



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월14일

(11) 등록번호 10-1536627

(24) 등록일자 2015년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 13/00 (2006.01) **H01B 1/00** (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0048295
 (22) 출원일자 2013년04월30일
 심사청구일자 2013년04월30일
 (65) 공개번호 10-2014-0129690
 (43) 공개일자 2014년11월07일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2012094254 A*
 KR101388682 B1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국교통대학교산학협력단
 충청북도 충주시 대소원면 대학로 50
 (72) 발명자
김성룡
 경기 성남시 분당구 이매로 16, 703동 402호 (이매동, 아름마을효성아파트)
이지훈
 충북 충주시 연수동산로 26, 101동 1104호 (연수동, 연수힐스테이트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이은혁

(54) 발명의 명칭 **표면조도가 낮은 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극 제조 방법**

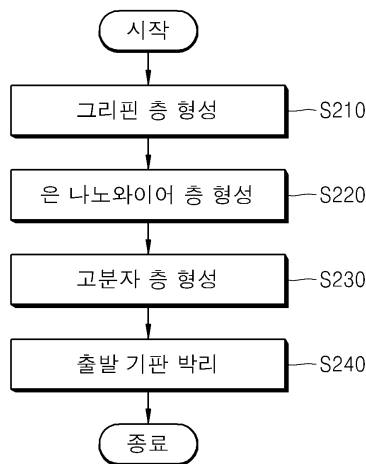
(57) 요약

표면조도가 낮은 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극 및 그 제조 방법에 대하여 개시한다.

본 발명에 따른 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극 제조 방법은 (a) 출발 기관 상에, 그래핀옥사이드가 환원된 그래핀 층을 형성하는 단계; (b) 상기 그래핀 층 표면에 은 나노와이어 층을 형성하는 단계; (c) 상기 은 나노와이어 층 표면에 고분자 층을 형성하는 단계; 및 (d) 상기 출발 기관을 박리하는 단계;를 포함하여, 상기 박리에 의해 노출되는 그래핀 층의 표면조도(Ra)가 3.0nm 이하인 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극은 낮은 표면조도를 가지고, 은 나노와이어 네트워크 및 그래핀을 포함함으로써 광투과도가 높고, 향상된 표면저항과 전자촉매 반응성을 가지며, 유연성을 가질 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

정현욱

서울 강남구 언주로 110, 8동 1006호 (개포동, 경
남아파트)

인인식

충북 충주시 가금면 청금로 433-3,

고영희

인천 남구 주안로 107, 201호 (주안동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 100123

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역혁신인력양성사업

연구과제명 용해형 그래핀 나노소재를 이용한 플렉시블 투명 전극 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국교통대학교산학협력단

연구기간 2010.05.01 ~ 2013.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 출발 기판 상에, 그래핀옥사이드가 환원된 그래핀 층을 형성하는 단계;
- (b) 상기 그래핀 층 표면에 은 나노와이어 층을 형성하는 단계;
- (c) 상기 은 나노와이어 층 표면에 고분자 층을 형성하는 단계; 및
- (d) 상기 출발 기판을 박리하는 단계;를 포함하여,

상기 박리에 의해 노출되는 그래핀 층의 표면조도(Ra)가 3.0nm 이하인 것을 특징으로 하는 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 출발 기판은

표면조도가 3.0nm 이하인 경성 기판(Rigid Substrate)인 것을 특징으로 하는 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는

미리 그래핀옥사이드를 환원하여, 상기 출발 기판 상에 그래핀을 코팅하여, 상기 그래핀 층을 형성하는 것을 특징으로 하는 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는

상기 출발 기판 상에, 용액형 그래핀옥사이드를 코팅한 후 화학적으로 환원하여, 상기 그래핀 층을 형성하는 것을 특징으로 하는 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 화학적 환원은

하이드라진, 염화티오닐 및 나트륨붕소수화물 중에서 1종 이상을 포함하는 환원제 용액으로 상기 그래핀옥사이드를 환원시키는 것을 특징으로 하는 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극 제조 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 화학적 환원은

하이드라진 모노하이드레이트, 소듐보로하이드라이드, 하이드로퀴논, 디메틸하이드라진, 페닐하이드라진 및 에틸렌디아민 중에서 1종 이상을 포함하는 환원제 증기로 상기 그래핀옥사이드를 환원시키는 것을 특징으로 하는 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 그래핀 층은

1층~5층으로 형성되며, 100nm 이하의 두께로 형성되는 것을 특징으로 하는 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계는

농도가 1.0~10mg/mL인 은 나노와이어 함유 용액을 이용한 용액 공정으로 상기 은 나노와이어 층을 형성하는 것을 특징으로 하는 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 은 나노와이어 층은

길이가 5 μ m~150 μ m이고, 종횡비가 200:1~2500:1인 은 나노와이어로 형성된 것을 특징으로 하는 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 고분자 층은

PET(Polyethylene Terephthalate), PES(Poly Ether Sulfone), PMMA(Poly Methyl Methacrylate), PI (Poly Imide), PC(Poly Carbonate), COC(Cyclic Olefin Copolymer) 및 PEN(Polyethylene Naphthalate) 중에서 1종 이상의 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극 제조 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 은 나노와이어 및 그래핀을 이용한 하이브리드 전극 제조 기술에 관한 것으로, 보다 상세하게는 표면 조도가 낮으면서 광투과도가 높고, 향상된 표면저항을 가지며, 유연성을 갖는 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

[0002]

배경 기술

[0003] 디스플레이 기기나 태양전지에서는 빛을 투과하여 이미지를 전달하고 전류를 발생시키는 투명전극이 핵심부품이다. 현재는 인듐주석산화물 (Indium Tin Oxide; 이하, ITO)이 투명전극 소재로 가장 많이 사용되고 있다.

[0004] 태양전지와 같은 광전소자에서는 전기저항이 10Ω/sq. ~ 30Ω/sq. 정도로 전기저항이 낮고 550nm에서 광 투과도가 90% 이상인 ITO가 전극 소재로 사용되거나 혹은 550nm에서 광 투과도가 ITO보다는 낮지만 80% 이상인 FTO(fluorine-doped tin oxide)가 사용되고 있다.

[0005] 하지만, ITO의 사용량이 매년 크게 증가하여, 해당 원광석의 매장량이 풍부하지 않아 머지않아 고갈될 것으로 예상되고 있고, 비싼 ITO의 가격은 커다란 문제점이 되어왔다. 또한, 기판 위에 FTO 코팅을 하는 공정은 매우 복잡하고 고가의 증착이나 스퍼터링 공정을 사용하기 때문에 FTO 전극의 가격을 상승시켜 대체요구가 많이 발생하고 있는 실정이다.

[0006] 또한, ITO와 같은 산화물은 산이나 염기에 불안정하며, 이온이 고분자 막으로 확산되어 침투하기 쉽고, 근적외선 영역에서의 투과도가 낮고, FTO의 경우는 구조적 결함에 의하여 전류가 누설될 수 있는 문제점들이 존재한다. ITO나 FTO와 같은 산화물로 제조된 투명전극은 유연성(flexibility)이 부족하여 굽혔을 때 산화물 박막에 금이 가거나 깨지고, 이로 인해 투명전극의 표면저항을 증가시키는 문제점이 있어 플렉시블 전자디바이스에는 적용하기가 힘든 단점이 있었다. 따라서 이러한 문제들을 해결할 수 있는 투명전극의 개발이 절실히 요구되고 있다.

[0007] 또한, 태양전지의 상대전극으로는 우수한 전자촉매반응성(electrocatalytic activity)을 갖는 백금이 많이 사용되고 있는데, 백금은 가격이 고가인 문제점이 있다.

[0008] 따라서, 화학적 안정성이 우수하면서, 평활성이 좋고, 투과도가 높은 고전도성의 새로운 전극재료의 개발이 광전자 디바이스 개발에 필수적이며, Pt, ITO, FTO 등의 전극재료를 탄소나노튜브나 흑연, 전도성 고분자, 카본블랙 등으로 대체하려는 연구가 많이 진행되어 왔다.

[0009] 그러나, 탄소나노튜브로 제조된 전극은 수분에 매우 민감하여 수분을 흡수하면 표면저항이 크게 증가하고 이를 방지하기 위하여 오버코팅을 해야 하는 문제점이 있다. 또한, 은 나노와이어와는 달리 탄소나노튜브는 구조가 구불구불하여 서로 엉킴 현상이 심하여 탄소나노튜브의 뭉침 현상을 피하는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다.

[0010] 그래파이트 1층의 구조로서 2차원 형상을 가지는 그래핀은 2004년 발견된 이후 미래의 광전자 디바이스에 응용될 수 있는 우수한 특성을 보여 매우 활발하게 연구들이 진행되고 있다. 특히, 그래핀은 밴드갭이 0 eV인 반도체로 전도대와 valence band가 서로 접하고 있어 독특한 성질을 가지고 있고, 그래핀의 일함수(4.42 eV)는 투명전극으로 사용되는 FTO(4.40 eV)와 근접하고, 그래핀의 이론상의 높은 전기전도도와 저렴한 가공 가능성 때문에 전극 및 광전자분야로의 응용연구가 활발히 진행되고 있다.

[0011] 한편, 염료감응형 태양전지나 유기태양전지와 같은 태양전지에서는 FTO 또는 ITO로 코팅된 투명전극이 많이 이용되고 있는데, 전극의 표면거칠기가 광전자 디바이스의 성능에 중요한 것으로 알려져 있다. FTO 전극의 거친

표면은 태양전지의 전기적 단락을 야기시킬 수 있어 아주 평평한 표면을 가지고 있는 그라핀 필름은 이를 대체할 수 있는 전극으로서 가능성이 높은 것으로 예상되고 있다.

[0012] 그러나, 현재까지 투명성을 갖는 그라핀 복합재료의 전기전도도는 그라핀 함량에 따라 $10^{-3} \sim 1 \text{ S/cm}$ 정도여서 광전자 디바이스의 전극재료로는 적용이 불가능한 실정이다.

[0013] 한편, 대한민국 공개특허공보 제10-2012-0092294호(2012.08.21. 공개)에는 은 나노 와이어를 이용한 투명전극이 개시되어 있다.

[0014] 은 나노와이어 전극의 경우, 기존 산화물계의 투명전극들과 유사한 표면저항을 갖는다. 그러나, 은 나노와이어를 사용한 유연전극은 서로 가로 질러 (crossing) 접촉하는 나노와이어들 사이에 존재하는 빈 공간(uncovered area) 때문에 전자를 통과시키지 못하는 절연 공간이 존재하며, 이들 빈 공간은 음극으로 사용하는 경우 낮은 전자촉매성을 제공하는 역할을 하는 문제가 있다. 높은 전기전도도를 갖기 위해서는 높은 은 나노와이어 임계 농도를 필요로 하나, 이 경우 광투과도가 낮아지는 문제가 있다. 또한, 은 나노와이어 네트워크로만 이루어진 필름은 높은 표면조도를 가져 전자디바이스에서 단락을 유발할 수 있는 문제점이 있고, 높은 표면조도로 인하여 회로를 구성하는 패터닝 공정에서 좁고 정교한 선폭으로 가공하기가 어렵다. 이와 같은 이유들 때문에 은 나노와이어 필름으로만 이루어진 전극은 디스플레이나 태양전지에 적용되기 힘든 측면이 있다.

[0015] 또한, 은 나노와이어 단독 전극의 경우, 은 나노와이어의 표면에 서서히 형성되는 은 산화물 절연입자들로 인하여 시간이 지남에 따라 표면저항이 증가하는 문제가 발생한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명의 목적은 용액 공정에 의하여 형성된 은 나노와이어 네트워크 및 그라핀 층을 포함함으로써 표면조도가 낮고, 광투과도가 높고, 향상된 표면저항과 전자촉매 반응성을 가지며, 우수한 유연성과 패터닝 특성을 가지는 은 나노와이어 - 그라핀 하이브리드 전극 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 은 나노와이어 - 그라핀 하이브리드 전극은 고분자 필름; 상기 고분자필름 상에 형성된 은 나노와이어 층; 및 상기 은 나노와이어 층 상에 형성된 그라핀 층;을 포함하고, 상기 그라핀 층의 표면조도(Ra)가 3.0nm 이하인 것을 특징으로 한다.

[0018] 이때, 상기 은 나노와이어 층은 길이가 $5\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ 이고, 종횡비가 200:1~2500:1인 은 나노와이어로 형성되는 것이 바람직하다.

[0019] 또한, 상기 그라핀 층은 그라핀이 1층~5층으로 형성되며, 100nm 이하의 두께로 형성되는 것이 바람직하다.

[0020] 또한, 상기 고분자 필름은 PET(Polyethylene Terephthalate), PES(Poly Ether Sulfone), PMMA(Poly Methyl Methacrylate), PI (Poly Imide), PC(Poly Carbonate), COC(Cyclic Olefin Copolymer) 및 PEN(Polyethylene Naphthalate) 중에서 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0021] 또한, 상기 은 나노와이어 - 그라핀 하이브리드 전극은 표면조도(Ra)가 3.0nm 이하를 나타낼 수 있다. 상기 은 나노와이어 - 그라핀 하이브리드 전극은 표면저항이 10~500 Ω/sq 이고, 광 투과율이 70% 이상을 나타낼 수 있다.

[0022] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 은 나노와이어 - 그라핀 하이브리드 전극 제조 방법은 (a) 출발 기관 상에, 그라핀옥사이드가 환원된 그라핀 층을 형성하는 단계; (b) 상기 그라핀 층 표면에 은 나노와이어 층을 형성하는 단계; (c) 상기 은 나노와이어 층 표면에 고분자 층을 형성하는 단계; 및 (d) 상기 출발 기관을 박리하는 단계;를 포함하여, 상기 박리에 의해 노출되는 그라핀 층의 표면조도(Ra)가 3.0nm 이하인 것을 특

정으로 한다.

- [0023] 이때, 상기 출발 기판은 유리 기판, 실리콘 웨이퍼 등과 같이 표면조도가 3.0nm 이하인 경성 기판(Rigid Substrate)일 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 (a) 단계는 미리 그래핀옥사이드를 환원하여, 상기 출발 기판 상에 그래핀을 코팅하여, 상기 그래핀 층을 형성할 수 있다.
- [0025] 또한, 상기 (a) 단계는 상기 출발 기판 상에, 용액형 그래핀옥사이드를 코팅한 후 화학적으로 환원하여, 상기 그래핀 층을 형성할 수 있다. 이 경우, 상기 화학적 환원은 하이드라진, 염화티오닐 및 나트륨붕소수산화물 중에서 1종 이상을 포함하는 환원제 용액으로 상기 그래핀옥사이드를 환원시킬 수 있다. 다른 방법으로, 상기 화학적 환원은 하이드라진 모노하이드레이드, 소듐보로하이드라이드, 하이드로퀴논, 디메틸하이드라진, 페닐하이드라진 및 에틸렌다이아민 중에서 1종 이상을 포함하는 환원제 증기로 상기 그래핀옥사이드를 환원시킬 수 있다.
- [0026] 또한, 상기 (b) 단계는 농도가 1.0~10mg/mL인 은 나노와이어 함유 용액을 이용한 용액 공정으로 상기 은 나노와이어 층을 형성할 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에 따른 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극은 유리 기판과 같은 출발 기판으로부터 박리된 2차원의 평면구조를 갖는 그래핀 층이 표면에 위치하여, 표면조도가 매우 낮다.
- [0028] 또한, 본 발명에 따른 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극은 광투과도가 높고, 출발 기판 위에 그래핀옥사이드가 입혀진 상태에서 환원제 용액이나 휘발성의 환원제 증기를 이용한 화학적 환원 처리가 가능하기 때문에 향상된 표면저항을 가질 수 있고, 유연성을 갖는 효과가 있다.
- [0029] 또한, 본 발명에 따른 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극은 화학적, 열적 안정성이 우수하며, 염료감응형 태양전지와 같은 각종 전자기기의 전극이나 터치패널의 센서로 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명에 따른 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극을 개략적으로 나타낸 것이다.
 도 2는 본 발명에 따른 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극 제조 방법을 개략적으로 나타낸 순서도이다.
 도 3 내지 도 6은 도 2에 기재된 각 단계의 결과물을 개략적으로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 발명의 이점 및/또는 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이어서, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

- [0032] 이하에서는 본 발명에 따른 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극 및 그 제조 방법에 대하여 상세히 설명하기로 한다.

[0033] 하이브리드 전극

- [0034] 도 1은 본 발명에 따른 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극을 개략적으로 나타낸 것이다.
- [0035] 도 1을 참조하면, 도시된 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극은 고분자 필름(110), 은 나노와이어 층(120) 및 그래핀 층(130)을 포함한다.

- [0036] 고분자 필름(110)은 투명하고 유연성이 있는 소재라면 제한이 없으나, 캐스팅 공정이 가능하여야 고분자 재질로 형성되는 것이 바람직하다. 이러한 조건을 만족하는 고분자 재질로는 PET(Polyethylene Terephthalate), PES(Poly Ether Sulfone), PI (Poly Imide), PMMA(Poly Methyl Methacrylate), PC(Poly Carbonate), COC(Cyclic Olefin Copolymer), PEN(Polyethylene Naphthalate)을 제시할 수 있다.
- [0037] 은 나노와이어 층(120)은 고분자 필름(110) 상에 형성되어 있다.
- [0038] 이때, 은 나노와이어 층은 길이가 5 μ m~150 μ m이고, 종횡비가 200:1~2500:1인 은 나노와이어로 형성되는 것이 바람직하다. 은 나노와이어의 길이는 전극의 표면저항 및 광투과도에 영향을 주는 것으로서, 길이가 5 μ m 미만인 경우에는 보다 많은 양의 은 나노와이어를 필요로 하며, 또한 은 나노와이어와 은 나노와이어들이 서로 가로지르면서 생기는 접촉점의 수가 증가하여 궁극적으로 표면저항이 증가하는 문제가 발생한다. 반면, 은 나노와이어의 길이가 150 μ m를 초과하는 경우에는 표면저항의 재현성이 감소하고, 가공성이 악화될 수 있다.
- [0039] 그래핀 층(130)은 은 나노와이어 층(120) 상에 형성되어 있다.
- [0040] 각각의 그래핀은 약 6 μ m 이하의 너비를 가지며, 그래핀 층(130)은 1층~5층으로 형성되고, 100nm 이하의 두께로 형성되는 것이 바람직하다. 그래핀 층의 층수가 5층을 초과하거나, 그래핀 층의 두께가 100nm를 초과하는 경우, 표면조도가 커서 전극 용도로 사용하는데 제한을 줄 수 있다.
- [0041] 서로 가로지르는(crossing) 네트워크 구조를 가지는 은 나노와이어는 나노와이어들이 기재의 일부 영역을 덮지 못해 비전도성 성질을 갖는 uncovered area를 갖게 된다. 이와 같이 은 나노와이어에 의해 생긴 uncovered area를 2차원의 구조를 가지는 그래핀옥사이드가 환원된 시트 상의 그래핀으로 덮어줌으로써 은 나노와이어와 그래핀으로 이루어진 하이브리드 투명전극이 전체적으로 전기적 연결성을 가지며, 2차원의 구조를 가지는 시트 상의 그래핀에 의해 아래층에 위치한 은 나노와이어가 산화되는 것을 막을 수 있다.
- [0042] 또한, 평평한 유리 기판 위에 코팅된, 그래핀 층을 박리시킴으로써 유리 표면과 유사한 아주 낮은 표면조도의 투명전극 구조를 얻을 수 있다.
- [0043] 상기와 같이 고분자 필름 / 은 나노와이어 층 / 그래핀 층을 포함하는 본 발명에 따른 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극은 표면저항이 10~500 Ω /sq을 나타낼 수 있어 전기전도도가 우수하고, 또한 광 투과율이 70% 이상을 나타낼 수 있어 투명성이 우수하다. 또한, 후술하는 바와 같이, 3.0nm 이하의 표면조도(Ra)를 갖는 출발 기판에 기인하여, 본 발명에 따른 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극은 그래핀 층의 표면조도(Ra)가 3.0nm 이하를 나타낼 수 있어, 전기적 단락 문제 발생을 방지할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극은 높은 전기전도도와 투명성, 그리고 전기적 단락이 없을 것이 요구되는 전자기기 및 태양전지, 터치패널 센서 등에 유용하게 이용될 수 있다.
- [0044] **하이브리드 전극의 제조방법**
- [0045] 도 2는 본 발명에 따른 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극 제조 방법을 개략적으로 나타낸 순서도이다. 도 3 내지 도 6은 도 2에 기재된 각 단계의 결과물을 개략적으로 나타낸 것이다.
- [0046] 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극 제조 방법은 유리 기판이나 웨이퍼와 같이 표면조도가 낮은 딱딱한 기판 위에 그래핀 층 형성 단계(S210), 은 나노와이어 층 형성 단계(S220), 고분자 층 형성 단계(S230) 및 출발 기판을 박리시키는 단계(S240)를 포함한다.
- [0047] 우선 그래핀 층 형성 단계(S210)에서는 도 3에 도시된 예와 같이, 출발 기판(310) 상에, 그래핀 층(130)을 형성한다.
- [0048] 출발 기판(310)은 후술하는 출발 기판 박리 단계(S240)에서 그래핀 층(130)으로부터 박리가 용이하며, 또한 표면 조도가 3.0nm 이하로 낮으면서 딱딱한 유리 기판이나 웨이퍼와 같은 경성 기판(Rigid Substrate)을 이용하는 것이 바람직하다.

- [0049] 그라핀 층(130)을 형성하는 방법은 미리 그라핀옥사이드를 환원하여, 출발 기관(310) 상에 그라핀 자체를 코팅하는 방법이 이용될 수 있다.
- [0050] 또한, 그라핀 층(130)을 형성하는 방법은 출발 기관 상에, 용액형 그라핀옥사이드를 코팅한 후 화학적으로 환원하는 방법이 이용될 수 있다. 이 경우, 화학적 환원은 하이드라진, 염화티오닐 및 나트륨붕소소화물 중에서 1종 이상을 포함하는 환원제 용액으로 그라핀옥사이드를 환원시킬 수 있다. 또한, 화학적 환원은 하이드라진 모노하이드라이드, 소듐보로하이드라이드, 하이드로퀴논, 디메틸하이드라진, 페닐하이드라진 및 에틸렌다이아민 중에서 1종 이상을 포함하는 환원제 증기로 그라핀옥사이드를 환원시킬 수 있다.
- [0051] 그라핀 또는 그라핀옥사이드의 코팅은 진공필터링, 스프레이, 초음파 스프레이, 잉크젯, 스핀코팅 등 다양한 방법을 이용할 수 있다.
- [0052] 코팅을 위한 용액에서, 그라핀 또는 그라핀옥사이드 농도는 0.5~5.0 mg/mL 이 바람직하다. 그라핀 또는 그라핀옥사이드 농도가 0.5 mg/mL 미만인 경우에는 낮은 표면저항을 갖기 위해서는 여러 번 노즐을 왕복하면서 코팅하거나, 중복 코팅을 해야하므로 코팅 시간이 지나치게 길어질 수 있다. 반대로, 그라핀 또는 그라핀옥사이드의 농도가 5.0 mg/mL를 초과하는 경우에는 그라핀 층이 10층 이상 두껍게 존재하는 경우가 많으므로 표면거칠기가 크고 광투과도가 낮아지는 문제가 있다.
- [0053] 그라핀 층은 1층~5층으로 형성될 수 있으며, 100nm 이하의 두께를 가질 수 있다.
- [0054] 다음으로, 도 4에 도시된 예와 같이, 은 나노와이어 층 형성 단계(S220)에서는 그라핀 층(130) 표면에 은 나노와이어 층(120)을 형성한다.
- [0055] 은 나노와이어 층(120)은 은 나노와이어 함유 용액을 이용한 용액 공정으로 형성될 수 있다.
- [0056] 이때, 은 나노와이어 함유 용액의 은 나노와이어 농도는 1.0~10mg/mL인 것이 바람직하다. 은 나노와이어 함유 용액에서, 은 나노와이어 농도는 본 발명에 따른 은 나노와이어 - 그라핀 하이브리드 전극의 광투과도 및 표면저항에 영향을 주는 인자로, 농도가 1.0 mg/mL 미만인 경우에는 은 나노와이어 용액의 점도가 매우 낮아 코팅의 균일성 확보가 어렵다. 반면, 은 나노와이어의 농도가 10 mg/mL를 초과하는 경우에는 점도가 너무 높아 코팅 공정이 어려워질 수 있다.
- [0057] 또한, 은 나노와이어 층(120)은 길이가 5 μ m~150 μ m이고, 중횡비가 대략 200:1~2500:1인 은 나노와이어로 형성될 수 있다.
- [0058] 다음으로, 고분자 층 형성 단계(S230)에서는 도 5에 도시된 예와 같이, 은 나노와이어 층(120) 표면에 고분자 층을 형성한다.
- [0059] 고분자 층(110)은 은 나노와이어 층(120) 표면에 고분자 용액을 캐스팅하여 형성할 수 있다. 전술한 바와 같이, 고분자 층(110)은 PET, PES, PI, PMMA, PC, COC, PEN 등으로 형성할 수 있다.
- [0060] 다음으로, 출발 기관 박리 단계(S240)에서는 도 6에 도시된 예와 같이, 출발 기관(310)을 박리(peeling-off)하여, 고분자 층(110) / 은 나노와이어 층(120) / 그라핀 층(130) 구조를 갖는 은 나노와이어 - 그라핀 하이브리드 전극의 제조를 완료한다.
- [0061] 출발 기관(310)과 그라핀 층(130)의 박리는 물속에서 진행되거나, 출판 기관(310) 위에 이형제를 사전에 도포하여 원활히 수행될 수 있다.
- [0062] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다. 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

- [0063] (1) 은 나노와이어의 제조
- [0064] ACS Nano, 2010, 4(5), 2955에서 소개된 방법과 같이, 폴리올 방법을 사용하여 직경과 길이를 조절하여 은 나노와이어를 합성하였다.
- [0065] 구체적으로는 6.010 mmol의 PVP와 84.032 μ mol의 KBr를 20 mL의 에틸렌글리콜(EG)이 담겨진 둥근 바탕의 플라스크에 넣고 합성하였다.
- [0066] 혼합물을 열안정화를 위해 800 rpm 교반하면서 170°C에서 1시간 동안 가열한 후 0.349 mmol의 AgCl 파우더를 추가하여 초기 Ag 시드(seed)를 생성시켰다. 5분 경과 후에 1.295 mmol의 EG에 있는 질산은 용액을 (1 mL/min)로 10분간 적정하고 1시간 동안 은 나노와이어를 완전히 성장시켰다.
- [0067] 혼합물을 순간적으로 약 5°C로 냉각시키고 상온에서 50분간 유지하였다. 생성물을 물과 아세톤을 사용한 연속적인 분산-침전 사이클로 정제하였다. 15회의 분산-침전 사이클 과정 후에 대부분의 나노입자들은 용기에 붓는(decantation) 과정 중에 제거되었다.
- [0068] 초기의 부산물은 나노와이어, 나노로드, 나노큐브들이다. 나노큐브, 나노로드, 다른 나노입자들을 제거하기 위하여 폴리카보네이트 멤브레인 필터를 사용하였다. 폴리카보네이트 멤브레인 위에 있는 은 나노와이어들을 메틸렌클로라이드에 투입하여 폴리카보네이트를 녹이고, 길고 가느다란 나노와이어를 얻었다. 멩쳐진 나노와이어 덩어리들은 다양한 용매들에 쉽게 분산될 수 있는데, 짧은 시간의 초음파로도 충분하다. 은 나노와이어의 길이를 제어하기 위하여 폴리비닐피로딘(PVP)와 AgNO₃의 비율을 변화시켰다.
- [0069] (2) 그라핀옥사이드의 제조
- [0070] 그라핀은 탄소원자들이 2차원의 공유결합으로 이루어진 구조를 가지고 있으며 독특한 성질과 강한 촉매활성(catalytic activity)을 가지는 것으로 알려져 있다. 그라핀 시트는 HOPG (highly ordered pyrolytic graphite)를 반복적으로 필링(peeling)에 의하여 층간분리를 시켜 제조하는 기계적 방법과 탄소의 화학적 산화에 의하여 만드는 방법 등이 있다.
- [0071] 본 발명의 실시예에서는 제조하기가 용이한 탑-다운 용액공정을 이용하여 그라파이트를 산화시켜 만든 그라핀옥사이드를 이용하였다. 그라핀옥사이드를 제조하는 방법은 아래와 같다.
- [0072] 그라핀의 출발물질인 그라파이트는 플레이크 타입의 그라파이트를 Bay Carbon Co.에서 입수하여 사용하였으며, Hummers 방법으로 그라핀옥사이드를 제조하였다.
- [0073] 산과 염기처리를 통하여 그라파이트로부터 그라핀옥사이드를 제조하였으며, 황산과 과망간산칼륨(KMnO₄)을 이용하여 그라파이트 시트들 사이에 산화물을 도입하고 pH를 중성으로 맞추어 사용하였다.
- [0074] 메탄올은 황산칼슘을 이용하여 질소 기류 하에서 정제하였다. 3-아미노프로필 트리에톡시실란(APTES), 진한 염산 등의 용매와 시약은 알드리치 사에서 구입하여 정제 없이 사용하였다.
- [0075] 그라파이트(2 g)을 500 mL 플라스크에 넣고 황산(50 mL) 얼음용기에 10분간 방치한다. 그 혼합액체에 과망간산칼륨(6 g)을 소량씩 넣어준다 (단 25°C가 넘지 않도록 주의한다). 그 후 35°C에서 2시간 반응 시킨다. 2시간 반응 후에는 증류수(92 mL)를 넣고 15분간 더 반응시킨다.
- [0076] 그리고 다시 증류수(280mL)와 과산화수소(10mL)를 넣고 10분간 더 반응시킨다. 그리고 증류수(900mL)와 염산(100mL)을 넣어주고 30분을 더 반응 시킨 후에 pH7이 될 때까지 증류수로 세척하여 진공오븐에서 건조시켰다. 60 와트의 초음파 공정을 통하여 적어도 3시간 동안 초음파 공정에 의한 그라파이트 층간 분리를 시도하였다. 분리된 상층용액에서 증발공정에 의한 고순도 그라핀옥사이드를 얻었다.
- [0077] 위의 공정으로 얻은 그라핀옥사이드는 비록 비전도성 물질이지만 환원과정을 거치면 그라핀으로 바뀌고 전기를 통하는 특성이 있다. 그라핀옥사이드에 존재하는 산소를 포함하는 반응기들은 친수성기를 부여하고 물에 잘 분산되는 특성을 부여하기 때문에 그라핀을 제조시 대량생산과 산업적 응용 가능성면에서 매우 중요하다. 본 발명의 실시예에서는 그라핀옥사이드의 순도를 향상시키기 위하여 원심분리법, 동결건조법을 이용하여 순도가 높은 그라핀옥사이드를 얻어 이를 사용하였다.

- [0078] (3) 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 전극의 제조
- [0079] 실시예 1
- [0080] 유리기관 표면에 그래핀을 코팅하였다. 그래핀옥사이드를 하이드라진 용액에 담궈서 그래핀으로 환원시켜 사용하였고, 그래핀 용액을 1000 rpm의 스핀 스피드로 해서 유리기관 위에 위에 스핀 코팅하였다.
- [0081] 그래핀 위에 직경이 약 35nm이고, 길이가 약 30 μ m인 은 나노와이어 함유 용액을 Meyor 막대로 코팅하고, 건조하였다.
- [0082] 상기의 다층구조 위에 폴리메틸메타아크릴레이트(이하, PMMA) 고분자 용액을 캐스팅 한 후 건조시켜 약 30 μ m 두께의 PMMA 층을 형성하였다. 이 후, 결과물을 물 속에 담근 후 유리기관과 그래핀 층 사이를 박리시켰다. 이후 건조를 통하여, 최종적으로 PMMA를 기관으로 하는 은 나노와이어 - 그래핀 하이브리드 투명전극을 제조하였다.
- [0083] 실시예 2
- [0084] 실시예 1과 동일한 방법을 사용하였으나, 유리기관 위에 그래핀옥사이드 용액을 코팅한 후 하이드라진 증기를 사용하여 80 $^{\circ}$ C에서 1시간 환원시켰다.
- [0085] 실시예 3
- [0086] 실시예 1과 동일한 방법을 사용하였으나, 그래핀 층과 은 나노와이어 층을 초음파스프레이(Sonozap Ultrasonic Atomizer, 120 kHz)를 이용하여 코팅하였다.
- [0087] 비교예 1
- [0088] PMMA 필름 위에 직경이 약 35nm이고, 길이가 약 30 μ m인 은 나노와이어 용액을 Meyor 막대로 은 나노와이어 코팅을 한 다음, 그 위에 그래핀옥사이드를 1000 rpm으로 스핀코팅 하였다. 건조된 하이브리드 필름을 80 $^{\circ}$ C에서 하이드라진(hydrazine) 증기로 환원 처리하였다. 그래핀옥사이드/은 나노와이어/PET 구조를 하이드라진 증기에 노출시키면 in-situ 그래핀옥사이드 환원이 되며, 동시에 하이드라진 증기는 은 나노와이어에 존재하는 은 염들을 환원시킨다.
- [0089] 비교예 2
- [0090] 실시예 1에서 사용한 은 나노와이어와 수용성 셀룰로오스를 혼합한 전극을 하기와 같이 제조하였다.
- [0091] 수용성의 셀룰로오스(예, 하이드록시 메틸셀룰로오스(HPMC), 메틸셀룰로오스, 하이드록시 에틸셀룰로오스 등)를 점도조절제로 사용하였으며, 계면활성제로 Xanthan gum를 사용하였으며, 가공조제로 폴리비닐알코올을 사용하였다. 점도조절제는 은 나노와이어 네트워크의 성질에 영향을 주지 않으면서 코팅가공성을 향상시키는 역할을 한다.
- [0092] 비교예 3
- [0093] 단일벽탄소나노튜브와 그래핀으로 이루어진 하이브리드 전극을 제조하였다. US2007/0284557에서 기술된 것과 같이 그래핀-탄소나노튜브로 이루어진 하이브리드 투명전극을 그래핀과 탄소나노튜브를 서로 혼합하여 코팅하였다. 사용된 단일벽 탄소나노튜브의 직경은 약 6 nm였으며 길이는 약 200 nm 였다. 본 비교예에서 사용한 그래핀은 PNAS, vol. 102, No. 30 (2005)에서 언급된 것과 유사한 단일층 혹은 다층으로 구성된 그래핀이다. 단일벽탄소나노튜브가 그래핀시트와 그래핀시트 사이에 위치함으로써 그래핀시트 간의 접촉을 불량하게 하고 그래핀시트 들이 서로 접촉하는 지점의 수가 증가하여 표면저항이 2000 Ω /sq. 정도로 높았으며 광투과도는 80%를 얻었다.
- [0094] 은 나노와이어와 그래핀으로 구성된 하이브리드 투명전극은 탄소나노튜브와 환원된 그래핀옥사이드로 이루어진 전극에 비해 양호한 연결성을 가지고 좀더 낮은 표면저항 값을 나타내었다.

[0095]

[0096] (4) 평가

[0097] 비교예 1~3에 따른 전극과 실시예 1~3에 따른 전극의 구조 및 물성을 하기의 표 1과 같이 정리하였다.

[0098] [표 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
최종구조	rGO soln. (spin) /AgNW/PMMA	GO (spin)+ hydrazine vapor/AgNW /PMMA	rGO (spray) /AgNW (spray)/PMMA	GO+ Hydrazine /AgNW/PMMA	AgNW+ 수용성 셀룰로오스 /PMMA	Graphene + SWNT /PMMA
비고	Glass Peel	Glass Peel	Glass Peel	in-situ 환원		
저항 ($\Omega/\text{sq.}$)	30	100	25	175	190	2000
투명도 (%)	80	82	84	85	75	80
ΔR (% 200회 균한 이후)	1.8	1.9	1.8	1.7	2.4	2.1
시간에 따른 안정성	◎	◎	◎	×	○	×
표면조도 (Ra, nm)	2.8	2.8	2.5	4.3	3.9	6.3
전자촉매 활성	◎	○	◎	×	×	◎

(◎: 매우 우수함, ○: 우수함, ×: 나쁨)

[0099]

[0100] 여기서, (reduced graphene oxide (rGO): 환원된 그래핀옥사이드, Graphene oxide (GO): 그래핀옥사이드, SWNT: single wall nanotube, ΔR : 표면저항 변화, AgNW; silver nanowire)

[0101] 표 1을 참조하면, 실시예 1~3에 따른 전극의 경우, 표면저항이 낮고, 높은 투명도를 나타내었다. 또한, 우수한 유연성을 가져 저항변화가 매우 작았으며, 시간에 따른 안정성 및 전자촉매 활성 역시 우수하였다. 반면, 비교예 1~3에 따른 전극의 경우, 일부 우수한 물성을 나타낸 것도 있으나, 모든 물성에 있어서 우수하지는 못하였다.

[0102] 특히, 실시예 1~3에 따른 전극의 경우, 표면조도(Ra)가 3.0nm 이하로 비교예 1~3에 따른 전극에 비하여 매우 낮았다.

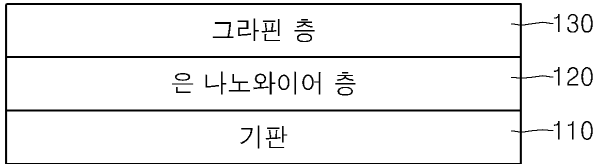
[0103] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 이는 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 따라서, 본 발명 사상은 아래에 기재된 특허청구범위에 의해서만 파악되어야 하고, 이의 균등 또는 등가적 변형 모두는 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

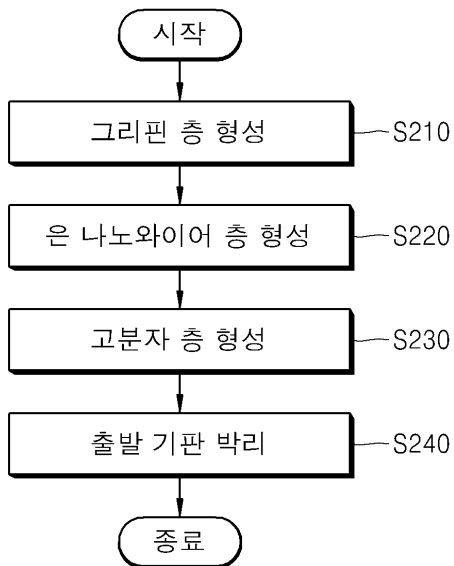
[0104] 110 : 고분자 필름(고분자 층) 120 : 은 나노와이어 층
 130 : 그래핀 층 310 : 출발 기관

도면

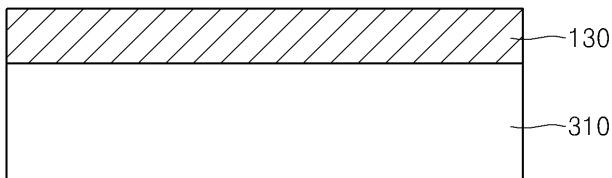
도면1



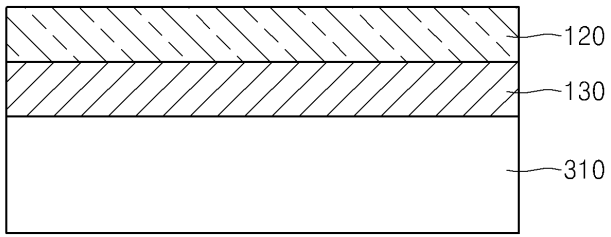
도면2



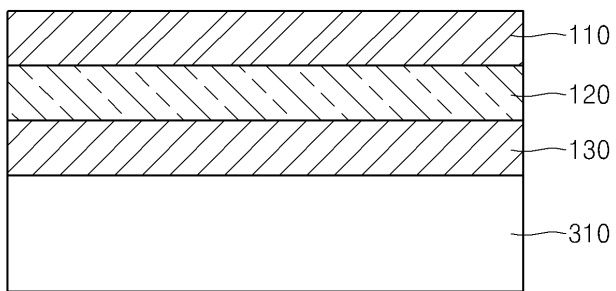
도면3



도면4



도면5



도면6

