



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0132202  
(43) 공개일자 2018년12월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01B 5/14 (2006.01) H01B 1/02 (2006.01)  
H01B 1/04 (2006.01) H01B 1/12 (2006.01)  
H01B 13/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01B 5/14 (2013.01)  
H01B 1/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0068609

(22) 출원일자 2017년06월01일  
심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성디스플레이 주식회사  
경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)  
연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

최진환

서울특별시 강남구 언주로29길 34 503동 901호 (도곡동, 우성5차아파트)

김태웅

경기도 성남시 분당구 판교역로 98 (백현동, 백현마을7단지아파트) 705동 1002호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 고려

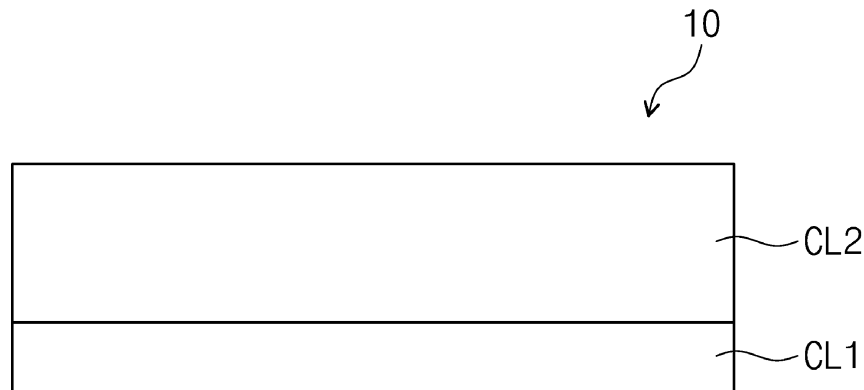
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 투명 전극 및 이의 제조방법

(57) 요약

투명 전극은 그래핀을 포함하는 제1 도전층, 및 제1 도전층 상에 배치된 제2 도전층을 포함하고, 제2 도전층은 전도성 고분자, 금속 나노와이어 및 비이온계 계면활성제를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**H01B 1/04** (2013.01)

**H01B 1/127** (2013.01)

**H01B 13/0026** (2013.01)

(72) 발명자

**안종현**

서울시 강남구 압구정로29길 57 206동 1301호

**이재복**

서울특별시 강남구 개포로 411 801동 805호 (개포동, 우성8차아파트)

**신희창**

경기도 고양시 덕양구 행신로 325번길 3-8, 30동 302호

**최민우**

서울특별시 서대문구 신촌로7안길 59-8 A동 306호 (창천동,미르빌라트)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

그래핀을 포함하는 제1 도전층; 및

상기 제1 도전층 상에 배치된 제2 도전층을 포함하고,

상기 제2 도전층은 전도성 고분자, 금속 나노와이어 및 비이온계 계면활성제를 포함하는 것인 투명 전극.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제2 도전층은 상기 비이온계 계면활성제를 상기 전도성 고분자 100 중량부 대비 0.6 중량부 이상 1.5 중량부 이하로 포함하는 것인 투명 전극.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제2 도전층은 상기 금속 나노와이어를 상기 전도성 고분자 및 상기 비이온계 계면활성제의 합 100 중량부 대비 5 중량부 이상 20 중량부 이하로 포함하는 것인 투명 전극.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전도성 고분자는 고분자 나노 섬유를 포함하는 것인 투명 전극.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 고분자 나노 섬유와 상기 금속 나노와이어는 서로 얹혀 있는 것인 투명 전극.

#### 청구항 6

제4항에 있어서,

상기 전도성 고분자는 PEDOT:PSS이고,

상기 고분자 나노 섬유는 PEDOT으로 이루어진 것인 투명 전극.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속 나노와이어는 은 나노와이어인 것인 투명 전극.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 비이온계 계면활성제는 Triton X-100인 것인 투명 전극.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제2 도전층 상에 배치되고, 그래핀을 포함하는 제3 도전층을 더 포함하는 것인 투명 전극.

**청구항 10**

제1항에 있어서,  
상기 제1 도전층은 다층 구조를 갖는 것인 투명 전극.

**청구항 11**

제9항에 있어서,  
상기 제3 도전층은 다층 구조를 갖는 것인 투명 전극.

**청구항 12**

제1항에 있어서,  
상기 제1 도전층 및 상기 제2 도전층은 서로 접하는 것인 투명 전극.

**청구항 13**

제9항에 있어서,  
상기 제2 도전층 및 상기 제3 도전층은 서로 접하는 것인 투명 전극.

**청구항 14**

그래핀을 포함하는 제1 도전층을 준비하는 단계; 및  
상기 제1 도전층 상에 제2 도전층을 배치하는 단계를 포함하고,  
상기 제2 도전층을 배치하는 단계는  
전도성 고분자 및 비이온계 계면활성제를 포함하는 제1 혼합 용액을 준비하는 단계;  
상기 제1 혼합 용액에 금속 나노와이어를 포함하는 용액을 첨가하여 제2 혼합 용액을 준비하는 단계; 및  
상기 제1 도전층 상에 상기 제2 혼합 용액을 도포하는 단계를 포함하는 것인 투명 전극의 제조 방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서,  
상기 제1 혼합 용액은 상기 비이온계 계면활성제를 상기 전도성 고분자 100 중량부 대비 0.6 중량부 이상 1.5 중량부 이하로 포함하는 것인 투명 전극의 제조 방법.

**청구항 16**

제14항에 있어서,  
상기 제2 혼합 용액은 상기 금속 나노와이어를 상기 전도성 고분자 및 상기 비이온계 계면활성제의 합 100 중량부 대비 5 중량부 이상 20 중량부 이하로 포함하는 것인 투명 전극의 제조 방법.

**청구항 17**

제14항에 있어서,  
상기 전도성 고분자는 PEDOT:PSS이고, 상기 비이온계 계면활성제는 Triton X-100이며, 상기 금속 나노와이어는 은 나노와이어인 것인 투명 전극의 제조 방법.

**청구항 18**

제14항에 있어서,  
상기 제2 도전층을 배치하는 단계 이후에  
상기 제2 도전층 상에 그래핀을 포함하는 제3 도전층을 배치하는 단계를 더 포함하는 것인 투명 전극의 제조 방

법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 투명 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 신축성 전극으로 활용 가능한 투명 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 최근, 유연하면서 변형이 용이한 신축성 전자소자 기술에 대한 요구가 이어져 오고 있으며, 신축성 전자소자 기술은 웨어러블(wearable) 소자, 로봇용 센서 피부 등의 기술분야에서 향후 많은 응용이 가능할 것으로 기대된다.

[0003] 신축성 전자소자 기술은 단순한 휨(bendable) 또는 유연(flexible) 특성이 우수한 것을 뛰어 넘어 높은 광투과도를 보이며 인장 또는 수축된 형태에서도 전기적 및 기계적 물성이 유용한 전극이 필수적이다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 신축성 전극으로 활용 가능한 투명 전극 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 일 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 실시예는 그래핀을 포함하는 제1 도전층, 및 제1 도전층 상에 배치된 제2 도전층을 포함하고, 제2 도전층은 전도성 고분자, 금속 나노와이어 및 비이온계 계면활성제를 포함하는 투명 전극을 제공한다.

[0006] 제2 도전층은 비이온계 계면활성제를 전도성 고분자 100 중량부 대비 0.6 중량부 이상 1.5 중량부 이하로 포함하는 것일 수 있다.

[0007] 제2 도전층은 금속 나노와이어를 전도성 고분자 및 비이온계 계면활성제의 합 100 중량부 대비 5 중량부 이상 20 중량부 이하로 포함하는 것일 수 있다.

[0008] 전도성 고분자는 고분자 나노 섬유를 포함하는 것일 수 있다.

[0009] 고분자 나노 섬유와 금속 나노와이어는 서로 얹혀 있는 것일 수 있다.

[0010] 전도성 고분자는 PEDOT:PSS이고, 고분자 나노 섬유는 PEDOT으로 이루어진 것일 수 있다.

[0011] 금속 나노와이어는 은 나노와이어인 것일 수 있다.

[0012] 비이온계 계면활성제는 Triton X-100인 것일 수 있다.

[0013] 투명 전극은 제2 도전층 상에 배치되고, 그래핀을 포함하는 제3 도전층을 더 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 제1 도전층은 다층 구조를 갖는 것일 수 있다.

[0015] 제3 도전층은 다층 구조를 갖는 것일 수 있다.

[0016] 제1 도전층 및 제2 도전층은 서로 접하는 것일 수 있다.

[0017] 제2 도전층 및 제3 도전층은 서로 접하는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예는 그래핀을 포함하는 제1 도전층을 준비하는 단계 및 제1 도전층 상에 제2 도전층을 배치하는 단계를 포함하고, 제2 도전층을 배치하는 단계가 전도성 고분자 및 비이온계 계면활성제를 포함하는 제1 혼합 용액을 준비하는 단계, 제1 혼합 용액에 금속 나노와이어를 포함하는 용액을 첨가하여 제2 혼합 용액을 준비하는 단계, 및 제1 도전층 상에 제2 혼합 용액을 도포하는 단계를 포함하는 것인 투명 전극의 제조 방법을 제공한다.

[0019] 제1 혼합 용액은 비이온계 계면활성제를 전도성 고분자 100 중량부 대비 0.6 중량부 이상 1.5 중량부 이하로 포함하는 것일 수 있다.

- [0020] 제2 혼합 용액은 금속 나노와이어를 전도성 고분자 및 비이온계 계면활성제의 합 100 중량부 대비 5 중량부 이상 20 중량부 이하로 포함하는 것일 수 있다.
- [0021] 전도성 고분자는 PEDOT:PSS이고, 비이온계 계면활성제는 Triton X-100이며, 금속 나노와이어는 은 나노와이어인 것일 수 있다.
- [0022] 투명 전극의 제조 방법은 제2 도전층을 배치하는 단계 이후에 제2 도전층 상에 그래핀을 포함하는 제3 도전층을 배치하는 단계를 더 포함할 수 있다.

### 발명의 효과

- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극은 인장 또는 수축된 형태에서도 전기적 및 기계적 물성이 우수하다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극의 제조 방법에 의하면, 인장 또는 수축된 형태에서도 전기적 및 기계적 물성이 우수한 투명 전극을 제조할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극의 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극에 포함되는 제2 도전층의 개략적인 단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극에 포함되는 전도성 고분자의 예시를 도시한 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극의 단면도이다.
- 도 5a는 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극의 단면도이다.
- 도 5b는 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극의 단면도이다.
- 도 5c는 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극의 단면도이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극 제조 방법의 개략적인 순서도이다.
- 도 7은 제1 혼합 용액을 준비하는 단계를 도시한 것이다.
- 도 8은 제1 혼합 용액 내의 변화를 촬영한 AFM(atomic force microscopy) 이미지이다.
- 도 9는 제2 혼합 용액을 준비하는 단계를 도시한 것이다.
- 도 10은 계면활성제 첨가 비율에 따른 면저항 비 변화를 도시한 그래프이다.
- 도 11은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 투명 전극의 스트레인(strain) 변화에 따른 면저항 변화를 도시한 그래프이다.
- 도 12는 실시예 1에 따른 투명 전극의 제2 도전층을 현미경으로 촬영한 이미지이다.
- 도 13은 비교예 1에 따른 투명 전극의 제2 도전층을 현미경으로 촬영한 이미지이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0027] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0028] 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소,

부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

- [0029] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극에 대해 설명한다.
- [0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극의 단면도이다.
- [0031] 도 1을 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극(10)은 제1 도전층(CL1) 및 제1 도전층(CL1) 상에 배치된 제2 도전층(CL2)을 포함한다.
- [0032] 제1 도전층(CL1)은 그래핀을 포함한다. 제1 도전층(CL1)은 그래핀으로 이루어진 그래핀 층일 수 있다.
- [0033] 제2 도전층(CL2)은 전도성 고분자, 금속 나노와이어 및 비이온계 계면활성제를 포함한다.
- [0034] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극에 포함되는 제2 도전층의 개략적인 단면도이다. 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극에 포함되는 전도성 고분자의 예시를 도시한 것이다.
- [0035] 도 2 및 도 3을 참조하면, 전도성 고분자는 고분자 나노 섬유(NF)를 포함한다. 전도성 고분자는 당 기술분야에 알려진 일반적인 것을 채용할 수 있다. 전도성 고분자는 예를 들어, PEDOT:PSS일 수 있으며, 고분자 나노 섬유(NF)는 PEDOT으로 이루어진 것일 수 있다. 일반적으로 PEDOT:PSS에서 PEDOT은 나노 크기의 과립 형태(nanosized granule)로 존재하고, PEDOT과 PSS가 이온 결합을 하고 있으나, 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극(10)은 나노 섬유(nanofibril) 형태로 존재하는 PEDOT을 포함하며, 이에 따라 전도성이 우수하다. PEDOT이 나노 섬유 형태를 갖는 방법에 대해서는 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극의 제조방법에서 구체적으로 후술하기로 한다.
- [0036] 고분자 나노 섬유(NF)는 1nm 이상 100nm 이하의 직경(d1)을 갖는 것일 수 있다.
- [0037] 고분자 나노 섬유(NF)와 금속 나노와이어(MN)는 서로 얹혀있는 것일 수 있다. 제2 도전층(CL2) 내에서 고분자 나노 섬유(NF)와 금속 나노와이어(MN)가 서로 얹혀있음에 따라 외력에 대한 전기적 안정성이 우수하다. 구체적으로, 비교적 신축성(stretchability)이 우수한 금속 나노와이어(MN)가 고분자 나노 섬유(NF)와 얹혀 있음에 따라 외력에 의해 생긴 고분자 나노 섬유(NF)의 결합을 금속 나노와이어(MN)가 보완해 주어, 결과적으로 인장력 등의 스트레인(strain)에 대해 전기적 안정성이 우수하다. 다시 말해, 제2 도전층(CL2)은 단순히 금속 나노와이어(MN)를 덮도록 전도성 고분자가 코팅된 형태가 아니라 제2 도전층(CL2) 내에서 금속 나노와이어(MN)와 전도성 고분자가 서로 얹혀 있는 것이다.
- [0038] 또한, 인장력 등의 스트레인(strain)이 가해져 그래핀을 포함하는 제1 도전층(도 1의 CL1)에 일부 크랙이 발생하더라도 제2 도전층(CL2)이 보완해주는 역할을 수행하는 바, 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극(10)은 인장 또는 수축된 형태에서도 전기적 및 기계적 물성이 우수하다. 이러한 효과를 효율적으로 이용하기 위해서, 제1 도전층(CL1) 및 제2 도전층(CL2)이 서로 접하는 것일 수 있다.
- [0039] 제2 도전층(CL2) 내에서 비이온계 계면활성제의 함량은 전도성 고분자 100 중량부 대비 0.6 중량부 이상 1.5 중량부 이하인 것일 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 비이온계 계면활성제는 Triton X-100(4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenyl-polyethylene glycol)인 것일 수 있다. 비이온계 계면활성제의 함량이 전도성 고분자 100 중량부 대비 0.6 중량부 미만일 경우, 제2 도전층(CL2)을 제1 도전층(CL1) 상에 배치하는 단계에서 제1 도전층(CL1)과의 접촉각이 커서 균일하게 코팅되기 어려우며, PEDOT이 고분자 나노 섬유(NF) 형태로 되는 정도가 불충분하여 전도성을 충분히 확보하기 어렵다. 비이온계 계면활성제는 비전도성인 바, 필요 이상으로 제2 도전층(CL2) 내에 포함될 경우, 반대로 전도성이 낮아지게 될 수 있으며, 전도성 및 접촉각 측면에서 비이온계 계면활성제의 함량이 전도성 고분자 100 중량부 대비 1.5 중량부 미만인 것이 바람직하다. 이에 한정되는 것은 아니나, 비이온계 계면활성제의 함량은 전도성 고분자 100 중량부 대비 약 1 중량부인 것일 수 있다.
- [0040] 제2 도전층(CL2) 내에서 금속 나노와이어의 함량은 전도성 고분자 및 비이온계 계면활성제의 합 100 중량부 대비 5 중량부 이상 20 중량부 이하인 것일 수 있다. 금속 나노와이어의 함량이 전도성 고분자 및 비이온계 계면활성제의 합 100 중량부 대비 5 중량부 미만일 경우, 금속 나노와이어가 충분하지 못하여 금속 나노와이어 첨가에 따른 효과가 미비하다. 즉, 금속 나노와이어의 함량이 전도성 고분자 및 비이온계 계면활성제의 합 100 중량

부 대비 5 중량부 미만일 경우, 인장 또는 수축된 형태에서도 전기적 및 기계적 물성을 우수하게 유지할 수 있는 효과를 구현하기 어렵다. 원가 절감 등의 경제성을 고려할 때, 금속 나노와이어의 함량은 전도성 고분자 및 비이온계 계면활성제의 합 100 중량부 대비 20 중량부 이하인 것이 바람직하며, 20 중량부를 초과하더라도 금속 나노와이어 첨가에 따른 효과가 증가하지 않는다. 이에 한정되는 것은 아니나, 금속 나노와이어의 함량은 전도성 고분자 및 비이온계 계면활성제의 합 100 중량부 대비 약 10 중량부인 것일 수 있다.

- [0041] 금속 나노와이어는 당 기술분야에 알려진 일반적인 것을 채용할 수 있다. 예를 들어, 금속 나노와이어는 은 나노와이어인 것일 수 있다.
- [0042] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극의 단면도이다.
- [0043] 도 4를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극(10)은 제2 도전층(CL2) 상에 배치된 제3 도전층(CL3)을 더 포함할 수 있다. 제3 도전층(CL3)은 그래핀을 포함할 수 있다. 제3 도전층(CL3)은 그래핀으로 이루어진 그래핀 층일 수 있다. 이 경우, 제2 도전층(CL2)이 제1 도전층(CL1) 및 제3 도전층(CL3)에 발생하는 크랙 등을 보완해주는 역할을 한다. 제2 도전층(CL2) 및 제3 도전층(CL3)은 서로 접한 것일 수 있다.
- [0044] 도 5a는 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극의 단면도이다. 도 5b는 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극의 단면도이다. 도 5c는 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극의 단면도이다.
- [0045] 도 5a 내지 도 5c를 참조하면, 제1 도전층(CL1) 및 제3 도전층(CL3) 중 적어도 하나는 다층 구조를 갖는 것일 수 있다. 예를 들어, 도 5a를 참조하면, 제1 도전층(CL1)은 순차적으로 적층된 제1 서브 그래핀 층(GL1-1), 제2 서브 그래핀 층(GL1-2), 제3 서브 그래핀 층(GL1-3) 및 제4 서브 그래핀 층(GL1-4)을 포함하는 것일 수 있다. 도 5b를 참조하면, 제3 도전층(CL3)이 다층 구조를 갖는 것일 수 있으며, 예를 들어, 제3 도전층(CL3)은 순차적으로 적층된 제5 서브 그래핀 층(GL2-1), 제6 서브 그래핀 층(GL2-2), 제7 서브 그래핀 층(GL2-3), 및 제8 서브 그래핀 층(GL2-4)을 포함하는 것일 수 있다. 도 5c를 참조하면, 제1 도전층(CL1) 및 제3 도전층(CL3) 각각이 다층 구조를 갖는 것일 수도 있다.
- [0046] 도 5a 내지 도 5c는 일 예시이며, 서브 그래핀 층의 개수는 필요에 따라 증감될 수 있다.
- [0047] 구체적으로 도시하지는 않았으나, 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극(10)은 제3 도전층(CL3)을 포함하지 않고, 제1 도전층(CL1) 및 제2 도전층(CL2)만 포함하는 구조에서, 제1 도전층(CL1)이 다층 구조를 갖는 것일 수도 있다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극(10)은 인장 또는 수축된 형태에서도 전기적 및 기계적 물성이 우수한 바, 신축성 전극으로 용이하게 활용될 수 있다. 예를 들어, 웨어러블 소자, 태양 전지 등에 활용될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극(10)의 용도가 이에 한정되는 것은 아니며, 신축성 투명 전극이 필요한 장치에 활용될 수 있다.
- [0049] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극의 제조 방법에 대하여 설명한다. 이하에서는 앞서 설명한 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극과의 차이점을 위주로 구체적으로 설명하고, 설명되지 않은 부분은 앞서 설명한 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극에 따른다.
- [0050] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극 제조 방법의 개략적인 순서도이다.
- [0051] 도 1 및 도 6을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극의 제조 방법은 그래핀을 포함하는 제1 도전층(CL1)을 준비하는 단계(S100) 및 제1 도전층(CL1) 상에 제2 도전층(CL2)을 배치하는 단계(S200)를 포함한다.
- [0052] 제1 도전층(CL1)을 준비하는 단계(S100)는 당 기술분야에 알려진 일반적인 방법으로 수행될 수 있으며, 예를 들어, 구리 포일(Cu foil) 상에 그래핀을 성장시킨 후, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 등의 베이스 기판 상에 상기 그래핀을 전사시킴으로써 제1 도전층(CL1)을 준비하는 단계(S100)가 수행될 수 있다. 다만, 이에 의하여 한정되는 것은 아니며, 제1 도전층(CL1)을 준비하는 단계(S100)는 시판하는 그래핀 층을 구입하는 단계일 수도 있다.
- [0053] 제1 도전층(CL1) 상에 제2 도전층(CL2)을 배치하는 단계(S200)는 전도성 고분자 및 비이온계 계면활성제를 포함하는 제1 혼합 용액을 준비하는 단계, 제1 혼합 용액에 금속 나노와이어를 포함하는 용액을 첨가하여 제2 혼합 용액을 준비하는 단계, 및 제1 도전층 상에 제2 혼합 용액을 도포하는 단계를 포함한다.
- [0054] 전도성 고분자는 예를 들어, PEDOT:PSS일 수 있고, 비이온계 계면활성제는 Triton X-100(4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenyl-polyethylene glycol)일 수 있으며, 금속 나노와이어는 은 나노와이어일 수 있다. 이



하에서는, PEDOT:PSS, Triton X-100 및 은 나노와이어를 이용하는 것을 예를 들어 설명한다. 다만, 이에 의하여 한정되는 것은 아니다.

- [0055] 도 7은 제1 혼합 용액을 준비하는 단계를 도시한 것이다. 도 8은 제1 혼합 용액 내의 변화를 촬영한 AFM(atomic force microscopy) 이미지이다.
- [0056] 도 7을 참조하면, 제1 혼합 용액(MX1)을 준비하는 단계에서 전도성 고분자가 고분자 나노 섬유(NF)를 포함하게 된다. PEDOT:PSS는 이온 결합 상태로 네트워크를 형성하고 있으나, Triton X-100을 첨가해줌에 따라 PEDOT:PSS 사이의 이온 결합이 분리되게 된다. 이 때, PEDOT은 도 7의 왼쪽 그림과 같이 나노 크기의 파립 형태(NG)로 존재하나, PEDOT이 PSS와 분리되면서 PEDOT들끼리의  $\pi$ - $\pi$  상호작용( $\pi$ - $\pi$  interaction)이 유도되어 도 7의 오른쪽 그림처럼 PEDOT으로 이루어진 고분자 나노 섬유(NF)가 형성되게 된다. 고분자 나노 섬유(NF)은 예를 들어, PEDOT들끼리 스택킹(stack)되어 네트워크를 형성한 것일 수 있다.
- [0057] 도 8에서 왼쪽 이미지는 Triton X-100이 첨가되지 않은 PEDOT:PSS 용액을 촬영한 AFM 이미지며, 오른쪽 이미지는 Triton X-100을 첨가한 후에 촬영한 AFM 이미지이다. 도 8을 참조하면, PEDOT:PSS와 Triton X-100이 반응하여 변화가 일어난 것을 볼 수 있으며, 이는 PEDOT이 나노 크기의 파립(NG) 형태에서 고분자 나노 섬유(NF) 형태로 변함에서 기인되는 것이다.
- [0058] 제1 혼합 용액(MX1)을 준비하는 단계는 PEDOT:PSS 수용액에 Triton X-100을 첨가해주면서 수행될 수 있으며, 제1 혼합 용액(MX1)은 비이온계 계면활성제를 전도성 고분자 100 중량부 대비 0.6 중량부 이상 1.5 중량부 이하로 포함하는 것일 수 있다. 비이온계 계면활성제의 함량은 예를 들어, 전도성 고분자 100 중량부 대비 약 1 중량부인 것일 수 있다. 비이온계 계면활성제는 후술하는 제2 혼합 용액(MX2) 내에도 포함되며, 제2 혼합 용액(MX2)이 제1 도전층 상에 잘 도포될 수 있도록 접촉각을 낮춰주는 역할을 수행한다. 또한, 비이온계 계면활성제는 고분자 나노 섬유(NF)의 형성을 유도한다. 결과적으로, 비이온계 계면활성제는 코팅성 및 전도성을 증가시키는 역할을 수행한다.
- [0059] 도 9는 제2 혼합 용액을 준비하는 단계를 도시한 것이다.
- [0060] 도 9를 참조하면, 제1 혼합 용액(도 7의 MX1)에 금속 나노와이어(MN)를 첨가하여 제2 혼합 용액(MX2)을 준비할 수 있다. 제2 혼합 용액(MX2)을 준비하는 단계는 예를 들어 이소프로필 용매에 분산되어 있는 금속 나노와이어(MN)를 제1 혼합 용액(MX1)에 첨가하는 단계일 수 있다. 용매의 종류는 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 제2 혼합 용액(MX2) 내에서는 PEDOT으로 이루어진 고분자 나노 섬유(NF)와 은 나노와이어(MN)가 서로 얹혀 있는 것일 수 있다.
- [0061] 제2 혼합 용액(MX2) 금속 나노와이어(MN)를 전도성 고분자 및 비이온계 계면활성제의 합 100 중량부 대비 5 중량부 이상 20 중량부 이하로 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 금속 나노와이어(MN)의 함량은 전도성 고분자 및 비이온계 계면활성제의 합 100 중량부 대비 10 중량부인 것일 수 있다. 예를 들어, 은 나노와이어(MN)가 PEDOT으로 이루어진 고분자 나노 섬유(NF)와 얹혀서 고르게 분산되면 은 나노와이어(MN)의 비교적 우수한 신축성으로 인해, 최종적으로 형성되는 전극이 인장력 등의 스트레인에 대한 내구성을 가질 수 있게 된다.
- [0062] 도 1 및 도 9를 참조하면, 제2 혼합 용액(MX2)이 준비되면, 제2 혼합 용액(MX2)을 제1 도전층(CL1) 상에 도포하는 단계가 수행된다. 예를 들어, 제1 도전층(CL1) 상에 제2 혼합 용액(MX2)을 스핀 코팅하여 제2 도전층(CL2)을 형성할 수 있다. 제2 도전층(CL2)은 또한 몰투몰 공정, 프린팅 공정 등을 이용해 형성될 수도 있다.
- [0063] 제2 혼합 용액(MX2)을 제1 도전층(CL1) 상에 도포하는 단계 이후에 세정하는 단계가 추가적으로 수행될 수 있다. 메탄올은 Triton X-100에 의해 이온 결합이 분리된 PEDOT과 PSS 중에서 PSS만 선택적으로 세정해 내며, PEDOT의 고분자 나노 섬유 형태에는 영향을 미치지 않는 바, 세정하는 단계는 메탄올을 이용하여 수행되는 것이 바람직하다. 세정하는 단계를 추가하는 경우, 최종적으로 형성되는 투명 전극의 전도성이 더욱 향상된다는 효과가 있다.
- [0064] 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 전극의 제조 방법에 따라 제조된 투명 전극은 신축성이 우수한 금속 나노와이어와 전도성이 우수한 고분자 나노 섬유가 서로 얹혀 있는 층을 포함하는 바, 인장 또는 수축된 형태에서도 전기적 및 기계적 물성이 우수하다.
- [0065] 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

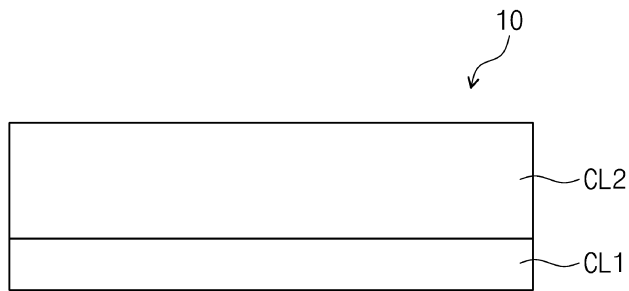
- [0066] [실험예 1]
- [0067] 그래핀 층인 제1 도전층을 준비하고, 제1 도전층 상에 PEDOT:PSS 및 Triton X-100을 포함하는 혼합 용액을 도포하여 제2 도전층을 형성하였다. 혼합 용액 내의 Triton X-100 함량 변화에 따른 상대적 면저항 비 변화를 측정해보았다. 결과를 도 10에 도시하였다.
- [0068] 도 10을 참조하면, Triton X-100 첨가에 따라 상대적 면저항 비가 줄어드는 것을 볼 수 있으며, 이는 전도성이 높아지는 것을 의미한다. Triton X-100 첨가에 따른 효과는 일정 수준을 넘어가면 포화되어 변화가 없으며, Triton X-100의 함량은 PEDOT:PSS 100 중량부 대비 0.6 중량부 이상 1.5 중량부 이하인 것이 바람직한 것을 볼 수 있다.
- [0069] [실시예 1]
- [0070] 그래핀 층인 제1 도전층을 준비하고, 제1 도전층 상에 PEDOT:PSS, Triton X-100 및 은 나노와이어를 포함하는 혼합 용액을 도포하여 제2 도전층을 형성하였다. 이 때, 혼합 용액 내의 Triton X-100의 함량은 PEDOT:PSS 대비 1 중량부이고, 은 나노와이어의 함량은 PEDOT:PSS 및 Triton X-100 합 대비 10 중량부이다.
- [0071] [비교예 1]
- [0072] 은 나노와이어의 함량은 PEDOT:PSS 및 Triton X-100 합 대비 2 중량부인 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0073] 도 11은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 투명 전극의 스트레인(strain) 변화에 따른 면저항 변화를 도시한 그래프이다. 도 12는 실시예 1에 따른 투명 전극의 제2 도전층을 현미경으로 촬영한 이미지이다. 도 13은 비교예 1에 따른 투명 전극의 제2 도전층을 현미경으로 촬영한 이미지이다.
- [0074] 도 11에서, 실시예 1의 경우 25%의 스트레인에도 상대적 면저항 비가 급격히 변하지 않으나, 비교예 1의 경우 25%의 스트레인에서 상대적 면저항 비가 급격히 변함을 볼 수 있다. 이는 비교예 1에서 은 나노와이어가 충분하지 못하기 때문에 은 나노와이어 첨가에 따른 스트레인에 대한 전기적 및 기계적 안정성 증가 효과가 미비하기 때문이다. 반면, 실시예 1에서는 은 나노와이어가 충분히 포함되어 제2 도전층 내에 잘 분산되어 있어 스트레인에 대한 전기적 및 기계적 안정성이 우수하다.
- [0075] 도 12의 현미경 이미지를 보면 비교예 1의 경우 은 나노와이어의 함량 자체가 충분하지 못하기 때문에 은 나노와이어가 고르게 분산되지 못한 것을 볼 수 있다. 반면, 도 13의 현미경 이미지를 보면 은 나노와이어가 충분히 포함되기 때문에 고르게 잘 분산된 것을 볼 수 있다.
- [0076] 상기의 결과를 통해, 은 나노와이어의 함량은 PEDOT:PSS와 Triton X-100의 합 100 중량부 대비 5 중량부 이상 20 중량부 이하인 것이 바람직한 것을 알 수 있다.
- [0077] 이상, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징으로 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

## 부호의 설명

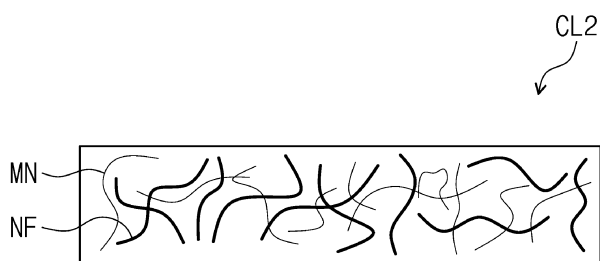
- [0078] CL1: 제1 도전층 CL2: 제2 도전층
- NF: 고분자 나노 섬유 MN: 금속 나노와이어
- 10: 투명 전극

도면

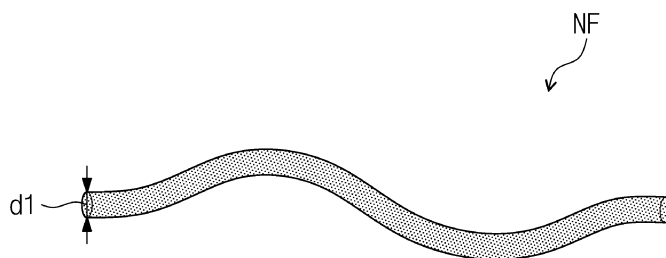
도면1



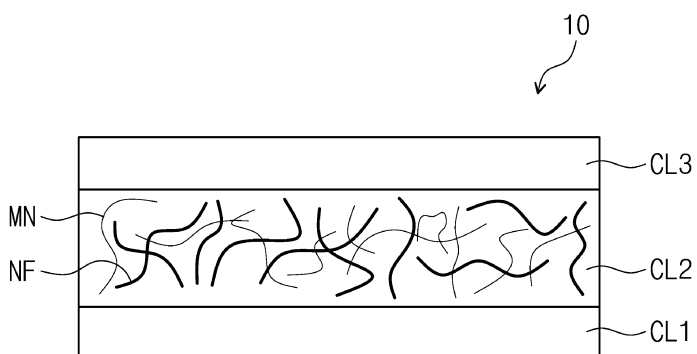
도면2



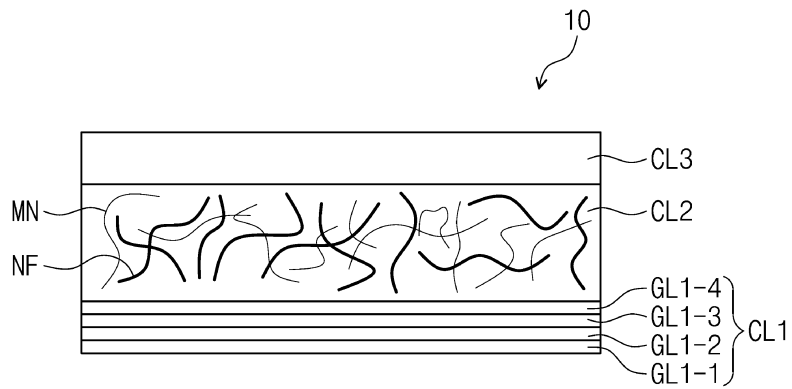
도면3



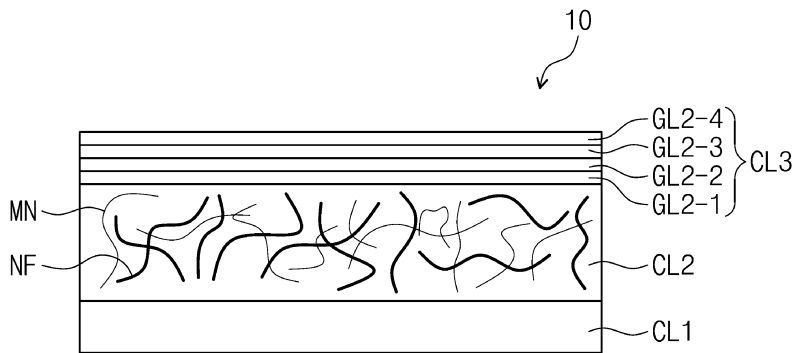
도면4



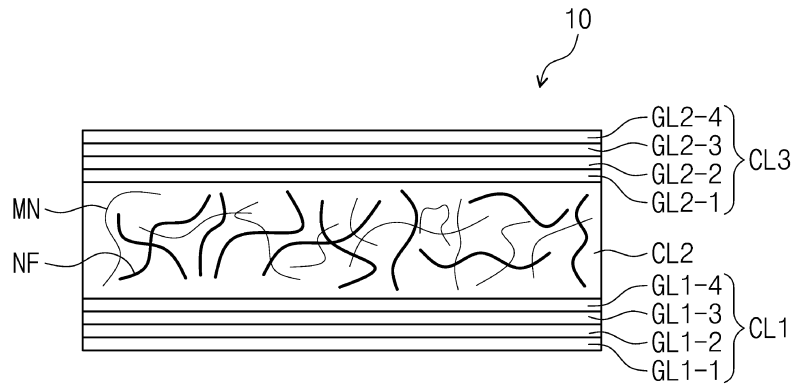
도면5a



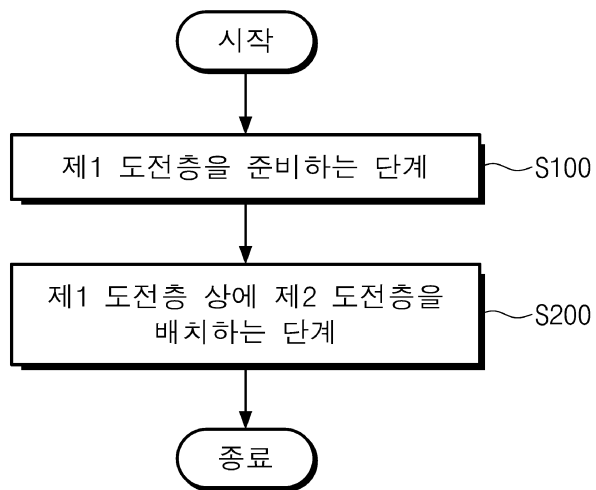
도면5b



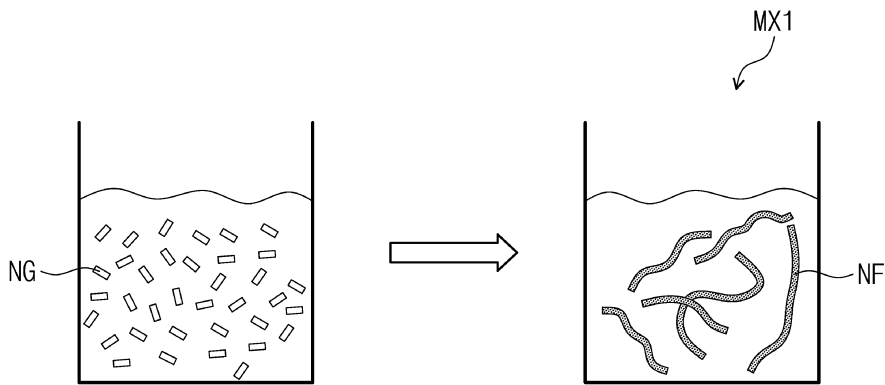
도면5c



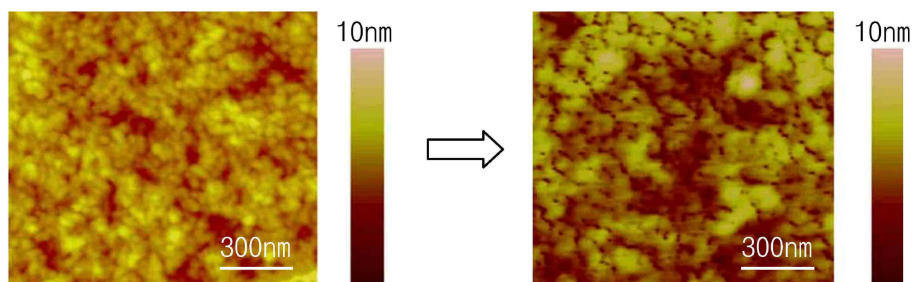
도면6



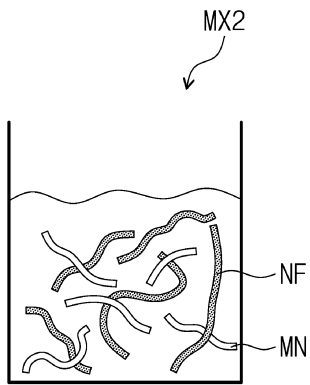
도면7



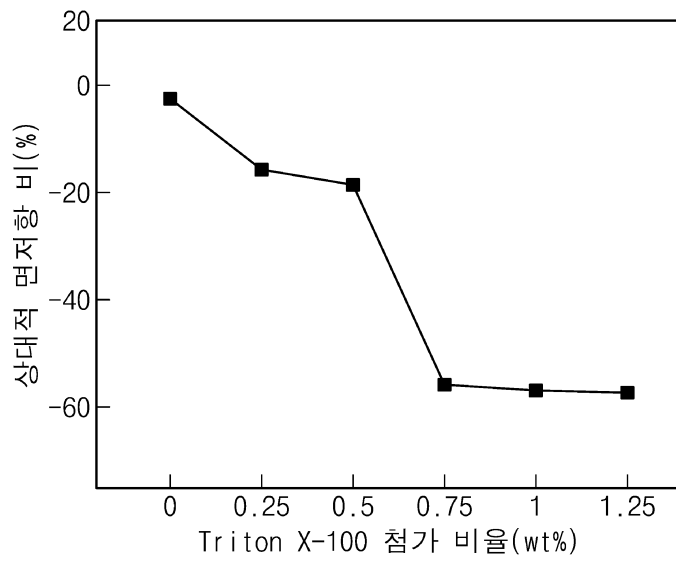
도면8



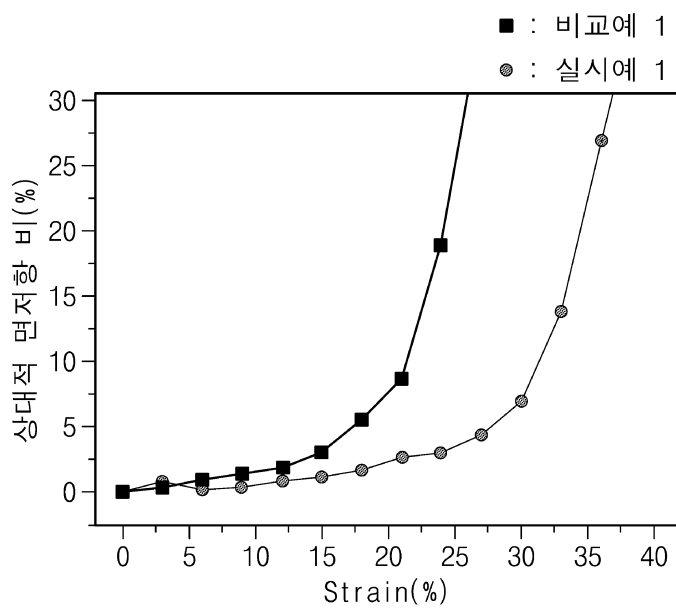
도면9



도면10



도면11



도면12



도면13

