



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월03일
(11) 등록번호 10-1574320
(24) 등록일자 2015년11월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/24 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01)
C09D 11/52 (2014.01) H01B 5/14 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7007187
- (22) 출원일자(국제) 2010년08월24일
심사청구일자 2013년02월27일
- (85) 번역문제출일자 2012년03월20일
- (65) 공개번호 10-2012-0065361
- (43) 공개일자 2012년06월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2010/046541
- (87) 국제공개번호 WO 2011/066010
국제공개일자 2011년06월03일
- (30) 우선권주장
61/274,974 2009년08월24일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
US20080143906 A1
WO2009017852 A2

- (73) 특허권자
캠브리오스 테크놀로지스 코포레이션
미국 캘리포니아 94085 쉐니베일 이스트 아르크
애비뉴 930
- (72) 발명자
알라망드, 피에르-마크
미국 95110 캘리포니아 산호세 포레스탈 애비뉴
1223
- (74) 대리인
특허법인에이아이피

전체 청구항 수 : 총 4 항

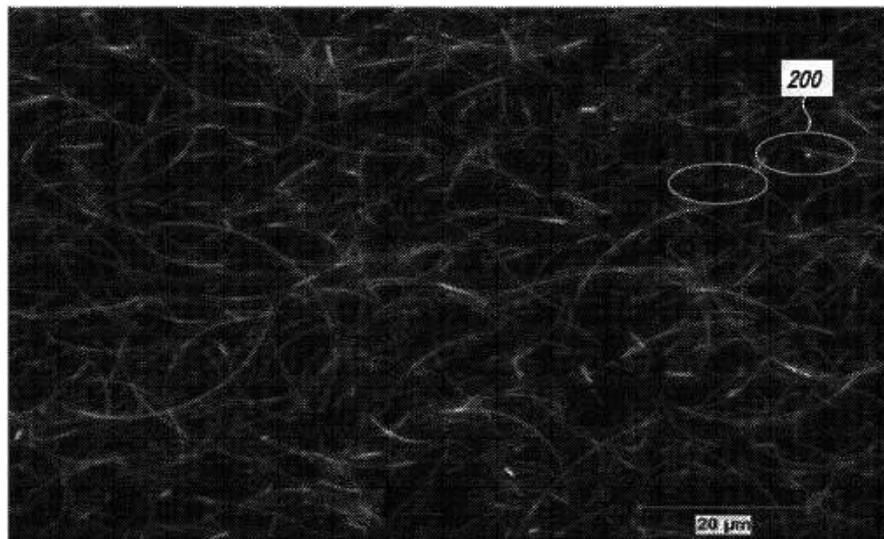
심사관 : 박정근

(54) 발명의 명칭 금속 나노구조체의 정제 및 이로부터 제조된 개선된 헤이즈의 투명 전도체

(57) 요약

낮은 중횡비의 형상을 갖는 나노구조체들뿐만 아니라 상대적으로 높은 중횡비를 갖는 나노구조체들을 포함하는 조약하고 복잡한 반응 혼합물로부터 금속 나노와이어들을 분리하고 정제하는 방법, 및 상기 정제된 나노구조체들로부터 제조된 전도성 필름이 제공된다.

대표도 - 도2



명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

적어도 200 ohm/sq의 저항을 갖는 복수개의 은 나노와이어들의 전도성 네트워크; 및 전도성 필름의 mm² 면적 당 중량비가 10 미만인 1500개 이하의 나노구조체들을 포함하는 전도성 필름.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 전도성 필름의 헤이즈가 0.5% 이하인 전도성 필름.

청구항 16

제14항에 있어서, 상기 전도성 필름이 적어도 600 ohm/sq의 저항을 가지며 상기 전도성 필름의 mm² 면적 당 중량비가 10 미만인 500개 이하의 나노구조체들을 포함하는 전도성 필름.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 전도성 필름의 헤이즈가 0.25% 이하인 전도성 필름.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 관련 출원에의 교차-참조
- [0002] 본 출원은 2009. 8. 24. 출원된 미국 특허 가출원 제61/274,974호에 35 U.S.C. § 119(e) 하에 우선권 이익을 주장한다. 상기 출원은 참조에 의해 전체가 본원에 혼입된다.
- [0003] 배경 기술
- [0004] 기술 분야
- [0005] 본 출원은 금속 나노구조체의 정제 및 이로부터 제조된 낮은 헤이즈의 투명 전도체에 관한 것이다.

관련 기술에 대한 설명

- [0007] 투명 전도체는 광학적으로 투명하고 전기적으로는 전도성인 필름이다. 이것들은 디스플레이, 터치-패널, 광전지(PV), 다양한 유형의 e-페이퍼, 정전차폐, 가열 또는 무-반사 코팅제(예: 창문) 등의 분야에서 널리 사용되고 있다. 전도성 나노구조체와 같은 하나 이상의 전도성 매개체(media)에 기반한 투명 전도체들이 다양한 기술들을 사용하여 생산되어 왔다. 일반적으로, 상기 전도성 나노구조체들은 긴 범위 상호연결을 통해 전도성 네트워크를 형성한다.
- [0008] 목적하는 용도에 따라서, 투명 전도체들은 예를 들어, 면 저항성, 광학적 투과도 및 헤이즈를 포함한 미리 예정된 성능 파라미터를 갖도록 생성될 수 있다. 이러한 성능 파라미터들은 일반적으로 상기 전도성 나노구조체들의 형태 및 단분산성(monodispersity)과 직접 관련이 있다.
- [0009] 금속 나노구조체를 제조하는 현재 이용가능한 합성법들은 일반적으로 다양한 범위의 나노구조 형태들을 생산하며, 이들 모두가 바람직한 것은 아니다. 따라서, 본 기술이 속한 업계에서 특정 바람직한 형태를 갖는 금속 나노구조체들을 분리하고 강화시킬 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 간단한 요약
- [0011] 상대적으로 낮은 중형비(aspect ratio) 형상을 갖는 나노구조체뿐 아니라 상대적으로 높은 중형비를 포함하는 조약하고 복잡한 반응 혼합물로부터 금속 나노와이어들을 분리하고 정제하는 방법, 및 상기 정제된 나노구조체로 제조된 전도성 필름이 제공된다.
- [0012] 일 양태는 금속 나노와이어들을 분리시키는 방법을 제공하며, 상기 방법은,

- [0013] (a) 중횡비가 10 이상인 나노구조체들 및 중횡비가 10 이하인 나노구조체들을 포함하는 나노구조체들의 조 혼합물을 제공하는 단계로, 상기 조 혼합물들은 폴리올 용매 중 현탁되고;
- [0014] (b) 상기 조 혼합물을 물과 배합함으로써 제1의 희석된 조 혼합물을 제공하는 단계;
- [0015] (c) 상기 희석된 조 혼합물을 케톤과 배합함으로써 배합된 케톤 혼합물을 제공하는 단계;
- [0016] (d) 상기 배합된 케톤 혼합물을 침전시켜, 중횡비가 10 이상인 나노구조체를 포함하는 침전물, 및 중횡비가 10 이하인 나노구조체의 적어도 일부를 포함하는 상청액을 제공하는 단계; 및
- [0017] (e) 상기 단계 (d)의 침전물 및 상청액으로부터 중횡비가 10 이하인 나노구조체들의 적어도 일부를 포함하는 상청액을 제거하는 단계.

- [0018] 추가의 구체적 양태에서, 상기 방법은 다음 단계를 추가로 포함할 수 있다:
- [0019] (f) 단계 (d)의 침전물을 물에 재현탁시켜 제2의 희석된 조 혼합물을 제공하는 단계; 및
- [0020] (g) 단계 (c) 내지 (f)를 반복하는 단계.
- [0021] 다양한 양태에서, 중횡비가 10 이상인 상기 나노구조체들은 은 나노와이어들이다.
- [0022] 다양한 양태에서, 상기 케톤은 아세톤이다.
- [0023] 추가의 양태는,
- [0024] 중횡비가 10 이상인 복수개의 나노구조체들;
- [0025] 액상 담체를 포함하는 잉크 조성물을 제공하며, 여기서 상기 중횡비가 10 이상인 나노구조체들은 다음 단계를 포함하는 방법에 의해 정제된다:
- [0026] (a) 중횡비가 10 이상인 나노구조체들 및 중횡비가 10 이하인 나노구조체들을 포함하는 나노구조체들의 조 혼합물을 제공하는 단계로, 상기 조 혼합물들은 폴리올 용매 중 현탁되고;
- [0027] (b) 상기 조 혼합물을 물과 배합함으로써 제1의 희석된 조 혼합물을 제공하는 단계;
- [0028] (c) 상기 희석된 조 혼합물을 케톤과 배합함으로써 배합된 케톤 혼합물을 제공하는 단계;
- [0029] (d) 상기 배합된 케톤 혼합물을 침전시켜, 중횡비가 10 이상인 나노구조체를 포함하는 침전물, 및 중횡비가 10 이하인 나노구조체의 적어도 일부를 포함하는 상청액을 제공하는 단계;
- [0030] (e) 상기 단계 (d)의 침전물 및 상청액으로부터 중횡비가 10 이하인 나노구조체들의 적어도 일부를 포함하는 상청액을 제거하는 단계.
- [0031] (f) 단계 (d)의 침전물을 물에 재현탁시켜 제2의 희석된 조 혼합물을 제공하는 단계; 및
- [0032] (g) 단계 (c) 내지 (f)를 반복하는 단계.
- [0033] 또 다른 양태는 적어도 200 ohm/sq의 저항을 갖는 복수개의 은 나노와이어의 전도성 네트워크; 및 전도성 필름의 mm² 면적 당 중횡비가 10 미만인 1500개 이하의 나노구조체들을 포함하는 전도성 필름을 제공한다.
- [0034] 추가적 양태에서, 상기 전도성 필름은 0.5% 이하의 헤이즈를 갖는다.
- [0035] 추가적 양태는 적어도 600 ohm/sq의 저항을 갖는 전도성 필름; 및 상기 전도성 필름의 mm² 면적 당 중횡비가 10 미만인 500개 이하의 나노구조체들을 제공한다.
- [0036] 추가의 양태에서, 상기 전도성 필름은 0.25% 이하의 헤이즈를 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 본 발명의 일 양태에 따른 아세톤 세척에 의해 금속 나노와이어들을 정제하는 과정을 도시한다.
- 도 2는 투명 전도체의 단위 면적 당 나노구조체의 개수(count)를 보여주며, 여기서, 중횡비가 10 미만인 나노구

조체들을 시각적으로 확인하고 계수한다.

본 발명의 상세한 설명

본원은 다양한 형태(morphologies)를 갖는 나노구조체들의 혼합물로부터 특정 형태를 갖는 나노구조체들을 분리하고 정제하는 방법을 제공한다. 특히, 상기 정제된 금속 나노구조체들 중 실질적으로 모두는 종횡비가 10 이상이다.

본원에 사용된 바와 같은, "전도성 나노구조체" 또는 "나노구조체"는 일반적으로 전기적으로 전도성인 나노-크기의 구조체를 말하며, 상기 구조체의 적어도 하나의 치수가 500nm 미만, 더욱 바람직하게는 250nm, 100nm, 50nm 또는 25nm 미만이다. 일반적으로, 상기 나노구조체들은 원소 금속(예: 전이 금속) 또는 금속 화합물(예: 금속 산화물)과 같은 금속성 재료로 이루어진다. 상기 금속성 재료는 또한 2개 이상 종류의 금속을 포함하는 이종금속 재료 또는 금속 합금일 수 있다. 적합한 금속은 은, 금, 구리, 니켈, 금-도금된 은, 백금 및 팔라듐을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

상기 나노구조체들은 임의의 형상 또는 기하학적 구조일 수 있다. 제시된 나노구조체의 형태가 이의 종횡비에 의해 단순화된 방식으로 정의될 수 있다. 상기 종횡비는 나노구조체의 직경에 대한 길이의 비이다. 예를 들어, 특정 나노구조체들이 등방성 형상이다(즉, 종횡비=1). 일반적인 등방성 나노구조체들은 나노입자들을 포함한다. 바람직한 양태에서, 상기 나노구조체들은 이방성 형상이다(즉, 종횡비≠1). 상기 이방성 나노구조체는 일반적으로 이의 길이 방향을 따라 세로축을 갖는다. 예시적 이방성 나노구조체는 본원에 정의된 바와 같이, 나노와이어, 나노로드(nanorod), 및 나노튜브를 포함한다.

상기 나노구조체들은 속이 짝 차거나 속이 비어 있을 수 있다. 속이 짝 찬 나노구조체들은 예를 들어, 나노입자, 나노로드(nanorods) 및 나노와이어들(nanowires)을 포함한다. "나노와이어들"은 일반적으로 종횡비가 10 초과, 바람직하게는 50 초과, 및 더욱 바람직하게는 100 초과인 길고, 얇은 나노구조체를 말한다. 일반적으로, 상기 나노와이어들은 500nm 초과, 1µm 초과, 또는 10 µm 초과의 길이를 갖는다. "나노로드들"은 종횡비 10 이하인 일반적으로 짧고 폭이 넓은 이방성 나노구조체들이다.

속이 빈 나노구조체들은 예를 들어 나노튜브를 포함한다. 일반적으로, 상기 나노튜브는 10 초과의 종횡비(길이:직경), 바람직하게는 50 초과, 및 더욱 바람직하게는 100 초과의 종횡비를 갖는다. 일반적으로, 상기 나노튜브는 500nm 초과, 1µm 초과, 또는 10 µm 초과의 길이를 갖는다.

더 높은 종횡비를 갖는 나노구조체들일수록 목표하는 전도성을 획득하는데 필요한 개수가 더 적기 때문에, 더 높은 종횡비를 갖는 나노구조체들(예: 나노와이어들)이 더 낮은 종횡비(10 이하)의 나노구조체들에 비해 유리할 수 있다. 전도성 필름에서 나노구조체들의 개수가 더 적을수록 또한 더 높은 광학적 투명도 및 더 낮은 헤이즈를 제공할 수 있으며, 상기 2개의 파라미터들은 디스플레이 기술의 넓은 범위의 적용 분야에서 발견될 수 있다.

금속 나노구조체들의 합성 및 정제

금속 나노구조체의 대규모 생산에 있어 용액-기반 합성(또한, "폴리올" 공정으로 일컬음)은 상당히 효과적이다 [참조예: Sun, Y. et al., (2002) Science, 298, 2176; Sun, Y. et al., (2002) Nano Lett. 2, 165; Sun, Y. et al., (2002) Adv. Mater. 14, 833; Kim, F. et al., (2004) Angew. Chem. Int. Ed. 1 16, 3759; 및 미국 공개 출원 제2005/0056118호]. 상기 폴리올 공정은 폴리(비닐 피롤리돈)("PVP")의 존재하에 2개 이상의 히드록실기를 포함하는 유기 화합물(예: 에틸렌 글리콜)인 폴리올에 의해 금속 나노구조체의 전구체(예: 금속염)를 환원시키는 것을 포함한다. 일반적으로, 상기 폴리올은 용매 뿐 아니라 환원제로서의 이중 기능을 제공한다. 예시적 폴리올로는, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜 및 글리세롤을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

일반적으로 말해서, 형성된 나노구조체의 형상 및 크기는 PVP 및 상기 금속염의 상대적 양, PVP 및 상기 금속염의 농도, 반응 시간 및 반응 온도를 포함한 파라미터들에 의해 영향을 받는다. 더욱이, 상기 반응 혼합물에 적합한 이온성 첨가제(예: 테트라부틸암모늄 클로라이드 또는 테트라부틸암모늄 브로마이드)의 첨가는 생성된 나노와이어들의 수율 및 단분산성을 증가시키는 것으로 밝혀졌다. 상기 합성법은 본 출원인들이 공동 소유하고 공동 출원한 미국 특허 출원 제11/766,552호에 상세히 기재되어 있으며, 상기 출원은 참조에 의해 이의 전체가 본원에 혼입된다.

상기 폴리올 과정이 나노와이어들을 우선적으로 생산하도록 최적화될 수 있지만, 현실에서는 조 반응 생성물로써 복잡한 나노구조체들의 집합물이 형성된다. 예를 들어, 금속 나노와이어 외에도, 나노입자, 나노큐브, 나노

로드, 나노피라미드 및 다중-플라이 트윈(multi-ply twinned) 입자들을 포함한, 다양한 형태의 금속 나노구조체들이 또한 수득될 수 있다. 이러한 문제점은 상기 공정의 불충분한 재생산성과 결합되며, 이는 합성의 구성요소들 중 미량의 오염원에 의해 야기될 수 있다[참조예: Wiley, B. et al., (2004) Nano Lett. 4(9), 1733-1739].

본원에서 언급된 바와 같이, 나노구조체들이 전도성 네트워크를 형성하는 투명 전도체를 형성하기 위해서는, 나노와이어들이 전도성에 효과적으로 기여하지 않을 수 있고 또한 이의 존재가 헤이즈에 기여할 수 있기 때문에 나노와이어들 외에 나노구조체의 양을 감소시키는 것이 바람직할 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같은, "낮은 중형비를 갖는 나노구조체들" 또는 "오염물"은 예를 들어, 상대적으로 넓고/넓거나 짧고(예: 나노입자들, 나노로드들), 상대적으로 작은 중형비(<10)를 갖는 나노구조체를 포함한다. 상기 낮은 중형비를 갖는 나노구조체들 중 일부 또는 전부는 어두운 배경의 현미경 상에서 밝은 외관으로 인해 전도성 필름에서 "밝은 물체"로 보여질 수 있다. 상기 밝은 물체들은 따라서 전도성 필름의 헤이즈를 상당히 증가시킬 수 있다.

조 생성물의 혼합물 중에서 낮은 중형비를 갖는 나노구조체들로부터 나노와이어들을 분리하는 것은 어렵거나 비효율적인 것으로 밝혀졌다. 특히, 일반적 분리 방법은 침전을 포함하며, 이는 나노구조체들은 침전시키고 폴리올과 PVP를 포함하는 액상은 상청액을 형성하도록 하는 것이다. 그러나, 상기 낮은 중형비를 갖는 나노구조체들은 상기 나노와이어들과 공-침전되며 분리가 거의 불가능한 것이 일반적이다. 더욱이, 상기 공-침전된 나노와이어들 및 상기 낮은 중형비를 갖는 나노구조체들은 액체 상에서 재현탁시키는 것이 종종 곤란하여 추가적 정제에 대한 특정 노력을 방해한다. 더욱이, 특정 폴리올 용매는 매우 점성(예: 글리세롤)이 높아서 임의의 적합한 양의 나노구조체들을 침전시키기 위해서는 오래 계속된 침전 과정이 필요할 수 있다.

따라서, 일 양태는 중형비 10 미만의 금속 나노구조체들(예: 나노입자들 및 나노로드들) 뿐만 아니라 금속 나노와이어들을 포함하는 조 반응 혼합물로부터 금속 나노와이어들을 분리하는 합성 후 정제 방법을 제공한다. 특히, 상기 정제 방법은 케톤(예: 아세톤)에 의한 1회 이상 세척 사이클을 도입하여, 중형비 10 미만을 갖는 금속 나노구조체들을 실질적으로 모두 선택적으로 및 점진적으로 제거한다. 상기 방법은 나노와이어들에 의해 점령된 침전물의 신속한 형성, 추가 정제를 위한 나노와이어 침전의 용이한 재현탁, 및 상청액 중 낮은 중형비(예: 10 이하)를 갖는 나노구조체들의 선택적 재분포를 가능케 함으로써 나노와이어 정제시 공통적으로 직면하게 되는 상기 어려움들을 해소한다.

더욱 구체적으로 상기 방법은 다음 단계를 포함한다:

- (a) 중형비 10 이상의 나노구조체들 및 중형비 10 이하의 나노구조체들을 포함하고, 폴리올 용매에 현탁된 나노구조체들의 조 혼합물을 제공하는 단계;
- (b) 물과 상기 조 혼합물을 배합함으로써 제1의 희석된 조 혼합물을 제공하는 단계;
- (c) 상기 희석된 조 혼합물을 케톤과 배합함으로써 배합된 케톤 혼합물을 제공하는 단계;
- (d) 중형비 10 이상의 나노구조체들을 포함하는 침전물 및 중형비 10 이하의 나노구조체들의 적어도 일부를 포함하는 상청액을 제공하는 단계로, 상기 침전물의 제공은 상기 배합된 케톤 혼합물을 침전시키는 단계를 포함하고; 및
- (e) 상기 침전물로부터 중형비 10 이하의 나노구조체들의 적어도 일부를 포함하는 상청액을 제거하는 단계.

바람직하게는, 상기 방법은 다음 단계를 추가로 포함한다:

- (f) 물에 상기 단계 (d)의 침전물을 재현탁시켜 제2의 희석된 조 혼합물을 제공하는 단계; 및
- (g) 단계 (c)-(f)를 반복하는 단계.

본원에서 사용된 바와 같은, "조 혼합물"은, 낮은 중형비의 나노구조체들이 제거되거나 감소되는 경우, 나노와이어들 및 임의 수준의 상기 낮은 중형비를 갖는 나노구조체들을 포함한다. 특정 양태에서, 상기 조 혼합물은 임의의 정제를 실시하기 전의 금속 나노와이어들의 합성 직후 반응 혼합물이다. 다른 양태에서, 상기 조 혼합물은 적어도 1회의 케톤 세척에 의해 이미 정제된 나노와이어들을 포함할 수 있으며, 이는 추가로 정제될 것이다.

비록 상기 방법은 이에 제한되지 않지만 나노와이어 및 나노튜브와 같은 상대적으로 높은 비등방성을 갖는 임의의 나노구조체들에 적용될 수 있지만, 상기 방법은 은 나노와이어 정제에 있어 바람직하다. 상기 폴리올 용매는 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 및 글리세롤일 수 있다.

상기 케톤은 총 8개 이하의 탄소를 갖는 낮은 비등점의 단순 케톤이 바람직하다. 예시적 케톤은 아세톤, 메틸 에틸 케톤(MEK), 2 또는 3-펜타논을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직한 케톤은 아세톤이다. 세척 사이클에 사용된 케톤의 양은 달라질 수 있다. 조 혼합물 중 1, 2, 3, 4, 5 또는 6배 중량의 과량의 현탁 용매(예: 물)가 일반적이다.

도 1은 은 나노와이어를 정제하기 위한 과정(100)의 일 양태를 예시하는 흐름도이다. 은 나노와이어는 반응 중 (블록 102) 적합한 시약(예: 은염, PVP 및 글리세롤)을 혼합함으로써 초기에 합성된다. 이후, 반응물을 110°C로 가열하고 약 14시간 동안 반응시킨다(블록 104). 이후, 반응물을 실온으로 냉각시켜 오염물을 수반하는 나노와이어들이 우세하게 존재하는 조 혼합물을 수득하였다. 이때, 물을 첨가하여 희석된 조 혼합물을 형성하였다(블록 106). 이후, 상기 조 생성물을 과량의 아세톤(예: 아세톤 중량 2회 이상 만큼)에 첨가하고 일정 수준의 오염물을 수반하는 나노와이어들을 침전시켰다(블록 108). 상청액은 물, 글리세롤 및 아세톤을 포함하며, 이것들은 혼화가 가능하여 오염물의 상청액 중으로의 재분포를 촉진시키는 것으로 보이는 균질한 액상을 형성한다. 이후 아세톤 상(상청액)을 제거한다(블록 110). 나노와이어 침전물을 물에 재현탁시키고(블록 112), 블록 108, 110 및 112에 개시된 단계들을 반복한다(예: 10회). 따라서, 각 아세톤 세척 사이클을 통해 침전물은 점진적으로 더욱 많은 양의 나노와이어들을 함유하게 되고 낮은 중형비를 갖는 나노구조체들은 점진적으로 무시할 만한 양이 될 때까지 침전물과 상청액 중 나노와이어들 및 오염물들이 각각 재분포된다.

전도성 필름

본원에 기술된 바와 같은, “전도성 필름” 또는 “투명 전도체”는 상호연결 나노구조체들의 네트워크에 의해 형성된 얇은 필름이다. 상기 전도성 필름의 전기적 전도성은 “ohm/square”, 또는 “ohm/sq”, 또는 “Ω/□”로 나타내는 “필름 저항성” 또는 “면 저항”으로 빈번하게 측정된다. 상기 필름 저항은 적어도 표면 적재 밀도(즉, 단위 평방 면적 당 전도성 나노와이어들의 개수), 나노구조체들의 크기/형상, 및 나노구조체 구성의 고유의 전기적 특성의 함수이다. 본원에서 기술된 바와 같이, 얇은 필름의 면 저항이 10⁸ Ω/□ 이하이면 전도성인 것으로 간주된다. 바람직하게는, 면 저항이 10⁴ Ω/□ 이하, 3000 Ω/□ 이하, 1,000 Ω/□ 이하, 또는 100 Ω/□ 이하이다. 일반적으로, 금속 나노구조체에 의해 형성된 전도성 네트워크의 면 저항은 10 Ω/□ 내지 1000 Ω/□, 100 Ω/□ 내지 750 Ω/□, 50 Ω/□ 내지 200 Ω/□, 100 Ω/□ 내지 500 Ω/□, 100 Ω/□ 내지 250 Ω/□, 10 Ω/□ 내지 200 Ω/□, 10 Ω/□ 내지 50 Ω/□, 또는 1 Ω/□ 내지 10 Ω/□의 범위이다.

광학적으로, 전도성 필름은 “헤이즈” 뿐만 아니라 “광 투과”로 특성화될 수 있다. 투과는 매질을 통해 전달된 입사광(incident light)의 백분율을 말한다. 입사광은 파장λ 약 250nm 내지 800 nm인 자외선(UV) 또는 가시광선을 말한다. 다양한 양태에서, 전도성 필름의 광 투과율은 적어도 50%, 적어도 60%, 적어도 70%, 적어도 80%, 적어도 85%, 적어도 90%, 또는 적어도 95%이다. 상기 전도성 필름은 광 투과율이 적어도 85%이면 “투명”한 것으로 간주된다. 헤이즈는 광 산란의 지표이다. 이는 입사광으로부터 분리되고 투과 동안에 산란(즉, 투과 헤이즈)된 광량의 백분율을 나타낸다. 주로 매질의 특성(예: 전도성 필름)인 광 투과와는 달리, 헤이즈는 빈번하게 제품의 관심 사항이며, 일반적으로 표면 거칠기 및 내포된 입자들 또는 매질 중 조성의 이종성에 의해 야기된다. 다양한 양태에서, 상기 투명 전도체의 헤이즈는 10% 이하, 8% 이하, 5% 이하, 1.5% 이하 또는 1% 이하이다.

낮은 중형비를 갖는 나노구조체들로부터 나노와이어들을 분리함으로써, 이로부터 형성된 전도성 필름 내 밝은 물체를 최소화하거나 제거할 수 있다. 따라서, 특정 양태에서, 상대적으로 낮은 저항 및 낮은 헤이즈와 같은 성능 파라미터의 특별한 세팅을 위해, 낮은 중형비를 갖는 나노구조체들의 개수를 특정 역치 아래로 제한하는 것이 중요하며, 이는 단위 면적 당 그러한 나노구조체들의 개수로 특징화될 수 있다.

따라서, 일 양태는 저항이 적어도 200 ohm/sq이고, 전도성 필름의 mm² 면적 당 1500개 이하의 낮은 중형비를 갖는 나노구조체들을 갖는 전도성 필름을 제공한다. 구체적 양태에서, 상기 전도성 필름은 0.5% 이하의 헤이즈를 갖는다.

다른 양태는 저항이 적어도 600 ohm/sq이고 전도성 필름의 mm² 면적 당 500개 이하의 낮은 중형비의 나노구조체들을 갖는 전도성 필름을 제공한다. 구체적 양태에서, 상기 전도성 필름은 0.25% 이하의 헤이즈를 갖는다.

낮은 중형비를 갖는 나노구조체들의 개수 또는 계수(count)는 어두운 배경 모드에서 확대(예: ×100) 하에 전도성 필름을 가시화함으로써 확인할 수 있다. 낮은 중형비를 갖는 나노구조체들의 개수가 적으면 적을수록 제시된 적재 밀도에 대한 전도성은 더 높을 것으로 예상될 수 있다.

상기와 같은 전도성 필름을 제조하기 위해, 정제된 나노와이어들의 액체 분산액을 기판 상에 침전시킬 수 있고, 이후 건조 또는 경화 공정을 거칠 수 있다. 상기 액체 분산액은 또한 “잉크 조성물” 또는 “잉크 제형”으로 언급된다. 상기 잉크 조성물은 일반적으로 복수개의 나노와이어들 및 액상 담체를 포함한다.

상기 잉크 조성물은 전체 나노구조체(예: 나노와이어들)의 목적하는 농도에 기반하여 제조될 수 있으며, 이는 기판 상에서 형성된 최종 전도성 필름의 적재 밀도의 지표이다.

상기 액체 담체는 예를 들어, 물, 케톤, 알코올 또는 이의 혼합물을 포함한, 임의의 적합한 유기 또는 무기 용매 또는 용매들일 수 있다. 상기 케톤계 용매는 예를 들어, 아세톤, 메틸에틸 케톤 등일 수 있다. 알코올계 용매는 예를 들어 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 등일 수 있다.

상기 잉크 조성물은 상기 나노구조체들의 응집 또는 부식을 예방하거나 감소시키며 및/또는 기판 상에서 나노구조체들의 부동화를 촉진할 수 있는 하나 이상의 제제를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 제제들은 일반적으로 비휘발성이며 계면활성제, 점성 개질제, 부식 억제제 등을 포함한다.

특정 양태에서, 상기 잉크 조성물은 나노구조체들의 응집을 감소시키기 위해 사용되는 계면활성제를 포함한다. 적합한 계면활성제의 대표적 예로는 ZONYL[®] FSN, ZONYL[®] FSO, ZONYL[®] FSA, ZONYL[®] FSH(뒤퉁 케미컬즈, 독일, 윌밀턴)을 포함하는 ZONYL[®] 계면활성제, 및 NOVEC[™](3M, 세인트 바울, MN)과 같은 플루오로계면활성제를 포함한다. 바람직한 계면활성제는 예를 들어 TRITON[™](×100, ×114, ×45)와 같은 옥틸페놀 에톡실레이트, 및 TERGITOL[™](다우 케미칼 컴퍼니, 미드랜드, MI)와 같은 노닐페놀 에톡실레이트를 포함한다. 추가의 예시적 비이온성 계면활성제는 DYNOL[®](604, 607)(에어 프로덕트 및 케미컬즈, 인크., 알렌타운, PA)와 같은 아세틸렌계 계면활성제 및 n- 도데실 β-D-말토시드를 포함한다.

특정 양태에서, 상기 잉크 조성물은 하나 이상의 점성 개질제를 포함하며, 이는 기판 상의 나노구조체들을 부동화시키는 결합제로서 제공된다. 적합한 점성 개질제의 예로는 히드록시프로필 메틸셀룰로오스(HPMC), 메틸 셀룰로오스, 크산탄 검, 폴리비닐 알코올, 카복시 메틸 셀룰로오스, 및 히드록시 에틸 셀룰로오스를 포함한다.

특정 양태에서, 상기 점성 개질제에 대한 계면활성제의 비는 바람직하게 약 80 내지 약 0.01의 범위이고; 상기 금속 나노와이어에 대한 상기 점성 개질제의 비는 바람직하게 약 5 내지 약 0.000625의 범위이거나, 2 내지 0.5의 범위, 또는 10 내지 0.1의 범위, 또는 0 내지 2의 범위이고, 상기 계면활성제에 대한 상기 금속 나노와이어들의 비는 바람직하게 약 560 내지 약 5의 범위이다.

상기 잉크 조성물의 성분들의 비는 사용된 기판 및 적용 방법에 따라 변경될 수 있다. 상기 잉크 조성물의 바람직한 점성 범위는 약 1 내지 100 cP이다. 상기 양태들 중 어느 하나에서, 상기 금속 나노와이어들은 바람직하게 은 나노와이어들일 수 있다.

상기 기판은 나노와이어들이 그 위에 침전되는 임의의 재료일 수 있다. 상기 기판은 경성이거나 유연성일 수 있다. 바람직하게, 상기 기판은 또한 광학적으로 투명한, 즉, 상기 재료의 광 투과율이 가시 영역(400nm-700nm) 내에서 적어도 80%이다.

경성 기판의 예는 유리, 폴리카보네이트, 아크릴 등을 포함한다. 특히, 알칼리-비함유 유리(예: 보로실리케이트)와 같은 특수 유리, 낮은 알칼리 유리, 및 팽창률 재료 유리-세라믹이 사용될 수 있다. 상기 특수 유리는 액정 디스플레이(LCD)를 포함하여, 얇은 패널 디스플레이 시스템에 특히 적합하다.

유연성 기판의 예로는 폴리에스테르(예: 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에스테르 나프탈레이트, 및 폴리 카보네이트), 폴리올레핀(예: 선형, 분지형 및 환형 폴리올레핀), 폴리비닐(예: 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 리텐 클로라이드, 폴리비닐 아세탈, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트 등), 셀룰로오스 에스테르 염기(예: 셀룰로오스 트리아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트), 폴리에테르설폰과 같은 폴리설폰, 폴리이미드, 실리콘 및 기타 통상적인 중합체 필름을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

상기 잉크 조성물은 예를 들어 동시-출원 중인 미국 특허 출원 제11/504,822호에 기술된 방법에 따라 기판 상에서 침전될 수 있다.

스핀 코팅은 기판 상에서 균일한 필름을 침전시키는 일반적 기술이다. 적재량, 스핀 속도, 및 시간을 조절함으

로써, 다양한 두께를 갖는 얇은 필름이 형성될 수 있다. 나노와이어들 사이의 상호작용 뿐 아니라 점성, 현탁 유체의 전단 거동이 침전된 나노와이어들의 분포 및 상호연결성에 영향을 미칠 수 있다.

예를 들어, 본원에 기술된 상기 잉크 조성물은 유리 기판 상에 60초 동안 400-2000 rpm의 속도로 1000 rpm/s로 가속되면서 스핀-코팅될 수 있다. 상기 얇은 필름을 90초 동안 50℃에서 및 90초 동안 140℃에서 굽는 것을 포함한 특정 후-처리를 추가로 진행할 수 있다. 열을 가하거나 열을 가하지 않은 가압 처리는 최종 필름의 가공을 조정하기 위해 추가로 사용될 수 있다.

당업자에게 이해되는 바와 같이, 예를 들어, 좁은 채널에 의해 계량되는 침강 플로우(flow), 다이 플로우, 경사 상에서의 플로우, 슬릿 코팅, 그라비아 코팅, 마이크로그라비아 코팅, 비드 코팅, 딥 코팅, 슬롯 다이 코팅 등과 같은 기타 침전 기술을 사용할 수 있다. 프린트 기술이 또한 패턴을 가지거나 패턴이 없는 기판 상에 잉크 조성물을 직접 프린트하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 잉크젯, 플렉소프린팅, 및 스크린 프린팅이 사용될 수 있다.

실시예

실시예 1

아세톤 세척에 의한 정제

투명한 유리병 중 500g의 글리세롤에 7.5g의 PVP, 55mg의 TBAC, 2.5g의 질산은을 첨가하였다. 상기 병의 입구를 막고 혼합물을 약 14시간 동안 110℃ 컨벡션 오븐에서 가열하였다. 반응 혼합물을 30℃로 냉각시킨 후, 500g의 DIW를 첨가하였다. 상기 조 희석된 반응 혼합물을 2kg의 아세톤에 첨가하여 반고체의 암갈색 침전물을 생성하였다. 상청액을 디캔테이션(decantation) 또는 중간 다공성 유리 플릿을 통한 여과에 의해 상기 반-고체 침전물로부터 분리하였다. 예상외로, 이 침전물에 함유된 상기 은 나노와이어들은 DIW에 쉽게 재현탁될 수 있다. 따라서, 상기 침전물은 이후 약 200g의 DIW에 재현탁되었고 800g의 아세톤에 재침전되었다. 이들 침전/재-현탁 단계를 열은 황갈색의 솜털 같은 침전물을 수득할 때까지 수회 반복하였다. 이 침전물을 DIW에 재현탁시키고 여기에는 작은 나노입자들, 큰 입자들, 및 밝은 삼각형의 은 결정이 거의 없고, 주로 얇고 긴 은 나노와이어들이 함유된 것으로 밝혀졌다. 반면, 아세톤 상은 소량의 은 나노와이어들과 함께 상기한 원치않는 입자들을 주로 함유하였다.

실시예 2

정제된 나노와이어들로 제조된 투명 전도체들

유리 기판 상에서 실시예 1의 정제된 은 나노와이어들 및 수증 HPMC를 포함하는 잉크 조성물을 스핀 코팅함으로써 투명 전도성 얇은 필름을 제조하였다. 투명 전도체의 비교 샘플을, 또한 각 합성에서 사용된 각각의 폴리올 용매 및 합성 후 아세톤 세척을 제외하고는 유사하게 합성된 은 나노와이어들을 사용하여 유사하게 제조하였다. 표 1은 제시된 면 저항에 대해 낮은 종횡비를 갖는 나노구조체들의 개수가 감소되고 나노와이어들의 직경이 더 얇아짐으로 인해 글리세롤 용매로부터 수득된 정제된 은 나노와이어들로 형성된 투명 전도체의 투과 및 헤이즈가 상당히 개선되었음을 보여준다.

[표 1]

	아세톤 세척 안함	아세톤 세척
폴리올 용매	에틸렌 글리콜	글리세롤
투과율(%)	88.1	90.1
헤이즈(%)	2.85	1.54
저항	25	24

실시예 3

투명 전도체 필름 내 밝은 물체의 개수

전도성 필름을 실시예 2에 기술된 바와 같이 스핀 코팅에 의해 제조하였다. 낮은 종횡비를 갖는 나노구조체들의 개수를 대략 100배 배율의 어두운 배경 모드의 현미경 하에서 정제된 은 나노와이어들로 형성된 전도성 필름을 가시화함으로써 측정하였다. 다중 프레임으로 사진들을 찍고 낮은 종횡비를 갖는 나노구조체들을 계수하였다(도 2). 상기 낮은 종횡비를 갖는 나노구조체들(200)은 상기 은 나노와이어들에 비해 일반적으로 더 밝거나 더 짧거나 더 넓었다. 특히, 낮은 종횡비를 갖는 나노와이어들은 10 미만의 종횡비를 가졌다. 각 프레임의 계

수를 평균화하고 단위 표면 면적 당으로 전환하였다.

표 2는 상이한 적재 밀도를 갖는 2개의 필름에서 낮은 중횡비의 나노구조체들의 계수를 보여주며, 이는 각각 저항, 투과 및 헤이즈에 대응된다. 특히 필름 2의 헤이즈는 적어도 부분적으로 낮은 중횡비의 나노구조체들의 계수가 더 적음으로 인해 필름 1의 50%이다.

[표 2]

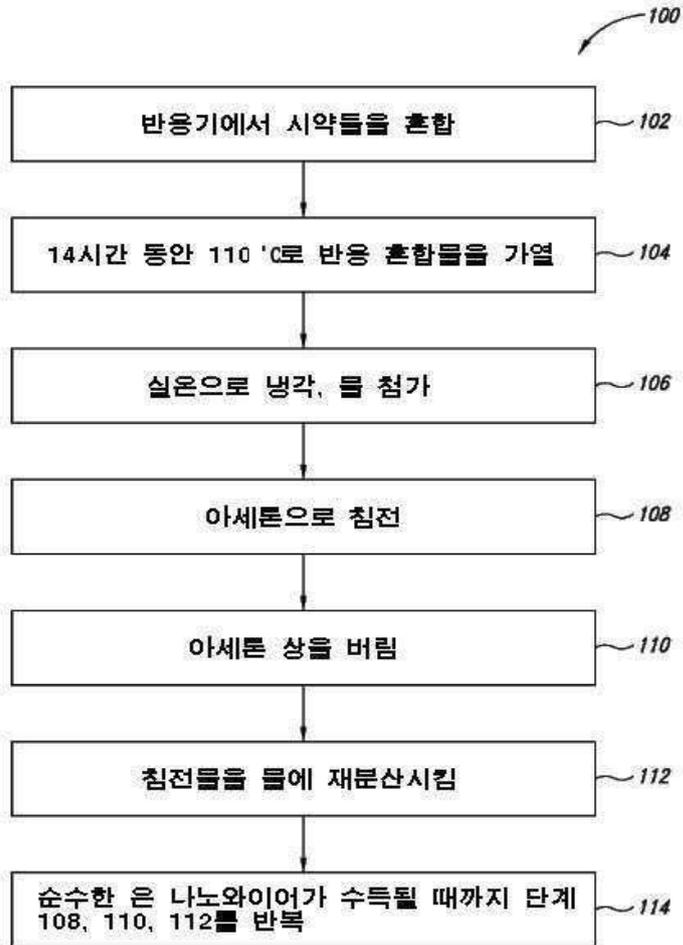
	필름 1	필름 2
저항(Ohm/sq.)	170	600
투과(%)	92.6	93.1
헤이즈(%)	0.42	0.21
프레임	낮은 중횡비를 갖는 나노구조체의 계수	낮은 중횡비를 갖는 나노구조체의 계수
1	11	2
2	9	4
3	8	6
4	9	3
5	8	2
6	8	4
7	7	5
8	5	2
9	13	2
10	11	6
프레임 당 평균 나노구조체의 계수	8.9	3.6
mm 당 낮은 중횡비를 갖는 나노구조체의 계수	1070	433

본 명세서에서 언급되고/언급되거나 출원 데이터 스위트에서 열거된 상기한 미국 특허, 미국 특허 출원 공개, 미국 특허 출원, 외국 특허, 외국 특허 출원 및 비-특허 문헌 모두는 참조에 의해 전체가 본원에 혼입된다.

다음 사항으로부터 본 발명의 구체적 양태가 예시의 목적으로 본원에 기술되었지만, 본 발명의 범위 및 취지를 벗어나지 않으면서 다양한 변형들이 행해질 수 있음을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명은 첨부된 청구항을 제외하고는 제한되지 않는다.

도면

도면1



도면2

