

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5778256号
(P5778256)

(45) 発行日 平成27年9月16日 (2015. 9. 16)

(24) 登録日 平成27年7月17日 (2015. 7. 17)

(51) Int. Cl. F I
H O 1 L 21/308 (2006.01) H O 1 L 21/308 Z

請求項の数 20 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2013-510512 (P2013-510512)	(73) 特許権者	591032596
(86) (22) 出願日	平成23年4月26日 (2011. 4. 26)		メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ
(65) 公表番号	特表2013-527612 (P2013-527612A)		ト ベシュレンクテル ハフツング
(43) 公表日	平成25年6月27日 (2013. 6. 27)		Merck Patent Gesell
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/002085		schaft mit beschrae
(87) 国際公開番号	W02011/144292		nkter Haftung
(87) 国際公開日	平成23年11月24日 (2011. 11. 24)		ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ
審査請求日	平成26年4月28日 (2014. 4. 28)		ルムシュタット フランクフルター シュ
(31) 優先権主張番号	10005321.4		トラーセ 250
(32) 優先日	平成22年5月21日 (2010. 5. 21)		Frankfurter Str. 25
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		O, D-64293 Darmstadt
			, Federal Republic o
			f Germany
		(74) 代理人	100102842
			弁理士 葛和 清司
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ (CNT) ポリマーマトリックスのプラスチック基礎構造上への選択的エッチング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プラスチック基礎構造上のカーボンナノチューブ (CNT) を含むポリマーマトリックスの選択的エッチングのための方法であって、以下のこと：

- a) アルカリベースのエッチングペーストを、カーボンナノチューブを有するポリマーマトリックスおよびプラスチック基板を含む複合材料の表面上に印刷すること、
 - b) 加熱すること、および
 - c) 基板を清浄にすること
- を含む、前記方法。

【請求項 2】

ステップ a) において、エッチングペーストを印刷することを含み、ここでエッチャントが、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシドおよびテトラエチルアンモニウムヒドロキシドの群から、または NaOH および KOH の群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

水、1 価の、または多価のアルコール、それらのエーテル、エステル、ケトンの群から選択された溶媒を、単独でまたは混合物で含むエッチングペーストを、媒体の合計量を基準として 10 ～ 90 重量%の量において使用する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

溶媒が、グリセロール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3

10

20

ーブタンジオール、1，5ーペンタンジオール、2ーエチルー1ーヘキセノール、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよびジプロピレングリコールから選択されたアルコールを、単独でまたは混合物で含む、請求項3に記載の方法。

【請求項5】

溶媒が1，4ーブタンジオールであるエッチングペーストを使用する、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

有機もしくは無機充填剤粒子またはその混合物を、エッチング媒体の合計量を基準として0.5～25重量%の量において含むエッチングペーストを使用する、請求項1に記載の方法。

10

【請求項7】

ポリスチレン、ポリアクリル酸、ポリアミド、ポリイミド、ポリメタクリレート、メラミン、ウレタン、ベンゾグアニンおよびフェノール樹脂、シリコーン樹脂、微粉末化セルロース、フッ素化ポリマーおよび微粉末化ろうの群から選択された有機ポリマー粒子を充填剤および増粘剤として含むエッチングペーストを使用する、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

フッ素化ポリマーとして、PTFEおよびPVDFの群から選択された有機ポリマー粒子を充填剤および増粘剤として含むエッチングペーストを使用する、請求項7に記載の方法。

20

【請求項9】

酸化アルミニウム、フッ化カルシウム、酸化ホウ素および塩化ナトリウムの群から選択された無機粒子を充填剤および増粘剤として含むエッチングペーストを使用する、請求項1に記載の方法。

【請求項10】

エッチングペーストを表面上に、スクリーン印刷、インクジェット、分注またはマイクロジェットによって適用する、請求項1に記載の方法。

【請求項11】

基板の加熱を、20～170℃の範囲内の温度において10秒～15分間継続すること
を特徴とする、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項12】

基板の加熱を、30秒～7分間継続することを特徴とする、請求項11に記載の方法。

【請求項13】

基板の加熱を130℃で5分間継続すること
を特徴とする、請求項1～12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

処理した基板を、DI水または溶媒で洗浄し；洗浄した部分を、乾燥空気または窒素流
れで乾燥すること
を特徴とする、請求項11～13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項15】

前記プラスチックがポリウレタン、PEN（ポリエチレンナフタレート）またはPET（
ポリエチレンテレフタレート）である、請求項1～14のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項16】

導電性ポリマー層中に埋め込まれたCNT（カーボンナノチューブ）が、単層カーボン
ナノチューブ（SWNT）、多層カーボンナノチューブ（MWNT）、フラーレン（C₆₀）
またはグラフェンである、請求項1～14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】

導電性ポリマーが、ポリ（3ーオクチルチオフェン）（P3OT）、ポリ（3ーヘキシル
チオフェン）ポリマー（P3HT）、ポリ（3，4ーエチレンジオキシチオフェン）
もしくは他のポリチオフェン誘導体およびポリアニリンの群から選択されるか、またはポリ
マーの組み合わせである、請求項1～14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項18】

50

導電性ポリマーが、ポリ〔2-メトキシ-5-(3', 7'-ジメチルオクチルオキシ) 1, 4-フェニレンビニレン〕(MDMO-PPV) / 1-(3-メトキシカルボニル)-プロピル-1-フェニル〕〔6, 6〕C₆₀ (PCBM) ; ポリ(3-ヘキシルチオフェン)ポリマー (P3HT) / (PCBM) およびポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン) / ポリ(スチレンスルホネート) (PEDOT/ PSS) から選択されるポリマーの組合せである、請求項17に記載の方法。

【請求項19】

印刷した線、点または構造の解像度が少なくとも500 μmである、請求項1～18のいずれか一項に記載の方法。

【請求項20】

カーボンナノチューブ(CNT)を有するポリマーマトリックスおよびプラスチック基板を含む複合材料の表面上に印刷することによって、かかるポリマーマトリックスを選択的エッチングするためのエッチングペーストであって、該エッチングペーストが、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシドおよびテトラエチルアンモニウムヒドロキシドの群から、またはNaOHおよびKOHの群から選択されるエッチャントを含むことを特徴とする、前記エッチングペースト。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、CNT(カーボンナノチューブ)を含むポリマーマトリックスを柔軟なプラスチック基礎構造上に選択的に構築するための方法に言及する。当該方法はまた、好適なエッチング組成物を含み、それによって、当該方法を大量生産において進行させることが可能になる。

【背景技術】

【0002】

開示の背景

太陽光発電市場は、要望が連続的に上昇しており、高効率太陽電池を作成する能力は、増大する世界的エネルギー需要を満たすための重要な戦略である。今日の光起電力システムは、主に結晶シリコン、薄膜および集光式光起電力技術の使用に基づく。

【0003】

薄膜技術は、結晶シリコンセルより低い効率を有するが、プラスチックであり得る表面に対する直接的適用を可能にする。薄膜技術は、それによって、より少量の半導体材料を使用することが可能になり、連続的プロセスによって製造することができ、輸送の間により損傷しそうな製品が得られるので、最終生産物コストを低下させる。

【0004】

したがって、シリコン太陽電池に対する有望な低コスト代替物を、それらの電力変換効率を一般的なデバイスに相応させて増大させることができる場合(Landi, B. J.; Raffaelle, R.P.; Castro, S.L.; Bailey, S.G., (2005). "Single-wall carbon nanotube-polymer solar cells". Progress in Photovoltaics: Research and Applications 13 (2): 165-172)、および適度な電力変換効率を低コストで達成することができる場合に、有機光起電装置(OPV)において見出すことができる。

【0005】

有機(ポリマーベースの)太陽電池は柔軟であり、開発の現状において、それらの生産コストは、シリコンセルの価格の約3分の1である。それらは容易に処分可能であり、分子レベルにおいて設計することができる。現在の研究は、環境的影響を最小化するための高品質の保護コーティングの効率および開発における改善に着目している。

【0006】

そのような有機光起電力デバイス(OPV)を、有機半導体の薄膜、例えばポリマーおよび小分子化合物から作製することができ、典型的に厚さが約100 nmである。ポリマーベースのOPVを、コーティングプロセス、例えばスピンコーティングまたはインクジ

10

20

30

40

50

ェット印刷を使用して作製することができるので、それらは、大面積および柔軟なプラスチック表面を安価に被覆するための魅力的な選択肢である。これは、共役高分子ベースのOPVを、高度に拡張でき、高速のコーティングおよび印刷プロセスにより製作することができ、迅速な大量生産が可能になることを意味する。OPVの低いコストおよび製造の容易さによって、それらの効率が既存の技術のものより低い場合であってもそれらが魅力的になる。その後、大量の研究が、産業および学術的世界の全体にわたって、新たなOPVの開発に向けて打ち込まれている。

【0007】

ナノテクノロジーによって、現在有機太陽光発電(OPV)の生産が、伝統的なシリコンベースの太陽光発電に関連する欠点を克服することが可能になっている。有機太陽光発電は、光子を太陽スペクトルから吸収する、半導体有機材料(ポリマーまたはオリゴマー)の層から構成されている。OPVにおいて、太陽放射は、光活性層中の光活性半導体有機物質を励起状態に促進する。この励起状態は励起子と称され、緩く境界のある電子-正孔対形成である。

10

【0008】

これは、(ドナーとしての)共役高分子の励起状態から(アクセプターとしての)フラレン上への光誘起電子移動の発見によって可能になった。フラレンは、以前に知られている電子アクセプターと比較して高い電子脱離および収集効率を提供する。

【0009】

ポリマー/フラレンC₆₀平面状ヘテロ接合に基づく光電池は、以前に報告されている。共役高分子とC₆₀(またはその官能化された誘導体)とを配合した結果、バルクドナー-アクセプター(D-A)ヘテロ接合の形成により適度な電荷分離および収集効率もたらされる。

20

【0010】

この文脈において、カーボンナノチューブ(CNT)はまた、それらのナノ規模の円柱構造についての多大な興味を引きつけた。カーボンナノチューブ(CNT)層は、極めて有望であると見られ、CNTのOPVにおける適用は、大いに興味深い。変化したキラリティ(炭素ハニカムのその軸に関しての配置)に依存して、CNTは、ほぼバリスティック伝導を伴って半導電性または金属性であり得る。CNT、とりわけ単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は、優れた電子トランスポータとして知られている。SWCNTは、実際に既に電極として使用されており、共役高分子と配合されて、活性層においてバルクヘテロ接合を形成する。

30

【0011】

Kymakis et al.は、SWCNTと共役高分子ポリ(3-オクチルチオフェン(P3OT))との配合物に基づく光起電装置を最初に報告した[E. Kymakis; G. A. J. Amaratunga, Solar Energy Materials and Solar cells 80, 465 -472 (2003), "Photovoltaic Cells Based on Dye-Sensitization of Singel-Wall Carbon Nanotubes in a Polymer Matrix"]。SWCNTをP3OTマトリックスに加えることによって、光電流が2桁より大きく改善された。他の研究では、Pradhan et al.は、官能化された多層カーボンナノチューブ(MWCNT)をポリ(3-ヘキシルチオフェン)ポリマー(P3HT)中に配合して、追加の解離部位を提供し、P3HT-MWCNT/C₆₀二重層デバイスにおける荷電輸送を促進した[B. Pradhan, Ksetyowati, H. Liu, D. H. Waldeck, J. Chen, Nano Letters 8 (4), 1142 - 1146 (2008)]。

40

【0012】

しかしながら、ポリマーマトリックス内に分布したナノチューブは、より大きい表面対容積比を有する球形のC₆₀分子よりも、光生成キャリアを分離するにあたってより効率的でなく、CNTを光活性マトリックス中に分散させるのは、困難である。

【0013】

CNT層は、可視およびIRスペクトルにおいて透明性を有し、それらの電気的特性のために、CNTコーティングおよび回路は、伝統的な導体材料[例えば酸化インジウムス

50

ズ (ITO)、フッ素でドーピングした酸化スズ (FTO)、酸化亜鉛または硫化カドミウム] に対する最新の代替物の 1 つになっている [R. Saito, G Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, “Physical Properties of Carbon Nanotubes”, Imperial College Press, London U.K. 1998]。カーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブおよび多層カーボンナノチューブの族の両方において見出された炭素の同素体である。カーボンナノチューブは、格別な強度、熱コンダクタンスおよび電気的特性を示すことが知られている。

【0014】

既知の CNT ネットワークは、p 型導体であり、一方伝統的な透明な導体は、専ら n 型である。p 型の透明な導体の有用性によって、製造を単純化し、効率を改善する新たなセル設計がもたらされ得る：それらは、真空において表面上にスパッタリングしなければならない ITO と比較して、それらを溶液中に生成することができるので、ガラスおよびプラスチック表面上に堆積させるのが ITO より容易かつ安価である。これが、光起電装置において CNT 層を適用し、ITO 層の代わりとなることが所望される理由である。

10

【0015】

CNT の電子ドナーとの組み合わせは、太陽エネルギーを取り入れ、それを電気に変換するための重要な概念を示す。C₆₀ と同様に、CNT が同一の共役高分子中に導入されて、有機光起電装置が生産された [E. Kymakis, G. A. J. Aramatunga, Rev. Adv. Mater. Sci. 10, 300 -305 (2005)]。

【0016】

最も重要なことに、CNT に基づいたヘテロ接合は、それらの独特な形状ならびに優れた電子的、熱的および機械的特性のために特に興味深い。光子によって励起された自由電子／正孔対は、外部から印加された電圧によって、ショットキー障壁における内部電界によって、p-n 接合において、または欠陥において分離され得る。光電流または光起電力が、発生し得る。

20

【0017】

CNT 接合における光電流は、赤外線、可視および紫外線において複数の鋭敏なピークを有する、帯間遷移および光子によって促進されたトンネル現象を示す。個々の CNT に加えて、CNT マクロ束 (macro-bundle) およびフィルムによって、また光電流が生じる。CNT から作製されたウィンドウ／背後電極は、太陽電池における尚他の重要な用途である。バルク金属 CNT を含む薄い透明な層が、電流を薄膜太陽電池の前面から採集するための側面の (面内) 電気伝導性を提供するために提案されている。

30

【0018】

現在、CNT を含む OVP のさらなる開発が、それらを市場に出す状態にするために強化されている。

【0019】

JP 2005327965(A) には、カーボンナノチューブ、とりわけ多層のカーボンナノチューブを使用する光起電装置が開示されており、ここでカーボンナノチューブは媒体中に分散しており、それは伝導性物質上に積層されている。後者は、アルミニウムまたは銅箔であり得る。CNT 含有層の表面は、コレクタまたは電極と接触している。シリコーンゴムまたはプラスチックからなり得る透明な保護層は、さらにカーボンナノチューブ含有層上に、またはカーボンナノチューブを媒体中に分散させることにより得られた導体上に積層されている。

40

【0020】

カーボンナノチューブを含む層を形成する様々な方法が、知られている。例えば、CNT を、ガス状炭素原材料から、支持されていない触媒の存在下で堆積させる (US 6,221,330 を参照) か、または炭素蒸気を、固体炭素の電気アーク加熱および炭素蒸気をコバルト触媒と接触させることによって製造する (US 5,424,054)。

【0021】

US 2002/0025374 A1 には、パターンを有するカーボンナノチューブを形成するための、基板上の選択的成長方法が開示されている。ナノチューブは、> 500 °C の高温で表面上

50

で直接成長する。このため、この技術は、高温に耐える基板に限定される。

【0022】

US 6835591において、伝導性物品が開示されており、それは、ナノチューブ断片が他のナノチューブ断片と接触して、複数の伝導性経路を当該物品に沿って規定するナノチューブ断片の凝集体を含む。このようにして形成した物品を、基板上に配置することができ、物品自体内のナノチューブの電氣的なネットワークを形成することができる。伝導性物品を、ナノチューブ基礎構造を基板上に形成し、パターンが伝導性物品に相当する基礎構造内にパターンを規定することにより、基板上に作成することができる。ナノチューブ基礎構造を、懸濁させたナノチューブの溶液を基板上に堆積させることにより形成することができる。堆積させた溶液を回転させて、溶液のスピンコーティングを作成することができる。当該溶液を、基板を溶液中に浸漬することにより堆積させることができる。ナノチューブ基礎構造を、ナノチューブを有するエアゾールを基板の表面上に噴霧することにより形成する。

10

【0023】

再びW02008/051205 A2において、CNT層を、2ステップ方法において形成する。まず、CNTの希薄水溶液を、基板上に噴霧する。水を蒸発させ、強化したカーボンナノチューブのみを表面上に残留させる。次に、樹脂をCNT上に適用し、強化したCNTのネットワーク中に浸透させる。製造した層は、低い電気抵抗および高い光線透過率を示す。W02008/051205 A2にはまた、光電池の製造が開示されており、それによって活性層が、第1の電極と第2の電極との間に生成する。第1の電極および第2の電極は、CNTを含む透明な導電性コーティングである。

20

【0024】

包含CNTは、単層カーボンナノチューブ(SWNT)または多層カーボンナノチューブ(MWNT)であり得る。活性層は、電子アクセプター材料および電子ドナー材料を含む。アクセプター特性およびドナー特性を、ドーピング機能化により、または薄い(2~6 nm)フッ化アルカリ層を第1の電極と活性層との間および活性層と第2の電極との間に配置することにより達成することができる。アクセプターは、フラーレン構成成分であり得る。電子ドナーは、共役高分子、例えばポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)、または他のポリチオフェン誘導体、ポリアニリンまたは他の電子ドナーポリマーを含んでもよい。電極は、金属、例えばパラジウム、白金、チタン、ステンレス鋼およびその合金製の、柔軟性を保証するメッシュ電極であり得る。

30

【0025】

これらのすべての場合において、CNT、単層カーボンナノチューブ(SWNT)、多層カーボンナノチューブ(MWNT)またはフラーレン(C₆₀)を含むがこれらには限定されない炭素ベースのフィルムは、太陽エネルギーを電気に変換するのに適している透明な層における活性構成成分を示し得る。しかしながら、CNT材料を使用して光起電装置の一部を形成する場合には、包含CNT材料は、しばしば顕著な厚さの変化、例えば多数のピークおよび谷を有する粗面トポグラフィーを有する。粗面トポグラフィーは、困難を生じ得る。例えば、CNT材料の粗面トポグラフィーは、CNT材料を、下層の基板の所望されないエッチングを伴わずに、または制作費を増大させずにエッチングし、集積回路におけるそれらの使用に関連することを困難にし得る。

40

【発明の概要】

【0026】

目的

CNT含有層がタッチパネル、ディスプレイ(LCD)または光起電装置、例えば太陽電池において適用されるか否かとは無関係に、これらの層を、1つの形態または他の形態において正確にパターン形成して、コーティングしていない領域を伝導性経路と接点との間の絶縁として得なければならない。

【0027】

時々、所望により、このパターン形成は、CNTならびに隣接するポリマーおよび作成

50

したポリマー基礎構造を含まなければならない。したがって、本発明の目的は、CNTを含む、導電性ポリマー層をパターン化するための、安価であり容易な作業可能な方法を提供することであり、所望により柔軟な基礎構造を伴い、高解像度で、かつ高性能で、しかした高い選択性で、またほぼ垂直な側壁を有するエッチングされた線または構造が得られ、CNT含有材料の刻み目をほとんど、または完全に有せず、平滑であり、平坦な底部を有する。

【0028】

太陽電池は通常、n導電性物質の層が前側上に拡散したp導電性基板からなる。金属的に導電性の接点を、光の入射の際に発生した電流の伝導のために、前側および逆側に設ける。大量生産に適している安価な製造方法に関して、接点を、スクリーン印刷によって作成してもよい。

10

【0029】

現在の最先端技術において、あらゆる所望の構造を、直接レーザーで支持されたエッチング方法によって、またはマスキング後に湿式化学的方法によって、またはドライエッチング法によって、ポリマーベースの基板中に選択的にエッチングすることができる。

【0030】

レーザーで支持されたエッチング方法において、レーザービームは、基板上で、点ごとに、または線ごとにベクトルオリエンティングシステム(vector-orienting system)の場合にはエッチングパターン全体を走査し、それは、高度の精密さに加えて、また相当な調整労力を必要とし、極めて多大な時間を必要とする。

20

【0031】

発明の簡潔な記載

湿式化学的およびドライエッチング法は、材料集約的であり、多大な時間を必要とし、高価なプロセスステップを含む：

A. エッチングするべきではない領域を、例えばフォトリソグラフィーによってマスキングすること：

エッチング構造のネガティブまたはポジティブの作成（レジストに依存して）、表面構造のコーティング（例えば液体フォトレジストでのスピンコーティングによる）、フォトレジストの乾燥、コーティングした基板表面の曝露、現像、洗浄、所望により乾燥

30

【0032】

B. 以下のものによる構造のエッチング：

浸漬法（例えば湿式化学のバンプにおける湿式エッチング）：

基板のエッチング浴中への浸漬、エッチングプロセス、 H_2O カスケードボール中での繰り返しされた洗浄、乾燥

スピンオンまたは噴霧法：

エッチング溶液を、回転する基板に適用し、エッチング操作を、エネルギーの入力（例えばIRまたはUV照射）を伴わずに／伴って行うことができる、

あるいは既知のドライエッチング法、例えば高価な真空ユニット中でのプラズマエッチングまたは流れ反応器(flow reactor)中での反応性ガスでのエッチングがあり、

ならびに

40

【0033】

C. 最終工程段階において、基板の保護領域を覆うフォトレジストを、除去しなければならない。これを、溶媒、例えばアセトンまたは希薄なアルカリ水溶液によって行うことができる。基板を、良好に洗浄し、乾燥する。

【0034】

この最後のステップは、CNT含有ポリマー層が、溶媒もしくはアルカリ性溶液によって影響されるか、または層状材料が剥離する危険を伴う。

WO 2009/126891 A1において、パターン形成されたマスキング層を使用し、三塩化ホウ素(BCl_3)および二塩化物(Cl_2)ならびに基板バイアスパワー(bias power)を使用してプラズマエッチングチャンバ中でCNTフィルムをエッチングする、CNT含有層

50

のドライエッチングが開示されている。

【0035】

これらのエッチング法が多大な時間を必要とし、高価であるので、CNT含有層を、適用されたペースト状のエッチング組成物への高められた温度での曝露によって、または熱放射もしくは赤外線の影響によってエッチングする実験を行った。予期されないことに、これらの実験によって、CNT含有層を、アルカリベースのエッチングペーストの使用によって選択的に、均一に高処理量を伴ってエッチングして、この方法を、柔軟な光起電装置および相当する製品、例えばタッチパネル、ディスプレイ（LCD）または太陽電池の大量生産のためのCNT含有層の処理のために適用することができるようにすることができ、このことが見出された。

10

【0036】

したがって、本発明の目的は、カーボンナノチューブ（CNT）を含むポリマーマトリックスのプラスチック基礎構造上での選択的エッチングのための方法であって、以下のステップ

- a) アルカリベースのエッチングペーストを、カーボンナノチューブを有するポリマーマトリックスおよびプラスチック基板を含む複合材料の表面上に印刷すること、
 - b) 加熱すること、および
 - c) 基板を清浄にすること
- を含む、前記方法である。

20

【0037】

ステップa)において、好ましくは、エッチングペーストを、複合材料の表面上に印刷し、ここで活性なエッチャントは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシドおよびテトラエチルアンモニウムヒドロキシドの群から、またはNaOHおよびKOHの群から選択される。

【0038】

適用したペースト組成物は、水、1価の、または多価のアルコール、例えばグリセロール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1-ヘキセノール、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよびジプロピレングリコール、ならびにそれらのエーテル、例えばエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルおよびジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ならびにエステル、例えば[2, 2-ブトキシ（エトキシ）]エチルアセテート、炭酸のエステル、例えばプロピレンカーボネート、ケトン、例えばアセトフェノン、メチル-2-ヘキサノン、2-オクタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンおよび1-メチル-2-ピロリドン単独または混合物の群から選択された溶媒を含んでもよい。

30

【0039】

最も好ましい態様において、エッチングペーストは、1, 4-ブタンジオールを溶媒として含む。溶媒は、媒体の合計量を基準として10～90重量%の量で、好ましくは15～85重量%の量で含まれていてもよい。

【0040】

特定の態様において、適用したエッチングペーストは、有機もしくは無機充填剤粒子またはその混合物を含む。

40

【0041】

適用するエッチングペーストは、好ましくは無機もしくは有機粒子またはその混合物を充填剤および増粘剤として含む。ポリマー粒子は、ポリスチレン、ポリアクリル酸、ポリアミド、ポリイミド、ポリメタクリレート、メラミン、ウレタン、ベンゾグアニンおよびフェノール樹脂、シリコン樹脂、微粉末化セルロースおよびフッ素化ポリマー（とりわけPTFE、PVDF）および微粉末化ろう（微粉末化ポリエチレンワックス）の群から選択され得る。無機粒子は、酸化アルミニウム、フッ化カルシウム、酸化ホウ素および塩化ナトリウムの群から選択され得る。

50

【0042】

本発明の好適なエッチングペーストは、エッチング媒体の合計量を基準として0.5～25重量%の量において均質に分布している、粒子状の有機または無機充填材および増粘剤を含む。

本発明において、エッチングペーストを、スクリーン印刷、インクジェット印刷、分注またはマイクロジェット(micro-jetting)によって表面に適用してもよい。

【0043】

エッチングペーストをエッチングするべき表面に適用する場合には、それを、10秒～15分の反応時間の後に、好ましくは30秒～7分後に再び除去する。本発明の方法の最も好ましい態様において、エッチングペーストを、5分の反応時間の後に除去する。

10

【0044】

通常、エッチングを、20～170℃の範囲内の、好ましくは120～150℃の範囲内の、および極めて特に好ましくは120～140℃の高められた温度で行うが、いずれの場合においても、エッチング温度を、CNT含有ポリマー層の融点およびポリマー基礎構造の融点より十分低く選択しなければならない。したがって、本発明の好ましい態様において、基板の加熱は、130℃で5分間継続する。エッチングが完了した際に、処理した基板を、DI水または好適な溶媒で洗浄し、洗浄した部分を、乾燥空気または窒素流で乾燥する。

【0045】

本明細書中に開示した新規な方法は、特にプラスチック基礎構造上の、特にポリウレタン、PENまたはPET上のCNT（カーボンナノチューブ）含有ポリマー層を示す複合材料のエッチングのために好適である。

20

【0046】

ポリマー層中に埋め込まれた前記CNTは、単層カーボンナノチューブ(SWNT)、多層カーボンナノチューブ(MWNT)、フラーレン(C₆₀)またはグラフェンであり、ポリマー層は、好ましくはポリ(3-オクチルチオフェン)(P3OT)、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)ポリマー(P3HT)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)もしくは他のポリチオフェン誘導体およびポリアニリンの群から選択された透明な導電性ポリマーを含むか、またはポリマーの組み合わせ、例えば

ポリ[2-メトキシ-5-(3',7'-ジメチルオクチルオキシ)1,4-フェニレンビニレン](MDMO-PPV)/1-(3-メトキシカルボニル)-プロピル-1-フェニル[6,6]C₆₁(PCBM)；ポリ(3-ヘキシルチオフェン)ポリマー(P3HT)/PCBMおよび

30

ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(スチレンスルホネート)(PEDOT/PS)

である。

【0047】

この方法によって、そのような層を、少なくとも500μmの印刷された線、点または構造の解像度でエッチングすることが可能になり、通常解像度は、実質的に高い。

【0048】

40

詳細な記載

記載した慣用のエッチング方法の欠点は、多大な時間を必要とし、材料集約的であり、高価なプロセスステップを含む。さらに、これらの既知のエッチング方法は、いくつかの場合において技術的性能、安全性の観点において複雑であり、バッチ的に行われる。

【0049】

したがって、本発明の目的は、ポリマー表面のための単純化されたエッチング方法において使用するのに適する新規なエッチング組成物を提供することにある。また、本発明の目的は、ポリマー表面のための改善されたエッチング方法であって、可能な限り高い処理量で行うことができ、液相またはガス相における慣用の湿式およびドライエッチング法よりも著しく安価である、前記方法を提供することにある。

50

【0050】

驚くべきことに、実験によって、包含CNT材料による困難は、本発明のエッチング方法によって克服され得、上記で記載したCNT材料の粗面トポグラフィーを、エッチングすべきである層の性質に依存してエッチングの条件が好適である場合に、エッチングされた線および構造の底部において平滑であり、平坦な表面にエッチングすることができることが示された。所望により、処理した複合材料のCNT含有ポリマー層のみを、本発明のエッチング方法によってパターン化することができる。しかし、またプラスチック基礎構造がエッチングステップによるものでなければならない場合には、エッチングの条件および適用されたエッチング組成物を、変更してもよい。これは、包含CNTによる導電性ポリマー層、ならびにポリウレタン、PETまたはPENからなるプラスチック層の粗いトポグラフィーを、本明細書中に開示したアルカリエッチング組成物を使用してエッチングしてもよいことを意味する。

10

【0051】

これに加えて、有利には、本発明において、好適なエッチングペーストを、高い解像度および精密さで、単一のプロセスステップにおいて、基板表面上に、エッチングすべき領域において適用することができることが、見出された。不変に維持しなければならない領域上のフォトリソ層での先に保護の必要はない。

【0052】

したがって、高度の自動化および高い処理量を有する方法を、提供し、それは、エッチングペーストのエッチングすべき基板表面への、印刷技術を使用した移送に適している。特に、印刷技術、例えばスクリーン印刷、シルクスクリーン印刷、パッド印刷、スタンブ印刷(stamp printing)、マイクロジェット印刷およびインクジェット印刷方法が、当業者に知られている印刷方法であるが、分注および手動の適用が、同様に可能である。

20

【0053】

特に、本発明は、CNT（カーボンナノチューブ）を含むポリマーマトリックスを、プラスチック基礎構造上で、好ましくはポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）またはポリウレタンからなる基礎構造上で選択的にエッチングする方法に言及する。エッチングペーストを、プラスチック基板上に印刷する。直ちに、ポリマーを、約20℃～170℃、好ましくは約120～140℃の温度に加熱する。温度を、約10秒～15分間、好ましくは30秒～7分間保持する。最も好ましい態様において、高められた温度を、130℃で5分間維持する。次に、エッチングステップを、好適な溶媒で清浄にすることにより停止する。好ましくは、表面をDI水で洗浄する。しかし、詳細には、加熱、保持した温度および清浄の用語を、CNTを含むポリマーマトリックスの特定の性質および下部の基礎構造のものに適合させなければならない。

30

【0054】

このように、ポリマーマトリックスおよび包含CNTを、溶媒、アルカリ性エッチャント、例えばKOHおよびNaOHから選択された、またはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシドおよびテトラエチルアンモニウムヒドロキシドから選択された水酸化アルカリを含み、さらに少なくとも増粘剤および／または有機充填剤を含むペーストの使用によってエッチングする。増粘剤および有機充填剤は、同一であっても異なってもよく、無機もしくは有機ポリマー粒子またはその混合物であってもよい。加えて、組成物はまた、少なくとも増粘剤および有機もしくは無機粒子またはその混合物を含んでもよい。

40

【0055】

これらの主要な成分に加えて、エッチング組成物は、さらなる添加剤、例えば改善された扱いやすさおよび加工可能性のための消泡剤、チキソトロピー剤(thixotropic agent)、流れ制御剤、脱気剤または接着促進剤を含んでもよい。

【0056】

本発明のエッチングペースト組成物は、水、1価の、または多価のアルコール、例えばグリセロール、1，2-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，3-ブタンジ

50

オール、1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1-ヘキセノール、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよびジプロピレングリコール、ならびにそれらのエーテル、例えばエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルおよびジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ならびにエステル、例えば[2, 2-ブトキシ(エトキシ)]エチルアセテート、炭酸のエステル、例えばプロピレンカーボネート、ケトン、例えばアセトフェノン、メチル-2-ヘキサノン、2-オクタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンおよび1-メチル-2-ピロリドン単独または混合物の群から選択された溶媒を含んでもよい。

溶媒は、媒体の合計量を基準として10~90重量%の量において、好ましくは15~85重量%の量において含んでもよい。

【0057】

本発明のエッチング組成物が増粘剤を含む場合には、これらは、以下の群から選択され得る。

セルロース／セルロース誘導体および／または

デンプン／デンプン誘導体および／または

キサントランおよび／または

ポリビニルピロリドン

官能化されたビニル単位のアクリレートに基づくポリマー。このような増粘剤は、商業的に入手できる。

【0058】

製造したエッチング組成物は、20℃で、 25 s^{-1} の剪断率において6~35 Pa・sの範囲内の、好ましくは 25 s^{-1} の剪断率において10~25 Pa・sの範囲内の、および極めて特に好ましくは 25 s^{-1} の剪断率において15~20 Pa・sの粘度を示す。

【0059】

所望の目的のために有利である特性を有する添加剤は、以下のものである。

消泡剤、例えば商標名TEGO（登録商標）Foamex Nの下で入手可能であるもの、

チキソトロピー剤、例えばBYK（登録商標）410、Borchigel（登録商標）Thixo2、

流れ制御剤、例えばTEGO（登録商標）Glide ZG 400、

脱気剤、例えばTEGO（登録商標）Airex 985、および

接着促進剤、例えばBayowet（登録商標）FT 929。

これらは、印刷ペーストの印刷適性に対して正の効果を有し得る。添加剤の比率は、エッチングペーストの合計重量を基準として0~5重量%の範囲内にある。

【0060】

本発明の方法およびペースト組成物は、とりわけ好適なエッチング組成物の分注または印刷、および小さい構造のプラスチック基板上の選択的エッチングのために特に有用である。熟練した作業者について予期されなかったことに、この方法は、CNTを含むポリマー層のエッチングに、および所望により支持プラスチック基礎構造のエッチングに適する。

【0061】

本発明において、導電性ポリマー層中のCNT（カーボンナノチューブ）は、いわゆる単層カーボンナノチューブ（SWNT）、多層カーボンナノチューブ（MWNT）およびフラーレン（ C_{60} ）、しかしまたグラフェンおよび太陽エネルギーを電気に変換するのに適している透明層中の活性構成成分を示し得る炭素の外観のすべての形態を含む。これらの形態はまた、炭素の外観の好適な形態を含み、それを特別な処理によってのみ得ることができ、それを官能化して、それらの電子受容をもたらしすることができる。以下において、様々な外観を、CNTと称する。

【0062】

これらのCNTを、好適な透明なポリマーと組み合わせて、均一な伝導性の連続的なフ

10

20

30

40

50

ィルムを形成し、それらは、光学的に均一であり、制御可能な厚さであり、それは、太陽光の電磁スペクトルの技術的に関連する領域にわたって尚十分に透明であるほど薄い。これらのフィルムの製造に適しているポリマーは、ポリ（３－オクチルチオフェン）（P3OT）、ポリ（３－ヘキシルチオフェン）ポリマー（P3HT）、ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）または他のポリチオフェン誘導体およびポリアニリンの群から選択されたポリマーならびに他の電子ドナーポリマー

あるいは、ポリマーの組み合わせ、例えば

ポリ〔２－メトキシ－５－（３’，７’－ジメチルオクチルオキシ）１，４－フェニレンビニレン〕（MDMO－PPV）／１－（３－メトキシカルボニル）－プロピル－１－フェニル〕〔６，６〕C₆₀（PCBM）；ポリ（３－ヘキシルチオフェン）ポリマー（P3HT）／（PCBM）；

ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）／ポリ（スチレンスルホネート）（PEDOT／PSS）

を含むが、それらには限定されない。

【００６３】

CNTおよび前記透明なポリマーから製造したこれらのフィルムは、柔軟な光起電装置中のITO層を交換するのに好適である[M. W. Rowell. et al., applied Physics Letters 88, 233506(2006)]。

【００６４】

エッチングしたパターンの端部の鋭敏さならびにポリマーベースの基板および可変の厚さのそれらの層におけるエッチングの深さを、以下のパラメーターの変化によって調整することができる：

- ・エッチング構成成分の濃度および組成
- ・溶媒の濃度および組成
- ・増粘剤系の濃度および組成
- ・充填剤内容物の濃度および組成

【００６５】

・加えた任意の添加剤、例えば消泡剤、チキソトロピー剤、流れ制御剤、脱気剤および接着促進剤の濃度および組成

・本発明において記載した印刷可能なエッチングペーストの粘度
 ・エッチングペーストおよび／またはエッチングすべき基板中へのエネルギーの入力を伴う、もしくは伴わないエッチング継続時間
 ・エッチング温度

【００６６】

エッチング継続時間を、数秒間または数分間継続させることができる。これは、エッチング構造の用途、所望のエッチング深さおよび／または端部の鋭敏さに依存する。一般的に、エッチング時間は、数秒～１０分の範囲内にあるが、所要に応じて時間を延長してもよい。

【００６７】

本発明の好ましい態様において、印刷可能なエッチング組成物は、アルカリ性エッチングペーストであり、それを、エッチャント、溶媒、増粘剤および充填剤内容物のような成分に、単に混合することにより製造する。

【００６８】

ここでエッチングすべき表面は、柔軟なプラスチックからなる支持材料上のCNTを含む透明な導電性ポリマー層の表面または部分表面であり得る。透明な導電性ポリマーは、ポリ（３－オクチルチオフェン）（P3OT）、ポリ（３－ヘキシルチオフェン）ポリマー（P3HT）、ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）または他のポリチオフェン誘導体およびポリアニリンの群から選択されたポリマーであり得る。透明な導電性ポリマー層はまた、ポリマーの組み合わせ、例えば

ポリ〔２－メトキシ－５－（３’，７’－ジメチルオクチルオキシ）１，４－フェニレン

10

20

30

40

50

ビニレン] (MDMO-PPV) / 1-(3-メトキシカルボニル)-プロピル-1-フェニル] [6, 6] C₆₀ (PCBM); ポリ(3-ヘキシルチオフェン) ポリマー (P3HT) / (PCBM);

ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン) / ポリ(スチレンスルホネート) (PEDOT/ PSS)

を含んでもよく、

ここでCNTは埋め込まれている。

【0069】

高度の自動化を有し、高い処理量を有する好適なプロセスは、エッチングペーストのエッチングすべき基板表面への移送のための印刷技術を利用する。特に、スクリーン、パッド、スタンプ、インクジェット印刷プロセスは、当業者に知られている印刷プロセスである。手動での適用が、同様に可能である。

10

【0070】

スクリーン、プレートまたはスタンプ設計またはカートリッジアドレッシングに依存して、本発明において記載した非ニュートン流動挙動を有するエッチングペーストを、領域全体にわたって、またはエッチング構造パターンに従って、エッチングが所望される領域においてのみ選択的に適用することが可能である。他の方法で必要であるすべてのマスキングおよびリソグラフィーステップは、したがって不必要である。エッチング操作を、例えば熱放射 (IR ランプを使用して) の形態におけるエネルギー入力を伴って、または伴わずに行うことができる。

20

【0071】

実際のエッチングプロセスを、その後表面を水および/または好適な溶媒で洗浄することにより完了する。より正確に、非ニュートン流動挙動を有する印刷可能なポリマー粒子含有エッチングペーストを、エッチングした領域から、好適な溶媒を使用して、エッチングが完了した後に洗浄除去する。

【0072】

したがって、本発明のエッチングペーストの使用によって、長期の、工業的規模で、好適な自動化されたプロセスにおいて安価にエッチングすることが可能になる。

【0073】

好ましい態様において、本発明のエッチングペーストは、10~500 Pa・s、好ましくは50~200 Pa・sの範囲内の粘度を有する。粘度は、隣接する液体層が変位する際の移動に対抗する摩擦抵抗の材料依存性成分である。ニュートンによれば、平行に配置され、互いに相対して移動する2つの摺動する表面間の液体層における剪断抵抗は、速度または剪断勾配Gに比例する。比例因子は、動粘性係数として知られており、次元mPa・sを有する材料定数である。ニュートン液体において、比例因子は、圧力および温度依存性である。ここでの依存度を、材料組成によって決定する。不均質な組成を有する液体または物質は、非ニュートン特性を有する。これらの物質の粘度は、剪断勾配にさらに依存性である。

30

【0074】

<200 μmの線幅を有する印刷されたエッチング媒体による微細構造のエッチングについては、エッチング媒体を、微粉粒状系を完全に、または部分的に使用して濃厚にするのが特に有利であることが見出された。この目的に特に適しているのは、組成物の他の構成成分と相互作用し、ネットワークを化学結合または純粋に物理的な相互作用によって分子レベルで形成するポリマー粒子である。これらの系の相対的な粒子直径は、10 nm~30 μmの範囲内にあり得る。1~10 μmの範囲内の相対的な粒子直径を有する対応するポリマー粒子が、特に有利であることが明らかになった。本発明の目的に特に適している粒子は、以下の材料からなり得る：

40

【0075】

- ・ポリスチレン
- ・ポリアクリル酸

50

- ・ポリアミド
- ・ポリエチレン
- ・エチレン-酢酸ビニルコポリマー
- ・エチレン-アクリル酸-アクリレートターポリマー
- ・エチレン-アクリレート-無水マレイン酸ターポリマー
- ・ポリプロピレン
- ・ポリイミド
- ・ポリメタクリレート
- ・メラミン、ウレタン、ベンゾグアニン、フェノール樹脂
- ・シリコーン樹脂
- ・フッ素化ポリマー（PTFE、PVDF）および、
- ・微粉末化ろう

10

【0076】

例えばDuPont PolymerPowders、スイス国によって商標名COATHYLENE HX（登録商標）1681の下で現在市販されており、 $10\text{ }\mu\text{m}$ の相対的粒子**直径 d_{50} 値を有する、極めて微粉のポリエチレン粉末の使用は、実験において特に好適であることが明らかになった。

これらの粒状増粘剤を、エッチング媒体に、0.5～50重量%、有利には0.5～40重量%の範囲内の、特に0.5～25重量%の量において加えることができる。

【0077】

特に適切なものは、以下のものに基づく粒状ポリマー増粘剤である。

20

- ・ポリスチレン
 - ・ポリアクリル酸
 - ・ポリアミド
 - ・ポリイミド
 - ・ポリメタクリレート
 - ・メラミン、ウレタン、ベンゾグアニン、フェノール樹脂
- および
- ・シリコーン樹脂。

【0078】

ポリマー粒子の代わりに、エッチング組成物は、無機粒子を同一の量において含んでもよい、またはポリマー粒子を、部分的に交換してもよい。好適な無機粒子は、酸化アルミニウム、フッ化カルシウム、酸化ホウ素および塩化ナトリウムである。好ましくは、これらの無機粒子は、 10 nm ～ $30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内の、最も好ましくは $1\sim10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内の同一の平均直径を示す。

30

【0079】

実験によって、本発明のエッチングペーストは、ポリマー表面のための単純化されたエッチング方法において使用するのに優れて適合されることが示された：

【0080】

粒状の濃厚化の結果、エッチング媒体の改善された弾力がもたらされる。粒子は、エッチング媒体において骨格構造を形成する。同様の構造は、高度に分散したケイ酸（例えばAerosil（登録商標））から当業者に知られている。特にエッチングペーストのスクリーン印刷において、印刷された構造の流れによる広がり、本発明によって実質的に防止するかまたは少なくとも大幅に制限することができる。したがって、印刷され、およびしたがってペーストで覆われた領域は、実質的に画面レイアウトにおいて特定された領域に相当する。

40

【0081】

本発明のポリマー粒子の添加に関連する濃厚化の結果、エッチングペーストの低い結合能力がもたらされる。加えた粒子の特定の選択を前提として、予期されないエッチング速度およびしたがって著しいエッチング深さが、加えたエッチング構成成分の量について達成される。

50

【0082】

本組成物における著しい利点が、特に顕著なスクリーン印刷挙動を通じて発生し、表面の連続的な印刷を中断を伴わずに処理するのが可能になる。本発明のエッチングペーストの使用によって、ペーストがポリマー粒子の存在下での増粘剤の添加の際に高い粘度を有するので、驚くべきほど微細なエッチング構造が可能になる。これによって、ペーストを、高いペースト層での印刷において適用することが可能になり、またしたがって層を深くエッチングすることが可能になる。その理由は、印刷条件下で達成された印刷高さによって、印刷されたエッチング種の遅延された乾燥が引き起こされるからである。これによって、エッチング種が、基板に対してより長く作用することが可能になる。これは、高められた温度の下でのエッチングの場合において特に重要である。さらに、エッチングプロセスの後に残留する材料を、最終洗浄プロセスにおいて容易に除去することができ、エッチング後の良好な洗浄挙動によって、短時間のその後の洗浄がもたらされる。

10

【0083】

驚くべきことに、実験によって、対応する微細なポリマー粒子の添加がまた、柔軟な光起電装置の製造のための、CNTを含む透明な導電性ポリマー層の表面の選択的エッチングのためのプロセスにおいて有利な効果を有することが示された。エッチングすべき表面への適用の直後に、処理した複合材料を、表面全体にわたり、100～170℃の範囲内の温度に数秒～15分の期間にわたり、特に120～150℃の範囲内の温度に30秒～7分にわたり加熱する。選択した温度を、当然ペースト中に存在する粒子の変化がいかなる欠点をも生じないように設定する。

20

【0084】

KOHおよびNaOHから選択された、またはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシドおよびテトラエチルアンモニウムヒドロキシドおよび水溶液中で12を超える高いpH値をもたらす他の化合物から選択された、アルカリ性エッチャント、例えばアルカリ水酸化物が、数百nmの層の厚さを有するCNTを含む伝導性の透明なポリマー層を、数秒～数分以内に、100℃～170℃の範囲内の温度で完全にエッチングして除去することが可能であることが、見出された。120℃において、エッチング時間は、約10～15分である。

【0085】

本発明の粒子含有エッチング組成物の製造のために、溶媒、エッチング構成成分、増粘剤、粒子および添加剤を、互いと連続的に混合し、粘性のペーストが生成するまで十分な時間にわたり攪拌する。攪拌を、好適な温度への加温と共に行うことができる。構成成分を、通常室温で互いに攪拌する。

30

【0086】

本発明の印刷可能なエッチングペーストの好ましい用途は、柔軟な光起電装置、好ましくは太陽電池の生産のために柔軟な支持材料に適用されたCNTを含む伝導性の透明なポリマー層を構築するための記載したプロセスのために発生する。

【0087】

ペーストの処理すべき領域への適用のために、エッチングペーストを、印刷テンプレートを含む細目スクリーン（またはエッチングした金属スクリーン）によって印刷することができる。本発明のエッチングペーストの使用の際に、適用したエッチングペーストを、ある反応時間の後に好適な溶媒または溶媒混合物で洗浄除去する。エッチング行為を、洗浄除去により終了する。

40

【0088】

特に好適な印刷方法は、本質的にスクリーン分離を伴うスクリーン印刷または分離を伴わない型紙捺染である。スクリーン印刷において、スクリーンの距離は、通常エッチング印刷ペーストをスクリーンにわたって押すスキージの端部とスクリーンとの間の傾転角 α と共に数百 μm である。スクリーンを、スクリーンフレームによって保持し、同時にスキージをスクリーン上に、スキージ速度 v およびスキージ圧力 P で通過させる。当該プロセスにおいて、エッチングペーストを、スクリーン上で押す。この操作中に、スク

50

リーンは、線の形態である基板とスキージ幅にわたって接触する。スクリーンと基板との間の接触は、自由なスクリーンメッシュ中に位置するスクリーン印刷ペーストの大部分を基板上に移送する。スクリーンメッシュによって覆われた領域において、スクリーン印刷ペーストは、基板上に移送されない。これによって、スクリーン印刷ペーストを、標的された方式で基板の特定の領域に移送することが可能になる。

【0089】

移動Eの終了後に、スキージを、スクリーンから上げる。スクリーンを、水圧の／空気圧の張力を有するスクリーンストレッチャーおよび締め付け装置を使用して一様に伸長させる。スクリーン張力を、スクリーンの定義されたたるみによって、特定の領域において特定の重量で、ダイヤルゲージを使用してモニタリングする。特定の空気圧の／水圧の印刷機械で、スキージ圧力（P）、印刷速度（V）、オフ接触(off-contact)距離（A）およびスキージ経路（水平および垂直、スキージ角度）を、試行および生産実行のための作業ステップの自動化の様々な程度で設定することができる。

10

【0090】

ここで使用する印刷スクリーンは、通常プラスチックまたは鋼線布からなる。当業者は、所望の層の厚さおよび線の幅に依存して、様々なワイヤー直径およびメッシュ幅を有する布を選択することが可能である。これらの布を、感光材料（エマルジョン層）を使用して直接または間接的に構成する。極度に微細な線の印刷について、および連続的印刷の所要の高い精度の場合において、金属ステンシルを使用することが有利であり得、それは同様に、孔構造または線構造を直接または間接的に提供されている。所要に応じて、柔軟な印刷装置を、エッチング組成物の適用のために使用してもよい。

20

【0091】

エッチングを行うために、例えば例1に記載したエッチングペーストを、製造する。このタイプのエッチングペーストを使用して、約300nmの厚さを有するCNT基板を、スクリーン印刷の後に120℃で10分以内に取り外すことができる。エッチングを、その後デバイスを水中に浸漬し、次に微細な水噴霧の補助によって洗浄することにより終了する。

【0092】

より良好な理解のために、および本発明を例示するために、例を以下に示し、それは、本発明の保護の範囲内にある。これらの例はまた、可能な変法を例示する作用を奏する。しかしながら、記載した本発明の原理の一般的な妥当性のために、当該例は、本出願の保護の範囲をこれらのみに縮小するには適していない。

30

【0093】

例において示した温度は、常に℃にある。さらに、組成物中の構成成分の添加される量が記載および例の両方において常に合計100%まで加えられることは、言うまでもない。

【0094】

本記載によって、当業者は、本発明を包括的に使用することが可能になる。何かが不明瞭である場合には、引用した刊行物および特許文献を使用すべきであることは、言うまでもない。相応して、これらの文献は、本記載の開示内容の一部であると見なされ、引用した文献、特許出願および特許の開示は、すべての目的のためにその全体において参照によって本明細書中に組み入れられる。

40

【0095】

例

アルカリ性エッチャント、好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを溶媒と、磁石攪拌機を有するビーカー中で混合し、増粘剤を、混合物を攪拌しながらゆっくり加え、その後所要の充填剤量を、混合物を攪拌しながら加える。

【0096】

例1（最良のモード）

5部のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド

50

1 部の 1, 4-ブタンジオール
1 部のCarbopol 676
2 部のCeridust 3719
2 0 部のH₂O

製造したエッチング組成物を、CNT含有ポリマー層の表面上にスクリーン印刷し、それを、柔軟なPET基礎構造上で支持する。複合材料を、120℃の温度に10分間加熱する。

【図面の簡単な説明】

【0097】

【図1】図1は、例1による組成物で達成された測定されたエッチングプロファイルを示し、またここで、CNT含有ポリマー層を、120℃で10分間エッチングする。

10

【図2】図2は、例1のエッチング結果の顕微鏡写真を示し、ここでCNT含有ポリマー層を、120℃で10分間、例1による組成物でエッチングする。ペーストを、スクリーン印刷する。

【0098】

これらのエッチング結果は、良好な結果のためには、包含エッチャントの濃度、適用したエッチングペーストの量、エッチング時間および温度を、様々な層および層の厚さについて最適化しなければならないことを示している。

【0099】

例2

20

3 部のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド
2 部のエタノール
1 部のCarbopol EZ 2
1 部のVestosint PA 2070

【0100】

例3

6 部のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド
2 部のメタノール
1 部のCarbopol EZ 2
1 部のVestosint PA 2070

30

エッチングペーストを、基板上にスクリーン印刷によって印刷する。エッチングペーストを上記で記載した印刷方法で印刷する他の方法が、上記で記載したように可能である。

【0101】

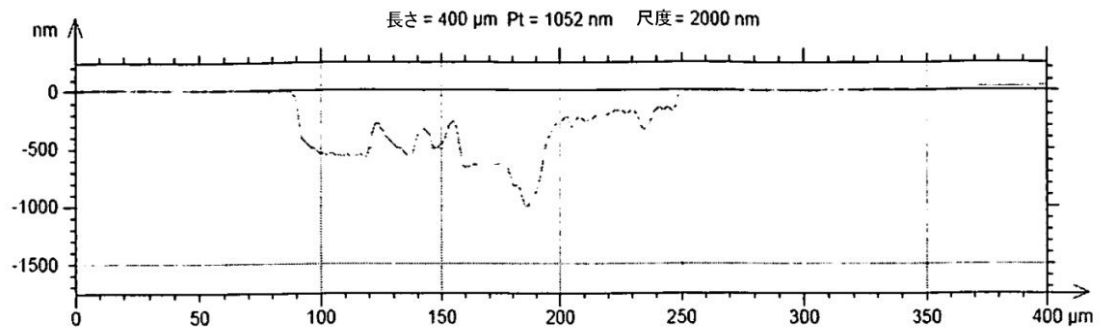
例4

40.0 g のKOH
59.0 g のDI水
1.5 g のエチレングリコールモノブチルエーテル
4.0 g のCarbomer

構成成分を溶解し、混合し、増粘剤を攪拌しながら加える。

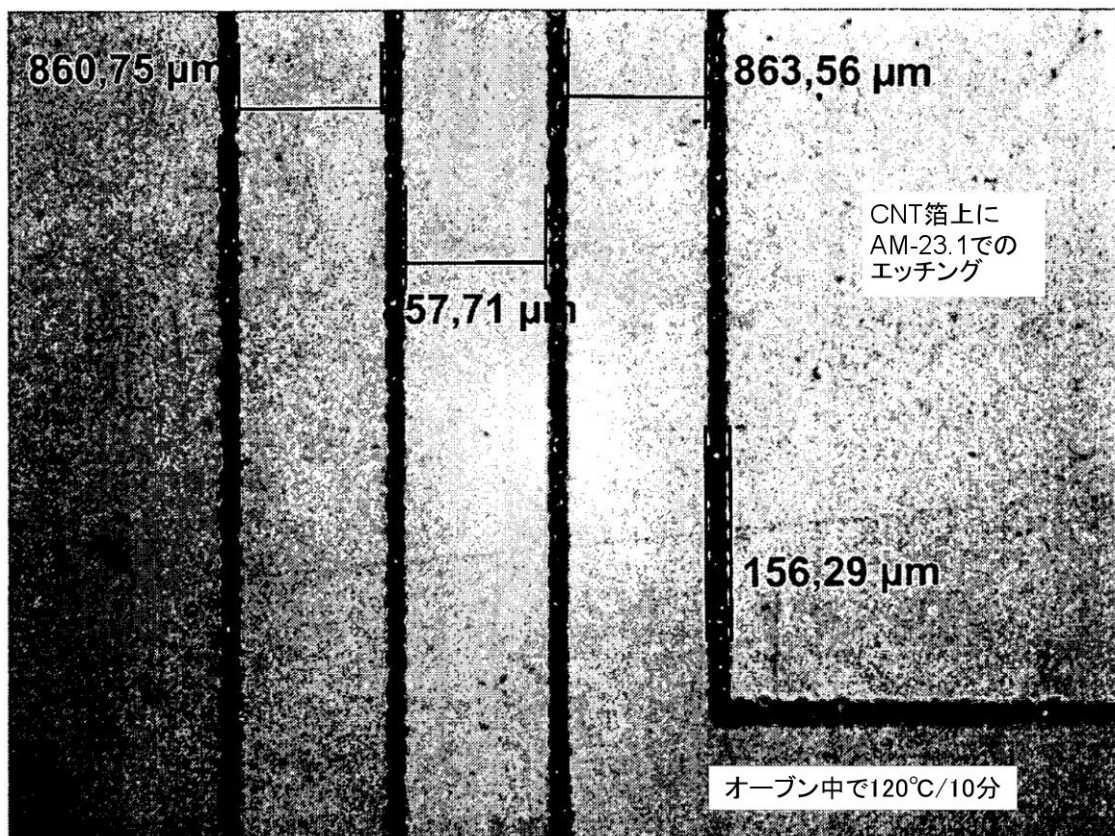
【図 1】

図 1



【図 2】

図 2



フロントページの続き

(72)発明者 シュトックム, ヴェルナー

ドイツ連邦共和国 6 4 3 5 4 ラインハイム、ヴァルトシュトラッセ 5 9

(72)発明者 マイヤー, アルヤン

ドイツ連邦共和国 6 4 2 9 1 ダルムシュタット、グリルパーツァーシュトラッセ 7 6

(72)発明者 ケーラー, インゴ

ドイツ連邦共和国 6 4 3 5 4 ラインハイム、ディルショファーシュトラッセ 2 9

審査官 杵 哲次

(56)参考文献 特表2010-508663 (JP, A)

特開2008-088231 (JP, A)

特開2008-177165 (JP, A)

国際公開第2010/010838 (WO, A1)

特表2006-528380 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/308