



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년04월10일
 (11) 등록번호 10-1967622
 (24) 등록일자 2019년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01B 13/00 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)
 H01B 13/30 (2006.01) H01B 5/14 (2006.01)
 H01L 31/0224 (2006.01) H01L 51/52 (2006.01)

(52) CPC특허분류
 H01B 13/0026 (2013.01)
 H01B 1/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0050019
 (22) 출원일자 2017년04월18일
 심사청구일자 2017년04월18일
 (65) 공개번호 10-2018-0116997
 (43) 공개일자 2018년10월26일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP6228297 B2
 KR1020160061346 A*
 WO2015031265 A1
 WO2015102863 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
명지대학교 산학협력단
 경기도 용인시 처인구 명지로 116 (남동, 명지대학교)

(72) 발명자
염봉준
 경기도 의왕시 오전로 179 103동 1101호 (오전동, 벽산백합아파트)
김창호
 경기도 수원시 장안구 장훈로40번길 6, 2동 412호(연무동, 대명아파트)
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인다울

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 오주철

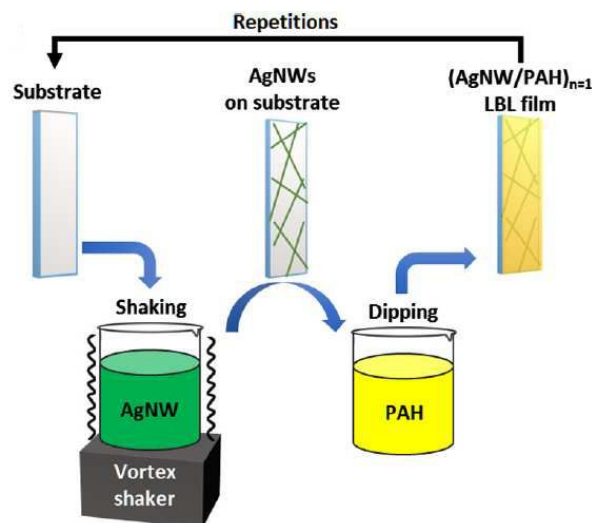
(54) 발명의 명칭 **볼텍스 기반 적층조립법을 적용한 투명 전극 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 볼텍스 기반 적층조립법을 적용한 투명 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 유연성을 갖는 투명 기재 상에 금속 나노와이어를 균일하게 적층시킬 수 있는 투명 전극의 제조방법과 및 상기 방법으로 제조된 투명 전극에 관한 것이다.

본 발명에 따른 투명 전극은 볼텍스 기반 적층조립법을 통해 금속 나노와이어를 투명 기재 상에 균일하게 적층시킬 수 있다. 아울러, 금속 나노와이어의 적층 횟수에 따라 투명 전극의 투명도와 전도도를 조절할 수 있으며, 여러 번 접혀져도 전극의 성능을 유지할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01B 13/30 (2013.01)

H01B 5/14 (2013.01)

H01L 31/022466 (2013.01)

H01L 51/5203 (2013.01)

(72) 발명자

안효진

인천광역시 동구 송미로 6 (송림동, 송림풍림아이
원아파트) 109동 204호

정아름

경기도 용인시 처인구 김량장동 백옥대로 1044 A동
501호

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

투명 기재 상에 아민기를 함유하는 고분자 전해질층을 형성하는 단계(단계 a); 및
 상기 고분자 전해질층 상에 금속 나노와이어층을 형성하는 단계(단계 b)를 포함하고,
 상기 단계 a에서 투명 기재는 PDMS(polydimethylsiloxane) 또는 PMMA(polymethylmethacrylate)이며, 단계 b는 고분자 전해질층이 형성된 투명 기재를, 500 ~ 2500 rpm으로 볼텍스 교반 중인 금속 나노와이어 용액에 3 ~ 10 분간 침지시키는 방법으로 수행하고,
 상기 고분자전해질 층의 아민기와 상기 나노와이어층의 금속 간에는 배위 결합이 형성되는 것을 특징으로 하는 투명 전극의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서,
 상기 단계 b에서 금속 나노와이어 용액의 농도는 0.10 ~ 2.0 wt%인 것을 특징으로 하는 투명 전극의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
 상기 제조방법은 단계 a 및 단계 b를 반복수행하여 고분자 전해질층과 금속 나노와이어층의 적층 횟수(n)를 순차적으로 증가시키는 것을 특징으로 하는 투명 전극의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

청구항 1에 있어서,
 상기 고분자 전해질층은 PAH(poly(allylamine hydrochloride))를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 투명 전극의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,
 상기 금속 나노와이어층은 Ag, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, Ge 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 투명 전극의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 투명 전극의 투과도는 550nm에서 43.0 ~ 96.0%인 것을 특징으로 하는 투명 전극의 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 투명 전극의 면저항은 0.01 ~ 100 Ω/sq인 것을 특징으로 하는 투명 전극의 제조방법.

청구항 10

투명 기재;

상기 투명 기재 상에 형성되고, 아민기를 포함하는 고분자 전해질층; 및

상기 고분자 전해질층 상에 형성되는 금속 나노와이어층을 포함하고,

상기 투명 기재는 PDMS(polydimethylsiloxane) 또는 PMMA(polymethylmethacrylate)이며, 상기 금속 나노와이어층은 고분자 전해질층이 형성된 투명 기재를, 500 ~ 2500 rpm으로 교반 중인 금속 나노와이어 용액에 3 ~ 10 분간 침지시키는 방법으로 형성되며,

상기 금속 나노와이어층과 상기 고분자 전해질층은 배위 결합되어 있는 것을 특징으로 하는, 투명 전극.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 투명 전극의 투과도는 550nm에서 43.0 ~ 96.0%이고, 면저항은 0.01 ~ 100 Ω/sq인 것을 특징으로 하는 투명 전극.

청구항 12

투명 기재;

상기 투명 기재 상에 형성되고, 아민기를 포함하는 고분자 전해질층; 및

상기 고분자 전해질층 상에 형성되는 금속 나노와이어층을 포함하고,

상기 투명 기재는 PDMS(polydimethylsiloxane) 또는 PMMA(polymethylmethacrylate)이며, 상기 금속 나노와이어층은 고분자 전해질층이 형성된 투명 기재를, 500 ~ 2500 rpm으로 교반 중인 금속 나노와이어 용액에 3 ~ 10 분간 침지시키는 방법으로 형성되며,

상기 금속 나노와이어층과 상기 고분자 전해질층은 배위 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 태양 전지용 투명 전극.

청구항 13

투명 기재;

상기 투명 기재 상에 형성되고, 아민기를 포함하는 고분자 전해질층; 및

상기 고분자 전해질층 상에 형성되는 금속 나노와이어층을 포함하고,

상기 투명 기재는 PDMS(polydimethylsiloxane) 또는 PMMA(polymethylmethacrylate)이며, 상기 금속 나노와이어층은 고분자 전해질층이 형성된 투명 기재를, 500 ~ 2500 rpm으로 교반 중인 금속 나노와이어 용액에 3 ~ 10 분간 침지시키는 방법으로 형성되며,

상기 금속 나노와이어층과 상기 고분자 전해질층은 배위 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드(OLEDs)용 투명 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 볼텍스 기반 적층조립법을 적용한 투명 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 유연성을 갖는 투명 기재 상에 금속 나노와이어를 균일하게 적층시킬 수 있는 투명 전극의 제조방법과 및 상기 방법으로 제조된 투명 전극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 발광 다이오드(OLEDs), 액정 디스플레이(LCDs), 전자 종이(e-paper) 및 태양 전지와 같은 다양한 전극 물질에 적용하기에 적합한 투명 전도성 전극 물질의 개발에 대한 수요가 증가하고 있다. 투명 전도성 물질들의 후보 가운데, 인듐 주석 산화물(ITO)은 높은 광학적 투명도(500 nm 파장(λ)에서 90% 이상)와 10-30 Ω /sq의 낮은 면저항(sheet resistance)으로 인해 가장 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 ITO 박막은 고비용, 인듐의 제한된 사용가능성, 제조과정에서 요구되는 고온 공정 및 유연 전극으로 적용할 수 없는 ITO 특유의 메짐성(brittleness)과 같은 심각한 결함을 가지고 있다. 이러한 ITO의 대체물질로는 탄소 나노튜브, 전도성 고분자, 금속 나노와이어 및 그래핀과 같은 다양한 물질들이 알려져 있다.

[0003] 이 중에, 은 나노와이어(AgNWs)가 다른 물질들과 비교했을 때 전도성, 유연성 및 적용가능성 측면에서 장점을 갖고 있다. 탄소 나노튜브는 나노튜브 사이에서 높은 접촉 저항으로 인해 전도성이 제한되는 것으로 나타났다. 전도성 고분자는 일반적으로 강산을 사용한 다양한 후처리 단계를 필요로 한다. 그래핀 막은 약 90%에 달하는 투명도와 30 Ω /sq의 낮은 면저항을 갖고 있으나, 그래핀 합성과정에서 1000 $^{\circ}$ C에 달하는 극도로 높은 온도가 필요하다. 반면에 은 나노와이어는 전도성이 매우 높으며 상대적으로 용이하게 합성이 가능하다. 은 나노와이어를 이용한 투명 전도성 박막은 진공 여과법, 스프레이 코팅법, 드롭 캐스팅(drop casting), 스핀 코팅법 및 딥 코팅법과 같은 다양한 방법을 사용하여 제조가 가능하다. 그러나 종래의 제조 방법 대부분은 스프레이, 스핀 코터 또는 딥 코팅기와 같은 특수한 장비를 필요로 한다는 제약이 있다. 또한, 드롭 캐스팅과 진공 여과법을 포함하는 일부 공정에서는 은 나노와이어의 네트워크가 불규칙하게 형성되어 박막이 불균일하게 코팅된다.

[0004] 최근에 기능성 박막을 제조하는 방법으로 적층조립법(layer-by-layer(LbL) assembly)이 널리 적용되고 있다. 적층조립법은 정전기력, 수소 결합, 배위 결합 및 화학적 상호작용과 같은 분자간 상호작용을 통해 나노물질을 박막으로 쉽게 조립할 수 있다. 현재 LbL법을 사용한 은 나노와이어 박막의 제조방법에 대한 연구들이 보고된 바 있으나, 지금까지는 주로 플라즈몬 공명 박막(plasmonic resonant film) 또는 기계적으로 튼튼한 박막의 제조방법에 초점이 맞춰져 있을 뿐, 박막의 투명도나 전도도와 같은 물성에 대한 연구는 보고된 바 없다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) Q.N. Luu, J.M. Doorn, M.T. Berry, C. Jiang, C. Lin, P.S. May, Preparation and optical properties of silver nanowires and silver-nanowire thin films, J. Colloid Interface Sci. 356 (2011) 151-158.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 볼텍스 기반 적층조립법을 적용하여 유연한 투명 기재 상에 금속 나노와이어를 균일하게 적층시킬 수 있는 투명 전극 제조 방법과 상기 방법으로 제조되는 투명 전극을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 투명 기재 상에 아민기를 함유하는 고분자 전해질층을 형성하는 단계(단계 a); 및 상기 고분자 전해질층 상에 금속 나노와이어층을 형성하는 단계(단계 b)를 포함하는 투명 전극의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 상기 단계 b는 고분자 전해질층이 형성된 투명 기재를, 볼텍스 교반(vortex-agitation) 중인 금속 나노와이어 용액에 침지시키는 방법으로 수행할 수 있다.

[0009] 상기 고분자전해질 층의 아민기와 상기 나노와이어층의 금속 간에는 배위 결합이 형성될 수 있다.

[0010] 상기 단계 b는 500 ~ 2500 rpm으로 볼텍스 교반 중인 용액에, 고분자 전해질층이 형성된 기판을 3 ~ 10분간 침지시키는 방법으로 수행할 수 있다. 교반 속도가 500 rpm 미만 시에는 낮은 속도의 교반으로 나노와이어의 흡착이 고르지 않고, 흡착이 효율적으로 되지 않는다는 문제가 있고, 2500 rpm 초과 시에는 과도한 속도로 인해 기판이 손상될 수 있다는 문제가 있다. 또한 침지 시간이 3분 미만 시에 흡착량이 낮아진다는 문제가 있다.

[0011] 상기 단계 b에서 금속 나노와이어 용액의 농도는 0.10 ~ 2.0 wt%일 수 있다. 0.1 wt% 미만일 경우 흡착량이 적어지는 문제점이 발생할 수 있으며, 2.0 wt% 초과인 경우 용액 내 분산이 어려워 침전물이 많이 발생할 수 있는 문제가 있다.

[0012] 상기 제조방법은 단계 a 및 단계 b를 반복수행하여 고분자 전해질층과 금속 나노와이어층(이중층)의 적층 횟수(n)를 순차적으로 증가시킬 수 있다.

[0013] 상기 투명 기재는 글래스 슬라이드, PDMS(polydimethylsiloxane), PET(polyethyleneterephthalate), PC(polycarbonate), PES(polyether sulfone), PMMA(polymethylmethacrylate), PI(polyimide) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0014] 상기 고분자 전해질층은 PAH(poly(allylamine hydrochloride))를 포함하여 구성될 수 있다.

[0015] 상기 금속 나노와이어층은 Ag, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, Ge 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하여 구성될 수 있다.

[0016] 상기 투명 전극의 투과도는 550nm에서 43.0 ~ 96.0%일 수 있다.

[0017] 상기 투명 전극의 면저항은 0.01 ~ 100 Ω/sq일 수 있고, 더욱 바람직하게는 3 ~ 70 Ω/sq일 수 있다.

[0018] 또한 본 발명은, 투명 기재; 상기 투명 기재 상에 형성되고, 아민기를 포함하는 고분자 전해질층; 및 상기 고분자 전해질층 상에 형성되는 금속 나노와이어층을 포함하고, 상기 금속 나노와이어층은 고분자 전해질층이 형성된 투명 기재를, 교반 중인 금속 나노와이어 용액에 침지시키는 방법으로 형성되며, 상기 금속 나노와이어층과 상기 고분자 전해질층은 배위 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 투명 전극을 제공한다. 상기 투명 전극의 투과도는 550nm에서 43.0 ~ 96.0%일 수 있다. 상기 투명 전극의 면저항은 0.01 ~ 100 Ω/sq일 수 있고, 더욱 바람직하게는 3 ~ 70 Ω/sq일 수 있다.

[0019] 또한 본 발명은, 투명 기재; 상기 투명 기재 상에 형성되고, 아민기를 포함하는 고분자 전해질층; 및 상기 고분자 전해질층 상에 형성되는 금속 나노와이어층을 포함하고, 상기 금속 나노와이어층은 고분자 전해질층이 형성된 투명 기재를, 교반 중인 금속 나노와이어 용액에 침지시키는 방법으로 형성되며, 상기 금속 나노와이어층과 상기 고분자 전해질층은 배위 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 태양 전지용 투명 전극과, 유기 발광 다이오드(OLEDs)용 투명 전극을 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 투명 전극은 볼텍스 기반 적층조립법을 통해 금속 나노와이어를 투명 기재 상에 균일하게 적층시킬 수 있다. 아울러, 금속 나노와이어의 적층 횟수에 따라 투명 전극의 투과도와 전도도를 조절할 수 있으며, 여러 번 접혀져도 전극의 성능을 유지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 볼텍스 기반 적층조립법을 사용한 (AgNW/PAH)_n 막의 제조방법의 모식도이다.

도 2는 (a) 볼텍스 교반을 한 (AgNW/PAH)_n (n = 0.5, 1.5, 2.5 및 3.5) 막의 UV-Vis 흡수 스펙트럼(삽입도는 은 나노와이어층의 수(number)에 따른 흡광도의 변화임($\lambda_{max} = 354 \text{ nm}$)), (b) 볼텍스 교반을 하지 않은 (AgNW/PAH)_n (n = 0.5, 1.5 및 2.5) 막의 UV-Vis 흡수 스펙트럼(삽입도는 볼텍스 교반을 하지 않은 (AgNW/PAH)_{2.5} 막의 이미지임) 및 (c)-(f) 볼텍스 교반을 한 (AgNW/PAH)_n (n = 0.5, 1.5, 2.5 및 3.5) 막 표면의 SEM 이미지이며, 삽입도는 각 막(film)의 사진이다.

도 3은 (a) 볼텍스 기반 적층조립법으로 제조된 새로운 PAH와 (AgNW/PAH)_{9.5} 막에서 N 1s 피크 결합 에너지의 XPS 스펙트럼, (b) 볼텍스 기반 적층조립법으로 제조된 새로운 AgNW와 (AgNW/PAH)_{9.5} 막에서 Ag 3d_{3/2} 및 Ag 3d_{5/2} 피크 결합 에너지의 XPS 스펙트럼 및 (c) AgNW 및 PAH 사이의 흡착 상호작용에 대한 모식도이다.

도 4는 (a) 0.19 중량% 농도의 AgNW 용액을 이용하여 볼텍스 기반 적층조립법으로 제조한 (AgNW/PAH)_n (n = 0.5, 1.5, 2.5 및 3.5) 막의 투과 스펙트럼 및 (b) 면저항 값을 나타내는 그래프이다. (c) 0.45 중량% 농도의 AgNW 용액을 이용하여 볼텍스 기반 적층조립법으로 제조한 (AgNW/PAH)_n (n = 0.5, 1.5, 2.5 및 3.5) 막의 투과 스펙트럼 및 (d) 면저항 값을 나타내는 그래프이다.

도 5는 볼텍스 기반 적층조립법으로 제조한 (AgNW/PAH)_n 막의 후 어닐링(post-annealing, 120 °C) 전, 후의 면저항 값을 나타내는 그래프이다.

도 6은 (a) PET 기판에 코팅된 볼텍스 기반 적층조립된 (AgNW/PAH)_{2.5} 막을 LED에 연결시킨 이미지 및 (b) 1000 번의 벤딩 테스트에서 측정한 면저항 값을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예를 통하여 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명하는 실시예에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 이하의 실시예에 의해 본 발명이 제한되어서는 안 된다.

[0023] <실시예>

[0024] 실시예 1: 은 나노와이어가 적층된 박막의 제조 1

[0025] 재료

[0026] 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(poly(allylamine hydrochloride), PAH)(M_w = 17,500), 폴리(소듐 4-스티렌 설포네이트)(poly(sodium 4-styrenesulfonate), PSS) (M_w = 70,000), 글리세롤(>99%), 질산은(>99%), 폴리(비닐피롤리돈)(poly(vinylpyrrolidone), PVP) (M_w = 55,000) 및 소듐 클로라이드(>99.5%)는 Sigma Aldrich에서 구입하였고, 추가 정제없이 사용하였다.

[0027] 1-1: 은 나노와이어 용액의 제조

[0028] 은 나노와이어를 합성하기 위해, Yang et al.의 방법을 적용하였다. 합성 과정은 다음과 같다. 반응조(reaction vessel)에 담긴 190 mL의 글리세롤에 안정제인 PVP 5.86 g을 열을 가하여 용해시켰다. 반응조를 상온으로 냉각시킨 후, 질산은 1.58 g을 첨가하였다. 10 mL의 글리세롤 용액을 NaCl 33.5 mg 및 정제수 0.5 mL와 각각 따로 준비한 후, 반응조에 부었다. 20분간 반응조의 온도를 210°C로 상승시킨 후 오버헤드 교반기(overhead stirrer)를 사용하여 50 rpm으로 용액을 교반시켰다. AgNW(은 나노와이어)의 성장 반응을 종료시키기 위해 반응조의 온도를 상온으로 떨어뜨렸다. 반응 용액을 정제하기 위해, 정제수는 용액과 1:1 비율이 되도록 반응조에 첨가한 후 20분간 8000 rpm으로 원심분리하였다. 3번에 걸쳐 원심분리를 반복한 후, 1 μm 공극 크기의 PC막(polycarbonate membrane) 필터로 여과하였다. 최종적으로, 평균 직경이 54 ± 7 nm이고 4 ± 2 μm 길이의 AgNW를 합성하였다.

[0029] 1-2: 볼텍스 기반 적층조립법에 의한 박막의 제조

[0030] 투명 전도성 막은 적층조립법을 사용하여 제조하였다. 글래스 슬라이드(glass slide)를 기판으로 사용하였고, 사용 전에 세척하기 위해 피라나 용액(piranha solution($H_2SO_4:H_2O_2 = 7:3 (v/v)$))으로 처리하였다. 아민기로 기판 표면을 기능화하기 위해, 기판을 1(w/v)% PAH 용액에 4분간 담가둔 후, 1분간 정제수에 2번 담가두었다. N_2 기체를 사용하여 기판을 건조시킨 후, 4분간 1(w/v)% PSS 용액에 담가두어 PAH/PSS 이중층을 기판 상에 형성시켰다. 두 번의 담금 과정(two dipping cycle)을 거친 후, 마지막 층은 PAH로 형성시킴으로써 기판 상에 (PAH/PSS)_{2.5} 박막을 형성시켰다. 상기 기판에 PAH와 PSS를 번갈아 기판에 2.5회로 흡착하는 이유는 기판의 커버리지(coverage)를 높이기 위해서이고, 이외에도 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane)을 이용하여 표면처리하는 방법과 PEI(polyethyleneimine)로 PAH를 대신하여 처리하여도 같은 결과를 가져올 수 있다. 이후에 (PAH/PSS)_{2.5} 박막의 기판을 AgNW 용액에 담가둔 다음, 볼텍스 진탕기인 Vortex-Genie 2 Mixer(Scientific Industries, Inc.)로 용액 병을 격렬하게 교반(2500 rpm, 5분)시켜 (AgNW/PAH)_{n=0.5} 막을 형성하였다. 이후 상기 PAH 용액과 AgNW 용액을 이용하여 각각 PAH 층과 AgNW층을 번갈아 여러번 적층시키는 과정을 거쳐서, (AgNW/PAH)_n 박막을 획득할 수 있다(n은 AgNW와 PAH 이중층의 적층 횟수 또는 이중층 개수를 의미한다). n 값이 0.5인 경우에는 기판의 가장 위의 표면에만 AgNW층이 형성되었음을 의미한다((PAH/PSS)_{2.5}가 적층된 기판/AgNW층이 순서대로 적층된 형태임), 이중층 개수(n) 값이 1.5인 경우는 (PAH/PSS)_{2.5}가 적층된 기판/AgNW층/PAH층/AgNW층이 순서대로 적층된 형태이다. 이후 열 어닐링(annealing)으로 박막을 후처리하였다. 열 어닐링은, 전기로(LF-MS350P, LK Labkorea)를 사용하여 공기 중에서 기판에 20분간 120℃에서 열을 가하는 방법으로 수행하였다.

[0031] 실시예 2: 은 나노와이어가 적층된 박막의 제조 2

[0032] 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET) 막을 기판으로 사용하기 위해 에탄올과 정제수로 세척한 후, 사용 전에 압축공기로 건조시켰다. 이후에, 이후 기판을 1(w/v)% PAH 용액에 4분간 담가둔 후, 1분간 정제수에 2번 담가두었다. N_2 기체를 사용하여 기판을 건조시킨 후, 4분간 1(w/v)% PSS 용액에 담가두어 PAH/PSS 이중층을 기판 상에 형성시켰다. 두 번의 담금 과정(two dipping cycle)을 거친 후, 마지막 층은 PAH로 형성시킴으로써 기판 상에 (PAH/PSS)_{2.5} 박막을 형성시켰다. 이후에 (PAH/PSS)_{2.5} 박막의 기판을 실시예 1-1에서 제조한 AgNW 용액에 담가둔 다음, 볼텍스 진탕기인 Vortex-Genie 2 Mixer(Scientific Industries, Inc.)로 용액 병을 격렬하게 교반(2500 rpm, 5분)시켜 (AgNW/PAH)_{n=1} 막을 형성하였다. (AgNW/PAH)_{1.5} 막을 획득하기 위해, (AgNW/PAH)₁ 막의 기판 상에 AgNW를 한번 더 적층하였고, (AgNW/PAH)_{2.5} 막을 획득하기 위해, (AgNW/PAH)₁ 막의 기판 상에 AgNW, PAH 및 AgNW를 순차적으로 적층하였다. 이후 열 어닐링(annealing)으로 기판을 후처리하였다. 열 어닐링은, 전기로(LF-MS350P, LK Labkorea)를 사용하여 공기 중에서 기판에 20분간 120℃에서 열을 가하는 방법으로 수행하였다.

[0033] 비교예: 적층조립법에 의한 은 나노와이어가 적층된 박막의 제조

[0034] 글래스 슬라이드(glass slide)를 기판으로 사용하였고, 사용 전에 세척하기 위해 피라나 용액(piranha solution($H_2SO_4:H_2O_2 = 7:3 (v/v)$))으로 처리하였다. 아민기로 기판 표면을 기능화하기 위해, 기판을 1(w/v)% PAH 용액에 4분간 담가둔 후, 1분간 정제수에 2번 담가두었다. N_2 기체를 사용하여 기판을 건조시킨 후, 4분간 1(w/v)% PSS 용액에 담가두어 PAH/PSS 이중층을 기판 상에 형성시켰다. 두 번의 담금 과정(two dipping cycle)을 거친 후, 마지막 층은 PAH로 형성시킴으로써 기판 상에 (PAH/PSS)_{2.5} 박막을 형성시켰다. 이후에 (PAH/PSS)_{2.5} 박막의 기판을 AgNW 용액에 5분간 담가두어 (AgNW/PAH)_{0.5} 막을 획득하였다. 아울러, (AgNW/PAH)_{0.5} 막에 PAH 층과 AgNW층을 한 번씩 더 적층(흡착)시킨 (AgNW/PAH)_{1.5} 막과 두 번씩 흡착시킨 (AgNW/PAH)_{2.5} 막을 최종적으로 획득하였다. 이후 열 어닐링(annealing)으로 기판을 후처리하였다. 열 어닐링은, 전기로(LF-MS350P, LK Labkorea)를 사용하여 공기 중에서 기판에 20분간 120℃에서 열을 가하는 방법으로 수행하였다.

[0035] <실험예>

[0036] UV-Vis 분광기(Mecasys Co., Ltd, Optizen POP)는 광학적 측정을 위해 사용하였다. 광학 현미경 이미지는 BX51, Olympus에서 투과도 모드를 사용하여 획득하였다. 4 포인트 프로브 스테이션(Four point probe

station)(AIT Co., Ltd, CMT-SR1000N)은 면저항을 측정하기 위해 사용하였다. 일반적으로 면저항은 시료의 중심부의 2 cm × 2 cm의 박스로 된 구역에서 측정하였다. 상용화되어 있는 4 포인트 프로브는 0.54 mm로 고정된 거리에 있는 4개의 핀으로 된 장비로 사용하였다. 각각의 시료는 5번 측정하였고 표준 편차의 평균값을 측정하였다. 전계 방출형 주사전자 현미경(S-4300SE, Hitachi)은 형태를 관찰하기 위해 사용하였다. X-ray 광전자 분석기는 표면 물성을 확인하기 위해 사용하였다.

[0037] **실험예 1: 흡광도 분석**

[0038] 볼텍스 교반은 (AgNW/PAH)_n 막 제조에서 중요하다. 볼텍스 교반의 중요성을 확인하기 위해, 볼텍스 교반 적층조립법을 적용하여 은 나노와이어 층을 형성한 박막(실시예 1)과 볼텍스 교반 적층조립법을 적용하지 않고 은 나노와이어 층을 형성한 박막(비교예)의 특성을 분석하였다.

[0039] 볼텍스 교반을 적용한 경우, 기관이 AgNW 용액에 침지되어 있는 동안에 볼텍스 진탕기가 AgNW 용액을 격렬하게 교반시키는 방법으로 은 나노와이어 층을 형성시켰다. 반면에 볼텍스 교반을 적용하지 않은 경우, 기관을 AgNW 용액에 단순히 침지시키는 방법으로 은 나노와이어 층을 형성시켰다. 두 가지 경우에 대하여, 이중층 개수를 0.5 에서 3.5로 증가시키면서 UV-Vis 흡광도를 측정하였다(도 2a, 도 2b). 측정 결과, 볼텍스 교반을 적용하지 않은 기관의 경우, AgNW가 효과적으로 기관 상에 흡착되지 않는 것으로 확인되었다. 침지 횟수를 증가시켜 n 값을 증가시키더라도 불구하고 UV-Vis 스펙트럼이 변하지 않았다(도 2b). 또한 볼텍스 교반을 적용하지 않은 경우, (AgNW/PAH)_{2.5} 막은 도 2b의 삽입도와 같이 불균일하게 코팅되었고, 이로 인해, 동일 샘플(specimen)에 대해 측정된 값(막의 전도도)에서 큰 편차가 발생하여, 막의 전도도 측정은 불가능하였다. 반면에 볼텍스 교반을 적용한 기관의 경우, 이중층 개수(n)가 증가함에 따라 흡착되는 AgNW의 양이 점차 증가하는 것으로 확인되었다(도 2a). 또한 이중층 개수가 증가함에 따라, 340-1100 nm에 이르는 넓은 파장 범위에서 스펙트럼 흡광도의 강도가 증가하는 것으로 확인되었다. 도 2a의 삽입도에서 나타내는 바와 같이, 354 nm 부근에서 피크 강도가 선형으로 증가하는 것을 확인되었는데, 이는 이방성(anisotropic)인 AgNW에서의 트랜스버스 플라즈몬 공명(transverse plasmon resonance) 모드에서 기인하는 것일 수 있다. 도 2a에서 나타내는 바와 같이, 흡광도가 비례적으로 증가하는 것은, AgNW 층이 흡착 사이클마다 동일한 양으로 흡착되는 것을 의미한다. 아울러, 600-1050 nm 범위의 넓은 흡광도 밴드는 이중층 개수가 증가함에 따라 더 두드러졌다. 이는 AgNW가 점차 적층됨에 따라 발생한 플라즈몬 공명의 집단 커플링(collective coupling)이 증가하기 때문일 수 있다.

[0040] **실험예 2: SEM 이미지 분석**

[0041] 도 2 (c)-(f)는 실시예 1에 따라 제조한 박막(n = 0.5에서 3.5)의 SEM 이미지를 나타내는 것이다. 도 2 (c)-(f)의 삽입도는 실시예 1에 따라 제조한 박막(n = 0.5에서 3.5)의 사진이다. 도 2 (c)-(f)의 삽입도에서 나타내는 바와 같이, 제조된 박막은 균일한 색의 막을 갖는 것으로 확인되었는데, 이는 볼텍스 교반을 통해 기관에 AgNW가 균일하게 적층(흡착)되었다는 것을 의미한다. 도 2 (c)-(f)는 막 표면의 평면 이미지를 보여준다. 여기서 AgNW의 개수 밀도(number density)가 51/30 μm^2 (n = 0.5)에서 211/30 μm^2 (n = 3.5)로 증가되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 밀도의 증가는 AgNW 사이의 상호연결 밀도 증가에 의해 동반된 것일 수 있다. 상호연결지점의 개수(the number of points where two individual AgNWs cross)는 SEM 이미지에서 두 AgNW가 만나는 지점의 수를 세면서 계산하였고, n이 0.5에서 3.5로 증가함에 따라 상호연결지점의 개수값은 56/30 μm^2 에서 614/30 μm^2 로 증가하였다. 상기 결과는, 도 2a의 UV-Vis 분광 측정 결과와 일치하는데, 이는 적층조립법이 적용된 막에서 AgNW의 흡착이 안정적으로 진행되었으며, 볼텍스 교반이 AgNW의 흡착에 중요한 역할을 하는 것을 의미한다. 또한 상기 결과는 이중층 개수가 증가함에 따라 전도도가 증가하는 것과 관련이 있다. 이와 관련된 내용은 후술한다(도 4 참조).

[0042] 볼텍스 교반은 입자들의 더 높은 충돌 확률로 이어질 수 있으며, 이는 기관과 입자가 충돌하는 경우도 마찬가지로 일 수 인 바, 상기와 같은 볼텍스 기반의 적층조립법을 적용하는 경우 기관에 AgNW를 효과적으로 균일하게 적층(흡착)시킬 수 있다.

[0043] **실험예 3: XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석**

[0044] 볼텍스 기반 적층조립법이 적용된 막에서 AgNW와 PAH 사이의 흡착 상호작용을 조사하기 위해 XPS 분석을 수행하고 그 결과를 도 3에 나타내었다. PAH의 N 1s 피크의 결합 에너지는 (AgNW/PAH)_{9.5} 막에 결합한 후 400.6 eV에서 399.5 eV로 이동하였다(도 3a). 아울러, 새로운 AgNW에서 유래한 두 개의 피크 Ag 3d_{5/2} 및 Ag3d_{3/2}의 결합 에너지는 볼텍스 기반 적층조립법이 적용된 후에 각각 367.2 eV 및 373.3 eV에서 더 높은 결합 에너지(367.9 및

373.9 eV)로 이동하였다(도 3b). 이는 AgNW의 표면에서 PVP가 부분적으로 제거되고, 도 3c와 같이 AgNW와 PAH 사이에서 배위 결합이 형성되었음을 의미한다.

[0045] **실험예 4: 투과도 및 전도도 분석**

[0046] 0.19 wt% 및 0.45 wt%의 서로 다른 농도의 AgNW 용액으로 제조된 (AgNW/PAH)_n 막의 광학적 특성과 전도도를 측정하였다. 투과 스펙트럼은 UV-Vis 분광기로 측정하였고, 면저항은 4-포인트 프로브 측정을 통해 기록하였다(도 4). 측정 결과, 투과도는 이중층 개수가 증가함에 따라 감소하였다. 0.19 wt%의 낮은 AgNW 농도로 제조된 경우, 550 nm에서 투과도는 n이 0.5에서 3.5로 증가함에 따라 95.3%에서 57.8%로 감소하였다(도 4a). 0.45 wt%의 높은 AgNW 농도로 제조된 경우, 이중층 개수가 n = 0.5에서 3.5로 증가함에 따라 투과도는 89.5%에서 43.2%로 감소하였다. 이는 볼텍스 기반 적층조립법이 적용된 막에서 AgNW 농도가 높을수록 많은 양의 AgNW이 흡착된다는 것을 의미한다.

[0047] 이방성의 AgNW는 나노와이어의 수직 방향으로 전자에 대한 전도 통로를 제공할 수 있다. 도 3을 통해 언급한 바와 같이, AgNW 양이 많을수록 각각의 AgNW가 더 많이 교차하여 상호연결됨에 따라 전도도가 높아지게 된다. 도 4(b 및 d)는 이중층 개수가 증가함에 따라 면저항이 감소하는 것을 보여준다. 0.19 wt% 및 0.45 wt% AgNW 농도에서의 (AgNW/PAH)_{0.5} 막과 0.19 wt% AgNW 농도에서 n = 1.5인 막은 전도도를 정확히 측정하기에는 전도성이 충분히 부여되지 않았다. 이는 도 3의 SEM 이미지에 나타난 바와 같이, AgNW의 밀도가 막에서 전도성 네트워크를 형성하기에 충분히 높지 않기 때문인 것으로 예상된다. 0.19 wt% 및 0.45 wt% AgNW 농도에서 제조되는 동일한 개수의 이중층을 갖는 막을 비교한 결과, 0.45 wt%의 AgNW 농도에서 형성된 막은 더 높은 전도도를 보였다. 구체적으로, n = 2.5인 시료에서, 면저항은 각각 0.45 wt%의 AgNW 농도에서 12 ± 2 Ω/sq, 0.19 wt%의 AgNW 농도에서는 60 ± 10 Ω/sq로 나타났다. 따라서 투과가 덜 되는 시료는 더 높은 전도도를 갖고 반대로 투과가 잘 되는 시료는 더 낮은 전도도를 갖는 것으로 나타나므로, 투과도와 전도도는 서로 상충하는 것을 확인할 수 있다.

[0048] **실험예 5: 열 어닐링 후처리 과정에 따른 (AgNW/PAH)_n 막의 전도도 분석**

[0049] 공기 중에서 20분간 120℃에서 볼텍스 기반 (AgNW/PAH)_n 막의 열 어닐링을 수행하였다. 도 5에서는 열처리 전과 후에 기록된 면저항의 변화를 보여준다. 이중층 개수가 상대적으로 작을 때(4 미만), 저항값은 n = 1.5, 2.5 및 3.5에서 각각 46%, 38% 및 28%로 감소하였다. n > 4일 때, 25% 미만으로 저항 값이 감소하였다. n = 6.5일 때, 면저항은 10%로 감소하였다. 이는 AgNW 주변의 유기층의 제거되면서 접촉 저항이 감소하기 때문이다. 광학적 특성에 대해 측정한 결과, 투과도는 열처리 후에도 거의 변하지 않았다.

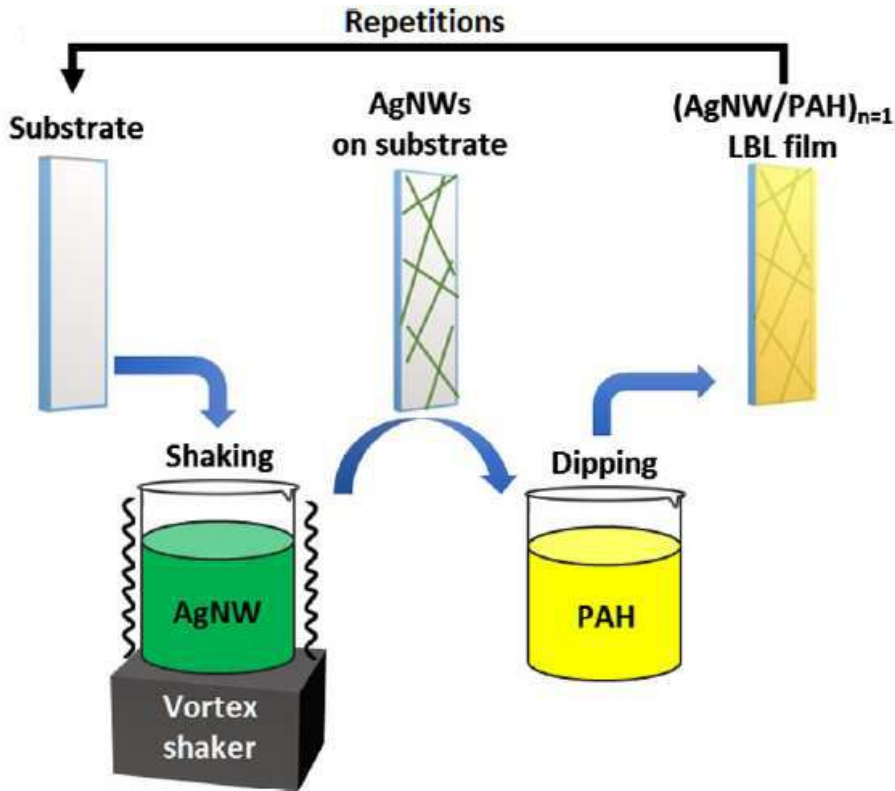
[0050] **실험예 6: 벤딩 테스트(bending test)에 따른 (AgNW/PAH)_n 막의 전도도 확인**

[0051] (AgNW/PAH)_n 막의 벤딩 테스트를 수행하기 위해, 투명하고 유연한 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 기판에 볼텍스 기반 적층조립법에 의해 (AgNW/PAH)_n 막을 흡착시켰다(도 6). 기판의 크기는 2.5 cm × 7.5 cm이고 이중층 개수가 n = 1.5와 2.5인 시료를 준비하였다. 벤딩 테스트를 위해, 제조된 막을 도 6b와 같이 막의 양 끝이 닿을 때까지 접었다. 전도도는 막의 중심부에서 측정하였다. 실험 결과, 1000번의 접힘 실험동안, n = 1.5와 2.5인 시료에서 면저항은 각각 초기에 9.3 ± 0.3 및 5.5 ± 0.2에서 마지막에 9.6 ± 0.2(3.4%)와 6.0 ± 0.2(9.3%)로 아주 미세하게 변하는 것을 확인하였다.

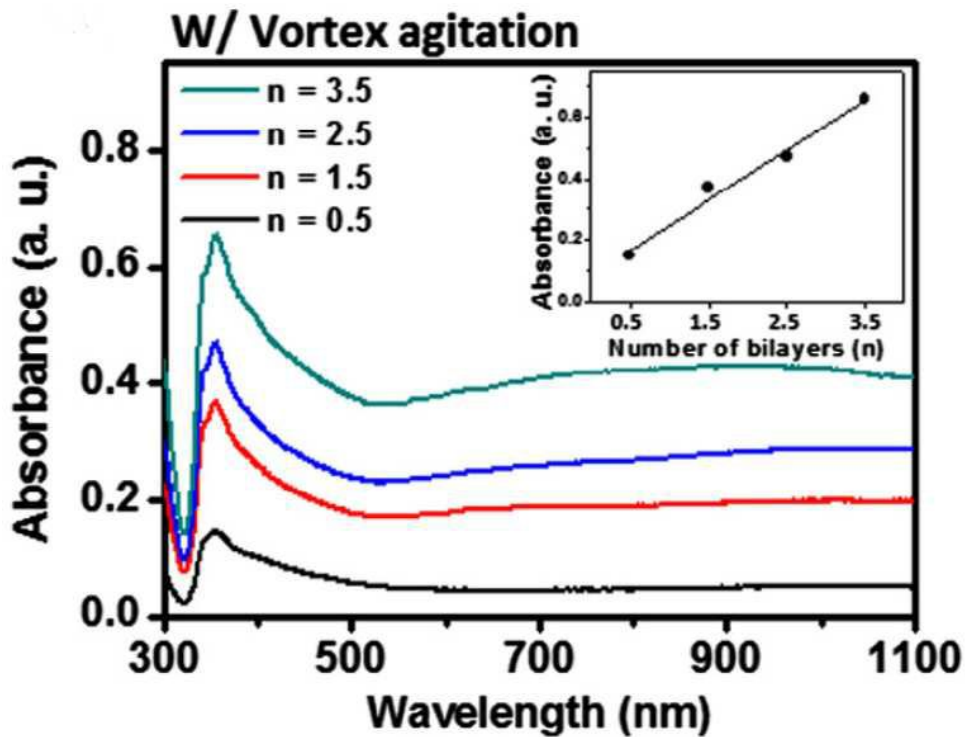
[0052] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

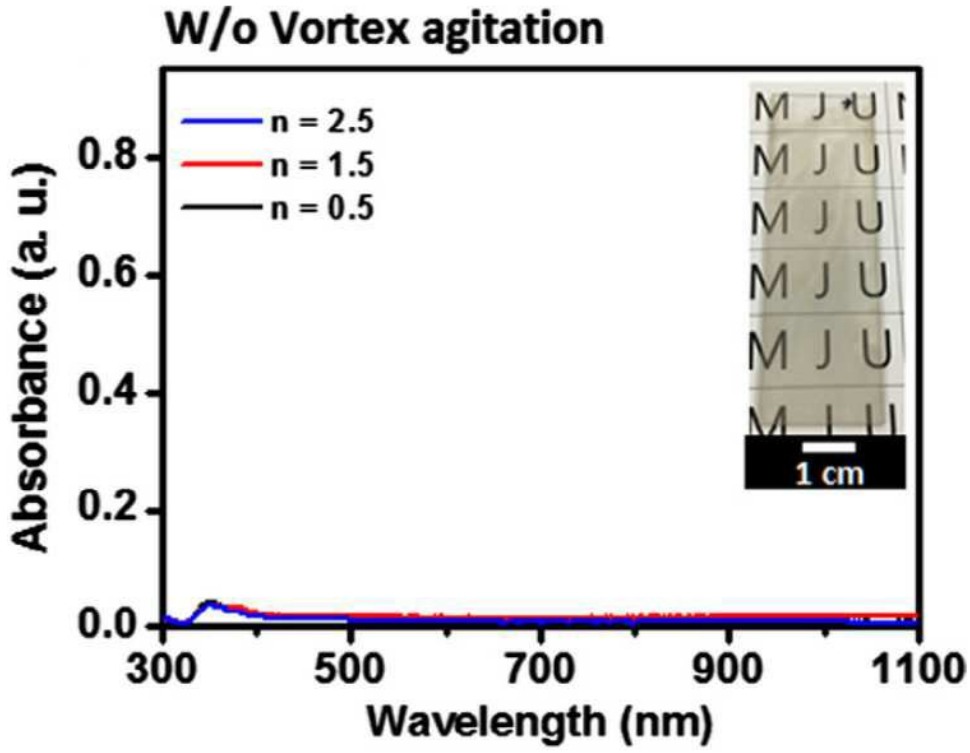
도면1



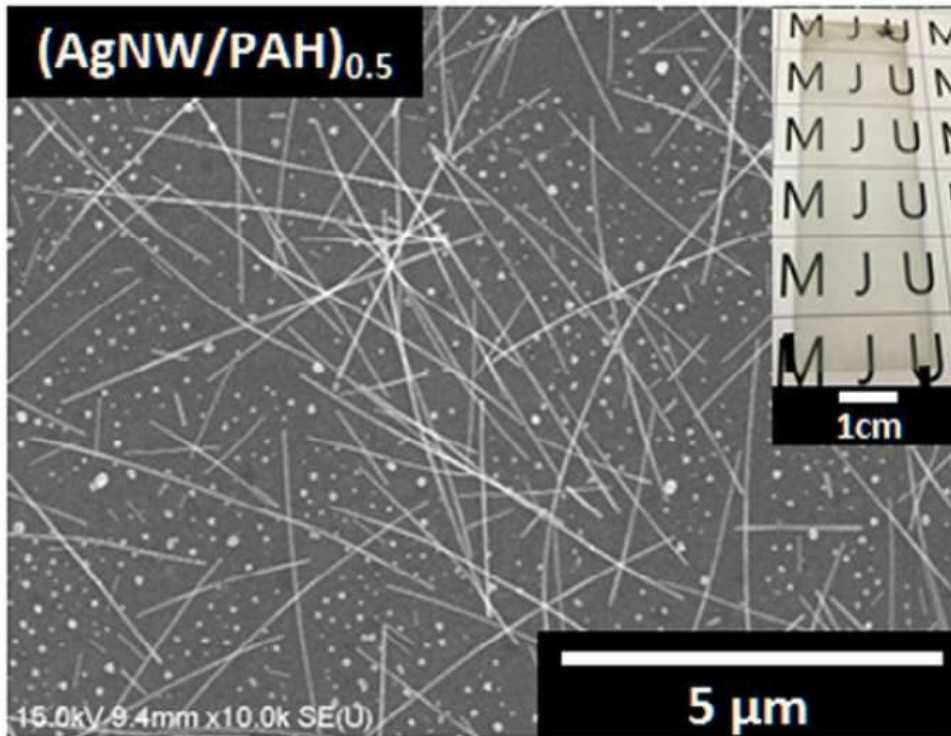
도면2a



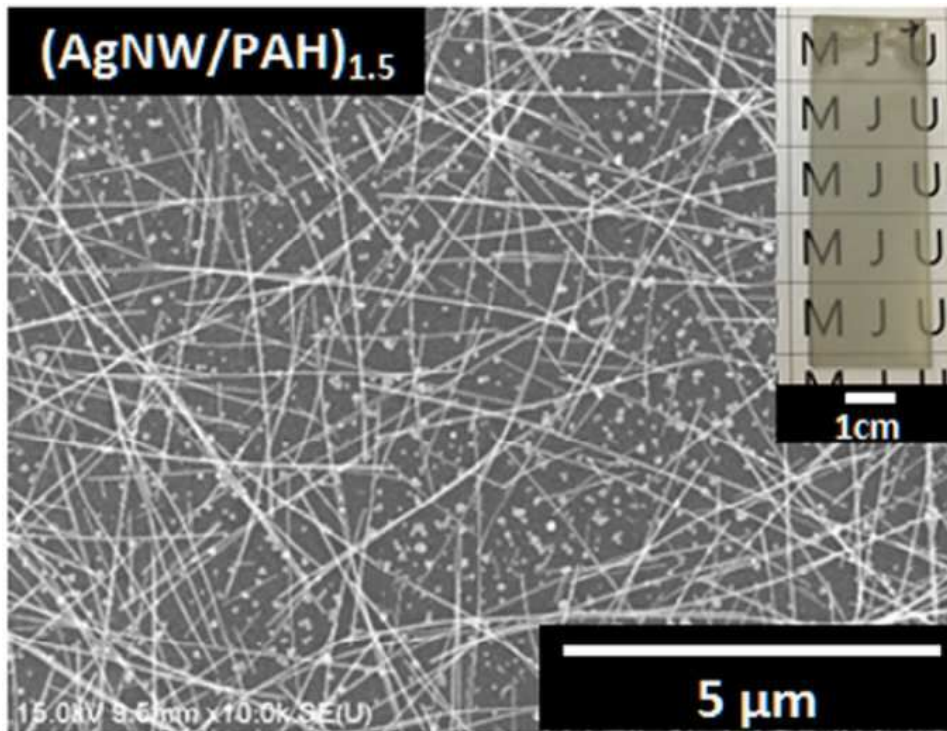
도면2b



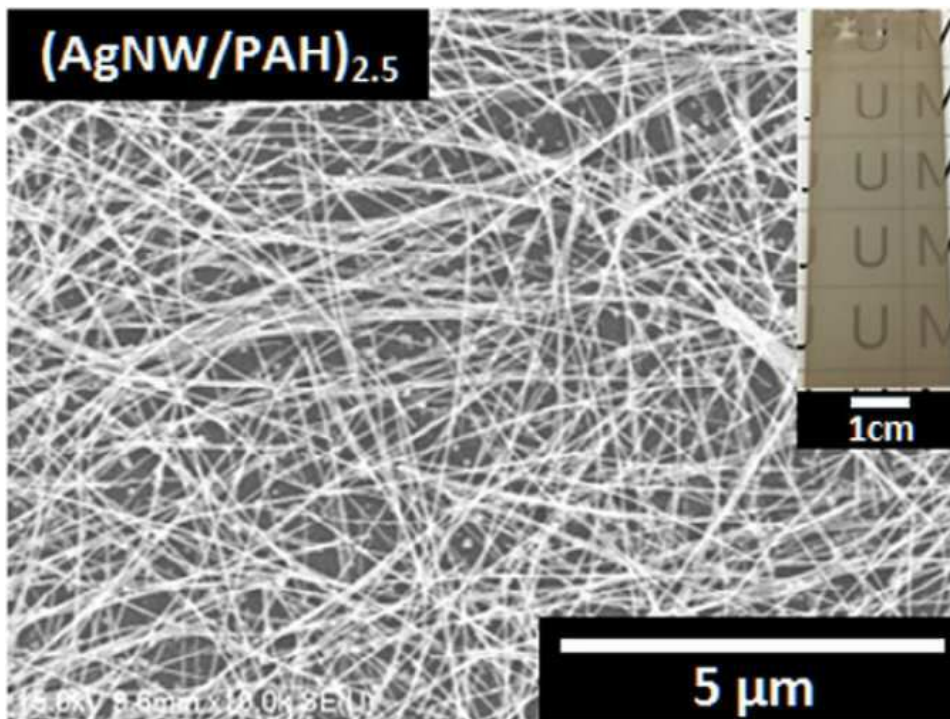
도면2c



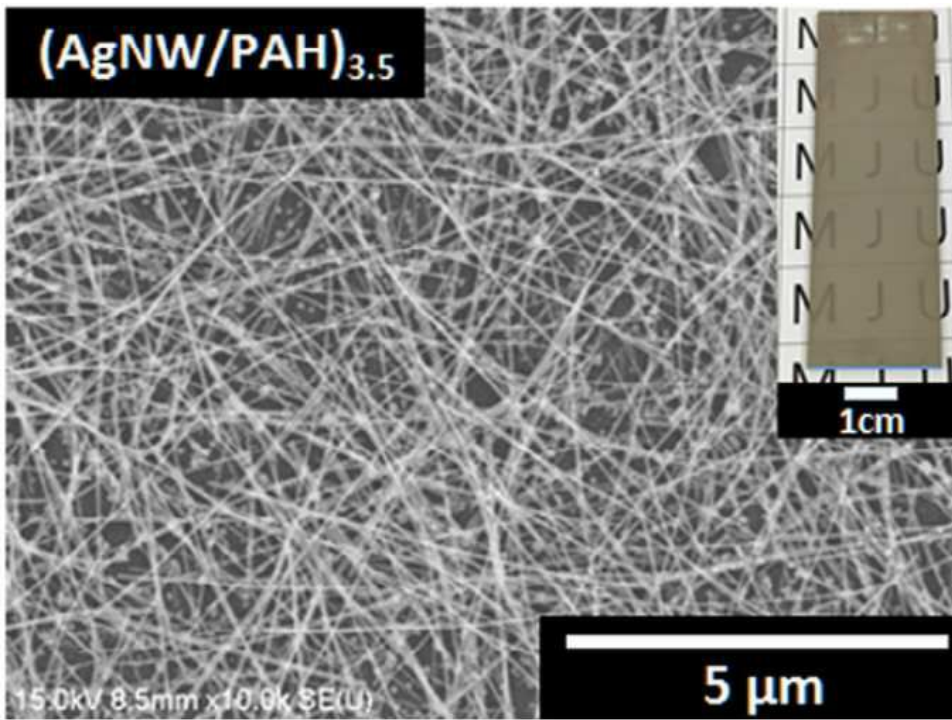
도면2d



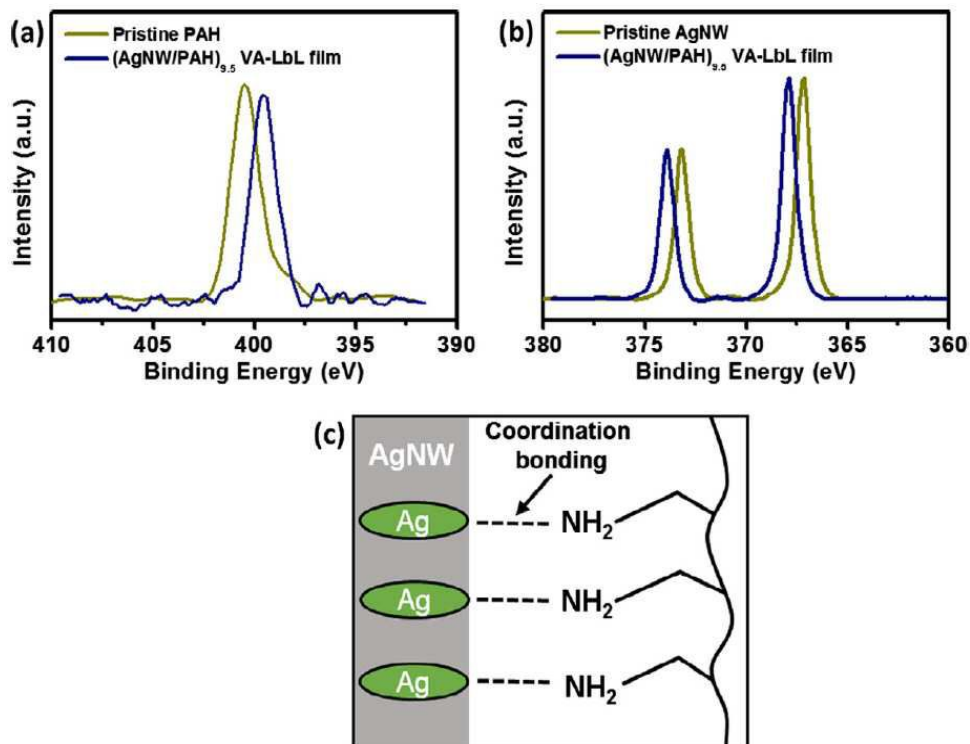
도면2e



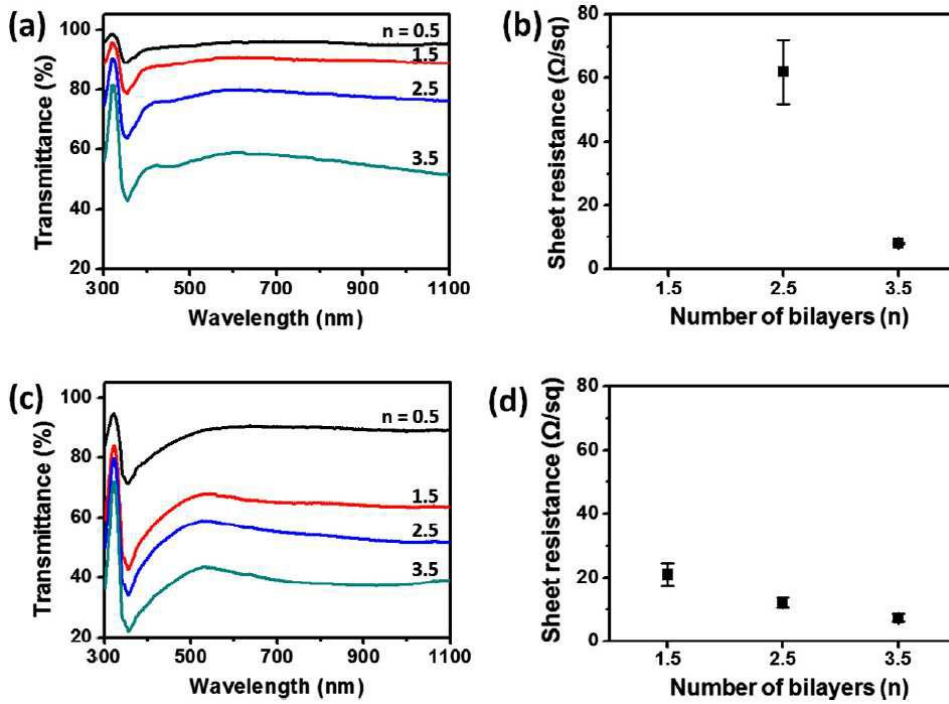
도면2f



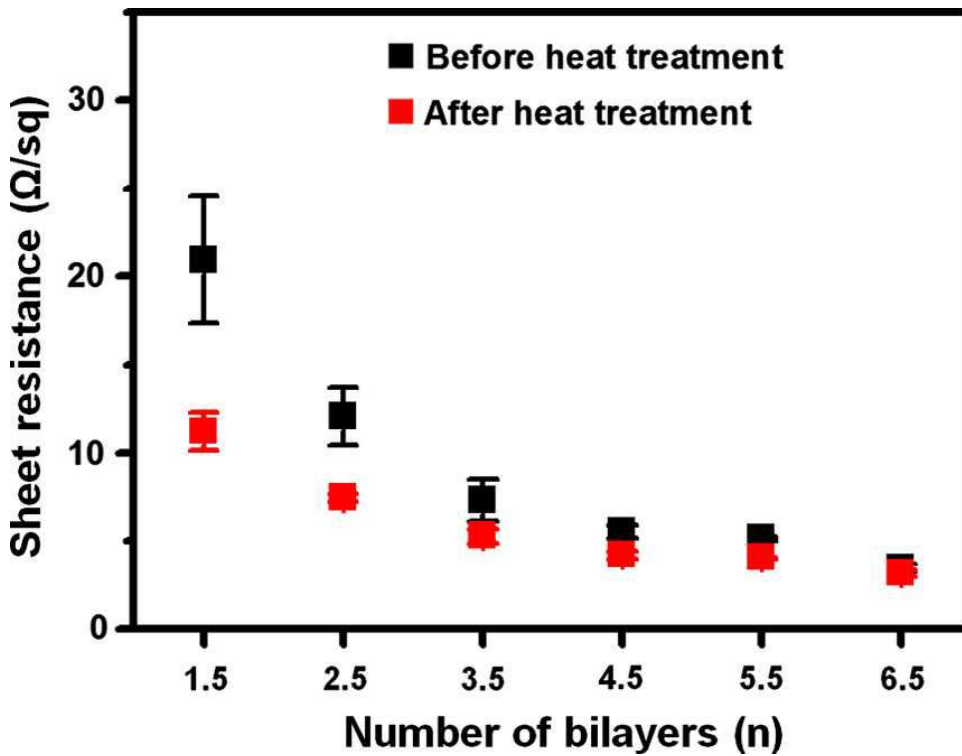
도면3



도면4



도면5



도면6a



도면6b

