



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월08일
(11) 등록번호 10-2153428
(24) 등록일자 2020년09월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/02 (2006.01) G02F 1/1343 (2006.01)
G06F 3/041 (2006.01) H01L 31/0224 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01B 1/023 (2013.01)
G02F 1/13439 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7022437
- (22) 출원일자(국제) 2014년02월19일
심사청구일자 2019년01월04일
- (85) 번역문제출일자 2015년08월19일
- (65) 공개번호 10-2015-0120989
- (43) 공개일자 2015년10월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/053931
- (87) 국제공개번호 WO 2014/129504
국제공개일자 2014년08월28일
- (30) 우선권주장
JP-P-2013-031003 2013년02월20일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2004223693 A
JP2011515003 A
US20110253668 A1

- (73) 특허권자
도오쿄 인스티튜드 오브 테크놀로지
일본 도오쿄도 메구로꾸 오카야마 2초메 12-1
에네오스 가부시카가이사
일본국 도쿄도 치요다쿠 오테마치 1 초메 1 반 2
고
- (72) 발명자
사카지리 코이치
일본 152-8550 도오쿄도 메구로꾸 오카야마 2초메
12-1 도오쿄 인스티튜드 오브 테크놀로지 내
아즈마 케이스케
일본 152-8550 도오쿄도 메구로꾸 오카야마 2초메
12-1 도오쿄 인스티튜드 오브 테크놀로지 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인(유한)케이비케이

전체 청구항 수 : 총 8 항

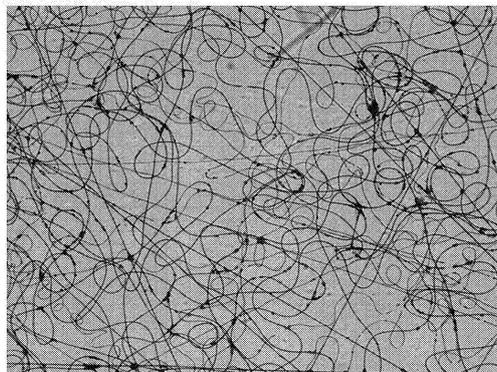
심사관 : 조현주

(54) 발명의 명칭 도전성 나노와이어 네트워크 및 이것을 이용한 도전성 기관 및 투명전극, 그리고 그들의 제조 방법

(57) 요약

도전성 나노와이어 네트워크 및 이것을 이용한 도전성 기관 및 투명전극, 그리고 그들의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 도전성 나노와이어 네트워크는, 실질적으로 끊김이 없는 연속된 도전성 나노와이어가 임의로 네트워크화하고 있는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명에 따른 도전성 나노와이어 네트워크의 제조방법은, 도전층으로 피복된 기관 상에 나노섬유를 임의의 네트워크 형상으로 적용하고, 그 나노섬유로 피복되어 있지 않은 도전층 영역을 제거하며, 이어서 그 나노섬유를 제거하는 것을 특징으로 한다. 더욱이, 그 네트워크의 구조(와이어 직경 및 네트워크 밀도)를 제어함으로써, 투명성과 도전성을 겸비한 투명전극을 얻는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G06F 3/041 (2013.01)

H01L 31/022466 (2013.01)

(72) 발명자

마츠모토 히데토시

일본 152-8550 도오쿄도 메구로꾸 오카야마 2쵸메
12-1 도오쿄 인스티튜드 오브 테크놀로지 내

와타나베 준지

일본 152-8550 도오쿄도 메구로꾸 오카야마 2쵸메
12-1 도오쿄 인스티튜드 오브 테크놀로지 내

토키타 마사토시

일본 152-8550 도오쿄도 메구로꾸 오카야마 2쵸메
12-1 도오쿄 인스티튜드 오브 테크놀로지 내

명세서

청구범위

청구항 1

기판과,

상기 기판 상에 설치된 도전성 나노와이어로 이루어진 도전성 기판으로,

상기 도전성 나노와이어는, 알루미늄으로 구성되고, 끊김이 없는 연속된 나노섬유의 불규칙한 네트워크 형상 패턴으로 이루어지며,

상기 도전성 기판은, 가시광영역의 광투과율이 50% 이상이고, 표면전기저항률이 $500\Omega/\text{cm}^2$ 이하인 것을 특징으로 하는 도전성 기판.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 기판이 투명인 도전성 기판.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 기판이 가요성 수지 기판인 도전성 기판.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 도전성 기판은 투명전극인 도전성 기판.

청구항 5

기판 상에 알루미늄으로 이루어진 도전층으로 피복된 기판을 제작하는 공정,

상기 도전층으로 피복된 상기 기판 상에 평균 직경이 5000nm 이하의 끊김이 없는 연속된 나노섬유를 불규칙한 네트워크 형상으로 퇴적시키는 공정,

상기 기판에 열처리를 실시하고, 상기 나노섬유를 상기 도전층에 밀착시키는 공정,

상기 나노섬유로 피복되어 있지 않은 상기 기판 상의 도전층 영역을 용해하여 제거하는 공정,

이어서 상기 나노섬유를 상기 기판 상에서 용매에 의해 용해 제거하여 도전성 나노와이어 네트워크를 형성하는 공정을 가지는 것을 특징으로 하는 도전성 기판의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 나노섬유는 전계방사법을 이용하여 형성되는 도전성 기판의 제조방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 열처리는, 상기 나노섬유의 유리전이온도 이상의 온도에서의 열처리인 도전성 기판의 제조방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 도전성 기판은, 가시광 영역의 광투과율이 50% 이상이고, 표면전기저항률이 $500\Omega/\text{cm}^2$ 이하인 도전성 기판의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노섬유를 이용한 도전성 나노와이어 네트워크에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 전자 디바이스에 적합하게 사용할 수 있는 그 도전성 나노와이어 네트워크를 이용한 도전성 기판 및 투명전극에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은 이와 같은 도전성 나노와이어 네트워크, 도전성 기판 및 투명전극의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 슬립형 텔레비전, 휴대전화, 스마트폰, 태블릿 등의 표시장치나 터치패널, 태양전지, 일렉트로루미네선스 소자, 전자기 차폐, 기능성 유리 등에 있어서, 투명전극은 필수 요소로 되어 있다. 이들 전자 디바이스에 이용되는 투명전극의 도전성 재료로서, 산화인듐주석(이하, ITO라고 함)이 주류가 되어 있다.

[0003] 하지만, ITO의 원료인 인듐은 희소금속이므로, 종래의 공급에 불안을 안고 있다. 또한, ITO막을 제작하기 위한 스퍼터링 등의 공정의 저생산성에 의하여 저비용화가 어려워, ITO 대체재료가 요구되고 있다.

[0004] 최근, ITO 대체의 새로운 투명도전재료로서, 예를 들어 특허문헌 1에는 금속계 나노와이어 재료를 포함하는 도전층을 패턴화한 투명도전체와 그 제조방법이 제안되어 있다. 또한, 카본나노튜브나 도전성 고분자 등의 섬유형상 도전성 물질을 함유하는 투명도전층을 가지는 투명도전막이 검토되어 있으며, 예를 들어 특허문헌 2에 기재되어 있다.

[0005] 이들은 종래의 ITO막에 대체할 수 있는 높은 투명성과 낮은 전기저항을 나타내는데, 금속계 나노와이어나 카본나노튜브 등의 섬유형상 도전성 물질을 이용한 투명도전층을 가지는 투명도전막으로는, 섬유형상 도전성 물질이 한정이 있는 길이를 가지는 막대형상의 형태이므로, 제조공정에서 섬유형상 도전성 물질이 일정 방향으로 배열되기 쉽고, 이 때문에 투명도전막의 전기특성이나 광학특성에 이방성이 발생하기 쉽다. 그 결과로, 투명도전막의 장소나 방향에 따라서, 전기특성이나 광학특성이 달라, 품질관리상의 어려움과 더불어, 시인성에 문제가 발생할 수 있다는 과제가 남아 있다. 더욱이, 길이에 한정이 있으므로, 섬유형상 도전성 물질 사이의 접점이 적어, 즉 도전패스가 적어, 섬유형상 도전성 물질의 전기특성을 충분히 발휘시킬 수 없다.

[0006] 특허문헌 1 및 2로 대표되는 투명도전막의 특성인 이방성을 해소하기 위하여, 규칙적인 도전성 금속인 메시패턴을 형성함으로써 투명도전막의 특성에 이방성이 발생하지 않도록 한 투명도전막이 검토되어 있다(특허문헌 3). 하지만, 도전성 금속의 메시패턴이 규칙적이므로, 물결무늬가 발생하기 쉽다는 본질적인 문제를 안고 있다.

선행기술문헌

[0008] (특허문헌)

[0009] 특허문헌 1: 일본공표특허공보 2009-505358호

[0010] 특허문헌 2: 일본공개특허공보 2011-168421호

[0011] 특허문헌 3: 일본공개특허공보 2006-352073호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 상기 문제를 일거에 해결하고, 전자 디바이스에 적합하게 사용할 수 있는 도전성 나노와이어 네트워크, 및 그 도전성 나노와이어 네트워크를 이용한 도전성 기관 및 투명전극을 간단한 프로세스로 저비용으로 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명자들은, 상기 과제를 달성하기 위하여, 예의 검토를 거듭한 결과, 도전층으로 피복된 기관 상에 실질적으로 끊김 없는 연속된 나노섬유를 임의의 네트워크 형상으로 적용하고, 그 나노섬유로 피복되어 있지 않은 도전층 영역을 제거한 후, 그 나노섬유를 제거함으로써, 네트워크 형상의 도전체, 즉 실질적으로 끊김 없는 연속된 도전성 나노와이어가 임의로 네트워크화하고 있는 도전성 나노와이어 네트워크를 얻는 동시에, 그 네트워크의 구조(와이어 직경 및 네트워크 밀도)를 제어함으로써, 투명성과 도전성을 겸비한 투명전극이 얻어지는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 효과

[0014] 본 발명은 실질적으로 끊김 없는 연속된 나노섬유의 임의의 네트워크를 이용하고 있으므로, 얻어지는 도전성 나노와이어 네트워크는 등방적이며, 그 도전성 나노와이어 네트워크를 이용한 투명전극은 안정된 물질값을 나타내고, 또한 물결 무늬를 발생시키는 일이 없다. 또한, 종래의 길이에 제한이 있는(유한한 길이를 가지는) 나노와이어와 비교하여, 본 발명에 따른 나노와이어는 와이어 사이의 접점이 많고, 전기저항이 낮은 네트워크가 얻어진다. 그 때문에, 동등한 도전성을 달성하는 데에 필요한 나노와이어의 양(즉, 네트워크의 밀도)을 저감할 수 있고, 그 결과, 보다 높은 투명성을 달성할 수 있다. 따라서, 전자 디바이스에 적합하게 사용할 수 있는 도전성 나노와이어 네트워크를 이용한 투명전극을 제공할 수 있다. 더욱이, 간단한 프로세스로 범용적인 고분자 재료를 나노섬유 원료로 할 수 있으므로 저비용이다. 또한, 본 발명의 투명전극은, 회절내성이 뛰어난 기체를 사용할 수 있으므로, 예를 들어 터치패널용 투명도전막, 전자페이퍼용 투명전극, 플렉시블 박막 태양전지용 투명전극, 플렉시블 디스플레이용 투명전극 등의 회절내성이 요구되는 플렉시블 전자 디바이스에 적합하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명에 따른 도전성 나노와이어 네트워크의 현미경 사진의 일례이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0017] (도전성 나노와이어 네트워크)

[0018] 본 발명의 도전성 나노와이어 네트워크는, 실질적으로 끊김이 없는 연속된 도전성의 나노와이어가 임의로 네트워크(망상)화한 도전체이다. 본 명세서에 있어서 '도전체'라고 하는 경우, 도전성 나노와이어 네트워크 자체뿐만 아니라, 이것을 담지하는 기관 등도 포괄하고 있다. 본 발명의 도전성 나노와이어 네트워크에 있어서, 실질적으로 끊김이 없는 연속된 나노와이어가 임의로 네트워크화하고 있는 형태란, 특정한 도형이나 특정한 도형의 조합으로 구성되는, 예를 들어 삼각형, 사각형, 육각형 등의 n각형, 원, 타원 등, 또는 그들의 조합에 의한 격자모양 등, 일정한 규칙성을 나타내는 네트워크(망상)를 포함하지 않는 것을 의미한다. 원래, 본 발명의 도전성 나노와이어 네트워크는, 전체적으로 불규칙한 형상이면 좋으며, 그 소기의 효과를 나타내는 한, 국소적으로 우연히 발생하는 규칙적인 형상의 망상의 존재를 제외하는 것은 아니다. 본 발명의 도전성 나노와이어 네트워크는, 일례로서, 도전층으로 피복된 기관 상에 적당한 수단으로 네트워크형상의 나노섬유를 적용하고, 나노섬유로 피복되어 있지 않은 도전층 영역을 제거한 후, 네트워크 형상 나노섬유를 제거함으로써 얻을 수 있다. 종래의 금속계 나노와이어나 카본나노튜브 등의 섬유형상 도전성 물질의 길이는 유한하므로, 이들을 이용한 투명도전층을 가지는 투명도전막으로는, 제조공정에서 섬유형상 도전성 물질이 일정 방향으로 배열하기 쉬워, 투명도전막의 전기특성이나 광학특성에 이방성이 발생할 수 있다는 과제가 남아 있는데, 본 발명의 도전성 나노와이어 네트워크는, 실질적으로 끊김이 없는 연속된 임의의 망상의 도전체를 구성하므로, 실질적으로 이방성이 없으며, 또한 망상에 규칙성이 없기 때문에, 실질적으로 물결무늬를 발생시키지 않는다. 또한, 네트워크(망상)의 밀도를 용이하게 제어할 수 있어, 구체적인 용도에 따른 양호한 광투과율과 도전성을 양립시킬 수 있다. 본 발명의 도전성 나노와이어 네트워크를 형성하는 나노섬유는, 연속된 1개의 나노섬유여도 좋고, 독립된 복수의 나노섬유여도 좋다. 어느 것이어도, 각 나노섬유는, 기관 상에 임의로 적용되었을 때에 와이어 사이에 다수의 접

점이 발생하기에 충분한 길이를 가지는 것이 중요하다.

[0019] 상기 도전층으로서, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 크롬, 몰리브덴, 루테튬, 로듐, 파라듐, 은, 카드뮴, 오스뮴, 이리듐, 백금, 금, 알루미늄 등의 금속이나 이들 금속의 합금, 또는 ITO, 인듐갈륨아연산화물(IGZO), 티탄, 산화코발트, 산화아연, 산화바나듐, 산화인듐, 산화알루미늄, 산화니켈, 산화주석, 산화탄탈, 산화니오브, 산화바나듐, 산화지르코늄 등의 금속산화물이나 질화티탄, 질화지르코늄, 질화알루미늄 등의 금속 질화물로 예시되는 금속화합물을 들 수 있는데, 본 발명의 도전성 나노와이어 네트워크의 도전층으로서 이들 로 제한되지 않으며, 어떠한 도전성 물질에도 적용할 수 있다. 또한, 본 발명의 도전성 나노와이어 네트워크를 이용한 투명전극을 제공하는 데에는, 도전성 관점에서 구리, 은, 알루미늄, 산화인듐주석이 바람직하고, 또한 플렉시블 투명전극(투명도전막)을 제공하는 데에는, 알루미늄, 구리 등의 금속 또는 합금이 바람직하며, 더욱이 경량성과 저가격의 관점에서 알루미늄이 보다 바람직하다.

[0020] 도전층의 기판으로서, 수지나 유리 등을 들 수 있는데, 후술하는 도전층 제거공정에서 손상되지 않는 이상 특별히 제한은 없으며, 그 재료, 형상, 구조, 두께 등에 대하여는 공지의 것 중에서 적절히 선택할 수 있다. 수지로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트나 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르, 액정성 방향족 폴리에스테르, 액정성 전방향족 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리메틸아크릴레이트나 폴리에틸아크릴레이트 등의 폴리아크릴산에스테르, 폴리메틸메타크릴레이트나 폴리에틸메타크릴레이트나 폴리히드록시에틸메타크릴레이트 등의 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리올레핀, 시클로올레핀수지, 폴리염화비닐, 폴리스틸렌, 폴리우산, 지방족 폴리아미드, 전방향족 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리노보넨, 폴리술폰, 폴리실과이드, 폴리파라페닐렌벤조비스옥사졸, 폴리우레탄, 에폭시수지, 트리아세틸셀룰로오스 등의 당계 고분자, 폴리불화비닐리덴 등의 불소 함유 고분자, 폴리실록산이나 폴리실세스키옥산이나 폴리실란 등의 실리콘 함유 고분자, 폴리포스파젠 등의 인함유 고분자, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 또는 이들 물질의 공중합체 또는 혼합물을 들 수 있다. 여기에서, 공중합체로서는, 임의의 공중합체, 교호공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체를 포함하는 어떠한 공중합체여도 좋으며, 이들은 2종류 이상의 복수 성분으로 구성되어 있어도 좋다. 더욱이, 유리로서는, 통상의 소다유리 등을 이용할 수 있다. 더욱이, 수지와 유리를 조합한 기판, 2종류 이상의 수지를 적층한 기판 등의 복합기판이어도 좋다. 기판의 종류는 상술한 예로 한정되지 않으며, 용도에 따라서 투명성, 내구성, 비용 등에서 최적의 것을 선택할 수 있고, 기판의 두께는 투명전극으로서의 기능을 고려하면, 1 μ m 이상 2000 μ m 이하가 바람직하다. 또한, 본 발명의 도전성 나노와이어 네트워크를 이용한 투명전극 중, 특히 플렉시블 투명전극(투명도전막)을 제공하는 데에는, 투명성, 치수안정성, 두께의 균일성, 강도, 내열성, 내약품성, 내수성 등의 성질로부터 폴리에스테르가 바람직한 예로 들어지는데, 이것으로 제한되는 것은 아니며 용도에 따라서 적절히 선택할 수 있다. 이러한 경우, 기판의 두께로는, 투명성에 더하여, 기판의 가요성 또는 유연성을 고려할 필요가 있어, 1 μ m 이상 500 μ m 이하가 바람직한데, 용도에 의존하므로, 이 범위로 한정되는 것은 아니다.

[0021] 상기 도전층으로 피복된 기판의 제작방법, 즉 기판의 도전성 물질에 의한 피복방법으로서, 스퍼터링, 진공증착, 이온플레이팅 등의 물리적 제작법, 스프레이법, 담금법, CVD법 등의 화학적 제작법이나 도금 등을 들 수 있는데, 피복하는 도전성 물질에 적합한 균일하게 피복할 수 있다면 어떠한 방법이어도 좋다. 도전층의 두께로는 용도에 따라서 최적의 두께를 설정할 수 있으며, 피복하는 도전층의 저항값 등에 의존하는데, 1nm 이상 500nm 이하의 두께가 바람직하다.

[0022] 도전층으로 피복된 기판 상에 적용하는 나노섬유로는, 끊김이 없이 연속된 네트워크 형상에 적용할 수 있다면 어떠한 종류의 나노섬유라도 좋다. 단, 먼저 일례로 든 도전성 나노와이어 네트워크의 제조방법에 있어서는, 도전성 나노와이어 네트워크를 얻기 위한 최종 공정에서 나노섬유를 용매 등으로 제거할 필요가 있으므로, 기판에 이용하는 재료와는 다른 재료의 나노섬유를 사용하는 것은 된다. 사용할 수 있는 나노섬유로는, 폴리에틸렌테레프탈레이트나 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르, 액정성 방향족 폴리에스테르, 액정성 전방향족 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리메틸아크릴레이트나 폴리에틸아크릴레이트 등의 폴리아크릴산에스테르, 폴리메틸메타크릴레이트나 폴리에틸메타크릴레이트나 폴리히드록시에틸메타크릴레이트 등의 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 폴리메타크릴아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 시클로올레핀 수지, 폴리염화비닐, 폴리스틸렌, 폴리우산, 지방족 폴리아미드, 전방향족 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리노보넨, 폴리술폰, 폴리실과이드, 폴리파라페닐렌벤조비스옥사졸, 폴리아세틸렌이나 폴리피롤이나 폴리티오펜 등의 도전성 고분자, 폴리우레탄, 에폭시수지, 페놀수지, 초산셀룰로오스, 질산셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 키친·키토산 등의 당계 고분자, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈 등의 친수성 고분자, 폴리벤질글루타메이트 등의 폴리펩티드, 폴리불화비닐리덴 등의 불소함유 고

분자, 폴리실록산이나 폴리실세스키옥산이나 폴리실란 등의 실리콘함유 고분자, 폴리포스파젠 등의 인함유 고분자, 아크릴로니트릴-부타디엔-스틸렌 공중합체 또는 이들 물질의 공중합체 또는 혼합물을 들 수 있다. 여기에서, 공중합체로서는, 임의의 공중합체, 교호공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체를 포함하는 어떠한 공중합체여도 좋으며, 이들은 2종류 이상의 복수 성분으로 구성되어 있어도 좋다. 더욱이, 예를 들어 트리카르복사미드 등의 저분자 화합물로 비공유 결합 상호작용에 의하여 자기집합하는 초분자화합물로부터 얻어지는 초분자섬유를 나노섬유로서 사용하는 것도 가능하다.

[0023] 도전층으로 피복된 기관 상으로의 나노섬유의 적용방법으로서, 전계방사법, 권주게이트(conjugate)용융방사법, 멜트블로우법 등의 방사방법에 의하여 직접적으로 퇴적시키는 방법, 미리 적당한 방법으로 방사된 나노섬유를 기관 상에 산포하는 방법, 미리 네트워크 형상으로 형성된 나노섬유를 기관 상에 부착시키는 방법, 네트워크를 형성하는 고분자나 초분자의 겔 등을 기관 상에 스핀코트하는 방법을 들 수 있는데, 이들로 한정되는 것은 아니며, 도전층으로 피복된 기관에 손상을 주지않는 이상, 임의의 적용방법을 채용할 수 있다. 특히, 상온에서 방사가 가능하고, 나노섬유의 직경이나 네트워크의 밀도를 제어하기 쉬운 전계방사법이 바람직하다. 전계방사법에 의한 나노섬유의 직경·밀도의 제어방법으로는, 방사액의 점도, 전기전도도, 표면장력, 용매비점 등의 용액물성과, 인가전압, 노즐-기관간 거리, 용액공급속도 등 프로세스 조건을 조절함으로써, 나노섬유의 직경을 제어할 수 있다. 이들 제어인자 중, 특히 방사액의 점도와 전기전도도의 조정이 범용적인 제어방법으로 이용되고 있다. 구체적으로는, 방사액 점도는, 방사액 중에 포함되는 용질분자(고분자 또는 졸·겔 전구체)의 분자량, 농도, 및 방사액의 온도 조절에 의하여 제어할 수 있고, 또한 방사액의 전기전도도는 방사액 중으로의 전해질의 첨가에 의하여 제어할 수 있다. 일반적으로, 방사액에 포함되는 용질분자가 고분자량 및 저농도일수록, 또한 방사액의 전기전도도가 고전장장 하에서의 대전유도를 방해하지 않는 범위에 있어서 클수록, 나노섬유의 직경을 얇게 할 수 있다. 용질분자의 분자량 및 농도에 대하여는 균일한 방사액의 조제가 가능하다면, 적절히 용도에 따라서 선택할 수 있다. 또한, 전해질로는, 피리딘, 초산, 아민 등의 유기용매나 리튬염, 나트륨염, 칼륨염, 탄산염 등의 무기염을 들 수 있다. 균일한 방사액의 조제가 가능하다면 이들에 제한은 없다. 나노섬유의 밀도는, 전계방사시간을 제어함으로써 용이하게 행할 수 있다. 나노섬유의 밀도는 전계방사시간과 함께 높아지는데, 전계방사시간은 사용하는 전계방사용액의 종류나 농도, 더욱이 장치에 의존하므로, 일률적으로 말할 수는 없지만, 특별히 제한되는 것은 아니며, 용도에 따라서 적절히 선택할 수 있다.

[0024] 도전층으로 피복된 기관 상에 적용하는 나노섬유의 직경으로는, 도전층의 저항값이나 용도에 의존하는데, 평균 직경으로서 5000nm 이하가 바람직하고, 광산란에 의한 투명성의 저하가 특별히 걱정되는 경우에는, 2000nm 이하가 보다 바람직하고, 더욱이 1000nm 이하가 특히 바람직하다.

[0025] 적용된 나노섬유는, 도전층의 마스크로서 기능시키기 위하여, 도전층과 밀착시킬 필요가 있다. 이러한 밀착이 불충분하면, 얻어지는 도전성 나노와이어 네트워크에 단선 등의 결함이 발생하여, 도전성이 저하할 우려가 있다. 적용된 나노섬유의 도전층에 대한 밀착성을 높이는 방법으로서, 예를 들어 나노섬유의 유리전이온도 이상에서 열처리하는 것이 효과적이다. 열처리 온도나 열처리 시간은, 기관 및 나노섬유의 열특성이나 점도에 의존하는데, 예를 들어 200℃에서 1분 이상 행하는 것이 바람직하고, 열변성을 방지하는 관점에서 200분 이하가 바람직하다.

[0026] 나노섬유로 피복되어 있지 않은 도전층 영역을 제거하는 방법으로는, 도전층을 형성하는 도전성 물질의 특성에 의존하는데, 예를 들어 염산, 질산 등의 산성수용액, 또는 수산화나트륨이나 수산화칼륨 수용액에 침지하고, 도전성 물질을 이온화 또는 착이온화시키는 것 등에 의하여 상기 수용액 중에 용해시키는 습식법을 들 수 있다. 침지시간이나 온도 등은 사용하는 상기 수용액의 종류나 농도 및 용해시키는 도전층의 종류나 두께에 따라서 적절히 선택할 수 있고, 필요에 따라서 유기계 가스나 할로젠계 가스를 사용한 건식법에 의하여 대신할 수 있다.

[0027] 나노섬유로 피복되어 있지 않은 도전층 영역을 제거한 후에는, 도전성 물질이 이온화 또는 착이온화한 화합물이나 수용액 중에 포함되어 있는 용질 등의 불순물을 제거하기 위하여, 나노섬유로 피복된 도전성 네트워크를 포함하는 기관을 물 등으로 충분히 세정하는 것이 바람직하다.

[0028] 이어서, 네트워크 형상 나노섬유를 제거함으로써, 네트워크 형상 나노섬유의 임의의 궤적을 반영한 도전성 나노와이어 네트워크를 얻을 수 있다. 네트워크 형상 나노섬유를 제거하는 방법으로는, 사용하고 있는 나노섬유의 용해성 및 기관과 도전층의 용해성을 적절히 고려하여 적당한 용매를 선택할 필요가 있다. 즉, 나노섬유를 용해할 수 있는 용매이고, 또한 기관 및 도전층을 용해하지 않은 용매를 적절히 선택하여, 나노섬유의 용해제거법을 행한다.

[0029] (도전성 나노와이어 네트워크를 이용한 투명전극)

[0030] 본 발명의 도전성 나노와이어 네트워크를 이용한 투명전극은, 상기 도전성 나노와이어 네트워크의 밀도 등을 용도에 따라서 최적화함으로써 얻어지며, 유리 등의 강성기판을 사용한 투명전극 및 수지 등의 유연성 기판을 사용한 투명전극(투명도전막)이다. 투명전극으로서 적합하게 사용하기 위하여는, 용도에 의존하는데, 가시광영역(약 400nm~700nm)의 투과율이 50% 이상, 보다 바람직하게는 70% 이상의 투명성을 가지는 것이 바람직하다. 또한, 표면저항률로는, 용도에 의존하는데, 1000Ω/□ 이하, 보다 바람직하게는 500Ω/□ 이하인 것이 바람직하다. 본 발명의 도전성 나노와이어 네트워크를 이용한 투명전극은, 예를 들어 상기에서 나타낸 바와 같은 기판, 도전층, 나노섬유를 다중 다양한 조합으로 얻기 위하여, 각각의 조건을 한정하는 것은 불가능하지만, 투명전극으로서의 기능을 잃지 않는 범위에서, 기판의 종류와 두께, 도전층의 종류와 두께, 나노섬유의 직경과 네트워크의 밀도 등을 적절히 설정함으로써, 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 도저성 나노와이어 네트워크를 이용한 투명전극은, 망상에 규칙성이 없기 때문에 실질적으로 물결 무늬를 발생시키지 않는다.

[0031] 실시예

[0032] 이하, 본 발명의 실시예에 의하여 더욱 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이 실시예에 의하여 어떠한 한정도 없으며, 특허청구범위에 기재된 본 발명의 취지의 범위에서 적절히 다양한 변경을 행할 수 있다. 또한, 각 실시예에 있어서의 도전성 나노와이어 네트워크의 여러 물성값을 다음에 기재한 방법에 의하여 측정하였다.

[0033] <평균직경>

[0034] 직경을 주사형 전자현미경(JEOL사 제품 JCM-5700)을 이용하여, 임의로 50군데 측정하여서 평균값을 산출하였다.

[0035] <투과율>

[0036] 400nm에서 700nm의 투과율을 가시자의 분광광도계(일본분광사 제품 V-570)를 이용하여 측정하였다. 기판으로서 사용한 수지필름을 백그라운드로 하여 제외하고, 550nm에 있어서의 투과율을 도전성 나노와이어 네트워크의 투과율로 하였다.

[0037] <표면저항률>

[0038] 투명도전막을 5cm 네모로 잘라내어 측정용 시료로 하였다. 임의로 10군데 선택하여, 4탐침법 저항률계(미츠비시 화학사 제품 로레스타 EP MCP-T360형)를 이용하여, 4탐침 프로브를 대고 표면저항률을 측정하고, 10군데의 평균을 표면저항률로 하였다.

[0039] 실시예 1

[0040] 도전층으로서 두께 100nm의 알루미늄으로 피복된 두께 25μm의 폴리에틸렌테레프탈레이트를 기판으로서 이용하고, 1mL 용량의 시린지를 이용하며, 전극간거리 10cm, 전위차 15kV, 송액속도 3.33 μL/분으로 전계방사법(직류고압전원: 마츠사다 프레스전 HAR-100P 0.3, 시린지펌프: 미나토컨셉 MCIP-III)에 의하여, 폴리메타크릴산메틸(중량평균분자량 9만1500)(와코준야쿠 제품)의 나노섬유를 기판 상에 5초간 퇴적시켰다. 얻어진 섬유의 평균섬유직경은 600nm이었다. 여기에서, 폴리메타크릴산메틸의 전계방사용 용액으로서, 농도 25wt%의 DMF(N,N'-디메틸포름아미드)(와코준야쿠 제품) 용액을 사용하였다. 다음으로, 나노섬유가 퇴적된 알루미늄 도전층을 포함하는 폴리에틸렌테레프탈레이트 기판을 200℃에서 1분 열처리하고, 나노섬유를 알루미늄 도전층에 밀착시켰다. 그 결과, 평균섬유직경은 1200nm로 확대되었다. 그 후, 나노섬유가 퇴적된 알루미늄 도전층을 포함하는 폴리에틸렌테레프탈레이트 기판을 상온에서 1M 수산화칼륨 수용액에 2분간 침지하고, 나노섬유로 덮여 있지 않은 알루미늄 부분을 용해 제거하며, 물로 세정하였다. 마지막으로, 나노섬유를 아세톤으로 용해 제거하고, 끊김이 없는 연속된 임의의 도전성 나노와이어 네트워크(평균폭: 1150nm)를 얻었다. 투명전극으로서의 평가를 행한 결과, 투과율을 78%, 표면저항률은 51Ω/□이었다. 또한, 얻어진 도전성 나노와이어 네트워크는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 기판의 가요성에 추종하는 신축성을 나타내었다. 더욱이, 얻어진 투명전극에 있어서 지각할 수 있는 물결 무늬는 발생하지 않았다.

[0041] 실시예 2

[0042] 실시예 1과 같은 알루미늄을 도전층으로 하는 폴리에틸렌테레프탈레이트를 기판으로서 이용하고, 1mL 용량의 시린지를 이용하며, 전극간 거리 15cm, 전위차 4.5kV, 송액속도 5 μL/분으로 전계방사법에 의하여, 폴리스틸렌(중량평균분자량 2300만)의 나노섬유를 기판 상에 3분간 퇴적시켰다. 얻어진 섬유의 평균섬유직경은 300nm이었다. 여기에서, 폴리스틸렌의 전계방사용 용액으로서, 농도 0.20wt%의 DMF/테트라하이드로푸란(질량비 1대1) 용액을 사용하였다. 다음으로, 나노섬유가 퇴적된 알루미늄 도전층을 포함하는 폴리에틸렌테레프탈레이트 기판을 200℃에서 30분 열처리하고, 나노섬유를 알루미늄 도전층에 밀착시켰다. 그 결과, 평균섬유직경은 600nm로 확대되었

다. 그 후, 나노섬유가 퇴적된 알루미늄 도전층을 포함하는 폴리에틸렌테레프탈레이트 기판을 상온에서 1M 수산화나트륨 수용액에 3분간 침지하고, 나노섬유로 덮여 있지 않은 알루미늄 부분을 용해 제거하며, 물로 세정하였다. 마지막으로, 나노섬유를 클로로포름으로 용해 제거하고, 끊김이 없는 연속된 임의의 도전성 나노와이어 네트워크(평균폭: 600nm)를 얻었다. 투명전극으로서의 평가를 행한 결과, 투과율은 80%, 표면저항률은 62Ω/□이었다. 또한, 얻어진 도전성 나노와이어 네트워크는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 기판의 가요성에 추종하는 신축성을 나타내었다. 더욱이, 얻어진 투명전극에 있어서 지각할 수 있는 물결 무늬는 발생하지 않았다.

[0043] 실시예 3

[0044] 실시예 2와 마찬가지로 행하고, 끊김이 없는 연속된 임의의 도전성 나노와이어 네트워크를 얻었다. 단, 폴리스틸렌의 농도를 0.25wt%로 하였다. 또한, 얻어진 섬유의 평균섬유직경은 300nm이었다. 열처리 후의 섬유의 평균섬유직경과 나노와이어의 평균폭은 600nm이었다. 투명전극으로서의 평가를 행한 결과, 투과율은 76%, 표면저항률은 45Ω/□이었다. 또한, 얻어진 도전성 나노와이어 네트워크는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 기판의 가요성에 추종하는 신축성을 나타내었다. 더욱이, 얻어진 투명전극에 있어서 지각할 수 있는 물결 무늬는 발생하지 않았다.

[0045] 얻어진 도전성 나노와이어 네트워크의 현미경 사진을 도 1에 나타낸다. 끊기 없는 연속된 나노와이어가 임의로 네트워크(망상)화하고 있는 형태를 알 수 있다.

[0046] 실시예 4

[0047] 실시예 3과 마찬가지로 행하고, 끊김이 없는 연속된 임의의 도전성 나노와이어 네트워크를 얻었다. 단, 전계방사법에 의한 나노섬유의 퇴적시간을 1분으로 하였다. 얻어진 섬유의 평균섬유직경은 300nm이었다. 열처리 후의 섬유의 평균섬유직경과 나노와이어의 평균폭은 600nm이었다. 투명전극으로서의 평가를 행한 결과, 투과율은 93%, 표면저항률은 125Ω/□이었다. 또한, 얻어진 도전성 나노와이어 네트워크는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 기판의 가요성에 추종하는 신축성을 나타내었다. 더욱이, 얻어진 투명전극에 있어서 지각할 수 있는 물결 무늬는 발생하지 않았다.

[0048] 실시예 5

[0049] 실시예 3과 마찬가지로 행하고, 끊김이 없는 연속된 임의의 도전성 나노와이어 네트워크를 얻었다. 단, 전계방사법에 의한 나노섬유의 퇴적시간을 5분으로 하였다. 얻어진 섬유의 평균섬유직경은 300nm이었다. 열처리 후의 섬유의 평균섬유직경과 나노와이어의 평균폭은 600nm이었다. 투명전극으로서의 평가를 행한 결과, 투과율은 68%, 표면저항률은 24Ω/□이었다. 또한, 얻어진 도전성 나노와이어 네트워크는 폴리에틸렌테레프탈레이트 기판의 가요성에 추종하는 신축성을 나타내었다. 더욱이, 얻어진 투명전극에 있어서 지각할 수 있는 물결 무늬는 발생하지 않았다.

[0050] 실시예 6

[0051] 실시예 2와 마찬가지로 행하고, 끊김이 없는 연속된 임의의 도전성 나노와이어 네트워크를 얻었다. 단, 폴리스틸렌의 농도를 0.98wt%로 하였다. 또한, 얻어진 섬유의 평균섬유직경은 750nm이었다. 열처리 후의 섬유의 평균섬유직경과 나노와이어의 폭은 1500nm이었다. 투명전극으로서의 평가를 행한 결과, 투과율은 35%, 표면저항률은 6Ω/□이었다. 또한, 얻어진 도전성 나노와이어 네트워크는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 기판의 가요성에 추종하는 신축성을 나타내었다. 더욱이, 얻어진 투명전극에 있어서 지각할 수 있는 물결 무늬는 발생하지 않았다.

[0052] 실시예 7

[0053] 실시예 6 과 마찬가지로 행하고, 끊김이 없는 연속된 임의의 도전성 나노와이어 네트워크를 얻었다. 단, 전계방사법에 의한 나노섬유의 퇴적시간을 1분으로 하였다. 얻어진 섬유의 평균섬유직경은 750nm이었다. 열처리 후의 섬유의 평균섬유직경과 나노와이어의 평균폭은 1500nm이었다. 투명전극으로서의 평가를 행한 결과, 투과율은 64%, 표면저항률은 27Ω/□이었다. 또한, 얻어진 도전성 나노와이어 네트워크는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 기판의 가요성에 추종하는 신축성을 나타내었다. 더욱이, 얻어진 투명전극에 있어서 지각할 수 있는 물결 무늬는 발생하지 않았다.

[0054] 실시예 8

[0055] 실시예 6과 마찬가지로 행하고, 끊김이 없는 연속된 임의의 도전성 나노와이어 네트워크를 얻었다. 단, 전계방사법에 의한 나노섬유의 퇴적시간을 0.5분으로 하였다. 얻어진 섬유의 평균섬유직경은 750nm이었다. 열처리 후

의 섬유유 평균섬유직경과 나노와이어의 평균폭은 1500nm이었다. 투명전극으로서의 평가를 행한 결과, 투과율은 77%, 표면저항률은 76Ω/□이었다. 또한, 얻어진 도전성 나노와이어 네트워크는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 기관의 가요성에 추종하는 신축성을 나타내었다. 더욱이, 얻어진 투명전극에 있어서 지각할 수 있는 물결 무늬는 발생하지 않았다.

[0056] 실시예 9

[0057] 실시예 2와 마찬가지로 행하고, 끊김이 없는 연속된 임의의 도전성 나노와이어 네트워크를 얻었다. 단, 전계방사법에 의한 나노섬유의 퇴적시간을 2분으로 하였다. 또한, 폴리스틸렌의 전계방사용 용액으로서, 농도 0.05wt%의 DMF/테트라하이드로푸란(질량비 1대3) 용액을 사용하였다. 더욱이, 열처리 온도를 160℃로 하였다. 얻어진 섬유유 평균섬유직경은 170nm이었다. 열처리 후의 섬유유 평균섬유직경과 나노와이어의 평균폭은 300nm이었다. 투명전극으로서의 평가를 행한 결과, 투과율은 84%, 표면저항률은 109Ω/□이었다. 또한, 얻어진 도전성 나노와이어 네트워크는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 기관의 가요성에 추종하는 신축성을 나타내었다. 더욱이, 얻어진 투명전극에 있어서 지각할 수 있는 물결 무늬는 발생하지 않았다.

[0058] 이상의 실시예의 결과가 나타내는 바와 같이, 종래에 없는 끊김이 없는 연속된 임의의 도전성 나노와이어 네트워크를 발명한 것과 동시에 이것을 이용한 것이 투명전극으로서 유용하다는 것을 알 수 있다.

[0059] 산업상의 이용가능성

[0060] 본 발명은, 종래에 예가 없는 끊김이 없는 연속된 임의의 도전성 나노와이어 네트워크와 그 도전성 나노와이어 네트워크를 이용한 도전성 기관 및 투명전극을 간이한 프로세스로 저비용으로 제공하는 것으로, 표시장치나 터치패널 등의 전자 디바이스에 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 특히 회절내성이 요구되는 플렉시블 전자 디바이스에 매우 유용하다.

도면

도면1

