

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 12월 11일 (11.12.2014)



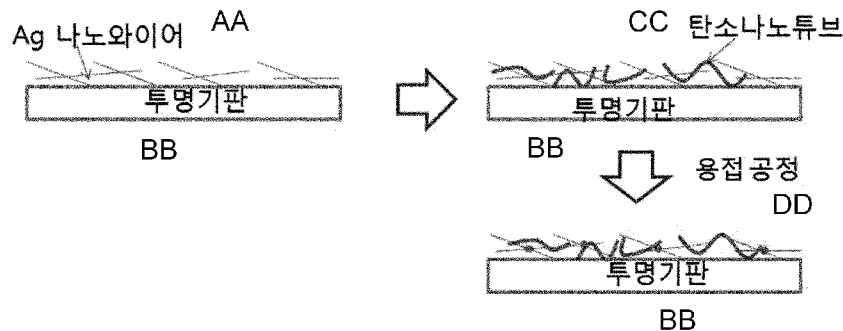
(10) 국제공개번호
WO 2014/196821 A1

- (51) 국제특허분류: **H01B 5/14** (2006.01) **H01B 13/00** (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/004998
- (22) 국제출원일: 2014년 6월 5일 (05.06.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2013-0064778 2013년 6월 5일 (05.06.2013) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 136-701 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 한창수 (HAN, Chang-Soo); 139-795 서울시 노원구 중계로 184, 107동 1202호, Seoul (KR). 이종수 (LEE, Jong Soo); 136-701 서울시 성북구 안암로 145, 고려대학교 기계공학과, Seoul (KR). 우주연 (WOO, Ju Yeon); 467-759 경기도 이천시 부발읍 경충대로 2092번길 39-52, 103동 1402호, Gyeonggi-do (KR). 김주태 (KIM, Ju-Tae); 136-701 서울시 성북구 안암로 145 고려대학교 기계공학과, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 충현 (CHUNG HYUN PATENT & LAW FIRM); 137-130 서울시 서초구 바우피로 225 한마음빌딩 4층, 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).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM HAVING HYBRID NANOMATERIAL AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 하이브리드 나노 소재를 포함하는 투명 전도성 필름 및 이것의 제조방법



AA ... Ag nanowire
BB ... Transparent substrate
CC ... Carbon nanotube
DD ... Welding process

(57) Abstract: The present invention relates to a transparent conductive film having a transparent substrate and a network of a plurality of carbon nanotubes and a plurality of nanowires, formed on the upper surface of the transparent substrate, wherein welded parts are formed between the nanowires of the network, wherein the welded parts are physically welded by plasmonic welding. The transparent conductive film maintains a high transmission rate of 90% and above and has low resistance while having the high transmission rate by having a mixed structure of the nanowires and the carbon nanotubes. In addition, the transparent conductive film has greatly increased flexibility and is manufactured into a structure of which nanowires are welded by plasmonic welding and thus has minimized change in resistance due to the bending of the film.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2014/196821 A1

**공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 투명 전도성 필름에 관한 것으로서, 투명 기판; 및 상기 투명 기판의 상면에 형성된 복수의 탄소나노튜브와 복수의 나노와이어의 네트워크를 포함하고, 상기 네트워크의 상기 나노와이어 상호간 접합부분이 형성되며, 상기 접합 부분은 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)에 의해 물리적으로 융착된 것을 특징으로 하며, 90 %이상의 높은 투과도를 유지하면서 나노와이어와 탄소나노튜브가 섞여있는 구조로서 높은 투과도에 비해 낮은 저항을 가지는 것을 특징으로 한다. 또한 유연성이 매우 증대되어 있으며, 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)을 통해 나노와이어가 결합된 구조로 제작되어 있어서 필름의 굽힘에 의한 저항변화를 최소화할 수 있는 장점이 있다.

명세서

발명의 명칭: 하이브리드 나노 소재를 포함하는 투명 전도성 필름 및 이것의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 낮은 저항과 고투명도를 가지면서 우수한 유연성을 가진 투명 전도성 필름 및 이것의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 투명 전도성 필름은 LCD, OLED, FED, PDP, 플렉서블 디스플레이 또는 전자 종이 등 각종 디스플레이 분야의 투명전극 등 전기전자기기의 필수적인 구성요소로 사용되고 있으며, 현재 주로 사용되고 있는 투명 전도성 필름 소재로는 ITO(인듐-주석산화물), ATO(안티모니-주석산화물), AZO(안티모니-아연산화물) 등과 같은 무기 산화물 도전성 소재를 사용하고 있다. 투명 전도성 필름에 사용되고 있는 상기 소재들은 내굴곡성이 낮아 몇 번의 굽힘 실험에서 저항이 급격히 상승하는 문제점이 있다. 따라서, 소재의 유연성이 매우 중요한데, 대표적으로 널리 알려진 탄소나노튜브와 그래핀은 유연하면서도 기계적 열적 전기적 성질이 좋아 각광받고 있는 소재이다. 하지만 이러한 탄소나노튜브와 그래핀은 80~95%의 투과도에서 일반적으로 100~500 Ω/sq 값을 가지는데 특히 새로운 물질로 이루어진 투명 전도성 필름의 경우에는 90 % 이상의 투과도와 100 Ω/sq 이하의 요구조건을 만족하지 못하거나 공정의 어려움 때문에 응용분야가 매우 제한적이다.

- [3] (특허문헌 1) 한국공개특허 제2011-0003388호

- [4] (특허문헌 2) 한국공개특허 제2012-0050431호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명의 목적은 투과도가 높은 상태에서 낮은 저항을 구현함과 동시에 유연성을 극대화한 투명 전도성 필름을 구현하는데 있다.

과제 해결 수단

- [6] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 나노와이어에 탄소나노튜브를 첨가하여 제조된, 전체 투과도 90 %이상을 유지하는 고투과도의 투명 전도성 필름을 제공한다.
- [7] 또한, 본 발명의 투명 전도성 필름은 플라즈모닉 용접(plasmonic welding) 공정을 이용함으로써, 상기 나노와이어 상호간에 접합부분을 형성하고, 상기 나노와이어 접합부분에 연결된 탄소나노튜브 또한 용접 공정 중에 묻혀 나노와이어 상호간 또는 탄소나노튜브와 나노와이어 간의 결합력이 향상되는 것을 특징으로 한다.
- [8] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 본 발명은 투명 기관; 및 상기 투명 기관의

상면에 형성된 복수의 탄소나노튜브와 복수의 나노와이어의 네트워크를 포함하고, 상기 네트워크의 상기 나노와이어 상호간에 접합부분이 형성되며, 상기 접합부분은 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)에 의해 물리적으로 융착된 것을 특징으로 하는 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름을 제공한다.

- [9] 상기 탄소나노튜브는 나노와이어의 1 내지 25 중량%로 함유하는 것이 바람직하다.
- [10] 상기 탄소나노튜브는 결정성의 구조를 가진 튜브형태의 탄소로 이루어진 나노물질을 의미한다. 상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브, 단일벽 탄소나노튜브 또는 탄소 화이버를 포함할 수 있다.
- [11] 상기 나노와이어는 서로 물리적으로 융착된 형태로 막을 이룰 수 있는 가늘고 긴 구조인 것을 특징으로 한다. 상기 나노와이어는 금속으로 이루어질 수 있다. 상기 금속은 Ag, Ni, Cu 및 Au로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 그 이상일 수 있다. 바람직하게는 상기 나노와이어는 Ag로 이루어진다.
- [12] 또는 상기 나노와이어는 금속 이외에 반도체 또는 폴리머를 포함할 수 있다. 상기 금속은 상기 나노와이어의 50 중량% 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 반도체는 Si, InP, GaN 및 ZnO로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 그 이상일 수 있다. 상기 폴리머는 폴리아세틸렌(Polyacetylene), 폴리아닐린(Polyaniline), 폴리피롤(Polypyrrole), 폴리티오펜(polythiophene) 및 폴리설파니트라이드(poly sulfur nitride)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 그 이상일 수 있다.
- [13] 상기 네트워크는 상기 나노와이어와 상기 탄소나노튜브가 서로 완전히 섞여있는 구조일 수 있다. 또는 상기 네트워크는 상기 나노와이어와 상기 탄소나노튜브가 교차적으로 층층이 겹쳐진(layer-by-layer) 구조일 수 있다.
- [14] 또한, 본 발명의 다른 구체예로서, 상기 투명 전도성 필름에 추가적으로 고분자 등을 코팅할 수 있다. 이러한 고분자 물질은 나노물질들과 기관과의 결합력을 향상시킬 수 있으며, 경우에 따라서는 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [15] 상기 투명 전도성 필름에 추가적으로 코팅할 수 있는 고분자 등은 그래핀, 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide), 그래핀 산화물 또는 금속 입자(Ag, Ni, Cu, Au 등)일 수 있다.
- [16] 본 발명의 다른 구체예로서, 본 발명은 투명 기관; 및 상기 투명 기관의 상면에 형성된 복수의 탄소나노튜브와 복수의 나노와이어의 네트워크를 포함하는 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름의 제조 방법을 제공한다.
- [17] 본 발명의 일 구체예로서, 본 발명에 따른 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름의 제조방법은 (i) 투명 기관 위에 나노와이어를 도포하는 단계; (ii) 탄소나노튜브를 도포하는 단계; 및 (iii) 상기 투명 기관 상에 도포된 나노와이어를 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)을 통해 융착시키는 단계;를 포함한다.
- [18] 상기 (i) 및 (ii) 단계는 동시 또는 순차적으로 진행될 수 있다.

- [19] 본 발명의 또 다른 구체예로서, 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름의 제조방법은 (i) 나노와이어와 탄소나노튜브를 혼합하는 단계; (ii) 상기 혼합물을 투명 기판 상에 도포하는 단계; 및 (iii) 상기 투명 기판 상에 도포된 혼합물을 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)을 통해 융착시키는 단계;를 포함한다.
- [20] 상기 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)은 나노와이어 상호간 또는 나노와이어와 탄소나노튜브 상호간에 접착력을 향상하기 위해 표면 플라즈몬 효과를 이용해 나노와이어를 물리적으로 융착시키는 방법이다.
- [21] 상기 (iii) 단계에서 상기 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)은 상온에서 2 내지 5 분 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [22] 본 발명의 투명 전도성 필름은 90 %이상의 높은 투과도를 유지하면서 나노와이어와 탄소나노튜브가 섞여있는 구조로서 높은 투과도에 비해 낮은 저항을 가지는 것을 특징으로 한다. 또한 유연성이 매우 증대되어 있으며, 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)을 통해 나노와이어가 결합된 구조로 제작되어 있어서 필름의 굽힘에 의한 저항변화를 최소화할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름을 제조하는 방법에 대한 모식도이다.
- [24] 도 1b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름을 제조하는 방법에 대한 모식도이다.
- [25] 추가적인 접합공정에 의해 나노와이어 간의 결합이 향상된 SEM(전자주사현미경) 이미지이다.
- [26] 도 2a는 비교예 1로부터 제조된 투명 전도성 필름의 주사전자현미경(SEM) 사진이고, 도 2b는 실시예 1로부터 제조된 투명 전도성 필름의 주사전자현미경(SEM) 사진이며, 도 2c는 실시예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름의 주사전자현미경(SEM) 사진이며, 도 2d는 실시예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름의 투과전자현미경(TEM) 사진이다.
- [27] 도 3a는 비교예 1로부터 제조된 투명 전도성 필름의 정전기력 현미경(Electrostatic force microscopy, EFM) 사진이고, 도 3b는 실시예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름의 정전기력 현미경(Electrostatic force microscopy, EFM) 사진이다.
- [28] 도 4는 비교예 1 및 실시예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름에 따른 표면저항 및 투과도 변화를 나타낸 그래프이다.
- [29] 도 5는 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름의 광학 투과도 스펙트럼이다.
- [30] 도 6은 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)으로 접합되기 전 실시예 2 및 비교예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름의 굽힘 정도에 따른 표면저항 변화를

측정한 그래프이다.

- [31] 도 7은 본 발명에 따른 투명 전도성 필름의 표면저항에 플라즈모닉 용접유무가 미치는 영향을 확인하기 위해서, 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)전과 후의 실시예 2 및 비교예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름의 굽힘 정도에 따른 표면저항 변화를 나타낸 그래프이다.
- [32] 도 8a는 비교예 1로부터 제조된 투명 전도성 필름(용접 전)과 도 8b는 실시예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름(용접 후)의 굽힘실험이 종료된 후에 대한 표면 상태를 확인하기 위하여 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진이다.
- [33] 굽힘실험이 종료된 후, 도 9a는 비교예 1로부터 제조된 투명 전도성 필름(용접 전)과 도 9b는 실시예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름(용접 후)의 표면 상태를 나타낸 모식도이다.
- [34] 도 10은 실시예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름의 두 가지 방향의 모멘트를 적용한 굽힘에 따른 표면저항을 나타낸 그래프이다.
- [35] 도 11은 LED 집적회로(integrated circuit)와 결합된 실시예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름의 굽힘에 따른 광학 이미지이다.
- [36] 도 12는 LED 집적회로(integrated circuit)와 결합된 실시예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름의 굽힘 정도에 따른 전류-전압 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [37] 본 발명은 나노와이어에 탄소나노튜브를 첨가하여 제조된, 전체 투과도 90 %이상을 유지하는 고투과도의 투명 전도성 필름에 관한 것이다. 바람직하게는 투과도가 95 %이상인 것을 특징으로 한다.
- [38] 또한, 본 발명의 투명 전도성 필름은 나노와이어 상호간 또는 탄소나노튜브와 나노와이어 간의 결합력을 향상시키기 위해 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)을 통하여 상기 나노와이어 간에 접합된 형태를 가지는 것을 특징으로 한다.
- [39] 보다 구체적으로, 상기 플라즈모닉 용접(plasmonic welding) 공정은 상기 투명 전도성 필름의 나노와이어 상호간에 플라즈몬 효과를 이용하여 접합부분을 형성하나, 나노와이어와 탄소나노튜브 간에는 용접에 의해 접합이 형성되지 않는다. 다만, 상기 나노와이어 접합부분에 인접한 탄소나노튜브는 상기 플라즈모닉 용접 공정 중에 묻혀 나노와이어와 결합이 형성되므로, 이로 인해 탄소나노튜브와 나노와이어 간에는 결속력이 발생한다. 따라서, 나노와이어를 단독으로 사용한 투명 전도성 필름보다 탄소나노튜브와 나노와이어의 조합으로 이루어진 본 발명의 투명 전도성 필름은 나노와이어 상호간 또는 탄소나노튜브와 나노와이어 간에 결합력이 우수하여 저항이 낮을 뿐만 아니라, 기관의 물리적 변화에 따른 전기적·기계적 안정성이 훨씬 우수하다.
- [40] 본 발명에서 사용되는 "나노소재"는 나노튜브, 나노와이어, 등의 나노사이즈의 구조체를 모두 포함하는 것으로 해석되어야 하며, 이는 모두 본 발명의 범위에

속한다. 즉, 본 발명은 탄소나노튜브(carbon nanotube), 메탈나노와이어(metal nanowire; 예를 들면, Silver nanowire, Cu nanowire 등), 이들의 조합으로도 구성된 물질을 "나노소재"로 포함하며, 본 발명은 용액 상태에서 멤브레인 필터를 통해 걸러진 나노소재를 기판에 전사시키는 방식으로 나노소재 필름을 제조한다. 따라서, 본 발명에 따른 나노소재는 용액에 분산될 수 있는 용액 기반의 나노소재로서, 멤브레인 필터의 기공을 통과하지 못함으로써 멤브레인 필터에 여과물(filtrate) 균일하게 흡착될 수 있다.

- [41] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 본 발명은 투명 기판; 및 상기 투명 기판의 상면에 형성된 복수의 탄소나노튜브와 복수의 나노와이어의 네트워크를 포함하는 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름을 제공한다.
- [42] 상기 네트워크는 상기 나노와이어 상호간에 접합부분이 형성되는 것을 특징으로 하는데, 이는 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)에 의해 물리적으로 융착되어 형성된다.
- [43] 다시 말해, 나노와이어와 탄소나노튜브의 단순 도포 방식으로 형성된 나노와이어간 표면접촉은 굽힘에 의해 손쉽게 탈락(slide, broken)되거나 분리되어 전기적, 기계적 안정성이 낮다. 그러나, 본 발명의 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름은 상술한 바와 같은 접합부분이 네트워크 내에 형성되어 낮은 저항과 높은 투과도를 갖는 동시에 굽힘과 같은 물리적 변형에도 쉽게 탈락되지 않고 기계적, 전기적 연결을 유지하므로 안정성이 높다.
- [44] 상기 탄소나노튜브는 상기 나노와이어의 1 내지 25 중량%로 함유하는 것이 바람직하다.
- [45] 상기 탄소나노튜브는 결정성의 구조를 가진 튜브 형태의 탄소로 이루어진 나노물질을 의미한다. 상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브, 단일벽 탄소나노튜브 또는 탄소 화이버를 포함할 수 있다.
- [46] 상기 나노와이어는 서로 물리적으로 융착된 형태로 막을 이룰 수 있는 가늘고 긴 구조인 것을 특징으로 한다.
- [47] 상기 나노와이어는 금속으로 이루어질 수 있다. 상기 금속은 Ag, Ni, Cu 또는 Au일 수 있으며, 바람직하게는 Ag이다. 상기 나노와이어는 순수한 금속으로 이루어질 수 있으며, 상기 금속을 50 % 이상 포함하는 것이 바람직하다.
- [48] 또는 상기 나노와이어는 상기 금속 이외에 다른 금속 또는 반도체 또는 폴리머 물질을 포함할 수 있다.
- [49] 상기 네트워크는 상기 나노와이어와 상기 탄소나노튜브가 서로 완전히 섞여있는 구조일 수 있다. 또는 상기 네트워크는 상기 나노와이어와 상기 탄소나노튜브가 교차적으로 층층이 겹쳐진(layer-by-layer) 구조일 수 있다.
- [50] 본 발명의 다른 구체예로서, 상기 투명 전도성 필름에 추가적으로 고분자 등을 코팅할 수 있다. 이러한 고분자 물질은 나노물질들과 기판과의 결합력을 향상시킬 수 있으며, 경우에 따라서는 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [51] 상기 투명 전도성 필름의 전도도를 향상시키기 위하여, 상기 투명 전도성 필름

위에 그래핀, 환원된 그래핀 산화물, 그래핀 산화물 또는 금속 입자(Ag, Ni, Cu, Au 등) 등을 추가로 코팅할 수 있다.

[52] 본 발명의 다른 구체예로서, 본 발명은 투명 기관; 및 상기 투명 전도성 기관의 상면에 형성된 복수의 탄소나노튜브와 복수의 나노와이어의 네트워크를 포함하는 하이브리드 나노소재 기반 투명 전도성 기관의 제조 방법을 제공한다.

[53] 구체적으로, 본 발명에 따른 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름의 제조방법은 (i) 투명 기관 위에 나노와이어를 도포하는 단계; (ii) 탄소나노튜브를 도포하는 단계; 및 (iii) 상기 투명 기관 상에 도포된 나노와이어를 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)으로 융착시키는 단계;를 포함한다.

[54] 상기 (i) 내지 (iii) 단계는 동시 또는 순차적으로 진행될 수 있다.

[55] 본 발명의 또 다른 구체예로서, 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름의 제조방법은 (i) 나노와이어와 탄소나노튜브를 혼합하는 단계; (ii) 상기 혼합물을 투명 기관 상에 도포하는 단계; 및 (iii) 상기 투명 기관 상에 도포된 혼합물을 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)으로 융착시키는 단계;를 포함한다.

[56] 상기 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)은 상기 투명 기관 상에 도포된 혼합물에 UV-lamp, Halogen Lamp, Laser를 이용하여 빛을 조사함으로써, 두 나노와이어가 겹쳐진 접촉 부위에서만 플라즈몬파(plasmon wave)를 발생시키고, 이러한 표면 플라즈몬 효과에 의해 두 나노와이어의 접촉 부위(교차되는 부위)에서 열이 발생되어 두 나노와이어는 용접(welding)되고, 상기 나노와이어 접촉 부위에 인접한 탄소나노튜브는 상기 용접 과정에 묻혀서 나노와이어와 결합을 형성하게 되고, 이로 인해 탄소나노튜브와 나노와이어 간의 결속력이 강화된다.

[57] 나노와이어간 또는 나노와이어와 탄소나노튜브 상호간에 접착력을 향상하여 접촉저항을 줄이고, 유연성과 신축성을 증가시키기 위해 표면 플라즈몬 효과를 이용해 나노와이어를 물리적으로 융착시킨다.

[58] 탄소나노튜브나 나노와이어를 이용해 투명전도성 필름을 제조하게 되면 각각 장점이 있지만 이를 함께 사용하게 되면 두 물질이 가지는 장점을 결합할 수 있는 새로운 시너지효과가 발생할 수 있다. 즉, 탄소나노튜브의 경우에는 투명전도성 필름을 만들기 용이하지만 높은 투과도에서 표면저항을 낮게 유지하는 것이 매우 어려워서 고투과도가 요구되는 응용분야에 사용이 어렵다. 또한 나노와이어는 매우 낮은 저항을 갖는 투명전도성 필름을 제조할 수 있지만 여전히 고투과도를 가지는 박막을 형성하기가 매우 어려우며, 또한 유연성이 상대적으로 탄소나노튜브에 비해 떨어져서 공정이나 작업 중에 나노와이어가 부러지거나 저항이 변화되기도 한다. 따라서 유연성을 필요로 하는 새로운 유연 소자에는 적용이 어렵다는 단점이 있다. 매우 유용하게도 높은 투과도를 가지도록 적은 분량의 나노와이어와 탄소나노튜브를 혼합하거나 순차적으로 막을 만들게 되면, 오히려 두 나노물질로 도달하기 어려운 높은 투과도에서 낮은 저항을 얻을 수 있게 된다.

- [59] 이는 일반적으로 나노와이어가 높은 투과도에서는 퍼콜레이션(percolation)이 어려운 반면, 탄소나노튜브는 매우 유연해서 이러한 나노와이어를 감싸게 되어 전체적으로 퍼콜레이션 네트워크(percolation network)를 잘 이루도록 만들게 된다. 그런데 이러한 탄소나노튜브는 미량을 넣었을 경우에는 거의 투과도에는 영향을 미치지 않게 되어 전체적으로 높은 투과도와 낮은 저항을 가지는 투명전도성 필름이 가능하게 되는 것이다.
- [60] 이러한 나노와이어로는 순수한 Ag로 이루어진 나노와이어일 수 있으며, 또는 Ag 나노와이어의 표면에 PVP와 같은 화합물질로 코팅된 것이나 다른 금속 또는 반도체 물질이 일부 부착된 형태일 수 있다.
- [61] 투명 전도성 기판의 경우에는 PC, PET, PMMA, PE 등 다양한 투명 폴리머기판이 사용될 수 있으며, 소다석회유리, 석영 등 유리계열의 투명한 기판이 사용될 수 있다.
- [62] 본 발명에 따른 하이브리드 나노소재 기반 투명전도성 필름의 제조 방법으로서, 투명 전도성 기판 위에 탄소나노튜브와 나노와이어를 도포하는 단계를 포함할 수 있다.
- [63] 상기 제조 방법에서 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)은 고온에서 소결(sintering)되는 나노와이어의 특성을 이용한 것으로, 표면 플라즈몬 효과와 같이 특정한 조건 하에서는 나노와이어의 접촉 부분만 열이 높이 올라서 서로 융착되도록 하는 기술로, UV-lamp, Halogen Lamp, Laser 등을 이용할 수 있다. 이러한 융착은 탄소나노튜브가 들어있는 경우에 더욱 큰 효과를 발휘하게 되어 유연한 기판을 구부리거나 접었을 때, 늘어나는 인장에 대해 저항변화가 상대적으로 매우 적게 줄어들게 되어 유연소자를 위한 투명전극을 만드는데 매우 유리하다.
- [64] 또한, 상기 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)은 상온에서 2 분 내지 5 분간 수행되는데, 이는 기계적, 열적 압착과 같은 종래 공정보다 훨씬 낮은 온도, 짧은 시간이 소요될뿐더러, 상기 조건 하에서 제조된 투명 전도성 필름은 $100 \Omega/\text{sq}$ 이하의 낮은 표면저항과 90%이상의 높은 투과도를 가진다. 또한, 200회 굽힘 시험을 수행한 후에도 표면저항의 증가율이 거의 변함이 없었다.
- [65] 또한 기계적으로 고온에서 물리적인 힘을 가해 압착하는 것으로 나노와이어간의 결합력을 향상시킬 수 있으며, 또한 고분자 등의 코팅을 통해서도 상호간의 결합력을 향상시킬 수 있다.
- [66] 도 1a는 본 발명의 공정 순서를 모식도로 나타낸 것이고, 도 1b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 공정 순서를 모식도로 나타낸 것이다. 적은 양의 탄소나노튜브가 첨가됨으로써 나노와이어 사이에 접촉이 안 된 부분을 연결시켜 저항의 감소와 약간의 내굴곡성 향상을 가져오고 플라즈모닉 용접(plasmonic welding) 공정을 통해 나노와이어 접합 부분을 융착시켜 높은 투과도에서도 굽힘에 강한 투명 전도성 필름을 만들 수 있다.
- [67]

발명의 실시를 위한 형태

[68] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[69]

[70] **실시예 1.**

[71] **투명 전도성 필름 제조**

[72] 본 발명은 멤브레인 필터(Anodic Aluminum Oxide, AAO filter)에 물리적으로 균일하게 형성된 나노소재를 기판으로 옮기는, 소위 전사(transfer) 방식으로 기판상에 나노소재 필름을 제조하였다. 5 mg/ml의 농도로 분산된 실버 나노와이어 용액과 45 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 의 농도로 분산된 CNT 용액을 실버 나노와이어의 함량은 5 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ 로 고정하고, 탄소나노튜브의 함량만 변화시켜 (각각 0.225 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$, 0.45 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$, 0.9 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$, 1.35 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$, 2.25 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$, 4.5 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$) 혼합하였다. 그 다음 알루미늄 양극 산화물(AAO, anodic aluminum oxide) 막에 진공여과 방식으로 혼합된 재료만 걸러낸 다음 수산화나트륨(NaOH) 수용액에 알루미늄 양극 산화물을 녹여 혼합된 재료의 박막만을 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET, polyethylene terephthalate) 필름 위에 전사시켜 투명 전도성 필름을 제작하였다.

[73]

[74] **실시예 2.**

[75] **플라즈모닉 용접(plasmonic welding)공정을 이용한 투명 전도성 필름의 제조**

[76] AgNW를 Nanopyxis Co.(한국)에서 구입하여 탈이온수에 현탁하여 AgNW 분산액을 제조하였다. AgNW는 평균 약 50 nm 지름과 20-30 μm 길이를 갖는다. 상기 분산액에서 AgNW의 농도는 약 5.0 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 이었다. SWCNT는 Top Nanosys Inc.(한국)에 의하여 제조된 것으로 1 내지 5 μm 범위의 길이를 갖고 1.5 nm이었다. SWCNT 5 mg 및 나트륨 도데실 황산염(SDS, 시그마 알드리히) 500 mg의 혼합물을 50 mL 탈이온수에 분산시키고, 80 % 고도에서 프로브 소니케이션(Sonics VibracellTM)을 이용하여 30분간 팁-초음파 분산시켰다. 분산된 SWCNT 용액을 10,000 rpm에서 원심분리시켜 임의의 불순물을 제거하였고, 상층액을 조심스럽게 따라내서 옮겨 SWCNT 분산액을 제조하였다. 최종 SWCNT의 농도는 20 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 이었다. 상기 각각의 AgNW와 SWCNT의 분산액을 다양한 부피비로 혼합하였다. 여기서, 상기 AgNW는 5 μl (25 μg) 또는 6 μl (30 μg)로 고정되고, SWCNT는 고정된 각 AgNW 부피에 대해 5, 10, 20, 30, 50, 100 μl (0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 1, 2 μg)로 혼합되었다. 상기 혼합된 AgNW/SWCNT 분산액을 투명 전도성 전극으로 제조하기 위해 우선, 0.2 μm 직경의 기공을 갖는 알루미늄 양극 산화물(anodic aluminum oxide, AAO) 막에 진공여과(vacuum filtration)(Electroc Aspirator VE-11, JEIO Tech) 방식으로 혼합된

AgNW/SWCNT만을 걸러낸 다음, 3 몰랄 NaOH 용액으로 산화 알루미늄 양극막을 제거한 후, 기관상으로 옮기는 전사(transfer)방식으로 상기 기관 상에 AgNW/SWCNT 투명 전도성 필름을 제조하고, 플라즈모닉 나노-접합(plasmonic nano-welding)공정으로 상기 투명 전도성 필름 내에 존재하는 AgNW를 용접하였다. 이때, 30 W/cm²의 발광 파워 밀도를 갖는 21 Ushio 텅스텐 할로젠 램프를 이용하여 광대역으로 조사하여 PET(poly(ethyleneterephthalate)) 기관 상에 형성된 AgNW/SWCNT 투명 전도성 필름을 제조하였다.

[77]

[78] 실시예 3.[79] 굽힘 실험

[80] 실시예 1에서 제작된 투명 전도성 필름을 종횡비(aspect ratio) 1:1의 비율로 잘라 양극단에 전극을 형성한 다음 양단에 디지털 멀티미터를 물린 다음 굽힘 반경이 5 mm 인 막대 위에 올려놓고 굽힘과 펴를 반복하여 그 측정 데이터를 기록하였다.

[81]

[82] 비교예 1.

[83] 혼합되는 SWCNT의 부피가 0 μ l라는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 모두 동일하게 AgNW 투명 전도성 필름을 제조하였다.

[84]

[85] 비교예 2.

[86] AgNW 분산액이 혼합되지 않고, SWCNT 분산액만 혼합된다는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 모두 동일하게 SWCNT 투명 전도성 필름을 제조하였다.

[87]

[88] 도 2a는 비교예 1로부터 제조된 투명 전도성 필름의 주사전자현미경(SEM) 사진이고, 도 2b는 실시예 1로부터 제조된 투명 전도성 필름의 주사전자현미경(SEM) 사진이며, 도 2c는 실시예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름의 주사전자현미경(SEM) 사진이며, 도 2d는 실시예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름의 투과전자현미경(TEM) 사진이다. 이때, 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1의 투명 전도성 필름은 PET 기관이 아닌 실리콘 웨이퍼를 기관으로 하였다.

[89] 상기 도 2에 나타난 바와 같이, 비교예 1의 투명 전도성 필름은 각 실버 나노와이어간에 융착된 부분없이 비규칙적으로 네트워크가 형성되어 실버 나노와이어와 인접한 다른 실버 나노와이어 또는 기관 사이에 결합력 및 접착력이 약하므로, 기계적 안정성이 현저히 낮다는 것을 알 수 있다.

[90] 반면, 실시예 1의 투명 전도성 필름은 탄소나노튜브(SWCNT)가 실버 나노와이어 사이에 연결이 안된 부분을 연결하는 가교역활을 하므로, 저항은 감소하고, 기계적 결합력 및 안정성은 증가한다는 것을 알 수 있다.

- [91] 실시예 2의 투명 전도성 필름은 상기 실시예 1의 투명 전도성 필름과 같이, 탄소나노튜브가 첨가되므로 유사한 장점을 가지나, 플라즈모닉 용접(plasmonic welding) 공정으로 인해 상기 실시예 1의 투명 전도성 필름과는 다른, 실버 나노와이어 간 인접하던 부분이 용착된 구조를 형성하고 있다는 것을 사진으로 확인할 수 있다. 이로 인해 상기 실시예 1의 투명 전도성 필름보다 우수한 특성을 가질 것을 알 수 있다.
- [92]
- [93] 도 3a는 비교예 1로부터 제조된 투명 전도성 필름의 정전기력 현미경(Electrostatic force microscopy, EFM) 사진이고, 도 3b는 실시예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름의 정전기력 현미경(Electrostatic force microscopy, EFM) 사진이다.
- [94] EFM은 정전기력을 이용하여 샘플 표면의 전하, 전도도와 같은 전기적 특성을 측정하는 장치로, 본 발명에서는 은으로 코팅된 AFM 탐침을 사용하였고, 5 V의 전압을 걸어주었다.
- [95] 도 3a 및 도 3b에 나타난 바와 같이, 표면의 전도도 차이는 사진의 명암을 통해 알 수 있는데, 비교예 1의 투명 전도성 필름과 상기 탐침 간 작용하는 정전기력(E-field)으로 인해 상기 비교예 1의 투명 전도성 필름 내에 존재하는 실버 나노와이어로 이루어진 네트워크에서 상 전이(phase shift)가 증가하였는데, 이는 실버 나노와이어 간에 이루어진 표면 접촉을 통해서만 전기적 흐름이 발생한다는 것을 알 수 있다. 그러나, 상기 실버 나노와이어 간의 표면 접촉은 굽힘과 같은 기계적 물리적 변화가 발생하게 되면 쉽게 분리되므로, 안정성이 낮다는 것을 알 수 있다.
- [96] 반면, 도 3b의 실시예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름은 탄소나노튜브(SWCNT)의 첨가로 인해 실버 나노와이어 사이에 연결이 안된 부분도 밝아진 것을 확인하였다. 즉, 탄소나노튜브(SWCNT)가 실버 나노와이어 사이에서 전기적 연결을 증가시키는 가교역할을 하고 있으므로, 굽힘과 같은 기계적 물리적 변화가 발생하여도 쉽게 분리되지 않아 전기적 안정성이 우수하다는 것을 알 수 있다.
- [97]
- [98] 도 4는 비교예 1 및 실시예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름의 표면저항과 투과도를 나타낸 그래프이고, 도 4a는 실버 나노와이어 5 μl (25 μg)로 고정하고, 탄소나노튜브(SWCNT)의 혼합부피를 0, 5, 10, 20, 30, 50, 100 μl (0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 1, 2 μg)로 변화시키면서 제조한 것이고, 도 4b는 실버 나노와이어 6 μl (30 μg)로 고정하고, 탄소나노튜브(SWCNT)의 혼합부피를 0, 5, 10, 20, 30, 50, 100 μl (0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 1, 2 μg)로 변화시키면서 제조한 것이다.
- [99] 우선, 비교예 1 및 실시예 2의 투명 전도성 필름에서 혼합되는 실버 나노와이어와 탄소나노튜브의 부피에 관계없이 모두 투과도가 90% 이상으로 확인되었다.

- [100] 한편, 비교예 1의 투명 전도성 필름은 혼합되는 실버 나노와이어의 부피가 $5\ \mu\ell$ ($25\ \mu\text{g}$)이면 표면저항이 상당히 높으나, 혼합되는 실버 나노와이어의 부피가 $6\ \mu\ell$ ($30\ \mu\text{g}$)이면 탄소나노튜브(SWCNT)가 첨가하지 않아도 표면저항이 상당히 저하되는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 상기 실버 나노와이어의 부피가 $6\ \mu\ell$ ($30\ \mu\text{g}$)인 비교예 1의 투명 전도성 필름이 랜덤한 방향으로 인한 퍼콜레이션의 3차원 전도성 네트워크를 형성하였기 때문으로 여겨진다. 실버 나노와이어의 부피가 $6\ \mu\ell$ ($30\ \mu\text{g}$)인 경우에는 탄소나노튜브가 첨가되지 않아도 현저히 낮은 표면저항을 얻을 수 있을수도 있으나, 기판 또는 실버 나노와이어 간의 접착력과 굽힘과 같은 기계적 변화에 대한 안정성이 탄소나노튜브가 포함된 투명 전도성 필름에 비해 현저히 낮다.
- [101] 또한, 실시예 2의 투명 전도성 필름에서도, 실버 나노와이어의 부피가 $5\ \mu\ell$ ($25\ \mu\text{g}$)인 것보다 $6\ \mu\ell$ ($30\ \mu\text{g}$)인 것이 표면저항이 더 낮았으나, 전체적으로, 탄소나노튜브가 약 $5\ \mu\ell$ 의 미량이라도 혼합된 경우에는 표면저항이 현저히 감소한 것을 확인하였다. 즉, 투명 전도성 필름 내에서 탄소나노튜브는 실버 나노와이어 사이를 전기적으로 연결하는 가교역할을 하고 있음을 알 수 있다.
- [102]
- [103] 도 5는 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름의 광학 투과도 스펙트럼으로, 이때, 상기 실시예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름 중에서 실버 나노와이어 $5\ \mu\ell$ ($25\ \mu\text{g}$), 탄소나노튜브 $5\ \mu\ell$ ($0.1\ \mu\text{g}$)의 낮은 농도로 제조된 투명 전도성 필름(NW with SWCNT_저농도)과 실버 나노와이어 $6\ \mu\ell$ ($30\ \mu\text{g}$), 탄소나노튜브 $100\ \mu\ell$ ($2\ \mu\text{g}$)의 높은 농도로 제조된 투명 전도성 필름(NW with SWCNT_고농도)을 이용하였다. 비교예 1은 그래프 상에 "NW", 비교예 2는 그래프 상에 "SWCNT"로 표기되었다.
- [104] 투과도는 나노와이어 자체 IR 영역에서의 반사율에 영향을 받는데, 도 5에 나타난 바와 같이, 실시예 2의 투명 전도성 필름(낮은 농도, 높은 농도)은 비교예 2의 투명 전도성 필름과 투과도가 유사하거나 낮고, 비교예 1의 투명 전도성 필름이 투과도가 낮은 것을 확인할 수 있다.
- [105] 즉, 실시예 2의 투명 전도성 필름(낮은 농도, 높은 농도)은 첨가된 탄소나노튜브가 나노와이어를 감싸므로 나노와이어의 표면 특성이 변화하게 되고, 이는 나노와이어의 IR 영역의 반사율 증가를 억제한다. 따라서, 실시예 2의 투명 전도성 필름은 비교예 1의 투명 전도성 필름보다 투과도가 우수하다.
- [106]
- [107] 도 6은 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)으로 접합되기 전 실시예 2 및 비교예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름의 굽힘 정도에 따른 표면저항 변화를 측정한 그래프이다. 내굴곡성의 시험은 반경 $5\ \text{mm}$ 로 진행하였다.
- [108] 이때, 그래프 상에 표기된 "SWCNT 0"는 용접 전 비교예 2의 투명 전도성 필름이고, "SWCNT 5" 내지 "SWCNT 100"은 탄소나노튜브의 부피($5\sim 100\ \mu\ell$)에

따른 용접 전 실시예 2의 투명 전도성 필름을 나타낸다.

- [109] 도 6에 나타난 바와 같이, 탄소나노튜브만으로 되어있는 투명 전도성 필름(비교예 2)의 굽힘 시험에서 횡수가 증가함에 따라 큰 폭으로 표면저항이 증가되는 것을 확인할 수 있으며, 실시예 2의 투명 전도성 필름의 경우 나노와이어만 있는 시료보다 저항의 증가가 적다는 걸 볼 수 있다. 이는 나노튜브가 첨가됨으로 인해서 굽힘으로 인한 기판과 나노와이어의 이탈, 분리, 박리 현상을 약간 잡아준다고 여겨진다.
- [110]
- [111] 도 7은 본 발명에 따른 투명 전도성 필름의 표면저항에 플라즈모닉 용접유무가 미치는 영향을 확인하기 위해서, 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)으로 접합하기 전과 후의 실시예 2 및 비교예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름의 굽힘 정도에 따른 표면저항 변화를 나타낸 그래프이다. 내굴곡성의 시험은 반경 5 mm로 진행하였다.
- [112] 이때, 그래프 상에 표기된 "NW"는 용접 전 비교예 1의 투명 전도성 필름이고, "NW+SWCNT"는 용접 전 실시예 2의 투명 전도성 필름이며, "NW with welding"은 용접 후 비교예 1의 투명 전도성 필름이며, "NW+SWCNT with welding"은 용접 후 실시예 2의 투명 전도성 필름을 나타낸다.
- [113] 도 7에 나타난 바와 같이, 비교예 1의 투명 전도성 필름은 용접 전에는 굽힘 횡수가 증가할수록 실버 나노와이어의 기판과의 분리, 부서짐(break), 미끌림(slide)과 같은 문제로 인해서 면 저항이 $53 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 에서 $478 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 현저히 증가하였다. 용접 후에도 비교예 1의 투명 전도성 필름은 $61 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 에서 $309 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 현저히 증가하였다.
- [114] 용접 전 실시예 2의 투명 전도성 필름은 굽힘 횡수가 증가함에 따라 $73 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 에서 $203 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 로 증가하였다. 이는 탄소나노튜브의 첨가로 인해 굽힘 특성이 향상되었음을 의미한다. 반면, 용접 후 실시예 2의 투명 전도성 필름은 초기 표면저항이 $26 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 으로 가장 낮았으며, 굽힘 횡수가 증가한 후에도 $27 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 로, 3.9%보다 낮은 증가량을 보였다.
- [115] 상기 결과들을 종합하면 용접 전, 후의 실버 나노와이어만으로 구성된 투명 전도성 필름 및 용접 전의 탄소나노튜브와 실버 나노와이어로 구성된 투명 전도성 필름은 PET와 같은 기판의 굽힘과 같은 물리적 변화에 의해 쉽게 분리되거나 결합이 발생하므로, 실버 나노와이어로 연결된 전기적 결합이 끊어지게 되어 저항이 증가한다. 반면, 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)을 통해 용접 된 실시예 2의 투명 전도성 필름은 실버 나노와이어끼리 융착되어 강한 접합을 형성하므로 기판의 물리적 변화에도 쉽게 부러지거나, 분리되지 않아 기계적, 전기적 안정성이 우수하다.
- [116] 상기 굽힘 특성 실험 후, 도 8a는 비교예 1로부터 제조된 투명 전도성 필름(용접 전)과 도 8b는 실시예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름(용접 후)의 표면 상태를 확인하기 위하여 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진이고, 이들의 표면

상태를 나타낸 모식도를 도 9a 및 도 9b에 나타내었다.

[117]

[118] 실시예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름은 굽힘 특성에 따른 표면저항을 측정하기 위해서, 두 가지 방향의 모멘트를 적용하였다. 이를 도 10에 나타내었다. 이때, 굽힘의 각 방향의 정의는 투명 전도성 필름이 굽힘변형을 받을 때 볼록하게 되는 면이 표면이 될 때는 표면굽힘이라 하고, 이면이 될 때는 이면굽힘이라고 하며, 각 방향에 대해 200 회의 굽힘 실험을 수행하였다. 이때, 그래프 상에 표기된 "NW"는 비교예 1의 투명 전도성 필름이고, "NW+SWCNT with welding"은 용접 후 실시예 2의 투명 전도성 필름을 나타낸다.

[119] 실버 나노와이어만으로 구성된 용접 전의 투명 전도성 필름(비교예 1)은 표면굽힘과 이면굽힘의 반복적인 굽힘실험에서 $27 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 에서 $531 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 로 현저한 저항 변화량을 기록하였고, 이러한 차이는 굽힘 횟수가 증가할수록 편차가 더 커진다는 것을 알 수 있다.

[120] 반면, 카본나노튜브와 실버나노와이어로 구성된 투명 전도성 필름(실시예 2)은 표면굽힘과 이면굽힘의 반복적인 굽힘실험에서 $26 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 에서 $29 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 로 낮은 저항 변화량을 보였고, 굽힘횟수가 늘어나도 크게 변화하지 않았다. 이를 통해 플라즈모닉 용접 공정으로 용접된 투명 전도성 필름은 기계적, 전기적으로 안정성이 현저히 우수하다는 것을 확인하였다.

[121]

[122] 도 11은 LED 집적회로(integrated circuit)와 결합된 실시예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름의 굽힘에 따른 광학적 이미지를 촬영한 것이고, 도 12는 LED 집적회로(integrated circuit)와 결합된 실시예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름의 굽힘 정도에 따른 전류-전압 그래프이다. 이때, 그래프의 각 선의 0, 1, 50, 100, 150, 200 번으로 굽힘을 수행한 LED 집적회로(integrated circuit)와 결합된 실시예 2로부터 제조된 투명 전도성 필름을 나타낸다.

[123] 도 11 및 도 12에 나타난 바와 같이, 상기 LED 집적회로와 결합된 실시예 2의 투명 전도성 필름을 다양한 방향으로 굽혀도(표면굽힘과 이면굽힘) 밝기에 변화가 없으며, 다른 전압을 인가하여도 저항이 일정하다는 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[124] 본 발명에 따른 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름은 나노와이어와 탄소나노튜브를 포함하고, 상기 나노와이어 간에 플라즈모닉 용접을 통해 접합부분이 형성되므로 90 %이상의 높은 투과도와 낮은 저항을 갖는다. 따라서, 본 발명에 따른 투명 전도성 필름은 RFID, 인쇄메모리, 디스플레이(OLED, EL, 전자종이, 플렉시블 디스플레이 등), 센서, 전지(이차전지, 태양전지) 등의 다양한 산업분야에 사용이 가능하다.

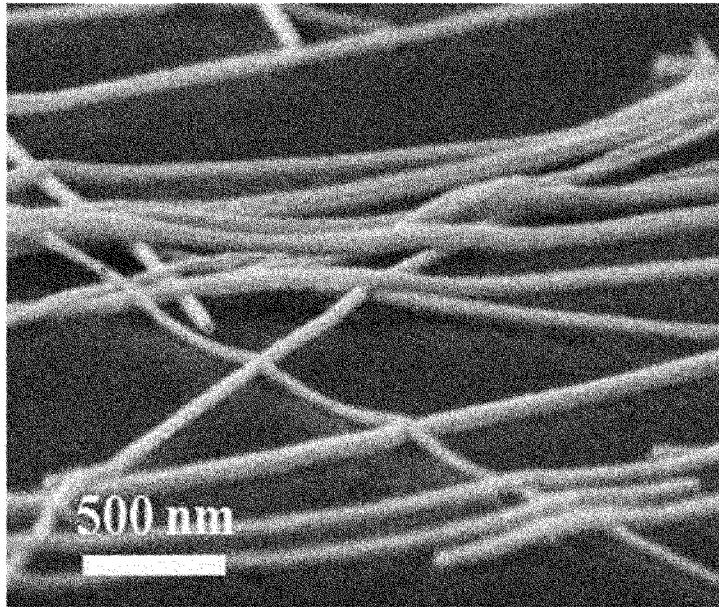
청구범위

- [청구항 1] 투명 기관; 및 상기 투명 기관의 상면에 형성된 복수의 탄소나노튜브와 복수의 나노와이어의 네트워크를 포함하고, 상기 네트워크의 상기 나노와이어 상호간 접합부분이 형성되며, 상기 접합부분은 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)에 의해 물리적으로 융착된 것을 특징으로 하는 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 상기 나노와이어의 1 내지 25 중량%로 함유되는 것인 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브, 단일벽 탄소나노튜브 및 탄소 화이버로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 그 이상인 것인 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 나노와이어는 Ag, Ni, Cu 및 Au로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 그 이상의 금속을 포함하는 것인 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 나노와이어는 상기 금속 이외에 반도체 또는 폴리머를 추가로 포함하는 것인 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 반도체는 Si, InP, GaN 및 ZnO 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 그 이상인 것인 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름.
- [청구항 7] 제5항에 있어서, 상기 폴리머는 폴리아세틸렌(Polyacetylene), 폴리아닐린(Polyaniline), 폴리피롤(Polypyrrole), 폴리티오펜(polythiophene) 및 폴리설파니트라이드(poly sulfur nitride)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 그 이상인 것인 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 네트워크는 상기 복수의 나노와이어와 상기 복수의 탄소나노튜브가 서로 섞여있는 구조인 것인 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 네트워크는 상기 복수의 나노와이어와 상기 복수의

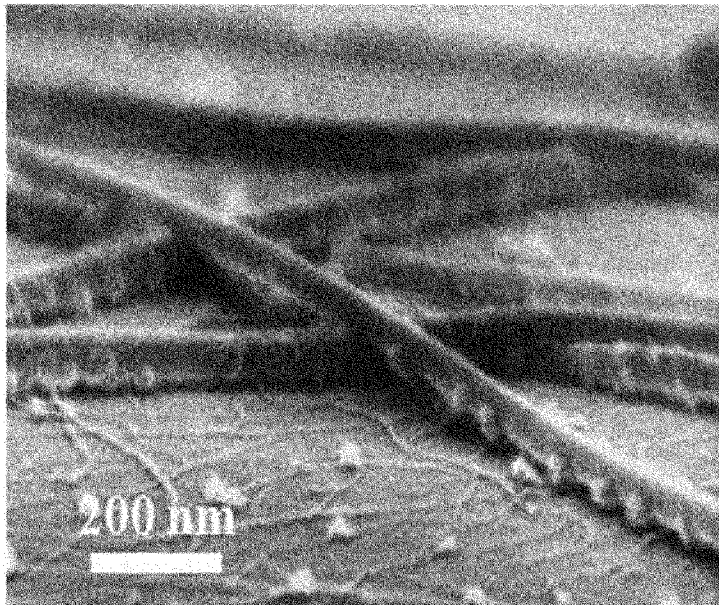
- 탄소나노튜브가 교차적으로 층층이 겹쳐진(layer-by-layer) 구조인 것인 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 투명 전도성 필름은 고분자, 그래핀, 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide), 그래핀 산화물 및 금속 입자로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 그 이상을 추가로 포함하는 것인 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 투명 전도성 필름은 투과도가 95 %이상이고, 표면저항이 100 Ω/sq 이하인 것을 특징으로 하는 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름.
- [청구항 12] (i) 투명 기판 위에 나노와이어를 도포하는 단계;
(ii) 탄소나노튜브를 도포하는 단계; 및
(iii) 상기 투명 기판 상에 도포된 나노와이어를 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)으로 융착시키는 단계;를 포함하는 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름의 제조 방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 (i) 및 (ii) 단계는 동시 또는 순차적으로 진행될 수 있는 것을 특징으로 하는 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름의 제조 방법.
- [청구항 14] (i) 나노와이어와 탄소나노튜브를 혼합하는 단계;
(ii) 상기 혼합물을 투명 기판 상에 도포하는 단계; 및
(iii) 상기 투명 기판 상에 도포된 혼합물을 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)으로 융착시키는 단계;를 포함하는 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름의 제조 방법.
- [청구항 15] 제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 (iii) 단계에서 상기 플라즈모닉 용접(plasmonic welding)은 상온에서 2 내지 5 분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 하이브리드 나노소재의 투명 전도성 필름의 제조방법.

투명기판

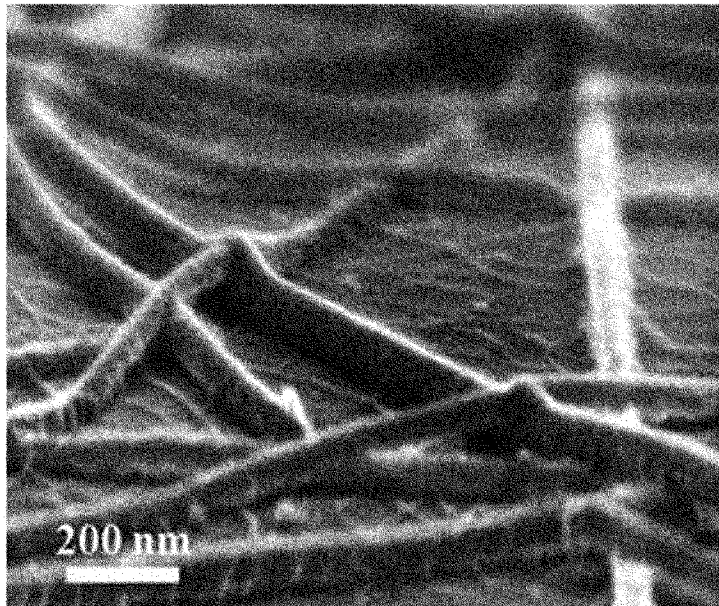
[Fig. 2a]



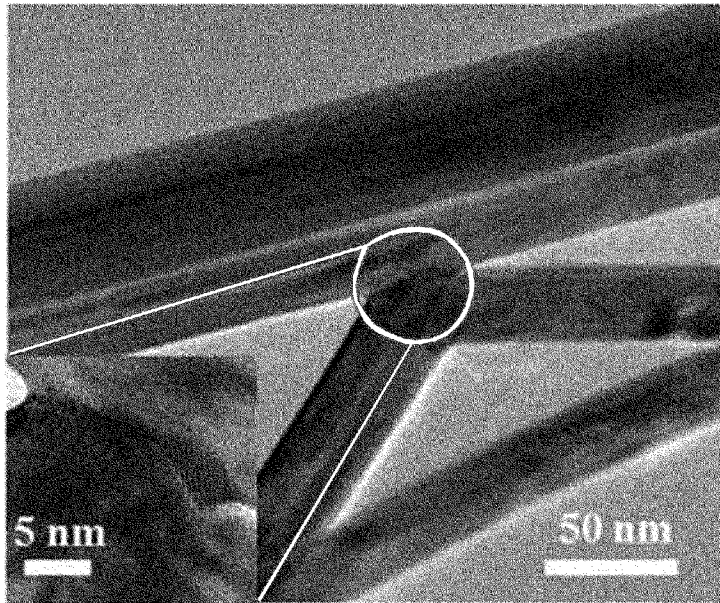
[Fig. 2b]



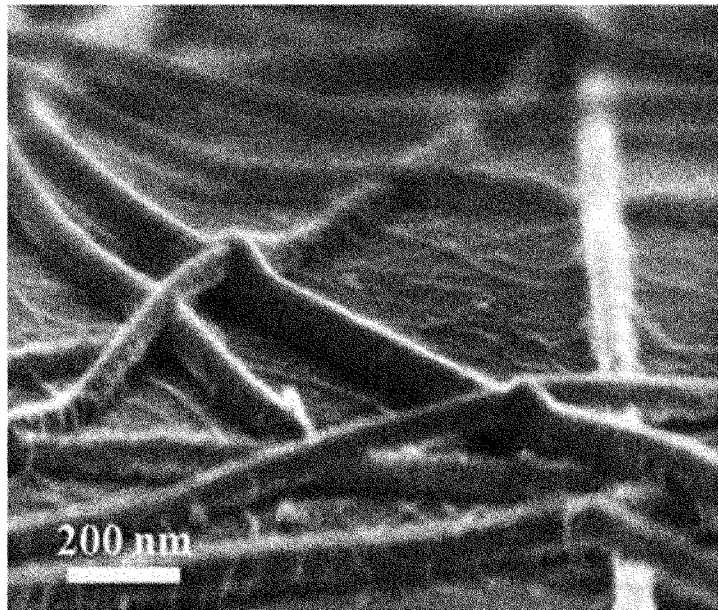
[Fig. 2c]



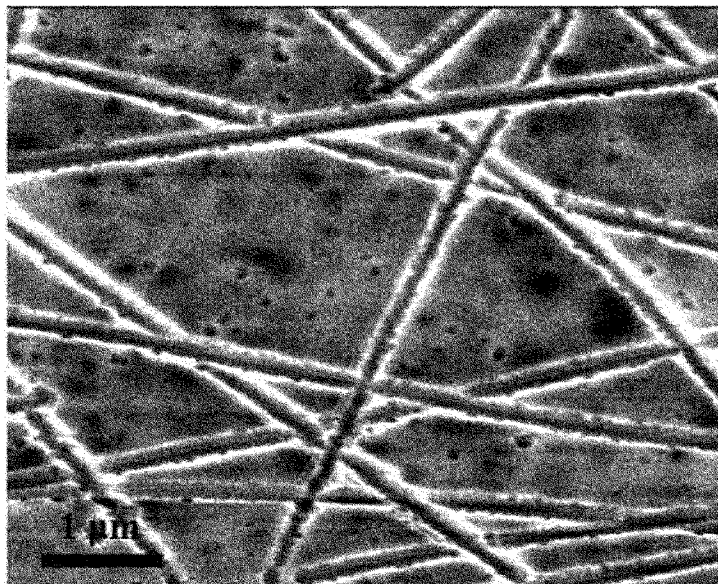
[Fig. 2d]



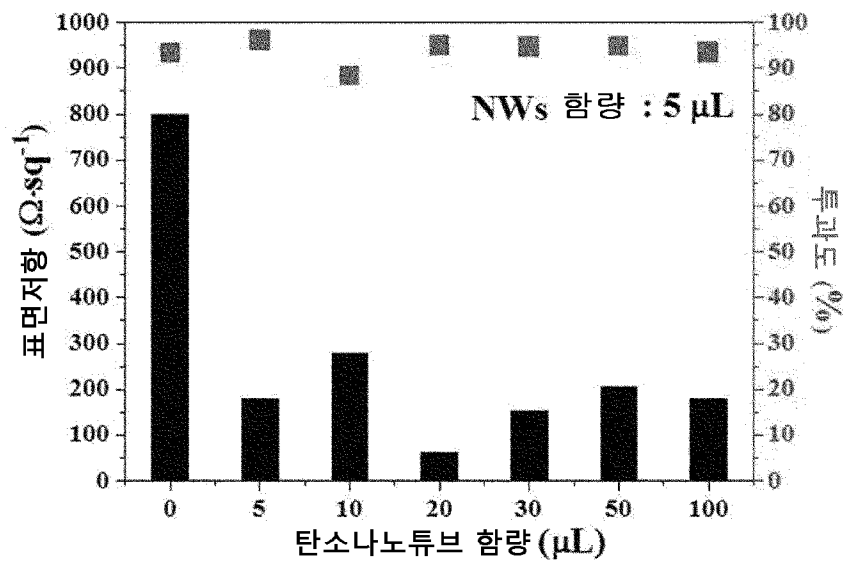
[Fig. 3a]



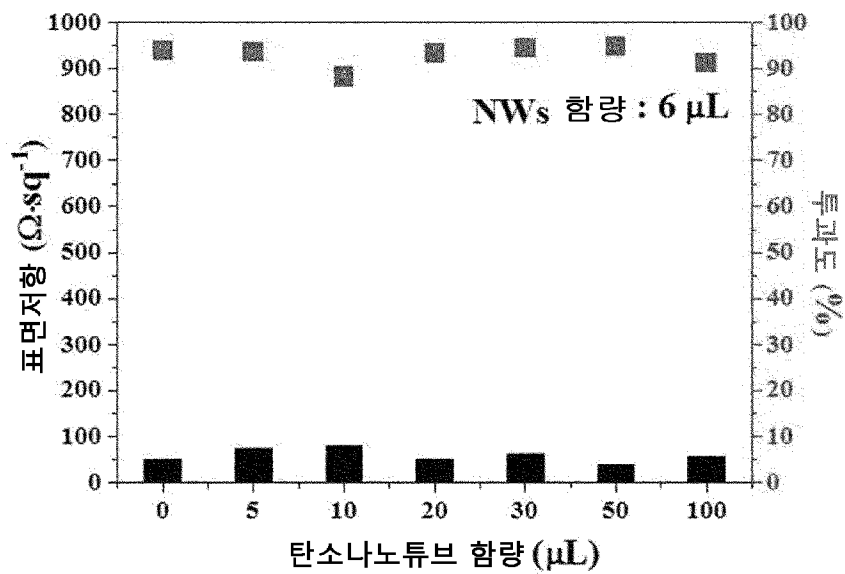
[Fig. 3b]



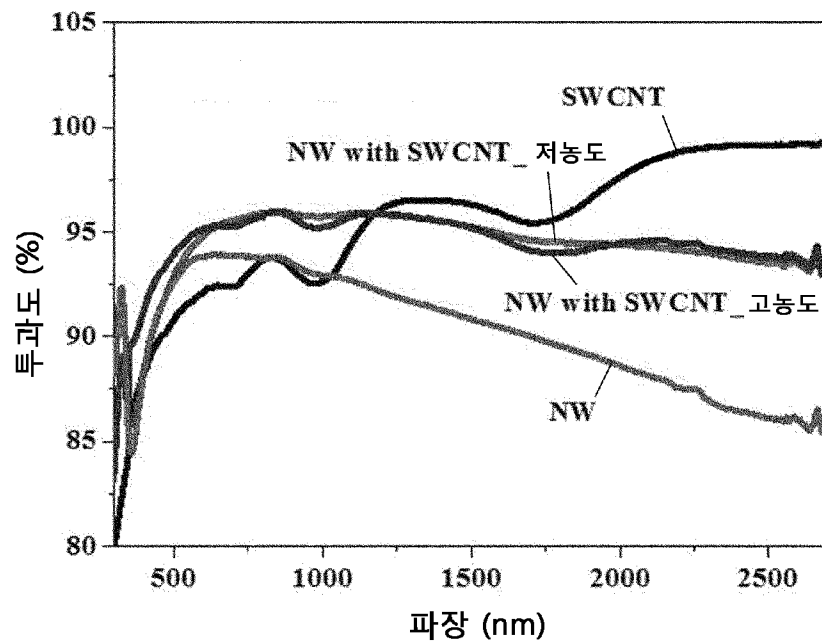
[Fig. 4a]



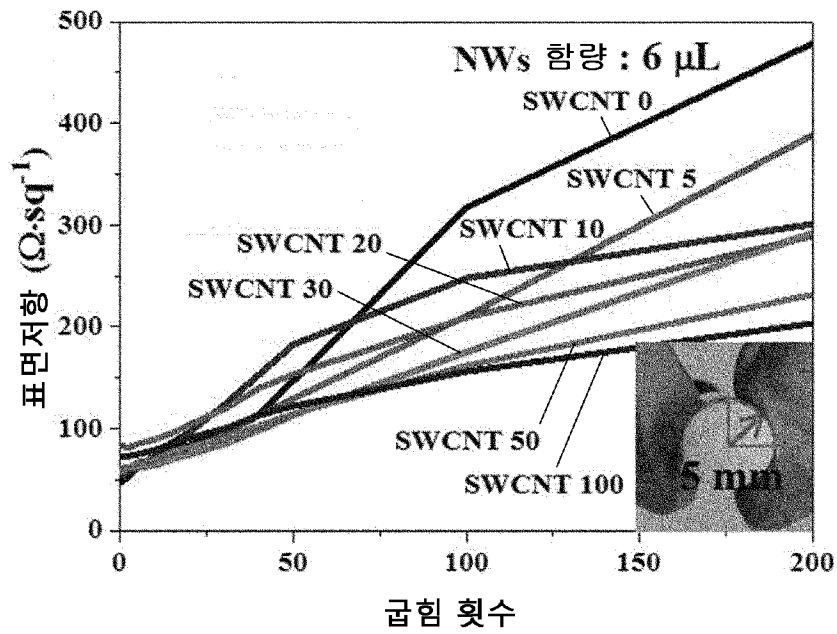
[Fig. 4b]



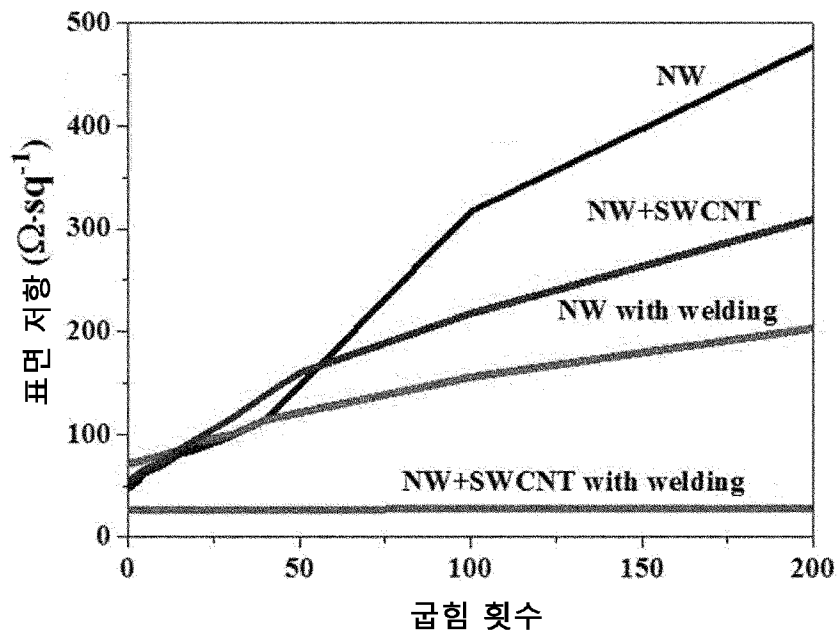
[Fig. 5]



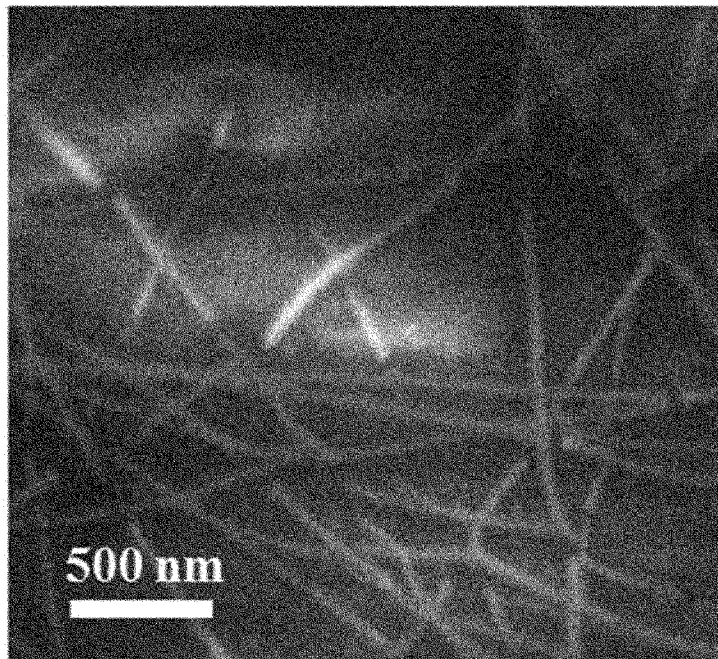
[Fig. 6]



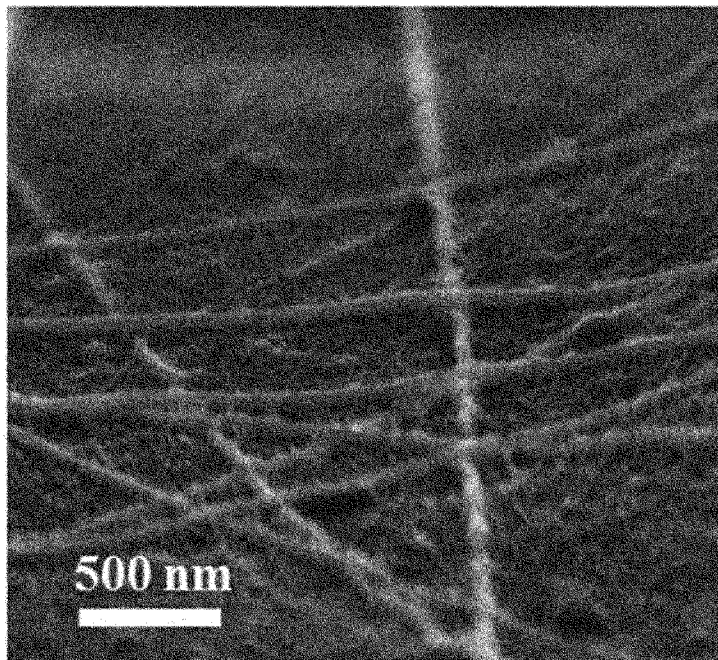
[Fig. 7]



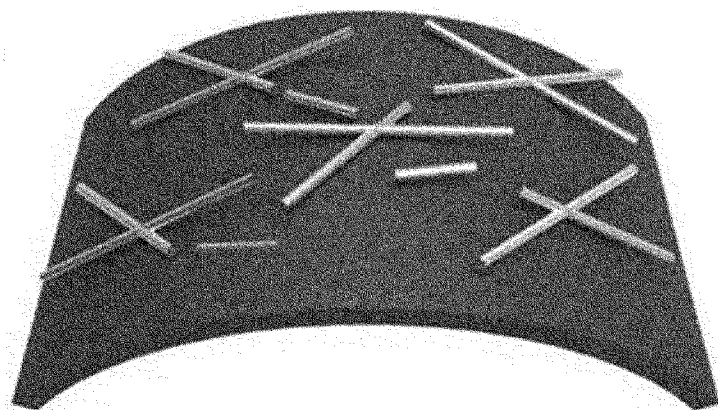
[Fig. 8a]



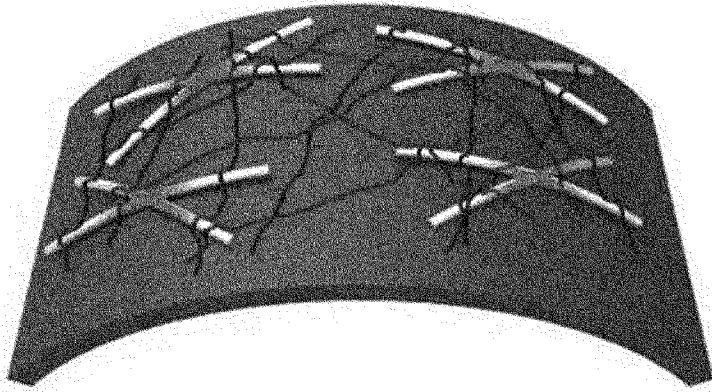
[Fig. 8b]



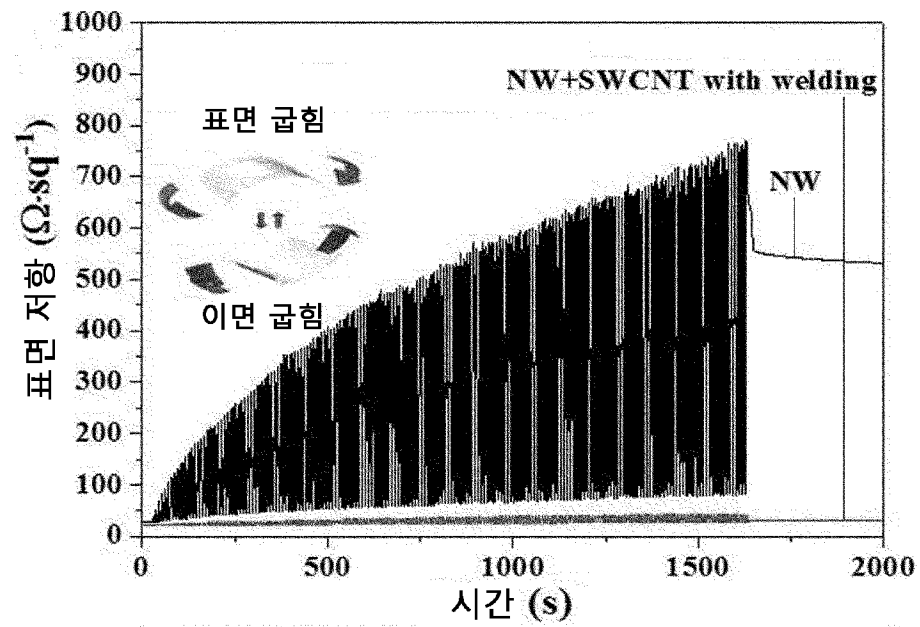
[Fig. 9a]



[Fig. 9b]



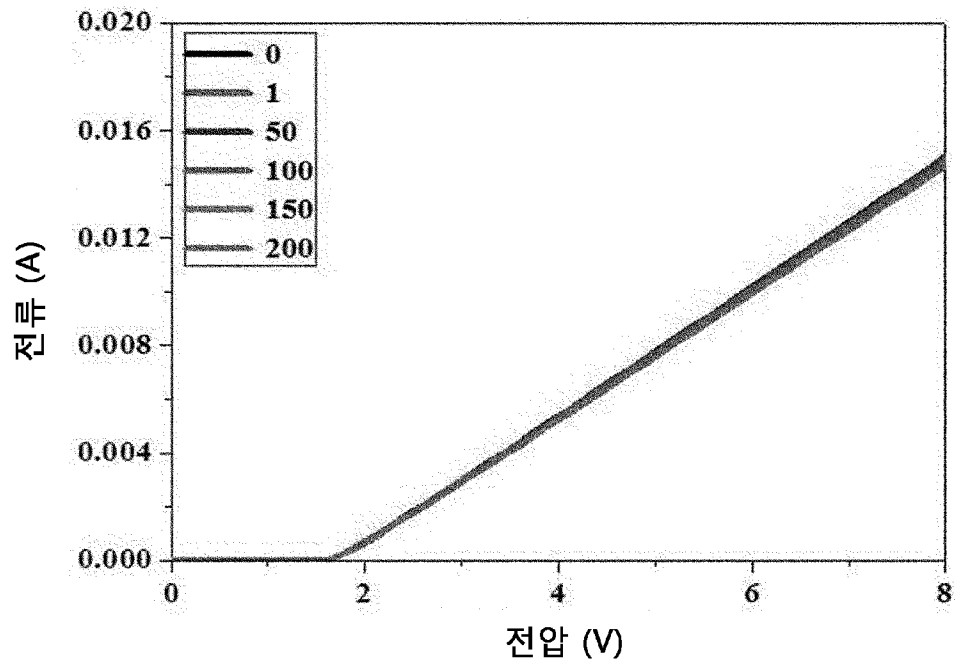
[Fig. 10]



[Fig. 11]



[Fig. 12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/004998**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01B 5/14(2006.01)i, H01B 13/00(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)

H01B 5/14; B05D 7/24; H01B 1/22; B82B 3/00; H01B 1/24; H01B 13/00

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: carbon nano tube, nanowire, transparent film

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-070660 A (KURARAY CO., LTD.) 02 April 2009 See abstract; paragraphs [0022]-[0027] and [0035]-[0043]; claims 1-5 and 8-14.	1-2,9,11-13
Y		3-8,10,14-15
Y	JP 2011-527809 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 04 November 2011 See abstract; paragraphs [0008]-[0010] and [0039]; claims 1-3; figures 3-5.	3-8,10
Y	KR 10-2010-0114399 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 25 October 2010 See abstract; paragraphs [0018]-[0045] and [0058]-[0059]; claims 1, 8-10, and 15; figures 1-2 and 6a-6b.	5-7,14-15
A	KR 10-2010-0125986 A (LG DISPLAY CO.,LTD.) 01 December 2010 See abstract; paragraphs [0020]-[0040]; claims 1-4; figure 2.	1-15



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

31 JULY 2014 (31.07.2014)

Date of mailing of the international search report

31 JULY 2014 (31.07.2014)

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/KR2014/004998

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2009-070660 A	02/04/2009	JP 5221088 B2	26/06/2013
JP 2011-527809 A	04/11/2011	CN 102224596 A	19/10/2011
		KR 10-2011-0036543 A	07/04/2011
		WO 2009-152146 A1	17/12/2009
KR 10-2010-0114399 A	25/10/2010	CN 101866722 A	20/10/2010
		CN 101866722 B	27/06/2012
		JP 2010-251293A	04/11/2010
		KR 10-1091744 B1	08/12/2011
		US 2010-0266838 A1	21/10/2010
KR 10-2010-0125986 A	01/12/2010	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01B 5/14(2006.01)i, H01B 13/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01B 5/14; B05D 7/24; H01B 1/22; B82B 3/00; H01B 1/24; H01B 13/00

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: 탄소나노튜브, 나노와이어, 투명 필름

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2009-070660 A (KURARAY CO., LTD.) 2009.04.02 요약; 문단 [0022]-[0027] 및 [0035]-[0043]; 청구항 1-5 및 8-14 참조.	1-2, 9, 11-13
Y		3-8, 10, 14-15
Y	JP 2011-527809 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. 외 1명) 2011.11.04 요약; 문단 [0008]-[0010] 및 [0039]; 청구항 1-3; 도면 3-5 참조.	3-8, 10
Y	KR 10-2010-0114399 A (한국과학기술연구원) 2010.10.25 요약; 문단 [0018]-[0045] 및 [0058]-[0059]; 청구항 1, 8-10, 및 15; 도면 1-2 및 6a-6b 참조.	5-7, 14-15
A	KR 10-2010-0125986 A (엘지디스플레이 주식회사) 2010.12.01 요약; 문단 [0020]-[0040]; 청구항 1-4; 도면 2 참조.	1-15

☐ 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

2014년 07월 31일 (31.07.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 07월 31일 (31.07.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

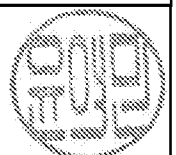
 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

윤여민

전화번호 +82-42-481-8540



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2009-070660 A	2009/04/02	JP 5221088 B2	2013/06/26
JP 2011-527809 A	2011/11/04	CN 102224596 A	2011/10/19
		KR 10-2011-0036543 A	2011/04/07
		WO 2009-152146 A1	2009/12/17
KR 10-2010-0114399 A	2010/10/25	CN 101866722 A	2010/10/20
		CN 101866722 B	2012/06/27
		JP 2010-251293A	2010/11/04
		KR 10-1091744 B1	2011/12/08
		US 2010-0266838 A1	2010/10/21
KR 10-2010-0125986 A	2010/12/01	없음	