

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-525946

(P2013-525946A)

(43) 公表日 平成25年6月20日(2013.6.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO1B 13/00 (2006.01)	HO1B 13/00 503B	4J002
CO8L 101/00 (2006.01)	HO1B 13/00 503D	5G323
CO8K 7/06 (2006.01)	HO1B 13/00 503C	
	CO8L 101/00	
	CO8K 7/06	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2013-501428 (P2013-501428)
 (86) (22) 出願日 平成23年3月23日 (2011. 3. 23)
 (85) 翻訳文提出日 平成24年10月18日 (2012. 10. 18)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/029587
 (87) 国際公開番号 W02011/119707
 (87) 国際公開日 平成23年9月29日 (2011. 9. 29)
 (31) 優先権主張番号 61/391, 564
 (32) 優先日 平成22年10月8日 (2010. 10. 8)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/316, 770
 (32) 優先日 平成22年3月23日 (2010. 3. 23)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 510230746
 カンブリオス テクノロジーズ コーポレ
 イション
 アメリカ合衆国 カリフォルニア 940
 85, サニーベイル, イー. アーク
 ス アベニュー 930
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策
 (74) 代理人 100062409
 弁理士 安村 高明
 (74) 代理人 100113413
 弁理士 森下 夏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属ナノワイヤを有する透明導体のエッチングパターン形成

(57) 【要約】

基板上に被膜形成された導電層を含むパターン形成された透明導体を記載している。より詳しくは、該透明導体は、酸性エッチング液配合物で導電層にスクリーン印刷することによりパターン形成され得る。また、スクリーン印刷可能なエッチング液配合物も開示している。したがって、一実施形態は、(1) 複数の相互結合された金属ナノワイヤを含む透明導体を準備すること；(2) 酸性エッチング液で該透明導体に、パターンに従ってスクリーン印刷すること；および(3) 該パターンに従ってエッチングすることによりパターン形成された透明導体を準備することを含み、該パターンには、エッチングされる領域とエッチングされない領域が画定されている、透明導体にパターン形成するための方法に関する。

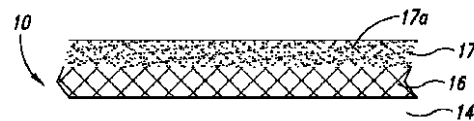


FIG. 3

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の相互結合された金属ナノワイヤを含む透明導体を準備すること；

酸性エッチング液で前記透明導体に、パターンに従ってスクリーン印刷すること；および

前記パターンに従ってエッチングすることによりパターン形成された透明導体を準備すること

を含み、

前記パターンには、エッチングされる領域とエッチングされない領域が画定されている、方法。

10

【請求項 2】

前記エッチングされた領域が非導電性である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記エッチングされた領域が第 1 の抵抗率を有し、前記エッチングされていない領域が第 2 の抵抗率を有し、前記第 1 の抵抗率は前記第 2 の抵抗率よりも高い、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記エッチングされた領域が第 1 の透過率および第 1 のヘイズを有し、前記エッチングされていない領域が第 2 の透過率および第 2 のヘイズ抵抗率を有し、前記エッチングされた領域は前記エッチングされていない領域よりも導電性が低く、前記第 2 の抵抗率に対する前記第 1 の抵抗率の比率は少なくとも 1000 であり；前記第 1 の透過率は前記第 2 の透過率と差が 5% 未満である、請求項 3 に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記第 1 のヘイズは前記第 2 のヘイズと差が 0.5% 未満である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記透明導体が、前記相互結合された金属ナノワイヤを包埋するバインダーをさらに含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記酸性エッチング液が 5,000 ~ 150,000 cP の範囲の粘度を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 8】

前記酸性エッチング液が極性溶媒、1 種類以上の酸および耐酸性ポリマーを含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記酸が HCl、HNO₃、HOAc または H₃PO₄ である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記酸性エッチング液が HCl と HNO₃ とを含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

前記酸性エッチング液が、金属ハロゲン化物をさらに含む、請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 12】

前記金属ハロゲン化物が FeCl₃ または CuCl₂ である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記耐酸性ポリマーがポリアミドまたはポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)である、請求項 8 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

前記耐酸性ポリマーが酸性エッチング液の総重量の少なくとも約 5% である、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

50

前記パターン形成された透明導体をアニーリングすることをさらに含む、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記パターン形成された透明導体をアルカリ性溶液で洗浄することをさらに含む、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 7】

1 種類以上の酸；

耐酸性ポリマー；および

極性溶媒

を含み、5, 000 ~ 150, 000 cP の範囲の粘度を有する、スクリーン印刷可能なエッチング液配合物。

10

【請求項 1 8】

前記酸が、HCl、HNO₃、HOAc および H₃PO₄ からなる群より選択される、請求項 1 7 に記載のスクリーン印刷可能なエッチング液配合物。

【請求項 1 9】

HCl および HNO₃ を含む、請求項 1 8 に記載のスクリーン印刷可能なエッチング液配合物。

【請求項 2 0】

金属ハロゲン化物をさらに含む、請求項 1 7 ~ 1 9 のいずれか 1 項に記載のスクリーン印刷可能なエッチング液配合物。

20

【請求項 2 1】

前記金属ハロゲン化物が FeCl₃ または CuCl₂ である、請求項 2 0 に記載のスクリーン印刷可能なエッチング液配合物。

【請求項 2 2】

前記耐酸性ポリマーがポリアミドまたはポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)である、請求項 1 7 ~ 2 1 のいずれか 1 項に記載のスクリーン印刷可能なエッチング液配合物。

【請求項 2 3】

前記極性溶媒が水である、請求項 1 7 ~ 2 2 のいずれか 1 項に記載のスクリーン印刷可能なエッチング液配合物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願への相互参照

本出願は、2010年3月23日に提出された米国仮特許出願第61/316,770号および2010年10月8日に提出された米国仮特許出願第61/391,564号の利益を、米国特許法§119(e)の下、主張する。これらの出願は、その全体が本明細書において参照として援用される。

【背景技術】

【0002】

関連技術の記載

透明導体とは、高透過率の表面または基板上に被膜形成された導電性の薄膜をいう。透明導体は、表面導電性を有するが、妥当な光学的透明性が維持されるように製造され得る。かかる表面導電性の透明導体は、フラット液晶ディスプレイ、タッチパネル、エレクトロルミネッセントデバイス、および薄膜光電池における透明電極として、静電気防止層として、および電磁波遮蔽層として広く使用されている。

【0003】

現在、真空蒸着金属酸化物(酸化インジウムスズ(ITO)など)は、ガラスおよびポリマー膜などの誘電体表面に光学的透明性および電気伝導性をもたらすための業界標準物質である。しかしながら、金属酸化物膜は脆弱であり、ブレード時または他の物理的スト

40

50

レス時に損傷を受け易い。また、高い導電性レベルを得るために高い蒸着温度および/または高いアニーリング温度が必要とされる。プラスチック基板および有機系基板（例えば、ポリカーボネート）などの水分を吸着し易い特定の基板では、これは、金属酸化物膜を適切に付着させるのに問題となり得る。したがって、可撓性基板上への金属酸化物膜の適用は大きく制限される。また、真空蒸着は費用のかかるプロセスであり、特殊な機器が必要とされる。さらに、真空蒸着のプロセスは、パターンおよび回路の形成を助長するものではない。このため、典型的には、フォトリソグラフィなどの高価なパターン形成プロセスの必要性が生じる。

【0004】

また、導電性ポリマーも光学的に透明な電気伝導体として使用されている。しかしながら、該ポリマーは、一般的に、金属酸化物膜と比べて低い導電性値および大きな光吸収（特に、可視光波長で）を有し、化学的安定性および長期安定性に欠けることがあり得る。

10

【0005】

したがって、当該技術分野において、望ましい電氣的、光学的および機械的特性を有する透明導体、特に、任意の基板に適合可能であり、かつ低コストで高処理量のプロセスで製造およびパターン形成され得る透明導体を提供する必要性が依然として存在している。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

簡単な概要

20

基板上に被膜形成された導電層を含むパターン形成された透明導体を記載する。より詳しくは、該透明導体は、エッチング液配合物で導電層にスクリーン印刷することによりパターン形成され得る。したがって、一実施形態は、（１）複数の相互結合された金属ナノワイヤを含む透明導体を準備すること；（２）酸性エッチング液で該透明導体に、パターンに従ってスクリーン印刷すること；および（３）該パターンに従ってエッチングすることによりパターン形成された透明導体を準備することを含み、該パターンには、エッチングされる領域とエッチングされない領域が画定されている、透明導体にパターン形成するための方法に関する。

【0007】

さらなる一実施形態では、該方法は、パターン形成された透明導体をアルカリ性溶液で洗浄することをさらに含む。

30

【0008】

さらなる一実施形態では、透明導体上に直接印刷するのに適しており、パターン形成された導体に現像させることができるスクリーン印刷可能なエッチング液配合物を記載する。より詳しくは、該スクリーン印刷可能なエッチング液は（１）１種類以上の酸；（２）耐酸性ポリマー；（３）極性溶媒を含むものであり；該スクリーン印刷可能なエッチング液配合物は、5,000～150,000cPの範囲の粘度を有する。

【0009】

さらなる実施形態では、スクリーン印刷可能なエッチング液は、金属ハロゲン化物をさらに含むものである。

40

【0010】

種々の実施形態において、耐酸性ポリマーはポリアミドまたはポリ（２-アクリルアミド-２-メチル-１-プロパンスルホン酸）である。

【図面の簡単な説明】

【0011】

図面のいくつかの図の簡単な説明

図面において、類似した要素または作用は同一の参照番号で特定している。図面中の要素の大きさおよび相対位置は必ずしも一定の縮尺での図示でない。例えば、種々の要素の形状および角度は一定の縮尺での図示ではなく、このような要素の一部は、図面の見易さを改善するために自由裁量で拡大し、配置している。さらに、図示した要素の特定の形状

50

は、特定の要素の実際の形状に関する情報の伝達をなんら意図するものではなく、単に、図面での認識の容易さのために選択したものである。

【図1】図1は、基板上に被膜形成されたナノ構造体の導電層を含む透明導体の例を示す。

【図2】図2は、マトリックス内に包埋された複数の金属ナノワイヤを含む透明導体の例を示す。

【図3】図3は、複数の導電性粒子が内部に包埋されたオーバーコート層を有するナノワイヤ系透明導体のさらなる例を示す。

【図4】図4は、エッチング液配合物が導電性膜試験片の中心を横断するライン状に印刷された本開示の一実施形態を示す。

【図5】図5は、エッチングされない導電性の正方形部が形成されるように導電性膜上に印刷された交差ラインパターンを示す。

【図6】図6は、実施例9のフォトリソパターン形成を用いてラインがパターン形成された導電性膜を示す。

【図7】図7は、一実施形態による方法を示す流れ図である。

【図8】図8は、一実施形態によるフォトリソパターン形成方法を用いてパターン形成された膜のシート抵抗の変化を示す。

【図9】図9は、一実施形態によるフォトリソパターン形成方法を用いてパターン形成された膜のシート抵抗の変化を示す。

【発明を実施するための形態】

【0012】

詳細説明

一部の特定の実施形態に、金属ナノワイヤの疎ネットワークを含むものであり得るナノ構造透明導体のパターン形成方法を記載する。

【0013】

導電性ナノ構造体

本明細書で用いる場合、「導電性ナノ構造体」または「ナノ構造体」は、一般的に、少なくとも1つの寸法（すなわち、幅または直径）が500nm未満、より典型的には100nm未満または50nm未満である電気伝導性のナノサイズの構造体をいう。種々の実施形態において、ナノ構造体の幅または直径は、10~40nm、20~40nm、5~20nm、10~30nm、40~60nm、50~70nmの範囲である。

【0014】

ナノ構造体は、任意の形状または幾何構造のものであり得る。所与のナノ構造体の幾何構造を規定するための方法の例は、その「アスペクト比」によるものであり、これは、ナノ構造体の長さ（または直径）との比をいう。一部の特定の実施形態では、ナノ構造体は等方性の形状である（すなわち、アスペクト比=1）。典型的な等方性または実質的に等方性のナノ構造体としてはナノ粒子が挙げられる。好ましい実施形態では、ナノ構造体は異方性の形状である（すなわち、アスペクト比≠1）。異方性のナノ構造体は、典型的には、その長さに沿って長手方向軸を有する。例示的な異方性ナノ構造体としては、ナノワイヤ（少なくとも10、より典型的には少なくとも50のアスペクト比を有する固形のナノ構造体）、ナノロッド（10未満のアスペクト比を有する固形のナノ構造体）およびナノチューブ（中空ナノ構造体）が挙げられる。

【0015】

縦方向に異方性のナノ構造体（例えば、ナノワイヤ）は、長さが500nmより長い、または1μmより長い、または10μmより長い。種々の実施形態において、ナノ構造体の長さは5~30μmの範囲、または15~50μm、25~75μm、30~60μm、40~80μm、もしくは50~100μmの範囲である。

【0016】

ナノ構造体は、任意の導電性材料のものであり得る。より典型的には、ナノ構造体は、金属系材料、例えば、元素金属（例えば、遷移金属）または金属化合物（例えば、金属酸

10

20

30

40

50

化物)で形成されたものである。また、金属系材料は、2種類以上の型の金属を含むバイメタル材料または金属合金であってもよい。好適な金属としては、限定されないが、銀、金、銅、ニッケル、金めっき銀、白金およびパラジウムが挙げられる。本開示では主にナノワイヤ(例えば、銀ナノワイヤ)について記載しているが、上記の定義の範囲内の任意のナノ構造体が等しく使用され得ることに注意されたい。

【0017】

好適なナノワイヤは、典型的には10~100,000の範囲のアスペクト比を有するものである。大きいアスペクト比ほど、より効率的な導電性ネットワークが形成可能となるとともに、高い透明性のための低ワイヤ総合密度が許容され得るため、透明導体層を得るのに好都合であり得る。換言すると、大きいアスペクト比を有する導電性ナノワイヤを使用した場合、導電性ネットワークが得られるナノワイヤ密度は、導電性ネットワークが実質的に透明となるのに十分に低くなり得る。

10

【0018】

導電性ナノワイヤとしては、大きい(例えば、10より大きい)アスペクト比を有する金属ナノワイヤおよび他の導電性粒子が挙げられる。非金属系ナノワイヤの例としては、限定されないが、カーボンナノチューブ(CNT)、金属酸化物ナノワイヤ、導電性ポリマー繊維などが挙げられる。

【0019】

本明細書で用いる場合、「金属ナノワイヤ」は、元素金属、金属合金または金属化合物(金属酸化物を含む)を含むものである金属系ワイヤをいう。金属ナノワイヤの少なくとも1つの断面寸法は500nm未満、200nm未満、より好ましくは100nm未満である。上記のように、金属ナノワイヤは、10より大きい、好ましくは50より大きい、より好ましくは100より大きいアスペクト比(長さ:直径)を有するものである。好適な金属ナノワイヤは、いずれの金属(例えば、限定されないが、銀、金、銅、ニッケル、および金めっき銀)を主体としたものであってもよい。

20

【0020】

金属ナノワイヤは、当該技術分野において既知の方法によって調製され得る。特に、銀ナノワイヤは、ポリオール(例えば、エチレングリコール)およびポリ(ビニルピロリドン)の存在下での銀塩(例えば、硝酸銀)の液相還元により合成され得る。均一なサイズの銀ナノワイヤの大規模生産は、例えば、Xia, Y., Chem. Mater. (2002), 14, 4736-4745、およびXia, Y., Nano Letters (2003) 3(7), 955-960に記載の方法に従って調製され得る。

30

【0021】

導電層および基板

一実例として、図1に、基板14上に被膜形成された導電層12を備える透明導体10を示す。導電層12は複数の金属ナノワイヤ16を備えている。金属ナノワイヤ16は導電性ネットワークを形成している。

【0022】

図2は、導電層12'が基板14上に形成された透明導体10'の別の例を示す。導電層12'は、マトリックス18内に包埋された複数の金属ナノワイヤ16を含む。

40

【0023】

「マトリックス」は、特定の状況では「バインダー」とも称され、これは、金属ナノワイヤが分散または包埋される固相材料をいう。ナノワイヤの一部がマトリックス材料から突出し、導電性ネットワークに到達可能になっていてもよい。マトリックスは金属ナノワイヤのホストであり、導電層の物理的形態をもたらす。マトリックスは、金属ナノワイヤを腐食および磨耗などの有害な環境因子から保護する。特に、マトリックスにより、環境中の腐食性要素(例えば、湿気、微量の酸、酸素、イオンなど)の透過性が有意に低下する。

【0024】

また、マトリックスは、導電層に対して有利な物理的および機械的特性をもたらす。例

50

えば、基板に対する接着性がもたらされ得る。さらに、金属酸化物膜とは異なり、金属ナノワイヤが包埋されたポリマー系または有機系のマトリックスは、頑強で可撓性である。本明細書においてより詳細に論考しているように、可撓性マトリックスにより、透明導体を低コストで高処理量のプロセスで製作することが可能となる。

【0025】

さらに、適切なマトリックス材料を選択することにより、導電層の光学的特性を調整することができる。例えば、反射損失および不要なまぶしさが、望ましい屈折率、組成および厚みのマトリックスを使用することにより有効に低減し得る。

【0026】

典型的には、マトリックスは光学的にクリアな材料である。材料の光透過率が可視領域（400 nm ~ 700 nm）において少なくとも80%である場合、該材料を「光学的にクリア」または「光学的に透明」とみなす。特に別の記載のない限り、本明細書に記載の透明導体内のすべての層（例えば、基板およびナノワイヤネットワーク層）が、好ましくは光学的にクリアである。マトリックスの光学的クリア度は、典型的には、多くの要素、例えば限定されないが、屈折率（RI）、厚み、厚み全体におけるRIの一貫性、表面（界面を含む）反射、ならびにヘイズ（表面粗さおよび/または包埋された粒子によって引き起こされる散乱損失）によって決定される。

【0027】

一部の特定の実施形態では、マトリックスは約10 nm ~ 5 μmの厚み、約20 nm ~ 1 μmの厚み、または約50 nm ~ 200 nmの厚みである。他の実施形態では、マトリックスは、約1.3 ~ 2.5、または約1.35 ~ 1.8の屈折率を有するものである。

【0028】

一部の特定の実施形態では、マトリックスはポリマーであり、これはポリマーマトリックスとも称される。光学的にクリアなポリマーは当該技術分野において知られている。好適なポリマーマトリックスの例としては、限定されないが、ポリアクリル系、例えば、ポリメタクリレート（例えば、ポリ（メチルメタクリレート））、ポリアクリレートならびにポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエステルナフタレート、およびポリカーボネート）、高度の芳香族性を有するポリマー、例えば、フェノール系またはクレゾール-ホルムアルデヒド（Novolac（登録商標））、ポリスチレン、ポリビニルトルエン、ポリビニルキシレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルフィド、ポリスルホン、ポリフェニレン、ならびにポリフェニルエーテル、ポリウレタン（PU）、エポキシ、ポリオレフィン（例えば、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、および環状オレフィン）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマー（ABS）、セルロース系、シリコンならびに他のケイ素含有ポリマー（例えば、ポリシルセスキオキサンおよびポリシラン）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリアセテート、ポリノルボルネン、合成ゴム（例えば、EPR、SBR、EPDM）、ならびにフルオロポリマー（例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン（TFE）またはポリヘキサフルオロプロピレン）、フルオロ-オレフィンと炭化水素オレフィンとのコポリマー（例えば、Lumiflon（登録商標））、アモルファスフルオロカーボンポリマーまたはコポリマー（例えば、旭硝子（株）製のCYTOP（登録商標）、またはDuPont製のTeflon（登録商標）AF）、ならびにセルロース系材料、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）、2-ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）、メチルセルロース（MC）が挙げられる。

【0029】

他の実施形態では、本明細書に記載のポリマーマトリックスは、部分重合ポリマーまたは部分硬化ポリマーを含むものである。完全重合マトリックスまたは完全硬化マトリックスと比べると、部分硬化マトリックスは、低い架橋度および/または重合度ならびに低い分子量を有する。したがって、部分重合マトリックスは、特定の条件下でエッチングされ得、パターン形成は、慣用的なフォトリソグラフィを用いることで可能である。適切な重

10

20

30

40

50

合条件下では、部分硬化マトリックスをさらに硬化してもよく、それにより、さらなる架橋および重合が行なわれ、部分硬化マトリックスよりも分子量の高いマトリックスが得られる。部分硬化マトリックスをエッチングした後、さらに硬化工程を行ない、パターン形成され、完全に硬化した透明導体膜を得てもよい。好適な部分硬化ポリマーの例としては、限定されないが、部分硬化アクリレート、シリコーン - エポキシ、シロキサン、ノボラック、エポキシ、ウレタン、シルセスキオキサンまたはポリイミドが挙げられる。

【0030】

当業者には、重合度が、部分重合マトリックスおよび/またはナノワイヤが溶解し得るエッチング条件(液)に影響を及ぼすことがあり得ることが認識されよう。典型的には、重合度が高いほど、マトリックスにエッチングするのが困難である。

10

【0031】

好ましくは、部分硬化マトリックスは、内部のナノワイヤを保護するのに許容され得る度合の物理的完全性を有するものである。これは、エンドユーザーが、独自のパターン形成を行ない、続いて硬化させて最終の透明導体膜を得る場合があり得るため望ましい。

【0032】

さらなる実施形態では、マトリックスは無機材料である。例えば、シリカ、ムライト、アルミナ、SiC、MgO - Al₂O₃ - SiO₂、Al₂O₃ - SiO₂、MgO - Al₂O₃ - SiO₂ - Li₂Oまたはその混合物を主体とするゾル - ゲルマトリックスが使用され得る。

20

【0033】

一部の特定の実施形態では、マトリックス自体が導電性である。例えば、マトリックスは導電性ポリマーであり得る。導電性ポリマーは当該技術分野においてよく知られており、限定されないが、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)(PEDOT)、ポリアニリン、ポリチオフエン、およびポリジアセチレンが挙げられる。

【0034】

「導電層」または「導電性膜」は、透明導体の導電性媒体を提供する金属ナノワイヤのネットワーク層をいう。マトリックスを存在させる場合、金属ナノワイヤのネットワーク層とマトリックスとの組合せも「導電層」と称する。導電性は、ある金属ナノワイヤから別の金属ナノワイヤに浸透する電荷によって得られるため、電氣的浸透閾値に達して導電性となるのに十分な金属ナノワイヤが導電層内に存在していなければならない。導電層の導電性は、その抵抗率(場合によってはシート抵抗とも称され、当該技術分野において既知の方法によって測定され得る)に反比例する。

30

【0035】

同様に、マトリックスを存在させる場合、マトリックスには、導電性となるのに十分な金属ナノワイヤが充填されていなければならない。本明細書で用いる場合、「閾値装入レベル」は、導電層の挿入後の重量基準での金属ナノワイヤの割合をいい、このとき、導電層は、約10⁶オーム/平方(または /)以下の表面抵抗率または面内抵抗率を有する。より典型的には、表面抵抗率は、10⁵ / 以下、10⁴ / 以下、1,000 / 以下、500 / 以下、または100 / 以下である。閾値装入レベルは、金属ナノワイヤのアスペクト比、整列度、密集度および抵抗率などの要素に依存する。

40

【0036】

当業者には理解されようが、マトリックスの機械的および光学的特性は、内部の粒子(あれば)が高装入であることによって改変されるか損なわれる可能性が高い。好都合には、大きいアスペクト比の金属ナノワイヤで、銀ナノワイヤでは好ましくは約0.05 μg/cm² ~ 約10 μg/cm²、より好ましくは約0.1 μg/cm² ~ 約5 μg/cm²、より好ましくは約0.8 μg/cm² ~ 約3 μg/cm²の閾値表面装入レベルで、マトリックス全体に導電性ネットワークの形成が可能である。このような装入レベルではマトリックスの機械的または光学的特性は影響されない。このような値は、ナノワイヤの寸法および空間的分散に大きく依存する。好都合には、電気伝導性(または表面抵抗率)および光学的透明性が調整可能な透明導体は、金属ナノワイヤの装入レベルを調整するこ

50

とにより得られ得る。

【0037】

一部の特定の実施形態では、複数のナノサイズ導電性粒子をオーバーコート内に組み込むことによりオーバーコートの表面導電性を確立してもよい。図3に示すように、ナノワイヤ系導電層10を基板14上に成膜させる。導電層10は、浸透閾値に達して面内導電性が確立されたナノワイヤ16を含むものである。オーバーコート17は導電層10上に形成される。複数の導電性粒子17aがオーバーコート17内に包埋されている。好都合には、オーバーコート内のナノサイズ導電性粒子の装入レベルは、表面導電性を示すための浸透閾値に達している必要はない。導電層は通電媒体のままであり、このとき、ナノワイヤは電氣的浸透レベルに達している。オーバーコート内の導電性粒子は、オーバーコートの厚みを通して下層のナノワイヤと接触している結果、表面導電性をもたらす。

10

【0038】

したがって、一実施形態では、基板；該基板上に形成された導電層（該導電層は第1の複数の金属系ナノワイヤを含み、第1の複数の金属系ナノワイヤは電氣的浸透レベルに達している）；および該導電層上に形成されたオーバーコート（該オーバーコートには第2の複数の導電性粒子が組み込まれており、第2の複数の導電性粒子は電氣的浸透レベルより下である）を備える多層構造体を提供する。

【0039】

本明細書で用いる場合、ナノサイズ導電性粒子は、500nm以下、より典型的には200nm以下である少なくとも1つの寸法を有する導電性粒子をいう。好適な導電性粒子の例としては、限定されないが、ITO、ZnO、ドーブZnO、金属系ナノワイヤ（例えば、本明細書に記載のもの）、金属系ナノチューブ、カーボンナノチューブ（CNT）などが挙げられる。

20

【0040】

「基板」または「最適な基板」は、上面に導電層が被膜形成または積層される材料をいう。基板は剛性であっても可撓性であってもよい。基板はクリアであっても不透明であってもよい。用語「最適な基板」は、典型的には、積層プロセス（本明細書において論考する）との関連において使用する。好適な剛性基板としては、例えば、ガラス、ポリカーボネート、アクリル系などが挙げられる。好適な可撓性基板としては、限定されないが、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエステルナフタレート、およびポリカーボネート）、ポリオレフィン（例えば、直鎖、分岐状および環状のポリオレフィン）、ポリビニル（例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアセタール、ポリスチレン、ポリアクリレートなど）、セルロースエステル基材（例えば、三酢酸セルロース、酢酸セルロース）、ポリスルホン（ポリエーテルスルホンなど）、ポリイミド、シリコンならびに他の慣用的なポリマー膜が挙げられる。好適な基板のさらなる例は、例えば、米国特許第6,975,067号に記載されている。

30

【0041】

典型的には、導電層の光学的透明度またはクリア度は、光透過率およびヘイズなどのパラメータによって定量的に規定され得る。「光透過率」（「light transmission」または「light transmissivity」）は、媒体中を透過した入射光の割合をいう。種々の実施形態において、導電層の光透過率は少なくとも80%であり、98%くらい高くてもよい。導電層が基板上に成膜または積層された透明導体では、構造体全体の光透過率がわずかに減弱することがあり得る。接着層、反射防止層、防眩層などの性能向上層が、さらに透明導体の全体的な光透過率の低減の一因となることがあり得る。種々の実施形態において、透明導体の光透過率（「T%」）は、少なくとも50%、少なくとも60%、少なくとも70%、または少なくとも80%であり得、少なくとも91%~92%、または少なくとも95%くらい高くてもよい。

40

【0042】

ヘイズ（「H%」）は光拡散の指標である。これは、透過時に入射光から分かれて散乱した光の量の割合をいう。主として媒体の性質である光透過率とは異なり、ヘイズは、多

50

くの場合、作製時の懸念であり、典型的には媒体の表面粗さおよび包埋された粒子または組成の不均一性によってもたらされる。典型的には、導電性膜のヘイズはナノ構造体の直径に大きく影響され得る。ナノ構造体の直径が大きいほど（例えば、ナノワイヤが厚いほど）、典型的にはヘイズが高い。種々の実施形態において、透明導体のヘイズは10%以下、8%以下、または5%以下であり、2%以下、1%以下、0.5%以下、または0.25%以下くらい低くてもよい。

【0043】

ナノワイヤの成膜および透明導体の製作

一部の特定の実施形態では、したがって、複数の金属ナノワイヤを基板上に成膜すること（該金属ナノワイヤは流動体中に分散している）；および該流動体を乾固させることにより該基板の上に金属ナノワイヤネットワーク層を形成することを含む、透明導体の製作方法を本明細書において記載する。

10

【0044】

金属ナノワイヤは上記のようにして調製され得る。金属ナノワイヤを、典型的には液体中に分散させて成膜を促進する。本明細書で用いる場合、「成膜」と「被膜形成」は互換的に用いていることを理解されたい。金属ナノワイヤが安定な分散体（また「金属ナノワイヤ分散体」とも称する）を形成し得る任意の非腐食性液体が使用され得る。好ましくは、金属ナノワイヤを、水、アルコール、ケトン、エーテル、炭化水素または芳香族溶媒（ベンゼン、トルエン、キシレンなど）中に分散させる。より好ましくは、該液体は、200以下、150以下、または100以下の沸点を有する揮発性のものである。

20

【0045】

また、金属ナノワイヤ分散体に、粘度、腐食、接着性およびナノワイヤの分散を制御するための添加剤およびバインダーを含有させてもよい。好適な添加剤およびバインダーの例としては、限定されないが、カルボキシメチルセルロース（CMC）、2-ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）、メチルセルロース（MC）、ポリビニルアルコール（PVA）、トリプロピレングリコール（TPG）、およびキサントガム（XG）、ならびに界面活性剤（エトキシラート、アルコキシラート、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドならびにそのコポリマー、スルホネート、スルフェート、ジスルホン酸塩、スルホスクシネート、リン酸エステル、ならびにフルオロ界面活性剤（例えば、DuPont製のZonyl（登録商標））など）が挙げられる。

30

【0046】

一例において、ナノワイヤ分散体、または「インク」は、重量基準で、0.0025%~0.1%の界面活性剤（例えば、好ましい範囲はZonyl（登録商標）FSO-100で0.0025%~0.05%である）、0.02%~4%の粘度調整剤（例えば、好ましい範囲はHPMCで0.02%~0.5%）、94.5%~99.0%の溶媒および0.05%~1.4%の金属ナノワイヤを含むものである。好適な界面活性剤の代表例としては、Zonyl（登録商標）FSN、Zonyl（登録商標）FSO、Zonyl（登録商標）FSH、Triton（x100、x114、x45）、Dynol（604、607）、n-ドデシルb-D-マルチドおよびNovakが挙げられる。好適な粘度調整剤の例としては、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）、メチルセルロース、キサントガム、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、およびヒドロキシエチルセルロースが挙げられる。好適な溶媒の例としては、水およびイソプロパノールが挙げられる。

40

【0047】

該分散体中のナノワイヤ濃度により、ナノワイヤネットワーク層の厚み、導電性（表面導電性を含む）、光学的透明性および機械的特性などのパラメータが影響または決定され得る。溶媒の割合は、分散体において所望のナノワイヤ濃度が得られるように調整され得る。しかしながら、好ましい実施形態では、その他の成分の相対比率は同じであり得る。特に、粘度調整剤に対する界面活性剤の比は、好ましくは約80~約0.01の範囲であ

50

り；金属ナノワイヤに対する粘度調整剤の比は、好ましくは約5～約0.000625の範囲であり；界面活性剤に対する金属ナノワイヤの比は、好ましくは約560～約5の範囲である。分散体の成分比は、基板および使用される適用方法に応じて変更され得る。成膜のためのナノワイヤ分散体の好ましい粘度範囲は約1～100cPである。

【0048】

成膜後、液体をエバポレーションによって除去する。エバポレーションは加熱（例えば、焼成）によって加速され得る。得られるナノワイヤネットワーク層は、電気伝導性にするための後処理が必要とされる場合があり得る。この後処理は、後述するような熱、プラズマ、コロナ放電、UV-オゾンまたは圧力への曝露を伴うプロセス工程であり得る。

【0049】

一部の特定の実施形態では、したがって、複数の金属ナノワイヤを基板上に成膜すること（該金属ナノワイヤは流動体中に分散している）；該流動体を乾固させることにより該基板上に金属ナノワイヤネットワーク層を形成すること、該金属ナノワイヤネットワーク層上にマトリックス材料を被膜形成すること、および該マトリックス材料を硬化させてマトリックスを形成することを含む、透明導体の製作方法を本明細書において記載する。

【0050】

「マトリックス材料」は、硬化して本明細書において定義するマトリックスとなり得る材料または材料混合物をいう。「硬化する」または「硬化」は、モノマーまたは部分ポリマー（150個より少ないモノマー）が、固形のポリマーマトリックスが形成されるように重合および/または架橋するプロセスをいう。好適な重合条件は、当該技術分野においてよく知られており、例として、モノマーを加熱すること、モノマーに可視または紫外（UV）光、電子ビームなどを照射することが挙げられる。また、溶媒の除去によって同時に引き起こされるポリマー/溶媒系の「固化」も「硬化」の意味に含む。

【0051】

硬化度は、モノマーの初期濃度および架橋剤の量を選択することにより制御され得る。これは、さらに、例えば重合させる時間および重合を行なう温度などの硬化パラメータを調整することにより操作することができる。一部の特定の実施形態では、部分硬化マトリックスは、硬化プロセスを停止させるためにクエンチされ得る。硬化度または重合度は、例えば、硬化中のポリマーの分子量または反応性化学種を示す波長での吸光度によってモニタリングすることができる。

【0052】

したがって、一部の特定の実施形態では、マトリックス材料はポリマーを含むものであり、該ポリマーは、完全硬化したものであっても部分硬化したものであってもよい。光学的にクリアなポリマーは当該技術分野において知られている。好適なポリマーマトリックスの例としては、限定されないが、ポリアクリレート（または「アクリレート」）、例えば、ポリメタクリレート、ポリアクリレートおよびポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエステルナフタレート、およびポリカーボネート）、高度の芳香族性を有するポリマー、例えば、フェノール系またはクレゾール-ホルムアルデヒド（Novolac（登録商標））、ポリスチレン、ポリビニルトルエン、ポリビニルキシレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルフィド、ポリスルホン、ポリフェニレン、ならびにポリフェニルエーテル、ポリウレタン（PU）、エポキシ、シリコーン-エポキシ、ポリオレフィン（例えば、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、および環状オレフィン）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマー（ABS）、セルロース系、シリコーンならびに他のケイ素含有ポリマー（例えば、ポリシルセスキオキサンおよびポリシラン）、シリコーン-シロキサン、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリアセテート、ポリノルボルネン、合成ゴム（例えば、EPR、SBR、EPDM）、ならびにフルオロポリマー（例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン（TFE）またはポリヘキサフルオロプロピレン）、フルオロ-オレフィンと炭化水素オレフィンとのコポリマー（例えば、Lumiflon（登録商標））、ならびにアモルファスフルオロ

10

20

30

40

50

カーボンポリマーまたはコポリマー（例えば、旭硝子（株）製のCYTOP（登録商標）、またはDuPont製のTeflon（登録商標）AF）が挙げられる。

【0053】

他の実施形態では、マトリックス材料はプレポリマーを含むものである。「プレポリマー」は、重合および/または架橋して本明細書に記載するポリマーマトリックスを形成し得るモノマー混合物またはオリゴマー混合物または部分ポリマーをいう。望ましいポリマーマトリックスに鑑みて好適なモノマーまたは部分ポリマーを選択することは、当業者の知識の範囲内である。

【0054】

好ましい実施形態において、プレポリマーは光硬化性である、すなわち、プレポリマーは、放射線照射に曝露すると重合および/または架橋する。より詳細に記載するように、光硬化性プレポリマーを主体するマトリックスは、選択領域内で放射線照射に曝露することによってパターン形成され得る。他の実施形態では、プレポリマーは熱硬化性であり、これは、熱源への選択的曝露によってパターン形成され得る。

【0055】

典型的には、マトリックス材料は液状物である。マトリックス材料は、任意選択で溶媒を含むものであってもよい。マトリックス材料が有効に溶媒和または分散し得る任意の非腐食性溶媒が使用され得る。好適な溶媒の例としては、水、アルコール、ケトン、テトラヒドロフラン、炭化水素（例えば、シクロヘキサン）または芳香族溶媒（ベンゼン、トルエン、キシレンなど）が挙げられる。より好ましくは、溶媒は、200以下、150以下、または100以下の沸点を有する揮発性のものである。

【0056】

一部の特定の実施形態では、マトリックス材料に、架橋剤、重合開始剤、安定剤（例えば、酸化防止剤、ならびにより長い製品寿命のためにはUV安定剤、およびより長い貯蔵寿命のためには重合防止剤など）、界面活性剤などを含めてもよい。他の実施形態では、マトリックス材料に、さらに腐食防止剤を含めてもよい。

【0057】

本明細書に記載のように、透明導体は、例えば、シート被覆、ウェブ被覆、印刷、および積層によって製作され得る。

【0058】

導電性ナノ構造体からの透明導体の製作は、例えば、米国特許出願第11/871,767号（これは、引用によりその全体が本明細書に組み込まれる）に開示されている。

【0059】

パターン形成

導電層は、エッチングすることでパターン形成され得る。マスクされていない領域の導電層部分を溶解および除去するため、導電層の組成に応じて種々のエッチング液（“etching solution”または“etchant”）が使用され得る。エッチング液は、パターン形成させる透明導体に任意の既知の方法で、例えば、所定のパターン形成マスクを用いて、またはエッチング液を所定のパターンでスクリーン印刷することで適用され得る。

【0060】

一実施形態において、硝酸（ HNO_3 ）を含む酸エッチング液が使用され得る。典型的には、硝酸を0.01%～40%で存在させ、より典型的には、硝酸を0.01%～10%で存在させる。酸エッチング液は、微量（例えば、約1～100ppm）の過マンガン酸カリウム（ KMnO_4 ）をさらに含むものであってもよい。一実施形態では、酸エッチング液は、約1%の HNO_3 、1%の NaNO_3 および微量（数ppm（parts per million））の過マンガン酸カリウム（ KMnO_4 ）を含むものである。エッチング液により金属ナノワイヤは溶解性の金属塩に転換され、これは、洗浄することによって除去され得る。例えば、銀ナノワイヤは銀塩（ Ag^+ ）に転換され得、これは、溶媒（例えば、水）ですすぐことによって洗い流すことができる。

10

20

30

40

50

【0061】

一部の特定の実施形態では、エッチング液は、完全硬化ポリマーまたは部分硬化ポリマーで構成されたマトリックスに影響するもの、またはマトリックスを溶解するものではない。パターン形成は、ポリマーマトリックス材料をナノワイヤ層上に、所望のパターンに従って成膜し、硬化させることにより行なわれ得る。マトリックスが硬化し（完全または部分的のいずれか）、許容され得る程度の硬度および物理的形態が得られたら、その後のエッチング工程時に、マトリックスによって、その内部に包埋されたナノワイヤがエッチングによる除去から保護される。保護されていない領域（ここでは、マトリックス材料が重合していないか、またはマトリックスが存在していない）内のナノワイヤはエッチングされ、除去され得る。したがって、一実施形態では、基板上に導電層を形成すること（該導電層には、複数のナノワイヤが含まれている）；該導電層上にパターンに従ってマトリックスを形成すること（該パターンには、マトリックスによって保護されたナノワイヤと保護されていないナノワイヤが含まれている）；および該導電層をエッチングして該保護されていないナノワイヤを溶解させることを含む、パターン形成方法を記載する。保護されていないナノワイヤは、除去されるか、または定位置に残されるかのいずれかであり得る。

10

【0062】

本明細書に記載の酸エッチング液中の KMnO_4 の量がエッチング力に影響し得ることがわかった。例えば、酸エッチング液中の KMnO_4 の量はエッチング速度に影響し得る。典型的には、 KMnO_4 の濃度が高いほどエッチングは速くなる。したがって、酸エッチング液中の KMnO_4 の濃度を調整することにより、エッチング液の酸性度を変更することなくエッチング効率を調整することができる。

20

【0063】

また、酸エッチング液中の KMnO_4 の濃度が高いほど、マトリックス中でのエッチング液のより有効な拡散がもたらされ得、これにより、より高速またはより完全なインサイチュでのナノワイヤの溶解がもたらされることが観察された。例えば、 KMnO_4 をエッチング液中に20ppm未満で存在させた場合、マトリックス（約150nmの標準的な厚みのもの）により、その内部に包埋されたナノワイヤがエッチングから保護され得る。 HNO_3 と NaNO_3 の濃度を一定に維持したまま KMnO_4 の量を約20ppmまで増大させると、エッチング液はマトリックス（約150nmの厚み）中に拡散し、内部に包埋されたナノワイヤを溶解させる。

30

【0064】

厚膜オーバーコート（約1 μm ）により、酸エッチング液の拡散が有効に抑制され、ナノワイヤがエッチングから保護され得るが、該厚膜オーバーコートによって保護されていないナノワイヤ/マトリックスは、酸エッチング液（例えば、20ppmの KMnO_4 、1%の HNO_3 および1%の NaNO_3 ）によって溶解した。

【0065】

したがって、一実施形態では、マトリックス中に拡散してナノワイヤを溶解させることができるエッチング液が選択され得る。このような実施形態では、マトリックス中にナノワイヤを含む導電層は、保護マスク（例えば、フォトレジスト）を使用することによりエッチングされ得る。したがって、パターン形成は、マスクされていない領域内のナノワイヤがエッチングされる標準的なフォトリソグラフィ法に従って行なわれ得る。

40

【0066】

さらなる一実施形態では、マスクされていない領域のエッチングは、マスクされていない領域内のマトリックスを第1エッチング液を用いてエッチングすること；および該マスクされていない領域内のナノワイヤを第2エッチング液を用いてエッチングすることを含むものである。例えば、第1エッチング液（例えば、過酸化水素）を用いてマスクされていない領域内のマトリックスを除去すると、ナノワイヤが露出または脱保護され得る。その後、第2エッチング液（本明細書において論考した酸エッチング液など）を使用し、もはやマトリックスに保護されていないナノワイヤが溶解または除去され得る。

50

【 0 0 6 7 】

したがって、他の実施形態では、マスクを用いた透明導体のパターン形成方法を記載する。マスクは、下層のナノワイヤ/マトリックス層を保護する厚膜オーバーコートとしての機能を果たす。該方法は、基板上に導電層を形成すること（該導電層には、マトリックスとその内部に包埋された複数の電気伝導性のナノワイヤが含まれている）；該導電層上にマスクを配置し、マスク領域と非マスク領域を画定すること；および該非マスク領域を酸エッチング液を用いてエッチングし、パターン形成された導電性領域を形成することを含む。該方法は、さらに、エッチングされた領域を除去してパターンを形成することを含んでいてもよい。

【 0 0 6 8 】

エッチング効率に寄与し得る他の要素としては、限定されないが、マトリックスの硬化度が挙げられる。例えば、同じエッチング液で同じモノマーであると仮定すると、部分硬化ポリマーによって形成されたマトリックスは、完全硬化ポリマーによって形成されたマトリックスよりも容易に溶解する傾向にある。パターン形成後、部分硬化マトリックスには、マトリックスを完全に硬化させるためにさらなる硬化工程が行なわれ得る。

【 0 0 6 9 】

また、より効率的なエッチングは、エッチングの前に透明導体のエッチング表面を活性化させることによって達成され得る。かかる前処理は、液状エッチング液を透明導体のエッチング表面と接触させるウェットエッチングプロセスに特に有益である。典型的には、透明導体のエッチング表面は、ナノワイヤ/マトリックス層の上面、または一部の場
合ではオーバーコート層の上面であり得る。マトリックス層とオーバーコート層により、下層のナノワイヤが腐食性要素および磨耗から保護される。しかしながら、これらの層の存在によって液状エッチング液のぬれが不十分になることがあり得る。透明導体のエッチング表面を前処理すると、表面が活性化され、そのぬれ挙動が改善され得る。その結果、液状エッチング液は、マトリックスおよび/またはオーバーコート層によって保護された金属ナノワイヤに到達可能となる。

【 0 0 7 0 】

したがって、上記のパターン形成方法は、さらに、ぬれ挙動を改善するために導電層のエッチング表面を前処理することを含むものであってもよい。

【 0 0 7 1 】

ぬれ挙動の変化は、水接触角の測定によって評価され得る。水接触角は、液相/気相界面が固相表面（すなわち、エッチング表面）と接する角度をいう。典型的には、水接触角が大きいほど固相表面の不十分なぬれと相関している。

【 0 0 7 2 】

表 1 に示すように、処理の型に応じて、水接触角は、表面処理後に約 5 0 % ~ 8 0 % 大きく低減する。

表 1

【 0 0 7 3 】

【 表 1 】

表面処理	水接触角(°)	
	表面処理なし	表面処理あり
酸素プラズマ	62.4	12.5
UVオゾン	63.5	34.5

同じ強度のエッチング液を使用すると、表面処理した透明導体のエッチング速度は、未処理の透明導体のエッチング速度と比べて有意に改善され得る。したがって、透明導体膜は、エッチング対象領域を前処理することにより効率的にパターン形成され得る。

【 0 0 7 4 】

さらに、エッチング液の型および/または強度を調整することにより、実質的に均一な光学的特性または低視感度 (v i s i b i l i t y) パターンを有するパターン形成透明導体膜を作出することが可能である。このような低視感度パターンを有する透明導体は、タッチスクリーンなどのディスプレイの構成要素として特に有用である。

【 0 0 7 5 】

本明細書で用いる場合、「実質的に光学的に均一な」、「光学的に均一な」、または「光学的均一性」は、導電性が相違する少なくとも2つの領域を有するパターン形成透明導体膜の光学的特徴をいい、エッチングされていない領域の抵抗率に対するエッチングされた領域の抵抗率の比は少なくとも 10^3 、または少なくとも 10^4 、または少なくとも 10^5 、または少なくとも 10^6 であり、ここで、この2つの領域の光透過率 (T %) の差は5%未満、または4%未満、または3%未満、または2%未満、または1%未満、または0.5%未満またはゼロであり；この2つの領域のヘイズ値 (H %) の差は0.5%未満、0.1%未満、0.07%未満、0.05%未満、0.03%未満、0.01%未満またはゼロである。パターン形成された導電性膜のエッチングされた領域とエッチングされていない領域との光学的な差を最小限にする、または解消するこのプロセスは、「低視感度パターン形成」とも称される。このような状況では、ナノワイヤは、エッチングによって完全に除去され、または溶解していないが、エッチングされた領域内のナノワイヤネットワークは、エッチングされていない領域のものよりも導電性が低い状態になっていると考えられる。本明細書に記載の「低視感度パターン形成」とは対照的に、導電性媒体 (例えば、金属ナノワイヤ) が実質的または完全に溶解するエッチングプロセスでは、光散乱の低減のため、エッチングされた領域においてヘイズのかなりの低下がもたらされ、この場合、エッチングされた領域とエッチングされていない領域との光学的な差は、エッチングパターンがより明白に視感され得るのに充分大きくなり得る。

【 0 0 7 6 】

したがって、さらなる実施形態では、導電層は、ナノワイヤを完全に崩壊させずに、または除去せずに、非導電性領域、または必ずしも非導電性でない改変された抵抗率を有する領域を作出することによりパターン形成され得る。このように、エッチングされた領域の光学的特徴 (すなわち、透過率およびヘイズ) の変化 (あれば) は比較的最低限となり得るが、導電性媒体 (すなわち、相互結合されたナノワイヤネットワーク) の抵抗率は、エッチングされた領域において所定のパターンに従って改変される。より詳しくは、この実施形態では、基板上に導電層を形成すること (該導電層には、マトリックスとその内部に包埋された電気伝導性のナノワイヤのネットワークが含まれている) ；および内部の該電気伝導性のナノワイヤのネットワークの抵抗率を改変させる該導電層の領域を処理し、それにより、第1の抵抗率を有する処理領域と第2の抵抗率を有する未処理領域とを含むパターン形成された導電層を形成することを含む方法を提供する。処理領域は非導電性となり得るが、そうである必要はない。本明細書で用いる場合、「非導電性」とは少なくとも 10^6 / の表面抵抗率をいう。一部の特定の実施形態では、第2の抵抗率に対する第1の抵抗率の比率は少なくとも 1000 である (すなわち、エッチングされた領域はエッチングされていない領域よりも導電性が低い) 。他の実施形態では、第2の抵抗率に対する第1の抵抗率の比率は少なくとも 10^4 、または少なくとも 10^5 、または少なくとも 10^6 である。

【 0 0 7 7 】

また、基板と、マトリックス内に包埋された電気伝導性のナノワイヤのネットワークを有するパターン形成された導電層とを含む透明導体を開示する。パターン形成された導電層には、該ネットワークが第1の抵抗率を有する透明導体の第1領域と、該ネットワークが第2の抵抗率を有する該透明導体の第2領域とが画定されている。この2つの領域間の光学的特徴 (すなわち、透過率およびヘイズ) の変化または差は比較的小さい。例えば、限定されないが、第1領域の透過率およびヘイズの差は、それぞれ第2領域のものと、それぞれ0.7%未満および0.62%未満異なるが、この2つの領域間の抵抗の変化は約 1500 / より大きい。

10

20

30

40

50

【0078】

本明細書に記載のように、光学的にクリアな導電層は、処理またはエッチングされた領域の光学的特性に影響を及ぼすことなく、本明細書に記載のパターン形成方法に従って処理またはエッチングされ得る。実施例14にさらに実例を示すように、パターン形成工程の前と後での透過率(T%)およびヘイズ(H%)などの光学的特性の変化は比較的小さかったため、得られるエッチングパターンは低視感度を有するものである。かかる「不可視(invisible)パターン形成」または「低視感度パターン形成」方法では、導電層は、外観は光学的に均一なままであるが、未処理の(またはエッチングされていない)領域は所定のパターンに従って導電性であり、処理またはエッチングされた領域は、非導電性となっているか、または異なる低下した導電性を有する。本実施形態において、ナノワイヤネットワークの抵抗率の改変は、限定されないが、ナノワイヤ間の結合部の電気伝導性を破壊もしくは劣化させること、またはナノワイヤ自体を非導電性にするにより行なわれ得る。一実施形態において、電気伝導性のナノワイヤネットワークの処理は、電気伝導性のナノワイヤを非導電性ナノワイヤまたはより高い抵抗率を有するワイヤに化学的に変換することを含む。かかる化学的変換としては、例えば、酸化、硫化、または下層のナノワイヤの導電性材料を電気絶縁性材料に転換する任意の他のプロセスが挙げられ得る。例えば、元素金属または金属合金(例えば、銀)で形成された導電性ナノワイヤは、該金属を電気絶縁性で不溶性の金属塩(例えば、塩化銀)に転換させると非導電性となり得る。この例では、元素の銀がまず酸化され、銀イオン(Ag⁺)に転換され得る。酸化は、アニオン(例えば、Cl⁻)の存在下でさらに推進されて完了され得、該アニオンと正電荷を有する銀イオンにより不溶性の塩(AgCl)が形成され得る。金属イオンを不溶性の金属塩として容易に沈殿させるアニオンの他の例としては、例えば、臭化物イオン、ヨウ化物イオンおよび硫酸イオンが挙げられる。

10

20

【0079】

好適な酸化剤の例としては、限定されないが、過酸化物(例えば、過酸化水素)、過硫酸塩(例えば、過硫酸アンモニウム)、ペルオキシ化合物(例えば、ナトリウムまたはカリウムのペルオキシ二硫酸塩)、ハロゲンまたはハロゲン系の酸化性の塩(例えば、塩素または次亜塩素酸塩)、酸化性の金属塩(例えば、パラジウム、マンガン、コバルト、銅または銀塩)、有機系酸化剤(例えば、7,7',8,8'-テトラシアノキノジメタン(TCNQ))、および気体の酸化剤(例えば、空気、酸素、オゾン)などが挙げられる。

30

【0080】

種々の実施形態において、酸化剤の濃度、該薬剤の型および該薬剤への曝露時間により、導電層の化学的変換の程度が決定され得る。強力なおよび/またはより濃縮された酸化剤によってナノワイヤおよびマトリックス層の溶解を引き起こすことが可能である。

【0081】

一部の特定の実施形態では、下層のナノワイヤ材料を導電性から低導電性または非導電性に変換させることに加えて、または該変換の代わりに、ナノワイヤを物理的に損なわせることも可能である。例えば、ナノワイヤを破断させるか、または短くさせ得、それにより、その相互結合レベルが低減する。その結果、一つには電気絶縁性材料の形成のため、および一つにはナノワイヤ間の相互結合の破壊のため、処理領域の全体抵抗率が未処理領域と比べて増大する。ナノワイヤのかかる物理的構造の変化は微視的レベルでのみ起こり得、したがって、導電層の巨視的外観(例えば、光学的特性)は影響され得ないことに注意されたい。したがって、本明細書に記載の導電層は、本明細書に定義したような光学的に均一な導電性パターンが形成されるように処理され得る。

40

【0082】

一実施形態では、基板上のパターン形成された光学的に均一な導電性膜;基板上の導電性膜(該導電性膜には、複数の相互結合されたナノ構造体が含まれている)を記載し、ここで、該導電性膜上のパターンには(1)第1の抵抗率、第1の透過率および第1のヘイズを有するエッチングされていない領域と(2)第2の抵抗率、第2の透過率および第2

50

のヘイズを有するエッチングされた領域が画定されており；エッチングされた領域はエッチングされていない領域よりも導電性が低く、第2の抵抗率に対する第1の抵抗率の比率は少なくとも1000であり；第1の透過率（T%）は第2の透過率（T%）と差が5%未満であり；第1のヘイズ（H%）は第2のヘイズ（H%）と差が0.5%未満である。

【0083】

他の種々の実施形態において、第2の抵抗率に対する第1の抵抗率の比率は少なくとも 10^4 、または少なくとも 10^5 、または少なくとも 10^6 である。

【0084】

一部の特定の他の実施形態では、第1の透過率（T%）は第2の透過率（T%）と、差が4%未満、または3%未満、または2%未満、または1%未満、または0.5%未満、またはゼロである。

10

【0085】

さらなる実施形態では、第1のヘイズ（H%）は第2のヘイズ（H%）と、差が0.1%未満、0.07%未満、0.05%未満、0.03%未満、0.01%未満、またはゼロである。

【0086】

エッチング液は、金属ナノ構造体（例えば、銀ナノワイヤ）内に小さな切込みが作出されて少なくとも一部のナノ構造体が崩壊して短いセグメントとなるように選択される。この小さな切込みにより、ナノ構造体の導電性が減弱し、エッチングされた領域内の導電性膜が非導電性または低導電性となるが、エッチングされた領域の光学的特性（T%および/またはH%）は、エッチングされていない領域のものとは比べて有意に改変されない。

20

【0087】

好適なエッチング液は、例えば、金属塩化物塩（塩化銅（II）（ CuCl_2 ）または塩化鉄（III）（ FeCl_3 ）など）の水溶液であり得る。エッチング液は、さらに、強酸（塩化水素または硝酸など）を含むものであってもよい。エッチング液成分のそれぞれの濃度が調整され得る。典型的には、金属塩および/または強酸の濃度が高いほど高いエッチング速度がもたらされる。一部の特定の実施形態では、エッチング液溶液は（w/w%で）約12%～24%の CuCl_2 と約1.4%～6.8%の HCl を含むものであり、エッチング液溶液の残部は水である。他の実施形態では、エッチング液溶液は（w/w%で）約30%の FeCl_3 と約4%の HCl を含むものである。

30

【0088】

エッチングの程度は、エッチングされた領域の抵抗率によって決定され得る。エッチングされる領域は、一般的に、エッチングされない領域よりも低導電性である。例えば、エッチングされた領域の抵抗率は、エッチングされていない領域の抵抗率の少なくとも2倍、少なくとも5倍、少なくとも10倍、少なくとも100倍、少なくとも1000倍、少なくとも 10^4 倍、少なくとも 10^5 倍または少なくとも 10^6 倍であり得る。エッチングの程度は、エッチング時間および/またはエッチング液の強度（すなわち、濃度）を制御することによって種々に制御され得る。また、エッチングを行なう温度もエッチングの速度および程度に影響することがあり得る。典型的には、エッチングの温度が高いほど高いエッチング速度がもたらされる。種々の実施形態において、エッチングは約20～60で行なわれる。

40

【0089】

別の実施形態において、低視感度パターン形成プロセスは、最初に部分エッチングする工程、およびその後に加熱する工程を含むものである。より詳しくは、該プロセスは、導電性膜をパターンに従ってエッチングし、（1）第1の中間抵抗率を有するエッチングされていない領域と、（2）第2の中間抵抗率を有するエッチングされた領域とを得ること（ここで、第2の中間抵抗率に対する第1の中間抵抗率の第1の比は1000未満である）；および該導電性膜を、エッチングされた領域が第1の最終抵抗率を有し、エッチングされていない領域が第2の最終抵抗率を有するように加熱すること（ここで、第2の最終抵抗率に対する第1の最終抵抗率の第2の比は少なくとも1000であり、該エッチング

50

された領域と該エッチングされていない領域は光学的に均一である)を含むものである。

【0090】

一部の特定の実施形態では、部分エッチング工程後の中間抵抗率の第1の比は5未満または2未満であるが、加熱工程後の最終抵抗率の第2の比は少なくとも 10^4 、または少なくとも 10^5 / 、または少なくとも 10^6 である。したがって、加熱工程と組み合わせる場合、最初のエッチング工程では、後続の加熱工程でエッチングプロセスが完了し得る程度まで部分エッチングするだけでよい。完全に非導電性になる(例えば、少なくとも 10^6 / の抵抗率を有する)までエッチングする完全エッチングと比較すると、部分エッチングでは、中間抵抗率が最終抵抗率よりも低いことによって反映されるように、ナノ構造体に引き起こされる損傷が少ない。その結果、(部分)エッチングされた領域とエッチングされていない領域間の抵抗率の第1の比は、完全エッチングで得られたであろうもの(すなわち、第2の比)よりもかなり小さい。そうはいうものの、ナノ構造体を、部分エッチングにより、後続の加熱プロセスによって完全に切断され得、エッチングされた領域とエッチングされていない領域間に第1の比よりも大きい抵抗率の第2の比がもたらされるのに十分に損傷させる。

10

【0091】

この「加熱プロセスによるエッチング」は、おそらく、ナノ構造体が、部分エッチング工程により寸法が小さくなる(すなわち、薄くなる)につれて溶融挙動に対する感度が増大するためである。例えば、CuCl₂溶液でのエッチングでは、ナノワイヤの直径がワイヤの長さに沿って非常に小さい領域に減少し、こうして損傷したナノワイヤは、特に、「加熱プロセスによるエッチング」によって完全に崩壊し易くなる。

20

【0092】

部分エッチングされた領域が加熱工程によって低導電性または非導電性となることは、加熱工程が一般的に膜の導電性に対して逆の効果を有するため、予期されないことである。本明細書に記載のように、加熱工程は、所与の試験片の膜の導電性を増大させるための後処理工程として使用され得る。他方において、部分エッチング膜では、部分エッチングによって作出した損傷により、溶融挙動に対するナノ構造体の感度が予想外に変化し、これにより、ナノ構造体が崩壊し易くなり、膜の導電性の減少がもたらされる。

【0093】

好都合には、「加熱プロセスによるエッチング」によって調製されたパターン形成導電性膜のエッチングされた領域とエッチングされていない領域は、光学的に均一であり、低視感度パターンがもたらされる。部分エッチングによって、ナノ構造体が完全エッチングよりは少ない程度まで薄くなり、それによりヘイズの変化が少なくなると考えられる。さらに、さらなる加熱工程によって、このプロセスはより強固となる。例えば、何らかの理由で最初のエッチング工程が予想より有効性が低い場合、後続の加熱工程により、導電性膜のエッチングされた領域を低導電性または非導電性にするプロセスを完結させることができる。

30

【0094】

任意選択で、不可視パターンまたは低視感度パターンを形成する前に、エッチング表面のぬれ挙動を改善して表面エネルギーを変化させることにより、前処理工程を行なってもよい。論考したように、酸素プラズマおよびUVオゾンが好適な前処理の例である。

40

【0095】

スクリーン印刷

本明細書に開示した任意のエッチング液配合物を適用する一つの方法は、スクリーン印刷によるものである。当業者には理解されるように、スクリーン印刷は、被膜形成溶液(または「インク」)を基板に適用する方法であり、基板には、メッシュまたはスクリーンが使用され、ステンシルを保持しており、ステンシルは、一般的に、インクがスクリーン中を通して基板まで送られることを阻止する1つ以上の造形部(feature)を含むものである。インクは、ローラー、スキージまたはスクリーンの表面を横断する他のかかるデバイスによってスクリーン中を押し進められ、それによって、インクが、ステンシル

50

のインク阻止造形部に対応する領域を除き基板上に分布する。種々の実施形態では、インクのように、エッチング液配合物が、エッチング対象の基板（例えば、透明導体）上にスクリーン印刷され得る。したがって、一実施形態では、（１）複数の相互結合された金属ナノワイヤを含む透明導体を準備すること、（２）酸性エッチング液で該透明導体に、パターンに従ってスクリーン印刷すること；および（３）該パターンに従ってエッチングすることによりパターン形成された透明導体を準備することを含み、該パターンには、エッチングされる領域とエッチングされない領域が画定されている、方法を提供する。

【0096】

さらなる実施形態では、酸性エッチング液は、本明細書に記載のスクリーン印刷可能なエッチング液配合物である。他の実施形態では、透明導体は、相互結合された金属ナノワイヤを包埋するバインダーをさらに含むものである。

10

【0097】

一部の特定の実施形態では、エッチングされた領域は、金属ナノワイヤに対する構造的損傷のため、もはや導電性ではない。他の実施形態では、エッチングされた領域は導電性のままであるが、エッチングされていない領域よりも低い導電性を有する。

【0098】

一部の特定の実施形態では、エッチング液は、実質的に光学的に均一な外観を有するパターン形成された透明導体を得られるように選択され得る。より詳しくは、エッチングされた領域とエッチングされていない領域は、実質的に同じ光透過率およびヘイズを有する。特に、酸化体とハロゲン化物塩との組合せを含むエッチング液では、「不可視」または「低視感度」パターンが作出され得る。本出願の譲受人である Cambrios Technologies Inc. 名義の PCT/US2011/25941 を参照のこと。

20

【0099】

別の実施形態において、該方法は、透明導体をアニーリングすることをさらに含む。

【0100】

また別の実施形態では、該方法は、パターン形成された透明導体を洗浄することをさらに含む。一般に、洗浄には、１種類以上の溶媒（例えば、水）ですすぐこと、１種類以上の溶媒を含む溶媒浴中に浸漬すること、または１種類以上の溶媒を加圧噴霧することが包含され得る。一実施形態において、パターン形成された透明導体を、塩基性溶液で洗浄した後、水で洗浄する。該塩基性またはアルカリ性の溶液は、 $pH > 7$ を有する任意の溶液であり得る。かかる溶液としては、例えば限定されないが、アルカリ金属水酸化物（水酸化ナトリウム（ $NaOH$ ）、水酸化カリウム（ KOH ）など）；水酸化アンモニウム（ NH_4OH ）；ならびに有機塩基、例えば、第３級および第４級アミン（例えば、水酸化テトラメチルアンモニウムおよびトリエチルアミン）が挙げられる。実施例 14 に示すように、塩基洗浄すると、同じ使用期間後に抵抗がずっと低値にシフトすることによって示されるように、信頼性と安定性が向上したパターン形成された透明導体を得られ得る。

30

【0101】

エッチング液配合物

本明細書に開示したエッチング液のいずれも、本開示に従ってスクリーン印刷可能なエッチング液に配合され得る。一般的には、限定されないが、本開示によるスクリーン印刷可能なエッチング液は、極性溶媒（例えば、水またはアルコール）、１種類以上の酸を含むものであり得、また、任意選択で１種類以上の金属ハロゲン化物（例えば、金属塩化物）、１種類以上の界面活性剤および１種類以上のポリマーが含まれていてもよい。

40

【0102】

エッチング液は、１種類以上の酸の存在のため酸性である。酸としては、限定されないが、硝酸（ HNO_3 ）、リン酸（ H_3PO_4 ）、酢酸（ $HOAc$ ）、および塩酸（ HCl ）が挙げられ得る。金属塩化物としては、限定されないが、塩化第二鉄および塩化銅が挙げられ得る。酸性エッチング液（酸（１種類もしくは複数種）単独または酸（１種類もしくは複数種）と金属ハロゲン化物との組合せのいずれか）により、金属ナノワイヤ（バインダーあり、またはなし）は、該金属ナノワイヤが構造的に損なわれてもはや導電性でな

50

くなるか、またはエッチングされていない金属ナノワイヤよりも低導電性となるようにエッチングされる。典型的には、エッチング液配合物は、エッチング液配合物の総重量の約10%~25%、または25%~40%、または40%~65%、または40%~70%、または45%~75%の酸総量(1種類以上の酸を含む)を含むものである。

【0103】

一部の特定の実施形態では、エッチング液配合物は、エッチング液配合物の0.25%~1.25%(w/w)、または0.5%~2.5%(w/w)、または0.75%~3.75%(w/w)、または0.8%~4%(w/w)、または1~5%(w/w)の量の硝酸を含むものである。

【0104】

他の実施形態では、エッチング液配合物は、エッチング液配合物の0.25%~1.25%(w/w)、または0.5%~2.5%(w/w)、または0.75%~3.75%(w/w)、または0.8%~4%(w/w)、または1~5%(w/w)の量の塩酸塩を含むものである。

【0105】

1種類以上の界面活性剤および/または1種類以上のポリマーなどの添加剤は、エッチングに対して化学的に寄与するものではない。しかしながら、添加剤は、エッチング液配合物のレオロジー的挙動およびエッチング品質の制御または調整において重要であり得る。例えば、1種類以上の界面活性剤添加剤をスクリーン印刷可能なエッチング液配合物に使用すると、エッチング時間が削減される、均一性が改善される、残留物が低減する、および/またはドラッグアウト(drag out)が低減することがあり得る。スクリーン印刷可能なエッチング液配合物に使用され得る界面活性剤の非限定的な例としては、Novac(登録商標)4300(3M Corporation製)、Capstone(登録商標)FS-10およびCapstone(登録商標)FS-50(ともにDuPont Corporation製)が挙げられる。

【0106】

1種類以上のポリマー添加剤をスクリーン印刷可能なエッチング液配合物に使用すると、エッチング液の粘度を増大させることができ、そのため、リフローが低減し、エッチングパターンが正確に複写され得る。好ましくは、使用されるポリマーは、ポリマー自体が崩壊しないように耐酸性である。スクリーン印刷可能なエッチング液配合物に使用され得るポリマーの非限定的な例としては、ポリAMPs、すなわち、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)、ならびにポリアミド微粉末(Vestosint(登録商標)2070およびVestosint(登録商標)2159で販売、Evonic Degussa Corporation製)が挙げられる。種々の実施形態において、スクリーン印刷可能なエッチング液は、少なくとも5%(w/w)の該ポリマー、または少なくとも10%(w/w)の該ポリマー、または少なくとも15%(w/w)の該ポリマー、または少なくとも20%(w/w)の該ポリマーを含むものである。スクリーン印刷可能なエッチング液は、他の既知のスクリーン印刷可能な材料のものに典型的な粘度を有する。一部の特定の実施形態では、スクリーン印刷可能なエッチング液は5,000~150,000cPの範囲の粘度を有する。他の実施形態では、スクリーン印刷可能なエッチング液は50,000~100,000cPの範囲の粘度を有する。

【0107】

スクリーン印刷可能なエッチング液に配合され得るさらなるエッチング液としては、PCT/US2011/25941に記載されたものが挙げられる。より詳しくは、エッチング液は酸化体とハロゲン化物とを含むものである。より具体的な実施形態では、酸化体はFeCl₃、CuCl₂、HNO₃、I₂、H₂O₂、またはO₂であり、ハロゲン化物は塩化物またはヨウ化物である。酸化体とハロゲン化物とのあらゆる組合せが本開示の範囲に含まれる。より具体的な実施形態では、エッチング液はFeCl₃とHClを含むものである、またはエッチング液はCuCl₂とHClを含むものである、またはエッチング液はHNO₃とHClを含むものである。ポリAMPsおよびポリアミド微粉末など

10

20

30

40

50

の耐酸性ポリマーが、粘度を調整するために該配合物に添加され得る。

【0108】

透明導体の構造、その電気的および光学的特性、ならびに製作方法を、以下の非限定的な実施例によって、より詳細に説明する。

【実施例】

【0109】

実施例1

銀ナノワイヤの合成

銀ナノワイヤを、例えば、Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, & Y. Xia, "Crystalline silver nanowires by soft solution processing", *Nanoleters*, (2002), 2(2)165-168に記載された「ポリオール」法に従い、ポリ(ビニルピロリドン)(PVP)の存在下で、エチレングリコールに溶解させた硝酸銀の還元によって合成した。米国特許出願第11/766,552号(Cambrios Technologies Corporation名義)に記載された改良ポリオール法では、より均一な銀ナノワイヤが、慣用的な「ポリオール」法よりも高い収率で作製される。この出願は、引用によりその全体が本明細書に組み込まれる。

10

【0110】

実施例2

透明導体の調製

Autoflex EBG5ポリエチレンテレフタレート(PET)膜(5 μ m厚)を基板として使用した。このPET基板は光学的にクリアな絶縁体である。このPET基板の光透過率およびヘイズを表2に示す。特に別の記載のない限り、光透過率はASTM D1003の方法論を用いて測定した。

20

【0111】

銀ナノワイヤの水性分散体をまず調製した。銀ナノワイヤは、約70nm~80nmの幅およびほぼ8 μ mの長さのものとした。銀ナノワイヤ(AgNW)の濃度は、該分散体の約0.5%w/vとし、光学密度は約0.5になった(Molecular Devices Spectra Max M2プレートリーダーで測定)。次いで、この分散体をPET基板上に、ナノワイヤを基板上に沈殿させることにより被膜形成させた。当業者には理解されるように、他の被膜形成手法を使用してもよい(例えば、狭小チャネルによって測定されるフロー(flow metered by a narrow channel)、ダイフロー、傾斜フローなど)。さらに、流動体の粘度および剪断挙動ならびにナノワイヤ間の相互作用が、被膜形成させるナノワイヤの分布および相互結合に影響することがあり得ることが理解されよう。

30

【0112】

その後、銀ナノワイヤの被膜形成層を、水分のエバポレーションによって乾固させた。むき出しの銀ナノワイヤ膜(「ネットワーク層」とも称する)がPET基板上に形成された(AgNW/PET)。光透過率およびヘイズを、BYK Gardner Haze-gard Plusを用いて測定した。表面抵抗率を、Fluke 175 True RMS Multimeterを用いて測定した。結果を表2に示す。また、ナノワイヤの相互結合および基板の面積被覆率を、光学顕微鏡または走査型電子顕微鏡下で観察してもよい。

40

【0113】

マトリックス材料を、ポリウレタン(PU)(Minwax Fast-Drying Polyurethane)とメチルエチルケトン(MEK)とを混合して1:4(v/v)の粘性溶液を形成することにより調製した。マトリックス材料をむき出しの銀ナノワイヤ膜上に、スピンコーティングによって被膜形成させた。当該技術分野において既知の他の方法、例えば、ドクターブレード、メイヤーロッド、ドロウダウンまたはカーテンコーティングを使用してもよい。マトリックス材料を室温で約3時間硬化させ、この間に

50

溶媒 M E K が蒸発し、マトリックス材料が硬化した。あるいはまた、硬化を炉内で、例えば、50 の温度で約 2 時間行なってもよい。

【0114】

こうして、PET 基板上に導電層を有する透明導体 (AgNW/PU/PET) が形成された。マトリックス中の銀ナノワイヤ導電層は約 100 nm の厚みであった。その光学および電気的特性を測定した。結果を表 2 に示す。

【0115】

透明導体を、さらにテープ試験に供した。より詳しくは、3M Scotch (登録商標) 600 接着テープをマトリックスの表面にしっかりと貼り、次いで、例えば剥がすことによって除去した。固定されていない銀ナノワイヤはテープとともに除去された。テープ試験後、透明導体の光学および電気的特性を測定した。結果を表 2 に示す。

【0116】

比較の目的で、マトリックスのみの膜を PET 基板上に (PU/PET)、上記のものと同じ条件下で形成した。PU/PET の光学的特性 (光透過率およびヘイズ) および電気的特性も表 2 に示す。

【0117】

表 2 に示されるように、PET 上のマトリックスのみの膜 (PU/PET) は、PET 基板よりもわずかに高い光透過率ならびにヘイズ値を有していた。どちらも導電性でなかった。比較すると、PET 上のむき出しの銀ナノワイヤ膜は高度に導電性であり、表面抵抗率は 60 / と記録された。PET 上へのむき出しの銀ナノワイヤ膜に成膜すると光透過率は低下し、ヘイズは増大した。しかしながら、PET 上のむき出しの銀ナノワイヤ膜は、光透過率が 80 % より高く、なお光学的にクリアであるとみなされた。PET 上のむき出しの銀ナノワイヤ膜の光学および電気的特性は、PET 基板上に形成された金属酸化膜 (例えば、ITO) (典型的には 60 ~ 400 / の範囲である) と同等であるか、またはより優れていた。

【0118】

表 2 にさらに示されるように、ポリウレタンマトリックス中の銀ナノワイヤを主体とする透明導体は、PET 上のむき出しの銀ナノワイヤ膜とほぼ同一の光透過率、およびわずかに高いヘイズを有していた。この透明導体の抵抗率は、むき出しの銀ナノワイヤ膜と同じままであり、マトリックス材料の被膜形成により、銀ナノワイヤ膜に支障がなかったことを示す。このようにして形成された透明導体は光学的にクリアであり、PET 基板上に形成される金属酸化膜 (例えば、ITO) と同等またはより優れた表面抵抗率を有するものであった。

【0119】

また、テープ試験で透明導体の抵抗率または光透過率は改変されず、ヘイズがわずかに増大したにすぎなかった。

表 2

【0120】

【表 2】

透明媒体	光透過率 (%)	ヘイズ (%)	抵抗率 (Ω/\square)
PET	91.6	0.78	非導電性
PU/PET	92.3	0.88	非導電性
AgNW/PET	87.4	4.76	60
AgNW/PU/PET	87.2	5.74	60
テープ試験後	87.2	5.94	60

10

20

30

40

50

実施例 3

酸エッチング (1)

導電性の銀ナノワイヤ層を、まず P E T 基板上に形成した。U V 硬化性アクリレート、ナノワイヤ層上にパターンに従って成膜させた。マトリックスを乾固させ、部分硬化させた。マトリックスは典型的には約 5 0 n m ~ 3 0 0 n m の厚みであった。表面導電性が、マトリックスによって保護された領域内で、ならびにマトリックスによって保護されていない領域内でも検出された。

【 0 1 2 1 】

次いで、透明導体シートを、1 % の $H N O_3$ 、1 % の $N a N O_3$ および 5 p p m の $K M n O_4$ を含む酸エッチング液に曝露した。

【 0 1 2 2 】

1 分以内に銀ナノワイヤのエッチングが、マトリックスによって保護されたエリアに隣接する領域から始まった。ナノワイヤ層の溶解と破壊は、マトリックスによって保護されていないエリアで明白であった。

【 0 1 2 3 】

エッチングが 2 分になると、より多くの保護されていない銀ナノワイヤが溶解し、良好に画定されたパターンが出現した。4 分間の終了時、保護されていない銀ナノワイヤはすべてエッチングされ、透明導体シートを水ですすぐことによって除去された。保護されたエリアは導電性のままであった。任意選択で、マトリックスで保護されたエリア内の部分硬化マトリックスを、さらに硬化させてもよい。

【 0 1 2 4 】

実施例 4

酸エッチング (2)

1 0 p p m の $K M n O_4$ を使用したこと以外は実施例 3 に記載のようにして、透明導体シートを調製し、パターン形成した。保護されていないナノワイヤは、3 0 秒間のエッチングの間にエッチングによって除去され、約 1 分間のエッチング後、良好に画定されたパターンが形成された。また、マトリックスが存在しているエリアは、エッチングされなかったか、またはエッチング液による支障はなかった。実施例 9 と同様、保護されたエリアは、エッチング後も表面導電性のままであった。パターン形成された表面の導電性領域と非導電性領域間の界面では、ナノワイヤは実際に切断されており、このような切断されたナノワイヤの一部 (これは、エッチング前は、非導電性領域内に延在していた) は、エッチングによって除去される。このように、切断されたワイヤの残留部分は、エッチング前のワイヤの元の長さよりも短くなっている。

【 0 1 2 5 】

実施例 5

表面の前処理

透明導体試験片に、ウェットエッチングプロセスによってパターン形成した。エッチングの前に、透明導体にパターン (物理的マスクまたはフォトレジストマスク) に従ってマスクし、マスクされていない領域を表面処理した。未処理の試験片と比べて、表面処理した透明導体は、ずっと高い速度でエッチングされた。

【 0 1 2 6 】

物理的マスクを使用して :

透明導体試験片を、まず、所望の透明性および導電性を有する基板 (例えば、ポリカーボネート、ガラスまたは P E T) 上に、スピンコーティング (または他の成膜方法) によって銀ナノワイヤ膜を形成することにより調製した。続いて、銀ナノワイヤ膜に、A d d i s o n C l e a r W a v e A C Y C - 5 6 1 9 ハードコートで被膜形成した (スピンコーティングによる) 。このハードコート材料を焼成し、完全に U V 硬化させた。

【 0 1 2 7 】

所望のパターンを有するマスク (例えば、プラスチック膜) を透明導体試験片のハードコート上に接触させて配置した。マスクには、エッチングされる (マスクされていない)

10

20

30

40

50

領域が画定されていた。マスクされていない領域を O_2 プラズマに10分間、またはUVオゾン処理に10分間供した。

【0128】

マスクを除去し、試験片を100%のTransene Ag Etchant Type TFS中に10秒間浸漬した後、取り出し、脱イオン水(DI)中ですすぎ、風乾させた。

【0129】

フォトレジストマスクを使用して：

物理的マスクの代わりに、フォトレジスト材料を銀ナノワイヤ膜(ハードコート有する)上にスピニングしてもよい。所望のパターンに従ってUV光に曝露すると、フォトレジスト材料は硬化してマスクになる。上記のプロセス後、透明導体試験片は表面処理され、エッチングされ得る。

10

【0130】

結果：

示されるように、それぞれ酸素プラズマおよびUVオゾンで前処理した試験片1および2は、10秒間のエッチングの間に非導電性(無限大の抵抗率)となった。比較すると、未処理の試験片3は、6分間のエッチング後も導電性のままであった。

【0131】

試験片4は、希釈エッチング液を使用した不可視パターン形成のプロセスを示す。酸素プラズマ処理後、5%のTransene Ag Etchant Type TFSを用いたパターン形成により、実質的に均一な光学的特性を有するパターン形成された透明導体が作出された。希釈エッチング液では、透明導体膜は、ナノワイヤを完全に除去しなくても非導電性になったと考えられる。

20

【0132】

試験片1 - 酸素プラズマで前処理

【0133】

【化1】

O ₂ プラズマ 処理膜	総エッチング時間	最初	10秒
	膜の抵抗率(オーム)	66.4	無限大
	2つの部分(pt)の接触抵抗率(オーム)	70	無限大
	透明度%	87.6	90.0
	ヘイズ%	2.33	1.10

30

試験片2 - UVオゾンで前処理

【0134】

【化2】

UV オゾン 処理膜	総エッチング時間	最初	10秒
	膜の抵抗率(オーム)	63.5	無限大
	2つの部分(pt)の接触抵抗率(オーム)	60	1100
	透明度%	87.8	90.2
	ヘイズ%	2.33	1.10

40

試験片3 - 未処理

【0135】

【化3】

	膜の抵抗率(オーム)	57.4	90.9	110.2	130.5	234.1	473.9
	2つの部分(pt)の接触抵抗率(オーム)	70	1100	1000	1000	6000	1M
	透明度%	87.7	87.9	87.9	88.0	88.1	88.2
	ヘイズ%	2.28	2.16	2.09	2.08	2.00	1.95

試験片4 - 希釈エッチング液

【0136】

【化4】

	総エッチング時間	最初	O ₂ プラズマ	10秒	100秒
5%銀 エッチング 液溶液	膜の抵抗率(オーム)	55	65.9	無限大	無限大
	2つの部分(pt)の接触抵抗率(オーム)	60	65	無限大	無限大
	透明度%	87.6	87.3	87.8	88.0
	ヘイズ%	2.71	2.84	4.93	4.40

実施例6

低視感度パターン形成

HPMC、銀ナノワイヤおよび水の懸濁液を調製した。この懸濁液をガラス基板上にスピンコーティングし、HPMCマトリックス中に銀ナノワイヤの導電性薄膜を形成した。導電層は光学的にクリアであり、光透過率(T%)は約88.1%およびヘイズ(H%)は約2.85%であった。また、導電層は高度に表面導電性でもあり、表面抵抗率は約25 / である。

【0137】

その後、導電性膜の一領域を酸化剤(例えば、0.5%の次亜塩素酸塩を含む漂白液)で2分間処理した。次いで、処理した膜を水ですすぎ、窒素雰囲気中で乾燥させた。処理した膜領域では、未処理領域の光学的特性と比べて、実質的に同じ透過率(89.1 T%)およびヘイズ(5.85 H%)が示された。処理領域と未処理領域は視覚的に均一であった。

【0138】

しかしながら、処理領域の表面抵抗率は数桁増大し、有効に絶縁性となった。さらに、銀ナノワイヤは破断されたか、または不溶性で絶縁性の銀塩(塩化銀など)に転換されたようであった。

【0139】

銀ナノワイヤ系導電性膜を、より強力で濃縮された酸化剤: 30%過酸化水素で処理した。処理領域では、ほぼすべてのナノワイヤおよび有機HPMCマトリックスが溶解した。処理領域と未処理領域の光学的特性は著しく異なっていた。

【0140】

実施例7

HPMC、銀ナノワイヤおよび水の懸濁液を調製した。この懸濁液をガラス基板上にスピンコーティングし、HPMCマトリックス中に銀ナノワイヤの導電性薄膜を形成した。導電層は光学的にクリアであり、光透過率(T%)は約89.1%、およびヘイズ(H%)は約3.02%、および表面抵抗率は約45 / であった。

【0141】

透明導体の一領域を、アセトニトリル(ACN)(0.5mg/ml)含有TCNQ溶液中に異なる時間量で浸漬し、すすぎ、窒素雰囲気中で乾燥させた。以下の表3は、TC

10

20

30

40

50

NQ溶液に曝露した透明導体領域の透明性、ヘイズおよび抵抗率が、曝露時間量に応じてどのように異なったかを示す。

表 3

【 0 1 4 2 】

【表 3】

	浸漬前	10秒	20秒	60秒
T%	89.1	89.3	90.0	91.3
H%	3.02	2.36	1.74	0.53
オーム/平方	45	112	1700	開回路

10

表 3 に示されるように、処理領域の抵抗率の変化（光学的特徴の変化は比較的少ない）は、処理領域の曝露時間量を変化させることによって制御され得る。

【 0 1 4 3 】

実施例 8

また、処理領域の抵抗率の変化は、改変された抵抗率を有する領域を処理するために使用される化学薬品によっても制御され得る。透明な導電性試験片を、実施例 7 で上記したようにして調製した。試験片の一領域を、Pd (AcO)₂ と ACN (1 mg/mL) の溶液中に種々の時間量で浸漬した。次いで、試験片を ACN で 2 回すすぎ、窒素雰囲気中で乾燥させた。以下の表 4 は、試験片を該溶液に曝露した時間量の関数としての光学的特徴（透明性およびヘイズ）ならびに抵抗率の変化を示す。

20

表 4

【 0 1 4 4 】

【表 4】

	浸漬前	1分	11分	35分	66分
T%	89.5	89.4	89.2	88.7	88.5
H%	2.80	2.82	2.81	2.66	2.56
オーム/平方	51	47	58	173	193

30

表 3 と表 4 との比較によって示されるように、曝露領域の抵抗率の経時的な変化量は、該領域を曝露させる化学薬品に応じて異なり得る。

【 0 1 4 5 】

実施例 9

フォトレジストでのパターン形成法

0.2%のHPMC、250ppmのTriton X 100および銀ナノワイヤからなる銀ナノワイヤ分散体を調製した。この分散体を基板上にスピンコーティングし、180で90秒間焼成した。次いで、このナノワイヤ膜にAZ-3330Fフォトレジストをスピンコーティングし、2.5μmの透明な導電性膜を作製した。次いで、この透明導体を110で60秒間焼成した。フォトリソをフォトレジスト層の一部に接触させて配置し、透明導体を光に20秒間、12mW/cm²で曝露した。次いで、導体を110で60秒間焼成した。

40

【 0 1 4 6 】

次いで、フォトレジストをAZ300MIF現像液で現像し、すすぎ、遠心脱水した。次いで、導体をTransene銀エッチング液に10秒間曝露し、すすぎ、遠心脱水した。次いで、アセトンを用いてフォトレジストを剥離した。透明導体にPolyset

50

PCX35-39BをPGME中2.5%の希釈度でオーバーコートし、次いで、180で45分間硬化させた。得られたパターン形成透明導体は、5 μ m~10 μ mのライン幅を有していた。また、本明細書に開示したフォトリソ法および他のパターン形成方法を使用しても、大きいパターンライン幅が得られた。例えば、10 μ m~300 μ mおよび10 μ m~50 μ mのライン幅が得られた。

【0147】

実施例10

塩化銅エッチング液による低視感度パターン形成

エッチング液溶液を、240gのCuCl₂・2H₂Oを180gの濃HCl(37% w/w)および580gの水と混合することにより調製した。CuCl₂の終濃度は約19%、HClは6.8%とした。

10

【0148】

銀ナノワイヤの導電性膜を、本明細書に記載の方法に従って調製した。導電性膜をエッチングすると、この2つの領域に光学的特性の差はほとんど示されないことを観察することができたが、エッチングされた領域の方が低導電性であり、約20,000/平方の抵抗率を有していた。

【0149】

実施例11

低視感度パターン形成 - 加熱によるエッチング

実施例11は、部分エッチングする工程と、その後の加熱する工程とを組み合わせることによる、導電性膜における低視感度パターンの作出を示す。本明細書において論考しているように、加熱により、エッチングされた領域がさらに非導電性または低導電性となることによってエッチングが完結する。

20

【0150】

表5は、加熱工程単独で実際に膜の導電性が增大することを示す。試行AおよびBでは、導電性膜(または試験片)を、それぞれ5分間および30分間加熱し、そのシート抵抗率(R_s)は5~10パーセント低減した。

表5

【0151】

【表5】

30

		加熱工程
試行A	R _s (t=0)	R _s (t=5分,130°C)
	106 Ω/平方	94.5 Ω/平方
試行B	R _s (t=0)	R _s (t=30分,130°C)
	106 Ω/平方	98.5 Ω/平方

表6は、部分エッチングされた試験片に対する加熱の効果を示す。表示した3つの試行において、試験片を、CuCl₂エッチング液(実施例18に記載のもの)を用いて、シート抵抗率がおよそ1000/平方になるまで化学的にエッチングした。次いで、これらを130で、5分間という長時間だけでなく1分間という短時間のいずれかで加熱した。各試行において、加熱工程は、試験片が非導電性となるのに充分であった。換言すると、最初にエッチングプロセスによって引き起こされたナノワイヤネットワークの損傷は、加熱プロセスによって完結した。

40

表6

【0152】

【表 6】

		エッチング工程	加熱工程
試行 C	$R_s(t=0)$	$R_s(t=90 \text{ 秒, ほぼ } 36^\circ\text{C}$ のエッチング浴中)	$R_s(t=5 \text{ 分, } 130^\circ\text{C})$
	106 Ω /平方	1000 Ω /平方	導電性でない
試行 D	$R_s(t=0)$	$R_s(t=70 \text{ 秒, ほぼ } 40^\circ\text{C}$ のエッチング浴中)	$R_s(t=5 \text{ 分, } 130^\circ\text{C})$
	121 Ω /平方	1200 Ω /平方	導電性でない
試行 E	$R_s(t=0)$	$R_s(t=120 \text{ 秒, ほぼ } 32^\circ\text{C}$ のエッチング浴中)	$R_s(t=1 \text{ 分, } 130^\circ\text{C})$
	121 Ω /平方	1000 Ω /平方	導電性でない

10

表 7 は、最初の化学的エッチング工程が不十分な場合、すなわち、ナノワイヤに対する損傷が不十分な場合、その後に加熱工程を行なったとしても、試験片を非導電性にするのは困難となることを示す。試行 F では、試験片を、抵抗が 108 から 120 Ω /平方に変化するまでエッチングした。その後の 130 Ω で 1 分間の加熱で、試験片の抵抗は変化しなかった。試行 G では、別の試験片を、抵抗が 121 から 198 Ω /平方に変化するまでエッチングした。その後に 130 Ω で 25 分間まで加熱すると、試験片の抵抗率は継続して増大した。しかしながら、シート抵抗は、685 Ω /平方より大きくならなかった。これは、加熱工程でエッチングを完結させるためには、エッチングされた領域をもたらす最初の部分エッチングで、閾値の抵抗率（これは、ナノ構造体に対する損傷の程度を示す）に達していることが重要であることを示す。

20

表 7

【0153】

【表 7】

		エッチング工程	加熱工程					
試行 F	$R_s(t=0)$	$R_s(t=60 \text{ 秒, ほぼ } 33^\circ\text{C}$ のエッチング浴中)	$R_s(t=1 \text{ 分, } 130^\circ\text{C})$					
	108 Ω /平方	120 Ω /平方	122 Ω /平方					
試行 G	$R_s(t=0)$	$R_s(t=90 \text{ 秒, ほぼ } 32^\circ\text{C}$ のエッチング浴中)	$R_s(t), 130^\circ\text{C})$					
	121 Ω /平方	198 Ω /平方	t(分)	1	2	5	15	25
			R_s	310	340	450	600	685

30

表 8 では、2つのパターン形成試験片の光学的特性を比較している：試行 I の試験片は、化学的に (CuCl_2 エッチング液により) エッチングして非導電性とし、試行 H の試験片は、部分エッチングした後、加熱した。

40

【0154】

試行 H では、最初の部分エッチングによって抵抗率は 105 Ω /平方から 602 Ω /平方となり、これは、その後の加熱工程で試験片を非導電性とするのに充分であった。示されたように、最終の光学的特性は、試験片の最初の特性（エッチング前）とほぼ同一であった、すなわち、ヘイズ (H%) の差は約 0.01% であり、透過率 (T%) の差は 0.1% であった。試験片は低視感度パターンを有していた。

【0155】

試行 I では、試験片を完全に非導電性となるまでエッチングした。ここでは、透過率はエッチングの前と後で同じままであったが、ヘイズは、エッチング前のヘイズ値と比べて

50

約 0.07% 減少した。試行 I の膜では、エッチングされた領域とエッチングされていない領域とのヘイズの差が大きいことにより（試行 H と比べて）、エッチングされた領域は、試行 H のものより可視性となった。

表 8

【 0 1 5 6 】

【 表 8 】

		Rs	T%	H%
試行 H エッチングし、 次いで非導電性 になるまで加熱	t=0	105 Ω/平方	91.8	1.18
	30°C で180秒間エッチング	602 Ω/平方	91.7	1.27
	次いで、130°C で90秒間加熱	導電性でない	91.7	1.19
試行 I 非導電性になる までエッチング	t=0	103 Ω/平方	91.8	1.15
	32°C で180秒間エッチング	導電性でない	91.8	1.08

10

実施例 1 2

スクリーン印刷可能なエッチング液配合物を、ナノワイヤの導電性ネットワークで形成された導電性膜のエッチングにおける有効性について試験した。2 インチ × 2 インチのナノワイヤ導電性膜の試験片を、本明細書の実施例 2 に記載のようにして調製した。表 9 に示したエッチング液配合物を調製し、図 4 に示す導電性膜試験片 3 0 の中心を横断するライン 2 0 状に配置した。表 9 の第 3 列に示した A 1 エッチング液は、5 0 % ~ 7 0 % のリン酸、3 % ~ 1 0 % の酢酸および 1 % ~ 5 % の硝酸を含むものとした。エッチング液を膜試験片上に、表 9 に示した焼成温度と時間で保持し、次いで、D I 水を用いてすすいで除去した。エッチング液を膜に適用する前、各試験片のシート抵抗を、エッチング液を適用したラインに沿って D e l c o m 抵抗測定器を用いて測定した。エッチング液の除去後、この同じシート抵抗が測定された。エッチングの前と後でのこのシート抵抗の変化から、エッチング液のラインに沿って電氣的絶縁が達成されたかどうかを判定した。抵抗の測定値の結果を以下の表 9 に示す。さらに、表 9 に、エッチング液のリフローが観察されたかどうかを示す。

20

30

【 0 1 5 7 】

【表 9】

表9

ポリマーの型	ポリマー %	AI エッチング液 %	水 %	R ₁ 開始時 (オーム/平方)	エッチング温度 (°C)	エッチング時間	リフロー	R ₁ 終了時 (オーム/平方)	R の変化 %	電氣的絶縁
ポリ AMPS	15.0	0.0	85.0	176.9	70	5	なし	174.1	-1.6	×
ポリ AMPS	15.0	0.0	85.0	185.1	室温	5	なし	187.0	1.0	×
ポリ AMPS	11.3	25.0	63.8	198.4	50	1	なし	203.2	2.4	×
ポリ AMPS	11.3	25.0	63.8	203.2	50	5	なし	203.0	0.1	×
ポリ AMPS	11.3	25.0	63.8	336.7	50	15	なし	1492.0	343.1	×
ポリ AMPS	3.8	75.0	21.3	202.0	50	1	あり	203.2	0.6	×
ポリ AMPS	3.8	75.0	21.3	203.2	50	5	あり	281.6	38.6	×
ポリ AMPS	3.8	75.0	21.3	281.6	50	15	あり	1724.0	512.2	✓
ポリ AMPS	7.5	50.0	42.5	304.8	50	15	なし	2222.0	629.0	✓
Vestosint 2070	15.0	85.0	0.0	657.8	50	15	あり	4545.0	590.9	✓
Vestosint 2159	15.0	85.0	0.0	442.4	50	15	あり	2702.0	510.8	✓
Vestosint 2070	22.0	78.0	0.0	約220	50	15	なし	計測不能	>100	✓
Vestosint 2159	20.0	80.0	0.0	約220	50	15	なし	計測不能	>100	✓

実施例 1 3

22%のVestosint 2070と、50%~70%のリン酸、3%~10%の酢酸および1%~5%の硝酸を含む78%のアルミニウムエッチング液(“Al Etchant Type A”でTransene Company, Inc.により販売)とを有するエッチング液を、本明細書の実施例2に記載のようにして調製した2インチ×2インチの導電性膜試験片上にスクリーン印刷した。図5に示すように、エッチング液を

10

20

30

40

50

交差ライン40のパターンに印刷し、4つのエッチングされない正方形部50を形成した。試験片を50の炉内で15分間焼成し、次いで、DI水を用いてすすいでエッチング液を試験片から除去した。エッチングの前は、該正方形部は有限な抵抗が測定可能であった。エッチング後に、該正方形部は互いに電氣的に絶縁された。

【0158】

実施例14

金属ナノワイヤの成膜のための典型的なインク組成物は、重量基準で、0.0025%~0.1%の界面活性剤(例えば、好ましい範囲はZONYL(登録商標)FSO-100で0.0025%~0.05%である)、0.02%~4%の粘度調整剤(例えば、好ましい範囲はヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)で0.02%~0.5%である)、94.5%~99.0%の溶媒および0.05%~1.4%の金属ナノワイヤを含むものである。好適な界面活性剤の代表例としては、ZONYL(登録商標)FSN、ZONYL(登録商標)FSO、ZONYL(登録商標)FSA、ZONYL(登録商標)FSH、Triton(x100、x114、x45)、TERGITOL(登録商標)、DYNOL(登録商標)(604、607)、n-ドデシル-D-マルチド、およびNOVEC(登録商標)が挙げられる。好適な粘度調整剤の例としては、ヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)、メチルセルロース、キサンタンガム、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、およびヒドロキシエチルセルロースが挙げられる。好適な溶媒の例としては、水およびイソプロパノールが挙げられる。

10

【0159】

インク組成物は、所望のナノワイヤ濃度(これは、基板上に形成される最終導電性膜の装入密度の指標である)に基づいて調製され得る。

20

【0160】

基板は、上面にナノワイヤが成膜されるいかなる材料であってもよい。基板は剛性であっても可撓性であってもよい。また、好ましくは、基板は光学的にクリアなものである、すなわち、材料の光透過率が可視領域(400nm~700nm)において少なくとも80%のものである。

【0161】

剛性基板の例としては、ガラス、ポリカーボネート、アクリル系などが挙げられる。特に、特殊ガラス、例えば、無アルカリガラス(例えば、ホウケイ酸ガラス)、低アルカリガラス、およびゼロ膨張ガラス-セラミックが使用され得る。特殊ガラスは、薄いパネルディスプレイ系(例えば、液晶ディスプレイ(LCD))に特に適している。

30

【0162】

可撓性基板の例としては、限定されないが、ポリエステル(例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエステルナフタレート、およびポリカーボネート)、ポリオレフィン(例えば、直鎖、分岐状および環状のポリオレフィン)、ポリビニル(例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアセタール、ポリスチレン、ポリアクリレートなど)、セルロースエステル基材(例えば、三酢酸セルロースおよび酢酸セルロース)、ポリスルホン(ポリエーテルスルホンなど)、ポリイミド、シリコン、ならびに他の慣用的なポリマー膜が挙げられる。

40

【0163】

インク組成物は、基板上に、例えば、同時係属中の米国特許出願第11/504,822号に記載の方法に従って成膜され得る。

【0164】

具体的な一例として、銀ナノワイヤの水性分散体、すなわち、インク組成物を最初に調製した。インク組成物は、重量基準で、0.2%の銀ナノワイヤ、0.4%のHPMCおよび0.025%のTriton x100を含むものとした。次いで、インクをPET上に、ロールツーロールコーティングプロセスによってスロットダイコーティングした。

【0165】

当業者には理解されるように、他の成膜手法を使用してもよい(例えば、狭小チャネル

50

によって測定される沈殿フロー、スピンコーティング、傾斜フロー、スリットコーティング、グラビアコーティング、マイクログラビアコーティング、ビーズコーティング、ディップコーティングなど)。また、印刷手法を使用し、インク組成物を基板上に(パターンあり、またはなし)直接印刷してもよい。例えば、インクジェット、フレキソ印刷およびスクリーン印刷が使用され得る。

【0166】

被膜形成して乾燥後、得られたナノワイヤ層をスロットダイ式ロールツーロールプロセスによって、ACW 5619 (Addison Clearwave (St. Charles, IL) 製) を用いてオーバーコートした。得られた導電性膜60に図6に示すようなライン70を、実施例9のフォトレジストパターン形成方法を用いてパターン形成した。また、他のパターン形成方法を用いて本開示によるパターン形成膜を形成してもよい(例えば、実施例12および13のスクリーン印刷可能なエッチング液でのパターン形成方法)。本明細書に開示したスクリーン印刷可能なエッチング液を用いて膜にパターン形成する場合、エッチング液の印刷後、膜を80でおよそ105秒間アニーリングすることができる。

10

【0167】

酸性エッチング液を、例えば、フォトレジスト法または上記に論考したスクリーン印刷可能なエッチング液での方法において使用した場合、パターン形成された膜を水で洗浄すると(浴中で、または加圧噴霧を伴ってのいずれか)、パターン形成された膜の信頼性が低下することがあり得ると判断された。

20

【0168】

特に、経時的なシート抵抗は、パターン形成したラインをKeithly Instruments ソースメータで測定したとき、標準的な環境または高温多湿(例えば、60で湿度90%)の環境のいずれかで増大することがあり得る。しかしながら、パターン形成された膜を、パターン形成工程後またはパターン形成およびアニーリング工程後に塩基溶液に曝露し、次いで水で洗浄した場合、パターン形成したラインのシート抵抗の増大は低下することがわかる。

【0169】

図7は、本開示による方法を示す流れ図80である。より詳しくは、まず、導電性膜を、本明細書に記載のスクリーン印刷法に従ってパターン形成する(82)。その後、任意選択のアニーリング工程(84)を行なってもよい。次いで、パターン形成された導電性膜を塩基性(アルカリ性)溶液に曝露し(86)、その後、水ですすぐ(88)。

30

【0170】

図7の方法では、パターン形成された膜は塩基性溶液に、例えば、パターン形成された膜を塩基性溶液の浴中に50で2分間入れることにより曝露され得る。塩基性溶液は、塩基性pHを有する任意の溶液であり得る。かかる溶液としては、例えば限定されないが、NaOH、水酸化カリウム、有機塩基(例えば、水酸化テトラメチルアンモニウムおよびトリエチルアミン)が挙げられる。塩基性溶液への曝露後、パターン形成された膜を、水で洗浄してもよい(浴中で、または加圧噴霧もしくは別の手段を伴ってのいずれか)。

【0171】

図8は、上記に論考したフォトレジストパターン形成方法を用いてパターン形成された膜のシート抵抗の変化を示す。標準処理は、エッチング後に水でのすすぎのみを含むものとし、NaOH処理は、パターン形成された膜をNaOH浴中で2分間すすいだ後、水でのすすぎを含むものとした。水でのすすぎは、膜を脱イオン水中で約2分間、およそ50ですすぐことを含むものとした。示されたように、標準処理膜のラインのシート抵抗は、製作から約580時間後、8%~10%増大した(開始時の抵抗値は、ほぼ18,000オーム~20,000オーム)。しかしながら、NaOH処理膜のラインのシート抵抗は、同じ期間で約2%~4%しか増大しなかった(類似した開始時の抵抗から)。どちらの膜も同じ普通の環境条件および光条件に曝露した。

40

【0172】

50

図9は、上記に論考したフォトリソパターン形成方法を用いてパターン形成された膜のシート抵抗の変化を示す。図8に関して上記に論考した膜とは異なり、図9に関する膜を、最終の水でのすすぎ後、60で90%湿度の雰囲気中に置いた。図8に関する膜の場合と同様、標準処理は、エッチング後に水でのすすぎのみを含むものとし、NaOH処理は、パターン形成された膜をNaOH浴中で2分間すすいだ後、水でのすすぎを含むものとした。水でのすすぎは、膜を脱イオン水中で約2分間、およそ50ですすぐことを含むものとした。示されたように、標準処理膜のラインのシート抵抗は、製作から約380時間後、約120%増大した(開始時の抵抗値は、ほぼ18,000オーム~20,000オーム)。しかしながら、NaOH処理膜のラインのシート抵抗は、同じ期間で約85%しか増大しなかった(類似した開始時の抵抗から)。

【0173】

本明細書において言及した、および/または出願データシートに列挙した上記の米国特許、米国特許出願公開公報、米国特許出願、外国特許、外国特許出願および非特許刊行物はすべて、引用によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0174】

前述のことから、本開示の具体的な実施形態を本明細書において例示の目的で記載したが、本開示の精神および範囲を逸脱せずに種々の変形が行なわれ得ることが認識されよう。

【図1】

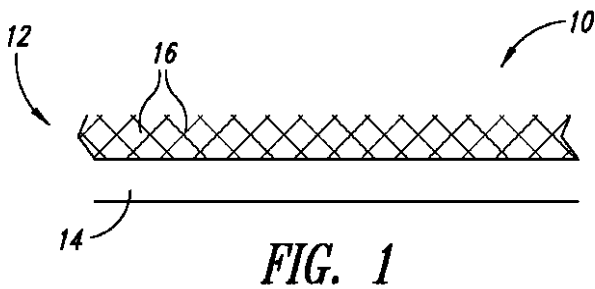


FIG. 1

【図2】

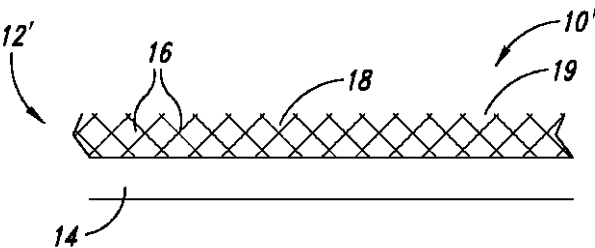


FIG. 2

【図3】

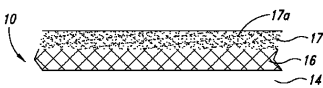


FIG. 3

【図4】

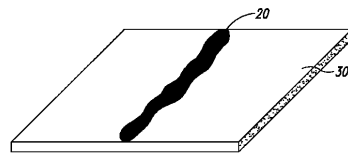


FIG. 4

【図5】

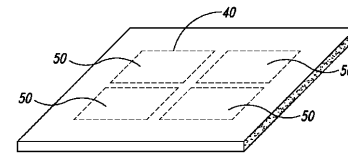


FIG. 5

【 図 6 】

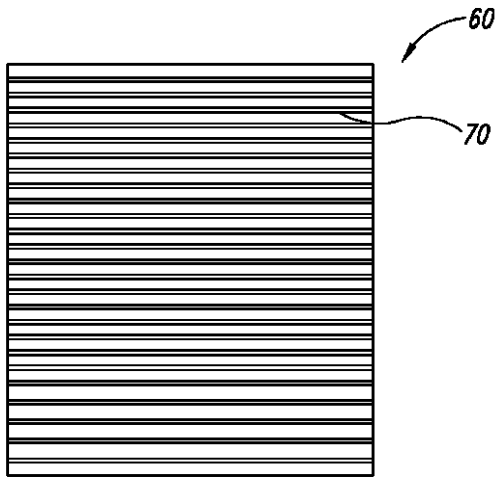


FIG. 6

【 図 7 】

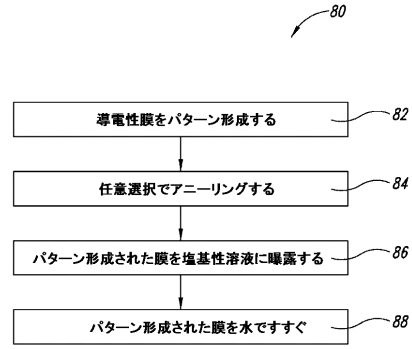


FIG. 7

【 図 8 】

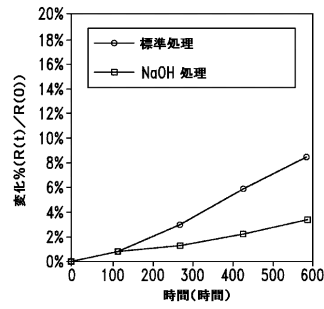


FIG. 8

【 図 9 】

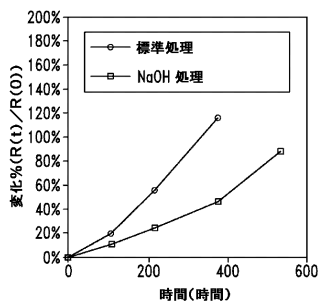


FIG. 9

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2011/029587

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. H01B1/22	H01L31/0224	H01L31/18
H01L51/00	H05K9/00	B82Y10/00
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01B H01L H05K B82Y		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 688 366 A (ICHINOSE HIROFUMI [JP] ET AL) 18 November 1997 (1997-11-18)	1-5,11,12,14-18,20,21
Y	claims; figures; examples column 5, line 44 - line 60; example 5	6
X	US 2006/264049 A1 (ITTEL STEVEN D [US]) 23 November 2006 (2006-11-23)	1-5,7-9,13,14,17,18,22
Y	paragraph [0034] - paragraph [0058] paragraphs [0051], [0077] paragraph [0082] - paragraph [0100]; claims; figure 1	10
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 August 2011		Date of mailing of the international search report 05/09/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bakker, Jeroen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2011/029587

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	US 2008/121621 A1 (STOCKUM WERNER [DE] ET AL) 29 May 2008 (2008-05-29) paragraph [0053]; claims; examples -----	17-19, 22,23 10 13,14
Y A	US 2008/143906 A1 (ALLEMAND PIERRE-MARC [US] ET AL) 19 June 2008 (2008-06-19) paragraph [0158] - paragraph [0173] abstract; claims; figures; examples -----	6 1-5,7-23
X,P A,P	US 2011/061908 A1 (GOTO MASAKI [JP] ET AL) 17 March 2011 (2011-03-17) paragraph [0062] - paragraph [0093]; claims 1-5,8; figures -----	1-4,6,7 11,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2011/029587

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5688366	A	18-11-1997	NONE

US 2006264049	A1	23-11-2006	NONE

US 2008121621	A1	29-05-2008	DE 102005007743 A1 20-07-2006
			EP 1838639 A1 03-10-2007
			WO 2006074791 A1 20-07-2006
			JP 2008527698 A 24-07-2008
			KR 20070102510 A 18-10-2007

US 2008143906	A1	19-06-2008	EP 2082436 A2 29-07-2009
			JP 2010507199 A 04-03-2010
			US 2011088770 A1 21-04-2011
			WO 2008046058 A2 17-04-2008

US 2011061908	A1	17-03-2011	JP 2011060686 A 24-03-2011

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ウィノート, エイドリアン

アメリカ合衆国 カリフォルニア 94123, サンフランシスコ, フランクリン ストリート 2910

(72)発明者 ウォルク, ジェフリー

アメリカ合衆国 カリフォルニア 94019, ハーフ ムーン ベイ, フェルディナンド アベニュー 530

Fターム(参考) 4J002 BG021 CK021 DA076 FA036 FD116 GQ02

5G323 BA01 BB01 BC03 CA01