

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 6월 29일 (29.06.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/111452 A1

- (51) 국제특허분류:
B32B 9/04 (2006.01) C09J 4/00 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01) C09J 183/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/014990
- (22) 국제출원일: 2016년 12월 21일 (21.12.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0182523 2015년 12월 21일 (21.12.2015) KR
10-2016-0175215 2016년 12월 21일 (21.12.2016) KR
- (71) 출원인: 성균관대학교산학협력단 (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) [KR/KR]; 16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 김태일 (KIM, Taeil); 08758 서울시 관악구 남부순환로 1811, 509호, Seoul (KR). 장혜진 (JANG, Hyejin); 41002 대구시 동구 과학로 83-1, 1동 302호, Daegu (KR).
- (74) 대리인: 남건필 (NAM, Gunpil) 등; 07299 서울시 영등포구 경인로 775, 에이스하이테크시티 2동 508호, Seoul (KR).

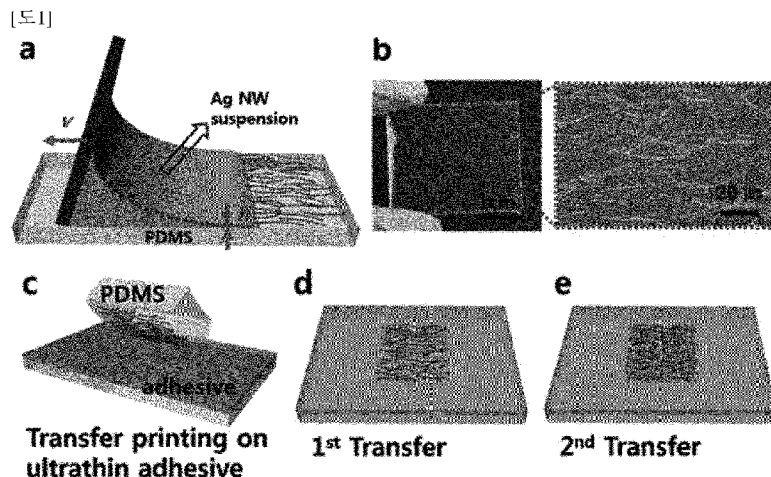
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, 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))

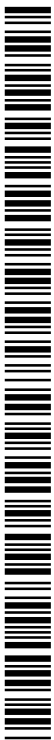
(54) Title: MULTILAYER THIN FILM OF POLYMER-INORGANIC NANOPARTICLE COMPLEX, AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭: 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막 및 이의 제조 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a thin film of an inorganic nanoparticle-polymer complex, and a method for preparing the same. Specifically, the present invention relates to a thin film of an inorganic nanoparticle-polymer complex using an ultra-thin film transparent adhesive, and a method for preparing the same. Also, the present invention relates to a thin film of a polymer-inorganic nanoparticle complex in which an inorganic nanoparticle is patterned in a polymer according to selective ultraviolet curing using an ultraviolet curable ultra-thin film transparent adhesive, and a method for preparing the same.

(57) 요약서: 본 발명은 무기나노입자와 고분자의 복합체 박막 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 구체적으로 본 발명은 초박막 투명 접착제를 사용한 무기나노입자 고분자 복합체 박막 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 또한 자외선 경화성 초박막 투명 접착제의 사용하여 자외선 선택적 경화에 따라 무기나노입자가 고분자에서 패터닝된 고분자 무기나노입자 복합체 박막 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.



WO 2017/111452 A1

명세서

발명의 명칭: 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 무기나노입자와 고분자의 복합체 박막 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 구체적으로 본 발명은 초박막 투명 접착제를 사용한 무기나노입자 고분자 복합체 박막 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 또한 자외선 경화성 초박막 투명 접착제의 사용하여 자외선 선택적 경화에 따라 무기나노입자가 고분자에서 패터닝된 고분자 무기나노입자 복합체 박막 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 기존에는 고분자의 물성을 향상시키기 위한 방법으로 고분자와 입자의 복합화를 위한 연구가 진행되고 있다.
- [3] 대표적인 방법으로 고분자에 입자를 분산하여 복합체를 제조하는 방법이 있다. 하지만 복합화를 위해서는 고분자와 필러 사이의 계면 제어가 필요하다. 이는 주로 고분자인 모재와 필러의 종류에 따라 계면 제어의 방법이 달라진다. 그리고 반응성이 낮은 필러의 경우 계면 제어가 어렵다는 단점이 있다. 또한, 필러가 균일하게 분산이 되더라도 필러 입자들이 효과적인 전도성 경로를 형성하지 않으면 열 전도성이 낮다는 단점이 있다.
- [4] 이를 극복하기 위해 고분자에 많은 양의 필러를 충전해야 한다. 충전량이 많을수록 필러간 사이가 가까워져 상호작용이 커지며 응집이 일어나 균일한 분산이 어려우며 충전 가능한 양에 한계가 있다. 그리고 충전량이 증가하면 복합체의 열 전도성 뿐만 아니라 강도, 모듈러스와 같은 기계적 물성이 증가하며 유연성을 감소시킨다. 또한, 기존에 연구되고 있는 복합체의 경우 두께가 두껍다. 이런 성질은 최근 전자소자의 유연화, 박형화, 소형화 추세에 적합하지 않다.
- [5] 얇은 복합체 제조 방법으로는 층상 자기조립법(layer-by-layer assembly)이 있다. 다양한 물질들이 기판 위에 정전기적 인력, 수소결합, 공유결합 등으로 층 간의 결합을 이뤄 다층 박막 제작이 가능한 방법이다. 하지만 물질 간 강한 친화력을 가지지 않으면 다층 박막을 제작하는 것이 불가능하다. 따라서 추가적으로 양친화성 물질을 중간에 삽입하거나 표면개질이 필요하다. 표면개질을 하게 되면 재료 고유의 성질을 변화시키는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

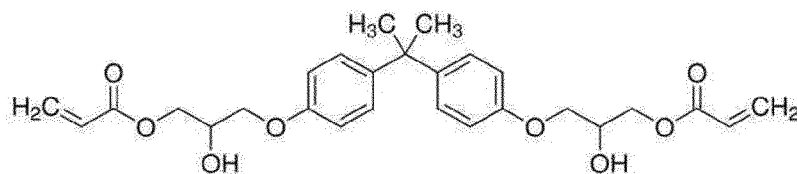
기술적 과제

- [6] 본 발명의 목적은 나노 복합체 다층 박막 및 이의 제조 방법을 제공함에 있다. 구체적으로, 본 발명은 쉽고 간단한 공정으로 내구성이 우수하고 두께가 얇은

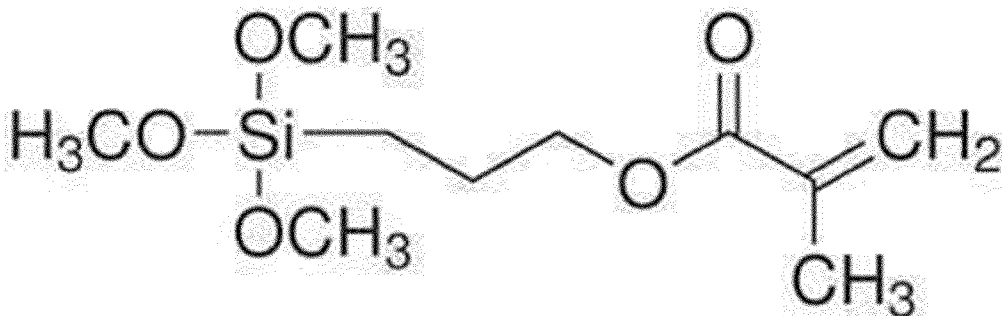
고기능성 박막을 제조하는데 목적이 있다. 또한, 본 발명은 열전도성 또는 전기전도성 나노 복합체 다층 박막을 제공하는데 목적이 있다. 또 다른 목적은 기능성 접착 필름으로 사용가능함을 보이는데 있다.

과제 해결 수단

- [7] 일 측면으로서 본 발명은 고분자 기판; 상기 고분자 기판 상에 코팅된 접착제 층; 및 상기 접착제 층 위에 코팅된 나노무기입자층을 포함하고, 상기 접착제 층과 상기 나노무기입자층이 교호적으로 둘 이상 적층된, 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막을 제공한다.
- [8] 상기 교호적 적층을 통해 나노무기입자의 질량분율(mass fraction)을 높아짐에도 기계적 안정성도 높아질 수 있다.
- [9] 상기 고분자 기판은 플렉서블 투명 기판임을 특징으로 한다.
- [10] 상기 나노무기입자의 접착제 층 위의 코팅은 상기 접착제 층 표면에 위치하거나 상기 접착제 층 내로 상기 나노무기입자의 전부 또는 일부가 침투됨을 포함한다.
- [11] 상기 접착제는, 비스페놀A계 아크릴레이트 화합물 및 알콕시실릴계 아크릴레이트 화합물을 포함하는 투명 접착제를 포함한다.
- [12] 상기 비스페놀A계 디아크릴레이트 화합물은 아래 화학식2의 비스페놀 에이 글리세롤레이트(1 글리세롤/페놀) 디아크릴레이트 (Bisphenol A glycerolate (1 glycerol/phenol) diacrylate)임을 특징으로 한다.
- [13] [화학식2]



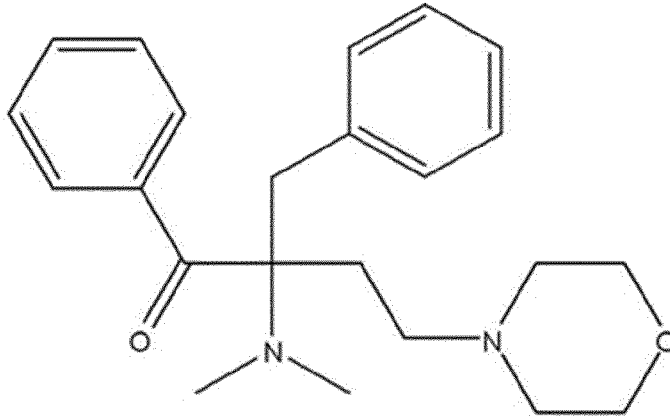
- [14] 상기 알콕시실릴계 아크릴레이트 화합물은 아래 화학식3의 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트(3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate)임을 특징으로 한다.
- [15] [화학식3]



- [16] 상기 접착제는 광개시제를 포함함을 특징으로 한다.
- [17] 상기 중합 광개시제는 아래 화학식1의

2-벤질-2-(디메틸아미노)-4-모르폴리노부티로페논(2-Benzyl-2-(dimethylamino)-4-morpholinobutyrophenone)임을 특징으로 한다.

[18] [화학식1]



[19] 상기 접착제는 폴리(메틸 실세스퀴옥산)(poly(methyl silsesquioxane))을 포함할 수 있다.

[20] 본 발명의 접착제는 얇은 층이 형성되면서 나노무기입자에 대한 충분한 접착력을 제공할 수 있으며, 나노무기입자 간의 퍼콜레이션(percolation)을 용이하게 한다. 이 퍼콜레이션에 따라 전도 특성 및 열방출 특성을 극대화 한다.

[21] 본 발명의 상기 접착층의 두께는 100nm 내지 150nm 임을 특징으로 하며, 100nm 이하에서는 공정상의 불량률이 발생할 수 있다. 150nm 이상의 두께는 기계적 안정성이 저하될 수 있다.

[22] 상기 나노무기입자는, 그래핀, 금속성 그리드, 탄소나노튜브, 실버나노와이어 및 보론나이트라이드를 포함할 수 있다.

[23] 본 발명의 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막은 히트싱크, 전자파 차폐재 및 전자소자의 전극으로서 응용될 수 있다.

[24] 다른 측면으로서,

[25] 본 발명은 i) 기판을 준비하는 단계; ii) 상기 기판 상에 접착제 층을 형성하는 단계; 및 iii) 나노무기입자층이 코팅된 스탬프로 상기 접착제 층에 상기 나노무기입자를 전사시켜 나노무기입자층을 형성하는 단계를 포함하는, 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막 제조 방법을 제공한다.

[26] 상기 단계 ii) 및 iii)를 2회 이상 반복하여 접착제층과 나노무기입자 층 교호 적층된 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막 제조 방법을 제공한다.

[27] 단계 iii)에서 나노무기입자의 상기 접착제 층으로의 함침된 나노무기입자 간의 연결(junction)을 형성하도록 2회 이상의 전사 단계를 포함한다.

[28] 상기 나노무기입자는 와이어 형상의 나노무기입자이고, 상기 2회 이상의 전사시, 상기 와이어 형상의 나노무기입자가 교차되도록 전사함을 포함한다.

[29] 상기 접착제는 UV 경화성 접착제이고, iv) 단계 iii) 이후에 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막을 자외선 조사하여 경화시킴을 포함할 수 있다.

- [30] 상기 접착제는 UV 경화성 접착제이고, 상기 단계 ii)과 iii) 사이에, 상기 접착제 층을 포토마스크를 이용하여 선택적 UV 경화하는 단계를 포함하고, iii) 단계를 통해, 상기 UV 경화되지 않은 영역에 나노무기입자층을 형성하는 단계를 포함하여, 무기 나노입자를 패터닝함을 특징으로 할 수 있다.
- [31] 상기 나노무기입자는 나노와이어이고, 단계 iii)은 나노와이어가 상기 접착제 층 상에 일방향으로 배향되도록 1차 스탬핑을 한 후 나노와이어가 그리드를 형성하도록 2차 스탬핑을 함을 포함하여, 나노와이어로 그리드 형 나노무기입자 층을 형성할 수 있다.
- [32] 다른 측면으로서, 본 발명은 고분자 기판이 감겨 있고 고분자 기판을 공급하는 기판롤; 기판롤로부터 공급된 기판 상에 접착제를 공급하는 접착제 공급수단; 상기 접착제 공급수단 다음에 위치하여 기판 상에 공급된 접착제를 건조시키는 건조수단; 상기 건조수단 다음에 위치하고 상기 접착제 위에 무기나노입자를 전사하기 위한 전사 롤러; 상기 전사 롤러에 무기나노입자를 코팅시키는 무기나노입자 공급수단을 포함하는, 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막 롤투를 제조 장치를 제공한다. 상기 무기나노입자 공급수단은 상기 전사 롤러 측에 블레이드 및 상기 블레이드 상으로 무기나노입자를 공급하는 공급부를 포함하며, 상기 블레이드는 상기 전사 롤러의 회전에 의해 무기나노입자를 평탄화시키도록 구성된다.

발명의 효과

- [33] 본 발명은 전사한 입자의 종류에 따라 열전도성 또는 전기 전도성 기능을 가진 박막을 제조할 수 있다. 종래 기술들은 표면개질과 같은 고분자와 입자사이의 친화력을 향상시키기 위해 추가적인 공정이 필요하지만 본 발명에서는 추가적인 공정 없이 다양한 물질에 적용가능하며 따라서 종래기술 보다 쉽고 간단하게 복합체 다층박막을 제조할 수 있다. 사용 목적에 따라 다층박막으로 단일박막에 비해 더 높은 성능을 얻을 수 있다.
- [34] 또한 본 발명은 쉽고 간단하게 입자들의 패턴을 형성을 할 수 있다.
- [35] 본 발명에서 제조된 다층박막은 두께가 얇기 때문에 소자의 유연화, 박형화, 소형화 등에 적합하다. 또한 접착제와 입자 사이의 강한 결합력으로 내구성이 우수하다. 입자의 전사 횟수를 조절하여 원하는 성능을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [36] 도 1은 본 발명의 고분자나노복합체의 제조 방법을 예시한다.
- [37] 도 2는 실시예1에서 제조한 은나노와이어 고분자 복합 필름의 영상 분석 이미지이다.
- [38] 도 3은 나노입자가 접착제 내에 함침됨을 보여주는 도면이다.
- [39] 도 4는 나노와이어 패터닝의 방법을 개략적으로 예시한다.
- [40] 도 5는 본 발명의 여러 성능 평가를 보여주는 결과이다.
- [41] 도 6은 본 발명의 고분자복합시트의 열전도성을 향상시킬 수 있음을 보인

시뮬레이션이다.

- [42] 도 7은 롤투롤 공정으로 본 발명의 고분자복합시트를 제조하는 방법을 예시한다.

발명의 실시를 위한 형태

- [43] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는바, 특정 실시예들에 대해서만 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [44] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [45] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 구성요소 등이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 구성요소 등이 존재하지 않거나 부가될 수 없음을 의미하는 것은 아니다.
- [46] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [47]
- [48] 본 발명에는 접착제로 코팅된 기판 위에 나노물질을 전사하여 복합재 박막을 제조한다.
- [49] 도 1은 본 발명의 고분자나노복합재의 제조 방법을 예시한다.
- [50] 도 1의 a는 스탬프 상에 나노무기입자를 코팅한다. 본 발명의 스탬프는 PDMS를 예시하였으며, 본 발명의 접착제와 접촉으로 접착제 상으로 스탬프에 코팅된 물질 특히 나노무기입자를 전사시킬 수 있는 재료의 스탬프이면 본 발명의 스탬프일 수 있다. 그리고 나노무기입자는 예를 들어, 그래핀, 금속성 그리드, 탄소나노튜브, 실버나노와이어 및 보론나이트라이드일 수 있다. 특히 본 발명의 나노무기입자는 와이어 형태 또는 박막형태가 바람직하다. 특히 와이어 형태의 경우 일방향으로 배향되거나 1차 코팅하고 수직방향으로 1차 코팅하여 그리드를 형성할 수도 있는 장점이 있다. 본 발명은 예시적으로

나노무기입자로서 은나노와이어를 사용하였다. 은나노와이어를 일방향으로 배향되도록 코팅시켰다.

[51] 도 1의 b는 PDMS 상에 일방향으로 배향되도록 코팅된 실버나노와이어의 확대사진이다.

[52] 도 1의 c는 접착제가 코팅된 고분자 기판 상에 PDMS 스탬핑으로 나노무기입자를 전사시킴을 예시한다. 고분자 기판은 제한되지 않으나, 바람직하게는 유연성 투명 고분자, 예컨대 PET일 수 있다.

[53] 도 1의 d는 일 방향으로 배향된 은나노와이어가 접착제 위에 전사된 모습을 예시한다.

[54] 도 1의 e는 d의 배향방향에 수직한 방향으로 은나노와이어를 전사시켜 그리드를 형성한 모습이다.

[55] [실시에 1]

[56] (1) 나노무기재료

[57] 고분자와 복합화를 이룰 예시적인 재료로서 실버와이어를 준비하였다. 실버나노와이어를 Sigmae-Aldrich로부터 구입하였다. 실버나노와이어는 20-50 μm 의 길이 및 115nm의 직경이었다. 이 현탁물은 이소프로필알코올에 희석된 0.5중량%의 농도를 가졌다.

[58] (2) 스탬프

[59] 나노와이어를 스탬핑 방식으로 전사할 예시적인 스탬프 재료로서 PDMS를 준비하였다. PDMS 스탬프를 SYLGARD 184 silicone elastomer kit (Dow Corning Inc.)를 사용하여 제조하였다. SYLGARD 184에서 PDMS 전구체와 경화제를 10:1 비율로 섞어준 후 페트리 디쉬에 부어준다. 기포를 제거하고 70°C에서 1시간 경화하였다.

[60] (3) 접착제

[61] 초박막 접착제로서 비스페놀 A 글리세롤레이트(1 글리세롤/페놀) 디아크릴레이트, 3-(트리메톡시실릴) 프로필 메타크릴레이트, 스핀-온 글라스(SOG 500F), 2-벤질-2-(디메틸아미노)-4, 무수에탄올을 200:100:100:9:1700 질량 비율로 섞어 제조하였다.

[62] (4) 기판 상의 접착층 형성

[63] PET 필름을 기재로서 준비하였고, 이를 산소 플라즈마로 처리한 후, 이 기재 위에 준비된 접착제를 30초 동안 3000 rpm으로 스핀 코팅하여 100-120 nm 두께의 접착제 층을 형성하였다.

[64] (5) 고분자나노복합 필름 제조

[65] Automatic film applicator(Auto Film applicator Lab-Q P100H, CK Trade, Korea)으로 PDMS 슬랩(slab) 위에 상기 준비된 나노와이어 분산물을 90°C에서 10mm/s의 일정한 증착 속도로 코팅하여 일방향으로 배향 코팅하였다. 그리고 상기 일방향 배향 코팅에 수직한 방향으로 2차 나노와이어의 배향 코팅하였다. 그 후, 자외선을 조사하여 경화시켰다.

[66]

[67] 도 2는 실시예1에서 제조한 은나노와이어 고분자 복합 필름의 영상 분석 이미지이다. 도 2의 a의 왼쪽 이미지는 접착제 상에 1차 프린트된 SEM 이미지이다. a의 오른쪽 이미지는 이의 영상 분석 이미지이다. b는 은나노와이어의 배향 각도에 대한 은나노와이어 수를 보여주는 히스토그램이다. 일방향으로 배향됨을 보여준다. c의 왼쪽 이미지는 1차 프린트된 나노와이어 상에 수직 배향되도록 2차 프린트된 SEM 이미지이고 오른쪽 이미지는 이의 영상 분석 이미지이다. d는 이의 은나노와이어의 배향 각도에 대한 은나노와이어 수를 보여주는 히스토그램이다. 그리드를 형성하고 있음을 보여준다.

[68]

[69] 본 발명의 고분자나노복합필름의 주요 특징은 나노와이어가 도3에서와 같이접착제에 함침될 수 있다는 것이다. 1차 프린트된 은나노와이어는 도 3에서와 같이 접착제 층에 함침되었음을 확인하였다. 함침에 따라 이의 전도성은 감소하였다. 그러나 1차 프린트된 은나노와이어 상에 여러 번의 전사 과정을 통해 은나노와이어는 부분적으로 또는 전체적으로 접착체로부터 노출될 수 있음을 확인하였다. 그리고 우수한 물리적 접착을 보여주고 균일한 표면 전도성 및 시트 저항성을 보여준다.

[70]

[71] 본 발명의 또 다른 주요 특징은 본 발명은 나노와이어의 패터닝이 쉽게 가능하다는 것이다. 나노와이어 습식 에칭에 의한 통상의 포토리소그래피는 작은 패턴화가 가능하지 않았다. 왜냐하면 에칭에 의해 나노와이어의 네트워크의 끊김이 국소적으로 발생하고 시트 저항의 큰 편차를 야기했다. 그러나 본 발명은 나노와이어의 네트워크 끊김이 없는 패터닝을 제공할 수 있다.

[72]

[73] 도 4는 나노와이어 패터닝의 방법을 개략적으로 예시한다. 도 4의 a에서와 같이 포토마스크의 자외선 노출에 의해 접착제의 선택적 중합은 접착 표면의 접착력을 감소시킬 수 있다. 그 다음에 나노와이어를 자외선에 노출되지 않은 표면(경화되지 않은 영역, 즉 접착력이 강한 영역)에 프린트 할 수 있다. 도 4의 c 내지 h는 본 발명의 방법으로 실제 나노와이어 패터닝을 성공한 모습을 보여준다.

[74]

[75] 도 5는 본 발명의 여러 성능 평가를 보여주는 결과이다. 결과적으로 투과도 86.7%, 면저항 9.3ohm/sq로 우수한 광학적 전기적 특성을 가진 전도성 박막을 제작하였다. 또한, 나노물질이 접착제에 강하게 부착되어 있어 내구성이 우수하며 접착제의 두께가 매우 얇기 때문에 유연성도 우수하다. 10만 번의 굽힘 피로시험을 통해 저항이 변하지 않음을 확인함으로써 내구성이 매우 우수함을 알 수 있다. 전기 전도성 박막을 구부렸을 때 저항의 변화를 확인한 결과, 0.15mm

곡률반경까지 구부렸음에도 저항의 변화가 크지 않았으며 다시 폼을 때 원래의 저항으로 돌아왔다. 이를 통해 유연성이 매우 우수함을 알 수 있다.

[76]

[77] 도 6은 본 발명의 고분자복합시트의 열전도성을 향상시킬 수 있음을 보인 시뮬레이션이다. 도 8의 a는 접착제만 코팅된 필름, 도 8의 b는 접착제 위에 BN 나노입자가 전사된 필름, 도 8의 c는 접착제와 BN이 번갈아 가면서 두 겹씩 있는 필름이다. 100의 소자를 필름위에 부착했을 때 도 8의 c가 가장 열이 많이 확산된 것을 확인 할 수 있다.

[78]

[79] 도 7은 롤투롤 공정으로 본 발명의 고분자복합시트를 제조하는 방법을 예시한다.

[80] 본 발명의 롤투롤 장치는, 고분자 기판이 감겨 있는 기판롤(710), 접착제를 분사하는 접착제 분사부(720), 열풍을 내는 열풍부(730), 롤러형 PDMS 스탬프(740) 및 이와 짝을 이룬 블레이드(750)를 포함한다.

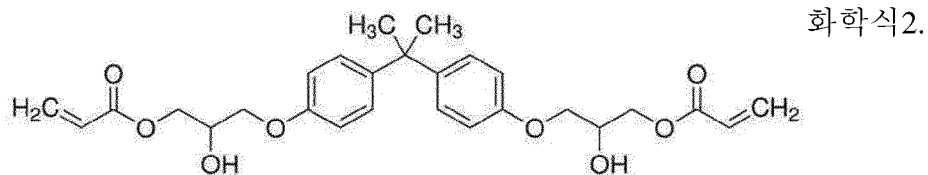
[81] 고분자 기판이 감겨 있는 기판롤(710)에 감겨 있다. 기판롤은 풀리면서 기판을 연속적으로 공급한다. 기판롤로부터 풀린 기판은 접착제 분사부(720)로부터 분사된 본 발명의 접착제가 분사된다. 접착제의 평탄화를 위한 수단이 추가될 수 있으며 도 7에서는 예시하지 않았다. 접착제는 열풍 건조부(730)를 통해 용매를 증발시킨다. 열풍 건조부(730) 다음에는 PDMS 스탬프 롤러(740)가 위치한다. PDMS 스탬프 롤러는 롤러의 외면이 PDMS로 이뤄져 있으며, 무기나노입자가 코팅된다. 블레이드는 롤러의 측면에 위치하며, 롤러 위쪽으로 무기나노입자 현탁액(760)이 공급되며 블레이드(750)에 의해 PDMS 롤러 표면으로 평탄하고 균일하게 배향된 무기나노입자를 코팅시킨다. 무기나노입자가 코팅된 PDMS 롤러는 회전하면서 연속적으로 접착층 상에 무기나노입자를 전사시킨다. 이와 같은 롤투롤 공정에 의해 연속적으로 대면적 고분자무기나노입자 복합제를 형성시킬 수 있다.

[82] 본 발명의 롤투롤 공정은 추가의 PDMS 스탬프 롤러(741)이 더 추가될 수 있으며, 이 추가 PDMS 스탬프 롤러(741)에 의해 무기나노입자를 여러겹 적층할 수 있으며, 무기나노입자의 적층 방향을 새롭게 할 수 있다.

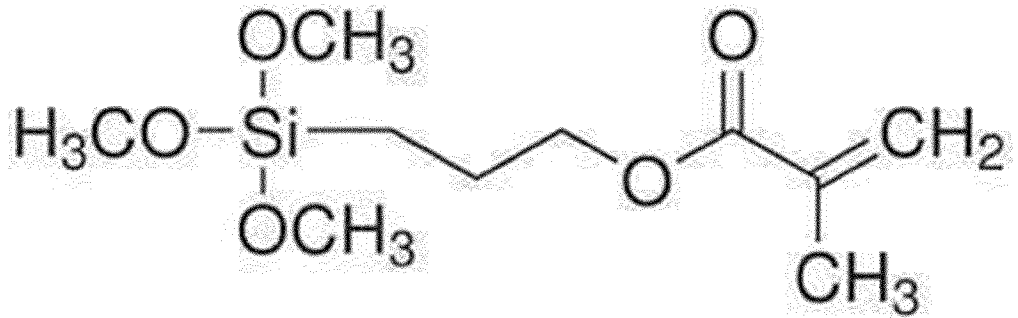
[83] 또한 본 발명의 롤투롤 공정은 PDMS 스탬프 롤러(740, 741) 다음에 추가로 추가 접착제 분사부(721), 열풍건조부(731) 및 PDMS 롤러(742, 743)을 포함할 수 있다. 마지막 순서에 UV 조사부(790)를 포함하며, 접착제를 경화시킬 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 고분자 기판;
 상기 고분자 기판 상에 코팅된 접착제 층; 및
 상기 접착제 층 위에 코팅된 나노무기입자층을 포함하고,
 상기 접착제 층과 상기 나노무기입자층이 교호적으로 둘 이상 적층된,
 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 고분자 기판은 플렉서블 투명 기판임을 특징으로 하는,
 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 나노무기입자의 접착제 층 위의 코팅은 상기 접착제 층 표면에
 위치하거나 상기 접착제 층 내로 상기 나노무기입자의 전부 또는 일부가
 함침됨을 포함하는,
 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 접착제는, 비스페놀A계 아크릴레이트 화합물 및 알콕시실릴계
 아크릴레이트 화합물을 포함하는 투명 접착제를 포함하는,
 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
 상기 비스페놀A계 디아크릴레이트 화합물은 아래 화학식2의 비스페놀
 에이 글리세롤레이트(1 글리세롤/페놀) 디아크릴레이트 (Bisphenol A
 glycerolate (1 glycerol/phenol) diacrylate)임을 특징으로 하는,
 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막:



- [청구항 6] 제4항에 있어서,
 상기 알콕시실릴계 아크릴레이트 화합물은 아래 화학식3의
 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트(3-(trimethoxysilyl)propyl
 methacrylate)임을 특징으로 하는,
 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막:

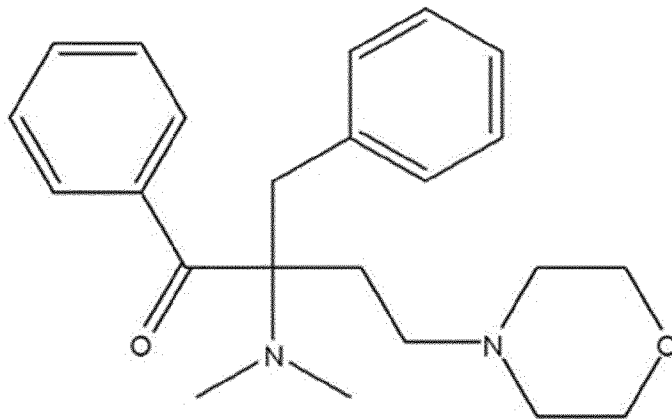


화학식3.

[청구항 7] 제4항에 있어서,
상기 접착제는 광개시제를 포함함을 특징으로 하는,
고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막.

[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 중합 광개시제는 아래 화학식1의
2-벤질-2-(디메틸아미노)-4-모르폴리노부티로페논(2-Benzyl-2-(dimethylamino)-4-morpholinobutyrophenone)임을 특징으로 하는,
고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막:

화학식1.



[청구항 9] 제4항에 있어서,
상기 접착제는 폴리(메틸 실세스퀴옥산)(poly(methyl silsesquioxane))을 포함하는,
고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막.

[청구항 10] 제4항에 있어서,
상기 접착층의 두께는 100nm 내지 150nm 임을 특징으로 하는,
고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막.

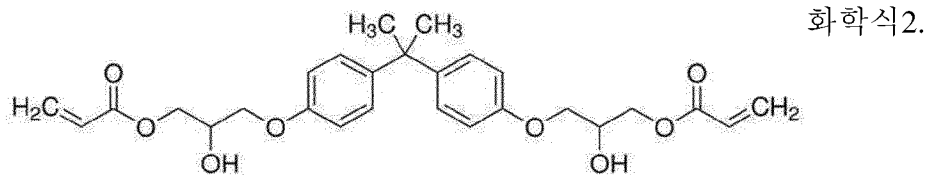
[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 나노무기입자는, 그래핀, 금속성 그리드, 탄소나노튜브,
실버나노와이어 및 보론나이트라이드를 포함하는,
고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막.

- [청구항 12] 제1항 내지 제 11항 중 어느 한 항의 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막을 포함하는 히트싱크.
- [청구항 13] 제1항 내지 제 11항 중 어느 한 항의 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막을 포함하는 전자파 차폐재.
- [청구항 14] i) 기판을 준비하는 단계;
 ii) 상기 기판 상에 접착제 층을 형성하는 단계; 및
 iii) 나노무기입자층이 코팅된 스탬프로 상기 접착제 층에 상기 나노무기입자를 전사시켜 나노무기입자층을 형성하는 단계를 포함하는, 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막 제조 방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
 상기 단계 ii) 및 iii)를 2회 이상 반복하여 접착제층과 나노무기입자 층 교호 적층된,
 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막 제조 방법.
- [청구항 16] 제14항에 있어서,
 단계 iii)에서 나노무기입자의 상기 접착제 층으로의 함침된 나노무기입자 간의 연결(junction)을 형성하도록 2회 이상의 전사 단계를 포함하는,
 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막 제조 방법.
- [청구항 17] 제16항에 있어서,
 상기 나노무기입자는 와이어 형상의 나노무기입자이고,
 상기 2회 이상의 전사시, 상기 와이어 형상의 나노무기입자가 교차되도록 전사함을 포함하는,
 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막 제조 방법.
- [청구항 18] 제14항에 있어서,
 상기 접착제는 UV 경화성 접착제이고,
 iv) 단계 iii) 이후에 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막을 자외선 조사하여 경화시킴을 포함하는,
 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막 제조 방법.
- [청구항 19] 제 14항에 있어서,
 상기 접착제는 UV 경화성 접착제이고,
 상기 단계 ii)과 iii) 사이에, 상기 접착제 층을 포토마스크를 이용하여 선택적 UV 경화하는 단계를 포함하고,
 iii) 단계를 통해, 상기 UV 경화되지 않은 영역에 나노무기입자층을 형성하는 단계를 포함하여, 무기 나노입자를 패터닝함을 특징으로 하는, 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막 제조 방법.
- [청구항 20] 제 14항에 있어서,
 상기 나노무기입자는 나노와이어이고,
 단계 iii)은 나노와이어가 상기 접착제 층 상에 일방향으로 배향되도록

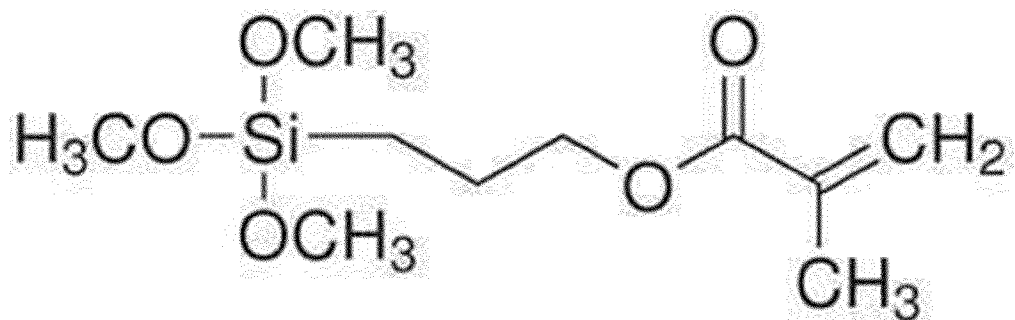
1차 스탬핑을 한 후 나노와이어가 그리드를 형성하도록 2차 스탬핑을 함을 포함하여,
나노와이어로 그리드 형 나노무기입자 층을 형성하는,
고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막 제조 방법.

[청구항 21] 제 14항에 있어서,
상기 접착제는, 비스페놀A계 아크릴레이트 화합물 및 알콕시실릴계 아크릴레이트 화합물을 포함하는 투명 접착제를 포함하는,
고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막 제조 방법.

[청구항 22] 제 21항에 있어서,
상기 비스페놀A계 디아크릴레이트 화합물은 아래 화학식2의 비스페놀 에이 글리세롤레이트(1 글리세롤/페놀) 디아크릴레이트 (Bisphenol A glycerolate (1 glycerol/phenol) diacrylate)임을 특징으로 하는,
고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막 제조 방법:



[청구항 23] 제 21항에 있어서,
상기 알콕시실릴계 아크릴레이트 화합물은 아래 화학식3의 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트(3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate)임을 특징으로 하는,
고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막 제조 방법:

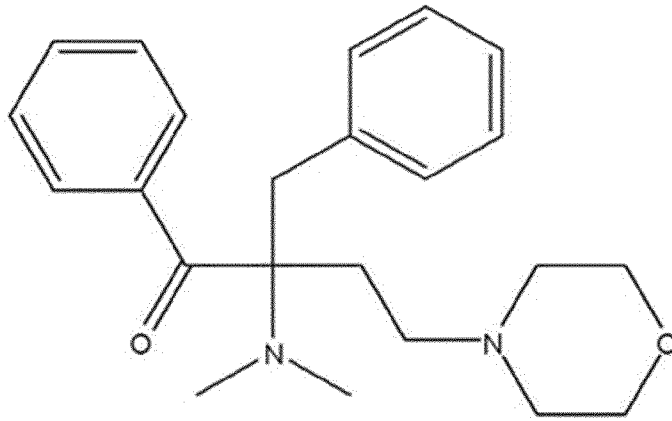


화학식3.

[청구항 24] 제 21항에 있어서,
상기 접착제는 광개시제를 포함함을 특징으로 하는,
고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막 제조 방법.

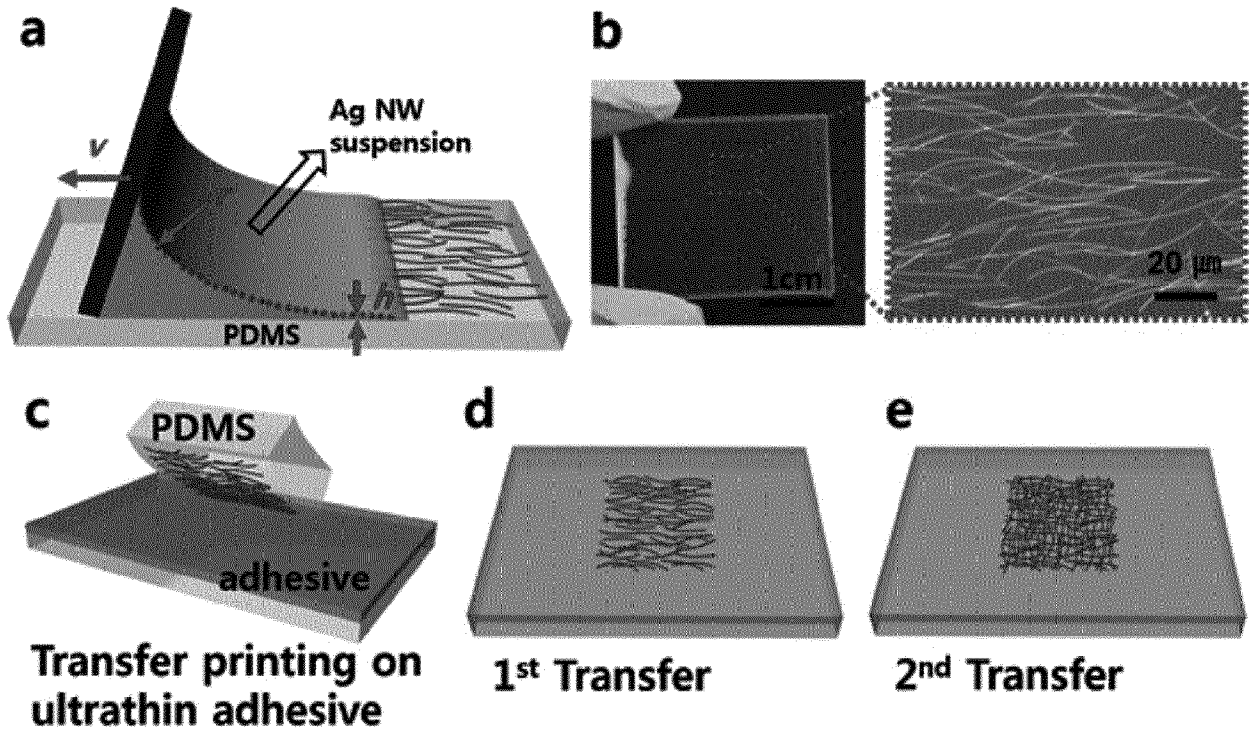
[청구항 25] 제 21항에 있어서,
상기 접착제는 광개시제를 포함함을 특징으로 하는,
고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막 제조 방법:

화학식1.

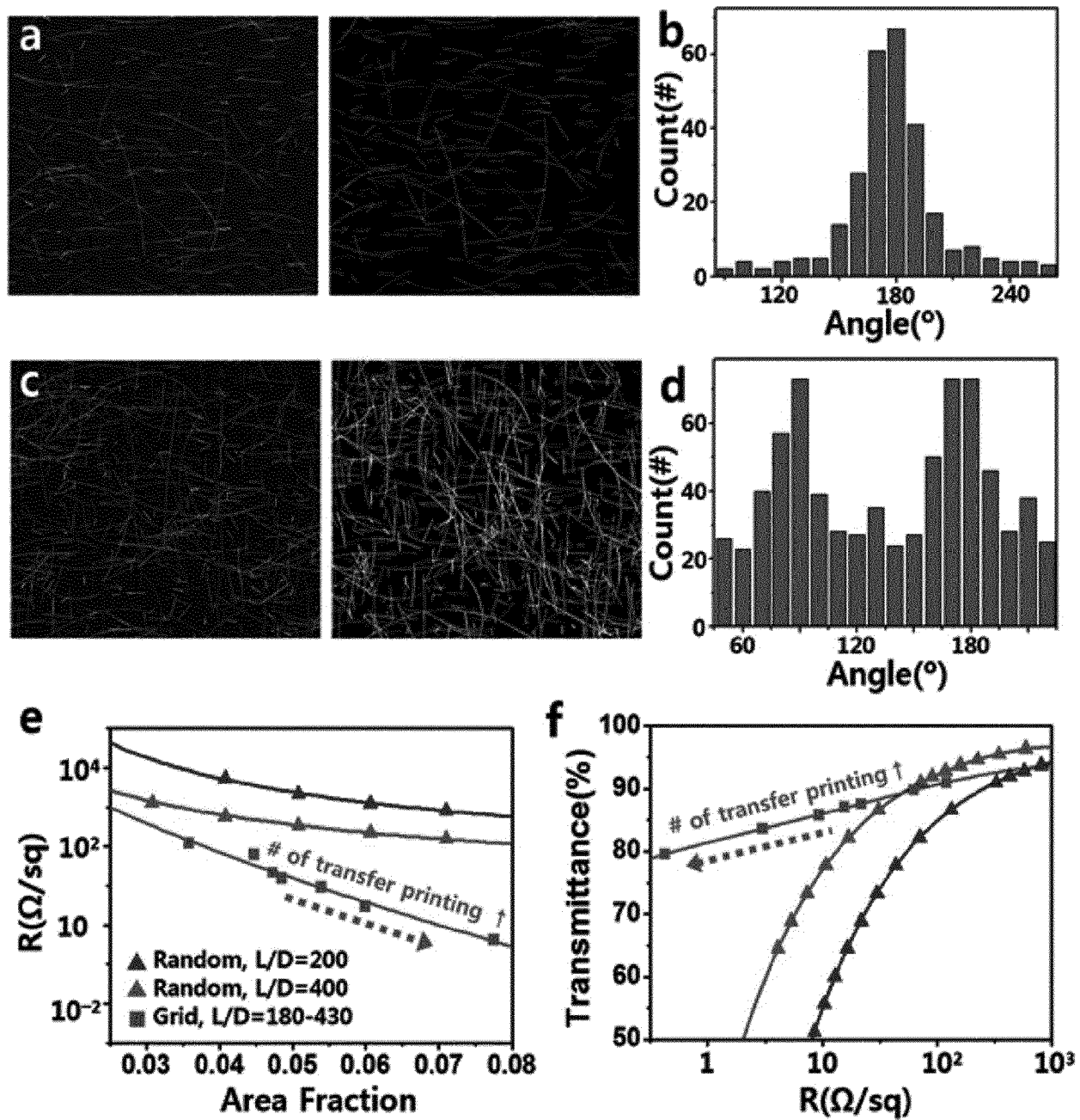


- [청구항 26] 제 21항에 있어서,
 상기 접착제는 폴리(메틸 실세스퀴옥산)(poly(methyl silsesquioxane))을 포함하는,
 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막 제조 방법.
- [청구항 27] 제 14항에 있어서,
 상기 무기나노입자는, 그래핀, 금속성 그리드, 탄소나노튜브, 실버나노와이어 및 보론나이트라이드를 포함하는,
 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막 제조 방법.
- [청구항 28] 고분자 기판이 감겨 있고 고분자 기판을 공급하는 기관롤;
 기관롤로부터 공급된 기판 상에 접착제를 공급하는 접착제 공급수단;
 상기 접착제 공급수단 다음에 위치하여 기판 상에 공급된 접착제를 건조시키는 건조수단;
 상기 건조수단 다음에 위치하고 상기 접착제 위에 무기나노입자를 전사하기 위한 전사 롤러;
 상기 전사 롤러에 무기나노입자를 코팅시키는 무기나노입자 공급수단을 포함하는,
 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막 롤투를 제조 장치.
- [청구항 29] 제 28항에 있어서,
 상기 무기나노입자 공급수단은 상기 전사 롤러 측에 블레이드 및 상기 블레이드 상으로 무기나노입자를 공급하는 공급부를 포함하며,
 상기 블레이드는 상기 전사 롤러의 회전에 의해 무기나노입자를 평탄화시키도록 구성된,
 고분자 무기나노입자 복합체 다층 박막 롤투를 제조 장치.

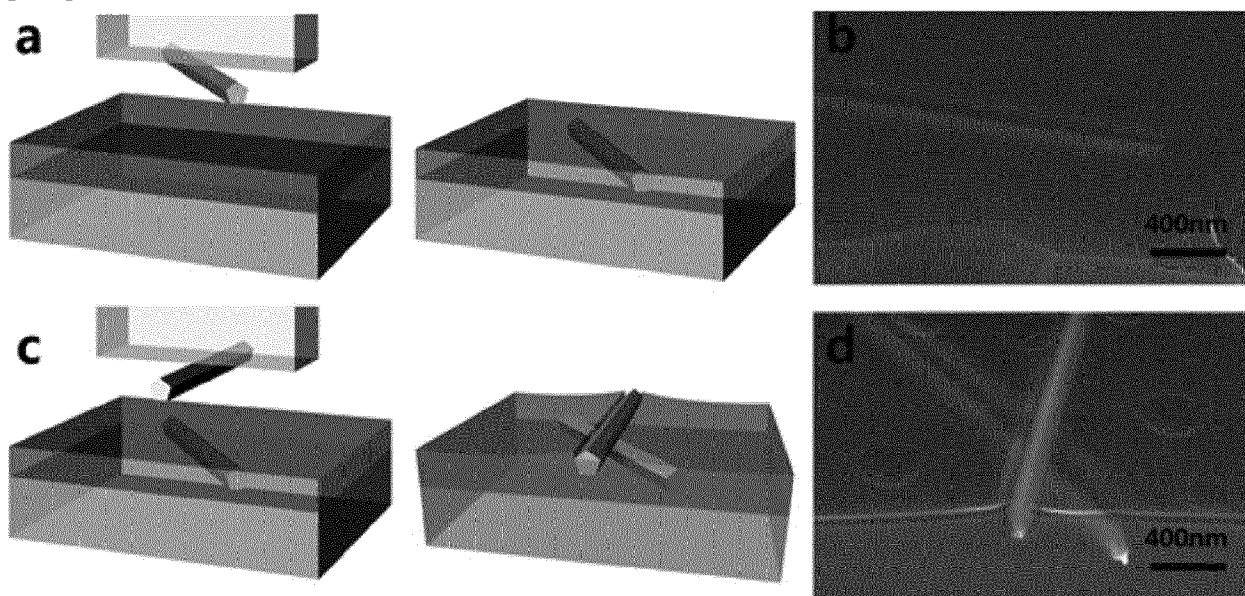
[도1]



[도2]



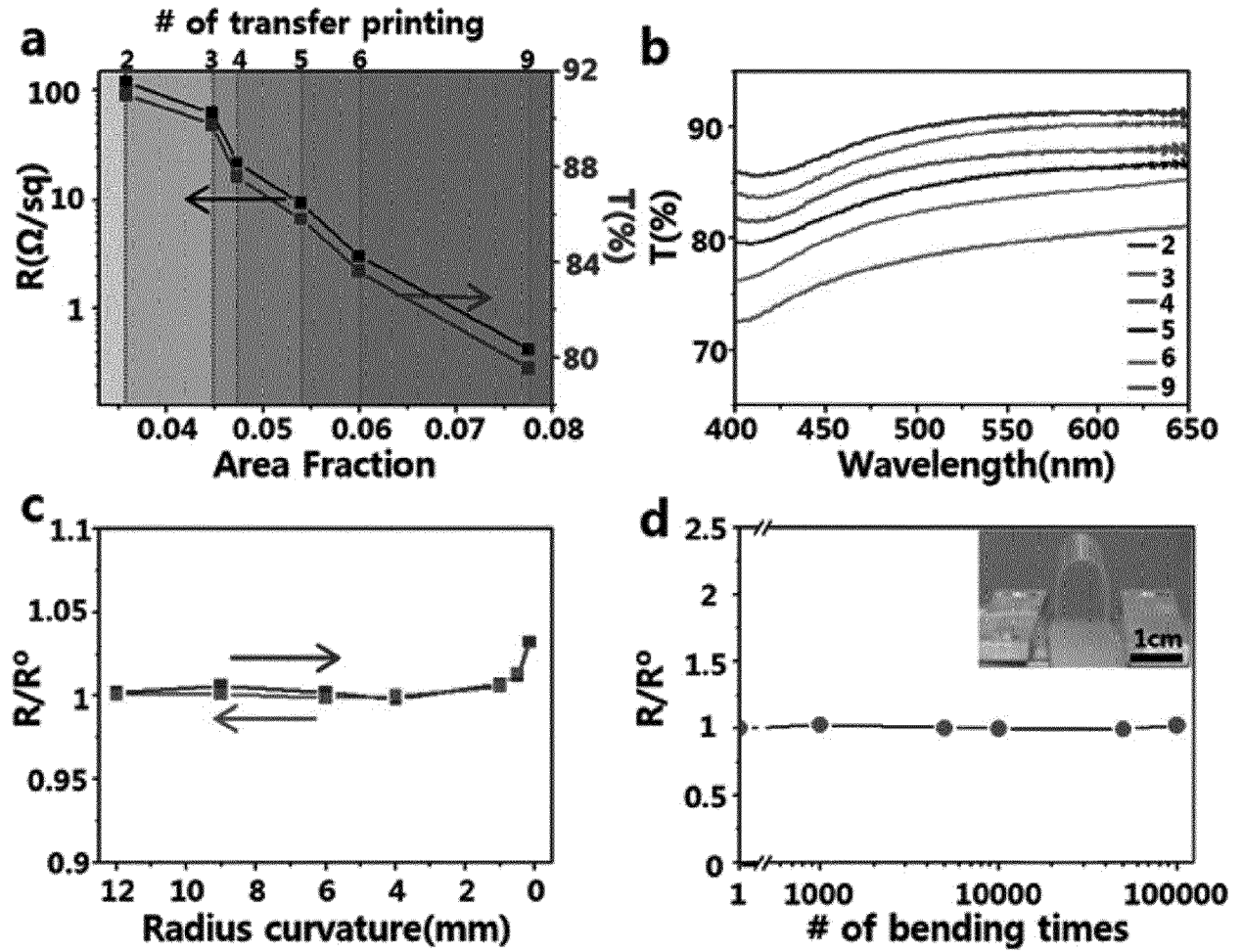
[도3]



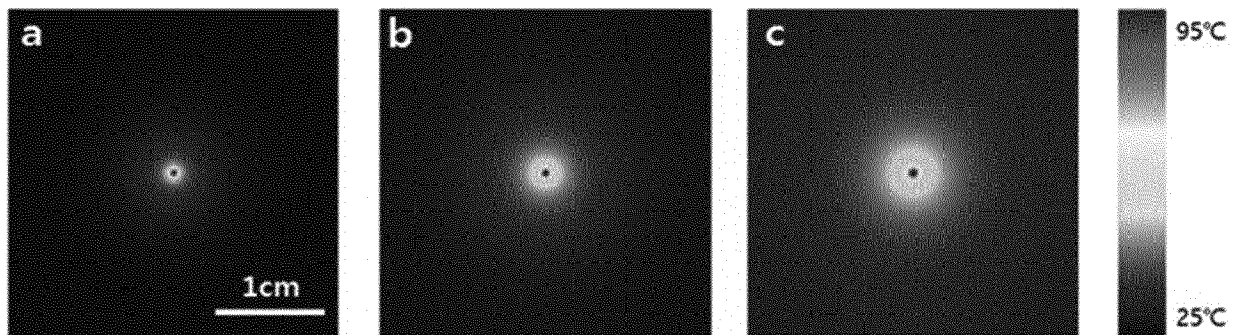
[도4]



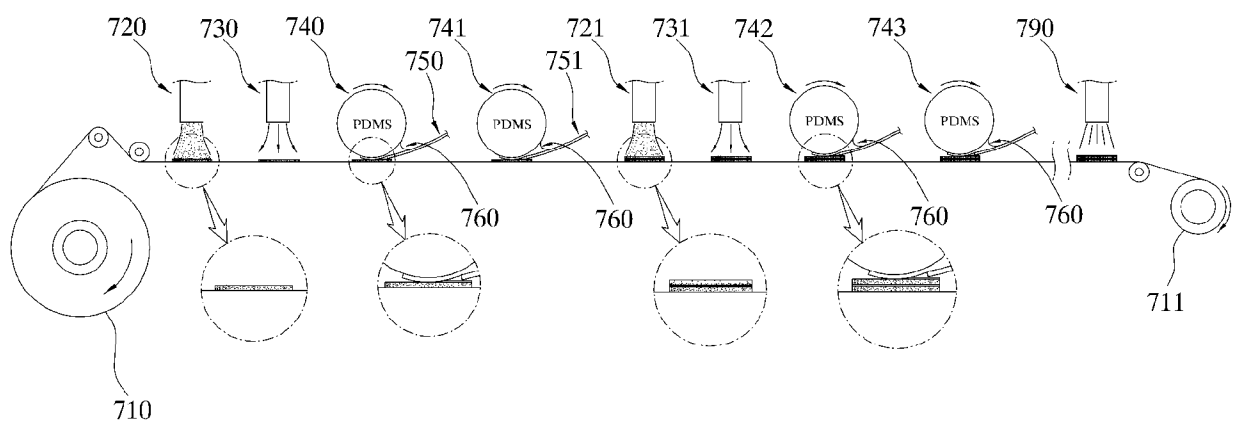
[도5]



[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/014990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 9/04(2006.01)i, B32B 7/12(2006.01)i, C09J 4/00(2006.01)i, C09J 183/04(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)

B32B 9/04; C09D 5/24; H01M 8/02; H05K 9/00; B82B 3/00; H01B 1/24; H01M 8/10; H01L 23/34; C09J 4/00; H01B 5/14; B32B 7/12; C09J 183/04

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 & STN(Registry, CAplus) & Google & Keyword: inorganic nanomaterial, adhesion, adhesion, substrate, substrate, transparent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2011-0080635 A (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) 13 July 2011 See paragraphs [0002], [0053], [0061]; claims 6, 11; figure 9.	1-3,11-13
Y		4-10,15
A		14,16-29
X	KR 10-1542702 B1 (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 06 August 2015 See abstract; paragraphs [0006], [0048]-[0054]; claims 1, 3, 4, 6, 7, 13-16.	14,16-27
Y		4-10,15
X	JP 2013-164974 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 22 August 2013 See paragraph [0043]; claim 1; figure 1.	28-29
A	KR 10-1463936 B1 (PHOENIX MATERIALS CO., LTD.) 26 November 2014 See the entire document.	1-29
A	KR 10-2013-0010285 A (JUNG, Ho Soon) 28 January 2013 See the entire document.	1-29



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 24 MARCH 2017 (24.03.2017)	Date of mailing of the international search report 24 MARCH 2017 (24.03.2017)
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

International application No.

PCT/KR2016/014990

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JANG, H. et al., "Ultra-mechanically Stable and Transparent Conductive Electrodes Using Transferred Grid of Ag Nanowires on Flexible Substrate", Current Applied Physics, [E-pub.] 22 October 2015, vol. 16, no. 1, pages 24-30. See the entire document. ※ The above document is a known document declaring exceptions to lack of novelty by the applicant in claiming priority.	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/014990

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0080635 A	13/07/2011	KR 10-1143304 B1	08/05/2012
KR 10-1542702 B1	06/08/2015	NONE	
JP 2013-164974 A	22/08/2013	JP 5957930 B2	27/07/2016
KR 10-1463936 B1	26/11/2014	NONE	
KR 10-2013-0010285 A	28/01/2013	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B32B 9/04(2006.01)i, B32B 7/12(2006.01)i, C09J 4/00(2006.01)i, C09J 183/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B32B 9/04; C09D 5/24; H01M 8/02; H05K 9/00; B82B 3/00; H01B 1/24; H01M 8/10; H01L 23/34; C09J 4/00; H01B 5/14; B32B 7/12; C09J 183/04

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 & STN(Registry, CAplus) & Google & Keyword: 무기 나노물질, 접착, 점착, 기재, 기판, 투명

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2011-0080635 A (전자부품연구원) 2011.07.13 단락 [0002], [0053], [0061]; 청구항 6, 11; 도면 9 참조.	1-3, 11-13
Y		4-10, 15
A		14, 16-29
X	KR 10-1542702 B1 (성균관대학교산학협력단) 2015.08.06 요약; 단락 [0006], [0048]-[0054]; 청구항 1, 3, 4, 6, 7, 13-16 참조.	14, 16-27
Y		4-10, 15
X	JP 2013-164974 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 2013.08.22 단락 [0043]; 청구항 1; 도면 1 참조.	28-29
A	KR 10-1463936 B1 (주식회사 휘닉스소재) 2014.11.26 전체 문헌 참조.	1-29
A	KR 10-2013-0010285 A (정호순) 2013.01.28 전체 문헌 참조.	1-29

☒ 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

2017년 03월 24일 (24.03.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 03월 24일 (24.03.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이기철

전화번호 +82-42-481-3353



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JANG, H. 등, "Ultra-mechanically stable and transparent conductive electrodes using transferred grid of Ag nanowires on flexible substrate", Current Applied Physics, [전자공개] 2015.10.22, 16권, 1호, 페이지 24-30. 전체 문헌 참조. ※ 위 문헌은 출원인이 본 출원의 우선권에서 신규성 상실의 예외로서 선언한 공지문헌임.	1-27

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0080635 A	2011/07/13	KR 10-1143304 B1	2012/05/08
KR 10-1542702 B1	2015/08/06	없음	
JP 2013-164974 A	2013/08/22	JP 5957930 B2	2016/07/27
KR 10-1463936 B1	2014/11/26	없음	
KR 10-2013-0010285 A	2013/01/28	없음	