



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0053403
 (43) 공개일자 2013년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 13/00 (2006.01) *H01L 31/0224* (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7027606
 (22) 출원일자(국제) 2011년03월23일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2012년10월23일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/029587
 (87) 국제공개번호 WO 2011/119707
 국제공개일자 2011년09월29일
 (30) 우선권주장
 61/316,770 2010년03월23일 미국(US)
 61/391,564 2010년10월08일 미국(US)

(71) 출원인
캠브리오스 테크놀로지스 코포레이션
 미국 캘리포니아 94085 쉐니베일 이스트 아르크
 애비뉴 930
 (72) 발명자
위노토, 아드리안
 미국 캘리포니아 94123 샌프란시스코 프랭클린 스트리트 2910
울크, 제프리
 미국 캘리포니아 94019 하프 문 베이 퍼디난드 애비뉴 530
 (74) 대리인
특허법인에이아이피

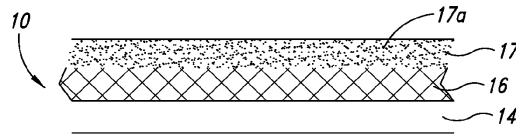
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 **나노구조 투광 전도체들의 에칭 패터닝**

(57) 요약

기판 상에 코팅된 전도성층을 포함하는 패터닝된 투광 전도체가 개시된다. 특히, 투광 전도체는 전도성층 상에 산성 에칭제 제재를 스크린 인쇄함으로써 패터닝될 수 있다. 스크린 인쇄가능한 에칭제 제재 또한 개시된다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

복수의 상호연결된 금속 나노와이어들을 포함하는 투광 전도체(transparent conductor)를 제공하는 단계;
패턴에 따라 상기 투광 전도체 상에 산 에칭제를 스크린-인쇄하는 단계; 및
에칭된 영역 및 비에칭된 영역을 정의하는 패턴에 따라 에칭함으로써, 패터닝된 투광 전도체를 제공하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
상기 에칭된 영역은 비-전도성(non-conductive)인, 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
상기 에칭된 영역은 제 1 저항률(resistivity)을 가지고, 상기 비에칭된 영역은 제 2 저항률을 가지고, 상기 제 1 저항률은 상기 제 2 저항률보다 높은, 방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,
상기 에칭된 영역은 제 1 투과율(transmission) 및 제 1 헤이즈(haze)를 가지고, 상기 비에칭된 영역은 제 2 투과율 및 제 2 헤이즈를 가지고, 상기 에칭된 영역은 상기 비에칭된 영역보다 적은 전도성이고, 상기 제 2 저항률에 대한 상기 제 1 저항률의 비율은 적어도 1000이고, 상기 제 1 투과율은 상기 제 2 투과율과 5% 미만만큼 다른, 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,
상기 제 1 헤이즈는 상기 제 2 헤이즈와 0.5% 미만만큼 다른, 방법.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,
상기 투광 전도체는 상호연결된 금속 나노와이어들을 내장하는 바인더(binder)를 더 포함하는, 방법.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,
상기 산 에칭제는 5,000 - 150,000 cP 범위 내의 점도를 가지는, 방법.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,
상기 산 에칭제는 극성 용매, 하나 이상의 산들, 및 내산성(acid-resistant) 폴리머를 포함하는, 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,
상기 산은 HCl, HNO₃, HOAc 또는 H₃PO₄인, 방법.

청구항 10

청구항 8에 있어서,
상기 산 에칭제는 HCl 및 HNO₃를 포함하는, 방법.

청구항 11

청구항 8 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 있어서,
상기 산 에칭제는 금속 할로겐화물을 더 포함하는, 방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,
상기 금속 할로겐화물은 FeCl₃ 또는 CuCl₂인, 방법.

청구항 13

청구항 8 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 있어서,
상기 내산성 폴리머는 폴리아미드(polyamide) 또는 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산)인, 방법.

청구항 14

청구항 13에 있어서,
상기 내산성 폴리머는 상기 산 에칭제의 총 중량의 적어도 약 5%인, 방법.

청구항 15

청구항 1 내지 청구항 14 중 어느 한 항에 있어서,
상기 패터닝된 투광 전도체를 어닐링하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 16

청구항 1 내지 청구항 15 중 어느 한 항에 있어서,
상기 패터닝된 투광 전도체를 알칼리성 용액으로 세척하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 17

하나 이상의 산들;
내산성 폴리머; 및
극성 용매를 포함하는 스크린-인쇄가능 에칭제 제재로서,
상기 스크린-인쇄가능 에칭제 제재는 5,000 - 150,000 cP 범위 내의 점도를 가지는, 스크린-인쇄가능 에칭제 제재.

청구항 18

청구항 17에 있어서,
상기 산들은 HCl, HNO₃, HOAc 및 H₃PO₄로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 스크린-인쇄가능 에칭제 제재.

청구항 19

청구항 18에 있어서,
HCl 및 HNO₃를 포함하는, 스크린-인쇄가능 에칭제 제재.

청구항 20

청구항 17 내지 청구항 19 중 어느 한 항에 있어서,
금속 할로겐화물을 더 포함하는, 스크린-인쇄가능 에칭제 제제.

청구항 21

청구항 20에 있어서,
상기 금속 할로겐화물은 $FeCl_3$ 또는 $CuCl_2$ 인, 스크린-인쇄가능 에칭제 제제.

청구항 22

청구항 17 내지 청구항 21 중 어느 한 항에 있어서,
상기 내산성 폴리머는 폴리아미드 또는 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산)인, 스크린-인쇄가능 에칭제 제제.

청구항 23

청구항 17 내지 청구항 22 중 어느 한 항에 있어서,
상기 극성 용매는 물(water)인, 스크린-인쇄가능 에칭제 제제.

명세서

기술분야

[0001] 관련 출원들에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2010년 3월 23일자로 출원된 미국 특허 가출원 제61/316,770호 및 2010년 10월 8일자로 출원된 미국 특허 가출원 제61/391,564호의 35 U.S.C. § 119(e) 하에서의 이익을 주장한 것이고, 상기 출원들은 그 전체적으로 참조를 위해 본 명세서에 병합된다.

배경 기술

[0003] 투광 전도체(transparent conductor)들은 고 투과율(high transmittance) 표면들 또는 기관들 상에 코팅(coating)되는 얇은 전도성 필름(thin conductive film)들을 지칭한다. 투광 전도체들은 합리적인 광학 투광도(optical transparency)를 유지하면서 표면 전도성(surface conductivity)을 가지도록 제조될 수 있다. 이러한 표면 전도 투광 전도체들은 평판 액정 디스플레이들, 터치 패널들, 전계발광 장치(electroluminescent device)들, 및 박막 광발전 셀(thin film photovoltaic cell)들에서의 투광 전극들로서, 정전기 방지층(anti-static layer)들로서, 그리고 전자기파 차폐층(electromagnetic wave shielding layer)들로서 폭넓게 이용된다.

[0004] 현재, 인듐 주석 옥사이드(ITO : indium tin oxide)와 같은 진공 증착된 금속 옥사이드들은 유리 및 폴리머 필름들과 같은 유전체 표면들에 광학적 투광도 및 전기적 전도성을 제공하기 위한 산업 표준 재료들이다. 그러나, 금속 옥사이드 필름들은 깨어지기 쉽고, 굴곡(bending) 또는 다른 물리적 스트레스(stress) 동안에 손상되기 쉽다. 또한, 이들은 높은 전도성 레벨들을 달성하기 위하여 상승된 증착 온도들 및/또는 높은 어닐링 온도(annealing temperature)들을 필요로 한다. 플라스틱 및 유기 기관들(예를 들어, 폴리카보네이트(polycarbonate)들)과 같이 수분을 흡수하기 쉬운 어떤 기관들에 대해서는, 금속 옥사이드 필름이 적절하게 부착하는 것이 문제일 수 있다. 그러므로, 플렉시블 기관들 상에서의 금속 옥사이드 필름들의 도포(application)는 엄격하게 제한된다. 또한, 진공 증착은 고가의 공정이고, 특화된 장비를 필요로 한다. 또한, 진공 증착의 공정은 패턴들 및 회로들을 형성하는데 도움이 되지 않는다. 이것은 전형적으로 포토리소그래피(photolithography)와 같은 값비싼 패턴닝 공정들에 대한 필요성으로 귀착된다.

[0005] 또한, 전도성 폴리머들은 광학적 투광 전기 전도체들로서 이용되었다. 그러나, 이들은 금속 옥사이드 필름들에 비해 일반적으로 더 낮은 전도성 값들과 (특히, 가시 파장들에서) 더 높은 광학적 흡수율(optical absorption)을 가지며, 화학적 및 장기간 안정성을 결여할 수 있다.

[0006] 따라서, 바람직한 전기적, 광학적 및 기계적 속성들을 가지는 투광 전도체들, 특히, 임의의 기관들에 개조가능

하고, 저비용, 고-스루풋(high-throughput) 공정에서 제조되고 패터닝될 수 있는 투광 전도체들을 제공하기 위한 필요성이 당 업계에서 잔존하고 있다.

발명의 내용

[0007] 기관 상에 코팅된 전도성층을 포함하는 패터닝된 투광 전도체가 설명된다. 더욱 구체적으로, 상기 투광 전도체는 상기 전도성층 상에 에칭제 제제(etchant formulation)를 스크린-인쇄함으로써 패터닝될 수 있다. 따라서, 하나의 실시형태는 (1) 복수의 상호연결된 금속 나노와이어들을 포함하는 투광 전도체(transparent conductor)를 제공하는 단계; (2) 패터닝에 따라 상기 투광 전도체 상에 산 에칭제를 스크린-인쇄하는 단계; 및 (3) 에칭된 영역 및 비에칭된 영역을 정의하는 패터닝에 따라 에칭함으로써, 패터닝된 투광 전도체를 제공하는 단계를 포함하는, 투광 전도체를 패터닝하기 위한 방법에 관한 것이다.

[0008] 또 다른 실시형태에서, 상기 방법은 상기 패터닝된 투광 전도체를 알칼리성 용액으로 세척하는 단계를 더 포함한다.

[0009] 또 다른 실시형태에서는, 패터닝된 전도체로 현상될 수 있는 투광 전도체 상에 직접 인쇄되기에 적당한 스크린-인쇄가능 에칭제 제제가 설명된다. 더욱 구체적으로, 상기 스크린-인쇄가능 에칭제 제제는 (1) 하나 이상의 산들; (2) 내산성 폴리머; (3) 극성 용매를 포함하고, 상기 스크린-인쇄가능 에칭제 제제는 5,000 - 150,000 cP 범위 내의 점도(viscosity)를 가진다.

[0010] 또 다른 실시형태들에서, 상기 스크린-인쇄가능 에칭제는 금속 할로겐화물을 더 포함한다.

[0011] 다양한 실시형태들에서, 상기 내산성 폴리머는 폴리아미드 또는 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술포산)이다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도면들에서, 동일한 참조 번호들은 유사한 구성요소들 또는 동작들을 식별한다. 도면들에서 구성요소들의 크기 및 상대적인 위치들은 반드시 축적을 조정하도록 도시되는 것은 아니다. 예를 들어, 다양한 구성요소들의 형상 및 각도들은 축적을 조정하도록 도시되는 것이 아니고, 이 구성요소들의 일부는 도면 시인성을 향상시키기 위하여 임의로 확대되고 위치된다. 또한, 도시된 바와 같은 구성요소들의 특정 형상들은 특정 구성요소들의 실제적인 형상에 관한 임의의 정보를 전달하도록 의도된 것이 아니고, 도면들에서의 인식의 용이함을 위하여 전적으로 선택되었다.

도 1은 기관 상에 코팅된 나노구조들의 전도성층을 포함하는 투광 전도체의 예를 도시한다.

도 2는 매트릭스(matrix) 내에 내장된 복수의 금속 나노와이어(nanowire)들을 포함하는 투광 전도체의 예를 도시한다.

도 3은 그 내부에 내장된 복수의 전도성 입자들을 가지는 오버코트 층을 가지는 나노와이어 기반 투광 전도체의 또 다른 예를 도시한다.

도 4는 전도성 필름 샘플의 중심에 걸쳐 에칭제 제제(etchant formulation)가 일렬로 인쇄되는 본 개시 내용의 실시형태를 도시한다.

도 5는 에칭되지 않은 전도성 정사각형들을 형성하기 위한 전도성 필름 상의 인쇄된 교차선 패턴을 도시한다.

도 6은 실시예 9의 포토레지스트 패터닝을 이용하여 라인(line)들로 패터닝된 전도성 필름을 도시한다.

도 7은 하나의 실시형태에 따라 방법을 예시하는 순서도이다.

도 8은 하나의 실시형태에 따라 포토레지스트 패터닝 방법을 이용하여 패터닝된 필름들의 면 저항(sheet resistance)에 있어서의 변화를 예시한다.

도 9는 하나의 실시형태에 따라 포토레지스트 패터닝 방법을 이용하여 패터닝된 필름들의 면 저항에 있어서의 변화를 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 어떤 실시형태들은 금속 나노와이어들의 희소 망(sparse network of metal nanowires)을 포함할 수 있는 나노구

조 투광 전도체를 패터닝하는 방법들을 설명한다.

[0014] 전도성 나노구조들(Conductive nanostructures)

[0015] 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, "전도성 나노구조들" 또는 "나노구조들"은 일반적으로 전기적 전도성 나노 크기(nano-sized) 구조들을 지칭하고, 그 적어도 하나의 치수(즉, 폭 또는 직경)는 500 nm 미만이고, 더욱 전형적으로, 100 nm 또는 50 nm 미만이다. 다양한 실시형태들에서, 나노구조들의 폭 또는 직경은 10 내지 40 nm, 20 내지 40 nm, 5 내지 20 nm, 10 내지 30 nm, 40 내지 60 nm, 50 내지 70 nm의 범위이다.

[0016] 나노구조들은 임의의 형상 또는 기하구조(geometry)일 수 있다. 소정의 나노구조의 기하구조를 정의하기 위한 하나의 방법은 그 "종횡비(aspect ratio)"에 의한 것이며, 이 종횡비는 나노구조의 길이 및 폭(또는 직경)의 비율을 지칭한다. 어떤 실시형태들에서, 나노구조들은 등방성 형상이다(즉, 종횡비 = 1). 전형적인 등방성 또는 실질적인 등방성 나노구조들은 나노입자(nanoparticle)들을 포함한다. 바람직한 실시형태들에서, 나노구조들은 이방성 형상이다(즉, 종횡비 ≠ 1). 이방성 나노구조는 전형적으로 그 길이를 따라 세로축(longitudinal axis)을 가진다. 예시적인 이방성 나노구조들은 나노와이어(nanowire)들(적어도 10, 더욱 전형적으로 적어도 50의 종횡비들을 가지는 고체 나노구조들), 나노로드(nanorod)(10 미만의 종횡비를 가지는 고체 나노구조들), 및 나노튜브(nanotube)들(중공(hollow) 나노구조들)을 포함한다.

[0017] 세로 방향으로, 이방성 나노구조들(예를 들어, 나노와이어들)은 길이에 있어서 500 nm 초과, 또는 1 μm 초과, 또는 10 μm 초과이다. 다양한 실시형태들에서, 나노구조들의 길이들은 5 내지 30 μm의 범위이거나, 또는 15 내지 50 μm, 25 내지 75 μm, 30 내지 60 μm, 40 내지 80 μm, 또는 50 내지 100 μm의 범위이다.

[0018] 나노구조들은 임의의 전도성 재료일 수 있다. 더욱 전형적으로, 나노구조들은 원소 금속(elemental metal)(예를 들어, 전이 금속들) 또는 금속 화합물(metal compound)(예를 들어, 금속 옥사이드)을 포함하는 금속 재료로 형성된다. 또한, 금속 재료는 2개 이상의 유형들의 금속을 포함하는 이중금속 재료(bimetallic material) 또는 금속 합금일 수 있다. 적당한 금속들은 은(silver), 금(gold), 구리(copper), 니켈(nickel), 금-도금 은(gold-plated silver), 백금(platinum) 및 팔라듐(palladium)을 포함하지만, 이것으로 한정되지는 않는다. 본 개시 내용은 주로 나노와이어들(예를 들어, 은 나노와이어들)을 설명하고 있지만, 상기 정의 내의 임의의 나노구조들이 동등하게 채용될 수 있음을 주목해야 한다.

[0019] 적당한 나노와이어들은 전형적으로 10 내지 100,000 범위의 종횡비(aspect ratio)들을 가진다. 더 큰 종횡비들은 높은 투광도를 위해 와이어들의 더욱 낮은 전체 밀도를 허용하면서 더욱 효율적인 전도성 망(conductive network)들이 형성되는 것을 가능하게 할 수 있으므로, 투광 전도체 층을 얻기 위하여 더 큰 종횡비들이 선호될 수 있다. 즉, 높은 종횡비들을 갖는 전도성 나노와이어들이 이용될 때, 전도성 망을 달성하는 나노와이어들의 밀도는 전도성 망이 실질적으로 투광일 정도로 충분히 낮을 수 있다.

[0020] 전도성 나노와이어들은 높은 종횡비들(예를 들어, 10보다 높음)을 갖는 금속 나노와이어들 및 다른 전도성 입자들을 포함한다. 비금속(non-metallic) 나노와이어들의 예들은 탄소 나노튜브(CNT : carbon nanotube)들, 금속 옥사이드 나노와이어(metal oxide nanowire)들, 전도성 폴리머 섬유(conductive polymer fiber)들 등을 포함하지만, 이것으로 한정되지는 않는다.

[0021] 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, "금속 나노와이어"는 원소 금속, 금속 합금들 또는 금속 화합물들(금속 옥사이드들을 포함)을 포함하는 금속 와이어를 지칭한다. 금속 나노와이어의 적어도 하나의 단면 치수는 500 nm 미만, 그리고 200 nm 미만, 그리고 더욱 바람직하게 100 nm 미만이다. 위에서 언급된 바와 같이, 금속 나노와이어는 10보다 큰, 바람직하게는 50보다 큰, 그리고 더욱 바람직하게는 100보다 큰 종횡비(길이:직경)를 가진다. 적당한 금속 나노와이어들은 은, 금, 구리, 니켈, 및 금-도금 은을 제한 없이 포함하는 임의의 금속에 기초하는 것일 수 있다.

[0022] 금속 나노와이어들은 당업계에서 알려진 방법들에 의해 준비될 수 있다. 특히, 은 나노와이어들은 폴리올(polyol)(예를 들어, 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)) 및 폴리(비닐 피롤리돈)[poly(vinyl pyrrolidone)]의 존재 시에 은염(silver salt)[예를 들어, 질산은(silver nitrate)]의 액상 환원(solution-phase reduction)을 통해 합성될 수 있다. 균일한 크기의 은 나노와이어들의 대규모 생산은 예를 들어, Xia, Y. et al., Chem. Mater.(2002), 14, 4736-4745, 및 Xia, Y. et al., Nanoletters(2003)3(7), 955-960에서 설명된 방법들에 따라 준비될 수 있다.

[0023] 전도성층 및 기판

- [0024] 예시적인 예로서, 도 1은 기관(14) 상에 코팅되는 전도성층(12)을 포함하는 투광 전도체(10)를 도시한다. 전도성층(12)은 복수의 금속 나노와이어들(16)을 포함한다. 금속 나노와이어들(16)은 전도성 망(conductive network)을 형성한다.
- [0025] 도 2는 전도성층(12')이 기관(14) 상에 형성되는 투광 전도체(10')의 또 다른 예를 도시한다. 전도성층(12')은 매트릭스(matrix)(18) 내에 내장된 복수의 금속 나노와이어들(16)을 포함한다.
- [0026] 어떤 상황들에서는 "바인더(binder)"라고도 지칭되는 "매트릭스"는 금속 나노와이어들이 그 내부로 분산되거나 내장되는 고체상태 재료(solid-state material)를 지칭한다. 나노와이어들의 부분들은 전도성 망에 대한 액세스(access)를 가능하게 하기 위하여 매트릭스 재료로부터 돌출될 수 있다. 매트릭스는 금속 나노와이어들을 위한 호스트(host)이고, 전도성층의 물리적 형태를 제공한다. 매트릭스는 부식(corrosion) 및 마모(abrasion)와 같은 부정적 환경 요인들로부터 금속 나노와이어들을 보호한다. 특히, 매트릭스는 습기, 극미량의 산(acid)들, 산소(oxygen), 황(sulfur) 등과 같은 환경에서 부식성 원소들의 투과성(permeability)을 상당히 낮춘다.
- [0027] 또한, 매트릭스는 양호한 물리적 및 기계적 속성들을 전도성층에 제공한다. 예를 들어, 매트릭스는 기관에 접착력을 제공할 수 있다. 또한, 금속 옥사이드 필름들과 달리, 금속 나노와이어들이 내장된 폴리머 또는 유기 매트릭스들은 강건하고 유연성이 있다. 본 명세서에서 더욱 상세하게 논의되는 바와 같이, 유연성 있는 매트릭스들은 저-비용(low-cost) 및 고-스루풋(high-throughput) 공정에서 투광 전도체들을 제조하는 것을 가능하게 한다.
- [0028] 또한, 전도성층의 광학적 속성들은 적절한 매트릭스 재료를 선택함으로써 조정될 수 있다. 예를 들어, 반사 손실 및 원하지 않는 글레어(glare)는 바람직한 굴절률(refractive index), 조성(composition) 및 두께의 매트릭스를 이용함으로써 효과적으로 감소될 수 있다.
- [0029] 전형적으로, 매트릭스는 광학적으로 투명한 재료이다. 재료의 광 투과율(transmission)이 가시 영역(visible region)(400 nm - 700 nm)에서 적어도 80%인 경우, 재료는 "광학적으로 투명" 또는 "광학적으로 투광"한 것으로 간주된다. 달리 특정되지 않으면, 본 명세서에서 설명된 투광 전도체 내의 (기관 및 나노와이어 망 층을 포함하는) 모든 층들은 바람직하게는 광학적으로 투명하다. 매트릭스의 광학적 투명성(clarity)은 굴절률(RI), 두께 전반에 걸친 RI의 일관성(consistency), 표면(계면을 포함) 반사, 및 헤이즈(haze)(표면 거칠기 및/또는 내장된 입자들에 의해 야기된 산란 손실(scattering loss))를 제한 없이 포함하는 다수의 인자(factor)들에 의해 전형적으로 결정된다.
- [0030] 어떤 실시형태들에서, 매트릭스는 약 10 nm 내지 5 μm 두께이거나, 약 20 nm 내지 1 μm 두께이거나, 약 50 nm 내지 200 nm 두께이다. 다른 실시형태들에서, 매트릭스는 약 1.3 내지 2.5, 또는 약 1.35 내지 1.8의 굴절률을 가진다.
- [0031] 어떤 실시형태들에서, 매트릭스는 폴리머이고, 이것은 폴리머 매트릭스(polymeric matrix)라고도 지칭된다. 광학적으로 투명한 폴리머들은 당업계에서 알려져 있다. 적당한 폴리머 매트릭스들의 예들은 폴리아크릴레이트(polyacrylics), 예컨대, 폴리메타크릴레이트(polymethacrylate)들(예를 들어, 폴리(메틸 메타크릴레이트)[poly(methyl methacrylate)]), 폴리아크릴레이트(polyacrylate)들 및 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)들, 폴리비닐 알콜(polyvinyl alcohol)들, 폴리에스테르(polyester)들(예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET : polyethylene terephthalate), 폴리에스테르 나프탈레이트(polyester naphthalate) 및 폴리카보네이트(polycarbonate)들), 높은 방향성도(degree of aromaticity)를 갖는 폴리머(polymer)들 예컨대, 페놀계(phenolics) 또는 크레졸-포름알데히드(cresol-formaldehyde)(Novolacs[®]), 폴리스티렌(polystyrene)들, 폴리비닐톨루엔(polyvinyltoluene), 폴리비닐자일렌(polyvinylxylene), 폴리이미드(polyimide)들, 폴리아미드(polyamide)들, 폴리아미드이미드(polyamideimide)들, 폴리에테르이미드(polyetherimide)들, 폴리술폰(polysulfide)들, 폴리술폰(polysulfone)들, 폴리페닐렌(polyphenylene)들, 및 폴리페닐 에테르(polyphenyl ether)들, 폴리우레탄(PU : polyurethane), 에폭시(epoxy), 폴리올레핀(polyolefin)들(예를 들어, 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리메틸펜텐(polymethylpentene), 및 환형 올레핀(cyclic olefin)들), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 코폴리머(ABS : acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer), 셀룰로스 물질(cellulosics), 실리콘(silicones) 및 다른 실리콘-함유 폴리머(silicon-containing polymer)들(예를 들어, 폴리실세스퀴옥산(polysilsesquioxane)들 및 폴리실란(polysilane)들), 폴리비닐클로라이드(PVC : polyvinylchloride), 폴리아세테이트(polyacetate)들, 폴리노보넨(polynorbornene)들, 합성 고무(synthetic rubber)들(예를 들어, EPR, SBR, EPDM), 및 플루오르폴리머(fluoropolymer)들(예를 들어, 폴리비닐리덴 플루라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리테트라플루오르에틸렌(TFE : polytetrafluoroethylene) 또는 폴리헥사플루오르프로필렌

(polyhexafluoropropylene)), 플루오르올레핀(fluoro-olefin) 및 하이드로카본 올레핀(hydrocarbon olefin)의 코폴리머들(예를 들어, Lumiflon[®]), 비정질 플루오르카본 폴리머들 또는 코폴리머들(예를 들어, Asahi Glass 주식회사에 의한 CYTOP[®], 또는 DuPont에 의한 Teflon[®]), 및 셀룰로스 물질 예컨대, 카르복시 메틸 셀룰로스(CMC : carboxy methyl cellulose), 2-하이드록시 에틸 셀룰로스(HEC : hydroxy ethyl cellulose), 하이드록시 프로필 메틸 셀룰로스(HPMC : hydroxy propyl methyl cellulose), 메틸 셀룰로스(MC : methyl cellulose)를 포함하지만, 이것으로 한정되지 않는다.

[0032] 다른 실시형태들에서, 본 명세서에서 설명된 폴리머 매트릭스는 부분적으로 중합된(polymerized) 또는 부분적으로 경화된(cured) 폴리머를 포함한다. 완전히 중합된 또는 완전히 경화된 매트릭스에 비해, 부분적으로 경화된 매트릭스는 더 적은 정도의 가교(cross-linking) 및/또는 중합(polymerization)과, 더 낮은 분자량(molecular weight)을 가진다. 따라서, 부분적으로 중합된 매트릭스는 어떤 조건들 하에서 예칭될 수 있고, 기존의 포토리소그래피(photolithography)를 이용하여 패터닝(patterning)이 가능하다. 적당한 중합 조건 하에서, 부분적으로 경화된 매트릭스는 더욱 경화될 수 있고, 이에 따라, 부분적으로 경화된 매트릭스의 분자량보다 더 높은 분자량의 매트릭스를 제공하기 위하여 추가적인 가교 및 중합이 수행된다. 부분적으로 경화된 매트릭스가 예칭될 수 있고, 그 다음으로, 패터닝된 그리고 완전히 경화된 투광 전도체 필름을 제공하기 위하여 추가적인 경화 단계가 행해진다. 적당한 부분적으로 경화된 폴리머들의 예들은 부분적으로 경화된 아크릴레이트(acrylate), 실리콘-에폭시(silicone-epoxy), 실록산(siloxane), 노볼락(novolac), 에폭시, 우레탄(urethane), 실세스퀴옥산(silsesquioxane) 또는 폴리이미드(polyimide)를 포함하지만, 이것으로 한정되지 않는다.

[0033] 당업자는 중합의 정도가 예칭 조건(용액)에 영향을 줄 수 있고, 이 예칭 조건 하에서, 부분적으로 중합된 매트릭스 및/또는 나노와이어들이 용해될 수 있음을 인식할 것이다. 전형적으로, 중합의 정도가 높을수록, 매트릭스를 예칭하는 것이 더욱 어렵다.

[0034] 바람직하게는, 부분적으로 경화된 매트릭스는 그 내부의 나노와이어들을 보호하기 위하여 수용가능한 정도의 물리적 무결성(integrity)을 가진다. 이것은 최종-사용자가 최종적인 투광 전도체 필름을 얻기 위하여 자신의 패터닝(patterning) 및 후의 경화를 수행할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0035] 추가적인 실시형태들에서, 매트릭스는 무기 재료(inorganic material)이다. 예를 들어, 실리카(silica), 물라이트(mullite), 알루미나(alumina), SiC, MgO-Al₂O₃-SiO₂, Al₂O₃-SiO₂, MgO-Al₂O₃-SiO₂-Li₂O 또는 그 혼합물이 이용될 수 있다.

[0036] 어떤 실시형태들에서, 매트릭스 자체는 전도성이다. 예를 들어, 매트릭스는 전도성 폴리머(conductive polymer)일 수 있다. 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT[poly(3,4-ethylenedioxythiophene)]), 폴리아닐린(polyaniline)들, 폴리티오펜(polythiophene)들, 및 폴리디아세틸렌(polydiacetylene)들을 제한 없이 포함하는 전도성 폴리머들은 당업계에서 잘 알려져 있다.

[0037] "전도성층", 또는 "전도성 필름"은 투광 전도체의 전도성 매질들(media)을 제공하는 금속 나노와이어들의 망 층을 지칭한다. 매트릭스가 있을 때, 금속 나노와이어들의 망 층과 매트릭스와의 조합을 "전도성층"이라고도 한다. 전도성은 전기적 전하가 한 금속 나노와이어에서 또 다른 금속 나노와이어로 삼투(percolate)함으로써 달성되기 때문에, 전기적 삼투 임계에 도달하여 전도성이 되기 위해서는 전도성층 내에 충분한 금속 나노와이어들이 있어야 한다. 전도성층의 전도성은 이의 저항률에 반비례하기 때문에, 종종 시트 저항이라고도 하며, 이것은 이 기술에 공지된 방법들로 측정될 수 있다.

[0038] 마찬가지로, 매트릭스가 있을 때, 매트릭스는 전도성이 되기 위해서 충분한 금속 나노와이어들로 채워져야 한다. 본원에서 사용되는 바와 같이, "임계 적재(loading) 레벨"은 전도성층이 약 10⁶ 옴/스퀘어(또는 Ω/□) 이하의 표면 저항률 또는 면내(in-plane) 저항률을 갖는 전도성층의 적재 후에 중량으로 금속 나노와이어들의 백분율을 지칭한다. 더 전형적으로, 표면 저항률은 10⁵ Ω/□ 이하, 10⁴ Ω/□ 이하, 1,000 Ω/□ 이하, 500 Ω/□ 이하, 또는 100 Ω/□ 이하이다. 임계 적재 레벨은 금속 나노와이어들의 중형비, 정렬 정도, 결집(agglomeration) 정도 및 저항률과 같은 인자들에 따른다.

[0039] 당업자가 이해하는 바와 같이, 매트릭스의 기계적 및 광학적 특성들은 매트릭스 내에 임의의 입자들의 고 적재에 의해 변경 또는 약화되기 쉽다. 바람직하게, 금속 나노와이어들의 고 중형비들은 은 나노와이어들에 대해 바람직하게 약 0.05 μg/cm² 내지 약 10 μg/cm², 더 바람직하게 약 0.1 μg/cm² 내지 약 5 μg/cm² 및 더 바람직하게

약 $0.8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 내지 약 $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 의 임계 표면 적재 레벨에서 매트릭스를 통해 전도성 망이 형성될 수 있게 한다. 이들 적재 레벨들은 매트릭스의 기계적 및 광학적 특성들에 영향을 미치지 않는다. 이들 값들은 나노와이어들의 치수들 및 공간적 분산액에 강하게 의존한다. 바람직하게, 조정할 수 있는 전기적 전도성(또는 표면 저항률) 및 광학 투과도의 투광 전도체들은 금속 나노와이어들의 적재 레벨들을 조절함으로써 제공될 수 있다.

[0040] 어떤 실시형태들에서, 오버코트 내 표면 전도성은 복수의 나노 크기의 전도성 입자들을 오버코트 내에 포함시킴으로써 확립될 수 있다. 도 3에 도시된 바와 같이, 나노와이어-기반의 전도성층(10)이 기판(14) 상에 증착된다. 전도성층(10)은 삼투 임계에 도달하여 면내 전도성을 확립하는 나노와이어들(16)을 포함한다. 오버코트(17)는 전도성층(10) 상에 형성된다. 복수의 전도성 입자들(17a)은 오버코트(17) 내에 내장된다. 바람직하게, 오버코트 내에 나노 크기 전도성 입자들의 적재 레벨은 표면 전도성을 나타내기 위해 삼투 임계에 도달할 필요는 없다. 전도성층은 나노와이어들이 전기적 삼투 레벨에 도달하여 있는 전류-수송 매질로서 남아 있다. 오버코트 내 전도성 입자들은 이들이 오버코트의 두께를 걸쳐 밑에 있는 나노와이어들에 접촉한 결과로서 표면 전도성을 제공한다.

[0041] 이에 따라, 일 실시형태는 기판; 전기적 삼투 레벨에 도달하는 제 1의 복수의 금속 나노와이어들을 포함하고 기판 상에 형성된 전도성층; 및 전기적 삼투 레벨 미만에 있는 제 2의 복수의 전도성 입자들을 포함하며 전도성층 상에 형성된 오버코트를 포함하는, 다층 구조를 제공한다.

[0042] 본원에서 사용되는 바와 같이, 나노 크기 전도성 입자들은 500nm 이하, 및 더 전형적으로 200nm 이하인 적어도 하나의 치수를 갖는 전도성 입자들을 지칭한다. 적합한 전도성 입자들의 예들은 ITO, ZnO, 도핑된 ZnO, 금속 나노와이어들(본원에 기술된 것들을 포함), 금속 나노튜브들, 탄소 나노튜브들(CNT), 등을 포함하나, 이들로 제한되지 않는다.

[0043] "기판", 또는 "선택되는 기판"은 전도성층이 코팅 또는 적층(laminate)되는 재료를 지칭한다. 기판은 단단하거나 유연할 수 있다. 기판은 투명하거나 불투명할 수 있다. "선택되는 기판"이라는 용어는 전형적으로, 본원에 논의되는 바와 같이, 적층 공정에 관련하여 사용된다. 적합한 단단한 기판들은, 예를 들면, 유리, 폴리카보네이트들, 아크릴계, 등을 포함한다. 적합한 유연한 기판들은 폴리에스터들(예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에스터 나프탈레이트, 및 폴리카보네이트), 폴리올레핀들(예를 들면; 선형, 가지를 가진(branched), 및 환형 폴리올레핀들), 폴리비닐들(예를 들면, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리비닐 아세탈들, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트들, 등), 셀룰로스 에스테르 염기들(예를 들면, 셀룰로스 트리아세테이트, 셀룰로스 아세테이트), 폴리에테르술폰과 같은 폴리술폰들, 폴리이미드들, 실리콘 및 그의 통상적인 폴리머 필름들을 포함하나, 이들로 제한되지 않는다. 적합한 기판들의 추가의 예들은, 예를 들면, 미국특허 6,975,067에서 찾아볼 수 있다.

[0044] 전형적으로, 전도성층의 광학적 투과성 또는 투명성은 광 투과율 및 헤이즈를 포함한 파라미터들에 의해 정량적으로 정의될 수 있다. "광 투과율(light transmission)"(또는 "광 투과도(light transmissivity)")는 매질을 통해 투과되는 입사광의 백분율을 지칭한다. 여러 실시형태들에서, 전도성층의 광 투과율은 적어도 80%이고 98%만큼 클 수 있다. 전도성층이 기판 상에 증착되거나 적층되는 투광 전도체에 있어서, 전체 구조의 광 투과율은 약간 약화될 수도 있다. 집착제층, 반사방지(anti-reflective) 층, 방현(anti-glare) 층과 같은 성능-향상 층들은 투광 전도체의 전체 광 투과율을 감소시키는 데에 더욱 기여할 수 있다. 여러 실시형태들에서, 투광 전도체들의 광 투과율("T")은 적어도 50%, 적어도 60%, 적어도 70%, 또는 적어도 80%일 수 있고, 적어도 91% 내지 92%, 또는 적어도 95%만큼 높을 수도 있다.

[0045] 헤이즈("H")는 광 확산(light diffusion) 지수이다. 이것은 입사광으로부터 분리되고 투과 동안 산란되는 광량의 백분율을 지칭한다. 대체로 매질의 특성인 광 투과율과는 달리, 헤이즈는 흔히 생산에 관계된 것으로, 전형적으로 표면 거칠기 및 내장된 입자들 또는 매질 내 조성 상의 이종성들에 의해 야기된다. 전형적으로, 전도성 필름의 헤이즈는 나노구조들의 직경들에 의해 현저히 영향을 받을 수 있다. 더 큰 직경들(예를 들면, 더 두꺼운 나노와이어들)의 나노구조들은 전형적으로 더 큰 헤이즈에 연관된다. 여러 실시형태들에서, 투광 전도체의 헤이즈는 10% 이하, 8% 이하, 또는 5% 이하이며, 2% 이하, 1% 이하, 0.5% 이하, 또는 0.25% 이하만큼 낮을 수도 있다.

[0046] 나노와이어 증착 및 투광 전도체 제조

[0047] 어떤 실시형태들에서, 이에 따라, 유체 내 분산된 복수의 금속 나노와이어들을 기판 상에 증착하는 단계; 및 유체가 건조되게 함으로써 기판 상에 금속 나노와이어 망 층을 형성하는 단계를 포함하는, 투광 전도체를 제조하

는 방법이 본원에 기술된다.

- [0048] 금속 나노와이어들은 위에 기술된 바와 같이 준비될 수 있다. 금속 나노와이어들은 증착을 용이하게 하기 위해서 전형적으로 액체 내에 분산된다. 본원에서 사용되는 바와 같이, "증착" 및 "코팅"은 상호교환적으로 사용됨이 이해된다. 금속 나노와이어들이 안정된 분산액("금속 나노와이어 분산액"이라고도 함)을 형성할 수 있는 임의의 비부식성 액체가 사용될 수 있다. 바람직하게, 금속 나노와이어들은 물, 알콜, 케톤, 에테르들, 하이드로카본들 또는 방향성 용매(벤젠, 톨루엔, 크실렌, 등) 내에 분산된다. 더 바람직하게, 액체는 200℃ 이하, 150℃ 이하, 또는 100℃ 이하의 비등점을 갖는 휘발성이다.
- [0049] 또한, 금속 나노와이어 분산액은 점도(viscosity), 부식(corrosion), 접착(adhesion), 및 나노와이어 분산액(nanowire dispersion)을 제어하기 위해 첨가물들 및 바인더들을 함유할 수 있다. 적합한 첨가물들 및 바인더들의 예들은 카르복시 메틸 셀룰로스(CMC), 2-하이드록시 에틸 셀룰로스(HEC), 하이드록시 프로필 메틸 셀룰로스(HPMC), 메틸 셀룰로스(MC), 폴리 비닐 알콜(PVA), 트리프로필렌 글리콜(TPG), 및 크산탄 검(XG), 및 에톡시레이트들, 알콕시레이트들, 에틸렌 산화물 및 프로필렌 산화물 및 이들의 코폴리머들, 술포네이트들, 황산염들, 디술포네이트 염들, 술포석시네이트들, 인산에스테르들, 및 플루오르계면활성제들(예를 들면, DuPont에 의한 Zonyl[®])과 같은 계면활성제들을 포함하나, 이들로 제한되지 않는다.
- [0050] 일 예에서, 나노와이어 분산액, 또는 "잉크"는, 중량으로, 0.0025% 내지 0.1% 계면활성제(예를 들면, Zonyl[®] FSO-100에 대해서 바람직한 범위는 0.0025% 내지 0.05%), 0.02% 내지 4% 점도 조절제(예를 들면, HPMC에 대해서 바람직한 범위는 0.02% 내지 0.5%), 94.5% 내지 99.0% 용매 및 0.05% 내지 1.4% 금속 나노와이어들을 포함한다. 적합한 계면활성제들의 대표적인 예들은 Zonyl[®] FSN, Zonyl[®] FSO, Zonyl[®] FSH, Triton(x100, x114, x45), Dynol(604, 607), n-도데실 b-D-말토사이드 및 Novek을 포함한다. 적합한 점도 조절제들의 예들은 하이드록시프로필 메틸 셀룰로스(HPMC), 메틸 셀룰로스, 크산탄 검, 폴리비닐 알콜, 카르복시 메틸 셀룰로스, 및 하이드록시 에틸 셀룰로스를 포함한다. 적합한 용매들의 예들은 물 및 이소프로판올을 포함한다.
- [0051] 분산액에서 나노와이어 농도는 나노와이어 망 층의 두께, 전도성(표면 전도성을 포함), 광학 투광도, 및 기계적 특성들과 같은 파라미터들에 영향을 미치거나 결정할 수 있다. 분산액에서 나노와이어들의 요망되는 농도를 제공하기 위해 용매의 백분율이 조절될 수 있다. 그러나, 바람직한 실시형태들에서, 그외 다른 구성성분들의 상대적 비율은 동일한 그대로 있을 수 있다. 특히, 계면활성제 대 점도 조절제의 비는 바람직하게 약 80 내지 약 0.01의 범위 내이며; 점도 조절제 대 금속 나노와이어들의 비는 바람직하게 약 5 내지 약 0.000625의 범위 내이며; 금속 나노와이어들 대 계면활성제의 비는 바람직하게 약 560 내지 약 5의 범위 내이다. 분산액의 성분들의 비율은 기관 및 사용되는 도포 방법에 따라 수정될 수도 있다. 증착을 위한 나노와이어 분산액에 대한 바람직한 점도 범위는 약 1 내지 100 cP 사이이다.
- [0052] 증착에 이어, 액체는 증발에 의해 제거된다. 증발은 가열(예를 들면, 베이킹)에 의해 가속될 수 있다. 결과적인 나노와이어 망 층은 이를 전기적으로 전도성이 되게 하기 위해서 후(post)-처리를 요구할 수 있다. 이 후-처리는 이하 기술되는 바와 같이 열, 플라즈마, 코로나 방전, UV-오존, 또는 압력에의 노출을 수반하는 공정 단계일 수 있다.
- [0053] 어떤 실시형태들에서, 이에 따라, 유체 내에 분산되는 복수의 금속 나노와이어들을 기관 상에 증착하는 단계; 유체가 건조되게 함으로써 기관 상에 금속 나노와이어 망 층을 형성하는 단계; 금속 나노와이어 망 층 상에 매트릭스 재료를 코팅하는 단계; 및 매트릭스 재료를 경화하여 매트릭스를 형성하는 단계를 포함하는, 투광 전도체를 제조하는 방법이 본원에서 기술된다.
- [0054] "매트릭스 재료"는 본원에서 정의되는 바와 같이, 매트릭스 내에서 경화할 수 있는 재료 또는 재료들의 혼합물을 지칭한다. "경화"("cure" 또는 "curing")는 고형 폴리머 매트릭스를 형성하기 위해 단량체들 또는 부분적 폴리머들(150 단량체들보다 적은)이 중합 및/또는 가교하는 공정을 지칭한다. 적합한 중합 조건들은 이 기술에 공지되어 있고, 예로서, 단량체를 가열하는 것, 단량체를 가시 또는 자외(UV) 광, 전자빔들로 조사(irradiating)하는 것, 등을 포함한다. 또한, 용매 제거에 의해 동시에 야기되는 폴리머/용매계의 "응고"는 "경화"의 의미 내에 있다.
- [0055] 경화 정도는 단량체들의 초기 농도들 및 가교제들의 양을 선택함으로써 제어될 수 있다. 중합을 위해 허용된 시간 및 중합이 일어나는 온도, 등과 같은 경화 파라미터들을 조절함으로써 더욱 조작될 수 있다. 어떤 실시형태들에서, 부분적으로 경화된 매트릭스는 경화 공정을 저지하기 위해 켄치(quench)될 수 있다. 경화 또는 중합의

정도는, 예를 들면, 경화 폴리머의 분자량에 의해서, 혹은 반응성 화학종들을 나타내는 파장들에 흡광도에 의해 모니터될 수 있다.

[0056] 이에 따라, 어떤 실시형태들에서, 매트릭스 재료는 완전히 또는 부분적으로 경화될 수 있는 폴리머를 포함한다. 광학적으로 투명한 폴리머들은 이 기술에 공지되어 있다. 적합한 폴리머 매트릭스들의 예들은, 폴리메타크릴레이트들, 폴리아크릴레이트들 및 폴리아크릴로니트릴들과 같은 폴리아크릴레이트들(또는 "아크릴레이트들"), 폴리비닐 알콜들, 폴리에스터들(예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에스터 나프탈레이트, 및 폴리 카보네이트들), 페놀계 또는 크레졸-포름알히드(Novolacs[®])과 같은 고 방향성 정도를 가진 폴리머들, 폴리스티렌들, 폴리비닐톨루엔, 폴리비닐클로라이드, 폴리이미드들, 폴리아미드들, 폴리아미드이미드들, 폴리에테르이미드들, 폴리술폰과이드들, 폴리술폰들, 폴리페닐렌들, 및 폴리페닐 에테르들, 폴리우레탄(PU), 에폭시, 실리콘-에폭시, 폴리올레핀들(예를 들면, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 및 환형 올레핀들), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 코폴리머(ABS), 셀룰로스 물질, 실리콘 및 그의 다른 실리콘-함유 폴리머들(예를 들면, 폴리실세스퀴옥산들 및 폴리실란들), 실리콘-실록산, 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리아세테이트들, 폴리노보넨들, 합성 고무들(예를 들면, EPR, SBR, EPDM), 및 플루오르폴리머들(예를 들면, 폴리비닐리덴 플루라이드, 폴리테트라플루오르에틸렌(TFE) 또는 폴리헥사플루오르프로필렌), 플루오르올레핀 및 하이드로카본 올레핀(예를 들면, Lumiflon[®])의 코폴리머들, 및 비정질 플루오르탄소 폴리머들 또는 코폴리머들(예를 들면, Asahi 유리 주식회사에 의한 CYTOP[®], 또는 DuPont에 의한 Teflon[®] AF)을 포함하나, 이들로 제한되지 않는다.

[0057] 다른 실시형태들에서, 매트릭스 재료는 프레폴리머(prepolymer)를 포함한다. "프레폴리머"는 본원에 기술된 바와 같이, 폴리머 매트릭스를 형성하기 위해 중합 및/또는 가교할 수 있는, 단량체들의 혼합물 또는 올리고머들 또는 부분적 폴리머들의 혼합물을 지칭한다. 요망되는 폴리머 매트릭스를 고려하여, 적합한 단량체 또는 부분적 폴리머를 선택하는 것은 당업자의 지식 내에 있다.

[0058] 바람직한 실시형태에서, 프레폴리머는 광경화성인 것으로, 즉, 프레폴리머는 광선(irradiation)에 노출되었을 때 중합 및/또는 가교한다. 더 상세히 기술되는 바와 같이, 광경화성 프레폴리머들에 기초한 매트릭스들은 선택적 영역들에서 광선에의 노출에 의해 패터닝될 수 있다. 다른 실시형태들에서, 프레폴리머는 열경화성인 것으로, 이것은 열원에의 선택적 노출에 의해 패터닝될 수 있다.

[0059] 전형적으로, 매트릭스 재료는 액체이다. 매트릭스 재료는 선택적으로 용매를 포함할 수 있다. 매트릭스 재료를 효과적으로 용매화하거나 분산할 수 있는 어떠한 비부식성 용매이든 사용될 수 있다. 적합한 용매들의 예들은 물, 알콜, 케톤, 테트라하이드로푸란, 하이드로카본들(예를 들면, 사이클로헥산) 또는 방향성 용매(벤젠, 톨루엔, 크실렌, 등)을 포함한다. 더 바람직하게, 용매는 200°C 이하, 150°C 이하, 또는 100°C 이하의 비등점을 갖는 휘발성이다.

[0060] 어떤 실시형태들에서, 매트릭스 재료는 가교제, 중합 개시제, 안정제들(예를 들면, 항산화제들, 및 더 긴 제품 수명을 위한 UV 안정제들 및 더 긴 유통기한을 위한 중합 억제제를 포함), 계면활성제들, 등을 포함할 수 있다. 다른 실시형태들에서, 매트릭스 재료는 부식 억제제를 더 포함할 수 있다.

[0061] 본원에 언급된 바와 같이, 투광 전도체들은, 예를 들면, 시트 코팅, 웹(web)-코팅, 인쇄, 및 적층에 의해 제조될 수 있다.

[0062] 전도성 나노구조들로부터 투광 전도체들의 제조는, 예를 들면, 전체를 참조문헌으로서 본원에 포함시키는 미국 특허출원번호 11/871,767에 개시되어 있다.

[0063] 패터닝

[0064] 전도성층은 에칭에 의해 패터닝될 수 있다. 전도성층의 구성에 따라, 비-마스킹된(unmasked) 부위들 내 전도성층의 부분들을 용해하여 제거하기 위해 각종의 에칭 용액들, 또는 "에칭제들"이 사용될 수 있다. 에칭제들은 소정의 패터닝된 마스크를 사용하거나 소정의 패턴으로 에칭제를 스크린 인쇄하는 것을 포함하는 임의의 공지된 방법으로, 패터닝될 투광 전도체에 도포될 수 있다.

[0065] 일 실시형태에서, 질산(HNO₃)을 포함하는 산-에칭 용액이 사용될 수 있다. 전형적으로, 질산은 0.01% - 40%로 있으며, 더 전형적으로, 질산은 0.01% - 10%로 있다. 산-에칭 용액은 극미량(trace amount)(예를 들면, 약 1 - 100 ppm)의 과망간산 칼륨(KMnO₄)을 더 포함할 수 있다. 일 실시형태에서, 산-에칭 용액은 약 1% HNO₃, 1% NaNO₃ 및 극미량(몇 ppm)의 과망간산 칼륨(KMnO₄)을 포함한다. 에칭 용액은 금속 나노와이어들을 세척에 의해 제

거될 수 있는 가용성 금속염으로 전환한다. 예를 들면, 은 나노와이어들은 은염(Ag^+)으로 전환될 수 있는데, 이것은 용매, 예를 들면, 물에 의해 린스(rinse) 될 수 있다.

- [0066] 어떤 실시형태들에서, 에칭 용액은 완전히 또는 부분적으로 경화된 폴리머로 구성된 매트릭스에 영향을 미치지 않거나 용해하지 않는다. 패터닝은 요망되는 패턴에 따라 나노와이어층 상에 폴리머 매트릭스 재료를 증착하고 경화시킴으로써 수행될 수 있다. 수용가능한 정도의 경도 및 물리적 형태를 얻기 위해서 일단 매트릭스가 경화되면(완전히 또는 부분적으로), 매트릭스는 이 내부에 내장된 나노와이어들이 후속 에칭 단계 동안 에칭되는 것으로부터 보호한다. 비보호된 부위들(매트릭스 재료가 증합되지 않는 곳 또는 매트릭스가 없는 곳) 내 나노와이어들은 에칭되어 제거될 수 있다. 이에 따라, 일 실시형태는 복수의 나노와이어들을 포함하는, 전도성층을 기판 상에 형성하는 단계; 매트릭스에 의해 보호된 나노와이어들 및 비보호된 나노와이어들을 포함하는, 패턴에 따라 전도성층 상에 매트릭스를 형성하는 단계; 및 비보호된 나노와이어들을 용해하기 위해 전도성층을 에칭하는 단계를 포함하는, 패터닝 방법을 기술한다. 비보호된 나노와이어들은 제거되거나, 그대로 놔둘 수 있다.
- [0067] 본원에 기술된 산-에칭 용액 내 $KMnO_4$ 의 양은 에칭 능력에 영향을 미칠 수 있음을 알게 되었다. 예를 들면, 산 에칭 용액 내 $KMnO_4$ 의 양은 에칭 레이트에 영향을 미칠 수 있다. 전형적으로, $KMnO_4$ 의 농도가 높을 수록 에칭을 더 빠르게 한다. 따라서, 산 에칭 용액 내 $KMnO_4$ 의 농도를 조절하는 것은 에칭 용액의 산성을 변경함이 없이 에칭 효율을 조절할 수 있다.
- [0068] 또한, 산 에칭 용액 내 $KMnO_4$ 의 농도가 높을수록 에칭 용액이 매트릭스 내로 더 효과적으로 확산되게 할 수 있어 인 시튜(in situ)로 나노와이어들이 더 빠르고 더 완전하게 용해되게 함이 관찰되었다. 예를 들면 $KMnO_4$ 이 에칭 용액 내에 20 ppm 미만으로 있을 때, 매트릭스(약 150 nm의 표준 두께)는 이 내부에 내장된 나노와이어들이 에칭되는 것으로부터 보호할 수 있다. HNO_3 및 $NaNO_3$ 의 농도들이 일정한 상태에 있는 동안, $KMnO_4$ 의 양이 약 20 ppm까지 증가되었을 때, 에칭 용액은 매트릭스(약 150 nm 두께) 내로 확산하여 이 내부에 내장된 나노와이어들을 용해한다.
- [0069] 두꺼운 오버코트에 의해 비보호된 나노와이어/매트릭스가 산-에칭 용액(예를 들면, 20 ppm $KMnO_4$, 1% HNO_3 및 1% $NaNO_3$)에 의해 용해되는 동안, 두꺼운 오버코트(약 $1\mu m$)는 산-에칭 용액의 확산을 효과적으로 방지하고 나노와이어가 에칭되는 것으로부터 보호할 수 있다.
- [0070] 따라서, 일 실시형태에서, 매트릭스 내로 확산하여 나노와이어들을 용해할 수 있는 에칭 용액이 선택될 수 있다. 이들 실시형태들에서, 매트릭스 내 나노와이어들을 포함하는 전도성층들은 보호성 마스크(예를 들면, 포토레지스트)를 사용함으로써 에칭될 수 있다. 이에 따라, 비-마스크된 영역 내 나노와이어들을 에칭하는 표준 포토리소그래피 방법들에 따라, 패터닝이 수행될 수 있다.
- [0071] 또 다른 실시형태에서, 비-마스크된 영역을 에칭하는 단계는 비-마스크된 영역 내 매트릭스를 제 1 에칭제를 사용하여 에칭하는 단계; 및 비-마스크된 영역 내 나노와이어들을 제 2 에칭제를 사용하여 에칭하는 단계를 포함한다. 예를 들면, 매트릭스를 제거하여 비-마스크된 영역 내 나노와이어들을 노출하거나 또는 보호를 제거하기 위해 제 1 에칭제(예를 들면, 과산화수소)가 사용될 수 있다. 이후에, 더 이상 매트릭스에 의해 보호되지 않는 나노와이어들을 용해하거나 제거하기 위해서, 본원에서 논의되는 산-에칭 용액과 같은, 제 2 에칭제가 사용될 수 있다.
- [0072] 이에 따라, 다른 실시형태들은 마스크를 사용하여 투광 전도체를 패터닝하는 방법을 기술한다. 마스크는 하지의 나노와이어/매트릭스층을 보호하는 두꺼운 오버코트로서 작용한다. 방법은 매트릭스 및 이 내부에 내장된 복수의 전기적 전도성 나노와이어들을 포함하는 전도성층을 기판 상에 형성하는 단계; 마스크된 영역 및 비-마스크된 영역을 정의하기 위해 전도성층 상에 마스크를 놓는 단계; 및 비-마스크된 영역을 산-에칭 용액을 사용하여 에칭하여, 패터닝된 전도성 영역을 형성하는 단계를 포함한다. 방법은 에칭된(etched) 영역을 제거하여 패턴을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0073] 에칭 효율에 기여할 수 있는 다른 인자들은 매트릭스의 경화 정도를 포함하나, 이것으로 제한되지 않는다. 예를 들면, 에칭 용액 및 단량체들이 동일하다고 할 때, 부분적으로 경화된 폴리머에 의해 형성된 매트릭스는 완전히 경화된 폴리머에 의해 형성된 매트릭스보다 더 쉽게 용해하는 경향이 있다. 패터닝 후에, 부분적으로 경화된 매트릭스는 매트릭스를 완전히 경화시키기 위해 추가적인 경화 단계를 거칠 수도 있다.

[0074] 더 효율적인 에칭은 에칭에 앞서 투광 전도체의 에칭 표면을 활성화함으로써 달성될 수 있다. 이러한 전-처리는 액체 에칭제가 투광 전도체의 에칭 표면과 접촉하게 되는 습식-에칭 공정에 특히 잇점이 있다. 전형적으로, 투광 전도체의 에칭 표면은 나노와이어/매트릭스층의 상면, 또는, 어떤 경우들에 있어서는, 오버코트층의 상면일 수 있다. 매트릭스 층 및 오버코트층은 밑에 있는 나노와이어들을 부식성 요소들 및 마모(abrasion)로부터 보호한다. 그러나, 이들의 존재는 액체 에칭제의 습윤이 불량해지게 할 수 있다. 투광 전도체의 에칭 표면을 전-처리하는 것은 표면을 활성화하여 이의 습윤 거동을 개선할 수 있다. 결국, 액체 에칭제는 매트릭스 및/또는 오버코트층에 의해 보호되는 금속 나노와이어들에 액세스할 수 있다.

[0075] 이에 따라, 위에 기술된 패터닝 방법은 전도성층의 에칭 표면의 습윤 거동을 개선하기 위해 이 표면을 전-처리하는 것을 더 포함할 수 있다.

[0076] 습윤 거동에서의 변화는 물 접촉각(water contact angle) 측정들에 의해 평가될 수 있다. 물 접촉각은 액체/증기 계면이 고체표면(즉, 에칭 표면)과 만나는 각도를 지칭한다. 전형적으로, 더 큰 물 접촉각은 고체표면의 더 불량한 습윤과 상관된다. 표1에 나타낸 바와 같이, 처리의 유형들에 따라, 물 접촉각들은 표면 처리 후에 약 50% 내지 80% 만큼 상당히 감소된다.

표 1

표면 처리	물 접촉각(°)	
	표면 처리 없음	표면 처리
산소 플라즈마	62.4	12.5
UV 오존	63.5	34.5

[0078] 동일한 강도의 에칭제들을 사용할 때, 표면-처리된 투광 전도체들을 에칭하는 레이트는 비-처리된 투광 전도체들을 에칭하는 레이트에 비해 현저히 개선될 수 있다. 따라서, 투광 전도체 필름들은 에칭될 영역들을 전-처리함으로써 효율적으로 패터닝될 수 있다.

[0079] 또한, 에칭제들의 유형들 및/또는 강도를 조절함으로써, 실질적으로 균일한 광학적 특성들 또는 저-가시성 패턴들을 가진 패터닝된 투광 전도체 필름을 생성하는 것이 가능하다. 저-가시성 패턴들을 가진 이들 투광 전도체들은 터치 스크린들과 같은 디스플레이들 내 성분들로서 특히 유용하다.

[0080] 본원에서 사용되는 바와 같이, "실질적으로 광학적으로 균일한", "광학적으로 균일한", 또는 "광학적 균일성"은 전도율들이 서로 구별되는 적어도 두 영역들을 갖는 패터닝된 투광 전도체 필름의 광학적 특징을 지칭하는 것으로, 비에칭된(unetched) 영역의 저항률에 대한 에칭된 영역의 저항률의 비가 적어도 10^3 , 또는 적어도 10^4 , 또는 적어도 10^5 , 또는 적어도 10^6 이고, 두 영역들의 광 투과율들(T%) 간에 차이는 5% 미만, 또는 4% 미만, 또는 3% 미만, 또는 2% 미만, 또는 1% 미만, 또는 0.5% 미만 또는 제로이며; 두 영역들의 헤이즈 값들(H%) 간에 차이는 0.5% 미만, 0.1% 미만, 0.07% 미만, 0.05% 미만, 0.03% 미만, 0.01% 미만 또는 제로이다. 패터닝된 전도성 필름의 에칭된 영역과 비에칭된 영역들 간에 광학적 차이들을 최소화하거나 제거하는 이 공정을 "저-가시성 패터닝"이라고도 한다. 이들 발생들에서, 나노와이어들은 완전히 에칭 또는 용해되지 않는데, 그렇지만 에칭된 영역 내 나노와이어 망은 비에칭된 영역에 있는 것들보다는 적은 전도성이 된 것으로 생각된다. 본원에 기술된 "저-가시성 패터닝"과는 대조적으로 전도성 매질(예를 들면, 금속 나노와이어들)을 실질적으로 혹은 완전히 용해하는 에칭 공정은 광 산란의 감소에 기인하여 에칭된 영역에서 헤이즈를 상당히 낮아지게 하는데, 이 경우에, 에칭된 영역과 비에칭된 영역 간에 광학적 차이들은 에칭된 패턴이 더 투명하게 보일 수 있을 만큼 실질적으로 충분하다.

[0081] 이에 따라, 또 다른 실시형태에서, 전도성층은 나노와이어들을 완전히 파괴 또는 제거함이 없이, 비-전도성(non-conductive) 영역, 혹은 반드시 비-전도성은 아닌 변경된 저항률을 갖는 영역을 생성함으로써 패터닝될 수 있다. 이렇게 하여, 에칭된 영역의 광학적 특징들(즉, 투과율 및 헤이즈)에 임의의 변화는 비교적 최소일 수 있으나, 전도성 매질(즉, 상호연결된 나노와이어 망)의 저항률은 소정의 패턴에 따라 에칭된 영역들에서 변경된다. 더 구체적으로, 이 실시형태는 매트릭스 및 이 내부에 내장된 전기적 전도성 나노와이어들의 망을 포함하는 전도성층을 기판 상에 형성하는 단계; 및 영역 내에 전기적 전도성 나노와이어들의 망의 저항률을 변경하고 그럼으로써 제 1 저항률을 갖는 처리된 영역 및 제 2 저항률을 갖는 비-처리된 영역을 포함하는 패터닝된 전도성층을 형성하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다. 처리된 영역은 비-전도성이 될 수 있는데, 그러나 그럴

필요는 없다. 본원에서 사용되는 바와 같이, "비-전도성"은 적어도 $10^6 \Omega/\square$ 의 표면 저항률을 지칭한다. 어떤 실시형태들에서, 제 2 저항률에 대한 제 1 저항률의 비는 적어도 1000이다(즉, 에칭된 영역은 비에칭된 영역보다 적은 전도성이다). 다른 실시형태들에서, 제 2 저항률에 대한 제 1 저항률의 비는 적어도 10^4 , 또는 적어도 10^5 , 또는 적어도 10^6 이다.

[0082] 또한, 기관 및 매트릭스 내 내장된 전기적 전도성 나노와이어들의 망을 갖는 패터닝된 전도성층을 포함하는 투광 전도체가 개시된다. 패터닝된 전도성층은 망이 제 1 저항률을 갖는 투광 전도체의 제 1 영역 및 망이 제 2 저항률을 갖는 투광 전도체의 제 2 영역을 정의한다. 두 영역 간에 광학적 특징들(즉, 투과율 및 헤이즈)에서의 변화 또는 차이는 비교적 작다. 예를 들면, 제한 없이, 제 1 영역의 각각 투과율 및 헤이즈에 있어 차이는 제 2 영역의 것과는 각각 0.7% 및 0.62% 미만만큼 다르며, 두 영역 간에 저항 변화는 $1500 \Omega/\square$ 보다 크다.

[0083] 본원에 기술된 바와 같이, 광학적으로 투명한 전도성층은 처리된 또는 에칭된 영역의 광학적 특성들에 영향을 미치지 없이 본원에 기술된 패터닝 방법에 따라 처리된 또는 에칭될 수 있다. 실시예 14에서 더욱 예시된 바와 같이, 투과율(T%) 및 헤이즈(H%)를 포함하는, 광학적 특성들에서의 변화는 패터닝 단계 전 및 후에 비교적 작아, 얻어진 에칭된 패턴들은 저 가시성을 갖는다. 이러한 "보이지 않는(invisible) 패터닝" 또는 "저-가시성 패터닝" 방법에서, 전도성층은 외양이 광학적으로 균일한 채로 있지만, 소정의 패턴에 따라 비-처리된(또는 비-에칭된) 영역에선 전도성이며, 처리된 또는 에칭된 부위들은 비-전도성으로 되었거나 다른 더 낮은 전도성을 갖는다. 본 실시형태에서, 나노와이어 망의 저항률을 변경하는 것은, 제한없이, 나노와이어들 간에 연결들의 전기적 전도성을 파괴 또는 열화시키거나 나노와이어들 자체들을 비-전도성이 되게 함으로써 달성될 수 있다. 일 실시형태에서, 전기적 전도성 나노와이어 망을 처리하는 것은 전기적 전도성 나노와이어들을 비-전도성 나노와이어들 또는 더 큰 저항률을 갖는 와이어들로 화학적으로 변환하는 것을 포함한다. 이러한 화학적 변환은, 예를 들면, 산화, 황화, 또는 나노와이어의 하지의 전도성 재료를 전기적 절연 재료로 전환하는 임의의 다른 공정을 포함할 수 있다. 예를 들면, 원소 금속 또는 금속 합금들에 의해 형성된 전도성 나노와이어들은 금속이 전기적 절연 및 불용성 금속염(예를 들면, 염화은)로 전환되었을 때 비-전도성이 될 수 있다. 이 예에서, 원소 은(silver)은 초기에는 산화되고 은 이온(Ag^+)으로 전환될 수 있다. 산화는 음이온(예를 들면, Cl^-) -이것으로, 양으로 하전된 은(silver)은 불용성 염($AgCl$)을 형성할 수 있다- 의 존재 하에 더욱 완전하게 될 수 있다. 금속 이온들을 불용성 금속염들로 쉽게 삼투하는 음이온들의 다른 예들은, 예를 들면, 브롬화물, 요오드화물 및 황산염을 포함한다.

[0084] 적합한 산화제들의 예들은, 과산화물들(예를 들면, 과산화수소), 과황산물들(예를 들면, 암모늄 과황산물), 페록소 화합물들(예를 들면, 소듐 또는 페록소 이황산칼륨), 할로젠들 또는 할로젠-기반 산화염들(oxidizing salts)(예를 들면, 염소 또는 차아염소산염들), 산화 금속염들(예를 들면, 팔라듐, 망간, 코발트, 구리 또는 은 염들), 7,7',8,8'-테트라시아노퀴노디메탄(TCNQ)과 같은 유기 산화제들, 및 공기, 산소, 오존, 등과 같은 기체성 산화제들을 포함하나, 이들로 제한되지 않는다.

[0085] 여러 실시형태들에서, 산화제의 농도, 산화제의 유형 및 산화제에 노출 시간은 전도성층의 화학적 변환의 정도를 결정할 수 있다. 강한 및/또는 더 농축된 산화제는 나노와이어들 및 매트릭스층이 용해되게 할 수 있는 것이 가능하다.

[0086] 어떤 실시형태들에서, 나노와이어들의 하지의 재료를 전도성에서 적은 전도성 또는 비-전도성으로 변환하는 것 외에, 혹은 이 대신에, 나노와이어들이 물리적으로 약화될 수도 있는 것이 가능하다. 예를 들면, 나노와이어들은 절단 또는 단축될 수도 있는데, 그럼으로써 이들의 상호연결성의 레벨을 감소시킬 수 있다. 결국, 처리된 영역의 전체 저항률은 부분적으로 전기적 절연 재료의 형성에 기인하여, 그리고 부분적으로 나노와이어들 간에 상호연결성의 절단에 기인하여, 비-처리된 영역에 비해 증가한다. 나노와이어들의 물리적 구조들에 있어서의 이러한 변화들은 미시적 레벨에서만 일어날 수 있고, 이에 따라 전도성층의 거시적 외양(예를 들면, 광학적 특성들)에 영향을 미치지 않을 것임에 유의한다. 따라서, 본원에 기술된 전도성층들은 본원에 정의된 바와 같이, 광학적으로 균일한 전도성 패턴들을 형성하게 처리될 수 있다.

[0087] 일 실시형태는 기관 상에 패터닝된, 광학적으로 균일한 전도성 필름; 복수의 상호연결된 나노구조들을 포함하는, 기관 상에 전도성 필름을 기술하며, 전도성 필름 상에 패턴은 (1) 제 1 저항률, 제 1 투과율 및 제 1 헤이즈를 갖는 비에칭된 영역, 및 (2) 제 2 저항률, 제 2 투과율 및 제 2 헤이즈를 갖는 에칭된 영역을 정의하며, 에칭된 영역은 비에칭된 영역보다 적은 전도성이며, 제 2 저항률에 대한 제 1 저항률의 비는 적어도 1000이며; 제 1 투과율(T%)은 5% 미만만큼 제 2 투과율(T%)과는 다르며; 제 1 헤이즈(H%)는 0.5% 미만만큼만 제 2 헤

이즈(H%)와는 다르다.

- [0088] 다른 여러 실시형태들에서, 제 2 저항률에 대한 제 1 저항률의 비는 적어도 10^4 , 또는 적어도 10^5 , 또는 적어도 10^6 이다.
- [0089] 어떤 다른 실시형태들에서, 제 1 투과율(T%)은 4% 미만, 또는 3% 미만, 또는 2% 미만, 또는 1% 미만, 또는 0.5% 미만 또는 제로만큼 제 2 투과율(T%)와는 다르다.
- [0090] 또 다른 실시형태들에서, 제 1 헤이즈(H%)는 0.1% 미만, 0.07% 미만, 0.05% 미만, 0.03% 미만, 0.01% 미만 또는 제로만큼 제 2 헤이즈(H%)와는 다르다.
- [0091] 에칭제는 적어도 일부 나노구조들이 짧은 부분들로 절단되게 금속 나노구조들(예를 들면, 은 나노와이어들) 내에 작은 절결들을 생성하기 위해 선택된다. 작은 절결들이 나노구조들의 전도성을 약화시키고 에칭된 영역 내 전도성 필름을 비-전도성 또는 적은 전도성이 되게 할지라도, 이들은 비에칭된 영역에 비해 에칭된 영역의 광학적 특성들(T% 및/또는 H%)을 현저하게 변경하지 않는다.
- [0092] 적합한 에칭제들은, 예를 들면, 구리 (II) 클로라이드(CuCl_2) 또는 철 (III) 클로라이드(FeCl_3)와 같은 금속염 화물 염의 수성 용액일 수 있다. 에칭제는 염화수소 또는 질산과 같은 강산을 더 포함할 수 있다. 에칭제 성분들의 각각의 농도들은 조절될 수 있다. 전형적으로, 금속염의 더 높은 농도들 및/또는 강산은 에칭 레이트들이 더 높아지게 한다. 어떤 실시형태들에서, 에칭제 용액은 (w/w%)로 약 12% 내지 24%의 CuCl_2 및 약 1.4% 내지 6.8%의 HCl을 포함하며, 에칭제 용액의 나머지는 물이다. 다른 실시형태들에서, 에칭제 용액은 (w/w%)로 약 30% FeCl_3 및 약 4%의 HCl을 포함한다.
- [0093] 에칭의 정도는 에칭된 영역의 저항률에 의해 결정될 수 있다. 에칭된 영역은 일반적으로 비에칭된 영역보다 적은 전도성이다. 예를 들면, 에칭된 영역의 저항률은 비에칭된 영역의 저항률의 적어도 2배, 적어도 5배, 적어도 10배, 적어도 100배, 적어도 1000배, 적어도 10^4 배, 적어도 10^5 배 또는 적어도 10^6 배일 수 있다. 에칭의 여러 정도들은 에칭 시간 및/또는 에칭제의 강도(즉, 농도)를 통해 제어될 수 있다. 에칭이 일어나는 온도는 에칭의 레이트 및 정도에도 영향을 미칠 수 있다. 전형적으로, 더 높은 온도들에서 에칭은 더 높은 에칭 레이트들이 되게 한다. 여러 실시형태들에서, 에칭은 약 20°C 내지 60°C 사이에서 수행된다.
- [0094] 또 다른 실시형태에서, 저-가시성 패터닝 공정은 초기 부분 에칭 단계 및 후속 가열 단계를 포함한다. 더 구체적으로, 공정은 (1) 제 1 중간 저항률을 갖는 비에칭된 영역, 및 (2) 제 2 중간 저항률을 갖는 에칭된 영역을 제공하기 위해 패터닝에 따라 전도성 필름을 에칭하는 단계로서, 제 2 중간 저항률에 대한 제 1 중간 저항률의 제 1 비는 1000 미만인, 단계; 및 에칭된 영역이 제 1 최종 저항률을 가지며 비에칭된 영역이 제 2 최종 저항률을 갖게 전도성 필름을 가열하는 단계로서, 제 2 최종 저항률에 대한 제 1 최종 저항률의 제 2 비는 적어도 1000이며 에칭된 영역 및 비에칭된 영역은 광학적으로 균일한, 상기 가열하는 단계를 포함한다.
- [0095] 어떤 실시형태들에서, 부분 에칭 단계에 따른 중간 저항률들의 제 1 비는 5 미만, 또는 2 미만이며, 가열단계에 따른 최종 저항률들의 제 2 비는 적어도 10^4 , 또는 적어도 $10^5 \Omega/\square$, 또는 적어도 10^6 이다. 이에 따라, 가열단계와 조합된다면, 초기 에칭 단계는 후속 가열 단계가 에칭 공정을 완료할 수 있을 정도까지만 부분적으로 에칭할 수 있다. 완전히 비-전도성(예를 들면, 적어도 $10^6 \Omega/\square$ 의 저항률을 가짐)이 되게 에칭하는 완전 에칭에 비해서, 부분 에칭은 최종 저항률보다 낮은 중간 저항률에 의해 반영되는 바와 같이, 나노구조들에의 손상을 적게 야기한다. 결국, (부분적으로) 에칭된 영역과 비에칭된 영역 간에 저항률들에 제 1 비는 완전 에칭이 달성(즉, 제 2 비)하였었을 것보다 실질적으로 더 작다. 그럼에도 불구하고, 나노구조들은 이들이 후속 가열 공정에 의해 완전히 단절될 수도 있을만큼 부분 에칭에 의해 충분히 손상을 받아, 에칭된 영역과 비에칭된 영역 간에 저항률들의 제 2 비는 제 1 비보다 더 커지게 된다.
- [0096] 이 "가열 공정에 의한 에칭"은 나노구조들의 치수들이 부분 에칭 단계로부터 더 작아짐(즉, 더 얇아짐)에 따라 용융 거동에 대한 이들 나노구조들의 증가된 감도에 기인하여 가능하다. 예를 들면, CuCl_2 용액에 의한 에칭은 와이어들의 길이를 따라 매우 작은 부위들로 나노와이어 직경을 감소시키며, 이에 따라 손상을 받은 나노와이어들은 특히 "가열 공정에 의한 에칭"에 의해 완전히 절단되기 쉬워진다.
- [0097] 일반적으로 가열단계는 필름 전도성에 상반되는 영향을 미치기 때문에 가열단계가 부분 에칭된 영역을 적은 전도성 또는 비-전도성이 되게 할 것으로는 예상되지 않는다. 본원에 기술된 바와 같이, 가열단계는 주어진 샘플

의 필름 전도성을 증가시키기 위해 후-처리 단계로서 채용될 수 있다. 반면, 부분 에칭된 필름에서, 부분 에칭에 의해 야기된 손상은 용융 거동들에 대한 나노구조들의 감도를 예상외로 변경하며, 이것은 나노구조들이 파손되기 쉽게 하여, 필름 전도성이 감소되게 한다.

[0098] 바람직하게, "가열 공정에 의한 에칭"에 의해 준비된 패터닝된 전도성 필름의 에칭된 영역 및 비에칭된 영역은 광학적으로 균일하여, 저-가시성 패턴들이 되게 한다. 부분 에칭은 나노구조들을 완전 에칭보다는 덜 한 정도로 얇아지게 하여, 이에 따라 헤이즈가 덜 변화되게 하는 것으로 생각된다. 또한, 추가적인 가열단계는 공정을 더 확실해지게 한다. 예를 들면, 어떤 이유에서건, 초기 에칭 단계가 예상보다 덜 효과적일지라도, 후속 가열 단계가 전도성 필름의 에칭된 영역을 적은 전도성 또는 비-전도성이 되게 하는 공정을 완료할 수 있다.

[0099] 선택적으로, 전-처리 단계는 에칭 표면의 습윤 거동을 개선하고 표면 에너지를 변화시킴으로써 보이지 않는 패턴 또는 저-가시성 패턴을 형성하기에 앞서 수행될 수 있다. 논의된 바와 같이, 산소 플라즈마 및 UV 오존은 적합한 전-처리들의 예들이다.

[0100] 스크린 인쇄

[0101] 본원에 개시된 임의의 에칭제 제제를 도포하는 한 방법은 스크린 인쇄(screen print)에 의한 것이다. 당업자가 이해하는 바와 같이, 스크린 인쇄는 일반적으로 잉크가 스크린을 통해 기관으로 통과하는 것을 차단하는 하나 이상의 피처(feature)들을 포함하는 스텐실(stencil)을 지지하기 위해 메시(mesh) 또는 스크린(screen)을 사용하는 기관에 코팅 용액(또는 "잉크")을 도포하는 방법이다. 잉크는 롤러(roller), 스퀴즈(squeege), 또는 스크린의 표면을 가로질러 이동되는 그외 이러한 장치에 의해 스크린을 통과해 나아가게 되어, 이에 따라 스텐실의 잉크-차단 피처들에 대응하는 영역들은 제외하고 잉크가 기관 상에 분배되게 한다. 여러 실시형태들에서, 잉크처럼, 에칭제 제제는 에칭될 기관(예를 들면, 투광 전도체) 상에 스크린-인쇄될 수 있다. 이에 따라, 일 실시형태는 (1) 복수의 상호연결된 금속 나노와이어들을 포함하는 투광 전도체를 제공하는 단계; (2) 패턴에 따라 투광 전도체 상에 산 에칭제를 스크린-인쇄하는 단계; 및 (3) 에칭된 영역 및 비에칭된 영역을 정의하는 패턴에 따라 에칭함으로써 패터닝된 투광 전도체를 제공하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

[0102] 또 다른 실시형태들에서, 산 에칭제는 본원에 기술된 스크린-인쇄가능 에칭제 제제이다. 다른 실시형태들에서, 투광 전도체는 상호연결된 금속 나노와이어들을 내장하는 바인더를 더 포함한다.

[0103] 어떤 실시형태들에서, 에칭된 영역은 금속 나노와이어들에의 구조 상의 손상에 기인하여 더 이상 전도성이 아니다. 다른 실시형태들에서, 에칭된 영역은 전도성인 채로 있지만 비에칭된 영역보다는 낮은 전도성을 갖는다.

[0104] 어떤 실시형태들에서, 에칭제들은 실질적으로 광학적으로 균일한 외양을 갖는 패터닝된 투광 전도체를 제공하기 위해 선택될 수 있다. 더 구체적으로, 에칭된 영역 및 비에칭된 영역은 실질적으로 동일한 광학적 투과율 및 헤이즈를 갖는다. 특히, 산화제(oxidizer)와 할로젠화염과의 조합을 포함하는 에칭제들은 "보이지 않는" 또는 "저가시성" 패턴들을 생성할 수 있다. 본 출원의 양수인인 Cambrios Technologies Inc. 이름의 PCT/US2011/25941을 참조한다.

[0105] 또 다른 실시형태에서, 방법은 투광 전도체를 어닐링하는 단계를 더 포함한다.

[0106] 또 다른 실시형태에서, 방법은 패터닝된 투광 전도체를 세척하는 단계를 더 포함한다. 일반적으로, 세척은 하나 이상의 용매들(예를 들면, 물)로 린스하는 단계, 하나 이상의 용매들을 포함하는 용매 조(bath) 내에 담그거나, 하나 이상의 용매들로 가압 분사하는 단계를 포함할 수 있다. 일 실시형태에서, 패터닝된 투광 전도체는 염기성(basic) 용액으로 세척하고 이어 물로 세척한다. 염기성 또는 알칼리성 용액은 pH > 7을 갖는 임의의 용액일 수 있다. 이러한 용액들은, 제한없이, 예를 들면, 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 암모늄 수산화물(NH₄OH)과 같은 알칼리성 금속 수산화물들; 및 삼차 및 사차 아민들(예를 들면, 테트라메틸 암모늄 수산화물 및 트리메틸아민)을 포함하는 유기염기들을 포함한다. 실시예14에서 예시된 바와 같이, 염기 세척은 동일 기간의 사용 후에 훨씬 적은 저항 변동에 의해 입증되는 바와 같이, 패터닝된 투광 전도체에 향상된 신뢰성 및 안정성을 제공할 수 있다.

[0107] 에칭제 제제들

[0108] 본원에 개시된 에칭제들의 어느 것이든 본 발명에 따라 스크린-인쇄가능 에칭제로 제제될 수 있다. 일반적으로, 그리로 제한없이, 본 발명에 따른 스크린-인쇄가능 에칭제들은 극성 용매(예를 들면, 물 또는 알콜), 하나 이상의 산들을 포함할 수 있고, 선택적으로 하나 이상의 금속 할로겐화물들(금속 염화물들을 포함), 하나 이상의 계면활성제들 및 하나 이상의 폴리머들을 포함할 수도 있다.

- [0109] 에칭제는 하나 이상의 산들의 존재에 따라 산성이다. 산들은, 제한없이, 질산(HNO₃), 인산(H₃PO₄), 아세트산(HOAc), 및 염산(HCl)을 포함할 수 있다. 금속염화물들은, 제한없이, 염화제2철 및 염화구리를 포함할 수 있다. 산(들) 단독이거나, 혹은 산(들)과 금속 할로겐화물과의 조합인, 산성 에칭제는 금속 나노와이어들이 더 이상 전도성이 아니거나 비에칭된 금속 나노와이어들보다 적은 전도성이 되도록 금속 나노와이어들이 구조적으로 약화되게 금속 나노와이어들(바인더와 함께, 또는 바인더 없이)을 에칭한다. 전형적으로, 에칭제 제제의 총 중량의 약 10% - 25%, 또는 25% - 40%, 또는 40% - 65%, 또는 40% - 70%, 또는 45% - 75%의 산의 총량(하나 이상의 산들을 포함)을 포함한다.
- [0110] 어떤 실시형태들에서, 에칭제 제제는 에칭제 제제의 0.25% - 1.25% (w/w), 또는 0.5% - 2.5% (w/w), 또는 0.75% - 3.75% (w/w), 또는 0.8% - 4% (w/w), 또는 1 - 5% (w/w)의 양으로 질산을 포함한다.
- [0111] 다른 실시형태들에서, 에칭제 제제는 에칭제 제제의 0.25% - 1.25% (w/w), 또는 0.5% - 2.5% (w/w), 또는 0.75% - 3.75% (w/w), 또는 0.8% - 4% (w/w), 또는 1 - 5% (w/w)의 양으로 염산을 포함한다.
- [0112] 하나 이상의 계면활성제들 및/또는 하나 이상의 폴리머들과 같은 첨가물들은 화학적으로 에칭에 기여하지 않는다. 그러나, 이들은 에칭제 제제들의 유동학적 거동들 및 에칭 품질을 제어 또는 조절하는 데에 있어서는 중요할 수 있다. 예를 들면, 스크린-인쇄가능 에칭제 제제 내에 하나 이상의 계면활성제 첨가물들의 사용은 에칭 시간을 감소시키고, 균일성을 개선하고, 잔류물을 감소시키고, 및/또는 드랙아웃(dragout)을 감소시킬 수 있다. 스크린-인쇄가능 에칭제 제제에 사용될 수 있는 계면활성제들의 비제한적 예들은 3M사로부터 입수할 수 있는 Novec[®] 4300, 둘 다 DuPont사로부터 구입할 수 있는 Capstone[®] FS-10 및 Capstone[®] FS-50을 포함한다.
- [0113] 스크린-인쇄가능 에칭제 제제에 하나 이상의 폴리머 첨가물의 사용은 리플로(reflow)가 감소되고 에칭 패턴이 정확하게 재현될 수 있도록 에칭제의 점도를 증가시킬 수 있다. 바람직하게, 사용되는 폴리머는 폴리머 자체가 절단되지 않도록 내산성(acid-resistant)이다. 스크린-인쇄가능 에칭제 제제에 사용될 수 있는 폴리머들의 비제한적 예들은 PolyAMPS, 즉, 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술포산), 및 Evonic Degussa사로부터 구입될 수 있는 Vestosint[®] 2070 및 Vestosint[®] 2159로 판매되는 미세 폴리아미드 분말들을 포함한다. 여러 실시형태들에서, 스크린-인쇄가능 에칭제는 적어도 5% (w/w)의 폴리머, 또는 적어도 10% (w/w)의 폴리머, 또는 적어도 15% (w/w)의 폴리머, 또는 적어도 20% (w/w)의 폴리머를 포함한다. 스크린-인쇄가능 에칭제는 이외 다른 공지된 스크린-인쇄가능 재료들의 점도의 전형인 점도를 갖는다. 어떤 실시형태들에서, 스크린-인쇄가능 에칭제는 5,000 - 150,000 cP 범위 내의 점도를 갖는다. 다른 실시형태들에서, 스크린-인쇄가능 에칭제는 50,000 - 100,000 cP 범위 내의 점도를 갖는다.
- [0114] 스크린-인쇄가능 에칭제들로 제제될 수 있는 추가의 에칭제들은 PCT/US2011/25941에 기술된 것들을 포함한다. 더 구체적으로, 에칭제는 산화제 및 할로겐화물을 포함한다. 더 구체적 실시형태들에서, 산화제는 FeCl₃, CuCl₂, HNO₃, I₂, H₂O₂, 또는 O₂이며 할로겐화물염화은 또는 요오드화물이다. 산화제와 할로겐화물과의 모든 조합들은 이 발명의 범위 내에 있다. 더 구체적 실시형태들에서, 에칭제는 FeCl₃ 및 HCl를 포함하거나, 에칭제는 CuCl₂ 및 HCl를 포함하거나, 에칭제는 HNO₃ 및 HCl를 포함한다. 점도를 조절하기 위해 제제에 PolyAMPS 및 미세 폴리아미드 분말들과 같은 내산성 폴리머들이 첨가될 수도 있다.
- [0115] 투광 전도체 구조들, 이들의 전기적 및 광학적 특성들, 및 제조 방법들이 다음의 비제한적 예들에 의해 더 상세히 예시된다.
- [0116] 실시예들
- [0117] 실시예1
- [0118] 은 나노와이어들의 합성
- [0119] 은 나노와이어들은, 예를 들면, Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, & Y. Xia, "Crystalline silver nanowires by soft solution processing", Nanoletters, (2002), 2(2) 165-168에 기술된 "폴리올(polyol)" 방법에 따라, 폴리(비닐 피롤리돈)(PVP)의 존재 하에 에틸렌 글리콜 내 용해된 질산은의 환원에 의해 합성되었다. Cambrios Technologies사의 이름으로 미국특허출원번호 11/766,552에 기술된 수정된 폴리올 방법은 통상의 "폴리올" 방법보다 더 높은 수율들로 더 균일한 은 나노와이어들을 생산한다. 이 출원 전체를 본원에 참조문헌으로서 포함시킨다.

- [0120] 실시예2
- [0121] 투광 전도체의 준비
- [0122] 기관으로서 필름 5 μm 두께의 Autoflex EBG5 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)가 사용되었다. PET 기관은 광학적으로 투명한 절연체이다. PET 기관의 광 투과율 및 헤이즈를 표2에 나타내었다. 달리 명시하지 않는 한, 광 투과율은 ASTM D1003에서의 방법을 사용하여 측정되었다.
- [0123] 은 나노와이어들의 수성 분산액이 먼저 준비되었다. 은 나노와이어들은 폭이 약 70nm 내지 80nm이었으며 길이는 약 8 μm 이었다. 은 나노와이어들(AgNW)의 농도는 약 0.5 %w/v의 분산액이었으며, 광학적 밀도는 약 0.5(분자 디바이시스 스펙트라 Max M2 플레이트 리더로 측정됨)이었다. 이어서, 분산액은 나노와이어들이 기관 상에 침전되게 함으로써 PET 기관 상에 코팅되었다. 당업자가 아는 바와 같이, 이외 다른 코팅 기술들, 예를 들면, 협채널에 의해 계량되는 플로, 다이 플로, 사면 플로, 등이 채용될 수 있다. 나노와이어들 간에 상호작용들뿐만 아니라 유체의 점도 및 전단(shear) 거동은 코팅된 나노와이어들의 분포 및 상호연결성에 영향을 미칠 수 있음이 더욱 이해된다.
- [0124] 이후에, 은 나노와이어들의 코팅된 층은 물 증발에 의해 건조되게 하였다. "망 층"이라고도 하는 배어(bare) 은 나노와이어 필름이 PET 기관 상에 형성되었다. (AgNW/PET) 광 투과율 및 헤이즈는 BYK Gardner Haze-gard Plus를 사용하여 측정되었다. 표면 저항률은 Fluke 175 True RMS 멀티미터를 사용하여 측정되었다. 결과들을 표2에 나타내었다. 나노와이어들의 상호연결성 및 기관의 부위 피복성이 광학적 또는 주사전자현미경으로 관찰될 수 있다.
- [0125] 메틸 에틸 케톤(MEK)에 폴리우레탄(PU)(Minwax Fast-Drying 폴리우레탄)을 혼합하여 1:4 (v/v) 점성이 있는 용액을 형성함으로써 매트릭스 재료가 준비되었다. 매트릭스 재료는 스핀-코팅에 의해 배어 은 나노와이어 필름 상에 코팅되었다. 이 기술에 공지된 다른 방법들, 예를 들면, 닥터 블레이드, 메이저 로드(Meyer rod), 드로우-다운(draw-down) 또는 커튼(curtain) 코팅이 사용될 수 있다. 매트릭스 재료는 실온에서 약 3 시간 동안 경화되었으며, 이 동안에 용매 MEK이 증발되고 매트릭스 재료는 굳어졌다. 대안적으로, 경화는 예를 들면, 약 2 시간 동안 50 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 오븐 내에서 행해질 수 있다.
- [0126] PET 기관 상에 전도성층을 갖는 투광 전도체(AgNW/PU/PET)가 이와 같이 하여 형성되었다. 매트릭스 내 은 나노와이어들의 전도성층은 약 100 nm 두께였다. 이의 광학적 및 전기적 특성들이 측정되었으며 결과들을 표2에 나타내었다.
- [0127] 투광 전도체는 테이프 테스트를 더 거쳤다. 더 구체적으로, 3M Scotch[®] 600 접착 테이프가 매트릭스의 표면에 단단히 도포되었으며 이어서 예를 들면, 박리에 의해 제거되었다. 임의의 느슨한 은 나노와이어들은 테이프와 함께 제거되었다. 테이프 테스트 후에, 투광 전도체의 광학적 및 전기적 특성들이 측정되었으며 결과들을 표2에 나타내었다.
- [0128] 비교를 통해, 매트릭스만 있는 필름이 위에 기술된 바와 동일한 조건들 하에서 PET 기관(PU/PET) 상에 형성되었다. PU/PET의 광학적 특성들(광 투과율 및 헤이즈) 및 전기적 특성들 또한 표2에 제공되었다.
- [0129] 표2에 나타난 바와 같이, PET 기관(PU/PET) 상에 형성된 매트릭스만 있는 필름은 헤이즈 값 뿐만 아니라 광 투과율이 PET 기관보다는 약간 높았다. 어느 것도 전도성이 아니었다. 이에 비해, PET 상에 배어 은 나노와이어 필름은 60 Ω/\square 의 표면 저항률을 기록하였다. PET 상에 배어 은 나노와이어 필름의 증착은 광 투과율을 낮추었으며 헤이즈를 증가시켰다. 그러나, PET 상에 배어 은 나노와이어 필름은 여전히 광 투과율이 80% 이상인 광학적으로 투명한 것으로 간주되었다. PET 상에 배어 은 나노와이어 필름의 광학적 및 전기적 특성들은 전형적으로 60 내지 400 Ω/\square 의 범위인 PET 기관들 상에 형성된 금속 산화물 필름들(예를 들면, ITO)과 비슷하거나 이보다 우수하였다.
- [0130] 표2에 더욱 나타난 바와 같이, 폴리우레탄 매트릭스 내 은 나노와이어들에 기초한 투광 전도체는 PET 상에 배어 은 나노와이어 필름과는 광 투과율이 거의 동일하였고 헤이즈는 약간 더 높았다. 투광 전도체의 저항률은 배어 은 나노와이어 필름과는 동일한 그대로였으며, 매트릭스 재료의 코팅은 은 나노와이어 필름을 교란시키지 않았음을 나타낸다. 이와 같이 하여 형성된 투광 전도체는 광학적으로 투명하였으며, PET 기관들 상에 형성된 금속 산화물 필름들(예를 들면, ITO)과는 표면 저항률이 비슷하거나 더 우수하였다.
- [0131] 또한, 테이프 테스트는 투광 전도체의 저항률 또는 광 투과율을 변경하지 않았으며, 헤이즈를 약간만 증가시켰

다.

표 2

[0132]	투광 매질들	광 투과율	헤이즈(%)	저항률Ω/□
	PET	91.6	0.78	비-전도성
	PU/PET	92.3	0.88	비-전도성
	AgNW/PET	87.4	4.76	60
	AgNW/PU/PET	87.2	5.74	60
	테이프 테스트 후	87.2	5.94	60

[0133] 실시예3

[0134] 산-에칭(1)

[0135] 먼저 전도성 은 나노와이어층이 PET 기판 상에 형성되었다. 패턴에 따라 나노와이어층 상에 UV-경화가능 아크릴 레이트가 증착되었다. 매트릭스를 건조되게 하여 부분적으로 경화되었다. 매트릭스는 전형적으로 약 50 nm - 300 nm의 두께였다. 표면 전도성은 매트릭스에 의해 비보호된 부위들에서만이 아니라 매트릭스에 의해 보호된 부위들에서 검출되었다.

[0136] 이어서, 투광 전도체 시트는 1% HNO₃, 1% NaNO₃ 및 5ppm의 KMnO₄을 포함한 산-에칭 용액에 노출되었다.

[0137] 1분 이내에, 매트릭스에 의해 보호된 부위에 이웃한 영역부터 은 나노와이어들의 에칭이 시작되었다. 나노와이어층의 용해 및 파열은 매트릭스에 의해 비보호된 부위에서 분명하였다.

[0138] 2분간 에칭으로, 비보호된 더 많은 은 나노와이어들이 용해되어 명확한 패턴이 나타났다. 4분 끝에서, 모든 비 보호된 은 나노와이어들이 에칭되었으며 투광 전도체 시트를 물로 린스함으로써 제거되었다. 보호된 부위는 전도성인 상태로 있었다. 선택적으로, 매트릭스로 보호된 부위 내 부분적으로 경화된 매트릭스는 더욱 경화될 수 있다.

[0139] 실시예4

[0140] 산-에칭(2)

[0141] 10 ppm의 KMnO₄이 사용된 것을 제외하고는 실시예3에 기술된 바와 같이 투광 전도체 시트가 준비되고 패터닝되었다. 비보호된 나노와이어들은 에칭의 30초 이내에 에칭되었으며 명확한 패턴이 약 1분 동안 에칭 후에 형성되었다. 또한, 매트릭스가 있었던 부위는 에칭 용액에 의해 에칭되지 않거나 교란되지 않았다. 실시예9에서와 같이, 보호된 부위는 에칭 후에 표면-전도성인 채로 있었다. 패터닝된 표면의 전도성 영역과 비-전도성 영역 간에 계면에서, 나노와이어들은 실제로 단절되며, 에칭에 앞서, 비-전도성 영역 안까지 확장하였던 이들 단절된 나노와이어들의 부분들은 에칭된다. 이렇게 하여, 단절된 와이어들의 남은 부분들은 에칭에 앞서 와이어들의 원래의 길이들보다 더 짧아진다.

[0142] 실시예5

[0143] 표면 전-처리

[0144] 투광 전도체 샘플들은 습식-에칭 공정에 의해 패터닝되었다. 에칭에 앞서, 투광 전도체는 패턴(물리 마스크 또는 포토레지스트 마스크)에 따라 마스크되었으며 비-마스크된 영역들에서 표면-처리되었다. 비-처리된 샘플에 비해, 표면-처리된 투광 전도체들은 훨씬 더 높은 레이트로 에칭되었다.

[0145] 물리 마스크를 사용:

[0146] 투광 전도체 샘플들은 먼저 요망되는 투광도 및 전도성으로, 폴리카보네이트, 유리 또는 PET를 포함하는 기판들 상에 스핀-코팅(또는 그의 다른 증착 방법)에 의해 은 나노와이어 필름을 형성함으로써 준비되었다. 이어서, 은 나노와이어 필름은 Addison Clear Wave AC YC-5619 하드 코팅으로(스핀-코팅에 의해) 코팅되었다. 하드 코팅 재료는 베이킹되고 완전히 UV로 경화되었다.

[0147] 요망되는 패턴을 가진 마스크(예를 들면, 플라스틱 필름)가 투광 전도체 샘플의 하드 코팅 상에 놓여져 이와 접촉하였다. 마스크는 에칭될 영역들(비-마스크된)을 정의하였다. 비-마스크된 영역은 10분 동안 O₂ 플라즈마 혹은

10분 동안 UV 오존 처리를 받았다.

[0148] 마스크가 제거되었으며 샘플은 제거되어 DI에서 린스되고 공기로 건조되기 전에 10초 동안 100% Transene Ag 에칭제 타입 TFS 내에 담그어졌다.

[0149] 포토레지스트 마스크를 사용:

[0150] 물리 마스크 대신에, 포토레지스트 재료가 은 나노와이어 필름(하드 코팅을 가짐) 상에 스핀-코팅될 수 있다. 요망되는 패턴에 따라 UV 광에 노출되었을 때, 포토레지스트 재료는 마스크 안에서 경화한다. 투광 전도체 샘플들은 위에 기술된 공정에 따라 표면 처리되고 에칭될 수 있다.

[0151] 결과들:

[0152] 도시된 바와 같이, 각각 산소 플라즈마 및 UV 오존에 의해 전-처리되었던 샘플 1 및 샘플 2는 에칭의 10 초 이내에 비-전도성(무한 저항률)이 되었다. 이에 비해, 비-처리된 샘플 3은 에칭의 6분 후에 전도성인 상태로 있었다.

[0153] 샘플 4는 회석 에칭제가 사용되었던 보이지 않는 패턴링의 공정을 예시한다. 산소 플라즈마 처리에 이어, 5% Transene Ag 에칭제 타입 TFS를 사용한 패턴링은 실질적으로 균일한 광학적 특성들을 가진 패턴링된 투광 전도체를 생성하였다. 회석 에칭제는 나노와이어들을 완전히 제거함이 없이 투광 전도체 필름을 비-전도성이 되게 하는 것으로 생각된다.

[0154] 샘플 1 - 산소 플라즈마로 전-처리됨

O ₂ 플라즈마로 처리된 필름	총 에칭 시간	초기	10초
	필름 저항률(오옴)	66.4	무한
	2 pt 접촉 저항(오옴)	70	무한
	% 투광도	87.6	90.0
	% 헤이즈	2.33	1.10

[0155]

[0156] 샘플 2 - UV 오존으로 전-처리됨

UV 오존으로 처리된 필름	총 에칭 시간	초기	10초
	필름 저항률(오옴)	63.5	무한
	2 pt 접촉 저항(오옴)	60	1100
	% 투광도	87.8	90.2
	% 헤이즈	2.33	1.10

[0157]

[0158] 샘플 3 - 비-처리됨

	필름 저항률(오옴)	57.4	90.9	110.2	130.5	234.1	473.9
	2 pt 접촉 저항(오옴)	70	1100	1000	1000	6000	1M
	% 투광도	87.7	87.9	87.9	88.0	88.1	88.2
	% 헤이즈	2.28	2.16	2.09	2.08	2.00	1.95

[0159]

[0160] 샘플 4 - 회석 에칭제

5% Ag 에칭제 용액	총 에칭 시간	초기	O ₂ 플라즈마	10초	100초
	필름 저항률(오옴)	55	65.9	무한	무한
	2 pt 접촉 저항(오옴)	60	65	무한	무한
	% 투광도	87.6	87.3	87.8	88.0
	% 헤이즈	2.71	2.84	4.93	4.40

[0161]

[0162] 실시예6

[0163] 저-가시성 패턴링

[0164] HPMC, 은 나노와이어들, 및 물의 현탁액이 준비되었다. 현탁액은 HPMC 매트릭스 내 은 나노와이어들의 얇은 전도성 필름을 형성하기 위해 유리 기판 상에 스핀-코팅되었다. 전도성층은 약 88.1%의 광학적 투과율(T%) 및 약

2.85%의 헤이즈(H%)로, 광학적으로 투명하였다. 전도성층은 또한 약 25Ω/□의 표면 저항률을 가진 매우 표면-전도성이다.

[0165] 이후에, 전도성 필름의 영역은 산화제, 예를 들면, 0.5% 차아염소산염을 갖는 표백제 용액으로 2분동안 처리되었다. 이어서, 처리된 필름은 물로 린스되었으며 질소 분위기에서 건조되었다. 필름의 처리된 영역은 비-처리된 영역의 광학적 특성들과 비교했을 때 실질적으로 동일한 투과율(89.1 T%) 및 헤이즈(5.85 H%)를 보였다. 처리된 영역 및 비-처리된 영역은 시각적으로 균일하였다.

[0166] 그러나, 처리된 영역의 표면 저항률은 몇 자리수의 크기만큼 증가하였으며 효과적으로 절연이 되었다. 또한, 은 나노와이어들은 절단되었으며 혹은 염화은과 같은 불용성 및 절연 은염으로 전환되었을 수도 있었다.

[0167] 은 나노와이어-기반의 전도성 필름은 더 강하고 더 농축된 산화제인 30% 과산화수소로 처리되었다. 처리된 영역에서, 거의 모든 나노와이어들 및 유기 HPMC 매트릭스는 용해되었다. 처리된 영역 및 비-처리된 영역에서 광학적 특성들은 현저히 상이하였다.

[0168] 실시예7

[0169] HPMC, 은 나노와이어들 및 물의 현탁액이 준비되었다. 현탁액은 HPMC 매트릭스 내 은 나노와이어들의 얇은 전도성 필름을 형성하기 위해 유리 기판 상에 스핀-코팅되었다. 전도성층은 약 89.1%의 광학적 투과율(T%) 및 약 3.02%의 헤이즈(H%), 약 45Ω/□의 표면 저항률로, 광학적으로 투명하였다.

[0170] 투광 전도체의 영역은 서로 다른 시간량들 동안 아세토니트릴(ACN)(0.5mg/ml)를 가진 TCNQ 용액 내에 담그어지고, 린스되고, 질소 분위기에서 건조되었다. 아래 표3은 TCNQ 용액에 노출된 투광 전도체의 영역의 투광도, 헤이즈 및 저항률이 노출되는 시간량에 따라 어떻게 달라졌는가를 나타낸다.

표 3

	담그기 전	10초	20초	60초
T%	89.1	89.3	90.0	91.3
H%	3.02	2.36	1.74	0.53
오염/스퀘어	45	112	1700	개방회로

[0172] 표3에 나타낸 바와 같이, 광학적 특징들이 비교적 약간 변하고, 처리된 영역의 저항률에서의 변화는 처리된 영역이 노출된 시간량을 변경함으로써 제어될 수 있다.

[0173] 실시예8

[0174] 처리된 영역의 저항률에서의 변화는 변경된 저항률의 영역을 처리하기 위해 사용되는 화학물질에 따라 제어될 수도 있다. 실시예7에서 위에 기술된 바와 같이 투광 전도성 샘플이 준비되었다. 샘플의 영역은 가변 시간량들 동안 Pd(AcO)₂ 및 ACN(1mg/mL)의 용액 내에 담그어졌다. 이어서, 샘플은 ACN으로 두 번 린스되고 질소 분위기에서 건조되었다. 아래 표4는 샘플이 용액에 노출되었던 시간량의 함수로서 광학적 특징들(투광도 및 헤이즈) 및 저항률에서의 변화를 나타낸다.

표 4

	담그기 전	1분	11분	35분	66분
T%	89.5	89.4	89.2	88.7	88.5
H%	2.80	2.82	2.81	2.66	2.56
오염/스퀘어	51	47	58	173	193

[0176] 표3 및 표4의 비교에 의해 예시된 바와 같이, 노출된 영역의 저항률이 시간에 따라 변하는 양은 영역이 노출되는 화학물질에 따라 변할 수 있다.

[0177] 실시예9

[0178] 포토레지스트 패터닝 방법

[0179] 0.2% HPMC, 250 ppm TritonX100 및 은 나노와이어들로 구성된 은 나노와이어 분산액이 준비되었다. 분산액은 기

판 상에 스핀-코팅되었고 180℃에서 90초 동안 베이킹되었다. 이어서, 이 나노와이어 필름은 2.5 μm 투광 도전성 필름을 만들기 위해 AZ-3330F 포토레지스트로 스핀-코팅되었다. 이어서, 투광 전도체는 60초 동안 110℃에서 베이킹되었다. 포토마스크는 포토레지스트 층의 부분과 접촉하여 배치되었고, 투광 전도체는 12mW/cm²에서 20초 동안 광에 노출되었다. 이어서, 전도체는 110℃에서 60초 동안 베이킹되었다.

[0180] 이어서, 포토레지스트는 AZ300MIF 현상기로 현상되고, 린스되고 원심 건조되었다. 이어서, 전도체는 10초 동안 Transene 은 에칭제에 노출되고, 린스되고, 원심 건조되었다. 이어서, 포토레지스트는 아세톤을 사용하여 벗겨내었다. 투광 전도체는 PGME에서 2.5% 희석된 Polyset PCX35-39B가 오버코팅되었으며 이어서 180℃에서 45분 동안 경화되었다. 결과적인 패터닝된 투광 전도체는 5 μm 내지 10 μm의 선폭을 가졌다. 더 큰 패턴 선폭들은 포토레지스트 및 본원에 개시된 다른 패터닝 방법들을 사용하여 얻어졌다. 예를 들면, 10 μm 내지 300 μm 및 10 μm 내지 50 μm의 선폭들이 얻어졌다.

[0181] 실시예10

[0182] 염화구리 에칭제에 의한 저-가시성 패터닝

[0183] 180g의 농축된 HCl(37% w/w) 및 580g의 물을 240g의 CuCl₂·2H₂O에 혼합함으로써 에칭제 용액이 준비되었다. CuCl₂의 최종 농도는 약 19%이었으며 HCl은 6.8%이었다.

[0184] 나노와이어들의 전도성 필름은 본원에 기술된 방법들에 따라 준비되었다. 전도성 필름은 에칭되었으며, 두 영역들이 광학적 특성들에 약간의 차이를 보였고 그러면서도 에칭된 영역은 적은 전도성이었으며 약 20,000Ω/sq의 저항률을 가졌음이 관찰될 수 있었다.

[0185] 실시예11

[0186] 저-가시성 패터닝 - 가열에 의한 에칭

[0187] 실시예11은 부분 에칭 단계와 후속 가열 단계를 조합함으로써 전도성 필름에 저-가시성 패터닝을 생성함을 예시한다. 본원에 논의된 바와 같이, 가열은 에칭된 영역을 더욱 비-전도성 또는 적은 전도성이 되도록 함으로써 에칭을 완료한다.

[0188] 표5는 가열단계 단독으로 실제로 필름 전도성을 증가시킴을 보여준다. 시도 A 및 시도 B에서, 전도성 필름들(또는 샘플들)은 5분 및 30분 동안 각각 가열되었으며, 이들의 시트 저항률들(R_s)은 5 내지 10 퍼센트만큼 감소되었다.

표 5

		가열 단계
시도 A	R _s (t=0)	R _s (130℃에서 t= 5분)
	106 Ω/sq	94.5 Ω/sq
시도 B	R _s (t=0)	R _s (130℃에서 t= 30분)
	106 Ω/sq	98.5 Ω/sq

[0190] 표6은 부분적으로 에칭된 샘플에 가열이 미치는 영향을 보여준다. 열거된 3번의 시도들에서, 샘플들은 이들의 시트 저항률이 근사적으로 1000Ω/sq이 될 때까지 CuCl₂ 에칭제(실시예18에 기술된 바와 같은)를 사용하여 화학적으로 에칭되었다. 이어서, 이들은 5분만큼, 그러나 130℃에서 1분만큼 동안 가열되었다. 각 시도에서, 가열단계는 샘플을 비-전도성이 되게 할만큼 충분하였다. 즉, 초기에 에칭 공정에 의해 야기되었던 나노와이어 망의 손상은 가열 공정에 의해 완료되었다.

표 6

		에칭단계	가열단계
시도 C	R _s (t=0)	R _s (대략 36℃에서 에칭조 내에서 t= 90s)	R _s (130℃에서 t= 5분)
	106 Ω/sq	1000 Ω/sq	비-전도성
시도 D	R _s (t=0)	R _s (대략 40℃에서 에칭조 내에서 t= 70s)	R _s (130℃에서 t= 5분)
	121 Ω/sq	1200 Ω/sq	비-전도성

시도 E	$R_s(t=0)$	R_s (대략 32°C에서 에칭조 내에서 $t=120s$)	R_s (130°C에서 $t=1$ 분)
	121 Ω/sq	1000 Ω/sq	비-전도성

[0192] 표7은 초기 화학적 에칭 단계가 불충분하다면, 즉, 나노와이어들에의 손상이 불충분하다면, 후속 가열 단계로도 샘플들을 비-전도성이 되게 하기는 어렵게 됨을 보여준다. 시도 F에서, 샘플은 이의 저항이 108에서 120 Ω/sq 로 변화될 때까지 에칭되었다. 130°C에서 1분 동안 후속 가열은 샘플 저항을 변화시키지 않는다. 시도 G에서, 또 다른 샘플이 이의 저항이 121에서 198 Ω/sq 로 변화될 때까지 에칭되었다. 25분까지의 동안에 130°C에서 후속 가열은 샘플의 저항률을 계속하여 증가시켰지만, 시트 저항(sheet resistance)은 685 Ω/sq 를 넘어서지 못했다. 이것은 가열단계가 에칭을 완료하기 위해 초기 부분 에칭이 에칭된 영역을 임계 저항률(나노구조들에의 손상의 정도를 나타낸다)에 도달되게 하는 것이 중요함을 보여준다.

표 7

[0193] 시도 F	$R_s(t=0)$	R_s (대략 33°C에서 에칭조 내에서 $t=60s$)	R_s (130°C에서 $t=1$ 분)					
	108 Ω/sq	120 Ω/sq	122 Ω/sq					
[0193] 시도 G	$R_s(t=0)$	R_s (대략 32°C에서 에칭조 내에서 $t=90s$)	R_s (130°C에서 $R_s(t)$)					
	121 Ω/sq	198 Ω/sq	t(분)	1	2	5	15	25
			R_s	310	340	450	600	685

[0194] 표8은 2개의 패터닝된 샘플들의 광학적 특성들을 비교한 것으로: 시도 I에서 샘플은 비-전도성이 되게 화학적으로 에칭되었으며($CuCl_2$ 에칭제에 의해), 시도 H에서 샘플은 부분적으로 에칭된 후 가열되었다.

[0195] 시도 H에서, 초기 부분 에칭은 저항률을 105 Ω/sq 에서 602 Ω/sq 가 되게 하였고, 이것은 후속 가열 단계가 샘플을 비-전도성이 되게 하는데 충분하였다. 도식된 바와 같이, 최종의 광학적 특성들은 샘플의 초기 특성들(에칭에 앞서)과 거의 동일하였는데, 즉, 헤이즈(H%)에 있어서 차이는 약 0.01%이고, 투과율(T%)에 있어서 차이는 0.1%이었다. 샘플은 저-가시성 패턴들을 가졌다.

[0196] 시도 I에서, 샘플은 완전히 비-전도성이 되게 에칭되었다. 여기에서, 투과율이 에칭 전 및 후에 동일한 상태에 있었을지라도, 헤이즈는 전(pre)-에칭 헤이즈 값과 비교했을 때, 약 0.07%만큼 감소하였다. 시도 I(시도 H와 비교하였을 때)의 필름의 에칭된 부위와 비에칭된 부위의 헤이즈 간에 차이가 클수록 에칭된 부위들을 시도 H의 것들보다 더 가시적이게 하였다.

표 8

[0197] 시도 H 비-전도성이 되게 에칭되고 이어 가열	t=0	R_s	T%	H%
	30°C에서 180s 에칭	105 Ω/sq	91.8	1.18
	이어서 130°C에서 90s 가열	602 Ω/sq	91.7	1.27
[0197] 시도 I 비-전도성이 되게 에칭	t=0	비-전도성	91.7	1.19
	32°C에서 180s 에칭	103 Ω/sq	91.8	1.15
		비-전도성	91.8	1.08

[0198] 실시예12

[0199] 나노와이어들의 전도성 망으로부터 형성된 에칭 전도성 필름들에서 스크린-인쇄가능 에칭제 체제들의 효능에 대해 이들이 테스트되었다. 샘플 2" x 2" 나노와이어 전도성 필름들이 본원에 실시예2에 기술된 바와 같이 준비되었다. 표9에 나타난 바와 같은 에칭제 체제들이 준비되어 도 4에 도시된 바와 같이 전도성 필름 샘플들(30)의 중심을 가로질러 라인(20)에 놓여졌다. 표9의 세 번째 열에 나타난 Al 에치(etch)는 50% 내지 70% 인산, 3% 내지 10% 아세트산 및 1% 내지 5% 질산을 포함하였다. 에칭제들을 표9에 나타난 베이킹 온도들 및 시간들에서 필름 샘플들 상에 남아 있게 하였으며 이어 에칭제들을 DI 물을 사용하여 린스하였다. 필름들에 에칭제를 도포하기에 앞서, 에칭제가 도포되었던 라인에 걸쳐 각 샘플의 시트 저항이 Delcom 저항 측정장치를 사용하여 측정되었다. 이 동일 시트 저항은 에칭제의 제거 후에 측정되었다. 에칭 전 및 후에 이 시트 저항에서의 변화로부터, 에칭제 라인에 걸쳐 전기적 분리가 달성되었는지가 판정되었다. 저항 측정들의 결과들을 아래 표9에 나타내었다. 또한, 표9는 에칭제의 임의의 리플로가 관찰되었는지를 나타낸다.

표 9

[0200]

폴리머 유형	%폴리머	%Al 에치	%물	R ₁ 시작 (오옴/s q)	에칭 온도(°C)	에칭 시간	리플로	R ₁ 종료 (오옴/s q)	R에서 변화	% 전기적 분리
PolyAMP S	15.0	0.0	85.0	176.9	70	5	No	174.1	-1.6	x
PolyAMP S	15.0	0.0	85.0	185.1	RT	5	No	187.0	1.0	x
PolyAMP S	11.3	25.0	63.8	198.4	50	1	No	203.2	2.4	x
PolyAMP S	11.3	25.0	63.8	203.2	50	5	No	203.0	0.1	x
PolyAMP S	11.3	25.0	63.8	336.7	50	15	No	1492.0	343.1	x
PolyAMP S	3.8	75.0	21.3	202.0	50	1	Yes	203.2	0.6	x
PolyAMP S	3.8	75.0	21.3	203.2	50	5	Yes	281.6	38.6	x
PolyAMP S	3.8	75.0	21.3	281.6	50	15	Yes	1724.0	512.2	√
PolyAMP S	7.5	50.0	42.5	304.8	50	15	No	2222.0	629.0	√
Vestosint 2070	15.0	85.0	0.0	657.8	50	15	Yes	4545.0	590.9	√
Vestosint 2159	15.0	85.0	0.0	442.4	50	15	Yes	2702.0	510.8	√
Vestosint 2070	22.0	78.0	0.0	~220	50	15	No	NC	>100	√
Vestosint 2159	20.0	80.0	0.0	~220	50	15	No	NC	>100	√

[0201] 실시예13

[0202] 22% Vestosint 2070를 갖는 에칭제 및 50% 내지 70% 인산, 3% 내지 10% 아세트산 및 1% 내지 5% 질산을 포함하는 알루미늄 에칭제(Transene Company, Inc.에 의해 "Al Etchant Type A" 이름으로 판매됨)가 본원의 실시예2에 기술된 바와 같이 준비된 2" X 2" 전도성 필름 샘플 상에 스크린 인쇄되었다. 도 5에 도시된 바와 같이, 4개의 비에칭된 스퀘어들(50)을 형성하기 위해 교차선(40) 패턴으로 에칭제가 인쇄되었다. 샘플은 15분 동안 50°C 오븐에서 베이킹되었으며, 이어 에칭제는 DI 물을 사용하여 샘플에서 린스되었다. 에칭에 앞서, 스퀘어들 간에 유한한 저항이 측정될 수 있었다. 에칭 후에, 스퀘어들은 서로로부터 전기적으로 분리되었다.

[0203] 실시예14

[0204] 금속 나노와이어들을 증착하기 위한 전형적인 잉크 조성은, 중량으로, 0.0025% 내지 0.1% 계면활성제(예를 들면, ZONYL[®] FSO-100에 대해서 바람직한 범위는 0.0025% 내지 0.05%이다), 0.02% 내지 4% 점도 조절제(예를 들면, 하이드록시프로필 메틸셀룰로스(HPMC)에 대해서 바람직한 범위는 0.02% 내지 0.5%이다), 94.5% 내지 99.0%

용매 및 0.05% 내지 1.4% 금속 나노와이어들을 포함한다. 적합한 계면활성제들의 대표적 예들은 ZONYL[®] FSN, ZONYL[®] FSO, ZONYL[®] FSA, ZONYL[®] FSH, Triton(x100, x114, x45), TERGITOL[®], DYNOL[®] (604, 607), n-도데실 β-D-말토사이드, 및 NOVEC[®] 을 포함한다. 적합한 점도 조절제들의 예들은 하이드록시프로필 메틸 셀룰로스(HPMC), 메틸 셀룰로스, 크산탄 검, 폴리비닐 알콜, 카르복시 메틸 셀룰로스, 및 하이드록시 에틸 셀룰로스를 포함한다. 적합한 용매들의 예들은 물 및 이소프로판올을 포함한다.

- [0205] 잉크 조성은 요망되는 농도의 나노와이어들에 기초하여 준비될 수 있고, 이것은 기판 상에 형성된 최종 전도성 필름의 적재 밀도 지수이다.
- [0206] 기판은 나노와이어들이 증착되는 임의의 재료일 수 있다. 기판은 단단하거나 유연할 수 있다. 바람직하게, 기판은 광학적으로 투명한데, 즉, 재료의 광 투과율은 가시 영역(400nm - 700nm)에서 적어도 80%이다.
- [0207] 단단한 기판들의 예들은 유리, 폴리카보네이트들, 아크릴계, 등을 포함한다. 특히, 무-알카리(alkali-free) 유리(예를 들면, 보로실리케이트), 저 알카리 유리, 및 제로-팽창 유리-세라믹과 같은 특수 유리가 사용될 수 있다. 특수 유리는 액정 디스플레이(LCD)를 포함하는 얇은 패널 디스플레이 시스템들에 특히 적합하다.
- [0208] 유연한 기판들의 예들은 폴리에스터들(예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에스터 나프탈레이트, 및 폴리카보네이트), 폴리올레핀들(예를 들면, 선형, 가지가 있는, 환형 폴리올레핀들), 폴리비닐들(예를 들면, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리비닐 아세탈들, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트들, 등), 셀룰로스 에스테르 염기들(예를 들면, 셀룰로스 트리아세테이트, 및 셀룰로스 아세테이트), 폴리에테르술폰과 같은 폴리술폰들, 폴리이미드들, 실리콘, 및 이외 다른 통상의 폴리머 필름들을 포함하나, 이들로 제한되지 않는다.
- [0209] 잉크 조성은 예를 들면, 함께 계류중인 미국특허출원번호 11/504,822에 기술된 방법들에 따라 기판 상에 증착될 수 있다.
- [0210] 구체적인 예로서, 나노와이어들의 수성 분산액, 즉, 잉크 조성이 먼저 준비되었다. 잉크 조성은, 중량으로, 0.2% 은 나노와이어들, 0.4% HPMC, 및 0.025% Triton x100을 포함하였다. 이어, 잉크는 롤-롤(roll-to-roll) 코팅 공정으로 PET 상에 슬롯-다이(slot-dye) 코팅되었다.
- [0211] 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 그외 다른 증착 기술들, 예를 들면, 헵채널에 의해 계량되는 퇴적 플로, 스펀-코팅, 사면 플로, 슬릿 slit 코팅, 그라비어(gravure) 코팅, 마이크로-그라비어 코팅, 비드(bead) 코팅, 딥(dip) 코팅, 등이 채용될 수 있다. 패턴과 함께 또는 없이 기판 상에 잉크 조성을 직접 인쇄하기 위해 인쇄 기술들이 사용될 수도 있다. 예를 들면, 잉크젯, 플렉소 인쇄 및 인쇄가 채용될 수 있다.
- [0212] 코팅 및 건조에 이어, 결과적인 나노와이어층은 일리노이주, 세인트 찰스에 Addison Clearwave로부터 입수될 수 있는 ACW 5619가 슬롯-다이, 롤-롤 공정에서 오버코트되었다. 결과적인 전도성 필름(60)은 실시예9의 포토레지스트 패턴링 방법을 사용하여 도 6에 도시된 바와 같은 라인들(70)로 패턴링되었다. 실시예12 및 실시예13의 스크린-인쇄가능 에칭제 패턴링 방법을 포함한 본 발명에 따라 패턴링된 필름을 형성하기 위해 다른 패턴링 방법들이 사용될 수도 있다. 필름이 본원에 기술된 바와 같이 스크린-인쇄가능 에칭제를 사용하여 패턴링된다면, 에칭제를 인쇄한 후에, 필름은 근사적으로 105초 동안 80°C에서 어닐링될 수 있다.
- [0213] 예를 들면, 위에서 논의된 포토-레지스트 방법 또는 스크린-인쇄가능 에칭제 방법에서 산성 에칭제가 사용되고 패턴링된 필름들이 조(bath) 내에서 혹은 가압 분사로 물로 세척되었다면, 패턴링된 필름의 신뢰성은 감소될 수도 있는 것으로 판정되었다.
- [0214] 특히, Keithly 계측기 소스미터에 의해 측정된 패턴링된 라인들의 시간에 대한 시트 저항은 표준 환경 혹은 증가된 열 및 습도(예를 들면, 90% 습도에서 60°C)의 환경에서 증가할 수 있다. 그러나, 패턴링된 필름이 패턴링 단계 후에 또는 패턴링 및 어닐링 단계들 후에 베이스 용액에 노출되고, 이어 물로 세척된다면, 패턴링된 라인들의 시트 저항에 증가는 낮은 것으로 발견된다.
- [0215] 도 7은 본 발명에 따른 방법을 예시한 흐름도(80)이다. 보다 구체적으로, 전도성 필름이 먼저 본원에 기술된 스크린-인쇄 방법에 따라 패턴링된다(82). 그후에, 선택적 어닐링 단계(84)가 수행될 수 있다. 이어서, 패턴링된 전도성 필름이 염기성 (알칼리성) 용액에 노출되고(86), 이어 물로 린스된다(88).
- [0216] 도 7의 방법에서, 패턴링된 필름은 예를 들면, 패턴링된 필름을 50°C에서 2분 동안 기본 용액의 조(bath) 내에 놓아둠으로써 기본 용액에 노출될 수 있다. 기본 용액은 기본 pH를 갖는 임의의 용액일 수 있다. 이러한 용액들

은, 제한없이, 예를 들면, NaOH, 수산화칼륨, 테트라메틸 암모늄 수산화물 및 트리에틸아민을 포함한 유기염기들을 포함한다. 기본 용액에의 노출 후에, 패터닝된 필름은 조 내에서 물로, 혹은 가압 분사 또는 다른 것으로 세척될 수 있다.

[0217] 도 8은 위에 논의된 포토레지스트 패터닝 방법을 사용하여 패터닝된 필름들의 시트 저항에서의 변화를 도시한 것이다. 표준 처리는 에칭 후에 물 린스만을 포함하였으며 NaOH 처리는 물 린스에 앞서 패터닝된 필름을 NaOH 조 내에서 2분 동안 린스하는 것을 포함한다. 물 린스는 약 50°C에서 약 2분 동안 탈이온수(de-ionized water)로 필름을 린스하는 것을 포함하였다. 도시된 바와 같이, 표준 처리 필름의 라인들의 시트 저항은 약 18,000 오옴의 출발 저항값에서 20,000 오옴으로 제조부터 약 580 시간 후에 8% 내지 10% 사이에서 증가하였다. 그러나, NaOH 처리 필름의 라인들의 시트 저항은 같은 기간(유사한 출발 저항부터)에 걸쳐 약 2% 내지 4% 만큼만 증가하였다. 두 필름들은 동일, 통상적 환경 및 광 조건들에 노출되었다.

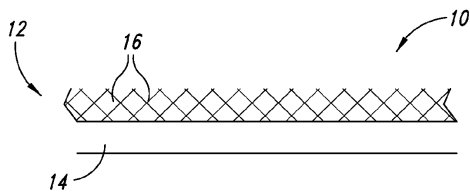
[0218] 도 9는 위에 논의된 포토레지스트 패터닝 방법을 사용하여 패터닝된 필름들의 시트 저항에서의 변화를 도시한 것이다. 도 8에 관련하여 위에 논의된 필름들과는 달리, 도 9에 연관된 필름들은, 최종 물 린스 후에 60°C 및 90% 습도의 분위기에 놓여졌다. 도 8에 연관된 필름들에서와 같이, 표준 처리는 에칭 후에 물 린스만을 포함하였으며, NaOH 처리는 패터닝된 필름을 물 린스에 앞서 NaOH 조 내에서 2분 동안 린스하는 것을 포함하였다. 물 린스는 약 50°C에서 약 2분 동안 탈이온수로 필름을 린스하는 것을 포함하였다. 도시된 바와 같이, 표준 처리 필름의 라인들의 시트 저항은 약 18,000 오옴의 출발 저항값에서 20,000 오옴으로 제조부터 약 380 시간 후에 120% 증가하였다. 그러나, NaOH 처리 필름의 라인들의 시트 저항은 같은 기간(유사한 출발 저항부터)에 걸쳐 약 85% 만큼만 증가하였다.

[0219] 이 명세서에 언급되거나 및/또는 출원 데이터 시트에 나열된 모든 위에 미국특허들, 미국특허출원공개들, 미국특허출원들, 외국 특허들, 외국 특허출원들 및 이 비-특허 공보들은 이들 전체를 참조문헌으로서 본원에 포함시켰다.

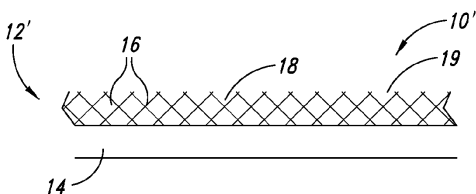
[0220] 전술한 바로부터 발명의 구체적 실시형태들이 예시 목적으로 본원에 기술되었을지라도, 발명의 정신 및 범위 내에서 다양한 수정들이 행해질 수 있음을 알 것이다.

도면

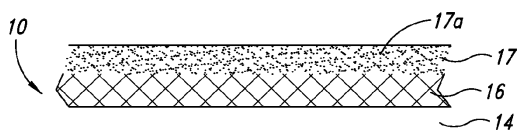
도면1



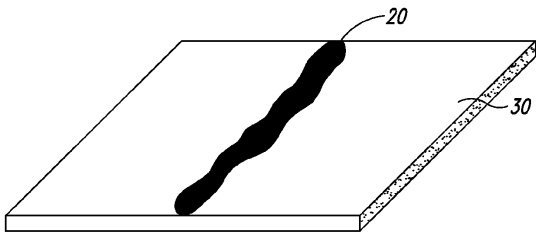
도면2



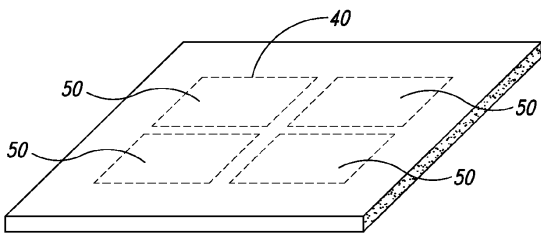
도면3



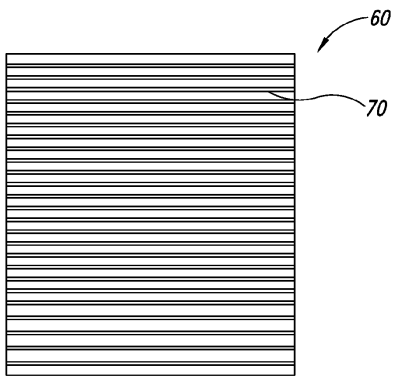
도면4



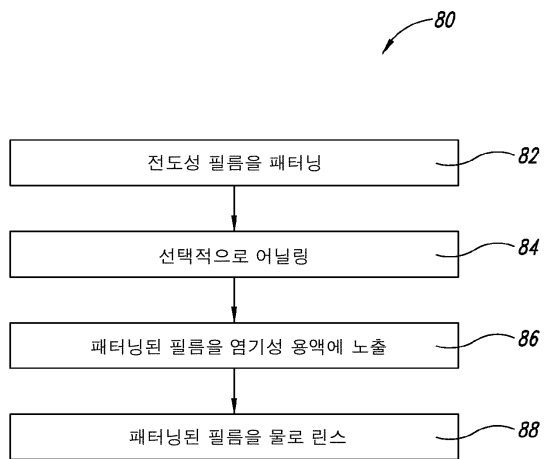
도면5



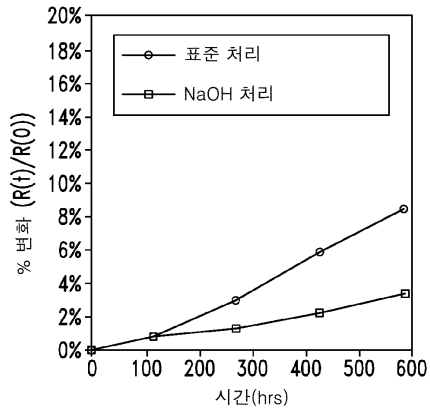
도면6



도면7



도면8



도면9

