(R) Z-6124 SILANE) 10 몰% 와 감마-메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란(다우코닝사, 상품명 DOW CORNING(R) Z-6030 SILANE) 90 몰% 로 조절하여 넣어 주었다. 이후, 질소 분위기에서 서서히 8 시간 동안 교반한 후, 반응용액의 교반을 멈추고 상온에서 24 시간 동안 정치시킨 다음, 침전물을 포함한 상기 반응용액을 진공여과하여 침전물을 분리하였다. 분리된 침전물을 증류수와 메탄올의 혼합액으로 수차례 세정 및 여과하여 불순물을 제거하고 메탄올로 최종 수세한 후, 상온에서 20 시간 동안 진공건조하여 얻어진 수득물 1 중량부에 메틸렌클로라이드와 메탄올을 9:1(중량비)로 혼합한 혼합용매 9 중량부를 적하하여 목적하는 폴리지방족 방향족 실세스퀴옥산 고분자 수지를 제조하였다. 수득된 폴리지방족 방향족 실세스퀴옥산 고분자의 중량평균분자량은 40,000이었다. 이때, 중량평균분자량은 겔 투과 크로마토그래피를 사용하여 측정한 폴리스티렌 환산평균분자량이다.

[88]

[89] **합성예 3 내지 9:** 실세스퀴옥산 고분자의 제조

[90] 증류수 15 중량%, 메탄올(순도 99.86%) 4 중량%, 테트라메틸 암모늄하이드록사이드(25% in water) 1 중량%에 실란 단량체 80 중량%를 하기 표 1과 같은 몰 비율로 적하한 것을 제외하고는 상기 합성예 2와 동일한 방법으로 고분자 실세스퀴옥산 수지를 제조하였다.

[91] 표 1

[Table 1]

	감마-메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란 (몰%)	트리메톡시페닐실란 (몰%)
합성예 3	80	20
합성예 4	70	30
합성예 5	60	40
합성예 6	50	50
합성예 7	40	60
합성예 8	30	70
합성예 9	20	80

[92] **[실시예 1-4]**

[93] [실시예 1]

[94] 전도성 코팅 조성물로 중형비가 600 이상인 실버 나노와이어 2 중량%의

에탄올 분산액 0.5 g을 하이드록시프로필셀룰로오스와 합성예 2에서 합성된 폴리실세스퀴옥산이 3:7의 중량비로 혼합된 1 중량%의 이소프로필알콜 분산액을 1.06 g에 넣고 약하게 1시간 이상 분산시켰다. 여기에 추가로 실버 나노와이어의 함량을 조절하기 위해 에탄올 8.44 g을 넣고 전도성 코팅 조성물을 완성하였다.

[95] 2차 보호층으로 트리아세틸셀룰로오스(시그마 알드리치, Fluka) 0.3 g을 메틸렌클로라이드 14.85 g에 넣고 상온에서 24시간 용해시켰다. 상기 메틸렌클로라이드에 분산된 트리아세틸셀룰로오스 용액에 메틸에틸케톤을 14.85 g을 첨가하여 1000 rpm에서 2시간 동안 교반하여 셀룰로오스용액을 제조하였다. 여기에 1 중량%로 메틸에틸케톤에 희석된 폴리실세스퀴옥산 29.7 g을 첨가하여 1000rpm 에서 6시간동안 혼합한 뒤에 시판되고 있는 열경화용 첨가제(Asahi Kasei chemical 社)를 첨가하여 1000 rpm 에서 6시간 동안 교반하면서 점도 조절 후 마무리하였다.

[96] 각각 제조된 코팅 조성물은 PET 필름에 건조 도막 두께가 130 nm가 되도록 코팅 후, 코팅된 시편을 140 °C 건조로에서 90초 건조하여 물성 및 성능 평가를 진행하여 [표 2]에 표기하였다.

[97]

[98] [실시예 2]

[99] 전도성 코팅 조성물로 중형비가 600 이상인 실버 나노와이어 2 중량%의 에탄올 분산액 0.5 g을 셀룰로오스아세테이트부트레이트와 합성예 2에서 합성된 폴리실세스퀴옥산이 5:5의 중량비로 혼합된 1 중량%의 이소프로필알콜 분산액을 1.06 g에 넣고 약하게 1시간 이상 분산시켰다. 여기에 추가로 실버 나노와이어의 함량을 조절하기 위해 에탄올 8.44 g을 넣고 전도성 코팅 조성물을 완성하였다.

[100] 트리아세틸셀룰로오스(시그마 알드리치, Fluka) 0.36 g을 메틸렌클로라이드 17.82 g에 넣고 상온에서 24시간 용해시켰다. 이러한 메틸렌클로라이드에 분산된 트리아세틸셀룰로오스 용액에 메틸에틸케톤을 17.82 g을 첨가하여 1000 rpm에서 2시간 동안 교반하여 셀룰로오스용액을 제조하였다. 여기에 1 중량%로 메틸에틸케톤에 희석된 폴리실세스퀴옥산 24 g을 첨가하여 1000rpm 에서 6시간동안 혼합한 뒤에 시판되고 있는 열경화용 첨가제(Asahi Kasei chemical 社)를 첨가하여 1000 rpm 에서 6시간 동안 교반하면서 점도 조절 후 마무리하였다.

[101]

[102] [실시예 3]

[103] 전도성 코팅 조성물로 중형비가 600 이상인 실버 나노와이어 2 중량%의 에탄올 분산액 0.5 g을 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트와 합성예 2에서 합성된 폴리실세스퀴옥산이 7:3의 중량비로 혼합된 1 중량%의 이소프로필알콜 분산액을 1.06 g에 넣고 약하게 1시간 이상 분산시켰다. 여기에 추가로 실버

나노와이어의 함량을 조절하기 위해 에탄올 8.44 g을 넣고 전도성 코팅 조성물을 완성하였다.

[104]

[105] 트리아세틸셀룰로오스(시그마 알드리치, Fluka) 0.48 g을 메틸렌클로라이드 23.76 g에 넣고 상온에서 24시간 용해시켰다. 이러한 메틸렌클로라이드에 분산된 트리아세틸셀룰로오스 용액에 메틸에틸케톤을 23.76 g을 첨가하여 1000 rpm에서 2시간 동안 교반하여 셀룰로오스 용액을 제조하였다. 여기에 1 중량%로 메틸에틸케톤에 희석된 폴리실세스퀴옥산 12 g을 첨가하여 1000 rpm에서 6시간 동안 혼합한 뒤에 시판되고 있는 열경화용 첨가제(Asahi Kasei chemical 社)를 첨가하여 1000 rpm에서 6시간 동안 교반하면서 점도 조절 후 마무리하였다.

[106]

[107] [실시예 4]

[108] 전도성 코팅 조성물로 중형비가 600 이상인 실버 나노와이어 2 중량%의 에탄올 분산액 0.5 g을 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트와 합성예 2에서 합성된 폴리실세스퀴옥산이 9:1의 중량비로 혼합된 1 중량%의 이소프로필알콜 분산액을 1.06 g에 넣고 약하게 1시간 이상 분산시켰다. 여기에 추가로 실버 나노와이어의 함량을 조절하기 위해 에탄올 8.44 g을 넣고 전도성 코팅 조성물을 완성하였다.

[109]

[110] 트리아세틸셀룰로오스(시그마 알드리치, Fluka) 0.54 g을 메틸렌클로라이드 26.73 g에 넣고 상온에서 24시간 용해시켰다. 이러한 메틸렌클로라이드에 분산된 트리아세틸셀룰로오스 용액에 메틸에틸케톤을 26.73 g을 첨가하여 1000 rpm에서 2시간 동안 교반하여 셀룰로오스 용액을 제조하였다. 여기에 1 중량%로 메틸에틸케톤에 희석된 폴리실세스퀴옥산 6 g을 첨가하여 1000 rpm에서 6시간 동안 혼합한 뒤에 시판되고 있는 열경화용 첨가제(Asahi Kasei chemical 社)를 첨가하여 1000 rpm에서 6시간 동안 교반하면서 점도 조절 후 마무리하였다.

[111]

[112] [비교예 1]

[113] 전도성 코팅 조성물로 중형비가 600 이상인 실버 나노와이어 2 중량 에탄올 분산액 0.5 g을 하이드록시프로필셀룰로오스 0.5 중량%의 이소프로필알콜 분산액을 1.06 g에 넣고 약하게 1시간 이상 분산시켰다. 여기에 추가로 실버 나노와이어의 함량을 조절하기 위해 에탄올 8.44 g을 넣고 전도성 코팅 조성물을 완성하였다.

[114]

트리아세틸셀룰로오스(시그마 알드리치, Fluka) 0.54 g을 메틸렌클로라이드 26.73 g에 넣고 상온에서 24시간 용해시켰다. 이러한 메틸렌클로라이드에 분산된 트리아세틸셀룰로오스 용액에 메틸에틸케톤을

26.73 g을 첨가하여 1000 rpm에서 2시간 동안 교반하여 셀룰로오스용액을 제조하였다. 여기에 시판되고 있는 열경화용 첨가제(Asahi Kasei chemical 社)를 첨가하여 1000 rpm에서 6시간 동안 교반하면서 점도 조절 후 마무리하였다.

[115]

[116] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조한 전도성 코팅 조성물에 대하여 하기와 같이 성능평가를 실시하였으며 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[117] 1) 1차 면저항: 면저항 측정기를 통해 단위면적당 표면저항을 측정하였다.

[118] 2) 2차 면저항: 2차 막을 도포 및 건조 후 면저항을 측정하였으며 저항 보강 효과를 관찰하였다.

[119] 3) 전 투과도: 400 nm 내지 800 nm 파장 영역에서 분광광도계를 이용하여 2차막을 도포 및 건조 후 가시광 투과도를 측정하였으며, 광학 보강 효과를 관찰하였다.

[120] 4) 헤이즈: NIPPON DENSHOKU사의 헤이즈 미터COH 400을 이용하여 2차막을 도포 및 건조 후 측정하였으며, 광학 보강 효과를 관찰 하였다.

[121] 5) 경도: 1차막에 이어 2차막을 도포 및 건조 후 연필 경도 시험기를 이용하여 측정하였으며 단선이 발생하는 경도 이하로 결정하였다.

[122] 6) 기재 밀착력: ASTM-D3359의 측정방법에 따라서 기재 밀착력을 평가하였다.

[123] 7) 긁힘 저항(Anti-scratch): 마찰력 측정기를 이용하여 저항 변화율을 측정

[124] 표 2

[Table 2]

	1차면 저항(Ω / sq)	2차면저항 / 저항보강 효과(%)	전투과도 / 광학보강 효과(%)	헤이즈/ 광학보강 효과(%)	경도	기재밀착 력	긁힘저항(Ω /cm ²)
실시예 1	355.5	61.4	2.05	44.3	1H	未 박리	44
실시예 2	265.0	55.9	2.31	47.4	1H	未 박리	26
실시예 3	239.7	69.4	2.45	48.4	HB	未 박리	8
실시예 4	195.8	66.6	2.64	52.5	B	未 박리	-22
비교예 1	190.5	58.9	0.66	10.5	6B	박리	400 이상

[125] 상기 표에 나타난 바와 같이 실시예 1 내지 4에서는 1차 면저항은 폴리실세스퀴옥산의 함량에 따라서 높게 형성이 되지만 2차 보호층의 저항 보강 효과에 의해서 우수한 면저항을 유지할 수 있는 것을 관찰 할 수 있었다. 또한

폴리실세스퀴옥산의 함량의 정도와 비례 관계로 함량이 증가 할수록 정도도 함께 증가하는 추세를 보였다.

- [126] 비교예 1에서와 같이 폴리실시스퀴옥산이 첨가되지 않는 조성물로 투명전도성막을 형성할 경우 저항 보강 효과는 확보할 수 있지만 광학 보강과 미비하여 얼룩과 헤이즈가 심하고 정도 및 기재밀착력을 확보할 수 없어 후 공정에서 단선이 발생하였다.

산업상 이용가능성

- [127] 본 발명에 따른 전도성 코팅 조성물은 광학적인 특성이 우수하고 금속 나노와이어의 분산성이 우수하여 코팅 조성물의 백탁, 상분리, 겔화 등의 문제를 해결할 수 있으며, 본 발명에 따른 전도성 필름은 우수한 면저항, 내마모성, 정도, 기재와의 밀착성 및 유연성을 가져 전자소자에 사용하기에 적합하다.

청구범위

[청구항 1]

전도성 코팅 조성물에 있어서,

- 1) 금속 나노와이어;
- 2) 사다리형 실세스퀴옥산 고분자;
- 3) 유기 바인더 수지; 및
- 4) 분산액

를 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 코팅 조성물.

[청구항 2]

제1항에 있어서,

- 1) 금속 나노와이어 0.01 - 0.5 중량%;
- 2) 사다리형 실세스퀴옥산 고분자 0.01 - 1 중량%;
- 3) 유기 바인더 수지 0.02 - 10 중량%; 및
- 4) 잔량의 분산액

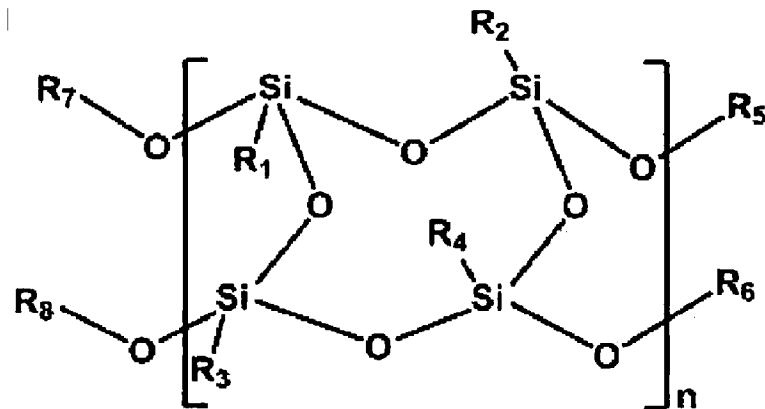
를 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 코팅 조성물.

[청구항 3]

제1항에 있어서,

상기 사다리형 실세스퀴옥산 고분자는 하기 화학식 1의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 전도성 코팅 조성물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소, C₁ 내지 C₂₀으로 연결된 환형 또는 비환형 지방족 유기관능기, 알킬기, 알킬할로젠, 아릴기, 아미노기, (메타)아크릴기, 비닐기, 에폭시기 또는 사이올기이고, 이때, R¹ 내지 R⁴는 모두 동일하거나 모두 다른 유기관능기로 치환되고;

R⁵ 내지 R⁸는 각각 독립적으로 C₁₋₅의 알킬기, C₃₋₁₀의 시클로알킬기, C₆₋₁₂의 아릴기, 알코올, 알콕시기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며;

n은 1 내지 100,000이다.

[청구항 4]

제3항에 있어서,

- 상기 화학식 1에서 R¹ 내지 R⁴의 합계 100% 중 방향족
유기관능기의 함량이 80 % 미만인 것을 특징으로 하는 전도성
코팅 조성물.
- [청구항 5] 제3항에 있어서,
상기 화학식 1에서 말단의 -OH의 함량이 말단기 중 0.01 내지
50%인 것을 특징으로 하는 전도성 코팅 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 유기 바인더 수지가 트리아세틸셀룰로오스,
디아세틸셀룰로오스, 아세하이드
록시프로필메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸셀룰로오스,
하이드록시프로필셀룰로오스, 메틸셀룰로오스,
카르복실메틸셀룰로오스, 셀룰로오스아세테이트부티레이트,
셀룰로오스아세테이트프로피오네이트로 이루어진 군에서 1종
이상 선택되는 것을 특징으로 하는 전도성 코팅 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 유기 바인더 수지가 트리아세틸셀룰로오스인 것을 특징으로
하는 전도성 코팅 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 수지 조성물이 경화제, 가소제, 기능성 첨가제 또는 자외선
차단제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 코팅
조성물.
- [청구항 9] 제1항에 따른 전도성 코팅 조성물을 기재위에 코팅하고 건조하는
것을 특징으로 하는 전도성 필름의 형성방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
건조된 전도성 필름 위에 사다리형 실세스퀴옥산 고분자 0.1 내지
1.0 중량%; 유기 바인더 수지 0.05 - 4 중량%; 및 잔량의 분산액을
포함하는 보호층 형성용 조성물을 2차 코팅하고 건조하는 것을
특징으로 하는 전도성 필름의 형성방법.
- [청구항 11] 제9항 또는 제10항 기재의 방법에 따라 제조된 전도성 필름.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 전도성 필름의 투과율은 적어도 90%이고, 면저항이 200 Ω/□
이하인 것을 특징으로 하는 전도성 필름.
- [청구항 13] 제11항 기재의 전도성 필름을 포함하는 전자소자.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 전도성 필름은 전극으로 작용하는 것을 특징으로 하는
전도성 필름.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/008795**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C09D 5/24(2006.01)i, C09D 101/02(2006.01)i, C08J 5/18(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; B05D 5/12; H01L 29/786; C08G 77/16; H05K 1/09; H01L 29/40; C08G 77/38; H01B 13/00; H01B 5/14; C09D 101/02; C08J 5/18

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: metal nano wire, conductive film, silsesquioxane, sheet resistance, abrasion resistance, hardness, flexibility

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2009-0112626 A (CAMBRIOS TECHNOLOGIES CORPORATION) 28 October 2009 See abstract; claims 28-32; paragraphs [0115] and [0116].	1-14
A	KR 10-1263194 B1 (KOREA NTCHEM et al.) 10 May 2013 See abstract; claims 1-12; paragraph [0002].	1-14
A	KR 10-2010-0131347 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 15 December 2010 See abstract; claims 1 and 4; paragraph [0007].	1-14
A	US 2008-0286447 A1 (ALDEN, Jonathan S. et al.) 20 November 2008 See abstract; claims 1-3; paragraph [0089].	1-14
A	US 2009-0283304 A1 (WINOTO, Adrian) 19 November 2009 See abstract; claim 1; paragraphs [0036]-[0041] and [0049]-[0056].	1-14



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

21 JANUARY 2015 (21.01.2015)

Date of mailing of the international search report

21 JANUARY 2015 (21.01.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/008795

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0112626 A	28/10/2009	CN 101589473 A	25/11/2009
		CN 101589473 B	05/10/2011
		CN 101689568 A	31/03/2010
		CN 101689568 B	26/02/2014
		CN 101971354 A	09/02/2011
		CN 101971354 B	26/12/2012
		CN 102324462 A	18/01/2012
		CN 102834936 A	19/12/2012
		CN 103777417 A	07/05/2014
		EP 2082436 A2	29/07/2009
		EP 2147466 A1	27/01/2010
		EP 2147466 B1	12/03/2014
		EP 2147466 B9	16/07/2014
		EP 2160765 A2	10/03/2010
		EP 2477229 A2	18/07/2012
		EP 2477229 A3	19/09/2012
		EP 2539943 A1	02/01/2013
		JP 2010-507199 A	04/03/2010
		JP 2010-525526 A	22/07/2010
		JP 2010-525527 A	22/07/2010
		JP 2013-522814 A	13/06/2013
		JP 2014-003298 A	09/01/2014
		JP 5409369 B2	05/02/2014
		JP 5498937 B2	21/05/2014
		KR 10-1456838 B1	04/11/2014
		KR 10-2010-0017129 A	16/02/2010
		KR 10-2013-0048717 A	10/05/2013
		TW 200839794 A	01/10/2008
		TW 200907519 A	16/02/2009
		TW 200924203 A	01/06/2009
		TW 201200467 A	01/01/2012
		TW 1426531 B	11/02/2014
		US 2008-0143906 A1	19/06/2008
		US 2009-0321113 A1	31/12/2009
		US 2009-0321364 A1	31/12/2009
		US 2010-0243295 A1	30/09/2010
		US 2011-0088770 A1	21/04/2011
		US 8018568 B2	13/09/2011
		US 8094247 B2	10/01/2012
		US 8760606 B2	24/06/2014
		WO 2008-046058 A2	17/04/2008
		WO 2008-046058 A3	16/10/2008
		WO 2008-131304 A1	30/10/2008
		WO 2009-017852 A2	05/02/2009
		WO 2009-017852 A3	28/01/2010
		WO 2011-106438 A1	01/09/2011
KR 10-1263194 B1	10/05/2013	WO 2013-176324 A1	28/11/2013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/008795

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2010-0131347 A	15/12/2010	KR 10-1218758 B1	07/01/2013
US 2008-0286447 A1	20/11/2008	AU 2006-279590 A1	22/02/2007
		CA 2618794 A1	22/02/2007
		CN 101292362 A	22/10/2008
		CN 101292362 B	08/06/2011
		CN 102250506 A	23/11/2011
		CN 102250506 B	09/07/2014
		EP 1922759 A2	21/05/2008
		EP 1922759 B1	01/08/2012
		EP 1922759 B8	05/09/2012
		EP 1962348 A2	27/08/2008
		EP 1962348 A3	14/04/2010
		EP 1962348 B1	06/03/2013
		EP 1962349 A2	27/08/2008
		EP 1962349 A3	07/04/2010
		EP 1965438 A2	03/09/2008
		EP 1965438 A3	13/05/2009
		EP 2251389 A1	17/11/2010
		EP 2251389 B1	08/08/2012
		EP 2251389 B8	19/09/2012
		EP 2363891 A2	07/09/2011
		EP 2363891 A3	05/10/2011
		EP 2477230 A2	18/07/2012
		EP 2477230 A3	05/09/2012
		HK 1115936 A1	22/03/2013
		HK 1121863 A1	15/11/2013
		HK 1122903 A1	10/08/2012
		HK 1150847 A1	22/03/2013
		JP 2009-505358 A	05/02/2009
		JP 2013-151644 A	08/08/2013
		JP 5546763 B2	09/07/2014
		KR 10-1333012 B1	02/12/2013
		KR 10-2008-0066658 A	16/07/2008
		KR 10-2012-0128155 A	26/11/2012
		KR 10-2013-0010502 A	28/01/2013
		KR 10-2013-0092639 A	20/08/2013
		SG 150514 A1	30/03/2009
		SG 150515 A1	30/03/2009
		SG 150516 A1	30/03/2009
		SG 150517 A1	30/03/2009
		SG 183720 A1	27/09/2012
		US 2007-074316 A1	29/03/2007
		US 2008-283799 A1	20/11/2008
		US 2011-285019 A1	24/11/2011
		US 8049333 B2	01/11/2011
		US 8618531 B2	31/12/2013
		US 8865027 B2	21/10/2014
		WO 2007-022226 A2	22/02/2007
		WO 2007-022226 A3	21/06/2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/008795

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2009-0283304 A1	19/11/2009	CN 102015921 A	13/04/2011
		CN 102015922 A	13/04/2011
		EP 2252662 A1	24/11/2010
		EP 2252663 A1	24/11/2010
		JP 2011-513534 A	28/04/2011
		JP 2011-515510 A	19/05/2011
		KR 10-2010-0116680 A	01/11/2010
		KR 10-2010-0125315 A	30/11/2010
		SG 188158 A1	28/03/2013
		SG 188159 A1	28/03/2013
		TW 200946608 A	16/11/2009
		TW 200946617 A	16/11/2009
		US 2009-0223703 A1	10/09/2009
		US 8632700 B2	21/01/2014
		US 8815126 B2	26/08/2014
		WO 2009-108304 A1	03/09/2009
		WO 2009-108306 A1	03/09/2009

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09D 5/24(2006.01)i, C09D 101/02(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, H01B 5/14(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09D 5/24; B05D 5/12; H01L 29/786; C08G 77/16; H05K 1/09; H01L 29/40; C08G 77/38; H01B 13/00; H01B 5/14; C09D 101/02; C08J 5/18

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: 금속 나노와이어, 전도성 필름, 실세스퀴옥산, 면저항, 내마모성, 경도, 유연성

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2009-0112626 A (캡브리오스 테크놀로지스 코포레이션) 2009.10.28 요약; 청구항 28-32; 단락 [0115] 및 [0116] 참조.	1-14
A	KR 10-1263194 B1 (주식회사 한국엔티캠 외) 2013.05.10 요약; 청구항 1-12; 단락 [0002] 참조.	1-14
A	KR 10-2010-0131347 A (한국과학기술연구원) 2010.12.15 요약; 청구항 1 및 4; 단락 [0007] 참조.	1-14
A	US 2008-0286447 A1 (ALDEN, JONATHAN S. 외 9명) 2008.11.20 요약; 청구항 1-3; 단락 [0089] 참조.	1-14
A	US 2009-0283304 A1 (WINOTO, ADRIAN) 2009.11.19 요약; 청구항 1; 단락 [0036]-[0041] 및 [0049]-[0056] 참조.	1-14

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 01월 21일 (21.01.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 01월 21일 (21.01.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 ++82 42 472 3473

심사관

조한술

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0112626 A	2009/10/28	CN 101589473 A	2009/11/25
		CN 101589473 B	2011/10/05
		CN 101689568 A	2010/03/31
		CN 101689568 B	2014/02/26
		CN 101971354 A	2011/02/09
		CN 101971354 B	2012/12/26
		CN 102324462 A	2012/01/18
		CN 102834936 A	2012/12/19
		CN 103777417 A	2014/05/07
		EP 2082436 A2	2009/07/29
		EP 2147466 A1	2010/01/27
		EP 2147466 B1	2014/03/12
		EP 2147466 B9	2014/07/16
		EP 2160765 A2	2010/03/10
		EP 2477229 A2	2012/07/18
		EP 2477229 A3	2012/09/19
		EP 2539943 A1	2013/01/02
		JP 2010-507199 A	2010/03/04
		JP 2010-525526 A	2010/07/22
		JP 2010-525527 A	2010/07/22
		JP 2013-522814 A	2013/06/13
		JP 2014-003298 A	2014/01/09
		JP 5409369 B2	2014/02/05
		JP 5498937 B2	2014/05/21
		KR 10-1456838 B1	2014/11/04
		KR 10-2010-0017129 A	2010/02/16
		KR 10-2013-0048717 A	2013/05/10
		TW 200839794 A	2008/10/01
		TW 200907519 A	2009/02/16
		TW 200924203 A	2009/06/01
		TW 201200467 A	2012/01/01
		TW 1426531 B	2014/02/11
		US 2008-0143906 A1	2008/06/19
		US 2009-0321113 A1	2009/12/31
		US 2009-0321364 A1	2009/12/31
		US 2010-0243295 A1	2010/09/30
		US 2011-0088770 A1	2011/04/21
		US 8018568 B2	2011/09/13
		US 8094247 B2	2012/01/10
		US 8760606 B2	2014/06/24
		WO 2008-046058 A2	2008/04/17
		WO 2008-046058 A3	2008/10/16
		WO 2008-131304 A1	2008/10/30
		WO 2009-017852 A2	2009/02/05
		WO 2009-017852 A3	2010/01/28
		WO 2011-106438 A1	2011/09/01
KR 10-1263194 B1	2013/05/10	WO 2013-176324 A1	2013/11/28

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0131347 A	2010/12/15	KR 10-1218758 B1	2013/01/07
US 2008-0286447 A1	2008/11/20	AU 2006-279590 A1	2007/02/22
		CA 2618794 A1	2007/02/22
		CN 101292362 A	2008/10/22
		CN 101292362 B	2011/06/08
		CN 102250506 A	2011/11/23
		CN 102250506 B	2014/07/09
		EP 1922759 A2	2008/05/21
		EP 1922759 B1	2012/08/01
		EP 1922759 B8	2012/09/05
		EP 1962348 A2	2008/08/27
		EP 1962348 A3	2010/04/14
		EP 1962348 B1	2013/03/06
		EP 1962349 A2	2008/08/27
		EP 1962349 A3	2010/04/07
		EP 1965438 A2	2008/09/03
		EP 1965438 A3	2009/05/13
		EP 2251389 A1	2010/11/17
		EP 2251389 B1	2012/08/08
		EP 2251389 B8	2012/09/19
		EP 2363891 A2	2011/09/07
		EP 2363891 A3	2011/10/05
		EP 2477230 A2	2012/07/18
		EP 2477230 A3	2012/09/05
		HK 1115936 A1	2013/03/22
		HK 1121863 A1	2013/11/15
		HK 1122903 A1	2012/08/10
		HK 1150847 A1	2013/03/22
		JP 2009-505358 A	2009/02/05
		JP 2013-151644 A	2013/08/08
		JP 5546763 B2	2014/07/09
		KR 10-1333012 B1	2013/12/02
		KR 10-2008-0066658 A	2008/07/16
		KR 10-2012-0128155 A	2012/11/26
		KR 10-2013-0010502 A	2013/01/28
		KR 10-2013-0092639 A	2013/08/20
		SG 150514 A1	2009/03/30
		SG 150515 A1	2009/03/30
		SG 150516 A1	2009/03/30
		SG 150517 A1	2009/03/30
		SG 183720 A1	2012/09/27
		US 2007-074316 A1	2007/03/29
		US 2008-283799 A1	2008/11/20
		US 2011-285019 A1	2011/11/24
		US 8049333 B2	2011/11/01
		US 8618531 B2	2013/12/31
		US 8865027 B2	2014/10/21
		WO 2007-022226 A2	2007/02/22
		WO 2007-022226 A3	2007/06/21

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2009-0283304 A1	2009/11/19	CN 102015921 A	2011/04/13
		CN 102015922 A	2011/04/13
		EP 2252662 A1	2010/11/24
		EP 2252663 A1	2010/11/24
		JP 2011-513534 A	2011/04/28
		JP 2011-515510 A	2011/05/19
		KR 10-2010-0116680 A	2010/11/01
		KR 10-2010-0125315 A	2010/11/30
		SG 188158 A1	2013/03/28
		SG 188159 A1	2013/03/28
		TW 200946608 A	2009/11/16
		TW 200946617 A	2009/11/16
		US 2009-0223703 A1	2009/09/10
		US 8632700 B2	2014/01/21
		US 8815126 B2	2014/08/26
		WO 2009-108304 A1	2009/09/03
		WO 2009-108306 A1	2009/09/03