



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110121921 A

(43)申请公布日 2019.08.13

(21)申请号 201780081771.X

(22)申请日 2017.12.27

(30)优先权数据

62/439,965 2016.12.29 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.07.01

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2017/058436 2017.12.27

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/122745 EN 2018.07.05

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 梅雷迪思·M·多伊勒

马修·H·弗雷

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 张娜 李荣胜

(51)Int.Cl.

H05K 1/09(2006.01)

H05K 1/11(2006.01)

H05K 3/06(2006.01)

H05K 3/24(2006.01)

G06F 3/044(2006.01)

H05K 3/40(2006.01)

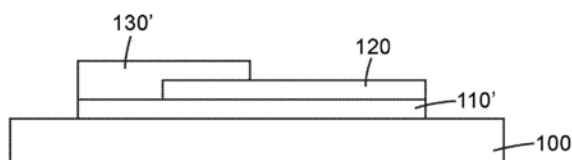
权利要求书3页 说明书18页 附图3页

(54)发明名称

用于制备导电图案的方法以及包含导电图案的制品

(57)摘要

本发明公开了导电制品,该导电制品包括电绝缘基板与在该基板上的导电区域,该导电区域是具有透明导体和抗蚀基质的导电图案。该基板还具有非导电区域和暴露的导电接触体,其中该导电接触体与该导电区域电接触。该非导电区域通过对该透明导体涂层进行选择性化学蚀刻来形成,其中选择性蚀刻不会将导电图案或导电接触体移除。



1. 一种导电制品,所述导电制品包括:

电绝缘基板;

在所述基板上的导电区域,所述导电区域包括导电图案,所述导电图案包括透明导体和抗蚀基质;

在所述基板上的非导电区域;和

暴露的导电接触体,所述暴露的导电接触体包括第一主表面和第二主表面,其中所述导电接触体的所述第一主表面的一部分与所述透明导体接触,并且所述导电接触体的所述第一主表面的一部分与所述抗蚀基质的一部分接触,并且其中所述导电接触体的所述第二主表面被暴露。

2. 根据权利要求1所述的制品,其中所述透明导体包括多根互连纳米线。

3. 根据权利要求1所述的制品,其中所述抗蚀基质包括非粘性聚合物基质。

4. 根据权利要求1所述的制品,其中所述电绝缘基板包括玻璃基板、聚合物基板或防粘衬件。

5. 根据权利要求1所述的制品,其中所述导电制品为透明制品。

6. 根据权利要求1所述的制品,其中所述导电图案包括一系列细长元件,并且所述非导电区域至少包括位于所述一系列细长元件之间的区域。

7. 根据权利要求1所述的制品,其中所述导电制品由前体制品制备,所述前体制品包括:

电绝缘基板,所述电绝缘基板包括在所述基板表面的至少一部分上基本上连续的透明导体涂层,其中所述基本上连续的透明导体涂层表面被划分成子区域,所述子区域包括:

第一子区域,所述第一子区域包括所述暴露的透明导体涂层;

第二子区域,所述第二子区域包括所述透明导体涂层和保护性抗蚀基质材料的图案;

和

第三子区域,所述第三子区域包括与导电接触体接触的所述透明导体涂层,其中所述导电接触体包括第一主表面和第二主表面,其中所述第一主表面的一部分与所述透明导体涂层接触,并且所述第一主表面的一部分与所述保护性抗蚀基质材料接触,并且所述第二主表面被暴露;以及

其中所述第一子区域的所述暴露的透明导体涂层能够通过化学蚀刻来选择性地移除,而包括所述透明导体涂层和所述抗蚀基质的所述第二子区域中的所述透明导体涂层和包括与所述导电接触体接触的所述透明导体涂层的所述第三子区域中的所述透明导体涂层不被移除或未被完全移除。

8. 一种制备导电制品的方法,所述方法包括:

制备前体制品,其中制备所述前体制品包括:

提供电绝缘基板,所述电绝缘基板包括在所述基板表面的至少一部分上基本上连续的透明导体涂层;

将抗蚀基质材料选择性地施加到所述基本上连续的透明导体涂层的各部分,以产生具有暴露表面的抗蚀基质材料的图案;以及

将导电接触体组合物以一定图案选择性地施加到所述透明导体涂层表面的各部分并且施加到所述抗蚀基质材料的所述暴露表面的至少一部分,使得所述透明导体涂层表面被

划分成子区域,所述子区域包括:

第一子区域,所述第一子区域包括所述暴露的透明导体涂层;

第二子区域,所述第二子区域包括所述透明导体涂层和所述抗蚀基质材料的图案;和

第三子区域,所述第三子区域包括与导电接触体组合物图案接触的所述透明导体涂层,其中所述导电接触体组合物图案还与所述抗蚀基质材料的所述暴露表面的一部分接触;

任选地使所述抗蚀基质材料固化或干燥并且任选地使所述导电接触体组合物干燥或固化;以及

对所述前体制品进行化学蚀刻,使得包括所述暴露的透明导体涂层的所述第一子区域中的所述透明导体涂层被选择性地移除,并且其中包括所述透明导体涂层和所述抗蚀基质的所述第二子区域中的所述透明导体涂层和包括与所述导电接触体接触的所述透明导体涂层的所述第三子区域中的所述透明导体涂层不被移除或未被完全移除。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中在化学蚀刻之后,所述第一子区域基本上不导电。

10. 根据权利要求8所述的方法,其中将抗蚀基质材料以一定图案选择性地施加到所述基本上连续的透明导体涂层的各部分包括:将所述抗蚀基质材料施加在一系列细长元件中。

11. 根据权利要求8所述的方法,其中所述导电接触体组合物包括导电金属糊剂,所述导电金属糊剂在干燥后形成所述导电接触体。

12. 一种导电制品,所述导电制品包括:

电绝缘基板;

在所述基板上的导电区域,所述导电区域包括导电图案,所述导电图案包括透明导体和抗蚀基质;

在所述基板上的非导电区域;和

暴露的导电接触体,所述暴露的导电接触体包括第一主表面和第二主表面,其中所述导电接触体的所述整个第一主表面与所述透明导体接触,并且其中所述导电接触体的所述第二主表面的至少一部分被暴露并且所述导电接触体与所述抗蚀基质接触,并且任选地所述导电接触体的所述第二主表面的一部分与所述抗蚀基质重叠。

13. 根据权利要求12所述的制品,其中所述透明导体包括多根互连纳米线。

14. 根据权利要求12所述的制品,其中所述抗蚀基质包括非粘性聚合物基质。

15. 根据权利要求12所述的制品,其中所述电绝缘基板包括玻璃基板、聚合物基板或防粘衬件。

16. 根据权利要求12所述的制品,其中所述导电制品为透明制品。

17. 根据权利要求12所述的制品,其中所述导电图案包括一系列细长元件,并且所述非导电区域至少包括位于所述一系列细长元件之间的区域。

18. 根据权利要求12所述的制品,其中所述导电制品由前体制品制备,所述前体制品包括:

电绝缘基板,所述电绝缘基板包括在所述基板表面的至少一部分上基本上连续的透明导体涂层,其中所述基本上连续的透明导体涂层表面被划分成子区域,所述子区域包括:

第一子区域,所述第一子区域包括所述暴露的透明导体涂层;

第二子区域,所述第二子区域包括所述透明导体涂层和保护性抗蚀基质材料的图案;
和

第三子区域,所述第三子区域包括与导电接触体接触的所述透明导体涂层,其中所述导电接触体包括第一主表面和第二主表面,其中所述整个第一主表面与所述透明导体涂层接触,并且所述第二主表面的至少一部分被暴露,并且所述第二主表面的一部分可任选地与所述保护性抗蚀基质材料接触;以及

其中包括所述透明导体涂层的所述第一子区域中的所述暴露的透明导体涂层能够通过化学蚀刻来选择性地移除,而包括所述透明导体涂层和所述抗蚀基质的所述第二子区域中的所述透明导体涂层和包括与所述导电接触体接触的所述透明导体涂层的所述第三子区域中的所述透明导体涂层不被移除或未被完全移除。

19. 一种制备导电制品的方法,所述方法包括:

制备前体制品,其中制备所述前体制品包括:

提供电绝缘基板,所述电绝缘基板包括在所述基板表面的至少一部分上基本上连续的透明导体涂层;

将导电接触体组合物以一定图案选择性地施加到所述透明导体涂层的各部分以形成具有暴露表面的导电接触体;以及

将抗蚀基质材料以一定图案选择性地施加到所述基本上连续的透明导体涂层的各部分和任选地施加到所述导电接触体组合物的所述暴露表面的一部分,使得所述透明导体涂层表面被划分成子区域,所述子区域包括:

第一子区域,所述第一子区域包括所述暴露的透明导体涂层;

第二子区域,所述第二子区域包括所述透明导体涂层和所述抗蚀基质材料的图案;和

第三子区域,所述第三子区域包括与所述导电接触体组合物图案接触的所述透明导电涂层,其中所述导电接触体组合物图案的一部分与所述抗蚀基质材料接触;

任选地使所述抗蚀基质材料固化或干燥并且任选地使所述导电接触体组合物干燥或固化;以及

对所述前体制品进行化学蚀刻,使得包括所述暴露的透明导体涂层的所述第一子区域中的所述透明导体涂层被选择性地移除,并且其中包括所述透明导体涂层和所述抗蚀基质的所述第二子区域中的所述透明导体涂层和包括与导电接触体接触的所述透明导体涂层的所述第三子区域中的所述透明导体涂层不被移除或未被完全移除。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中在化学蚀刻之后,所述第一子区域基本上不导电。

21. 根据权利要求19所述的方法,其中将抗蚀基质材料以一定图案选择性地施加到所述基本上连续的导电涂层的各部分包括:将所述抗蚀基质材料施加在一系列细长元件中。

22. 根据权利要求19所述的方法,其中所述导电接触体组合物包括导电金属糊剂,所述导电金属糊剂在干燥后形成所述导电接触体。

用于制备导电图案的方法以及包含导电图案的制品

技术领域

[0001] 本公开涉及用于制备图案化导电制品的方法以及用这些方法制备的图案化导电制品。

背景技术

[0002] 存在对开发和生产具有新特性的电子装置不断增长的需要。期间重要特性之一是导电图案。已经使用多种技术来形成导电图案,但是由于需要导电图案越来越小,以既可靠又成本有效的方式生产这些导电图案已经变得越来越困难。

[0003] 另外,利用导电图案的许多装置和制品另外需要导电图案是透明的,也就是说,导电图案透射可见光,并且优选地对人眼不可见。这些导电图案可包括透明导体。在宽范围的制品(诸如触摸屏)上利用透明导体,以实现人的触摸或手势与计算机、智能电话以及其它基于图形的屏幕界面的交互。

[0004] 用于制备导电图案的方法之一是使用导电油墨(诸如银墨)的印刷技术。然而,对于可印刷的图案的尺寸存在限制,并且印刷图案通常不是透明的。

[0005] 近年来,透明导体已经通过使用纳米线来制备。例如,标题为“Nanowire-Based Transparent Conductors(基于纳米线的透明导体)”的PCT公布WO 2007/022226公开了一种购自坎布里奥斯技术公司(Cambrios Technologies Corporation)的纳米线材料,该纳米线材料可图案化成合适的网格以便生产与计算机一起使用的触摸屏。

[0006] 也已经报道了用于将纳米线图案化成导电区域和非导电区域(例如,分别为包括互连纳米线的区域和不包括互连纳米线的区域的区域)的方法。这些方法中的一些是基于纳米线的湿化学蚀刻。例如,标题为“Nanowire-based Transparent Conductors and Applications Thereof(基于纳米线的透明导体及其应用)”的美国专利8,018,568描述了用包含硝酸、硝酸钠和高锰酸钾的水性溶液化学蚀刻银纳米线透明导体图案。标题为“Etch Patterning of Nanostructure Transparent Conductors(纳米结构透明导体的蚀刻图案化)”的美国专利US20010253668描述了用包含酸和金属卤化物(例如,氯化铁、氯化铜)的水性溶液化学蚀刻银纳米线透明导体图案。标题为“Systems, Devices, and Methods for Controlling Electrical and Optical Properties of Transparent Conductors(用于控制透明导体的电和光学性质的系统、装置和方法)”的美国专利8,225,238论述了用于基于氧化剂(例如,高锰酸盐、过氧化氢、氧气)与银离子的相容抗衡离子(例如,硝酸盐、氰化物)的组合来配制用于银纳米线的含水蚀刻剂的策略。

发明内容

[0007] 本文公开了导电制品以及制备导电制品的方法。在一些实施方案中,该导电制品包括电绝缘基板与在该基板上的导电区域,该导电区域包括导电图案,该导电图案包括透明导体和抗蚀基质;在基板上的非导电区域;和暴露的导电接触体,该暴露的导电接触体包括第一主表面和第二主表面。导电接触体的第一主表面的一部分与透明导体接触,并且导

电接触体的第一主表面的一部分与抗蚀基质的一部分接触,并且其中导电接触体的第二主表面被暴露。

[0008] 本发明还公开了制备导电制品的方法。在一些实施方案中,制备导电制品的方法包括:制备前体制品,以及对该前体制品进行化学蚀刻。制备前体制品包括:提供电绝缘基板,该电绝缘基板包括在基板表面的至少一部分上基本上连续的透明导体涂层;将抗蚀基质材料选择性地施加到基本上连续的透明导体涂层的各部分,以产生具有暴露表面的抗蚀基质材料图案;以及将导电接触体组合物以一定图案选择性地施加到透明导体涂层表面的各部分并且施加到抗蚀基质材料的暴露表面的至少一部分。因此,导电涂层表面被划分成子区域,该子区域包括:第一子区域,该第一子区域包括暴露的透明导体涂层;第二子区域,该第二子区域包括透明导体涂层和抗蚀基质材料图案;和第三子区域,该第三子区域包括与导电接触体组合物图案接触的透明导电涂层,其中导电接触体组合物图案还与抗蚀基质材料的之前的暴露表面的一部分接触。如果合适,可任选地使抗蚀基质材料固化或干燥,并且如果合适,可同样任选地使导电接触体材料固化或干燥。对该前体制品执行该化学蚀刻,使得包括暴露的透明导体涂层的第一子区域中的透明导体涂层被选择性地移除,但是包括透明导体涂层和抗蚀基质的第二子区域中的透明导体涂层和包括与导电接触体接触的透明导电涂层的第三子区域中的透明导体涂层不被移除或未被完全移除。

[0009] 在导电制品的另一些实施方案中,该导电制品包括:电绝缘基板;在该基板上的导电区域,该导电区域包括导电图案,该导电图案包括透明导体和抗蚀基质;在该基板上的非导电区域;和暴露的导电接触体,该暴露的导电接触体包括第一主表面和第二主表面,其中导电接触体的整个第一主表面与透明导体接触,其中导电接触体的第二主表面的至少一部分被暴露并且任选地其中导电接触体的第二主表面的至少一部分与抗蚀基质接触。

[0010] 在方法的其它实施方案中,制备导电制品的方法包括:制备前体制品,以及对该前体制品进行化学蚀刻。制备前体制品包括:提供电绝缘基板,该电绝缘基板包括在基板表面的至少一部分上基本上连续的透明导体涂层;将导电接触体组合物以一定图案选择性地施加到透明导体涂层的各部分以形成具有暴露表面的导电接触体;以及将抗蚀基质材料以一定图案选择性地施加到基本上连续的透明导体涂层的各部分并且任选地施加到导电接触体组合物的暴露表面的一部分。因此,导电涂层表面被划分成子区域,该子区域包括:第一子区域,该第一子区域包括暴露的透明导体涂层;第二子区域,该第二子区域包括透明导体涂层和抗蚀基质材料图案;和第三子区域,该第三子区域包括与导电接触体组合物图案接触的透明导电涂层,其中任选地导电接触体组合物图案的一部分与抗蚀基质材料接触。如果合适,可任选地使抗蚀基质材料固化或干燥,并且如果合适,可同样任选地使导电接触体材料固化或干燥。对该前体制品执行该化学蚀刻,使得包括暴露的透明导体涂层的第一子区域中的透明导体涂层被选择性地移除,但是包括透明导体涂层和抗蚀基质的第二子区域中的透明导体涂层和包括与导电接触体接触的透明导电涂层的第三子区域中的透明导体涂层不被移除或未被完全移除。

附图说明

[0011] 参照以下结合附图对本公开的各种实施方案的详细说明,可更全面地理解本申请。

[0012] 图1A-1D示出制备本公开的制品所涉及的步骤的剖视图。

[0013] 图1E示出图1D的制品的顶视图。

[0014] 图2A-2D示出制备本公开的另一个制品所涉及的步骤的剖视图。

[0015] 图2E示出图2D的制品的顶视图。

[0016] 在所示实施方案的以下描述中,参考了附图并通过举例说明的方式在这些附图中示出了其中可实践本公开的各种实施方案。应当理解,在不脱离本公开的范围的情况下,可利用实施方案并且可进行结构上的改变。图未必按照比例绘制。图中使用的相似数字指代相似的部件。然而,应当理解,在给定图中使用数字指代部件不旨在限制另一图中用相同数字标记的部件。

具体实施方式

[0017] 存在在基板上产生导电图案的不断增长的需求。已经使用多种技术来形成这类导电图案。该技术可被表征为如下两种工艺类型中的一种:加成工艺或减成工艺。在加成工艺中,通过将导电材料以一定图案直接施加到基板来形成图案。这类技术的示例包括印刷,其中导电油墨以一定图案施加。在减成工艺中,将基本上连续的导电层施加到基板,并且然后将基本上连续的导电层的各部分选择性地移除以留下图案。

[0018] 这两种技术都具有优点和缺点。如上所述,当图案的尺寸变得越来越小时,印刷变得越来越困难,并且由于缺陷(诸如肋纹和针孔)而导致的印刷厚度的变化可在导电性和视觉外观方面产生不可接受的变化。由于纳米线层通常是透明的或产生低可见度的导电迹线,因而纳米线层的开发使得用于制备为透明导体的导电图案的减成技术具有吸引力。已经开发出的用于使用减成技术制备透明导电图案的一种技术在描述这种工艺的PCT公布WO 2014/088950中有所描述。

[0019] 在基于纳米线使用图案化透明导体中产生的特定挑战同时实现与透明导电纳米线图案元件的电接触并且保护纳米线图案元件免受可降解电性质(例如,大气腐蚀物质)的环境因素的影响。这些要求可通过引入如下附加材料得到部分满足:覆盖并保护透明导电图案元件的区域中的纳米线的透明抗蚀基质和与透明导电图案元件电接触的导电接触体材料。这些多种材料的实际实现方式必须包括其在配准时图案化,使得导电接触体和抗蚀基质相对于本身被图案化的纳米线透明导体各自定位在预先确定的位置中。这些多种材料在配准时的图案化可通过各种多步骤工艺实现。例如基于技术效果或基于简单性或成本,一些工艺可优于其它工艺。工艺偏好的一个标准是工艺中的步骤数,其中更优选的工艺具有更少的工艺步骤。工艺偏好的另一个标准是避免特别富有挑战性的步骤。本公开报告了用于在透明抗蚀基质、导电接触体材料和纳米线透明导体的配准时图案化的多步骤工艺,其优点在于具有少数工艺步骤,并且其优点在于避免需要移除抗蚀基质中的一些或全部。

[0020] PCT公布WO 2014/088950的图案化工艺的实施方案可通过以下步骤序列执行:在基板上涂布导电层(诸如纳米线层)。任选地使纳米线层硬化或固化。用抗蚀基质材料在纳米线层上施加图案(通常用于触摸屏的电路图案)以在基板上生成具有暴露的纳米线层的一个或多个第一区域和具有抗蚀基质材料的一个或多个第二区域。使抗蚀基质材料硬化或固化。在图案上覆涂可剥离聚合物层。使可剥离聚合物层硬化或固化。将可剥离聚合物层从基板上剥落,移除基板的一个或多个第一区域中的纳米线材料,并由此形成图案化的纳米

线层。在另一种方法中,可用导电聚合物(诸如PEDOT)和用于将导电PEDOT层图案化的相同方法来替换纳米线材料。

[0021] 本公开涉及使用湿化学蚀刻工艺来形成导电图案以移除透明导电材料而不是如PCT公布WO 2014/088950中所述的可剥离聚合物层的减成方法。PCT公布WO 2014/088950具体地教导了湿化学蚀刻和激光烧蚀技术不太理想,因为这些技术具有不期望的工艺限制。

[0022] 然而,本公开包括用于克服不期望的工艺限制的技术。具体地,可在湿化学蚀刻工艺之前完成导电接触体材料(例如,导电糊剂)的添加。由于导电图案通常包含分立的电迹线,这些分立的电迹线必须用单独的电信号(例如,一系列平行的导电材料线)单独地寻址,以便使导电图案可用,这些分立迹线中的每一根必须电连接到单独的导电接触体。通常,每个导电接触体是导电迹线连接到的金属导体条。导电制品可包括多根透明导电迹线,每根导电迹线与呈金属导体条(例如,印刷导电糊剂或图案化金属薄膜)形式的单独导电接触体电接触。其它电接触体包括接触焊盘。使用减成工艺来形成导电图案(其中图案的导电迹线由绝缘抗蚀基质材料覆盖)的技术的一个困难在于这些绝缘的导电迹线随后必须接合到导电接触体,并且抗蚀基质材料干扰这些接触体的形成。

[0023] 因此,本公开包括形成制品的方法,这些制品不仅包括用保护性抗蚀基质材料覆盖的导电图案,而且包括导电接触体以给予完整的导电路径。在通过湿化学蚀刻工艺将透明导电材料从基本上连续的透明导电层移除之前,将形成导电接触体的电接触体材料(诸如源自导电糊剂)施加到将变成导电图案的材料。以此方式,在移除透明导电材料的至少一部分之前形成包括导电图案和导电接触体的导电路径。

[0024] 在导电接触体(其是暴露的金属或含金属层)还存在的同时使用湿化学蚀刻技术来移除透明导电材料以形成导电图案时的一个问题是导电接触体也可被蚀刻掉。然而,本公开的方法已经被设计来克服这一问题,使得湿化学蚀刻基本上完全移除不受抗蚀基质保护的区域中的透明导电材料,但不会完全移除导电接触体。

[0025] 因此,本文公开了制备导电制品的两种方法。制备导电制品的第一种方法包括制备前体制品,其中制备前体制品包括:提供电绝缘基板,该电绝缘基板包括在基板表面的至少一部分上基本上连续的透明导体涂层;将保护性抗蚀基质材料以一定图案选择性地施加到基本上连续的透明导体涂层的各部分;然后将导电接触体组合物以一定图案选择性地施加到基本上连续的透明导体涂层的各部分,使得导电涂层表面被划分成子区域。该子区域包括:第一子区域,该第一子区域包括暴露的透明导体涂层;第二子区域,该第二子区域包括透明导体涂层和保护性抗蚀基质材料;和第三子区域,该第三子区域包括与导电接触体组合物图案接触的导电涂层。然后对前体制品进行化学蚀刻,使得将导电涂层从第一子区域选择性地移除,并且包括导电涂层和保护性抗蚀基质的第二子区域中的导电涂层和包括与导电糊剂图案接触的导电涂层的第三子区域中的导电涂层不被移除或未被完全移除。

[0026] 制备导电制品的第二种方法包括制备前体制品,其中制备前体制品包括:提供电绝缘基板,该电绝缘基板在基板表面的至少一部分上具有基本上连续的透明导体涂层;将导电接触体组合物以一定图案选择性地施加到基本上连续的透明导体涂层的各部分;然后将保护性抗蚀基质材料以一定图案选择性地施加到基本上连续的透明导体涂层的各部分并且任选地施加在导电糊剂组合物的一部分上,使得导电涂层表面被划分成子区域。该子区域包括:第一子区域,该第一子区域包括暴露的透明导体涂层;第二子区域,该第二子区

域包括透明导体涂层和保护性抗蚀基质材料；和第三子区域，该第三子区域包括与导电接触体组合图案接触的导电涂层。然后对前制品进行湿化学蚀刻，使得将导电涂层从第一子区域选择性地移除，并且包括导电涂层和保护性抗蚀基质的第二子区域中的导电涂层和包括与导电接触体组合图案接触的导电涂层的第三子区域中的导电涂层不被移除或未被完全移除。

[0027] 本文还公开了通过上述方法制备的制品。

[0028] 除非另外指明，否则说明书和权利要求书中所使用的表达特征尺寸、量和物理性质的所有数字在所有情况下均应理解成由术语“约”修饰。因此，除非有相反的说明，否则在上述说明书和所附权利要求书中列出的数值参数均为近似值，这些近似值可根据本领域的技术人员利用本文所公开的教导内容来寻求获得的期望特性而变化。用端值来表述的数值范围包括该范围内所包含的所有数字（如1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5）及该范围内的任何范围。

[0029] 除非内容另外明确指明，否则如本说明书和所附权利要求书中所使用的，单数形式“一个”、“一种”和“所述”涵盖了具有多个指代物的实施方案。例如，对“一层”的引用涵盖了具有一个层、两个层或更多个层的实施方案。除非上下文另外清楚指明，否则如本说明书和所附权利要求书中使用的，术语“或”一般以包括“和/或”的意义使用。

[0030] 除非另外指明，否则“光学透明的”是指在可见光谱（约400nm至约700nm）的至少一部分上具有高透光率的制品或膜。术语“透明膜”是指具有一定的厚度的膜，并且当该膜设置在基材上时，图像（设置在基材上或邻近基材）透过该透明膜的厚度可见。在许多实施方案中，透明膜允许在不明显损失图像清晰度的情况下透过膜的厚度看到图像。在一些实施方案中，透明膜具有无光表面或光泽表面。

[0031] 除非另外指明，否则“抗蚀基质”和“抗蚀基质材料”（与“保护性抗蚀基质”和“保护性抗蚀基质材料”互换使用）是指基质和构成基质的材料，该材料通常是透明材料，并且当施加到导电涂层时可至少部分地保护导电涂层以免被湿化学蚀刻移除。该材料可以是在固化或干燥时形成抗蚀基质的可固化或悬浮材料，或者该材料可以是在施加时形成抗蚀基质的100%固体材料。

[0032] 除非另外指明，否则“导电接触体”是指与导电涂层电接触的导电材料，其中导电接触体源自导电接触体组合物。术语“导电接触体材料”和“导电接触体组合物”可互换使用，并且是指通常在干燥时形成导电接触体的组合物。导电接触体组合物的示例包括例如被配置成呈接触焊盘或互连迹线形式的导电糊剂、油墨或薄膜。将导电接触体组合物施加到制品以形成导电接触体。

[0033] 本文公开了用于制备在宽范围的电子制品（诸如触摸屏）中可用的导电制品的方法。这些导电制品通常具有多根导电迹线。通常，这些导电迹线是透明的，这意味着它们的迹线对人眼通常是不可见的。这些导电迹线有时被称为包括透明导体。存在可用作例如触摸屏中的透明导体的许多导电材料，这些导电材料的范围为金属（例如，网眼图案）和金属氧化物（诸如氧化铟锡（ITO））、导电聚合物（诸如PEDOT）或金属纳米线（诸如美国专利8,049,333（Alden等人）中所描述的材料）。这些材料必须满足针对导电性和光学透明性的各种所需规范。本文件中所概述的工艺公开了一种用于将这类导电材料图案化以产生具有导电接触体以供在触摸传感器中使用的低可见性导电迹线的方法。

[0034] 本公开包括用于制备具有图案化透明导体的导电制品,例如包括具有电接触体的多根导电迹线的制品的方法的两个紧密相关的实施方案。这些实施方案参考附图在下文更加详细地解释。

[0035] 在制备导电制品的方法的第一实施方案中,制备前体制品。如本文所用,术语前体制品是指可被蚀刻以形成本公开的制品的制品。当然,如本领域所熟知的,本公开的制品本身可被视为前体制品,因为它们用于电子装置的组装。例如,为了制备电子装置,本公开的导电制品可通过粘合剂层合附接到另一个导电制品、显示器或显示器盖玻璃。然而,如本文所用,前体制品是指可被湿化学蚀刻以制备具有导电图案(例如,导电迹线)的那些制品。

[0036] 制备前体制品的第一步是提供电绝缘基板,该电绝缘基板在基板表面的至少一部分上具有基本上连续的透明导体涂层。这种制品在图1A中示出,其示出基板100与透明导体涂层110。

[0037] 宽范围的电绝缘基板适用于制备本公开的制品。如本文所用,术语“基板”是指导电层或纳米线层被涂布或层合到其上的材料。基板100可以是刚性或柔性的。基板可以是透明的或不透明的。对于透明导电制品的制备而言,光学透明或光学清透的基材是特别期望的。合适的刚性基板包括例如玻璃、聚碳酸酯、丙烯酸类等。合适的柔性基板包括但不限于:聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯和聚碳酸酯)、聚烯烃(例如,直链、支链和环状聚烯烃)、聚乙烯化合物(例如,聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇缩醛、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯等)、纤维素酯基质(例如,三乙酸纤维素、乙酸纤维素)、聚砜诸如聚醚砜、聚酰亚胺、有机硅和其它常规聚合物膜。合适的基板的另外的示例可见于例如美国专利6,975,067中。

[0038] 任选地,可对基板的表面进行预处理,以制备更好地接收纳米线或导电材料的后续沉积的表面。表面预处理提供多个功能。例如,它们能够使纳米线分散体层均匀沉积。另外,它们可将纳米线固定在基板上以用于后续处理步骤。此外,预处理可与图案化步骤结合进行,以形成纳米线的图案化沉积。如WO 2007/02226中所述,预处理可包括任选的图案化中间层的溶剂或化学清洗、加热、沉积,以使纳米线分散体呈现适当的化学或离子状态,以及进一步表面处理诸如等离子体处理、UV-臭氧处理或电晕放电。

[0039] 透明导体涂层110可以多种方式制备,并且可由多种透明导电材料制备。合适的透明导电材料的示例包括纳米线和导电聚合物。纳米线(尤其导电纳米线)是特别合适的。本文中对一根或多根纳米线的任何引用是指一根或多根导电纳米线。透明导电涂层和透明导电层在本文中可互换使用。

[0040] 导电纳米线包括金属纳米线和具有高长径比(例如,高于10)的其它导电颗粒。非金属导电纳米线的示例包括但不限于碳纳米管(CNT)、某种金属氧化物纳米线(例如,五氧化钒)、准金属纳米线(例如,硅)、导电聚合物纤维等等。纳米线可使用其它术语描述,例如像原丝、纤维、棒、线丝、股线、晶须或条带。

[0041] 如本文所用,“金属纳米线”是指包含元素金属、金属合金或金属化合物(包括展现金属导电的金属氧化物)的金属线。金属纳米线的至少一个横截面尺寸小于500纳米、小于200纳米或甚至小于100纳米。正如指出的,金属纳米线具有大于10、大于50、或甚至大于100的长径比(长度:宽度)。合适的金属纳米线可基于任何金属,包括但不限于银、金、铜、镍和镀金的银。

[0042] 可通过本领域已知的方法制备金属纳米线。具体地讲,可在多元醇(例如,乙二醇)和聚乙烯吡咯烷酮)的存在下,通过银盐(例如,硝酸银)的液相还原来合成银纳米线。均一尺寸的银纳米线的大规模生产可根据Xia,Y.et al.,Chem.的材料化学(2002),14,4736-4745(Xia,Y.等人,《材料化学》,2002年,第14卷,第4736-4745页)和Xia,Y.et al.,Nanoletters(2003)3(7),955-960(Xia,Y.等人,《纳米快报》,2003年,第3卷,第7期,第955-960页)中所述的方法进行准备。在W0 2007/022226中公开了制备纳米线的更多方法,诸如使用生物模板。

[0043] 在某些实施方案中,将纳米线分散在液体中,并且通过将含有纳米线的液体涂布到基板上然后允许液体蒸发(干燥)或固化来在基板上形成纳米线层。通常将纳米线分散在液体中以有利于通过使用涂布器或喷涂器更加均匀地沉积到基板上。

[0044] 可使用纳米线在其中可形成稳定分散体(也称为“纳米线分散体”)的任何非腐蚀性液体。通常,将纳米线分散在水、醇、酮、醚、烃或芳香族溶剂(苯、甲苯、二甲苯等)中。通常,液体是挥发性的,具有不超过200摄氏度(°C)、不超过150摄氏度(°C)或不超过100摄氏度(°C)的沸点。

[0045] 此外,纳米线分散体可包含添加剂或粘结剂以控制粘度、腐蚀性、粘附性和纳米线分散性。合适的添加剂或粘结剂的示例包括但不限于羧甲基纤维素(CMC)、2-羟乙基纤维素(HEC)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)、甲基纤维素(MC)、聚乙烯醇(PVA)、三丙二醇(TPG)和黄原胶(XG);以及表面活性剂,诸如乙氧基化物、烷氧基化物、环氧乙烷和环氧丙烷以及它们的共聚物、磺酸盐、硫酸盐、二磺酸盐、磺基琥珀酸酯、磷酸酯和含氟表面活性剂(例如,杜邦公司(DuPont)的ZONYL)。

[0046] 在一个示例中,纳米线分散体或“油墨”包含按重量计0.0025%至0.1%的表面活性剂{例如,对于ZONYL FSO-100优选范围是0.0025%至0.05%}、0.02%至4%的粘度调节剂(例如,对于HPMC优选范围是0.02%至0.5%)、94.5%至99.0%的溶剂和0.05%至1.4%的金属纳米线。合适的表面活性剂的代表性示例包括ZONYL FSN、ZONYL FSO、ZONYL FSH、Triton(x100、x114、x45)、Dynol(604、607)、正十二烷基b-D-麦芽糖苷(n-Dodecyl b-D-maltoside)和Novek。合适的粘度调节剂的示例包括羟丙基甲基纤维素(HPMC)、甲基纤维素、黄原胶、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素。可存在于包含上述粘结剂或添加剂的纳米线分散体中的合适溶剂的示例包括水和异丙醇。

[0047] 如果需要改变上文公开的分散体的浓度,可增加或降低溶剂的百分比浓度。然而,在一些期望的实施方案中,其它成分的相对比率可保持不变。具体地讲,表面活性剂与粘度调节剂的比率通常在约80:1至约0.01:1的范围内;粘度调节剂与纳米线的比率优选地在约5:1至约0.000625:1的范围内;并且纳米线与表面活性剂的比率通常在约560:1至约5:1的范围内。分散体的组分的比率可根据所使用的基板和施加方法来修改。纳米线分散体的典型粘度范围介于约1cP和1000cP之间。

[0048] 以给定的厚度向基板施加纳米线分散体或导电层以取得期望的光学和电学性质。使用已知的涂布方法执行这一施加,诸如狭缝涂布、辊涂、绕线棒涂布(Mayer rod coating)、浸涂、帘式涂布、坡流涂布、刮涂、凹版涂布、缺口棒涂或喷涂,从而在基板上得到纳米线或导电层。可按照卷对卷工艺或以配件形式(piece-part fashion)执行这一涂布步骤。沉积后,通常通过蒸发去除分散体中的液体。可通过加热(例如,使用干燥器)加速蒸发。

所得的导电层或纳米线层可能需要后处理以使其更具导电性。这一后处理可为涉及暴露于热、等离子体、电晕放电、UV-臭氧或压力的工艺步骤,该工艺步骤在WO 2007/02226中进一步描述。任选地,使用导电层或纳米线层涂布基板后可使导电层或纳米线层硬化或固化。

[0049] 任选地,可通过一种工艺将导电层或纳米线层涂布到基板上,其中使用除了液体分散体涂布之外的手段将该层递送至基板表面。例如,纳米线层可从供体基板干燥转移至基板表面。作为另一个示例,可由气相悬浮液将纳米线递送至基板表面。

[0050] 在一个具体实施方案中,使用狭缝模具涂布技术,将纳米线的含水分散体层(例如,坎布利欧公司(Cambrios)的CLEAROHM Ink-N-G4-02、Part Number NKA722、Lot Number 12A0014TC)以10至25微米范围内的厚度施加至PET基板。可选择涂布配方(例如,总固体重量百分比和银纳米线固体重量百分比)以及涂布和干燥工艺条件,以产生具有指定电学和光学特性(例如期望的薄片电阻(Ohm/Sq))和光学特性(诸如透射率(%) 和雾度(%))的纳米线层。

[0051] 在其它实施方案中,导电层可包含导电聚合物,诸如PEDOT,而不是纳米线。将导电聚合物的含水分散体层(例如,Clevios F.E.PEDOT:PSS)用迈耶棒施加到处于10um-50um厚度范围内的PET膜。可选择涂布配方(例如,总固体重量百分比和导电聚合物固体重量百分比)以及涂布和干燥工艺条件,以产生具有指定电学和光学性质(例如薄片电阻(Ohm/Sq))和光学性质透射率(%) 和雾度(%)的导电层。

[0052] 由(例如从纳米线分散体)在基板上涂布纳米线得到的纳米线层包括纳米线和任选的粘结剂或添加剂。纳米线层通常包括互连的纳米线网络。构成纳米线层的纳米线通常彼此电连接,大约或有效地形成片状导体。纳米线层包括在构成该层的各纳米线之间的开放空间,导致其至少部分地透明(即透光)。具有互连的纳米线网络并且具有各纳米线之间的开放空间的纳米线层可被描述为透明导体层。

[0053] 通常,可通过可测量的性质包括透光率和雾度来定量地描述纳米线层的光学质量。“透光率”是指透过介质的入射光的百分数。在各种实施方案中,导电纳米线层的透光率为至少80%,并且可高达99.9%。在各种实施方案中,导电层诸如纳米线层的透光率为至少80%并且可高达99.9%(例如,90%至99.9%、95%至99.5%、97.5%至99%)。对于其中导电层或纳米线层沉积或层合(例如,涂布)在基板(例如,透明基板)上的透明导体而言,整体结构的透光率与组成型纳米线层的透光率相比会略微减弱。可与导电层或纳米线层和基板结合存在的其它层,诸如粘合剂层、抗反射层、抗炫光层,可改善或减弱透明导体的总透光率。在各种实施方案中,包括沉积或层合在基板上的导电层(诸如纳米线层)和一个或多个其它层的透明导体的透光率可以是至少50%、至少60%、至少70%、至少80%、至少90%或至少91%,并且可高达至少91%至99%。

[0054] 雾度是光漫射的指标。它是指在透射期间从入射光中分离并散射的光的量的百分数。雾度通常是生产问题并且通常由表面粗糙度和介质中嵌入的颗粒或组成不均匀性所引起。根据ASTM标准号D1003-11,雾度可被定义为偏转角度大于2.5度的透射光的比例。在各种实施方案中,导电层或纳米线层的雾度为不超过10%、不超过8%、不超过5%、不超过2%、不超过1%、不超过0.5%或不超过0.1%(例如,0.1%至5%或0.5%至2%)。对于其中导电层或纳米线层沉积或层合(例如,涂布)在基板(例如,透明基板)上的透明导体而言,整体结构的雾度与组成型纳米线层的雾度相比会略微增加。可与导电层或纳米线层和基板结

合存在的其它层,诸如粘合剂层、防反射层、防眩光层,可改善或减弱包括纳米线层的透明导体的总雾度。在各种实施方案中,包括沉积或层合在基板上的导电层或纳米线层的透明导体的雾度可为不超过10%、不超过8%、不超过5%、不超过2%、不超过1%、不超过0.5%或不超过0.1%(例如,0.1%至5%或0.5%至2%)。清透度与以大于0度且小于2.5度的角度偏转的透射光的比例有关,其中较高的清透度与较少的此类偏转光相关联。

[0055] 可以通过改变导电层或纳米线层与其组成材料诸如纳米线的某些属性来定制该层的薄片电阻、透射率和雾度。对于纳米线,可在以下方面对它们进行改变:例如组成(例如,Ag、Cu、Cu-Ni合金、Au、Pd)、长度(例如,1微米、10微米、100微米或大于100微米)、横截面尺寸(例如,直径为10纳米、20纳米、30纳米、40纳米、50纳米、75纳米或大于75纳米)。对于包含纳米线的导电层,可例如对它的其它组分(例如,纤维素粘结剂、加工助剂诸如表面活性剂、或导电增强剂诸如导电聚合物)或它的纳米线面积密度(例如,每平方毫米大于10、每平方毫米大于100、每平方毫米大于1000、或甚至每平方毫米大于10000)进行改变。因此,导电层或纳米线层的薄片电阻可以小于1,000,000欧姆/平方、小于1,000欧姆/平方、小于100欧姆/平方或甚至小于10欧姆/平方(例如,1欧姆/平方至1,000欧姆/平方、10欧姆/平方至500欧姆/平方、20欧姆/平方至200欧姆/平方、或25至150欧姆/平方)。导电层或纳米线层的透射率可为至少80%并且可高达99.9%(例如,90%至99.9%、95%至99.5%、或97.5%至99%)。导电层或纳米线层的雾度可为不超过10%、不超过8%、不超过5%、不超过2%、不超过1%、不超过0.5%或不超过0.1%(例如,0.1%至5%或0.5%至2%)。

[0056] 对于图1A的制品,将抗蚀基质材料120以一定图案选择性地施加到透明导体涂层表面110以形成图1B的制品。图1B示出电绝缘基板100与透明导体涂层110以及以一定图案的形式选择性地施加的抗蚀基质材料120。宽范围的抗蚀基质材料图案可以此方式施加。合适的图案几何形状的示例包括单个或多个分立的(即,单独的)图案元件或形状。包括多个分立图案元件的合适的图案几何形状的示例包括图案,这些图案包括一系列平行的间隔开的细长图案元件。细长图案元件包括例如矩形、椭圆形、不同宽度的迹线(例如,一系列角形连接的菱形)、分支迹线、包封开孔的网格迹线以及它们的组合。

[0057] 抗蚀基质材料是可施加到基板上的导电层或纳米线层(例如,图案化的,例如通过印刷到基板上的导电层的一个或多个区域上)的材料,并且一旦这样施加,就使导电层呈现更具附着性或受到保护,例如,受到保护免受对基板进行湿化学蚀刻(例如,在抗蚀基质材料被图案化的一个或多个区域中)。合适的印刷工艺包括例如喷墨、凹版印刷、柔性版印刷和丝网印刷。抗蚀基质材料在许多实施方案中,尤其在需要透明性和不可见性中的一者或两者的制品区域中是透明的,但在一些实施方案中,抗蚀基质材料可以是不透明的。抗蚀基质材料在不需要透明性和不可见性中的一者或两者的实施方案中可以是不透明的,诸如例如像当抗蚀基质材料存在于制品(诸如触摸显示器传感器制品)区域(其中该区域不与显示器的可视区域重叠)中时。

[0058] 在某些实施方案中,抗蚀基质材料包括聚合物,并且期望是光学清透的聚合物。合适的聚合物抗蚀基质材料的示例包括但不限于:聚丙烯酸类诸如聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯和聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯和聚碳酸酯)、具有高度芳香性的聚合物诸如酚醛树脂或甲酚-甲醛(NOVOLACS)、聚苯乙烯、聚乙烯基甲苯、聚乙烯二甲苯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚硫化

物、聚砜、聚亚苯基和聚苯醚、聚氨酯(PU)、环氧树脂、聚烯烃(例如聚丙烯、聚甲基戊烯和环烯)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、纤维素质、有机硅和其它含硅聚合物(例如聚倍半硅氧烷和聚硅烷)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙酸盐、聚降冰片烯、合成橡胶(例如EPR、SBR、EPDM)和含氟聚合物(例如,聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯(TFE)或聚六氟丙烯)、氟代烯烃和烃类烯烃共聚物(例如,LUMIFLON)以及无定形氟碳聚合物或共聚物(例如,旭硝子公司(Asahi Glass Co.)的CYTOP或杜邦公司(Du Pont)的TEFLON AF)。

[0059] 在其它实施方案中,抗蚀基质材料包括预聚物。如本文所述,“预聚物”是指用来形成聚合物基质的可聚合的单体的混合物或可共聚和/或交联的低聚物或部分聚合物的混合物,或两者的组合。根据所期望的聚合物基质选择合适的单体或部分聚合物,在本领域技术人员知识范围内。

[0060] 在一些实施方案中,预聚物是可光固化的,即,预聚物在暴露于辐射时聚合和/或交联。基于可光固化预聚物的抗蚀基质材料可通过在选择性区域暴露于辐射,或通过将预聚物选择性放置在基板上随后均匀暴露于辐射来图案化。在其它实施方案中,预聚物是可热固化的,该预聚物可按照类似方式来图案化,但使用暴露于热源取代暴露于辐射。

[0061] 通常,抗蚀基质材料作为液体施加。抗蚀基质材料可任选地包含溶剂(例如,在施加过程中)。任选地,可在施加过程中,例如在上方涂布可剥离聚合物层之前,将溶剂去除。可使用任何可有效溶剂化或分散抗蚀基质材料的非腐蚀性溶剂。合适的溶剂的示例包括水、醇、酮、四氢呋喃、烃(例如环己烷)或芳香族溶剂(苯、甲苯、二甲苯等)。溶剂可以是挥发性的,具有不超过200°C、不超过150°C或不超过100°C的沸点。

[0062] 在一些实施方案中,抗蚀基质材料可包含交联剂、聚合引发剂、稳定剂(包括例如抗氧化剂和用于延长产品寿命的UV稳定剂以及用于延长保质期的聚合反应抑制剂)、表面活性剂等。在一些实施方案中,抗蚀基质材料还可包含腐蚀抑制剂。

[0063] 在一些实施方案中,抗蚀基质材料具有介于约10纳米和50微米之间、介于约20纳米至1微米之间、介于约50纳米和50微米之间、或介于约50纳米至200纳米之间的厚度。在一些实施方案中,抗蚀基质材料具有介于约1.30和2.50之间、介于约1.40和1.70之间、或介于约1.35和1.80之间的折射率。

[0064] 应当理解,这一步骤不仅涵盖保护性抗蚀基质材料的施加,而且包括用于生成最终保护性抗蚀基质材料的任何干燥和/或固化步骤。还应当理解,保护性抗蚀基质材料保护它设置在其上的透明导体材料免受湿化学蚀刻处理步骤的影响,并且还在湿化学蚀刻工艺之后保持覆盖透明导体材料。因此,选择保护性抗蚀基质材料以便在湿化学蚀刻工艺期间不被移除。

[0065] 对于图1B的制品,将导电接触体材料130(例如,通过干燥或固化转化成固体导电接触体材料的导电糊剂组合物)以一定图案选择性地施加到透明导体层的各部分以生成图1C所示的制品。在图1C中,导电接触体材料130被示出为与抗蚀基质材料120重叠,但这是任选的,并且导电接触体材料130可与抗蚀基质材料120的边缘齐平。

[0066] 因此产生的前体制品具有被划分成子区域的透明导体层表面。该子区域包括:第一子区域,该第一子区域包括暴露的透明导体涂层;第二子区域,该第二子区域包括透明导体涂层和保护性抗蚀基质材料;和第三子区域,该第三子区域包括与导电接触体组合物图案接触的导电涂层。如图1C所示,导电接触体材料图案130可与保护性抗蚀基质材料120部

分地重叠,然而,在一些实施方案中,导电接触体材料图案130可不与保护性抗蚀基质材料120重叠,但可与保护性抗蚀基质材料120的边缘(未示出)齐平。与保护性抗蚀基质材料一样,导电接触体材料图案的施加不仅涵盖施加,而且涵盖用来由导电接触体材料图案制备导电接触体的任何干燥和/或固化步骤。通常,导电接触体材料包括糊剂材料,该糊剂材料包括导电金属(诸如银),并且作为浆料、糊剂或油墨施加,并且被干燥以形成导电接触体130。在一些实施方案中,例如通过溅射涂布或蒸发涂布从气相沉积导电接触体材料。这类导电接触体材料可具有处于例如0.1微米至10微米,在一些实施方案中,0.2微米至5微米,在一些其它实施方案中,0.3微米至3微米范围内的厚度。用于图案化溅射涂布或蒸发涂布的导电接触体材料的可用工艺包括阴影掩模沉积。

[0067] 在制备上述和图1C所示的前体制品之后,使用湿化学蚀刻剂对表面进行化学蚀刻以生成图1D所示的制品。

[0068] 多种湿化学蚀刻剂可用于本公开的实践中。

[0069] 在基于纳米线使用图案化透明导体中产生的特定挑战同时实现与透明导电纳米线图案元件的电接触并且保护纳米线图案元件免受可降解电性质(例如,大气腐蚀物质)的环境因素的影响。这些要求可通过引入如下附加材料得到部分满足:覆盖并保护透明导电图案元件的区域中的纳米线的透明抗蚀基质和与透明导电图案元件电接触的导电接触体材料。这些多种材料的实际实现方式必须包括其在配准时图案化,使得导电接触体和抗蚀基质相对于本身被图案化的纳米线透明导体各自定位在预先确定的位置中。这些多种材料在配准时的图案化可通过各种多步骤工艺实现。例如基于技术效果或基于简单性或成本,一些工艺可优于其它工艺。工艺偏好的一个标准是工艺中的步骤数,其中更优选的工艺具有更少的工艺步骤。工艺偏好的另一个标准是避免特别富有挑战性的步骤。本公开报告了用于在透明抗蚀基质、导电接触体材料和纳米线透明导体的配准时图案化的多步骤工艺,其优点在于具有少数工艺步骤,并且其优点在于避免需要移除抗蚀基质中的一些或全部。

[0070] 如上所述,湿化学蚀刻剂不仅可移除或有效地降低或消除暴露的透明导体材料的电导性,而且可至少部分地移除导电接触体材料。然而,如已经发现并且在本文中所公开,如果透明导体层相对于导电接触体足够薄,那么已经识别出适用于移除或有效地降低或消除透明导电层材料的电导性而不移除整个导电接触体,从而保留导电接触体的功能的条件。可由于蚀刻而损耗某些非零量导电接触体,然而本文所公开的实践使这种损耗最小化。

[0071] 多种因素可用来控制蚀刻工艺,以便移除全部或基本上全部的暴露的透明导体材料并且移除最少的导电接触体。这些因素是前体制品暴露于蚀刻剂的时间、蚀刻剂的浓度、蚀刻剂的化学组成、进行蚀刻的温度以及是否使用物理搅拌来帮助蚀刻剂移除暴露的透明导体材料。

[0072] 在图1D中,基板100具有改性的透明导体层110',其中透明导体层110的暴露部分已经被移除(透明导体层的移除部分在剖视图中不可见)。通过蚀刻工艺基本上不改变保护性抗蚀基质材料,但移除暴露的透明导体材料使保护性抗蚀材料图案化层和图案化保护性抗蚀层120下方的透明导体材料110'呈现为分立的导电迹线。例如,当虽然在蚀刻工艺中已经移除少量的导电材料时,但是因为导电接触体与透明导体层110'的剩余部分维持电接触,并且因为导电接触体可在其暴露表面处电接触,所以它维持完整并且是具备完全功能的,所以导电接触体130'通常从导电接触体130作出轻微改变。图1D进一步示出了已经移除

未被抗蚀基质图案120或导电接触体130'覆盖的透明导体层的区域。

[0073] 因此,在蚀刻工艺中,择性地移除包括暴露的透明导电层的第一子区域中的透明导体材料。包括透明导电层和抗蚀基质的第二子区域中的透明导体材料和包括与导电接触体接触的透明导电层的第三子区域中的透明导体材料不被移除或未被完全移除。另外,导电接触体的导电接触体材料中的一些可被移除,但如上所述,改性的导电接触体维持功能。

[0074] 图1D的所得制品在图1E的替代顶视图中示出。在图1E中,电绝缘基板100的区域已经暴露,示出导电迹线(在图案下方的保护性抗蚀基质图案化层与透明导体材料),但仅保护性抗蚀基质120在该视图中可见。分立的导电迹线被示出为与导电接触体130'接触。保护性抗蚀基质120的表面中所示的虚线示出受保护的导电迹线的端部,并且实线描绘导电接触体130'与保护性抗蚀基质120重叠的区域。

[0075] 应当指出的是,虽然图1E示出全部暴露的透明导体层已经被移除,但是可存在少量的残余透明导体材料存在于这些位置中。然而,残余透明导体材料(如果存在的话)的量足够小,使得导电迹线(由保护性抗蚀基质120覆盖)是分立的,这意味着电流不在相邻迹线之间传输,并且因此相邻迹线之间的空间基本上是绝缘的。

[0076] 在制备导电制品的方法的第二实施方案中,与在上述第一实施方案中类似,首先制备前体制品,然后在蚀刻步骤中进行处理。上文针对第一实施方案提供的材料描述与在第二实施方案中使用的材料相同。因此,这些材料描述将不再重复。制备前体制品的第一步是提供电绝缘基板,该电绝缘基板在基板表面的至少一部分上具有基本上连续的透明导体涂层。这种制品在图2A中示出,其示出基板200与透明导体涂层210。电绝缘基板和透明导体涂层如上文针对第一实施方案所述。

[0077] 对于图2A的制品,将导电接触体材料230(例如,通过干燥或固化转化成固体导电接触体材料的导电糊剂组合物)以一定图案选择性地施加到透明导体层的各部分以生成图2B所示的制品。导电接触体材料(例如,糊剂组合物)以及使导电材料组合物固化和/或干燥以形成导电接触体230的方法已在上文详细论述。

[0078] 保护性抗蚀基质材料以一定图案选择性地施加到图2B的制品的透明导电层,并且保护性抗蚀材料也可施加到导电接触体230的表面的一部分以形成图2C的制品。图2C示出电绝缘基板200与透明导体涂层230、导电接触体230以及以一定图案的形式选择性地施加的抗蚀基质材料220。宽范围的图案可以此方式施加。保护性抗蚀基质材料和用保护性抗蚀材料形成的图案已经在上文详细描述。

[0079] 因此产生的前体制品具有被划分成子区域的透明导体涂层表面。该子区域包括:第一子区域,该第一子区域包括暴露的透明导体涂层;第二子区域,该第二子区域包括透明导体涂层和保护性抗蚀基质材料;和第三子区域,该第三子区域包括与导电糊剂图案接触的导电涂层。如图2C所示,保护性抗蚀基质材料220可与导电接触体230部分地重叠,然而,保护性抗蚀基质材料220不会与导电接触体230的暴露表面完全重叠,并且如果需要,保护性抗蚀基质材料220可被制成不与导电接触体230重叠,但保护性抗蚀基质材料220可与导电接触体230的边缘(未示出)齐平。

[0080] 在制备上述和图2C所示的前体制品之后,使用湿化学蚀刻剂对表面进行化学蚀刻以生成图2D所示的制品。蚀刻剂和工序在上文进行了详细描述。

[0081] 在图2D中,基板200具有改性的透明导体层210',其中透明导体层210的暴露部分

已经被移除(透明导体层的移除部分在剖视图中不可见)。通过蚀刻工艺基本上不改变保护性抗蚀基质材料,但移除暴露的透明导体材料使保护性抗蚀材料图案化层和图案化保护性抗蚀层220下方的透明导体材料210'呈现为分立的导电迹线。当虽然在蚀刻过程中已经移除少量的导电材料时,但是因为导电接触体与透明导体层210'的剩余部分维持电接触,所以它维持完整并且是具备完全功能的,所以导电接触体230'可从导电接触体230作出轻微改变。

[0082] 因此,在蚀刻工艺中,择性地移除包括暴露的透明导电层的第一子区域中的透明导体材料。包括透明导电层和抗蚀基质的第二子区域中的透明导体材料和包括与导电接触体接触的透明导电层的第三子区域中的透明导体材料不被移除或未被完全移除。

[0083] 图2D的所得制品在图2E的替代顶视图中示出。在图2E中,电绝缘基板200的区域已经暴露,示出导电迹线(在图案下方的保护性抗蚀基质图案化层与透明导体材料),但仅保护性抗蚀基质220在该视图中可见。分立的导电迹线被示出为与导电接触体230'接触。保护性抗蚀基质220中的虚线示出被保护性基质覆盖的导电接触体230'的端部,并且实线描绘保护性基质220的边缘。

[0084] 应当指出的是,虽然图2E示出全部暴露的透明导体层已经被移除,但是可存在少量的残余透明导体材料存在于这些位置中。然而,残余透明导体材料(如果存在的话)的量足够小,使得导电迹线(由保护性抗蚀基质220覆盖)是分立的,这意味着电流不在相邻迹线之间传输,并且因此相邻迹线之间的空间基本上是绝缘的。

[0085] 本文还公开了通过上述方法制备的导电制品。由于描述了两种不同的方法实施方案,因而描述了制品的两种不同实施方案类型。所描述的第一制品是通过上述第一方法制备的制品。

[0086] 第一实施方案导电制品包括电绝缘基板与该基板上的导电区域、该基板上的非导电区域、和暴露的导电接触体。该导电区域包括导电图案,该导电图案包括透明导体和抗蚀基质。暴露的导电接触体包括第一主表面和第二主表面。导电接触体的第一主表面与透明导体接触,并且还接触抗蚀基质的一部分。在许多实施方案中,其中导电接触体接触抗蚀基质,导电接触体与抗蚀基质重叠。在一些实施方案中,导电接触体可与抗蚀基质齐平,使得导电接触体与抗蚀基质之间的唯一接触是边缘接触,然而,导电接触体中的至少某部分通常与抗蚀基质的一部分重叠。使导电接触体与抗蚀基质重叠有助于为透明导体提供连续的保护性屏障,而使导电接触体仅与抗蚀基质边缘接触可在它们之间提供开口,化学蚀刻剂可通过该开口渗出并接触透明导体。

[0087] 上文已经描述了制品元件中的每一个。在许多实施方案中,导电制品的至少一部分或多部分是透明制品。透明制品通常在可见光谱(约400nm至约700nm)的至少一部分上具有至少80%的透光率。

[0088] 如上所述,宽范围的电绝缘基板是合适的。在一些实施方案中,电绝缘基板包括玻璃基板、聚合物基板或防粘衬件。

[0089] 在许多实施方案中,透明导体包括多根互连纳米线。纳米线和互连纳米线在上文进行了详细描述。在一些实施方案中,导电图案包括一系列细长图案元件,并且非导电区域至少包括位于一系列细长图案元件之间的区域。上文描述了典型的抗蚀基质材料。在一些实施方案中,抗蚀基质包含丙烯酸酯聚合物。在大多数实施方案中,抗蚀基质是非粘性基

质。

[0090] 第一实施方案导电制品可由前体制品制备,其中前体制品包括电绝缘基板,在基板表面的至少一部分上具有基本上连续的透明导体涂层,其中基本上连续的透明导体涂层表面被划分为子区域,该子区域包括第一子区域,该第一子区域包括暴露的导电涂层;第二子区域,该第二子区域包括透明导体涂层和保护性抗蚀基质;和第三子区域,该第三子区域包括与导电接触体接触的透明导体涂层。导电接触体可任选地与保护性抗蚀基质的各部分重叠,或导电接触体可与保护性抗蚀基质的边缘齐平。包括透明导体涂层和保护性抗蚀基质的第二子区域包括导电图案。包括透明导体涂层的第一子区域能够通过化学蚀刻来选择性地移除。包括透明导体涂层和保护性抗蚀基质的第二子区域和包括与导电接触体接触的透明导体涂层的第三子区域通过化学蚀刻不被移除或未被完全移除。

[0091] 第二导电制品实施方案包括电绝缘基板;在该基板上的导电区域,该导电区域包括导电图案,该导电图案包括透明导体和保护性抗蚀基质;在该基板上的非导电区域;以及暴露的导电接触体,该暴露的导电接触体包括第一主表面、第二主表面。导电接触体的整个第一主表面接触与透明导体接触。导电接触体的第二主表面的至少一部分被暴露,并且导电接触体与抗蚀基质接触,并且导电接触体的第二主表面的一部分可任选地被抗蚀基质的一部分覆盖。如上文针对第一导电制品实施方案所述,与导电接触体和抗蚀基质的接触可以是齐平的,但使抗蚀基质与导电接触体重叠有助于为透明导体提供连续的保护性屏障,而使导电接触体仅与抗蚀基质边缘接触可在它们之间提供开口,化学蚀刻剂可通过该开口渗出并接触透明导体。

[0092] 上文已经描述了制品元件中的每一个。在许多实施方案中,导电制品是透明制品。透明制品通常在可见光谱(约400nm至约700nm)的至少一部分上具有至少80%的透光率。

[0093] 如上所述,宽范围的电绝缘基板是合适的。在一些实施方案中,电绝缘基板包括玻璃基板、聚合物基板或防粘衬件。

[0094] 在许多实施方案中,透明导体包括多根互连纳米线。纳米线和互连纳米线在上文进行了详细描述。在一些实施方案中,导电图案包括一系列细长图案元件,并且非导电区域至少包括位于一系列细长图案元件之间的区域。上文描述了典型的抗蚀基质材料。在一些实施方案中,抗蚀基质包含丙烯酸酯聚合物。在大多数实施方案中,抗蚀基质是非粘性基质。

[0095] 第二实施方案导电制品可由如上所述的前体制品制备。前体制品包括电绝缘基板,在基板表面的至少一部分上具有基本上连续的透明导体涂层,其中基本上连续的透明导体涂层表面被划分为子区域,该子区域包括第一子区域,该第一子区域包括暴露的导电涂层;第二子区域,该第二子区域包括透明导体涂层和保护性抗蚀基质;和第三子区域,该第三子区域包括与可以是导电糊剂的图案的导电接触体接触的透明导体涂层。保护性抗蚀基质可任选地与导电接触体的各部分重叠。包括透明导体涂层和抗蚀基质的第二子区域包括导电图案。包括透明导体涂层的第一子区域能够通过化学蚀刻来选择性地移除。包括透明导体涂层和抗蚀基质的第二子区域和包括与导电接触体接触的透明导体涂层的第三子区域通过化学蚀刻不被移除或未被完全移除。

[0096] 实施例

[0097] 这些实施例仅为了进行示意性的说明,并非意在限制所附权利要求书的范围。

[0098] 缩写表

[0099]

材料缩写	说明
纳米线制剂	CLEAR-OHM INK-N G4-02, 可从加利福尼亚州森尼韦尔的凯博瑞奥斯技术公司 (Cambrios Technologies Corporation, Sunnyvale, CA) 商购获得。
蚀刻剂-1	“Bleach fix”, 可从纽约罗切斯特的伊士曼柯达公司 (Eastman Kodak, Rochester, NY) 商购获得的蚀刻剂。
DI 水	去离子水
PET 膜	5 密耳 (127 微米) 厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜, 以 MELINEX ST-504 可从特拉华州威尔明顿的杜邦公司 (DuPont, Wilmington, DE) 商购获得。
外覆层材料	UV 固化的 FLEXOCURE SIGMA 清透清漆油墨#UFR00061 FC 力透明白色, 可从伊利诺伊州巴达维亚的富林特集团印刷媒介北美 (Fling Group Print Media North America, Batavia, IL) 商购获得。
银糊剂	SILVER PRINT II, 可从伊利诺伊州罗克福德的电子器件公司 (GC Electronics, Rockford, IL) 商购获得。

[0100] 测试方法

[0101] 蚀刻方法

[0102] 在本实施例中, 使用商业蚀刻材料蚀刻剂-1来执行纳米线涂布膜的蚀刻。Bleach-fix 化学物质是由摄影工业开发的可商购获得的蚀刻剂, 以用于蚀刻银的目的。将这一蚀刻剂装运在两个单独的容器中, 并且标记为“部分A”和“部分B”, 以便以1:1的比率混合。在蚀刻之前用水进一步稀释这一溶液。对于本文所述的实验, A与B与DI水的稀释因子是1:1:48。

[0103] 使用两种蚀刻剂递送方法; 静浴蚀刻 (still bath etching) 和喷涂箱蚀刻 (spray box etching)。对于静浴蚀刻, 在实验前将蚀刻剂-1如上所述在烧杯中稀释并且使用设定为8级的VWR-371搅拌板将其搅拌15分钟。将基板浸入蚀刻浴中持续指示的时间长度, 之后移除并且在2个并排 (in-line) DI水冲洗浴中冲洗。之后, 将经蚀刻的基板放置在文本擦拭物 (Text-wipe) (Berkshire SUPER POLX 1200, 100% 针织聚酯, 9”乘9” (23厘米x23厘米)) 上, 并且使用空气或氮气枪对两侧进行干燥。样品储存在塑料袋中, 并且文本擦拭物位于样品之间。由在竖直板前面近似六英寸 (15厘米) 的喷嘴组成的喷涂箱用于喷涂蚀刻。在蚀刻实验期间, 蚀刻剂溶液包含在箱的底部, 在底部处它不接触样品。使用泵 (具有变化的压力) 来将液体喷涂到基板上。在使用喷涂蚀刻箱之前, 加入2升DI水, 并且将泵打开几分钟, 以便冲洗箱并且从装置中移除任何残余物。然后排出这一冲洗溶液, 并将2升的蚀刻溶液 (如上所述制备) 添加到喷涂蚀刻箱中。在将基板放置在蚀刻箱中之前, 在1.5巴 (150千帕斯卡) 的压力下将泵打开1分钟。每次将基板添加到箱或从箱移除时, 关闭泵。为了蚀刻基材, 将板移除, 用纸巾干燥, 并且使用胶带来将基板附接到板的中间。然后将板放回喷涂蚀刻箱中, 并且将泵打开指示的时间长度。然后关闭泵, 将板从蚀刻箱移除, 并且将基板从板移除。接着, 在2个并排DI水冲洗浴中冲洗样品, 之后使用空气或氮气枪在文本擦拭物上干燥。样品储存在塑料袋中, 并且文本擦拭物位于样品之间。在蚀刻实验完成之后, 再次向喷涂蚀刻箱添加2升DI水, 并且将泵打开1分钟以进行冲洗, 之后将液体从喷涂箱装置排出。

[0104] 电测量

[0105] 将样品用保护性外覆层图案化成具有外覆层(导电后蚀刻)和无外覆层(非导电后蚀刻)的交替棒,以与触摸屏传感器的部件相似。在通过蚀刻将纳米线从非外覆区域移除以呈现非导电区域之后,通过首先将银糊剂施加到每个导电棒的端部,从而允许银糊剂在空气中干燥,并且随后将棒的每个端部与多米测试引线连接并且记录电阻来测量每个棒上的电阻。通过将一根多米测试引线连接到棒的一侧,并且将另一根多米测试引线连接到相邻棒的相对侧来测量棒的电隔离。如果可测量从至少一个棒到相邻棒的可测量电阻,那么将样品标记为不是电隔离的。

[0106] 比较例C1:离散图案的电隔离的演示

[0107] 导电材料涂布的基板通过将纳米线制剂层涂布在PET膜上来制备,其中涂布厚度被预先确定以得到 $40 \Omega / \text{m}^2$ (40欧姆每平方)的标称薄片电阻。在涂布纳米线制剂之后,使用图案化光聚合印模,通过柔性版印刷将外覆层材料沉积在纳米线制剂涂布的膜上作为抗蚀基质材料。印刷图案得到19个涂布棒,并且未涂布区域位于涂布棒之间。

[0108] 使用喷涂蚀刻浴将用保护性外覆层图案化的纳米线制剂涂布的膜蚀刻不同时间量。该样品组的总共19个图案化棒中的前10个棒的蚀刻时间和电数据的细节可见于表1(棒标记为1-10)中。记录的电数据是以千欧姆($\text{k} \Omega$)为单位的电阻。如果在表1中未记录值,那么这指示在 $\text{k} \Omega$ 范围内没有可测量的电阻。对于1至40秒的蚀刻时间,表1中表示的大多数棒是导电的,然而在棒之间没有电隔离。在被蚀刻45至120秒的样品中通常未观察到可测量的电阻,并且在相邻的棒中未注意到可测量的电阻(如果棒被测量是导电的,那么指示电隔离)。保护性基质阻止与蚀刻之后施加的银糊剂形成电连接。

[0109] 表1

[0110]

蚀刻时间 (s)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	电隔离?
1	-	1.03	42.1	0.56	1.2	2.4	300.1	3.6	1.12	6.42	否
2	0.28	0.74	125.3	0.1	1.42	1.32	2.01	0.33	0.25	2.65	否
5	10.2	0.04	28.5	36.2	1.36	2.22	1.52	86.7	0.31	0.33	否
10	-	0.89	0.15	0.89	0.42	1.56	2.12	5.39	61.2	1.02	否
15	0.63	0.96	1.2	8.14	6.32	4.45	0.01	1.54	3.84	0.85	否
20	0.33	52.3	-	-	14.3	342.1	7.92	1.21	2.02	2.04	否
25	0.31	62.1	2.42	5.46	0.38	23.4	0.45	7.43	-	-	否
30	2.45	0.12	6.27	4.56	4.53	1	6.91	244.3	0.003	10.1	否
35	3.18	0.78	0.65	0.29	101.6	9.63	3.2	1.58	0.92	94.1	否
40	0.45	0.96	1.26	3.42	0.61	2.51	0.33	-	-	-	否
45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	是
50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	是
60	-	-	-	-	-	6.45	-	-	-	-	是
70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	是
80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	是
90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	是
100	-	-	17.82	-	-	42.1	-	-	-	-	是
110	-	-	0.005	-	-	1.52	-	-	-	-	是
120	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	是

[0111] 实施例1:

[0112] 导电材料涂布的基板通过将纳米线制剂层涂布在PET膜上来制备,其中涂布厚度被预先确定以得到 $40 \Omega / \text{m}^2$ (40欧姆每平方)的标称薄片电阻。在涂布纳米线制剂之后,使用图案化光聚合印模,通过柔性版印刷将外覆层材料沉积在纳米线制剂涂布的膜上作为抗蚀基质材料。印刷图案得到19个涂布棒,并且未涂布区域位于涂布棒之间。

[0113] 将银糊剂小心地刷涂在每个棒的边缘上,小心不要跨越2巴的宽度,并且使其风干。在银刷涂之后,使用静浴蚀刻样品达20秒和65秒之间的不同时间。对横跨前10个棒的电阻的电测量值以及电隔离数据在表2中示出。具有最短蚀刻时间(20秒和25秒)的两个样品是没有电隔离的唯一样品。另外,这些样品的电阻比在蚀刻至少30秒的样品棒上测量的电阻低得多,指示未涂布区域中的纳米线材料的不完全移除。显然,蚀刻时间长于产生电隔离棒所需的时间(在这种情况下为30秒)不会不利地影响棒的电阻或电隔离。视觉上,银糊剂看起来不受银蚀刻剂的影响。用于本研究中的银蚀刻剂的浓度相对稀释,并且虽然来自银糊剂种的一些银可通过蚀刻工艺移除,但它不足以影响这些实验中制备的样品上的电连接。

[0114] 表2

[0115]

蚀刻时间 (s)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	电隔离
20	0.491	0.405	0.34	0.309	0.295	0.286	0.282	0.276	0.275	0.281	否
25	1.916	1.494	1.39	1.043	0.897	0.853	0.787	0.792	0.75	0.778	否
30	11.03	8.99	9.1	9.21	9.8	9.75	-	9.63	9.26	9.44	是
35	9.95	8.51	9.2	9.71	9.85	10.23	9.82	11.93	8.98	9.05	是
40	11.66	10.44	10.8	10.89	10.19	10.44	10.74	10.76	10.05	6.84	是
45	9.84	9.3	9.56	9.43	9.54	9.69	9.44	10.3	9.3	9.07	是
50	12.32	9.88	10	9.76	10.07	10.88	10.42	10.71	-	9.83	是
55	12.06	10.05	9.8	9.71	9.62	10.08	9.91	10.4	10.65	11.45	是
60	9.79	7.81	8.88	8.51	8.46	8.36	8.75	-	9.36	-	是
65	11.4	9.57	9.67	9.2	9.06	9.47	9.63	-	10.01	10.99	是

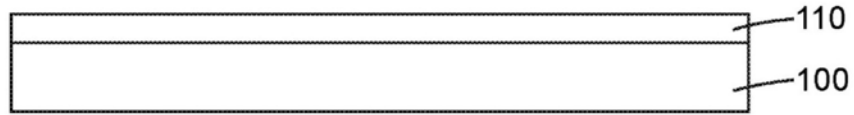


图1A

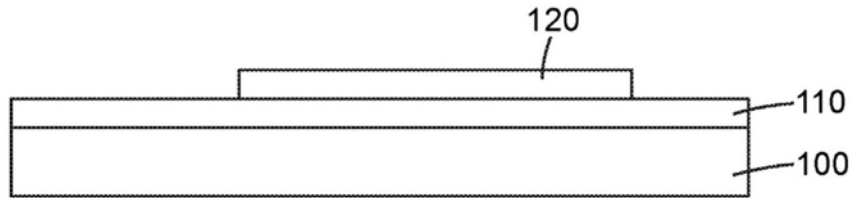


图1B

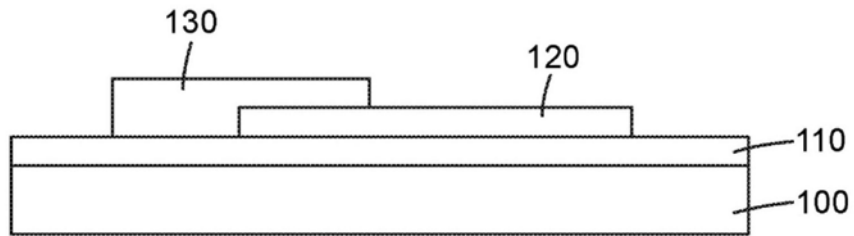


图1C

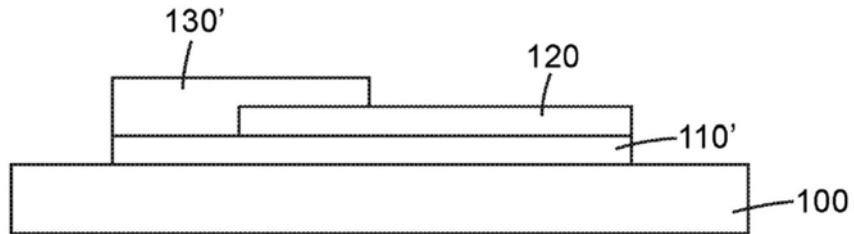


图1D

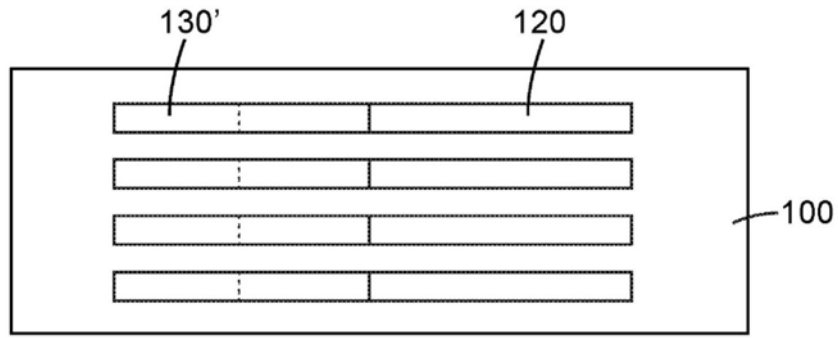


图1E

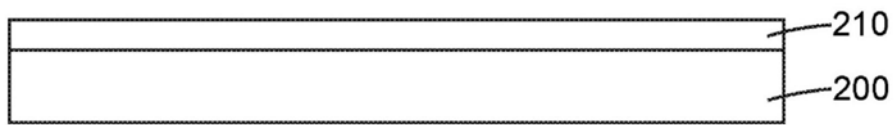


图2A

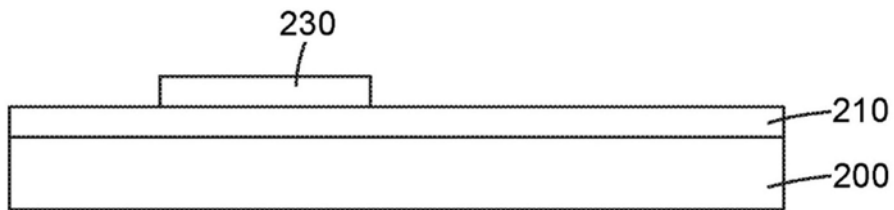


图2B

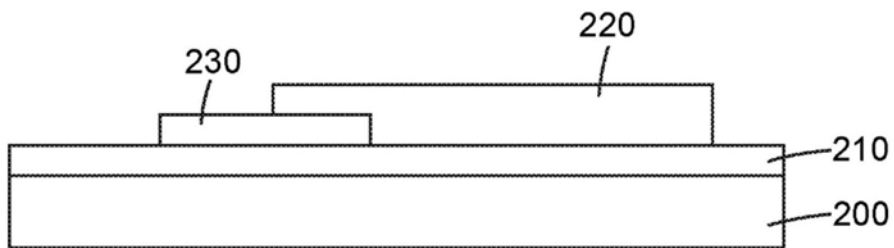


图2C

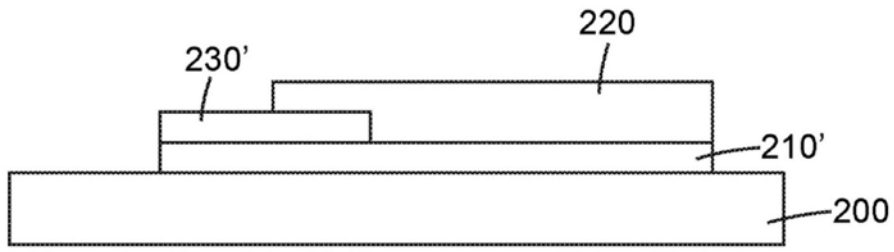


图2D

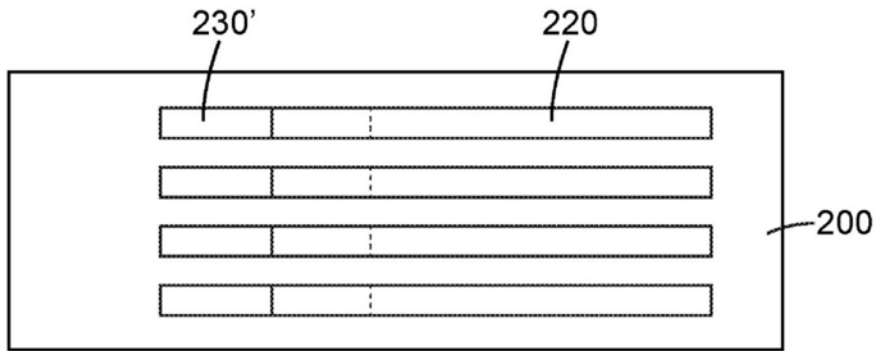


图2E