



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년11월04일
(11) 등록번호 10-1456838
(24) 등록일자 2014년10월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/00 (2006.01) H01B 5/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7024079
(22) 출원일자(국제) 2008년04월18일
심사청구일자 2013년02월26일
(85) 번역문제출일자 2009년11월19일
(65) 공개번호 10-2010-0017128
(43) 공개일자 2010년02월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/060937
(87) 국제공개번호 WO 2008/131304
국제공개일자 2008년10월30일
(30) 우선권주장
60/913,231 2007년04월20일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
WO2007022226 A2*
KR1020060056861 A*
US20060257638 A1
JP2004238503 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
캠브리오스 테크놀로지즈 코포레이션
미국 캘리포니아 94085 씨니베일 이스트 아르크
애비뉴 930
(72) 발명자
존스 데이빗
미국 캘리포니아 94040 마운틴 뷰 코넬리아 코트
645
체니츠키 플로리안
미국 캘리포니아 94110 샌프란시스코 에이퍼티.
22 알라바마 스트리트 380
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인에이아이피

전체 청구항 수 : 총 34 항

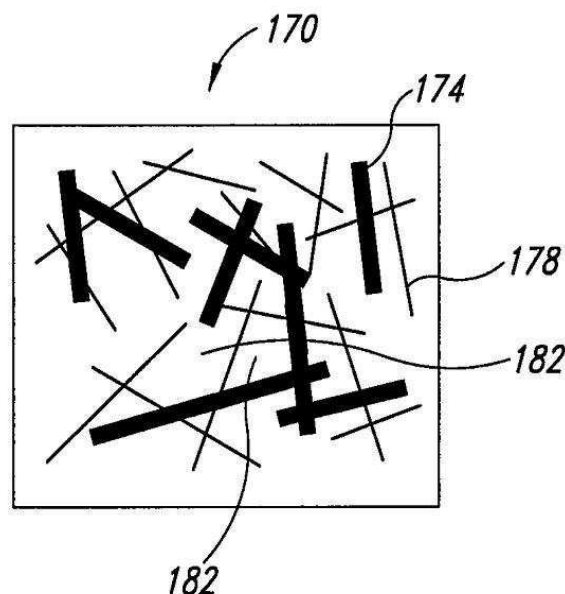
심사관 : 양성지

(54) 발명의 명칭 복합 투명 도전체 및 그 제조 방법

(57) 요약

복합 투명 도전체가 개시되는데, 이것은 금속 나노와이어 또는 금속 나노튜브에 기반한 1차 도전성 매질 및 상이한 유형의 나노구조체 또는 연속적인 도전성 막에 기반한 2차 도전성 매질을 포함한다.

대표도 - 도5



(72) 발명자

관 시나

미국 캘리포니아주 95070 사라토가 브룩 레인
19100

스페이드 마이클 에이.

미국 캘리포니아 94041 마운틴 뷰 샤리 애비뉴 780

워크 제프리

미국 캘리포니아주 94019 하프 문 베이 퍼디난드
애비뉴 530

특허청구의 범위

청구항 1

제1의 복수의 금속 나노와이어 또는 금속 나노튜브를 포함하는 1차 도전성 매질; 및
상기 1차 도전성 매질에 결합된 2차 도전성 매질을 포함하고,
상기 2차 도전성 매질은 복수의 제2 유형의 나노구조체를 포함하고,
상기 1차 도전성 매질 및 상기 2차 도전성 매질은 서로 물리적으로 접촉하는 복합 투명 도전체.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 층 구조를 가지며, 상기 1차 도전성 매질은 상기 2차 도전성 매질의 상부 상에 위치하는 복합 투명 도전체.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 층 구조를 가지며, 상기 1차 도전성 매질은 상기 2차 도전성 매질의 아래에 위치하는 복합 투명 도전체.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 1차 도전성 매질의 복수의 금속 나노와이어 또는 금속 나노튜브 및 2차 도전성 매질의 제2 유형의 나노구조체들은 통합된 복합 투명 도전체.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 1차 도전성 매질 및 2차 도전성 매질은 전기적으로 결합된 복합 투명 도전체.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 85%보다 높은 광 투과율 및 $1000\Omega/\square$ 보다 작은 면저항을 갖는 복합 투명 도전체.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 금속 나노와이어는 은 나노와이어인 복합 투명 도전체.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 2차 도전성 매질은 상기 제2 유형의 나노구조체의 도전성 네트워크를 포함하는 복합 투명 도전체.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 제2 유형의 나노구조체의 도전성 네트워크는 탄소 나노튜브를 포함하는 복합 투명 도전체.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 상기 금속 나노와이어는 탄소 나노튜브의 상기 도전성 네트워크의 상부 상에 위치하는 복합 투명 도전체.

청구항 11

청구항 9에 있어서, 탄소 나노튜브의 상기 도전성 네트워크는 상기 금속 나노와이어 층의 상부 상에 위치하는 복합 투명 도전체.

청구항 12

청구항 9에 있어서, 상기 탄소 나노튜브 및 상기 금속 나노와이어는 단일의 도전성 네트워크 내에 통합되는 복

합 투명 도전체.

청구항 13

청구항 8에 있어서, 제3 유형의 도전성 나노구조체를 더 포함하는 복합 투명 도전체.

청구항 14

청구항 13에 있어서, 상기 제3 유형의 도전성 나노구조체는 금속 나노입자, 금속 산화물 나노입자, 금속 나노와이어, 카본 블랙 또는 이들의 조합인 복합 투명 도전체.

청구항 15

청구항 8에 있어서, 상기 금속 나노와이어는 은 나노와이어인 복합 투명 도전체.

청구항 16

청구항 8에 있어서, 85%보다 높은 광 투과율 및 $1000\Omega/\square$ 보다 작은 면저항을 갖는 복합 투명 도전체.

청구항 17

청구항 8에 있어서, 상기 제2 유형의 나노구조체의 도전성 네트워크는 금속 나노튜브를 포함하는 복합 투명 도전체.

청구항 18

청구항 8에 있어서, 금속 나노튜브는 금 나노튜브인 복합 투명 도전체.

청구항 19

청구항 8에 있어서, 상기 제2 유형의 나노구조체의 도전성 네트워크는 나노입자를 포함하는 복합 투명 도전체.

청구항 20

청구항 19에 있어서, 상기 나노입자는 금속 나노입자, 금속 산화물 나노입자, 카본 블랙, 그래핀 시트 또는 이들의 조합인 복합 투명 도전체.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

제1 전극; 및

제2 전극을 포함하고,

상기 제1 전극 및 제2 전극 사이의 수직 거리가 셀 갭을 정의하고,

상기 제1 전극은 1차 도전성 매질 및 2차 도전성 매질을 포함하는 복합 투명 도전체이고, 상기 1차 도전성 매질

은 상기 셀 갭의 차수의 메쉬 크기를 갖는 금속 나노와이어 또는 금속 나노튜브를 포함하고,

상기 2차 도전성 매질은 상기 셀 갭의 1/5 내지 1/100의 메쉬 크기를 갖는 나노구조체의 도전성 네트워크인 액정 표시장치 셀.

청구항 43

청구항 42에 있어서, 나노구조체의 상기 도전성 네트워크는 상기 셀 갭의 1/5 내지 1/10의 메쉬 크기를 갖는 액정 표시장치 셀.

청구항 44

청구항 42에 있어서, 나노구조체의 상기 도전성 네트워크는 상기 셀 갭의 1/10 내지 1/100의 메쉬 크기를 갖는 액정 표시장치 셀.

청구항 45

청구항 42에 있어서, 나노구조체의 상기 도전성 네트워크는 탄소 나노튜브인 액정 표시장치 셀.

청구항 46

청구항 42에 있어서, 나노구조체의 상기 도전성 네트워크는 상기 1차 도전성 매질의 금속 나노와이어와 상이한 금속 나노와이어인 액정 표시장치 셀.

청구항 47

청구항 42에 있어서, 나노구조체의 상기 도전성 네트워크는 상기 1차 도전성 매질의 상기 금속 나노튜브와 상이한 금속 나노튜브인 액정 표시장치 셀.

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

청구항 42에 있어서, 상기 1차 도전성 매질은 은 나노와이어를 포함하는 액정 표시장치 셀.

청구항 51

청구항 42에 있어서, 상기 1차 도전성 매질은 금 나노튜브를 포함하는 액정 표시장치 셀.

청구항 52

청구항 42에 있어서, 상기 셀 갭은 3-5 μm 사이인 액정 표시장치 셀.

청구항 53

청구항 42에 있어서, 상기 2차 전극은 복합 투명 도전체인 액정 표시장치 셀.

청구항 54

청구항 42에 있어서, 상기 1차 전극은 80-95%의 광 투과율을 갖는 액정 표시장치 셀.

청구항 55

청구항 42에 있어서, 상기 제1 전극은 직경 20-80nm 및 길이 5-30 μm 인 금속 나노와이어를 포함하는 액정 표시장치 셀.

청구항 56

청구항 1의 복합 투명 도전체를 포함하는 장치.

청구항 57

청구항 56에 있어서, 상기 장치는 평판 표시 장치, 터치 스크린, 전자기 차폐, 전자기 간섭 장치, 전계 발광 장치 및 광전지인 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 도전성 나노구조체에 기반한 복합 투명 도전체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 투명 도전체들은 광학적으로 투명한 얇은 도전성 막들을 말한다. 그것들은 액정 표시장치, 플라즈마 표시장치, 터치 패널, 전계발광 장치(electroluminescent devices) 및 박막 광전지(thin film photovoltaic cells)와 같은 평판 전기변색(flat panel electrochromic) 표시장치들에서 투명 전극들로 널리 사용되고, 또한 대전 방지층들(anti-static layers) 및 전자기 차폐층들로서 널리 사용되고 있다.

[0003] 종래의 투명 도전체는 인듐 주석 산화물(indium tin oxide;ITO)과 같은 진공 증착 금속 산화물들을 포함한다. 그러나, 금속 산화막들은 높은 도전성 수준을 달성하기 위하여 진공 챔버, 높은 증착 온도 및/또는 높은 어닐링(annealing) 온도를 요하기 때문에 제조 비용이 많이 든다. 금속 산화막들은 벤딩(bending)과 같은 미약한 물리적 스트레스들이 가해질 때조차도 깨지고 쉬우며 손상받기 쉽다.

[0004] 도전성 폴리머들이 또한 광학적으로 투명한 전기적 도전체들로서 사용되어 왔다. 그러나, 그것들은 일반적으로 금속 산화막들에 비해 낮은 전도율 값들과 높은 광흡수성(optical absorption)(특히 가시광 파장들에서)을 가지며, 화학적 및 장기적 안정성 부족으로 인해 곤란을 겪는다.

[0005] 도전성 나노구조체들은 그들의 서브마이크론 치수 때문에 광학적으로 투명한 도전성 막을 형성할 수 있다. 미국 특허출원번호 11/504,822, 11/871,767 및 11/871,721호는 금속 나노와이어와 같은 이방성 도전성 나노구조체(anisotropic conductive nanostructures)를 네트워크화함으로써 형성되는 투명 도전체를 기술한다. ITO 막처럼, 나노구조체에 기반한 투명 도전체는 평판 표시장치들 및 터치 스크린들과 같은 전기변색 표시장치에서 박막 트랜지스터에 결합될 수 있는 전극으로서 특히 유용하다. 또한, 나노구조체에 기반한 투명 도전체는 컬러 필터 및 편광자 상의 코팅, 편광자 등으로서 적합하다. 상기 출원들은 모두 그 전체로써 참고문헌으로 여기에 포함된다.

[0006] 높은 품질의 표시장치 시스템에 대한 증가하는 수요를 만족시키기 위하여 저비용 및 고성능의 나노구조체에 기반한 투명 도전체를 제공할 필요가 있다.

발명의 상세한 설명

[0007] 복합 투명 도전체 및 그들의 어플리케이션이 개시된다.

[0008] 일 실시예는 복합 투명 도전체를 개시하는데, 이것은 복수의 금속 나노와이어 또는 복수의 금속 나노튜브를 포함하는 1차 도전성 매질(primary conductive medium); 및 상기 1차 도전성 매질에 결합되는 2차 도전성 매질을 포함하며, 상기 2차 도전성 매질은 제2 유형의 나노구조체 또는 연속적인 도전성 막을 포함한다.

[0009] 다른 실시예는 복합 투명 도전체를 포함하는 장치(device)를 개시하는데, 이 복합 투명 도전체는 복수의 금속 나노와이어 또는 복수의 금속 나노튜브를 포함하는 1차 도전성 매질; 및 상기 1차 도전성 매질에 결합되는 2차 도전성 매질을 포함하며, 상기 2차 도전성 매질은 연속적인 도전성 막이다.

[0010] 또 다른 실시예는 액정 표시장치 셀을 개시하는데, 이 셀은 제1 전극 및 제2 전극을 포함하며, 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극 사이의 수직 거리가 셀 갭(cell gap)을 정의하고, 상기 제1 전극은 1차 도전성 매질 및 2차 도전성 매질을 포함하는 복합 투명 도전체이고, 상기 1차 도전성 매질은 상기 셀 갭의 차수(order)의 메쉬 크기를 갖는 금속 나노와이어 또는 금속 나노튜브를 포함하고, 상기 2차 도전성 매질은 연속적인 도전성 막 또는 상기 셀 갭의 약 1/5 내지 1/100의 메쉬 크기를 갖는 나노구조체의 도전성 네트워크이다.

실시예

- [0025] 일반적으로, 복합 투명 도전체는 적어도 두 개의 유형의 투명 도전성 매질로 형성되는 도전성 막이다. 보다 구체적으로, 복합 투명 도전체는 1차 도전성 매질로서의(여기에 기재된 바와 같은) 금속 이방성 나노구조체 및 1차 도전성 매질에 결합된 2차 도전성 매질을 포함한다. 2차 도전성 매질은 전형적으로 제2 유형의 도전성 나노구조체의 도전성 네트워크 또는 도전성 폴리머나 금속 산화물로 형성된 연속적인 도전성 막이다.
- [0026] 복합 투명 도전체의 전기적 및 광학적 특성은 구성 도전성 매질들의 구조, 전도율, 광학적 특성, 분포 및 충전 레벨과 같은 인자에 의해 결정된다.
- [0027] 특정 실시예들에서, 복합 투명 도전체는 별개의 도전성 막들의 적층 구조이다. 다른 실시예들에서, 복합 투명 도전체는 두 개 이상 유형의 도전성 매질(예를 들어, 2개 이상 유형의 도전성 나노구조체)이 완전히 통합된 연속 구조이다. 구조적 배열에 관계없이, 투명 도전체는 이러한 구성 도전성 매질들의 적절한 선택을 통해 구성 도전성 매질들의 단순한 부가 효과 이상의 특성을 보일 수 있다.
- [0028] 도전성 나노구조체
- [0029] 특정 실시예들에서, 복합 투명 도전체는 적어도 두 개의 유형의 나노구조체를 포함하는데, 그 중 하나는 금속 이방성 나노구조체와 관련된다. 본원에 사용된 바와 같이, '나노구조체' 또는 '도전성 나노구조체'는 일반적으로, 적어도 하나의 치수가 500nm 이하, 보다 바람직하게는 250nm, 100nm, 50nm 또는 25nm 이하인 나노 크기의 구조체를 말한다.
- [0030] 나노구조체는 임의의 모양 및 구조일 수 있다. 특정 실시예에서, 나노구조체는 등방성으로 형상화된다(즉, 종횡비 = 1). 전형적인 등방성 나노구조체는 나노입자를 포함한다. 바람직할 실시예에서, 나노구조체는 이방성으로 형상화된다(즉, 종횡비 \neq 1). 본원에 사용되듯이, 종횡비는 나노구조체의 길이와 폭(또는 직경) 사이의 비를 뜻한다. 이방성 나노구조체는 전형적으로 길이를 따라 횡축(longitudinal axis)을 갖는다. 예시적 이방성 나노구조체는 본원에 정의된 바와 같이 나노와이어 및 나노튜브를 포함한다.
- [0031] 나노구조체는 속이 알차거나 속이 빈 수 있다. 속이 찬 나노구조체는 예를 들어 나노입자 및 나노와이어를 포함한다. '나노와이어'는 본원에 정의된 바와 같이 속이 찬 이방성 나노구조를 뜻한다. 전형적으로, 각 나노와이어는 10보다 큰 종횡비(길이:직경), 바람직하게는 50보다 큰, 보다 바람직하게는 100보다 큰 종횡비를 갖는다. 전형적으로, 나노와이어는 길이가 500nm, 또는 1 μ m 또는 10 μ m보다 길다.
- [0032] 속이 빈 나노구조체는 예를 들어, 나노튜브를 포함한다. '나노튜브'는 본원에 정의된 바와 같이 속이 빈 이방성 나노구조체를 말한다. 전형적으로 나노튜브는 10보다 큰 종횡비(길이:직경), 바람직하게는 50보다 큰, 더욱 바람직하게는 100보다 큰 종횡비를 갖는다. 전형적으로, 나노튜브는 길이가 500nm, 또는 1 μ m 또는 10 μ m보다 길다.
- [0033] 나노구조체는 임의의 도전성 물질로 제조될 수 있다. 가장 전형적으로, 상기 도전성 물질은 금속이다. 금속 물질은 원소 금속(elemental metal)(예, 전이 금속) 또는 금속 화합물(예, 금속 산화물)일 수 있다. 금속 물질은 또한 두 가지 이상 유형의 금속을 포함하는 금속 합금 또는 두 금속 물질(bimetallic material)일 수 있다. 적합한 금속은 은, 금, 구리, 니켈, 금 도금된 은, 백금 및 팔라듐을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 도전성 물질은 또한 탄소 또는 그래파이트(탄소의 동소체)와 같은 비금속일 수 있다.
- [0034] 상술한 바와 같이, 금속 이방성 나노구조체는 복합 투명 도전체에서 1차 도전성 매질로서 사용될 수 있다. 바람직한 유형의 이방성 금속 나노구조체는 금속 나노와이어를 포함한다. 금속 나노와이어는 금속, 금속 합금, 도금된 금속 또는 금속 산화물로 제조된 나노와이어이다. 적합한 금속 나노와이어는 은 나노와이어, 금 나노와이어, 구리 나노와이어, 니켈 나노와이어, 금 도금된 은 나노와이어, 백금 나노와이어 및 팔라듐 나노와이어를 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 미국 특허 출원번호 11/766,552, 11/504,822, 11/871,767, 및 11/871,721호는 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어)를 제조하는 방법 및 금속 나노와이어에 기반한 투명 도전체의 제조 및 패터닝 방법을 개시하는데, 이들의 기재는 전체로서 본원에 참고문헌으로 포함된다.
- [0035] 1차 도전성 매질에 사용된 이방성 금속 나노구조체의 다른 바람직한 유형은 금속 나노튜브를 포함한다. 2008. 2. 26일자 출원된 미국 특허 출원번호 61/031,643호는 금속 나노튜브(예, 금 나노튜브) 제조 방법 및 금속 나노튜브에 기반한 투명 도전체의 제조 및 패터닝 방법을 개시하는데, 이들의 기재는 전체로서 본원에 참고문헌으로 포함된다.

- [0036] 본원에서 더 자세히 논의될 것인 바, 나노와이어 및 나노튜브와 같은 금속 이방성 나노구조체는 다른 유형의 도전성 나노구조체에 의해 형성되는 2차 도전성 매질과 결합될 수 있다. 2차 도전성 매질은 다음의 나노구조체의 하나일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다: 탄소 나노튜브, 1차 도전성 매질을 형성하는 금속 나노와이어(또는 나노튜브)와 상이한 금속 나노와이어(또는 나노튜브), 도전성 나노입자 등.
- [0037] 특정 실시예들에서, 2차 도전성 매질을 형성하는 도전성 나노구조체는 탄소 나노튜브이다. 탄소 나노튜브는 또한 도전성 이방성 나노구조체이다. 더 구체적으로, '탄소 나노튜브'는 감긴(rolled-up) 그래핀(graphene) 시트의 실린더 또는 튜브를 뜻한다. 각 그래핀 시트는 sp^2 하이브리드 탄소 원자를 포함한다. 탄소 나노튜브는 단일 벽(single-walled) 또는 다중 벽(multi-walled)의 형태이거나 둘의 혼합 형태를 취할 수 있다. 단일 벽 탄소 나노튜브(SWNT; single-walled carbon nanotube)는 단일의 감긴 그래핀 시트에 의해 형성된다. 다중 벽 탄소 나노튜브(MWNTs; multi-walled carbon nanotubes)는 서로 포개진 둘 이상의 동축으로 배열된 SWNT들이다. SWNT 및 MWNT가 금속 및 도전성 특성을 보인다는 것은 공지이다.
- [0038] 탄소 나노튜브는 전형적으로 높은 종횡비의 견고한(rigid) 구조이다. SWNT 및 MWNT의 길이는 보통 $1\mu m$ 를 훨씬 넘고 직경은 약 1nm(SWNT의 경우) 내지 약 50 nm(MWNT의 경우) 범위이다. 전형적으로, 탄소 나노튜브의 종횡비는 약 10 - 100,000의 범위에 있다. 더욱 전형적으로, 종횡비는 약 1,000 - 10,000의 범위에 있다. SWNT는 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO)로부터 상업적으로 구입가능하다.
- [0039] 선택사양으로, 탄소 나노튜브는 응집을 방지하기 위해 표면 처리될 수 있다. 예를 들어, 친수성 작용기들이 수성 매질 내로의 더 나은 분산을 위하여 상기 표면에 포함될 수 있다. 표면 처리의 다양한 방법이 Peng H. et al. Sidewall Carboxylic Acid Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes, J. Am. Chem. Soc. 125, 15174-15182, 2003 및 Liu J. et al. Fullerene Pipes, Science, 280, 1253-1256, 1998 에 개시되어 있다.
- [0040] 또 다른 실시예들에서, 도전성 나노구조체는 은, 금, 구리, 니켈 나노입자와 같은 금속 나노입자 및 인듐 주석 산화물 및 도핑된 아연 산화물 나노입자와 같은 금속 산화물 나노입자를 포함하는 도전성 나노입자이다. 비금속 도전성 나노입자는 카본 블랙, 그래핀 시트 등을 포함한다. 이러한 도전성 나노입자는 당업계에 공지되어 있다.
- [0041] 도전성 나노구조체들은 연속적인 물리적 접촉뿐만 아니라 하나의 나노구조체에서 다른 나노구조체로의 전하의 터널링을 통해 전기적 전도성을 달성할 수 있다.
- [0042] 1차 도전성 매질
- [0043] 금속 나노와이어 또는 금속 나노튜브는 1차 도전성 매질을 형성한다. 적합한 금속 나노와이어는 금속, 금속 합금, 도금된 금속 또는 금속 산화물로 형성된 나노와이어이다. 적합한 금속 나노와이어는 은 나노와이어, 금 나노와이어, 구리 나노와이어, 니켈 나노와이어, 금 도금된 은 나노와이어, 백금 나노와이어 및 팔라듐 나노와이어를 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 적합한 금속 나노튜브는 금 나노튜브 및 미국 가출원번호 61/031,643호에 기재된 것들을 포함한다.
- [0044] 다양한 실시예들에서, 금속 나노와이어는 길이가 약 $5-100\mu m$ 이고 직경이 약 $5-100nm$ 이다. 특정 실시예들에서, 상기 금속 나노와이어는 약 $5-30\mu m$ 이고 직경이 약 $20-80nm$ 이다. 바람직일 실시예에서, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어)는 길이가 약 $20\mu m$ 이고 직경이 $50nm$ 이다.
- [0045] 적합한 금속 나노튜브는 금속 나노와이어에 기재된 것과 유사한 치수를 갖는다. 나노튜브의 경우, 직경은 나노튜브의 외경을 뜻한다.
- [0046] 나노구조는 퍼콜레이션 공정을 통하여 도전성 네트워크를 형성한다. 퍼콜라티브(percolative) 도전성은 상호 연결되는 나노구조체들을 통하여 도전성 경로가 형성될 때 수립될 수 있다. 충분한 나노구조체들이 전기적 퍼콜레이션 문턱값에 도달하여 도전성이 되도록 존재하여야만 한다. 전기적 퍼콜레이션 문턱값은 따라서 그 위에서 장거리 연결성이 달성될 수 있는 나노구조체들의 충전 밀도(loading density) 또는 농도에 관한 중요한 값이다. 전형적으로, 충전 밀도는 " $\text{개수}/\mu m^2$ " 으로 표시될 수 있는 면적당 나노구조체의 개수를 뜻한다.
- [0047] 미국 특허출원번호 11/504,822호에 기재된 바와 같이, 나노구조체의 종횡비(길이:직경)가 높을수록, 퍼콜라티브 연결성을 달성하는데 더 적은 나노구조체가 필요하다. 나노와이어와 같은 이방성 나노구조체에 있어서, 전기적 퍼콜레이션 문턱값 또는 충전 밀도는 나노와이어의 길이²에 역으로 관련된다. 전체로서 본원에 참고문헌으로 포

함된 미국 출원번호 11/871,053호는 퍼콜레이션 문턱값에서의 나노와이어의 크기/형상과 표면 충전 밀도 사이의 이론적인 것 뿐만 아니라 실험적인 관련성을 자세히 개시한다.

- [0048] 도 1은 전기적 퍼콜레이션 문턱값 위에서 나노와이어(20)에 의해 형성된 도전성 네트워크(10)를 개략적으로 도시한다. 도전성 경로는 상호 연결하는 나노와이어들에 의해 형성될 수 있다(예컨대, 경로는 연결하는 나노와이어들을 통해 네트워크의 한 끝에서 다른 끝까지 이어질 수 있다). 전류는 따라서 나노와이어 네트워크(10)를 가로질러 운반될 수 있다.
- [0049] 본원에 사용된 바와 같이, '도전성 네트워크' 또는 '네트워크'는 전기적 퍼콜레이션 문턱값 위에서 도전성 나노구조체들에 의해 형성되는 상호 연결 네트워크를 말한다. 전형적으로, 도전성 네트워크 표면 비저항(또는 '면저항')은 10^8 옴/스퀘어(또한 " Ω/\square " 라고도 함)보다 높지 않다. 바람직하게, 표면 비저항은 $10^4 \Omega/\square$, $3,000 \Omega/\square$, $1,000 \Omega/\square$ 또는 $100 \Omega/\square$ 보다 높지 않다. 전형적으로, 금속 나노와이어에 의해 형성된 도전성 네트워크의 표면 비저항은 $10 \Omega/\square$ 내지 $1000 \Omega/\square$, $100 \Omega/\square$ 내지 $750 \Omega/\square$, $50 \Omega/\square$ 내지 $200 \Omega/\square$, $100 \Omega/\square$ 내지 $500 \Omega/\square$, 또는 $100 \Omega/\square$ 내지 $250 \Omega/\square$, 또는 $10 \Omega/\square$ 내지 $200 \Omega/\square$, $10 \Omega/\square$ 내지 $50 \Omega/\square$, 또는 $1 \Omega/\square$ 내지 $10 \Omega/\square$ 의 범위에 있다.
- [0050] 또한, 도 1에 도시된 바와 같이, 네트워크 나노와이어는 와이어 사이(inter-wire)의 공간(30)을 정의한다. 퍼콜레이션 문턱값 위에서, 와이어 사이 공간의 크기('메쉬 크기'라고도 함)는 네트워크의 전도성에 상호 관련된다. 전형적으로, 더 작은 메쉬 크기는 더 촘촘하게 분포된 나노와이어를 뜻하는데, 이는 더 높은 전도성에 상응한다.
- [0051] 메쉬 크기는 또한 표면 충전 레벨의 지표로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 주어진 길이의 나노와이어에 대하여, 낮은 표면 충전은 더 큰 메쉬 크기를 야기한다. 메쉬 크기가 특정 문턱값 위에 있을 때, 나노와이어는 너무 멀리 떨어져서 퍼콜레이션이 더 이상 가능하지 않고 와이어 사이의 공간은 사실상 절연체가 된다. 도 2A는 막(12)을 도시하는데, 여기서 나노와이어들(20)은 네트워크를 형성하기에는 불충분한 밀도에 있다. 와이어 사이 공간(30)은 절연성이 된다. 달리 설명하면, 도 1과 비교하여 나노와이어의 낮은 밀도 때문에, 메쉬 크기는 커지고 나노와이어들 사이의 도전성은 제거된다.
- [0052] 충전제로서의 2차 도전성 매질
- [0053] 복합 투명 도전체에서, 금속 나노와이어가 전기적 퍼콜레이션 문턱값 아래의 충전 밀도라 하더라도, 도전성은 2차 도전성 매질의 존재하에 달성될 수 있다. 1차 도전성 매질의 금속 나노와이어가, 다양일 실시예에서, 퍼콜라티브하거나 퍼컬라티브하지 않을 수 있는 반면, 2차 도전성 매질의 존재는 복합 투명 도전체에서 예상되지 않거나 상승적인(synergistic) 특성을 제공한다.
- [0054] 특정 실시예들에서, 2차 도전성 매질은 1차 도전성 매질을 형성하는 금속 나노와이어와는 상이한 물질, 치수, 형태 또는 구조의 나노구조체를 포함한다. 예를 들어, 2차 도전성 매질은 탄소 나노튜브, 금속 나노튜브, 나노입자 및 다른 치수 또는 물질의 금속 나노와이어를 포함하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0055] 다른 실시예들에서, 2차 도전성 매질은 연속적인 도전성 막일 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, '연속적인 도전성'은 얇은 층을 가로질러서(예컨대, 표면 또는 면내를 가로질러서) 방해받지 않고 균일한 도전성 경로를 의미하며, 여기서 전기적 도전성은 도전성 매질의 연속적인 물리적 접촉에 의해 수립될 수 있다. 연속적인 도전성 막의 예는 스퍼터링된 또는 퇴적된 금속 산화막, 도전성 폴리머 막 등을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0056] 일 태양에서, 2차 도전성 매질은 나노와이어 막의 와이어 사이 공간을 채우는 역할을 한다. 도 2B는 복합 투명 도전체(34)를 도시하는데, 여기서 연속적인 도전성 막(40)이 도 2A의 나노와이어(20)에 첨가된다. 연속적인 도전성 막은 절연성 공간(30)을 채워 메쉬 크기를 사실상 제거한다.
- [0057] 도 2C는 또 다른 복합 투명 도전체(44)를 도시하는데, 여기서 복수의 제2 유형의 이방성 나노구조체(48)가 또한 제공된다. 이방성 나노구조체(48)는 나노와이어(20)보다 훨씬 높은 종횡비를 갖는 것으로 도시된다. 도시된 바와 같이, 더 긴 나노구조체(48)에 의한 더 효율적인 연결성 때문에 와이어 사이 공간(30)은 효과적으로 감소된다.
- [0058] 도 2B 및 도 2C에 도시된 바와 같이, 나노와이어 및 2차 도전성 매질의 결합된 효과는 1차 도전성 매질이 전기적 퍼콜레이션 문턱값에 도달하지 않아도 도전성을 수립할 수 있다.

- [0059] 추가적 실시예에서, 와이어 사이 공간을 채우는 2차 도전성 매질의 존재는 또한 주어진 투명 도전체에서 전기적 전위 분포를 균등하게 하는 역할을 한다. 또한, 두 전극이 이격되고 전기적 전위가 인가될 때, 두 전극의 공간 사이에 전기장이 생성된다. 전극으로서 복합 투명 도전체를 채택하는 것은 전기장의 균일성을 향상시키는 역할을 한다. 도 3A는 상부 도전성 막(50) 및 하부 도전성 막(54) 사이의 전기장 선들을 도시한다. 두 도전성 막들(50, 54)은 모두 나노와이어만에 기반한다. 상부 도전성 막(50)은 상부 기관(50b)상에 분포된 나노와이어(50a)(단면도로 도시됨)를 포함한다. 마찬가지로, 하부 도전성 막(54)은 하부 기관(54b)상에 분포된 나노와이어(54a)(역시 단면도로 도시됨)를 포함한다. 전기장(선(58))으로 개략적으로 도시됨은 예를 들어, 나노와이어(50a)로부터 시작되어 나노와이어(54a)에서 끝난다. 각 전극 내 나노와이어들 사이의 와이어 사이 공간(예, 62 및 66) 때문에, 선들(58)은 대향하는 와이어들 근처에 집중된다. 도 3B는 2차 도전성 매질, 예를 들어 각각 와이어 사이 공간(62, 66)을 채우는 연속적인 막들(70, 74)을 도시한다. 그 결과, 선들(78)로 도시되는 전기장은 더욱 균일하게 분포된다.
- [0060] 1차 도전성 매질로서, 높은 도전성 금속 나노와이어는 전형적으로 복합 투명 도전체에서 전류의 대부분을 감당한다. 2차 도전성 매질은 전류 전달의 부담을 받지 않지만 그럼에도 불구하고 금속 나노와이어 사이 공간을 채우는 도전성 층을 형성할 수 있다. 이를 위해, 2차 도전성 매질은 10^8 옴/스퀘어(Ω/\square) 로도 칭함) 보다 높지 않은 표면 비저항(또는 '면저항')을 갖는 도전성 층을 형성한다. 바람직하게, 표면 비저항은 $10^4 \Omega/\square$, $3,000 \Omega/\square$, $1,000 \Omega/\square$ 또는 $100 \Omega/\square$ 보다 높지 않다. 전형적으로, 연속적인 도전막의 면저항은 $10 \Omega/\square$ 내지 $1000 \Omega/\square$, $100 \Omega/\square$ 내지 $750 \Omega/\square$, $50 \Omega/\square$ 내지 $200 \Omega/\square$, $100 \Omega/\square$ 내지 $500 \Omega/\square$, 또는 $100 \Omega/\square$ 내지 $250 \Omega/\square$, 또는 $10 \Omega/\square$ 내지 $200 \Omega/\square$, $10 \Omega/\square$ 내지 $50 \Omega/\square$, 또는 $1 \Omega/\square$ 내지 $10 \Omega/\square$ 의 범위에 있다.
- [0061] 다양일 실시예들에서, 2차 도전성 매질에 의해 형성된 도전성 층은 본원에 정의된 바와 같이 광학적으로 깨끗하다. 또한, 2차 도전성 매질의 존재는 광 산란의 전체적인 감소로 이어질 수 있다. 금속 나노와이어는 반사 구조체로, 광 산란 및 반사 때문에 탈분극(depolarization)을 야기할 수 있다. 탈분극은 전형적으로 표시 장치(예, 평판 표시장치)의 광 경로 내에 있는 투명 도전체 막에서 명암비(contrast ratio)를 감소시키는데 기여하는 주요 인자중의 하나이다. 낮은 명암비는 표시장치의 이미지 품질에 역으로 영향을 미치는 경향이 있다. 예를 들어, 미국 가출원번호 61/031,643호를 참조하라. 나노와이어로만 형성된 투명 도전체 막에서, 나노와이어의 수의 감소는 광 산란 감소를 야기할 수 있으나, 잠재적으로 도전성에서 손실을 치를 수 있다. 이 실시예에 따른 복합 막은 2차 도전성 매질에 의해 제공되는 보완적 연결성 때문에 반드시 도전성 감소를 일으키지 않으면서 더 적은 나노와이어를 채택함으로써 반사율이 감소되도록 한다.
- [0062] 또한, 적절한 물질(예, 저반사 또는 무반사), 입자 치수(예컨대, 작은 직경 또는 단면을 갖는 나노구조체는 광 산란을 덜 야기함), 특정 구조(예, 나노튜브는 동일한 외경의 나노와이어보다 광 산란을 덜 야기함)의 나노구조체를 선택함으로써, 최적화된 광학 특성을 갖는 복합 투명 도전체를 주문 제작하는 것이 가능하다.
- [0063] 전형적으로, 다양일 실시예들에서, 2차 도전성 매질에 의해 형성되는 도전성 층은 약 100nm 내지 200nm 두께, 또는 50nm 내지 100nm 두께, 또는 150nm 내지 200nm 두께이다.
- [0064] 복합 투명 도전체
- [0065] 따라서, 복합 투명 도전체는 1차 도전성 매질로서 금속 나노와이어 및 1차 도전성 매질에 결합된 2차 도전성 매질을 포함한다. 본원에 사용된 바와 같이, '결합된'은 두 개의 도전성 매질 사이의 직접적 연관을 뜻하며 물리적 접촉, 전기적 연결 등을 포함한다.
- [0066] 상기 복합체에서 결합된 도전성 매질들은 예상되지 않는 기여 또는 개별 도전성 매질의 합보다 강화된 특성을 제공한다. 본원에서 보다 상세히 개시될 것인바, 복합 투명 도전체의 상승적인 개선은 복합 투명 도전체내의 더욱 균등해진 전위, 복합 투명 도전체에 의해 형성된 두 개의 전극 사이의 더욱 균일한 전기장, 높은 도전성, 더 나은 내구성, 높은 종횡비 등을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 또한, 나노와이어를 적절하게 선택된 2차 도전성 매질과 결합할 때, 복합 투명 도전체의 성능 표준을 손상함이 없이 전체 제조 비용이 감소될 수 있다.
- [0067] 다음의 구체적 실시예는 1차 도전성 매질로서 금속 나노와이어 및 다양한 2차 도전성 매질에 기반한 복합 투명 도전체를 개시한다.

- [0068] 1. 2차 도전성 매질로서 탄소 나노튜브 막
- [0069] 또 다른 실시예에서, 복합 투명 도전체는 2차 도전성 매질과 결합된 복수의 금속 나노와이어를 포함하는 바, 2차 도전성 매질은 탄소 나노튜브(CNT)로 형성된 연속적인 도전성 막이다.
- [0070] 도 4A는 나노와이어 층(144) 및 기판(152)상에 형성된 하지 CNT 층(148)을 포함하는 복합 투명 도전체(140)을 도시한다. CNT들은 나노와이어 아래의 도전성 막을 형성한다. 도 4B는 구성 막들의 역 배열을 갖는 복합 투명 도전체(150)를 도시하는 바, 나노와이어 층(144)이 CNT 층(148) 아래에 있다. 도 4A 및 도 4B 모두에서, 구성 막들은 차례로 퇴적될 수 있다. 또는, 나노와이어 및 CNT는 또한 동시에 함께 퇴적(co-deposited)되어 완전히 통합된 도전성 막을 형성할 수 있다. 도 4C는 나노와이어(168) 및 CNT(172)가 완전히 통합되어 밀착된 구조를 제공하는 도전성 층(164)을 구비하는 복합 투명 도전체(160)를 도시한다.
- [0071] 도 4A 내지 도 4C에 도시된 복합 막들은 전류를 전달하기 위한 고 도전성 금속 나노와이어와 도전성 CNT 막의 충전효과의 보완적 특성에 의지하는 장거리 연결성을 제공한다. CNT는 주어진 충전 레벨에서 금속 나노와이어(은 나노와이어의 경우, 약 $10.5\text{g}/\text{cm}^3$)에 비하여 더 낮은 비중(약 $1.7\text{--}1.9\text{g}/\text{cm}^3$)을 가지므로, CNT는 금속 나노와이어에 비하여 더 작은 메쉬 크기를 갖는 도전성 막을 형성할 수 있다. 따라서, CNT 층을 갖는 복합 투명 도전체는 또한 전원에 연결될 때 복합 막의 전위의 균일성을 향상시킬 수 있다.
- [0072] 또한, CNT는 검고 매우 좁은 치수(즉, 이들의 직경 또는 단면적은 전형적으로 2nm 보다 작음)를 가졌는데, 이는 광 산란을 감소시키고 명암비를 개선하는 바람직한 조건이다. 그 결과, CNT 및 금속 나노와이어에 기반한 결합된 도전성 매질들은 주어진 도전성에서 전체 반사율을 감소시킨다.
- [0073] 또한, CNT 및 나노와이어에 기반한 복합 막은 비아 콘택트로서 특히 적합하다. 본원에 사용된 바와 같이, '비아'는 전형적으로 유전층을 통한 두 개의 도전체 사이의 연결을 뜻한다. 논의된 바와 같이, CNT가 금속 나노와이어보다 훨씬 낮은 비중을 갖기 때문에, CNT의 충전 밀도는 동일한 중량의 금속 나노와이어보다 단위 면적당 훨씬 높을 수 있다. 이것은 제한된 영역(약 $5\text{--}10$ 마이크로미터)에서 고전류 밀도를 지탱하는 부담을 갖는 비아 콘택트에 유익하게 적용될 수 있다. CNT의 큰 밀도는 추가적 전류를 효과적으로 전달할 수 있고 금속 나노와이어에 대한 심각한 손상을 방지할 수 있다.
- [0074] 특정 실시예들에서, 3차 도전성 매질이 복합 투명 도전체에 추가로 포함될 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, '제2 유형의 나노구조체' 및 '제3 유형 나노구조체'는 특히 나노구조체의 재료, 치수, 형상 또는 구조와 같은 적어도 하나의 측면에서 서로 다른 물론 1차 도전성 매질을 형성하는 금속 나노와이어 또는 금속 나노튜브와 상이한 나노구조체를 뜻한다.
- [0075] 적합한 3차 도전성 매질은 도전성 나노입자, 1차 도전성 매질의 금속 나노와이어와 다른 재료, 치수 또는 구조의 도전성 나노구조체와 같은 도전성 나노구조체를 포함한다. 예를 들어, 도전성 나노입자들은 금속성 나노입자, 금속 산화 나노입자, 카본 블랙 및 이들의 조합일 수 있다. 도전성 나노구조체는 상이한 금속의 나노와이어, 나노튜브 또는 높은 종횡비나 더 작은 단면의 나노와이어일 수 있다. 복합 투명 도전체 전체에 분포된 제3 유형의 도전성 나노구조체는 CNT의 충전 효과를 보완할 수 있고 복합 투명 도전체를 가로질러 더욱 균일된 전위가 되도록 기여할 수 있다.
- [0076] 전형적으로, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 CNT 막의 결합에 기반한 복합 투명 도전체는 (대기를 기준으로 사용하여) 적어도 50%, 적어도 60%, 적어도 70%, 또는 적어도 80%, 또는 적어도 85%, 또는 적어도 90%, 또는 적어도 95%의 광 투과율을 갖는다.
- [0077] 전형적으로, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 CNT 막의 결합에 기반한 복합 투명 도전체는, 복합 투명 도전체의 최종 적용에 따라, $1\text{--}10^8 \Omega/\square$ 범위의 면저항을 갖는다. 더욱 전형적으로, 면저항은 $10\Omega/\square$ 내지 $1000\Omega/\square$, $100\Omega/\square$ 내지 $750\Omega/\square$, $50\Omega/\square$ 내지 $200\Omega/\square$, $100\Omega/\square$ 내지 $500\Omega/\square$, 또는 $100\Omega/\square$ 내지 $250\Omega/\square$, 또는 $10\Omega/\square$ 내지 $200\Omega/\square$, $10\Omega/\square$ 내지 $50\Omega/\square$, 또는 $1\Omega/\square$ 내지 $10\Omega/\square$ 의 범위에 있다.
- [0078] 바람직할 실시예들에서, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 CNT 막의 조합에 기반한 복합 투명 도전체는 85%보다 높은 광 투과율 및 $1000\Omega/\square$ 보다 작은 면저항을 갖는다. 다른 실시예들에서, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 CNT 막의 조합에 기반한 복합 투명 도전체는 95%보다 높은 광 투과율 및 $500\Omega/\square$ 보다 작은 면저항을 갖는다. 다른 실시예들에서, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 CNT 막의 조합에 기반한 복합 투명 도전체는 90%보다 높은 광 투과율 및 $100\Omega/\square$ 보다 작은 면저항을 갖는다. 다른 실시예들에서, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 CNT 막의 조합에 기반한 복합 투명 도전체는 85%보다 높은 광 투과율 및 $50\Omega/\square$ 보다

작은 면저항을 갖는다.

[0079] 2. 2차 도전성 매질로서 다른 유형의 나노구조체

[0080] CNT 이외의 나노구조체가 또한 2차 도전성 매질로서 적합하다. 특정 실시예들에서, 상기 도전성 나노구조체는 1차 도전성 매질을 형성하는 금속 나노와이어와 상이한 물질 또는 치수의 금속 나노와이어이다. 예를 들어, 저반사 금속으로 형성되거나 또는 저반사 산화물 외피(sheath)를 갖는 나노와이어들이 복합 투명 도전체의 전체적 도전성을 손상하지 않으면서 광 산란을 감소시키기 위해 사용될 수 있다. 또한, 1차 도전성 매질의 금속 나노와이어의 직경에 비해 더 작은 직경(즉, 단면적)을 갖는 나노와이어가 또한 광 산란을 감소시킬 수 있다.

[0081] 도 5는 1차 도전성 매질로서의 제1 유형의 나노와이어 및 제2 유형의 나노와이어(188)를 포함하는 복합 투명 도전체(170)를 도시한다. 제2 유형의 나노와이어(188)는 제1 유형의 나노와이어(174)의 직경보다 훨씬 작은 직경을 갖는다. 그 결과, 2차 도전성 매질은 와이어 사이 공간(182)을 채움으로써 복합 투명 도전체의 도전성을 도울 뿐 아니라 이들의 좁은 치수 때문에 광 산란에 실질적으로 기여하지 않는다.

[0082] 다양한 다른 실시예들에서, 상기 제2 유형의 나노구조체는 금속 나노튜브, 도전성 나노입자(예컨대, 카본 블랙 및 금속 또는 금속 산화물 나노입자) 등일 수 있다.

[0083] 3. 2차 도전성 매질로서 금속 산화막

[0084] 일 실시예에서, 복합 투명 도전체는 2차 도전성 매질과 결합된 복수의 금속 나노와이어를 포함하는데, 여기서 2차 도전성 매질은 도전성 금속 산화막이다. 인듐 주석 산화물(ITO)과 같은 도전성 금속 산화물은 당해 분야에 공지되어 있다. 스퍼터링된 ITO 막은 투명 도전체를 채택하는 장치에 통상적으로 적용되어 왔다. 그러나, ITO 막은 깨지기 쉽고 스트레스에 낮은 내구력 때문에 적용에 한계가 있다. ITO 막에서의 미세한 파손조차 도전성의 급격한 손실을 야기할 수 있다.

[0085] 금속 나노와이어에 기반한 막과 ITO 막을 결합하는 것은 상승하는 잇점을 갖는 복합 막을 제공한다. 도 6A는 기판(110)(예, 유리) 상의 ITO 막(188), 및 ITO 막(188)의 상부 상에 위치한 나노와이어 막(192)을 포함하는 복합 막을 도시하는데, 나노와이어 막(192)은 나노와이어(194)를 포함한다.

[0086] 일 실시예에서, 나노와이어(194)의 충전 밀도는 전기적 퍼콜레이션 문턱값 아래에 있다. 그럼에도 불구하고, 표면 도전성은 나노와이어 및 하부 ITO 막(188)의 결합에 의해 상기 복합 막(186)에서 수립될 수 있다. 논의된 바와 같이, ITO 막은 나노와이어 사이의 임의의 절연 갭(insulating gap)을 채울 수 있다.

[0087] 도 6B는 나노와이어에 기반한 막 및 ITO 막의 다른 배열을 갖는 복합 막(196)을 도시한다. 도시된 바와 같이, 나노와이어 막(192)이 기판(110) 상에 먼저 퇴적된다. ITO 막(188)은 나노와이어 막(192)의 상부 상에 스퍼터링된다. 도 6A에서와 같이, 나노와이어(194)는 반드시 도전성 네트워크 자체를 형성하지는 않는다. 그럼에도 불구하고, 평면내(in-plane) 도전성은 나노와이어 및 위의 ITO 막(188)의 결합에 의해 복합 막(196)에서 수립될 수 있다.

[0088] 도시된 바와 같이, 복합 막 전반의 도전성은, 표면 및 평면내 도전성을 포함하여, 구성 막 단독, 즉, 나노와이어에 기반한 막과 ITO 막 어느 것의 도전성보다 뛰어날 수 있다. 바람직하게, 상기 구성 막들은 서로 보완하여 구성 막의 단순한 부가적 효과 이상인 특성을 상승적으로 제공한다. 예를 들어, 연속적인 ITO 막의 존재 때문에, 전압 소스(voltage source)에 연결될 때, 복합 막은 나노와이어 단독에 기반한 투명 도전체의 전위보다 더 균일한 전기적 전위를 갖는다(또한, 도 2B 참조). 한편, 나노와이어는 도전성 손실을 야기하지 않으면서 복합 막에서 어느 정도의 굽힘(flexing)을 허용한다. 예를 들어, 나노와이어는 ITO 막의 벌크 내의 작은 파손을 연결하여 도전성을 유지할 수 있고, 따라서 물리적 스트레스가 있을 때 복합 막에서의 심각한 불량을 방지할 수 있다.

[0089] 또한, 나노와이어의 높은 도전성 때문에, 복합 막의 도전성은 동일한 두께에서 순수 ITO 막의 도전성과 비교하여 훨씬 높을 수 있다. 따라서, 순수 ITO 막보다 더 얇은 ITO 막을 구성요소로서 갖고, 또한 순수한 더 두꺼운 ITO 막과 동일한 레벨의 도전성에 도달할 수 있는 복합 막을 제조하는 것이 가능하다. ITO 막의 두께를 줄이는 것은 바로 제조 비용의 감소를 가져올 수 있고, 덜 부서지기 쉬운 ITO 막을 가져올 수 있다.

[0090] 또한, 도 6A 및 도 6B의 구성 막들이 두 개의 병렬 저항기를 닮은 배열이지만, 복합 막의 비저항은 병렬 저항기

에서 기대되는 비저항보다 낮을 수 있다(실시예 4 참조). 도 6C는 두 개의 병렬 저항기들(198; 비저항 R1, 및 199; 비저항 R2))을 개략적으로 도시한다. 공지되었듯, 병렬 저항기 세트의 총 비저항 R은

[0091] $R = (R1 \times R2) / (R1 + R2)$ 이다.

[0092] 실시예 4는 $250\Omega/\square$ 의 비저항을 갖는 ITO 막 및 약 $250\Omega/\square$ 의 비저항을 갖는 나노와이어에 기반한 막에 의해 형성된 복합 막의 비저항을 측정한다. 이러한 두 개의 구성 막들이 단순히 병렬 저항기였다면, 총 비저항은 약 $125\Omega/\square$ 일 것이다. 그러나, 복합 막의 비저항은 병렬 저항기로서 ITO 막($250\Omega/\square$) 및 나노와이어 막($250\Omega/\square$)의 기대되는 비저항보다 훨씬 낮은 약 $50\sim 80\Omega/\square$ 범위에 있었다.

[0093] 광학적으로, 복합 막은 주어진 도전성 레벨에서 나노와이어에 기반한 막 단독보다 덜 반사적일 수 있다. 논의된 바와 같이, 나노와이어로만 형성된 투명 도전체 막에서, 나노와이어의 숫자의 감소는 투명 도전체에서의 광 산란의 감소를 야기할 수 있으나, 도전성에서 심각한 손실을 치를 수 있다. 본 실시예에 따른 복합 막은 ITO 막에 의해 제공되는 보완적 연결 때문에 도전성 감소를 반드시 야기하지 않으면서 적은 수의 나노와이어를 채택함으로써 광 산란을 감소하게 한다.

[0094] 다른 금속 산화막이 도 6A 및 도 6B의 ITO 막 자리에 사용될 수 있다. 예시적 금속 산화막은 도핑된 아연 산화막, 플루오린 도핑된 주석 산화막, 알루미늄 도핑된 아연 산화막, Zn_2SnO_4 , $ZnSnO_3$, $MgIn_2O_4$, $GaInO_3$, $(Ga_2In)_2O_3$, $Zn_2In_2O_5$, $In_4Sn_3O_{12}$ 등을 포함할 수 있다. Crawford, G. P., Flexible Flat Panel Display(John Wiley and Sons, 2005).

[0095] 전형적으로, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 금속 산화막의 조합에 기반한 복합 투명 도전체는 (대기를 기준으로 사용하여) 적어도 50%, 적어도 60%, 적어도 70%, 또는 적어도 80%, 또는 적어도 85%, 또는 적어도 90%, 또는 적어도 95%의 광 투과율을 갖는다.

[0096] 전형적으로, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 금속 산화막의 조합에 기반한 복합 투명 도전체는, 복합 투명 도전체의 최종 적용에 따라, $1\sim 10^8\Omega/\square$ 범위의 면저항을 갖는다. 더욱 전형적으로, 면저항은 $10\Omega/\square$ 내지 $1000\Omega/\square$, $100\Omega/\square$ 내지 $750\Omega/\square$, $50\Omega/\square$ 내지 $200\Omega/\square$, $100\Omega/\square$ 내지 $500\Omega/\square$, 또는 $100\Omega/\square$ 내지 $250\Omega/\square$, 또는 $10\Omega/\square$ 내지 $200\Omega/\square$, $10\Omega/\square$ 내지 $50\Omega/\square$, 또는 $1\Omega/\square$ 내지 $10\Omega/\square$ 의 범위에 있다.

[0097] 바람직할 실시예들에서, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 금속 산화막의 조합에 기반한 복합 투명 도전체는 85%보다 높은 광 투과율 및 $1000\Omega/\square$ 보다 작은 면저항을 갖는다. 다른 실시예들에서, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 금속 산화막의 조합에 기반한 복합 투명 도전체는 95%보다 높은 광 투과율 및 $500\Omega/\square$ 보다 작은 면저항을 갖는다. 다른 실시예들에서, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 금속 산화막의 조합에 기반한 복합 투명 도전체는 90%보다 높은 광 투과율 및 $100\Omega/\square$ 보다 작은 면저항을 갖는다. 다른 실시예들에서, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 금속 산화막의 조합에 기반한 복합 투명 도전체는 85%보다 높은 광 투과율 및 $50\Omega/\square$ 보다 작은 면저항을 갖는다.

[0098] 4. 2차 도전성 매질로서 도전성 폴리머 막

[0099] 또 다른 실시예들에서, 복합 투명 도전체는 2차 도전성 매질과 결합된 복수의 금속 나노와이어를 포함하는 바, 여기서 2차 도전성 매질은 연속적인 폴리머 막이다.

[0100] 특정 폴리머는 연속적인 중첩 궤도(overlapping orbitals)의 공액 백본(conjugated backbone) 전체에 걸쳐 전자적 비편재화(delocalization) 때문에 도전성이다. 예를 들어, 교번하는 단일 및 이중 탄소-탄소 결합(bonds)으로 형성된 폴리머는 전자가 점유할 수 있는 중첩하는 p 궤도의 연속적인 경로를 제공할 수 있다.

[0101] 유기 도전성 폴리머의 흔한 종류는 폴리(아세틸렌), 폴리(피롤), 폴리(티오펜), 폴리(아닐린), 폴리(플루오렌), 폴리(3-알킬티오펜), PEDOT로도 알려진 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 폴리테트라티아폴발렌, 폴리나프탈렌, 폴리파라페닐렌, 폴리(파라페닐렌 황화물) 및 폴리(파라페닐렌 비닐렌)를 포함하며 이에 한정된다.

[0102] 도전성 폴리머 막 단독은 전형적으로 표시장치에서 투명 도전체로서 가능하기에 충분할 정도로 도전성이지만 물리적으로 강건하지 않지만, 도전성 폴리머 막은 금속 나노와이어와 결합되거나 금속 나노와이어로 도핑되어 복합 투명 도전체를 형성할 수 있다. 상기 복합 투명 도전체는 주 전류 운반 매질로서 금속 나노와이어를 그리고 전기장을 고르게 하는 충전체(filler)로서 도전성 폴리머 막에 의존할 수 있다. 또한, 금속 나노와이어는

또한 도전성 폴리머 막의 기계적 특성을 보강 및 강화할 수 있다.

- [0103] 광학적으로, 도전성 폴리머 막은 또한 복합 막의 흡수 특성을 조절할 수 있다.
- [0104] 도 7A는 기관(110)(예, 유리)상의 도전성 폴리머 막(204) 및 도전성 폴리머 막(204)의 상부상에 위치한 나노와이어 막(220)을 포함하는 복합 막(200)을 도시한다.
- [0105] 도 7B는 나노와이어에 기반한 막 및 도전성 폴리머 막의 다른 배열을 갖는 복합 막(230)을 도시한다. 도시된 바와 같이, 나노와이어 막(220)은 기관(110) 상에 먼저 퇴적된다. 도전성 폴리머 막(104)은 나노와이어 막(220)의 상부 상에 퇴적된다. 도 6A에서와 같이, 나노와이어(224)는 반드시 도전성 네트워크 자체를 형성하는 것은 아니다. 그럼에도 불구하고, 평면내(in-plane) 도전성은 나노와이어 및 그 위의 도전성 폴리머 막(204)의 결합에 의해 복합 막(230)에서 수립될 수 있다.
- [0106] 다른 실시예에서, 금속 나노와이어가 기관상에 먼저 퇴적되어 도전성 네트워크를 형성한다. 도전성 폴리머 막은 상기 금속 나노와이어 네트워크를 전극으로 사용하여 인시투(in situ)로 형성될 수 있다. 인시투로 형성될 수 있는 적절한 도전성 폴리머의 예는 폴리피롤이다. 더 구체적으로, 나노와이어에 기반한 도전성 네트워크를 전극(즉, 애노드)으로 사용하여, 피롤 단량체(pyrrole monomers)가 전기화학적으로 중합하고 도전성 네트워크상에 코팅을 형성할 수 있다. 도전성 폴리머 막은 또한 당업계에서 공지의 방법에 따라 산화제의 존재하에서 화학적으로 형성될 수 있다. 생성된 복합 투명 도전체는 도전성 폴리머 막에 매몰된 나노와이어로 특징지어진다.
- [0107] 전형적으로, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 도전성 폴리머 막의 조합에 기반한 복합 투명 도전체는 (대기를 기준으로 사용하여) 적어도 50%, 적어도 60%, 적어도 70%, 또는 적어도 80%, 또는 적어도 85%, 또는 적어도 90%, 또는 적어도 95%의 광 투과율을 갖는다.
- [0108] 전형적으로, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 도전성 폴리머 막의 조합에 기반한 복합 투명 도전체는, 복합 투명 도전체의 최종 적용에 따라, $1-10^8 \Omega/\square$ 범위의 면저항을 갖는다. 더욱 전형적으로, 면저항은 $10 \Omega/\square$ 내지 $1000 \Omega/\square$, $100 \Omega/\square$ 내지 $750 \Omega/\square$, $50 \Omega/\square$ 내지 $200 \Omega/\square$, $100 \Omega/\square$ 내지 $500 \Omega/\square$, 또는 $100 \Omega/\square$ 내지 $250 \Omega/\square$, 또는 $10 \Omega/\square$ 내지 $200 \Omega/\square$, $10 \Omega/\square$ 내지 $50 \Omega/\square$, 또는 $1 \Omega/\square$ 내지 $10 \Omega/\square$ 의 범위에 있다.
- [0109] 바람직일 실시예들에서, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 도전성 폴리머 막의 조합에 기반한 복합 투명 도전체는 85%보다 높은 광 투과율 및 $1000 \Omega/\square$ 보다 작은 면저항을 갖는다. 다른 실시예들에서, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 도전성 폴리머 막의 조합에 기반한 복합 투명 도전체는 95%보다 높은 광 투과율 및 $500 \Omega/\square$ 보다 작은 면저항을 갖는다. 다른 실시예들에서, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 도전성 폴리머 막의 조합에 기반한 복합 투명 도전체는 90%보다 높은 광 투과율 및 $100 \Omega/\square$ 보다 작은 면저항을 갖는다. 다른 실시예들에서, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 도전성 폴리머 막의 조합에 기반한 복합 투명 도전체는 85%보다 높은 광 투과율 및 $50 \Omega/\square$ 보다 작은 면저항을 갖는다.
- [0110] 전기적 및 광학적 특성
- [0111] 본원에서 논의된 바와 같이, 복합 투명 도전체에서 결합된 도전성 매질들은 예상되지 않는 기여 또는 개별 도전성 매질의 합보다 강화된 특성을 제공한다. 복합 투명 도전체의 이러한 상승적인 향상은 더 균일한 전위(전원에 연결되었을 때), 더 높은 도전성, 더 나은 내구성, 더 높은 명암비 등을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0112] 전형적으로, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 2차 도전성 매질의 조합에 기반한 복합 투명 도전체는 (대기를 기준으로 사용하여) 적어도 50%, 적어도 60%, 적어도 70%, 또는 적어도 80%, 또는 적어도 85%, 또는 적어도 90%, 또는 적어도 95%의 광 투과율을 갖는다. 헤이즈(haze)는 광 산란(light scattering)의 지표이다. 그것은 입사 광으로부터 분리되고 투과 동안 산란되는 광의 양(quantity)의 백분율을 뜻한다(즉, 투과 헤이즈). 주로 매질의 특성인 광 투과성과 다르게, 헤이즈는 흔히 제품 문제이고 전형적으로는 표면 거칠기 및 매질 내의 매몰된 입자들 또는 구성적 이질성에 의해 야기된다. 다양일 실시예들에서, 투명 도전체의 헤이즈는 10% 이하, 8% 이하, 5% 이하, 3% 이하, 또는 1% 이하이다.
- [0113] 전형적으로, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 2차 도전성 매질의 조합에 기반한 복합 투명 도전체는, 복합 투명 도전체의 최종 적용에 따라, $1-10^{8\Omega}/\square$ 범위의 면저항을 갖는다. 더욱 전형적으로, 면저항은 $10 \Omega/\square$ 내지 $1000 \Omega/\square$, $100 \Omega/\square$ 내지 $750 \Omega/\square$, $50 \Omega/\square$ 내지 $200 \Omega/\square$, $100 \Omega/\square$ 내지 $500 \Omega/\square$, 또는 $100 \Omega/\square$ 내

지 250Ω/□, 또는 10Ω/□ 내지 200Ω/□, 10Ω/□ 내지 50Ω/□, 또는 1Ω/□ 내지 10Ω/□의 범위에 있다.

- [0114] 바람직일 실시예들에서, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 2차 도전성 매질의 조합에 기반한 복합 투명 도전체는 85%보다 높은 광 투과율 및 1000Ω/□보다 작은 면저항을 갖는다. 다른 실시예들에서, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 2차 도전성 매질의 조합에 기반한 복합 투명 도전체는 95%보다 높은 광 투과율 및 500Ω/□보다 작은 면저항을 갖는다. 다른 실시예들에서, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 2차 도전성 매질의 조합에 기반한 복합 투명 도전체는 90%보다 높은 광 투과율 및 100Ω/□보다 작은 면저항을 갖는다. 다른 실시예들에서, 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 및 2차 도전성 매질의 조합에 기반한 복합 투명 도전체는 85%보다 높은 광 투과율 및 50Ω/□보다 작은 면저항을 갖는다.
- [0115] 본원에 개시된 복합 투명 도전체는 평판 표시장치에서 전극으로서 적합한 전기적 및 광학적 특성을 가질 수 있다. 평판 표시장치에 있어서 투명 전극의 전형적인 면저항 범위는 87%(유리가 기준으로 사용될 때) 또는 95%(대기를 기준으로 사용할 때)보다 높은 층의 투과율을 가지면서 약 10-100Ω/□ 이다.
- [0116] 또한, 전극으로 사용될 때, 복합 투명 도전체는 액정 표시장치(LCD)에서 특히 바람직한 균일한 전기장을 제공한다. 도 8은 LCD 셋업(250)을 개략적으로 도시하는데, 여기서 픽셀 전극(254) 및 상대전극(260)은 약 3-5 μm 이격되며 '셀 갭(cell gap)'이라고도 불린다. 액정 셀(270)은 두 개의 전극 사이에 위치한다. 간단히 말해서, LCD는 셀에 갇힌 액정 분자가 두 개의 전극 사이에서 생성된 인가된 전기장에 반응하여 그들의 배열을 변경할 때 작동된다.
- [0117] 바람직한 레벨의 도전성 및 광 투과율에서, 나노와이어로만 형성된 투명 도전체 전극을 사용하면, 나노와이어 사이의 공간은 액정 셀 갭(즉, '셀 갭')에 상당할 수 있다. 따라서, 셀 내의 액정 분자들 모두가 동일한 전기장(크기 및 방향 모두)에 의해 구동되지 못해, 셀의 광학적 특성에서 바람직하지 않은 국부적인 불균일성을 야기할 가능성이 있다.
- [0118] 그러나 복합 투명 도전체를 전극으로 채택하면, 나노와이어 사이의 공간을 효과적으로 감소시키거나 제거한다. 전형적으로, 나노와이어 사이의 메쉬 크기는 액정 셀 갭의 1/5 미만이어야 한다. 더 전형적으로, 메쉬 크기는 셀 갭의 1/10 또는 1/100 미만이어야 한다. 2차 도전성 매질의 존재는 액정 셀을 가로질러 균일한 전기장이 인가되도록 하여, 액정 분자의 균일한 배향 및 따라서 균질의 광학적 응답을 가져온다.
- [0119] 도시된 바와 같이, LCD 셀에서 전극이 나노와이어만을 포함하면, 셀 갭의 1/5 - 1/100의 메쉬크기를 제공하기 위한 표면 충전 레벨은 높은 헤이즈 및 낮은 명암비를 포함하여 빈약한 광학적 특성을 초래할 것이다. 그러나, 복합 투명 도전체가 전극으로서 사용될 경우, 1차 도전성 매질의 금속 나노와이어(또는 금속 나노튜브)는 셀 갭 차수의 메쉬 크기를 유지할 수 있으며, 2차 도전성 매질이 메쉬 크기를 셀 갭의 약 1/5 - 1/100로 효과적으로 감소시키거나, 연속적인 도전막의 경우, 메쉬 크기를 제거한다. 생성된 LCD 셀은 전극의 광학적 특성이 개선됨에 따라 개선된 셀 성능을 갖게 될 것이다.
- [0120] 따라서, 일 실시예는 액정셀을 제공하는데, 이 액정셀은, 제1 전극 및 제2 전극을 포함하고, 여기서 상기 제1 전극과 제2 전극 사이의 수직 거리가 셀 갭을 정의하고, 상기 제1 전극은 1차 도전성 매질 및 2차 도전성 매질을 포함하는 복합 투명 도전체이고, 상기 1차 도전성 매질은 상기 셀 갭의 차수의 메쉬 크기를 갖는 금속 나노와이어 또는 금속 나노튜브이고, 상기 2차 도전성 매질은 연속적인 도전성 막 또는 상기 셀 갭의 약 1/5 내지 1/100의 메쉬 크기를 갖는 나노구조체의 도전성 네트워크이다.
- [0121] 전형적으로, 상기 셀 갭은 약 3-5 μm 이다. 특정 실시예들에서, 상기 나노구조체의 도전성 네트워크는 셀 갭의 약 1/5 내지 1/10 또는 셀 갭의 약 1/10 내지 1/100의 메쉬 크기를 갖는다.
- [0122] 상술한 복합 투명 도전체는 모두 액정 셀에서 제1 전극으로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 다양한 실시예들에서, 1차 도전성 매질은 금속 나노와이어(예, 은 나노와이어) 또는 금속 나노튜브(예, 금 나노튜브)일 수 있다. 바람직일 실시예들에서, 금속 나노와이어 또는 금속 나노튜브는 직경이 20-80nm(나노튜브의 경우, 외경)이고 길이가 5-30μm 이다.
- [0123] 2차 도전성 매질은 탄소 나노튜브의 도전성 네트워크, 1차 도전성 매질의 금속 나노와이어와 상이한 금속 나노와이어, 또는 1차 도전성 매질의 금속 나노튜브와 상이한 금속 나노튜브를 포함할 수 있다.
- [0124] 또는, 2차 도전성 매질은 금속 산화막(예, ITO 막) 또는 도전성 폴리머 막(예, PEDOT 막)과 같은 연속적인 도전성 막일 수 있다.

- [0125] 또 다른 실시예에서, 제2 전극은 또한 본원에 기재된 바와 같은 복합 투명 도전체일 수 있다.
- [0126] 특정 실시예들에서, 제1 전극은 80-95%의 광 투과율을 갖는다.
- [0127] 논의된 바와 같이, 복합 투명 도전체는 금속 나노와이어와 전형적으로 결합되는 바람직하지 않은 산란 레벨을 감소시키도록 설계될 수 있다. 2차 도전성 매질이 전류를 운반하기 때문에, 주어진 도전성을 달성하는데 더 적은 수의 나노와이어가 요구된다. 또한, 본원에 개시된 2차 도전성 매질은 전형적으로 무-반사, 저-반사이거나 또는 작은 산란 단면을 갖는 나노구조체를 포함하며, 그 결과, 더 적은 수의 나노와이어가 존재하기 때문에 전체 산란이 감소된다.
- [0128] 추가 층들(Additional Layers)
- [0129] 또 다른 실시예에서, 오버코트(overcoat) 불활성 층이 퇴적되어 복합 투명 도전체를 안정화시키고 보호할 수 있다. 오버코트는 또한 눈부심 방지(anti-glare) 및 반사방지(anti-reflective) 특성과 같은 바람직한 광학적 특성을 제공할 수 있는데, 이들은 나노입자의 반사를 추가적으로 감소시키는 기능을 한다.
- [0130] 따라서, 오버코트는 하드 코트, 반사 방지층, 보호막, 장벽층 등의 하나 이상일 수 있는데, 이들은 모두 미국 출원번호 11/871,767 및 11/504,822호에서 광범위하게 논의된다.
- [0131] 적절한 하드 코트의 예는 폴리아크릴, 에폭시, 폴리우레탄, 폴리실란, 실리콘(silicones), 폴리(실리코-아크릴) 등과 같은 합성 폴리머를 포함한다. 적절한 눈부심 방지 재료들은 당해 기술 분야에서 잘 알려져 있으며, 이들은 실록산(siloxanes), 폴리스틸렌/PMMA 혼합물, 래커(lacquer)(예, 부틸 아세테이트/니트로셀룰로오스/왁스/알키드 수지), 폴리티오펜(polythiophenes), 폴리피롤(polypyrroles), 폴리우레탄(polyurethane), 니트로셀룰로오스(nitrocellulose), 및 아크릴레이트(acrylates)를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니며, 이들 모두는 콜로이드 또는 건식(fumed) 실리카와 같은 광 확산 재료를 포함할 수 있다. 보호막의 예들은, 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA), 아크릴 수지, 폴리카보네이트(PC), 폴리스틸렌, 트리아세테이트(TAC), 폴리비닐 알콜, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴(polyvinylidene chloride), 폴리에틸렌, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 폴리비닐 부티랄(polyvinyl butyral), 메탈 이온-교차결합 에틸렌-메타크릴산 공중합체(metal ion-crosslinked ethylene-methacrylic acid copolymers), 폴리우레탄, 셀로판, 폴리올레핀 등을 포함하나, 이에 한정되지 않으며, 특히 바람직하게는 PET, PC, PMMA, 또는 TAC이다.
- [0132] 패터닝
- [0133] 본원에 개시된 복합 투명 도전체는 그들의 최종 사용에 따라 패터닝될 수 있다. 당해 분야에서 공지된 모든 방법 및 미국 특허출원번호 11/504,822 및 11/871,767호에 개시된 패터닝 방법이 복합 투명 도전체를 패터닝 하는데 사용될 수 있다.
- [0134] 복합 투명 도전체의 적용
- [0135] 본원에 개시된 복합 투명 도전체는, 현재 금속 산화막(예, ITO)을 사용하는 모든 장치를 포함하여, 폭넓은 다양한 장치들에서의 투명 전극, 편광자(polarizer), 컬러 필터와 같은 기능막으로서 사용될 수 있다. 도 7은 하우징(258) 내에 복합 투명 도전체(254)를 포함하는 장치(250)를 개략적으로 도시한다. 복합 투명 도전체는 1차 도전성 매질(즉, 복수의 금속 나노와이어) 및 2차 도전성 매질(즉, 연속적인 도전성 막)의 상술한 배열 또는 조합 중 어느 하나일 수 있다.
- [0136] 적절한 장치의 예들은, LCD, 플라즈마 표시 패널(PDP)과 같은 평판 표시장치, 컬러 평판 표시장치용 컬러 필터 상의 코팅, 터치 스크린, 전자기 간섭, 전자기 차폐, 기능성 글래스들(예, 전기변색 창(electrochromic windows)), EL 램프 및 광전지를 포함하는 광전 소자 등을 포함한다. 또한, 본원에서 투명 도전체들은 가요성 표시장치를 및 터치 스크린들과 같은 가요성 장치들에서 사용될 수 있다. 미국 출원번호 11/871,767호를 참조할 수 있다.

- [0137] 실시예들
- [0138] 실시예 1
- [0139] 은 나노와이어의 합성
- [0140] 은 나노와이어는 폴리(비닐 피롤리돈)(PVP)의 존재하에 에틸렌 글리콜에 용해된 질산은(silver nitrate)의 환원에 의해 합성되었다. 이 방법은 예를 들어 Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, & Y. Xia, "Crystalline silver nanowires by soft solution processing", Nanolett,(2002), 2(2) 165-168 에 개시되었다.
- [0141] 균일한 은 나노와이어는 원심분리 또는 공지된 방법에 의해 선택적으로 분리될 수 있다.
- [0142] 또는, 균일한 은 나노와이어는 상기 반응 혼합물에 적절한 이온 첨가물(예, 염화 테트라부틸암모늄(tetrabutylammonium chloride))을 첨가함으로써 직접 합성될 수 있다. 이렇게 제조된 은 나노와이어는 크기 선택의 별도 단계없이 바로 사용될 수 있다. 이 합성은 본원의 양수인인 캄브리오스 테크놀로지스 코포레이션 이름하에 미국 가출원번호 60/815,627호에 더 상세히 개시되어 있으며, 이는 전체로서 여기에 포함된다.
- [0143] 다음 예들에서, 폭 70nm 내지 80nm 및 길이 약 $8\mu\text{m}$ - $25\mu\text{m}$ 의 은 나노와이어가 사용되었다. 전형적으로, 더 나은 광학적 특성(높은 투과율 및 낮은 헤이즈)이 더 높은 종횡비의 (즉, 더 길고 더 얇은) 와이어로 달성될 수 있다.
- [0144] 실시예 2
- [0145] 복합 투명 도전체의 제조
- [0146] 금속 나노와이어가 기판 또는 ITO 막 및 도전성 폴리머 막과 같은 연속적인 도전성 막 상에 퇴적되기 전에 잉크 조성물(ink composition)로 형성될 수 있다.
- [0147] ITO 막이 기판상에 바로 스퍼터링 된 후 나노와이어 층이 퇴적될 수 있다. 또한, 나노와이어 층이 먼저 기판상에 퇴적된 후, 나노와이어 층상에 바로 ITO 막이 스퍼터링될 수 있다.
- [0148] 2차 도전성 매질이 탄소 나노튜브를 포함할 경우, 탄소 나노튜브는 공동-퇴적(co-deposition)을 위해 금속 나노와이어와 함께 동일한 잉크 조성물로 형성될 수 있다. 또는, 탄소 나노튜브는 금속 나노와이어의 퇴적 전후의 연속적 퇴적을 위해 별도 잉크 조성물로 형성될 수 있다.
- [0149] 전형적으로, 잉크 조성물은 나노구조체의 분산(dispersion) 및/또는 기판상에서의 나노구조체의 고정을 돕는 작용물(agents)을 포함한다. 이러한 작용물들은 계면활성제, 점도조절제 등을 포함한다. 잉크 조성물 형성의 상세한 기재는 미국 특허 출원번호 11/504,822호에서 찾을 수 있는데, 이것은 전체로서 본원에 참고문헌으로 포함된다.
- [0150] 금속 나노와이어 퇴적을 위한 전형적인 잉크 조성물은 중량으로, 0.0025% 내지 0.1% 계면활성제(예, Zonyl[®] FSO-100의 경우, 바람직한 범위는 0.0025% 내지 0.05%), 0.02% 내지 4% 점도 조절제(예, 히드록시프로필 메틸 셀룰로오스 혹은 HPMC의 경우, 바람직한 범위는 0.02% 내지 0.5%), 94.5% 내지 99.0% 용매 및 0.05% 내지 1.4% 금속 나노와이어를 포함한다. 적합한 계면활성제의 대표적 예들은 Zonyl[®] FSN, Zonyl[®] FSO, Zonyl[®] FSH, Triton(x100, x114, x45), Dynol(604, 607), n-Dodecyl b-D-maltoside 및 Novek을 포함한다. 적합한 점도 조절제의 예들은 히드록시프로필 메틸 셀룰로오스(HPMC), 메틸 셀룰로오스, 크산탄 검(xanthan gum), 폴리비닐 알콜, 카르복시 메틸 셀룰루오스, 히드록시 에틸 셀룰루오스를 포함한다. 적합한 용매의 예들은 물 및 이소프로판올을 포함한다.
- [0151] 잉크 조성물은 나노와이어의 바람직한 농도에 기반하여 조성될 수 있는데, 이는 기판상에 형성되는 최종 도전성 막의 충전 밀도의 지표이다.
- [0152] 기판은 나노와이어가 퇴적되는 모든 물질이 될 수 있다. 기판은 단단하거나(rigid) 가요성(flexible) 일 수 있다. 바람직하게는, 기판은 또한 광학적으로 깨끗한데, 즉, 물질의 광 투과율이 가시 영역(400 nm - 700 nm)에서 적어도 80% 이다.
- [0153] 단단한 기판의 예들은 유리, 폴리카보네이트, 아크릴 등을 포함한다. 특히, 무알칼리 유리(예, 붕규산염), 저알칼리 유리 및 제로-팽창 유리-세라믹과 같은 특수유리가 사용될 수 있다. 특수 유리는 액정 표시장치(LCD)를

포함하여 얇은 패널 표시장치 시스템에 특히 적합하다.

- [0154] 적합한 가요성 기관들은 폴레에스테르(예, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에스테르 나프탈레이트, 및 폴리카보네이트), 폴리올레핀(예, 선형, 분지형(branched), 및 환형 폴리올레핀), 폴리비닐(예, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리비닐 아세탈, 폴리스틸렌, 폴리아크릴레이트 등), 셀룰로오스 에스테르 염기(예, 셀룰로오스 트리아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트), 폴리에테르설폰과 같은 폴리설폰, 폴리이미드, 실리콘 및 다른 종래의 폴리머 막들을 포함하나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0155] 잉크 조성물은 예를 들어 미국 특허 출원번호 11/504,822호에 개시된 방법에 따라 기관상에 퇴적될 수 있다.
- [0156] 특정 예로서, 은 나노와이어의 수성 분산, 즉 잉크 조성물이 먼저 조성되었다. 은 나노와이어는 폭이 약 35nm 내지 45nm이고 길이가 약 10 μ m이었다. 잉크 조성물은, 중량으로, 0.2% 은 나노와이어, 0.4% HPMC 및 0.025% Triton x100을 포함한다. 그 후, 잉크는 유리 상에서 60초 동안 500 rpm의 속도로 스핀 코팅된 후, 50 °C에서 90초 그리고 180°C에서 90초 동안 후 베이킹(post-baking)되었다. 코팅된 막은 96%(유리를 기준으로 사용할 때)의 투과율 및 3.3%의 헤이즈를 갖고 약 20오姆/스퀘어의 비저항을 갖고 있었다.
- [0157] 당업자가 이해하는 바와 같이, 다른 퇴적 기술, 예를 들어, 좁은 채널, 다이 플로우, 경사 상의 플로우에 의해 예측되는 퇴적 흐름, 슬릿 코팅(slits coating), 그라비아 코팅(gravure coating), 마이크로그라비아 코팅(microgravure coating), 비이드 코팅(bead coating), 딥 코팅(dip coating), 슬롯 다이 코팅(slot die coating) 등이 채택될 수 있다. 인쇄 기술이 또한 잉크 조성물을 패턴이 있거나 패턴 없이 기관 상에 직접 인쇄 하도록 사용될 수 있다. 예를 들어, 잉크젯(inkjet), 플렉소 인쇄(flexoprinting) 및 스크린 인쇄가 채택될 수 있다.
- [0158] 유체의 점성 및 전단 거동(shear behavior) 뿐만 아니라 나노와이어들 사이의 상호작용이 퇴적된 나노와이어들의 분포 및 상호 연결성(interconnectivity)에 영향을 줄 수 있다는 것이 또한 이해된다.
- [0159] 실시예 3
- [0160] 투명 도전체의 광학적 및 전기적 특성의 평가
- [0161] 본원에 개시된 방법에 따라 제조된 복합 투명 도전체는 그들의 광학적 및 전기적 특성을 수립하기 위해 평가되었다.
- [0162] 광 투과성 데이터는 ASTM D1003에서의 방법에 따라 취득되었다. 헤이즈는 BYK 가드너 헤이즈-가드 플러스(BYK Gardner Haze-gard Plus)를 사용하여 측정되었다. 표면 비저항은 Fluke 175 True RMS Multimeter 또는 비접촉(contactless) 저항계(resistance meter), Delcom model 717B 컨덕턴스 모니터를 사용하여 측정되었다. 더 전형적인 장치는 저항 측적용 4 포인트 프로브(point probe)(예, Keithley Instruments)이다.
- [0163] 또한, 나노와이어들의 상호 연결성 및 기관의 영역 덮힘은 광학 현미경 또는 주사 전자 현미경을 통해 관찰될 수 있다.
- [0164] 실시예 4
- [0165] 복합 투명 도전체의 비저항 평가
- [0166] ITO 막이 먼저 유리 기관 상에 스퍼터링되었다. ITO 막은 약 250 Ω /□ 이었다. 은 나노와이어 막이 ITO 막 상에 코팅되었다. 은 나노와이어 막은 면저항이 약 300-500 Ω /□의 도전성 막을 제조하는 잉크 조성물에 기반하였다.
- [0167] 복합 투명 도전체가 한 쌍의 병렬 저항기로서만 취급된다면, 면저항은 약 135-170 Ω /□의 예상치를 갖게 될 것이다. 그러나, 생성된 복합 막은 예상치보다 약 100% 이상 도전성인 50-80 Ω /□ 범위의 면저항을 보였다. 따라서, 결합된 도전성 매질들은 개별 도전성 매질의 단순히 부가된 효과보다 더 우수한 도전성을 보였다.
- [0168] 위의 모든 미국 특허들, 미국 특허출원 공개본들, 미국 특허 출원들, 외국 특허들, 외국 특허 출원들 및 본 명세서 및/또는 출원 데이터 시트에서 열거된 비특허 공개본들은 그들 전체로서 참고문헌으로 본 명세서에 포함된다.
- [0169] 상술한 것으로부터, 본 발명의 특정 실시예들이 이해를 돕기 위해 여기에서 설명되었으나, 본 발명의 사상 및

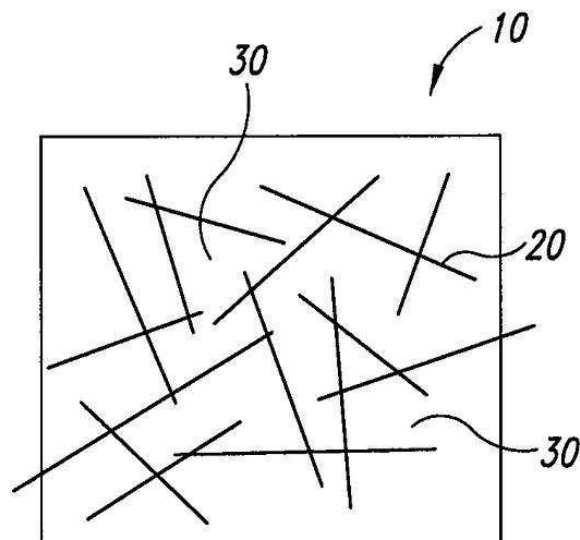
범위를 벗어남이 없이 다양한 변형들이 이뤄질 수 있다는 것을 알 수 있을 것이다. 따라서, 이후의 청구항들에 의한 것 이외에는 본 발명이 제한되지 않는다.

도면의 간단한 설명

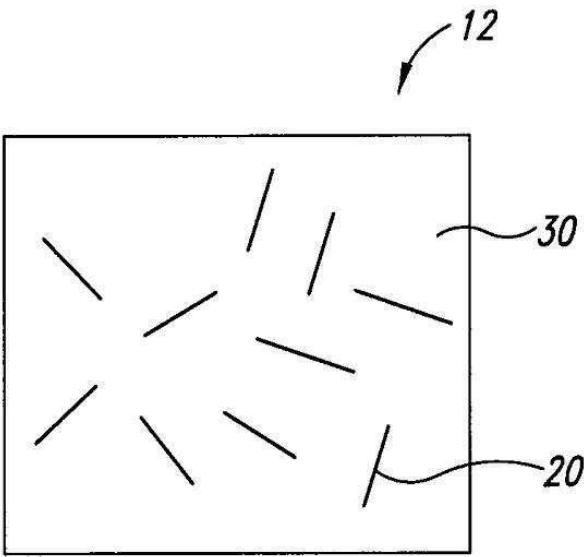
- [0011] 도면들에서, 동일한 참조번호들은 유사한 구성요소들 또는 작용들을 식별한다. 도면들에서 구성요소들의 크기 및 상대적인 위치는 반드시 축척에 맞게 도시되지는 않는다. 예를 들어, 다양한 구성요소들의 모양 및 각도들이 축척에 맞게 도시되지 않으며, 이들 구성요소들 중 일부는 도면 판독을 좋게 하기 위해 임의로 확대되고 배치된다. 나아가, 도시된 바와 같은 구성요소들의 특정 모양들은 특정 구성요소들의 실제 모양에 관한 어떤 정보를 전달하도록 의도되어지는 않으며, 도면들에서 단지 인식을 쉽게 하기 위해 선택되었다.
- [0012] 도 1은 전기적 퍼콜레이션 레벨(above electrical percolation level) 위에서의 금속 나노와이어의 막을 도시한다.
- [0013] 도 2A는 전기적 퍼콜레이션 레벨 아래에서의 금속 나노와이어의 막을 도시한다.
- [0014] 도 2B는 금속 퍼콜레이션 레벨 아래에서 그리고 연속적인 도전성 막과 조합된 금속 나노와이어를 포함하는 복합 투명 도전체를 도시한다.
- [0015] 도 2C는 금속 퍼콜레이션 레벨 아래에서 그리고 제2 유형의 이방성 나노구조체로 형성된 도전성 막과 조합된 금속 나노와이어를 포함하는 복합 투명 도전체를 도시한다.
- [0016] 도 3A는 인접한 금속 나노와이어들 사이에 국한된 불균일한 전기장을 도시한다.
- [0017] 도 3B는 연속적인 도전성 막들의 존재하에 균일한 전기장을 도시한다.
- [0018] 도 4A 내지 도 4C는 금속 나노와이어 및 탄소 나노튜브에 기반하는 복합 투명 도전체의 실시예들을 도시한다.
- [0019] 도 5는 치수가 다른 두개의 서로 다른 유형의 금속 나노와이어들을 갖는 복합 투명 도전체를 도시한다.
- [0020] 도 6A 및 도 6B는 금속 나노와이어 및 금속 산화막에 기반하는 복합 투명 도전체의 실시예들을 도시한다.
- [0021] 도 6C는 한 쌍의 병렬 저항기를 개략적으로 도시한다.
- [0022] 도 7A 및 도 7B는 금속 나노와이어 및 도전성 폴리머 막에 기반하는 복합 투명 도전체의 실시예들을 도시한다.
- [0023] 도 8은 두 개의 투명 전극들 사이에 위치하는 액정 물질을 개략적으로 도시한다.
- [0024] 도 9는 복합 투명 도전체를 포함하는 장치를 도시한다.

도면

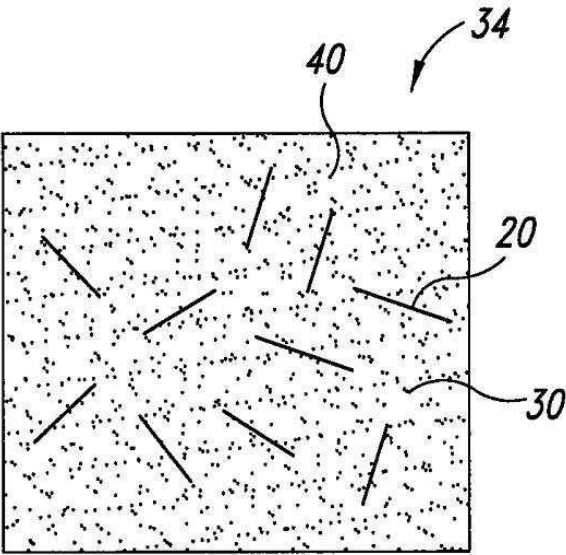
도면1



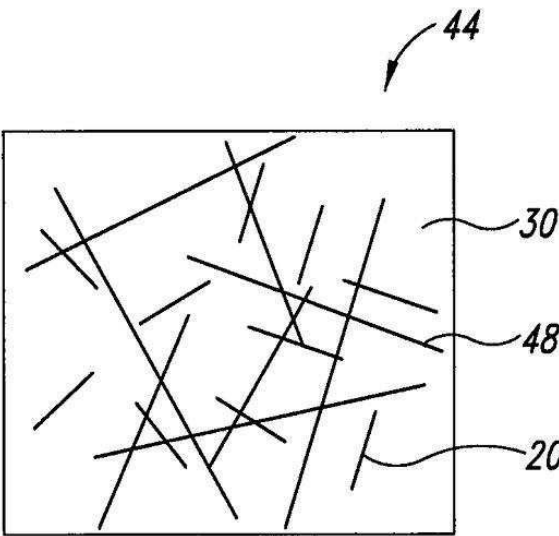
도면2A



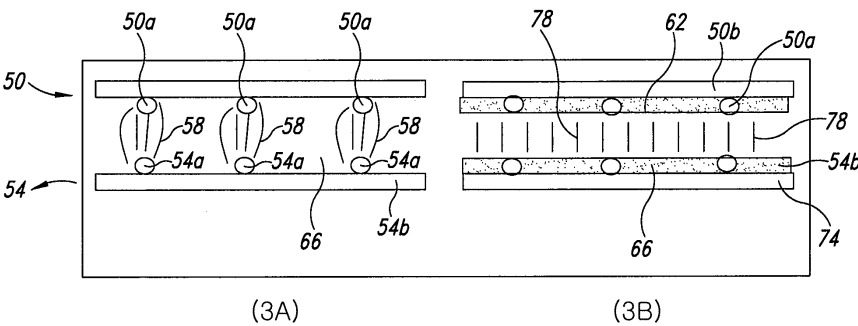
도면2B



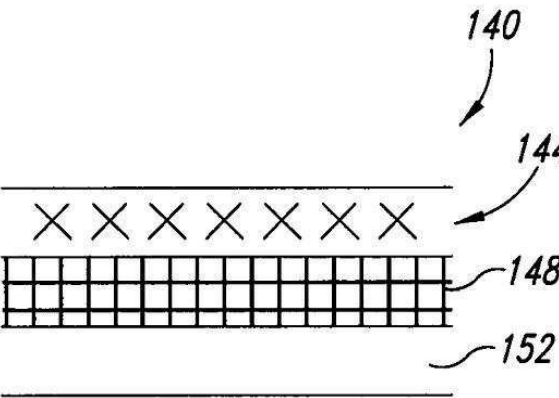
도면2C



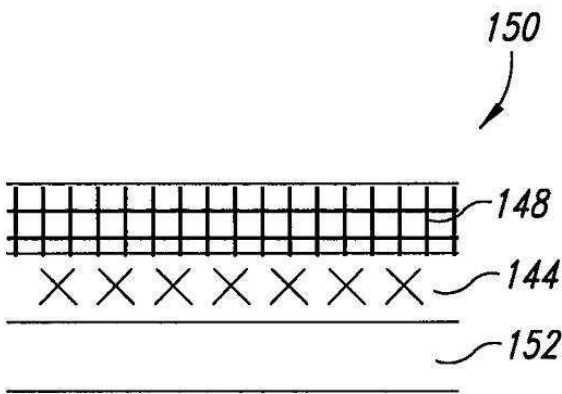
도면3



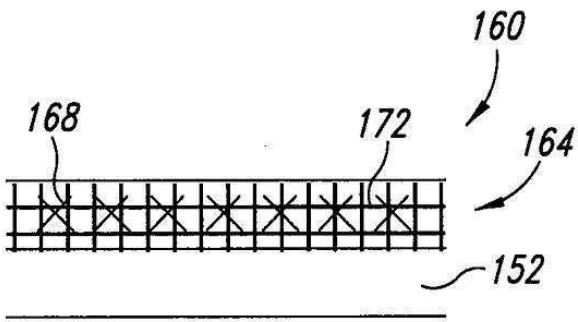
도면4A



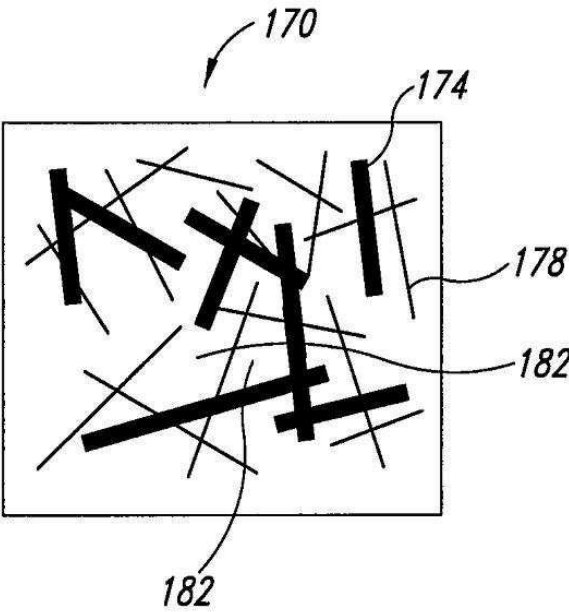
도면4B



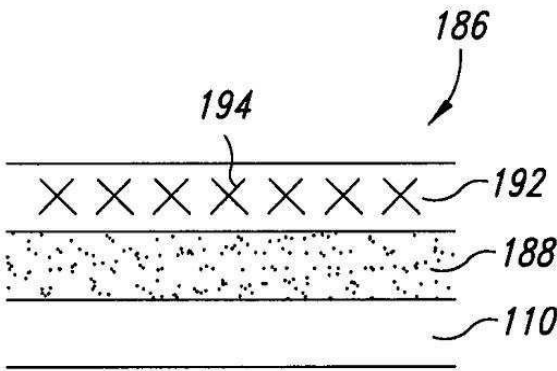
도면4C



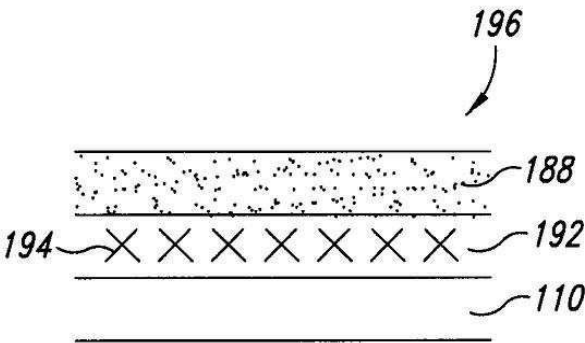
도면5



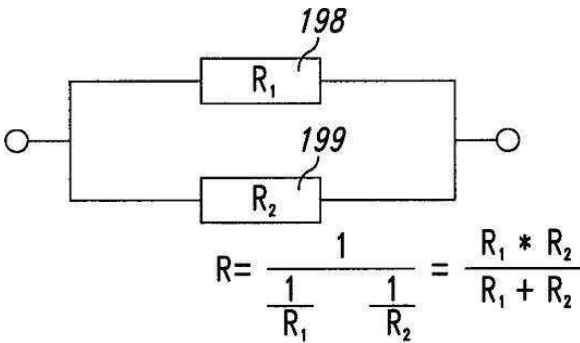
도면6A



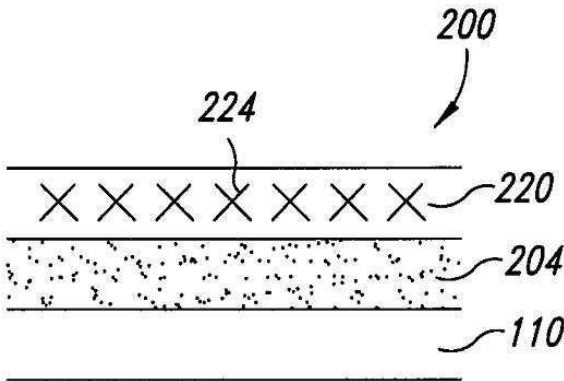
도면6B



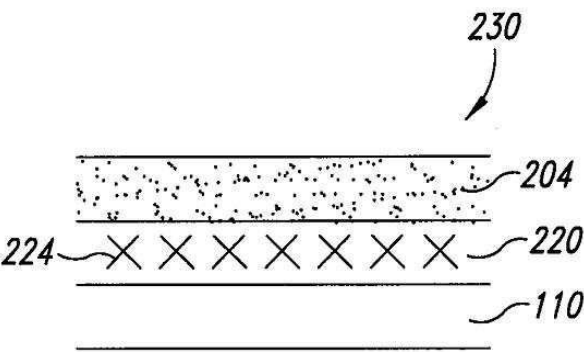
도면6C



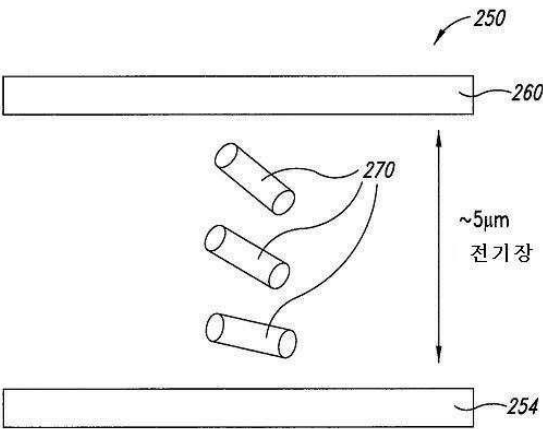
도면7A



도면7B



도면8



도면9

