



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년06월29일
 (11) 등록번호 10-1861862
 (24) 등록일자 2018년05월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/44 (2006.01) *F25D 21/04* (2006.01)
F25D 29/00 (2006.01) *G06F 3/045* (2006.01)
H01B 1/04 (2006.01) *H01L 31/0352* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) *H05K 1/09* (2006.01)
B82Y 10/00 (2017.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7025570
- (22) 출원일자(국제) 2011년01월18일
 심사청구일자 2015년12월15일
- (85) 번역문제출일자 2012년09월28일
- (65) 공개번호 10-2013-0058664
- (43) 공개일자 2013년06월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2011/021491
- (87) 국제공개번호 WO 2011/109123
 국제공개일자 2011년09월09일
- (30) 우선권주장
 12/659,352 2010년03월04일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 KR1020050080609 A*
 JP2009531837 A*
 WO2010021374 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 가디언 인더스트리즈 코퍼레이션.
 미국 48326 미시건, 오번 힐스, 하몬로드 2300 윌드헤드쿼터즈
- (72) 발명자
 비라사미, 비자옌, 에스.
 미국 미시간 48103 앤 아버 이글 로드 756
- (74) 대리인
 특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 30 항

심사관 : 김효욱

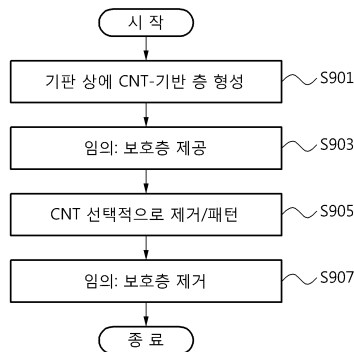
(54) 발명의 명칭 **카본 나노튜브들 및 나노 와이어 복합체들을 포함하는 투명 전도성 코팅들을 포함하는 전자 디바이스들 및 그 제조방법들**

(57) 요약

본 발명의 임의의 실시예들은 카본 나노튜브들(carbon nanotubes; CNTs)과 나노 와이어 복합체들(nanowire composites)을 포함하는 대면적 투명 전도성 코팅들(transparent conductive coatings; TCCs), 및 이의 제조 방법들과 관련된다. 그러한 박막들의 σ_{dc}/σ_{opt} 비율은 CNT-기반 필름들의 안정적인 화학적 도핑 및/또는 합금화

(뒷면에 계속)

대표도 - 도9



를 통하여 향상할 수 있다. 상기 도핑 및/또는 합금화는 대면적 코팅 시스템에서, 예를 들어, 유리 및/또는 다른 기판들 상에 구현될 수 있다. 임의의 실시예들에 있어서, CNT 필름은 증착되고 그리고 나서 화학적 기능화를 통해 도핑 및/또는 은 및/또는 팔라듐으로 합금화될 수 있다. p-형 및 n-형의 두 도펀트들은 본 발명의 다른 구현예들에서 사용될 수 있다. 임의의 실시예들에 있어서, 은 및/또는 다른 나노 와이어들은 예를 들어, 면저항을 더 감소시키기 위해, 제공될 수 있다. 임의의 실시예들은 90% 가시 투과율 (visible transmission) 및 90 ohms/square 타겟 메트릭들(target metrics)에 근접하거나 (approach), 그에 이르거나 (meet) 또는 초과 (exceed)하는 코팅들을 제공할 수 있다.

명세서

청구범위

청구항 1

유리 기판;

상기 유리 기판 상에 직접적으로 또는 간접적으로 위치한 제1 카본 나노튜브 (CNT)-기반 전도성 층;

상기 제1 CNT-기반 전도성 층과 접하는 제1 반도체 층;

상기 제1 반도체 층 상에 직접적으로 또는 간접적으로 위치한 적어도 하나의 흡수 층;

상기 적어도 하나의 흡수 층 상에 직접적으로 또는 간접적으로 위치한 제2 반도체 층;

상기 제2 반도체 층과 접하는 제2 CNT-기반 전도성 층; 및

상기 제2 CNT-기반 전도성 층 상에 직접적으로 또는 간접적으로 위치한 후면 전극;을 포함하고,

상기 제1 및 제2 CNT-기반 전도성 층들 중 적어도 한 층은 팔라듐, 은, 또는 은과 팔라듐 모두와 합금화되거나, 그렇지 않으면 금속화된 것인, 태양전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 CNT-기반 전도성 층 반대편에 있는 기판의 표면에 제공된 반사 방지 코팅을 더 포함하는 것인, 태양전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 반도체 층은 n-형 반도체 층이고, 상기 제1 CNT-기반 전도성 층은 n-형 도펀트들로 도핑된 것인, 태양전지.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 제2 반도체 층은 p-형 반도체 층이고, 상기 제2 CNT-기반 전도성 층은 p-형 도펀트들로 도핑된 것인, 태양전지.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 유리 기판 및 상기 제1 CNT-기반 전도성 층 사이에 삽입된 아연-도핑된 주석 산화물 층을 더 포함하는 것인, 태양전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 반도체 층 중 적어도 어느 하나는 폴리머 물질(들)을 포함하는 것인, 태양전지.

청구항 7

기관;

적어도 하나의 광발전 박막층;

제1 및 제2 전극들; 및

제1 및 제2 투명, 전도성 카본 나노튜브 (CNT)-기반 층들;

을 포함하고,

상기 제1 및 제2 투명, 전도성 CNT-기반 층들은 각각 n-형 및 p-형 도펀트들로 도핑된 것이고,

상기 제1 및 제2 투명, 전도성 CNT-기반 층들 중 적어도 한 층은 팔라듐, 은, 또는 은과 팔라듐 모두와 합금화 되거나, 그렇지 않으면 금속화된 것인, 광발전 디바이스.

청구항 8

유리 기관;

상기 유리 기관 상에 직접적으로 또는 간접적으로 제공된 제1 투명, 전도성 카본 나노튜브 (CNT)-기반 층;

평행하고 상기 유리 기관과 이격된 변형 가능 호일; 및

상기 변형 가능 호일 상에 직접적으로 또는 간접적으로 제공된 제2 투명, 전도성 CNT-기반 층;

을 포함하고,

상기 제1 및 제2 투명, 전도성 CNT-기반 층들 중 적어도 한 층은 팔라듐, 은, 또는 은과 팔라듐 모두와 합금화 되거나, 그렇지 않으면 금속화된 것인, 터치 패널 서브어셈블리.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제1 및 제2 투명, 전도성 CNT-기반 층들 중 적어도 어느 하나는 패터닝된 것인, 터치 패널 서브어셈블리.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 변형 가능 호일 및 상기 유리 기관 사이에 위치한 다수의 필러(pillars)들, 및

상기 서브어셈블리의 주위에 있는 적어도 하나의 에지 봉지

를 더 포함하는 것인, 터치 패널 서브어셈블리.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 변형 가능 호일은 PET 호일인 것인, 터치 패널 서브어셈블리.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 제1 및 제2 투명, 전도성 CNT-기반 층들 중 적어도 어느 하나는 500 ohms/square 미만의 면저항을 가지는 것인, 터치 패널 서브어셈블리.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 제1 및 제2 투명, 전도성 CNT-기반 층(들) 중 적어도 어느 하나는 300 ohms/square 미만의 면저항을 가지는 것인, 터치 패널 서브어셈블리.

청구항 14

제8항의 터치 패널 서브어셈블리; 및

상기 변형 가능 호일 반대편에 있는, 상기 터치 패널 서브어셈블리의 기판의 표면에 연결된 디스플레이; 를 포함하는, 터치 패널 장치.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 디스플레이는 LCD 디스플레이인 것인, 터치 패널 장치.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 터치 패널 장치는 정전용량 터치 패널 장치인 것인, 터치 패널 장치.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 터치 패널 장치는 저항식 터치 패널 장치인 것인, 터치 패널 장치.

청구항 18

기판에 의해 지지된 CNT-기반 층을 포함하는, 데이터/버스 라인으로서,

상기 CNT-기반 층의 일 부분이 이온 빔/플라즈마 처리에 노출되고/노출되거나 H^{*}로 에칭되어 상기 부분의 전도도를 감소시키는 것이고,

상기 CNT-기반 층은 팔라듐, 은, 또는 은과 팔라듐 모두와 합금화되거나, 그렇지 않으면 금속화된 것인, 데이터/버스 라인.

청구항 19

제18항에 있어서,
상기 부분은 전기적으로 전도성이 없는 것인, 데이터/버스 라인.

청구항 20

제18항에 있어서,
상기 기판은 유리 기판인 것인, 데이터/버스 라인.

청구항 21

제18항에 있어서,
상기 기판은 실리콘 웨이퍼인 것인, 데이터/버스 라인.

청구항 22

제18항에 있어서,
상기 부분은 상기 이온 빔/플라즈마 처리에 노출되고/노출되거나 H^+ 로 에칭되어 적어도 부분적으로 제거되는 것인, 데이터/버스 라인.

청구항 23

기판을 제공하는 단계;
상기 기판 상에 카본 나노튜브 (CNT)-기반 층을 형성하는 단계;
상기 CNT-기반 층을 도핑하는 단계;
이온 빔/플라즈마 노출 및 H^+ 로 에칭 중 하나에 의해 선택적으로 상기 CNT-기반 층을 패터닝하는 단계; 및
팔라듐-포함 용액 및 은-포함 용액 중 적어도 어느 하나를 이용하여 상기 CNT-기반 층의 적어도 일 부분을 합금화 또는 금속화하는 단계;
포함하는, 전자 디바이스의 제조방법.

청구항 24

삭제

청구항 25

제23항에 있어서,
상기 패터닝은 전도도를 감소시키기 위하여, 상기 CNT-기반 층의 부분들을 제거하기 위하여, 또는 이 둘 모두를 위하여 수행되는 것인, 전자 디바이스의 제조방법.

청구항 26

제25에 있어서,

상기 패터닝하는 단계 이전에 상기 CNT-기반 층의 부분들 상에 보호 마스크를 제공하는 단계;
를 더 포함하는 것인, 전자 디바이스의 제조방법.

청구항 27

제26항에 있어서,

상기 보호 마스크는 포토레지스트 물질을 포함하는 것인, 전자 디바이스의 제조방법.

청구항 28

제27항에 있어서,

상기 보호 마스크를 제거하는 단계;

를 더 포함하는 것인, 전자 디바이스의 제조방법.

청구항 29

제1 및 제2의 평행하고 이격된 유리 기판들을 제공하는 단계로서, 상기 제1 기판은 물품의 내측에 제공되고 상
기 제2 기판은 상기 물품의 외측에 제공되는 것인 단계;

상기 제1 및 제2 기판들 중 적어도 하나의, 하나 이상의 주요 표면들 상에 각각, 하나 이상의 투명 전도성 코팅
들 (TCCs)을 배치하는 단계; 및

적어도 상기 제1 및 상기 제2 기판을 열적으로 템퍼링(tempering)하는 단계;

를 포함하고,

각각의 상기 TCC는 적어도 하나의 카본 나노튜브 (CNT)-포함 층을 포함하고,

상기 CNT-포함 층은 팔라듐, 은, 또는 은과 팔라듐 모두와 합금화되거나, 그렇지 않으면 금속화된 것인, 냉각
또는 프리저 유닛을 위한 물품의 제조방법.

청구항 30

제29항에 있어서,

상기 적어도 하나의 CNT-포함 층을 전원에 연결하여, 가동 중에, 상기 적어도 하나의 CNT-포함 층은 전원으로부
터 전류를 수신하여 선택적으로 상기 물품을 디포징 하거나 디아이싱 하거나 디포징 및 디아이싱 하는 단계;

를 더 포함하는 것인, 제조방법.

청구항 31

윈도우의 외부 표면 상의 습기에 민감한 적어도 제1 및 제2 센싱 캐패시터들을 포함하며, 각각의 상기 센싱 캐
패시터는 적어도 하나의 카본 나노튜브 (CNT)-기반 층을 포함하는 것인, 센싱 회로;를 포함하는 레인 센서로서,

상기 센싱 회로는 상기 제1 및 제2 센싱 캐패시터들 중 적어도 하나의 충전 및 방전 중 적어도 하나를 모방하는
적어도 하나의 모방 캐패시터를 더 포함하는 것이고;

상기 CNT-기반 층은 팔라듐, 은, 또는 은과 팔라듐 모두와 합금화되거나, 그렇지 않으면 금속화된 것이며;

기록 펄스는 적어도 상기 제1 센싱 캐패시터가 충전되도록 하고, 소거 펄스는 상기 제1 센싱 캐패시터 및 상기 모방 캐패시터 각각이 방전되도록 하고,

상기 제1 센싱 캐패시터의 센싱 필드 중 상기 윈도우의 외부 표면 상의 레인의 존재는, 상기 레인이 상기 모방 캐패시터의 필드에 존재하지 않을지라도, 상기 제1 센싱 캐패시터의 출력 전극에서의 전압의 변동에 비례하는 방식으로, 상기 모방 캐패시터의 출력 전극에서의 전압이 변동하도록 하고;

레인은 상기 모방 캐패시터의 출력 전극으로부터의 출력 신호에 기초하여 탐지되며, 상기 출력 신호는 적어도 상기 기록 펄스의 말단 및 상기 소거 펄스의 시작 사이에서 읽히고;

상기 모방 캐패시터는 상기 센싱 캐패시터들로부터 물리적으로 분리되어 있고, 그리고 상기 기록 펄스가 상기 제2 센싱 캐패시터가 아닌, 상기 제1 센싱 캐패시터를 충전되도록 하고, 상기 모방 캐패시터도 충전되도록 하는 것인, 레인 센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 임의의 실시예들은 카본 나노튜브들 (carbon nanotubes; CNTs)과 나노 와이어 복합체들 (nanowire composites)을 포함하는 대면적 투명 전도성 코팅들 (transparent conductive coatings; TCCs), 및 이의 제조 방법들과 관련된다. 보다 상세하게는, 본 발명의 임의의 실시예들은 유리 및/또는 다른 기판 상의 대면적을 가로질러 구현될 수 있는 CNT-기반 필름의 안정적인 화학적 도핑 및/또는 합금화를 통해 σ_{dc}/σ_{opt} 비율을 향상하기 위한 기술들과 관련된다. 임의의 실시예들에 있어서, CNT 필름은 증착되고 그리고 나서 화학적 기능화를 통해 도핑 및/또는 은 및/또는 팔라듐으로 합금화될 수 있다. p-형 및 n-형의 두 도펀트들은 본 발명의 다른 실시예들에서 사용된다. 임의의 실시예들에 있어서, 은 및/또는 다른 나노 와이어들은, 예를 들어, 면저항을 더 감소시키기 위해, 제공될 수 있다.

배경 기술

[0002] 카본 나노튜브 (CNT)들은 그들의 예외적인 전기적, 광학적, 기계적, 및 화학적 특성들을 야기하는 투명 전도성에 대한 유망한 물질들이다. 투과 한계 이상의 CNT 네트워크들에 기초한 초박막들 (Ultra thin films based on CNT networks above the percolation limit)은 임의의 응용들 중에서 뛰어난 인듐-주석 산화물 (indium tin oxide; ITO)로 제조하는 강성도 (stiffness) 및 화학적 안정성과 같은 유익한 자질들을 가진다. CNT 나노-메쉬 필름들 (CNT nano-mesh films)은 신축성을 나타내어, 코팅을 파손시키는 것 없이, 예각들 (acute angles), 굴곡 (bending), 및 변형 (deformation)이 되기 쉬운 휘는 기판 상에 증착될 수 있다. 모델링 작업 (modeling work)은, CNT 필름들이 예를 들어, 상기 나노튜브 팁들과 표면들에서 대면적 및 필드-강화 효과 (field-enhanced effect)로 인한 화학적 처리 (chemical treatment) 및 향상된 캐리어 주입을 통하여 조절할 수 있는 전자 특성들과 같은 잠재적인 장점들을 제공할 수 있다는 것을 나타내었다. ITO가 n-형 컨덕터일지라도, 그와 같은 CNT 필름들은 도핑된 p-형일 수 있고, 1.5 nm 이내의 RMS 거칠기 (roughness)의 부드러움을 가짐으로써 예를 들어, OLED 디바이스들 안으로의 주입 정공 (injecting hole) 또는 애노드 (anode)로 응용될 수 있다.

[0003] 시트 컨덕턴스 (sheet conductance) 및 투명성 (transparency)의 관점에서 ITO 필름들이 CNT 필름들을 여전히 유도할지라고, 잠재적인 비용 절감 (potential cost reductions)과 함께 상기에 언급된 장점들이 ITO의 투명 전도성 대안으로서 카본 나노튜브 필름들의 활용에 있어 상당한 관심을 불러 일으켰다. 그것의 기대들에 부응하기 위하여, CNT 필름들은 낮은 면저항으로 커플링된 (coupled) 높은 투명성을 보여야 한다. 얇은 전도성 필름들에 대한 투명성 및 면저항 사이의 관계가 직류 전도성 및 광학적 전도성의 비율 σ_{dc}/σ_{opt} 에 의해 제어되고, 이 비율 값이 일반적으로 가장 바람직하도록 제어된다.

[0004] 그러나, 지금까지, 실행 가능한 CNT 합성 방법들은 다양한 키랄성들 (chiralities) 튜브들의 다분산성 혼합물들 (poly-dispersed mixtures)을 수득하며, 그것의 약 3분의 1은 반도체성의 잔여물을 가진 금속성이다 (of which roughly one-third are metallic with the remainder being semiconducting.) 그러한 필름들의 낮은 σ_{dc}/σ

σ_{opt} 성능 메트릭 (performance metric)은 반도체 종류들의 큰 부분 (large fraction)에 주로 관련된다. 결국, 이러한 반도체형 튜브들은 또한 상기 튜브들의 번들링 (bundling)을 일으키고, 상기 필름 네트워크의 접합 저항을 증가시키는 경향을 가진다.

[0005] 상기 CNT 필름들에 대한 σ_{opt} 의 일반적인 값은 상기 필름의 밀도에 의존한다. 투과 한계를 겨우 상회하는 (Just above the percolation limit), 이 값은 550 nm에서 1.7×10^4 S/m에서 끝나는데 경향이 있고, 반면에 지금까지 상기 직류 전기적 전도성은 5×10^5 S/m의 근처에 있다. 그러나, 산업 사양들 (industry specifications)은 90% 보다 큰 전송 및 90 ohms/square 보다 작은 면저항을 요구한다. 이러한 값들을 달성하기 위해서, 하나는 필요한 직류 전도도가 7×10^5 S/m을 초과하는지 결정할 수 있다. 그러므로, 차례로, σ_{dc}/σ_{opt} 비율이 향상되도록 심지어 최고 CNT 필름들의 전자 품질을 향상하기 위한 해당 기술분야에서 필요가 있다는 것을 알게 될 것이다. 이 다분산성 (poly-dispersity)은 상기 SWNTs의 독특한 구조 때문에 생기며, 또한 그들의 특성들은 상기 나노튜브 직경에 매우 민감하게 만든다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 유리 및/또는 다른 기판 상의 대면적을 가로질러 구현될 수 있는 CNT-기반 필름의 안정적인 화학적 도핑 및/또는 합금화를 통해 비율을 향상하기 위한 카본 나노튜브들 (carbon nanotubes; CNTs)과 나노 와이어 복합체들 (nanowire composites)을 포함하는 대면적 투명 전도성 코팅들 (transparent conductive coatings; TCCs), 및 이의 제조 방법들을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 임의의 실시예들은 유리 기판들 상에 나노-메쉬 CNT 필름들의 증착, 특히, 얇은, 낮은 철 (low iron) 또는 무철 소다 석회 유리 (iron free soda lime glass) 및/또는 다른 기판들 (예를 들어, 다른 소다 석회 유리 와 보로실리케이트 유리, 플라스틱들, 폴리머들, 실리콘 웨이퍼들 등과 같은 다른 유리 기판들) 상에 높은 σ_{dc}/σ_{opt} 를 가지는 코팅들의 현상 (development)과 관련된다. 더욱이, 본 발명의 임의의 실시예들은 관련된다: (1) CNT-기반 필름들의 안정적인 화학적 도핑 및/또는 합금화를 통한 σ_{dc}/σ_{opt} 메트릭 (metric)을 향상시키는 방법의 실행 가능한 방안들을 발견하는 것, 및 (2) 대부분의 작업 날짜가 신축성 플라스틱 기판들에 초점을 맞춘 것처럼, 대면적 코팅 기술에 적합한 유리를 개발하는 것. 임의의 실시예들은 또한 상기 σ_{dc}/σ_{opt} 에 대한 상기 필름의 형태적 특성들을 관련시키는 모델과 관련된다.

[0008] 본 발명의 임의의 실시예들에 있어서, 태양전지가 제공된다. 유리 기판이 제공된다. 제1 카본 나노튜브 (CNT)-기반 전도성 층이 상기 유리 기판 상에 직접적으로 또는 간접적으로 위치된다. 제1 반도체 층이 상기 제1 CNT-기반 전도성 층과 접하게 된다. 적어도 하나의 흡수 층 (absorbing layer)은 상기 제1 반도체 층 상에, 직접적으로 또는 간접적으로 위치된다. 제2 반도체 층이 상기 적어도 하나의 흡수 층 상에, 직접적으로 또는 간접적으로 위치된다. 제2 CNT-기반 전도성 층이 상기 제2 반도체 층과 접하게 된다. 후면 컨택 (back contact)이 상기 제2 CNT-기반 전도성 층 상에, 직접적으로 또는 간접적으로 위치된다.

[0009] 본 발명의 임의의 실시예들에 있어서, 광발전 디바이스 (photovoltaic device)가 제공된다. 기판이 제공된다. 적어도 하나의 광발전 박막층 (photovoltaic thin-film layer)이 제공된다. 제1 및 제2 전극들이 제공된다. 제1 및 제2 투명, 전도성 CNT-기반 층들이 제공된다. 상기 제1 및 제2 CNT-기반 층들은 각각 n-형 및 p-형 불순물들로 도핑된다.

[0010] 본 발명의 임의의 실시예들에 있어서, 터치 패널 서브어셈블리 (touch panel subassembly)가 제공된다. 유리 기판이 제공된다. 제1 투명, 전도성 CNT-기반 층이 상기 유리 기판 상에, 직접적으로 또는 간접적으로 제공된다. 변형 가능 호일 (deformable foil)이 실질적으로 평행하고 상기 유리 기판과 이격된 (space apart) 변형 가능 호일로 제공된다. 제2 투명, 전도성 CNT-기반 층이 상기 변형 가능 호일 상에, 직접적으로 또는 간접적으로

로 제공된다. 디스플레이 (그 자체로 하나 이상의 CNT-기반 층들을 포함할 수 있는)를 포함하는 터치 패널 어셈블리 (touch panel assembly) 또한 본 발명의 임의의 실시예들에 제공될 수 있다.

[0011] 본 발명의 임의의 실시예들에 있어서, 기관에 의해 지지된 CNT-기반 층을 포함하는, 데이터/버스 라인이 제공된다. 상기 CNT-기반 층의 일 부분이 이온 빔/플라즈마 처리에 노출 및/또는 H⁺로 에칭되어, 상기 부분의 전도도를 감소시킨다.

[0012] 본 발명의 임의의 실시예들에 있어서, 전자 디바이스 (electronic device)의 제조방법이 제공된다. 기관이 제공된다. 카본 나노튜브 (CNT)-기반 층이 상기 기관 상에 제공된다. 상기 CNT-기반 층이 도핑된다. 상기 CNT-기반 층이 이온 빔/플라즈마 노출 및 H⁺로 에칭 중 하나에 의해 선택적으로 패터닝된다.

[0013] 본 발명의 임의의 실시예들에 있어서, 냉장 또는 프리저 유닛 (refrigeration or freezer unit)을 위한 물품 (article)의 제조방법이 제공된다. 제1 및 제2 실질적으로 평행하고 이격된 유리 기관들을 제공하는 단계로서, 상기 제1 기관은 물품 (article)의 내측에 제공되고 상기 제2 기관은 상기 물품의 외측에 제공된다. 상기 제1 및/또는 제2 기관들의 하나 이상의 주요 표면들 상에 각각, 하나 이상의 투명 전도성 코팅들 (transparent conductive coatings; TCCs)이 배치 (disposing)된다. 적어도 상기 제1 및 상기 제2 기관들이 열적으로 템퍼링되며, (예를 들어, 그 위에 상기 하나 이상의 TCCs로) 된다. 각각의 상기 TCC는 적어도 하나의 CNT-포함 층을 포함한다.

[0014] 본 발명의 임의의 실시예들에 있어서, 레인 센서 (rain sensor)가 제공된다. 적어도 제1 및 제2 센싱 캐패시터들을 포함하는 센싱 회로는, 적어도 하나의 CNT-기반 층을 포함하는 각각의 상기 센싱 캐패시터를 가지는 윈도우 (window)의 외부 표면 상의 습기에 민감하다. 상기 센싱 회로는 상기 제1 및 제2 센싱 캐패시터들의 적어도 하나의 충전 (charging) 및 방전 (discharging) 중 적어도 하나를 모방하는 적어도 하나의 모방 캐패시터 (mimicking capacitor)를 더 포함한다. 기록 펄스 (writing pulse)는 적어도 상기 제1 센싱 캐패시터가 충전되도록 하고, 소거 펄스 (erasing pulse)는 상기 제1 센싱 캐패시터 및 상기 모방 캐패시터 각각이 실질적으로 방전되도록 한다. 상기 제1 센싱 캐패시터의 센싱 필드 중 (in) 상기 윈도우의 외부 표면 상의 (on) 레인의 존재는, 상기 레인이 상기 모방 캐패시터의 필드에 존재하지 않을지라도, 상기 제1 센싱 캐패시터의 출력 전극에서의 전압의 변동에 비례하는 방법으로, 상기 모방 캐패시터의 출력 전극에서의 전압이 변동하도록 한다. 레인은 상기 모방 캐패시터의 상기 출력 전극으로부터의 출력 신호에 기초하여 탐지된다. 상기 출력 신호는 적어도 상기 기록 펄스의 말단 (end) 및 상기 소거 펄스의 시작 (beginning) 사이에서 읽힌다. 상기 모방 캐패시터는 상기 센싱 캐패시터들로부터 물리적으로 분리되어 있다. 상기 기록 펄스는 상기 제2 센싱 캐패시터가 아닌, 상기 제1 센싱 캐패시터를 충전되도록 하고, 상기 모방 캐패시터도 충전되도록 한다.

[0015] 본원에서 기술된 특징들, 측면들, 장점들, 및 실시예들은 추가적인 실시예들을 실현하기 위해 더 결합될 수 있다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 임의의 실시예들은 카본 나노튜브들 (carbon nanotubes; CNTs)과 나노 와이어 복합체들 (nanowire composites)을 포함하는 대면적 투명 전도성 코팅들 (transparent conductive coatings; TCCs), 및 이의 제조 방법들을 제공하며, 그러한 박막들의 $\sigma_{dc} / \sigma_{opt}$ 비율은 CNT-기반 필름들의 안정적인 화학적 도핑 및/또는 합금을 통하여 향상할 수 있다. 상기 도핑 및/또는 합금은 대면적 코팅 시스템에서, 예를 들어, 유리 및/또는 다른 기관들 상에 구현될 수 있다. 임의의 실시예들에 있어서, CNT 필름은 증착되고 그리고 나서 화학적 기능화를 통해 도핑 및/또는 은 및/또는 팔라듐으로 합금될 수 있다. p-형 및 n-형의 두 도펀트들은 본 발명의 다른 구현 예들에서 사용될 수 있다. 임의의 실시예들에 있어서, 은 및/또는 다른 나노 와이어들은 예를 들어, 면저항을 더 감소시키기 위해, 제공될 수 있다. 임의의 실시예들은 90% 가시 투과율 (visible transmission) 및 90 ohms/square 타겟 메트릭들(target metrics)에 근접하거나 (approach), 그에 이르거나 (meet) 또는 초과 (exceed)하는 코팅들을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017]

이것들 및 다른 특징들과 장점들은, 도면들과 함께 예시적 설명에 도움이 되는 실시예들의 후술하는 상세한 설명에 대한 참조에 의해 더 잘, 그리고 더 완전하게 이해될 수 있다:

도 1a는 통상의 순수 언도핑된 필름 (pristine undoped film)의 원료 라만 스펙트럼 (raw Raman spectrum)을 나타낸다.

도 1b는 G 및 D 피크들을 나타내고, 그들 강도들의 비율은 흑연 격자 (graphitic lattice)의 완성도의 레벨과 관련된다.

도 2a는 유리 상의 통상의 CNT 필름의 주사 전자 현미경 사진(scanning electron micrograph; SEM)이다.

도 2b는 일 실시예에 따라, 네트워크가 약 4분의 1이 가득찬 것과 같이, CNT 안으로 내포된 (embedded) 복합체 PEDOT/PSS의 주사 전자 현미경 사진 (SEM)이다.

도 3a는 일 실시예에 따라 제조된 증착 및 H₂SO₄ 화학적으로 개질된 샘플들 모두 (both as-deposited and H₂SO₄ chemically modified samples)에 대해 측정된 열전력 (thermoelectric power)의 온도 의존성을 나타낸다.

도 3b는 일 실시예에 따른, 약 1050-1100 cm⁻¹에서 SO₄ 기 (group)에 의한 화학적 도핑을 나타낸 고해상도 FTIR 스펙트라 데이터를 나타낸다.

도 3c는 본 발명의 일 실시예에 따라 언도핑된 CNT 필름들 및 도핑된 CNT 필름들 사이의 시프트를 나타내는 XPS 그래프이다.

도 4는 1.7 nm 반도체 이중-벽 튜브에 대한 상태 밀도 (density of states; DOS)를 나타내는 굴곡 다이어그램 (band diagram)이다.

도 5는 일 실시예에 따라 제조된 언도핑된, 도핑된, 및 복합 도핑된 CNT 박막들에 대한 T_{vis} vs. R_s 플롯을 나타낸다.

도 6은 일 실시예에 따른 팔라듐 및/또는 은으로 합금화하기 위한 예시적 프로세스를 설명하는 순서도이다.

도 7은 일 실시예에 따라 제조된 다양한 샘플들에 대한 프리-합금화 및 포스트-합금화 (pre- and post-alloying) 가시 투과율 및 면저항을 증명하는 차트이다.

도 8은 임의의 실시예들에 따른 CNT-기반 층들을 포함하는 터치 스크린의 개략적 단면도이다.

도 9는 임의의 실시예들에 따른 전도성 데이터/버스 라인을 형성하기 위한 예시적 기술을 설명하는 순서도이다.

도 10은 일 실시예에 따른 CNT-기반 코팅을 포함하는 OLED의 예시적 단면도이다.

도 11은 임의의 실시예들에 따른 그래핀-기반 층들을 포함하는 태양광 발전 디바이스 (solar photovoltaic device)의 개략적 단면도이다.

도 12는 일 실시예에 따른 CNT-기반 잉크를 적용 및 화학적으로 기능화하기 위해 예시된 기술을 나타내는 순서도이다.

도 13은 일 실시예에 따른 CNT-기반 잉크를 적용 및 합금화 및/또는 화학적으로 기능화하기 위해 예시된 기술을 나타내는 순서도이다.

도 14는 일 실시예에 따라 제조된 은 나노 와이어들의 투과 전자 현미경 사진 (transmission electron microscope; TEM)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018]

카본 나노튜브들의 랜덤 메쉬형 네트워크들 (random meshed networks)로부터 만들어진 박막들은 다양한 투명 기관 상에 성공적으로 증착되는 동안, 추가적인 향상들은 그들이 예를 들어, OLEDs와 같은 다른 전자 응용들 및 광전지 디바이스들에 사용되기 이전에 필요하다. 그러나, 임의의 실시예들은, 83.5% 이상의 가시 투과 레벨에서 100 ohms/square 이하의 안정적인 면저항을 가지는 복합체들 및 화학적으로 개조된 이중벽 나노튜브들로부터 만들어진 용액-증착된 부드러운 박막과 관련된다. 아래 상세히 기술된 것처럼, 상기 카본 나노튜브들을 개질하는 효과는 열전력 대 온도 측정들을 이용하여 검증될 수 있고, 풍화 작용 (weathering)과 관련된 개조된 필름들의 광전자 공학 특성들의 변화들은 SEM, XPS, IR/Raman 및 분광 투과율 측정을 이용하는 것을 통해 연구할 수

있다. 임의의 실시예들은 또한 유리 상에 도핑된 박막들의 응용들, 즉, 빠른 디포깅 디바이스 (fast defogging device)의 용량성 터치 센서 전극들 및 기능적인 코팅들과 관련된다. 두 경우들에서, 이러한 필름들은 종래의 투명 도전성 산화물들에 대한 실행 가능한 대안들의 가능성을 가진다.

[0019] 용액 중에 응집(clump)하기 위한 경향으로 커풀링된 성장한 카본 나노튜브들의 소수성 특징은 물질의 작용성(workability)을 제한하는 많은 제조 시도들을 제공했다. 지금까지, 연구원들은 일반적으로 버키-페이퍼(bucky-paper)로 정의되는 여과 페이퍼 상에 얇은 카본 나노튜브 매트들을 형성하기 위한 카본 나노튜브의 수성 용액들의 진공 여과 방법 (the method of vacuum filtrating aqueous solutions of carbon nanotubes)을 이용했다. 그러나, 매우 다공성인 물질은 튜브들 사이에서 상대적으로 약한 반데르발스 힘 때문에 취성을 가지고 깨지기 쉽다. 상기 카본 나노튜브들에 의해 제공된 기계적 성질들을 완전히 활용하기 위하여, 상기 필름을 통한 나노튜브 연결성의 균일하고 조밀한 분포가 바람직하다. 이 제한에 대응하여, 임의의 실시예들은 유리에 대하여 호환적인 사용가능한 수계-잉크 안으로의 상기 CNT의 유도체화(derivatizing) 및 측량 가능(scalable)하고 높은 처리량(throughput)에서 전기-광학적 필름 품질을 달성할 수도 있는 수직 슬롯 코팅 기술의 이용과 관련이 있다.

[0020] 5-10 마이크로미터로부터 길이 분포를 가지는 고품질 CNT 튜브들은 촉매 CVD 기술을 이용하여 준비되었다. 이 프로세스는 각 평균 지름 약 1.4 nm의 일부 각각 단일벽 나노튜브(SWNTs) 및 대부분의 이중벽 나노튜브(DWNTs)를 포함하는, 나노 튜브들의 혼합물을 생산한다. 이러한 나노 튜브들은 화학적으로 강하고, 큰 부피에서 생산될 수 있다. 이어서 상기 결과로 정제된 CNTs는 전구체 잉크를 형성하기 위하여 저전압 초음파 처리(low power sonication)에서 물 안으로 계면활성제의 도움으로 가용성이고 분산된다. 코팅 조력들(aids)은 유리 기판들 상에(onto) 잉크 유동(ink rheology) 및 코팅 성능을 조절하여 사용했다. 그러한 코팅 조력들은 예를 들어, BTAC, DMF, NPH, 및/또는 기타 등등을 포함할 수 있다. 이 잉크는 경성 또는 신축성 기판들(예를 들어, 유리, 플라스틱, 금속, 실리콘 등) 상에 또한 코팅될 수 있다. 얇은 소다-석회 유리 기판 상에 CNT 박막은 수직 슬롯 방법을 사용하여 증착되었으며, 예를 들면, 스프레이 기술보다 대면적 상에서 높은 라인 속도 성능 및 큰 균일성을 포함하는 많은 장점들을 제공한다. 사전-측정된 수직 슬롯 헤드들(pre-metered vertical slot heads)은 상기 잉크 유체의 유동학 특성들에 기초하여 엄격한 허용 오차로 설계된다. 상기 유체 유동학 설계 파라미터는 특정 온도에서 점도의 비율 대 전단 속도(ratio of viscosity verses shear rate)를 인코딩하고, 내부 흐름 구조를 설계하기 위해 사용된다. 본체 부분들(body sections)은 세척을 위해 분리되고 해체될 수 있다. 슬롯은 적용을 위해 적절한 온도에서 상기 유체를 유지하고, 바람직한 코팅 폭을 위해 균일하게 그것을 분배하고, 상기 유리 기판들로 그것을 적용하는 것을 돕는다. 흐름 속도(flow rate)의 직접적 세팅은 상기 코팅된 필름의 습윤 두께(wet thickness)를 결정하는 것을 돕는다. 이러한 기술들은 가로 방향 분포를 위해 정밀 액체 운송 시스템 및 슬롯 헤드를 포함한다. 실질적으로 균일한 코팅들은 리빙(ripping) 없이 유리 상에서 생산되고 매우 낮은 결함 수를 가진다. 이러한 기술들은 예를 들어, 도쿄 일렉트론 및/또는 Shafley 기술들로부터 이용할 수 있는 장치들을 포함할 수 있다.

[0021] 상기 슬롯 코팅은 다층 코팅들 적용에 상당히 적합하다. 상기 CNT 필름 습윤 두께는 수십 마이크로미터 범위에 있고, 5-100 nm의 범위의 최종 CNT 필름 두께를 생산하기 위하여 70-90°C에서 빠르게 건조된다. 그 뒤에 유리 기판들 상에 CNT 필름들은 10 분 9 M H₂SO₄ 산에 담그거나 가스 기반의 술폰화 프로세스하며, 그것은 실질적으로 상기 필름의 전도성을 감소시킨다. 나노 튜브 박막들 및 유리 기판 사이의 접착력을 향상하는 것뿐만 아니라 도핑된 박막을 안정화시키기 위하여, 3-5 nm 두께 PVP 중합체 오버코팅은 CNT 필름들을 봉지(encapsulate)하기 위해 유사 슬롯 프로세스를 이용하여 제공된다. 상기 황산 처리 표면은 카르복실 및 SOOH기 모두를 형성함으로써 상기 CNT 표면을 기능화한다. 다른 초산들(super-acids)은 상이한 예시적 실행들에서 상기 필름을 기능화하기 위해 사용될 수 있는 것을 알게 될 것이다.

[0022] 상기 PVP 오버코팅에 더하여 또는 그 대신에, 오버코팅 또는 보호 층이 상기 기능화된 CNT 박막 상에(over) 제공될 수 있다. 그러한 오버코팅 또는 보호 층은 산이 스며 나온 경우에 물로부터 필름을 보호하는 것을 돕고/또는, 스며 나온 임의의 산에 접촉하게 될 수 있는 사람들을 보호하는 것을 돕고/또는, 기초막(underlying film)(예를 들어, 연소(burning away) 등으로부터)을 보호할 수 있다. 그러한 코팅은 ZnO, 지르코늄 산화물, 실리콘 산화물, 실리콘 질화물, 실리콘 산질화물, 실리콘 카바이드(silicon carbide) 등의 박막 층일 수 있다. 그러한 코팅은 또한 폴리머-기반 층, 레진(에폭시와 같은) 등일 수 있다. UV-블로킹 코팅(UV-blocking coating)은 또한 오버코팅/보호 층을 위해 사용될 수 있다.

[0023] 상기 CNT 코팅을 더 안정화하기 위하여, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜): 폴리(4-스티렌설포네이트)

(PEDOT:PSS)-PEG 복합 박막들은 수성 분산액으로부터 슬롯 코팅되었다. Baytron P500의 폴리에틸렌글리콜 (Polyethylene glycol; PEG) 첨가제는 PEDOT:PSS의 전도성을 증가시키는 것을 돕는다. 더욱이, 상기 PEG가 말단 하이드록실기들 (terminal hydroxyl groups) 사이에 산소를 함유하는 다수의 에테르기들을 가진다. 프리 결합되지 않은 PEG 첨가제 (free ungrafted PEG additive)를 함유하는 PSC가 카보닐 기들로 기능화된 상기 CNT 상에 코팅될 때, 이러한 프리 결합되지 않은 PEG 분자들 상의 상기 하이드록실기들은 상기 CNT 벽들 상의 상기 카복실기들과 반응한다. 이것은 상기 PEG가 H₂SO₄가 기능화된 CNT 상에 (onto) 결합되도록 한다. PEG-PEDOT:PSS는 상기 결합된 PEG의 에테르기들 및 프리 결합되지 않은 PEG의 말단의 하이드록실기들의 수소 결합을 통하여 상기 CNT 벽에 부착된다. 더 높은 안정성은, 상기 PEDOT:PSS:PEG/CNT 복합체의 더 밀집한 패킹 (denser packing)에 기인하여 상기 공기로부터 물을 차지하기 위해 축소된 경향으로부터 (from a reduced tendency to take up water from the air) 막는다. 상기 필름의 면저항 및 거칠기는 PSC 용액으로 코팅한 이후에 다시 측정되었다. PSC 용액을 조절은 스핀-코팅된 필름의 실제 면저항 및 거칠기를 평가하기 위하여 극소량의 소다-석회 유리 기판 상에 (onto) 또한 코팅되었고, 이 테스트의 결과는 아래에 제공된다.

[0024] 증착된 필름은 상기 코팅을 건조시키는 것을 돕고 및/또는 임의의 초과 물 제거하기 위해 진공 또는 오븐에서 위치될 수 있다는 것을 알게 될 것이다. 또한, 상기 기능화된 CNT 박막들이 열적으로 조절될 수 있다는 것을 알게 될 것이다.

[0025] 화학적 기능화는 또한 더 영구적 또는 안정적 도펀트들을 이용하여 수행될 수 있다. 이러한 기술들은 상기에 기술된 접근법인 상기 초산 대신에 또는 상기 초산과 결합하여 사용될 수 있다. 예를 들어, 다이아조늄염들 (diazonium salts)에 의한 CNTs의 화학적 기능화가 가능하다. 예를 들어, 4-브로모벤젠다이아조늄 테트라플루오로보레이트 (4-bromobenzenediazonium tetrafluoroborate; BDF) 및/또는 트리에틸록소늄 헥사클로로안티모네이트 (triethylloxonium hexachloroantimonate; OA)는 상기 CNT에 도핑하기 위해 사용될 수 있다. BDF는 상기 CNT와 방출 질소 (release nitrogen)로부터 전자를 추출하는 경향이 있다. 상기 반응은 안정화된 전하 이동 착체 (complex)의 형성에 의해 구동되고, 상기 CNTs의 p-타입 도핑으로 이어질 것이다. 또한, 일전자 산화제 (one-electron oxidant)로서 OA를 사용하는 것은 유사 도핑 상태로 이어진다. 상기 디바이스들은 10 분 동안 물 중에서 5.5 mM BDF 용액 또는 12 시간 동안 클로로벤젠 중에서 2.7 mM OA용액으로 처리된다. 화학적 개질 이후에, 상기 샘플들은 공기 중 100°C에서 어닐링되었다. 두 화학적 반응들은 상기 CNTs 안으로의 정공 주입으로 이어지고, 우선적으로 상기 CNTs의 측벽들의 결합들에 영향을 준다. 조건들은 추가적 구조적인 결합들을 주입하는 가능성 감소 및/또는 제거되도록 최적화될 수 있다. 다른 실시예로서, 폴리올 (polyol) 방법은 금속염 전구체 (예를 들어, 브롬 및/또는 요오드를 포함)가 다중 하이드록실기들을 포함하는 화합물인 폴리올에 의해 감소되도록 사용될 수 있다. 이 합성에 사용된 상기 폴리올, 에틸렌 글리콜은 환원제 및 용매 모두로서 작용되었다. 에틸렌 글리콜의 10 mL은 교반 (260 rpm)하면서 한 시간 동안 150°C에서 가열되었다. 이 예비-가열은 오일 배스 (oil bath)에 위치한 일회용 유리 용기들 (glass vials)로 이루어졌다. 4 mM CuCl₂·2H₂O/에틸렌의 40 μL 글리콜 용액이 첨가되었고, 상기 용액은 15 분 동안 가열되도록 허용되었다. 그리고 나서 1.5 mL 114 mM PVP/에틸렌 글리콜은 각각의 용기에 첨가되었고, 이어서 1.5 mL 100 mM AgNO₃/에틸렌 글리콜이 첨가되었다. 모든 반응체들은 피펫에 의해 전달되었다. 상기 반응은 용액이 약 한 시간 이후에, 회색 및 몇 가닥으로 되었을 때 정지되었다. 상기 반응은 냉각수에서 상기 용기들을 침수시킴으로써 정지되었다. 생성물은 세정되고 상기 CNT 잉크 안으로 혼합되었다. 그리고 나서 이것 및/또는 다른 방법들로, 은 나노 와이어들은 상기 기판에 제공되는 상기 잉크 안으로 혼합될 수 있다. 이것은 상기 기판 상에 은 나노 와이어들을 형성하는 대신에 또는 이에 더하여 (예를 들어, 개질된 또는 개질되지 않은 CNT-포함 잉크의 적용 이전에, 그 동안, 또는 그에 이어서) 처리될 수 있다.

[0026] 상기 염은 은 브로마이드 (silver bromide)로 변환될 수 있고, 상기에 기술한 바와 같이 동일한 폴리올 환원 기술은 사용될 수 있다. 상기 형성된 은 와이어들의 밀도 및 통계학적 특성이 질산 은과 동일할지라도, 은 브로마이드는 상기 염들과 비교하여 더 낮은 면저항을 제공할 수 있다. UV는 브롬 (bromine)이 CNT 튜브들을 위한 활성 도펀트로 나타나는, 상기 은의 환원을 광-유도하고 Br 이온들을 Br⁻으로 산화시키기 위해 사용될 수 있다.

[0027] LiPON 종류 중에서 Li 이온들의 존재가 적어도 50%까지 순수한 CNT 필름들의 면저항을 감소시키는 효과를 가진 것 또한 발견된다. 상기 LiPON은 예를 들어, 메이어 로드 (mayer rod) 기술들을 이용하는 CNT 필름 증착 이전에 유리 상에 (onto) 스퍼터링될 수 있다. 병렬적으로 (in a parallel effort), 상기 LiPON은 상기 CNT 잉크를 코팅하기 이전에 상기 유리에 내포되고 (embedded) 그리고 나서 열처리에 의해 활성화될 수 있다.

[0028] 초산들 및 염들을 이용한 상기에 기술된 상기 화학적 기능화 접근법들이 p-형 도핑으로 야기될 것이라는 것을

알게 될 것이다. 그러나, 상기에 언급된 것처럼 CNTs는 또한 n-형 도펀트들을 수용할 수 있다. n-형 도핑은 다른 도펀트들이 사용될 경우, 상기에 기술된 그것들과 동일한 기술을 사용하여 달성될 수 있다. 예를 들어, Au, Al, Ti, 및/또는 다른 금속들과 같은 도펀트들은 상기에 기술된 기술들과 관련하여 사용될 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌 이민 (polyethylene imine; PEI)을 포함하는 유기 화학 물질들 또한 사용될 수 있다. 특히 PEI는 메탄올에서 용해될 수 있다. 상기 CNT 코팅은 물리화학적 흡착에 의해 도핑하기 위한 그 안으로 침적 (dipped)될 수 있다.

[0029] 상기에 기술된 예시적 기술들 대신에 또는 그에 더하여, 원격 저 에너지 산소 또는 오존 플라즈마 처리 (remote low energy oxygen or ozone plasma treatment) 또한 CNT 박막들에 적용될 수 있다. 이 프로세스는 본질적으로 COOH 라디칼들을 생성한다. 임의의 실시예들에 있어서, 단순 코로나 방전 (포지티브 또는 네거티브 또는 펄스인 것)은 상기 필름이 오존에 노출되는 근접 영역 (close area)에서 오존을 생성하기 위해 방전 공기 (breakdown air)에 사용된다. 상기 코로나 방전의 팁 (tip)은 5-10 cm으로 부터의 거리에서 상기 코팅 상으로 가져온다. 그리고 나서 상기 필름은 상기 오존에 노출된다. 상기 노출 시간은 1 분 내지 10 분으로 가변될 수 있다. 상기 유리가 방전 아래에 이동한 것처럼 상기 코로나를 발생하는 팁을 가진 멀티-로드 시스템은 이 프로세스를 달성하기 위해 사용될 수 있다. 다른 오존화기들 (ozonators)은 또한 본 발명의 다른 실시예들에서 사용될 수 있다. 상기 유리에 근접한 오존의 이 방전은 상기 카본을 산화시킴으로써 증착된 CNT 필름을 기능화하는 것을 도우며, 상기 필름을 효과적으로 p-형으로 도핑함으로써, 상기 튜브들의 전도성을 개선하는 것을 돕는 상기 튜브들의 표면 상에 기능성 단위체들 (functional moieties)을 생산한다.

[0030] 상기에 기술된 실시예 초산 접근법의 결과에 관한 추가적인 상세는 필름 측정 및 CNT 필름/유리 접착력에 관하여 지금 제공될 것이다.

[0031] 상기 튜브들의 결합의 레벨은 라만 분광법을 이용하여 측정될 수 있다. 예를 들어, 도 1a는 통상의 순수 언도핑된 필름 (pristine undoped film)의 원료 라만 스펙트럼 (raw Raman spectrum)을 나타낸다. 상기 CNT의 브리딩 모드들 (breathing modes) ($\sim 240 \text{ cm}^{-1}$)의 주요 특성들을 나타낸다. 관찰된 싱글렛 및 더블렛 RBM 피크들 (singlet and doublet RBM peaks)은 각각 SWNT 및 DWNT 모두에서 존재가 확인되었다. 라만 시프트 ω_{RBM} 은 1.01 nm의 값을 수득한 $\omega_{\text{RBM}} (\text{cm}^{-1}) \approx A/d_t + B$ (여기서 $A=234$ 및 $B \sim 10$) 관계를 통한 직경과 관련된다. 상기 DWNT는, 상기 $\Delta \omega_{\text{RBM}}$ 을 이용하여, 내부 및 외부 튜브들 사이의 거리가 $\sim 0.32 \text{ nm}$ 라는 것은 추론될 수 있다. 도 1b는 G 및 D 피크들을 나타내고, 그들의 강도 비율은 흑연 격자 (graphitic lattice)의 완성도 레벨과 관련된다. 이 비율은 일반적으로 15 오더이고 (in the order of 15), 상기 RBM 모드와 함께 획득하게 되고, 매우 얇고 ($\sim 1.6 \text{ nm}$) 높은 전자 품질 튜브들의 존재를 확인하였다. 최하 라인들 (lowest lines)은 실리콘 기판 단독에 대한 데이터와 일치하고, 중간 라인들은 단일-벽 튜브들을 위에 대한 데이터와 일치하고, 최상 라인들은 이중-벽 튜브들에 대한 데이터와 일치한다.

[0032] 도 2a의 주사 전자 현미경 사진 (SEM)은 유리 상의 통상의 CNT 필름이다. 하나는 그러한 나노-메쉬 필름의 직경 및 길이 통계 자료들을 완전히 정확하게 추론할 수 있다. 보이는 것과 같이, 상기 필름은 상기 유리 기판의 면에서 상기 튜브들을 가지는 나노-메쉬이다. 필름 형태는 기공도 및 평균 번들 직경에 의해 측정될 수 있다 (개별적 튜브들로 구성된 번들). 상기 SEM 사진은 라만 데이터를 확인하고, 개별적 DWNT가 약 1.6 nm 직경 및 약 18 nm의 메디안 번들 직경 (median bundle diameter)을 가지는 것을 나타낸다. 상기 필름 형태는 그것의 기공도 (더 얇거나 밀도가 희박한 필름으로 증가한 보이드 함량) 및 평균 번들 직경 (더 우수한 잉크 박리화 및 소닉화로 더 낮아지는 경향이 있다)에 의해 측정된다. 즉각적 응용 (instant application)으로 발명자에 의해 수행된 모델링은 전기적 전도성이 낮은 기공도와 함께 증가한다는 것을 나타냈다. 상기 기공도는 상기 필름 밀도 (부유 (floatation) 기술로부터 추출된)의 비율에서 개별적 튜브 밀도로 추론할 수 있다. 상기 기공도는 40-70%의 범위에서 측정되었다. 도 2b는 일 실시예에 따라, 네트워크가 약 4분의 1이 가득찬 것과 같이, CNT 안으로 내포된 (embedded) 복합체 PEDOT/PSS의 주사 전자 현미경 사진 (SEM) 이다. 상기 모델의 상세는 아래 제공된다.

[0033] 원자힘 현미경 (Atomic force microscope; AFM) 측정이 증착된 필름, 다시 말해, 언도핑된, 도핑된 및 PSC-코팅된 필름들의 3 가지 분류에서 수행되었다. RMS 거칠기는 상기 PSC-코팅된 필름들에 대해 약 4 nm로 감소하여, 상기 박막들에 대해 약 $\sim 9 \text{ nm}$ 인 것을 발견한다.

[0034] 상기 유리 기판들 상에 필름의 분광 투과율 T_{vis} 및 반사도 R_{vis} 는 5 nm 내지 40 nm 범위의 CNT 필름 두께의 함수로서 측정되었다. 가시 스펙트럼 중에서 그들의 투과율이 최고 약 550 nm으로 보인 것처럼, 특히, 1.4-1.6

nm 직경의 금속성 SWNTs가 다용도 투명 전도성을 위한 바람직한 키랄성 (chiralities)인 것처럼 보인다. 상기 도핑된 H₂SO₄ 기능화된 필름들의 투과율은 언도핑된 상태의 동일한 필름보다 체계적으로 항상 더 크다 (≤1%). 상기 필름들은 또한 충전율 (fill-factor)을 (또는 기공도) 추론하기 위해 유효 매체 근사 (effective medium approximation)를 이용한 엘립소메트리 (ellipsometry)를 이용하여 광학적으로 측정되었다.

[0035] 상기 필름들의 면저항 (R_s)은 1-100 및 100-1000 ohms/square의 고도 측정이 가능한 4-포인트 프로브들을 이용하여 측정되었다. 추가적 체크로서, 비접촉 전기 면저항 측정은 Nagy를 이용하여 수행되었다. 자외선 광방출 분광법을 이용한 일함수 측정 (work-function)은 화학적으로 개질된 필름들에 대해 0.3 eV만큼 증가한, 순수 필름들에 대해 약 5 eV의 일함수 (work-function)를 나타낸다.

[0036] 도 3a는 일 실시예에 따라 제조된 증착 및 H₂SO₄ 화학적으로 개질된 샘플들 모두에 대해 측정된 열전력 (thermoelectric power)의 온도 의존성을 나타낸다. 상기 필름들의 활성화 에너지는 상기 DWNTs 상에 H₂SO₄의 도핑 효과 및 페르미 레벨의 시프트에 대한 명백한 증거를 제공함으로써, 감소한 것이 보여질 수 있다. 열전력의 포지티브 사인 (positive sign)은 ITO의 n-형의 특성과 대조를 이루는, 정공들이 순수 및 개질된 CNT 필름들 모두에서 주요 전하 캐리어들인 것과 그러므로 이러한 필름들에 대한 새로운 가능한 응용들을 개시함을 나타낸다. 도 3b는 일 실시예에 따른, 약 1050-1100 cm⁻¹에서 SO₄ 기 (group)에 의해 화학적 도핑을 나타낸 고해상도 FTIR 스펙트라 데이터를 나타낸다. 상기 FTIR은 반사 모드에서 수행된다.

[0037] 도 3c는 본 발명의 일 실시예에 따라 언도핑된 CNT 필름들 및 도핑된 CNT 필름들 사이에서의 시프트를 나타내는 XPS 그래프이다. 도 3c에서 도시된 바와 같이, 약 0.35 eV까지 카본 K-엣지 (Carbon K-edge)에서 에너지를 더 낮추기 위한 시프트가 있다. 이것은 BDF 및 H₂SO₄이 화학적으로 접합한다는 증거이다. 상기 도펀트들이 상기 기판 상에 제공되거나 채워질 수 있고 그리고 나서 임의의 실시예들에서 상기 CNT 잉크로 코팅된다는 것을 알게 될 것이다. 예를 들어, 우리는 저밀도 지르코니아로 코팅될 수 있고, 상기 지르코니아는 H₂SO₄로 술폰화될 수 있다. 그리고 나서 상기 CNT는 임의의 실시예들에서 술폰화된 ZrO₂ 상부에서 코팅될 수 있다. 실시예 중 하나인 ZrO₂의 장점은 화학적으로 도핑하기 위해 H₂SO₄ 부분들 (moieties)을 고정시키고 H₂SO₄를 여전히 허용하는 것이다. 도 3c의 XPS 차트는 CNT로 오버코팅된 ZrO₂:H₂SO₄를 포함한다. 상기 카본 1s 코어의 시프트는 심지어 UV 충격 하에서, 상기 도펀트를 안정화하는 것이 가능하다는 것을 입증하는데 도움이 된다. 상기 k-엣지 시프트가 SOOH 및 SOOH 종들과 관련된다고 여겨진다.

[0038] 유리에 얇은 CNT 나노-메쉬 필름 접착력을 측정하기 위하여, 거시적 및 미시적 인발 테스트들 (macroscopic and microscopic pull-tests)은 코팅된 기판들 상에서 수행되었다. 에폭시 기반의 인발 테스트는 10 nm 내지 100 nm 변화하는 필름 두께의 복합 CNT 필름들을 가지는 다양한 샘플들에서 수행되었다. 접착력 메트릭 (metric)에 대한 더 낮은 바운드 (lower bound)는 3.4×10⁶ Pa (500 psi)보다 더 크다는 것을 발견하고, 단지 상기 유리 상에서의 인장 파괴 (tensile failure) 또는 사용된 상기 에폭시 결합의 강도에 의해 제한된다. 미시적-기판 접착력 테스트는 상기 필름들의 접착력의 표면 에너지, S를 측정하기 위해 AFM 팁을 사용하여 수행되었다. 이 기술은 고도로 재생할 수 있고, S ~ 0.12 및 S ~ 0.15 J/m²의 값을 가지며, 평균 10⁷ Pa과 일치한다. 다른 극단적인 방면에서, 약 1 J/m²의 힘을 가지는 두 이상적 표면들 사이에서 반데르발스 힘 (van der Waal attraction)은 계산된 약 10⁸ Pa의 접착력 강도를 야기한다. 반데르발스 결합이 보통 약한 것으로 간주될지라도 두 표면들 사이의 이러한 힘의 유형은 코팅들에 대한 일반적 접착력 강도와 비교된다. 비교에 의해서, 시판 중인 인발 테스트를 이용하는 접착력 측정을 위한 상부 한계가 단지 5 내지 7.0×10⁷ Pa이고, 에폭시 결합의 강도에 의해 제한된다. 이러한 값들은 즉각적인 응용의 발명자에 의해 수행된 DFT 계산에 기초한 0.2 J/m² 계산된 값으로 계산을 확증한다는 것을 주목하는 것이 흥미롭다. 각각의 인터-CNT 접촉이 높은 인장 강도를 공유할 경우에까지도, 상기 나노-메쉬 CNT 필름의 극소수 층들과 유리와 같은 기판 사이의 접착력은 상기 인터페이스 영역뿐만 아니라 상기 기판 중에서 실패할 것이다. 도 4는 1.7 nm 반도체 이중-벽 튜브에 대한 상태밀도 (density of states; DOS)를 나타내는 굴곡 다이어그램 (band diagram)이다.

[0039] 나노미터 스케일에서, 상기 필름은 실질적으로 상기 기판에 평행하게 배열된 매우 큰 중횡비 (L/D≥100)의 번들들 (bundles) 및 개별적 튜브로 구성된 다공성 메시-유사 구조 (porous mesh-like structure)로 이루어진다.

번들링 (bundling)은 일반적인 반도체 튜브들 중에서 가장 보편적이고, 긴 범위 미분류 반데르발스 힘들 (long range unscreened van der Waal forces)에 의해서 촉발될 수 있고, 직경 분포 (diameter distribution)를 생성한다. 광학적 전도도와는 달리, 평균 접합 저항 및 주어진 경로를 상에 수많은 인터-번들 접합들에 의해 그리고 상기 필름을 통한 수많은 전도성 경로들에 의존하도록, 상기 dc 전도도는 번들에서 번들로 전하 캐리어의 터널링에 의해 제한된다. 그러므로, σ_{dc}/σ_{opt} 또는 T_{vis}/R_s 비율은 반도체 필름에 대한 금속성 물질의 비율을 높일 뿐만 아니라 필름 형태를 제어함으로써 최적화될 수 있다. T_{vis} vs. R_s 의 왼쪽 쉬프트는 도 5에서 만족되며, 일 실시예에 따라 제조된 언도핑된, 도핑된, 복합 도핑된 CNT 박막들에 대한 T_{vis} vs. R_s 를 플롯 (plot)하고, 상기 반도체 부분의 도핑에 의해 설명될 수 있으며, 그것은 형태적 구조가 동일하게 남아있기 때문에 상기 네트워크에서 개별적 튜브들의 전도도를 향상시킨다. 그러므로 상기 인터-나노튜브 접합 저항은 상기 개별적 반도체 튜브 저항과 같은 동일한 규모 오더 상에서 또는 더 크게 추측될 수 있다.

[0040] 상기 투명 전도성 SWNT 필름들이 가지 및 적외의 광학적 파장보다 상당히 더 짧은 100 nm보다 더 작은 두께를 가지기 때문에, 이러한 필름들의 상기 면저항은 그들의 투과율과 관련시킬 수 있다:

[0041]
$$T(\omega) = 1 + Z_0/2R * [\sigma_{opt}/\sigma_{dc}(\omega)]^{-2}$$

[0042] 여기서, σ_{opt} 는 광학적 전도도이며, 광 주파수 ω 의 함수에 따라 변하며, σ_{dc} 는 직류 전류 전도도이고, Z_0 는 각각 자유 공간의 임피던스인 300 ohms 에 동등한 상수이다. T_{vis} 를 획득하기 위한 이 방정식 합계-평균 이후에, 측정된 분광 투과율 데이터 (400 nm 내지 800 nm) vs. 투명 언도핑된, 도핑된 및 복합 도핑된 전도성 필름들에 대한 R의 피트, 상기 메트릭 σ_{dc}/σ_{opt} 가 계산될 수 있다 (After sum-averaging this equation to obtain T_{vis} , a fit of the measured spectral transmittance data (from 400 nm to 800 nm) vs. R for the transparent undoped, doped, and doped composite conductive films, the metric σ_{dc}/σ_{opt} may be calculated):

[0043]

설명	σ_{dc}/σ_{opt}	안정도 지수
언도핑된 DWNT	0.9	0.97
도핑된 DWNT	5.5	0.93
도핑된 DWNT-PSC 복합체	10	1.02

[0044] 그러므로, 약 6 배의 전도성 향상은 원 필름들과 비교하여 화학적으로 변한 것에서 관찰된다. PEDOT:PSS/PEG 복합체가 상기 다공성 네트워크를 가득 채우고 (imbues), 정공들 플러스에서 전류 흐름을 위한 수평 경로를 제공한다라는 사실 때문에, 상기 복합체 필름은 심지어 더 큰 향상 인자 (enhancement factor)를 가진다. 상기 복합체 필름들은 또한 상기 메트릭 초기 굴절률 대 10 일 후 습도 및 UV 광에 대한 노출 이후에 에이징의 비율에 의해 정의된 더 높은 안정도 지수를 가지는 것처럼 보인다. 도핑된 DWNT-PSC 복합체 필름 그룹에서 지금까지 관찰된 최고의 결과 (The best result so far observed on film group doped DWNT-PSC composite)는, 상기 복합체에 의해 제공된 더 밀집한 네트워크에 의해 설명될 수 있고, 이에 의하여 임의의 흡착된-SOOH 종들 (any adsorbed-SOOH species)의 손실을 감소 (그리고 때로는 심지어 완전히 방지)시킨다.

[0045] 상기에 기술된 상기 도핑 기술들 대신 또는 그에 더하여, CNT 박막들이 예를 들어, 팔라듐 및/또는 은과 합금되거나, 그렇지 않으면 금속화될 수 있다 (CNT thin films may be alloyed or otherwise metalized, e.g., with palladium and/or silver). 도 6은 팔라듐 및/또는 은으로 합금화하기 위한 일 예시적 프로세스를 설명하는 순서도이다. CNT 잉크 기반 코팅은 S61 단계에서 제공된다. 이것은 슬롯 다이 프로세스로 5 또는 10 in의 로드 크기를 제공함으로써 임의의 실시예들에서 달성될 수 있다. 그리고 나서 상기 코팅된 물품은 S63 단계에서 $PdCl_2$ 베스 (bath)에 위치된다. 상기 $PdCl_2$ 는 0.01-1.0 중량%, 더 바람직하게는 0.03-0.5 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.05-0.1 중량%의 농도에서 제공된다. 이 농도는 5 중량% 농도에서 $PdCl_2$ 를 제공하고 그리고 나서 선택적 농도로 희석함으로써 도달할 수 있다. 그리고 나서 이 용액은 이미-증착된 CNT 필름 상에 코팅된다. 상기 필름은 약간의 기공도 (일반적으로 매우 얇은 박막들에 대해 약 65%에 달하는)를 가진다. 상기 Pd는 상기 기공들 사이에서 (무전극으로) 효과적으로 제공되며, 5초 내지 1 분 동안, 더 바람직하게는 10 초 내지 30 초

동안 노출한 이후에, 번갈아, 전기적 전도도를 신장 (boosting)시키는 나노튜브들 안으로 더 많은 전자들을 밀어 넣는 것을 돕는다.

[0046] 상기 팔라듐에 더하여 또는 그 대신에, 은을 합금화 또는 금속화하는 것이 가능하다. 이와 관련하여, 은 합금화 또는 금속화가 S65 단계에서 바람직하면, 그리고 나서 상기 코팅된 물품은 S66 단계에서 은 배스 (silver bath)에 침지된다. 포함된 프로세스는 은경 테스트 (silver mirror)에서 일어나는 산화 반응과 비슷하다. 이 테스트에서, 알데하이드는 Tollens의 반응제로 처리되며, 은(I) 산화물의 침전물을 제공하기 위해 질산은 용액으로 소듐 하이드록사이드 용액을 첨가함으로써 준비된다. 바로 충분히 희석한 암모니아 용액은 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 복합체를 생산하기 위해 수용성 암모니아의 침전물을 재-용해하기 위해 첨가된다. 이 반응제는 카본-카본 2중-결합을 어택 (attacking)하는 것 없이 카르복실산들로 알데하이드들을 변환시킬 것이다. 이 반응이 알데하이드의 존재에 대해 테스트하는데 사용될 수 있는 은의 침전을 생산하기 때문에, 상기 일명 은경 테스트 (silver mirror test)가 나타난다. 상기 알데하이드가 엔올레이트 (enolate)(예를 들어, 벤즈알데하이드 (benzaldehyde))를 형성할 수 없으면, 강한 염기의 첨가는 카니자로 반응 (Cannizzaro reaction)을 유도한다. 알코올 및 카르복실산의 혼합물을 생산함으로써, 이 반응은 불균화 (disproportionation)를 야기한다.

[0047] S66 단계에서 상기 CNTs가 은으로 합금된 것인지 금속화된 것인지에 관계 없이, 상부 코팅은 예를 들어, 팔라듐 및/또는 은으로 합금되거나 금속화된 CNTs로 상기 CNT-기반 필름 상에, 제공될 수 있다. 이 상부 코팅은 예를 들어, 상기한 것에 따라, 다른 은 또는 팔라듐 증착될 수 있다. 즉, 제 2 상부 코팅이 S67 단계에서 바람직하면, 그것은 그리고 나서 S68 단계에서 제공될 수 있다. 도시되지 않은 하나 이상의 단계들에서, 상기에 기술한 바와 같이 캡슐화 오버코팅 또는 보호 층 또한 제공될 수 있다. 임의의 실시예들에 있어서, 박막, 폴리머, 레진 및/또는 다른 층은, 예를 들어, 상기에 기술된 기술들을 이용하여 적용될 수 있다.

[0048] 아래에 주어진 상기 팔라듐 및/또는 은 합금화 기술들 및 프로세스 조건들이 예시적 방법에 의해 제공된 것을 알게 될 것이다. 또 다른 실시예에 있어서, 출발 $PdCl_2$ 용액 (10% HCl 중에 5%)은 선택 농도 (0.5% HCl 중에 0.25% 또는 0.2% HCl 중에 0.1%)로 DI 워터로 희석했다. 질산은 (0.01 g)은 DI 워터 (10 mL) 중에 용해되었다. 0.1N 소듐 하이드록사이드의 23 mL는 흐린 갈색 은 산화물 침전물을 형성하기 위해 교반과 함께 용액 적상 (solution dropwise)으로 첨가되었다. 상기 침전 용액에, 5N 암모니아는 Tollens의 반응제의 형성을 표시함으로써, 상기 용액이 투명해질 때까지 적상하여 첨가되었다. Valspar로부터의 환원제 (reducer) GMPMA2000은 완전하게 형성된 은 콜로이드의 블랙 분산 (black dispersion)까지 교반과 함께 용액 적상 (2-10 mL)으로 첨가되었다. CNT 코팅한 유리가 준비되고 측정되었고 기준 패션 (standard fashion)은 용액 손실을 감소시키기 위해 삭감되었다 (일 실시예에 있어서, 0.25 m×0.25 m). 상기 유리는 미리 결정된 시간 (10-30 초, 더 긴 기간 동안 침수가 가능할지라도) 동안 상기 $PdCl_2$ 용액의 배스 안으로 침적되었고, 그리고 나서 초과 용액은 불어 건조되었다. 더 많은 샘플들이 세정될 수 있다. 그리고 나서 상기 유리는 단지 10 초 동안 은도금 용액 안으로 침적되었고, 그 후에 그 것은 불어 건조되었다. 상기 샘플들의 후면들은 임의의 잔류물을 제거하기 위해 질산으로 세척되었고, 그리고 나서 전체 샘플은 NPA로 세정되고 상기 샘플 전면 상에 잔류 얼룩들을 제거하기 위해 불어 건조시켰다. 이 프로세스는 높은 생산 레벨들에 도달하기 위해 습식 거울 라인 (wet mirror line)에서 수행될 수 있다는 것을 알게 될 것이다. 그러므로, 임의의 실시예들의 하나의 구체적인 장점은 장비, 예를 들어, 거울 라인의 존재가 나노 와이어 및/또는 상기 CNTs를 금속화하기 위해 사용될 수 있다는 것이다. 그러한 예시적 실행들에 있어서, 상기 CNT 증착은 수직 슬롯 및 합금화를 위한 거울 라인을 이용하여 수행될 수 있다. 그러한 경우들에 있어서, 거울 코팅을 만드는 대신에, 상기 반응은 단지 Pd 및 은 와이어들을 증착하기 위해 퀸칭 (quenched)될 수 있다.

[0049] 도 7은 일 실시예에 따라 제조된 다양한 샘플들에 대한 프리-합금화 및 포스트-합금화 가시 투과율 및 면저항을 증명하는 차트이다. 보이는 것과 같이, 가시 투과율이 상대적으로 변하지 않은 채로 남아 있는 반면에, 면저항 (ohms/square로 제공된다)은 상당히 떨어진다. 이것은 상기 σ_{dc}/σ_{opt} 비율에서 뚜렷한 향상이 본원에 기술된 상기 예시적 합금화 기술을 이용하여 달성될 수 있다고 나타난다.

[0050] 상기에 언급된 것처럼, 금속성 및 반도체 튜브들 (또는 번들들) 사이에 형성된 집합들은 본질적으로 전기적으로 블로킹 접촉들이고, 평균적으로, 전기적 전류 흐름을 제한한다. 이 문제를 회피하기 위한 하나의 방법은 완전히 금속성 나노튜브들로 구성되는 CNT 잉크를 제공하는 것이며, 여기서 키랄성 (chirality)은 그것이 금속성이거나 반도체가 되도록 제어된다. 불행하게도, 산업 규모에서 그러한 잉크를 제공하는 것이 현재 가능하지 않다.

- [0051] Unidym으로부터의 시판 중인 잉크를 사용하여, 즉각적인 응용의 본 발명자는 은 나노 와이어들 및 카본 나노튜브들의 용액-증착된 복합 필름들을 합성함으로써 이러한 및/또는 다른 문제들을 완화하는 것이 가능하지 결정했다. 상기 은 나노 와이어들은 장거리 전하 전송을 제공하고, 주어진 전류 경로에서 수많은 저항력이 있는 카본 나노튜브 접합들을 감소시킨다. 한편, 더 작은 카본 나노튜브 번들들은 상기 은 나노 와이어에 전하 전송 전하 및 은의 나노 와이어 메쉬들의 다공성 영역들에서 전하 수집 (charge collection)을 제공한다. 필름들은 순수 은 나노 와이어들의 메쉬들에 비교할만한 면저항 및 투명성을 나타낸다. 테스트는 또한 상기 은이 상기 CNT 메쉬에 의한 환경적 저하 (degradation)로부터 보호받는다 것을 나타낸다.
- [0052] 보다 상세하게는, Ag 나노 와이어들은 에틸렌 글리콜의 폴리(비닐 피롤리돈) (poly(vinyl pyrrolidone); PVP)의 존재에서 Ag 질산염의 환원에 의해 합성되었다. 결과적 Ag 나노 와이어들은 2-5 마이크로미터로 길었고, 17-80 nm의 직경을 가졌다. 나노 와이어 현탁액들 (suspensions)을 이용하는 투명 전극들을 제조하기 위해, 상기 나노 와이어 현탁액의 부피는 100 nm 두꺼운 프리-패턴화된 Ag 프린트 접착 패드들을 가지는 유리 기판 상에 적하되었고, 그것은 셰이커 (shaker) 에서 흔드는 동안에 10 분 동안 공기 중에서 건조되도록 허용되었다. 상기 결과 필름들은 상기 기판의 상기 영역 상에 실질적으로 균일한 와이어들의 중요한 번들링 (bundling) 없는 Ag 나노 와이어들의 무작위의 메쉬였다.
- [0053] SEM 현미경 사진들과 마찬가지로 일련의 고해상도 TEM은 CNT 및 은 나노 튜브들의 메쉬형 네트워크를 검사하였다. 원자힘 현미경 (atomic force microscope; AFM) 및 STM 측정은 또한 카본 나노튜브 번들들의 밀도가 희박한 필름에서 저항 손실을 조사하였다. 상기 즉각적 발명의 양수인에 의해 이용된 AFM 리소그래피 기술은 단일 번들 또는 단일 접합으로 제한될 디바이스에 전류가 들어오는 것을 허용하므로, 전자 필드 맵핑 (electron field mapping; EFM)이 상기 전류 경로를 따라 포텐셜 대 거리 (potential versus distance)의 맵을 제공할 수 있게 한다. 이것은 나노 튜브 번들을 따라 그리고 번들 접합들에서 발생하는 저항 강하들 (resistance drops)의 측정을 허용한다. 예비 데이터는 약 5-9 kΩ/μm의 번들 저항 및 20-40 kΩ/μm의 접합 저항이 가능하다는 것을 나타냈다. 이러한 초기 수치들은 번들 접합들의 저항이 문헌 (~1 MΩ/μm)에서 발견된 개별적 튜브 접합들의 저항 미만이라고 제안한다.
- [0054] 유리 기판들 상에 투명 도전성 산화물 (transparent conductive oxide; TCO) 필름은 아날로그 저항막 (analog resistive), 투영식 정전용량 (projected capacitive) 및 표면 정전용량 터치 패널들 (surface capacitive touch panels)을 포함하는 다양한 유형의 터치 패널에 사용된다. 현재 ITO는, 그것이 PET, 다중 폴리카보네이트, 또는 얇은 유리 기판들에 증착되는지 아닌지 간에, 대부분의 이러한 응용들을 위한 워크홀스 코팅 (workhorse coating)이다. 불행하게도, 습식 식각 프로세싱 (특히 상기 TCO가 투영식 정전용량 응용들에서와 같이 패턴화될 필요가 있는 응용들에서)의 어려움 및 비용이 상기 ITO의 역할을 제한한다. ITO를 보충하거나 완전히 대체시키기 위한 CNT-기반 코팅을 위한 기회가 존재하고, T_{vis} 는 면저항이 약 120 ohms/square 이하에서 86% 이상으로 제공된다. CNT-기반 코팅들은 특히 곡면 기판들 상에서 이룰 수 있으며, 슬롯 코터 (slot coater)가 상기 코팅을 이동시킬 수 있고 그리고 나서 레이저 스크라이빙 (laser scribed)될 수 있다.
- [0055] 상기 즉각적 응용의 양수인 (The assignee of the instant application)은 국부적 터치의 지문을 채취할 수 있는 내장된 전자 장치들로 신규 완전 통합된 정전용량-기반 센서 (novel fully integrated capacitive-based sensor)를 개발했다. 예를 들어, 출원 시리얼 번호 12/318,912를 참조하고, 그것의 전체 내용은 참조문헌으로써 본원에 통합된다. 직교 전극 패턴들 (orthogonal electrode patterns)의 두 세트들은 레이저 절삭 (laser ablation)을 이용한 0.7 mm 유리 및 PET 기판들 상에 도핑된 CNT 코팅 내에서 생성된다. 그리고 나서, 상기 기판들은 상기 패턴화된 CNT 전극들에 의해 형성된 프린지 효과 커패시터들 (fringe effect capacitors)의 어레이 (array)를 형성하기 위해 라미네이팅 (laminated)된다. 스마트 카드 얇은 신축성 기판은 부수적 표면 부착된 전자 장치 성분들을 포함한다.
- [0056] 터치 패널 디스플레이는 ITO 또는 다른 전도성 층들을 포함하는 정전용량 또는 저항막 터치 패널 디스플레이일 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 번호 7,436,393; 7,372,510; 7,215,331; 6,204,897; 6,177,918; 5,650,597 및 출원 시리얼 번호 12/292,406를 참조하고, 그것의 공개가 참조문헌으로써 본원에 통합된다. 상기 ITO 및/또는 다른 전도성 층들은은 그러한 터치 패널들에 대체될 수 있고 CNT-기반 층들로 대체될 수 있다. 예를 들어, 도 8은 임의의 실시예들에 따른 CNT-기반 층들을 포함하는 터치 스크린의 개략적인 단면도이다. 도 8은 기본적 디스플레이(802)를 포함하며, 그것은 임의의 실시예들에 있어서, LCD, 플라즈마 또는 기타 플랫 패널 디스플레이일 수 있다. 광학적으로 투명한 접착제(804)는 얇은 유리 시트(806)에 상기 디스플레이(802)를 연결한다. 변형 가능한 PET 호일(808)은 도 8의 예시적인 실시예에서 최상단층으로서 제공된다. 상기 PET 호일(808)은 다수의 필러(pillars) 스페이서들(810)과 에지 밀봉들(812) 덕분에 상기 얇은 유리 기판(806)의 상부 표면으로부터

이격된다. 제 1 및 제 2 CNT-기반 층들(814, 816)은 상기 디스플레이(802)에 근접한 상기 PET 호일(808)의 표면 상에 그리고 상기 PET 호일(808)과 마주하는 상기 표면 상의 상기 얇은 유리 기판(806)에 각각 제공될 수 있다. 하나 또는 두 개의 CNT-기반 층들(814, 816)은 예를 들어, 이온 빔 및/또는 레이저 식각에 의해 패터닝된다.

[0057] 상기 CNT-기반 층들에 대해 약 500 ohms/square 미만의 면저항은 도 8에 나타난 그것들과 비슷한 실시예들에서 허용 가능하고, 약 300 ohms/square 미만의 면저항은 상기 CNT-기반 층들에 대해 이롭다.

[0058] 디스플레이(802) 그 자체에서 일반적으로 발견된 상기 ITO가 하나 이상의 CNT-기반 층들로 대체될 수 있는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, 디스플레이(802)가 LCD 화면일 때, CNT-기반 층들은 컬러 필터 기판 상에 공통 전극 및/또는 소위 TFT 기판 상에 패터닝된 전극으로서 제공될 수 있다. 물론, 도핑되거나 언도핑된, CNT-기반 층들은 또한 상기 개별적 TFTs의 디자인 및 제조와 관련하여 사용될 수 있다. 비슷한 배열들은 또한 플라즈마 및/또는 다른 플랫 패널 디스플레이들과 관련하여 제공될 수 있다.

[0059] 이 기술의 또 다른 변형에 있어서 상기 CNT 전극들은 바람차폐 (windshield)의 표면(4) 상에 (또는 각각의 표면들(2, 3) 사이에) 인쇄된다. 드라이버 전자 장치들 (driver electronics)은, 여기 (excitation), 리턴 (return), 및 차폐 전극들 (shield electrodes)의 조합을 통하여 CNT 코팅에 기초한 프랙탈-기반 전계 감지 시스템 (fractal-based electric field sensing system)을 생산하는 핀들을 통하여 직접적으로 접촉하거나 또는 용량성으로 (capacitively) 연결될 수 있다. 예를 들어, 출원 시리얼 번호 12/453,755를 참조하고, 그것의 전체 내용은 참조문헌으로써 본원에 포함된다. 이 시스템은 1500 mm² 센싱 영역들을 달성할 수 있고 상기 바람차폐 표면에 일치한다. 상기 시스템은 서로로부터 차폐되고 전기적으로 고립되고 서로의 상부에서 적층된 분사된 배열 커패시터들의 다수 층들을 포함한다. 이 콤팩트 설계 (compact design)에서, 플립칩 광 센서 (flip chip light sensor)는 또한 비히클 (vehicle) 안으로의 일사량 부하 (radiation load)뿐만 아니라 야간 시력 (night vision)에 대한 두 가지 및 IR 스펙트럼을 모니터링하기 위해 포함될 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 번호 7,504,957을 참조하고, 그것의 전체 내용은 참조문헌으로써 본원에 포함된다. 센서는 낮은 전력 (mW)을 소비하고 고해상도 (밀리미터), 낮은 반응시간 (low latency)(밀리세컨드), 높은 업데이트 속도 (high update rate)(1 kHz), 및 노이즈 (>70 dB)에 대한 높은 내성을 가질 수 있다.

[0060] 상기에 기술된 광 센서들 및 레인 센서들 (rain sensors)은 냉동기/프리즈 도어 응용들 (refrigerator/freezer door applications)에서도 사용될 수 있다. 정전용량성 센서가 제공될 수 있으며, 적어도 하나의 CNT-기반 층을 포함할 수 있다. 수분 또는 응축 (condensation)이 탐지될 때, 활성 용액은 응축을 감소시키기 위해 CNT-기반 라인 또는 층을 선택적으로 가열시킬 수 있다. 예를 들어, 출원 시리얼 번호 12/149,640을 참조하고, 그것의 전체 내용은 참조문헌으로써 본원에 포함된다. 그러한 활성 응축 방지 응용들 (anticondensation applications)에 있어서, CNT-기반 라인 또는 층은 ITO 또는 다른 TCO를 대체시키기 위해 사용될 수 있다. 이것은 CNT-기반 라인들 또는 층들이 예를 들어, 그들이 일부 TCOs (예를 들면, ITO를 포함)만큼 빨리 산화하지 않거나 저하되지 않기 때문에, 전류에 저항에 더 우수하다는 점에서 특히 이로울 수 있다. 예시적 활성 용액은 예를 들어, 출원 시리얼 번호 12/458,790, 미국 특허 번호 7,246,470; 6,268,594; 6,144,017; 및 5,852,284와 미국 공개 번호 2006/0059861에 기술되며, 그것의 각각의 전체 내용은 참조문헌으로써 본원에 포함된다.

[0061] 디포깅 (defogging) 및 디아이스팅 (deicing)하는 예시적인 실시예들은 10 ohms/square의 면저항을 가지는 CNT-포함 필름으로 제조되었다. 이 실시예 필름은 두 실버 코팅들 및 ITO 상에 이롭다. 예를 들어, 거의 1000 사이클 이후에 부식의 어떤 사인도 있지 않았다. 비교에서, 이 수많은 사이클에서, 상기 ITO는 산소를 방출하고, 부식하기 시작한다는 것을 색상 변화 및 순수 은 박막들에 나타내기 위해 시작한다. 팁들에서 높은 전기장은 또한 "크리스퍼 (crisper)" 또는 클리너 (cleaner) 방법에서 작용한 것처럼 보인다. 미터 스퀘어 당 10 KW 정도가 12×12 샘플에 적용되었고, 이 레벨에서, 성능은 매우 우수했다.

[0062] CNT-기반 층들은 또한 전도성 데이터/버스 라인들, 버스 바들, 안테나들 및/또는 기타 등등을 생성하기 위해 사용될 수 있다. 그러한 구조들이 유리 기판들, 실리콘 웨이퍼들 등 상에 형성되고 응용될 수 있고, 마찬가지로 CNT-기반 층들이 예를 들어, 고체 상태 밸브들, 및/또는 그 밖의 유사한 것을 포함하는 유리 상의 p-n 접합들, 정류기들 (rectifiers), 트랜지스터들 (transistors), 전자 장치들을 형성하기 위해 사용될 수 있다. 도 9는 임의의 실시예들에 따른 전도성 데이터/버스 라인을 형성하기 위한 예시적 기술을 설명하는 순서도이다. S901 단계에서, CNT-기반 층은 적절한 기판 상에 형성된다. 임의적 단계, S903 단계에서, 보호 층은 상기 CNT-기반 층 상에 제공될 수 있다. S905 단계에서, 상기 CNT-기반 층은 선택적으로 제거되거나 패터닝된다. 이 제거 또는 패터닝은 레이저 식각에 의해 달성될 수 있다. 그러한 경우들에 있어서, 상기 레이저의 해상도가 충분히 우

수한 경우, 보호 층에 대한 필요가 감소될 수 있다. 선택적으로 또는 추가하여, 식각은 이온 빔/플라즈마 처리에 대한 노출을 통해 수행될 수 있다. 또한, H⁺는 예를 들어, 열 필라멘트와 관련하여, 사용될 수 있다. 이온 빔/플라즈마 처리가 식각을 위해 사용될 때, 보호 층이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 포토레지스트 물질은 상기 CNT 영역의 인터레스트 (interest)를 보호하기 위해 사용될 수 있다. 그러한 포토레지스트는 예를 들어, 스핀 코팅 또는 S903 단계에서 유사한 것에 의해, 적용될 수 있다. 그러한 경우들에 있어서, 다른 임의적 단계, S907에서, 임의 보호 층은 제거된다. UV 방사에 대한 노출은 예를 들어, 적절한 포토레지스트들과 사용될 수 있다.

[0063] 그것의 먼저항이 적절한 레벨에서 제공될 수 있다면, CNT-기반 층들은 또한 광전지 디바이스, 예를 들어, 반도체 및/또는 흡수체 층들에 사용될 수 있다. 상기에 설명된 것과 같이, 그들이 p-형 또는 n-형으로 도핑될 수 있는 것처럼, CNT-기반 층은 그와 같은 경우들에서 특히 이로우지도 모른다.

[0064] 상기에 나타난 것처럼, CNT-기반 코팅들은 또한 OLED 디스플레이들과 관련하여 이용될 수 있다. 통상의 OLED는 두 유기층 즉, 전자 및 정공 수송 층을 포함하고 두 전극들 사이에 내포 (embedded)된다. 상부 전극은 일반적으로 높은 반사도를 가지는 금속성 거울 (metallic mirror)이다. 하부 전극은 일반적으로 유리 기판에 의해 지지된 투명 전도층이다. 상기 상부 전극은 일반적으로 캐소드이고, 상기 하부 전극은 일반적으로 애노드이다. ITO는 흔히 상기 애노드를 위해 사용된다. 전압이 상기 전극들에 인가될 때, 전기장의 영향을 받은 상기 디바이스의 전하들이 움직이기 시작한다. 전자들은 상기 캐소드를 떠나고, 정공들은 반대 방향의 상기 애노드로부터 이동한다. 이러한 전하들의 재결합 (recombination)은 발광 분자들 (emitting molecules)의 LUMO 및 HOMO 레벨들 사이의 에너지 갭 (E=hv)에 의해 부여받은 주파수를 가진 포톤들 (photons)의 생성으로 이어지고, 전력이 상기 전극들에 인가된 전력이 광으로 변형된다는 것을 의미한다. 다른 물질들 및/또는 도펀트들은 추가적 컬러들을 더 달성하기 위해 결합할 수 있는 컬러들과, 상이한 컬러들을 생성하기 위해 사용될 수 있다. CNT-기반 필름들은 상기 애노드에서 일반적으로 존재하는 상기 ITO를 대체하기 위해 사용될 수 있다. CNT-기반 필름은 또한 홀드-전송층 (hold-transporting layer)과 관련하여 사용될 수 있다.

[0065] 도 10은 일 실시예에 따른 CNT-기반 코팅을 포함하는 OLED의 예시적 단면도이다. 유리 기판(1002)은 투명 애노드 층(1004)을 지지할 수 있으며, CNT-기반 층일 수 있다. 적절한 도펀트들로 도핑되는 경우, 정공 전송 층(1006)은 또한 CNT-기반 층일 수 있다. 중래의 전자 전송과 발광 및 캐소드 층들(1008, 1010) 또한 제공될 수 있다. OLED 디바이스와 관련한 추가적 정보는 예를 들어, 미국 특허 번호 7,663,311; 7,663,312; 7,662,663; 7,659,661; 7,629,741; 및 7,601,436을 참조하고, 그것의 각각의 전체 내용은 참조문헌으로써 본원에 포함된다.

[0066] 임의의 실시예들에 있어서, 상기의 방법들에 따라 제조된 CNT-기반 필름들은 저-방사율 응용들과 관련하여 사용될 수 있다. 예를 들어, CNT-기반 필름들은 모놀리식 및 절연성 유리 (insulating glass; IG) 윈도우들에 제공될 수 있다. 이러한 CNT-기반 필름들은 그들을 지지하는 상기 기판들이 그 위의 필름들로 어닐링되거나 열적으로 조절될 수 있도록 열 처리가 가능하다. CNT-기반 필름들이 생존 가능하기 때문에, 그들은 그러한 윈도우들의 임의의 표면 상에 제공될 수 있다. 물론, 오버코팅 또는 보호 층을 가지는 그것들을 캡슐화하는 것이 환경에 노출과 존속성을 보증하는 것을 도울 수 있는 것을 알게 될 것이다.

[0067] 하나 이상의 CNT-기반 층들을 이용하여 제조할 수 있는 또 다른 예시적 전자 디바이스는 태양광 발전 디바이스이다. 그러한 예시적 디바이스들은 전면 전극들 또는 후면 전극들을 포함할 수 있다. 그러한 디바이스들에 있어서, 상기 CNT-기반 층들은 그 안에 일반적으로 사용된 ITO를 단순히 대체시킬 수 있다. 광전지 디바이스들은 예를 들어, 미국 특허 번호 6,784,361, 6,288,325, 6,613,603 및 6,123,824; 미국 공개 번호 2008/0169021; 2009/0032098; 2008/0308147; 및 2009/0020157; 그리고 출원 시리얼 번호 12/285,374, 12/285,890 및 12/457,006에 개시되고, 그것의 공개들이 참조문헌으로써 본원에 포함된다. 광전지 디바이스는 또한 2010년 2월 17일 사이언스 데일리 (Science Daily) "Highly Absorbing, Flexible Solar Cells With Silicon Wire Arrays Created"에 개시되고, 그것의 전체 내용은 참조문헌으로써 본원에 포함되고, CNT-기반 층들이 그러한 장치에 사용될 수 있다.

[0068] 대안적으로, 또는 덧붙여, 도핑된 CNT-기반 층들은 인접한 반도체 층들과 조화를 이루기 위해 그 안에 포함될 수 있다. 예를 들어, 도 11은 임의의 실시예들에 따른 CNT-기반 층을 포함하는 태양광 발전 디바이스의 개략적 단면도이다. 도 11의 예시적 실시예에 있어서, 유리 기판(1102)이 제공된다. 예를 들어 그리고 제한 없이, 상기 유리 기판(1102)은 미국 특허 출원 시리얼 번호 11/049,292 및/또는 11/122,218에 기술된 임의의 유리들일 수 있으며, 그것의 공개가 참조문헌으로써 본원에 포함된다. 상기 유리 기판은 임의적으로 예를 들어, 태양 전지의 효율을 증가위해 나노-텍스처링될 수 있다. 반사-방지 (anti-reflective; AR) 코팅(1104)은 예를 들어,

전송을 증가시키기 위해, 상기 유리 기판(1102)의 외부 표면 상에 제공될 수 있다. 상기 반사-방지 코팅(1104)은 단층 반사 방지 (single-layer anti-reflective; SLAR) 코팅 (예를 들어, 실리콘 산화물 반사-방지 코팅) 또는 다층 반사-방지 (multi-layer anti-reflective; MLAR) 코팅일 수 있다. 그러한 AR 코팅들은 임의의 적절한 기술을 이용하여 제공될 수 있다.

[0069] 하나 이상의 흡수 층들(1106)은 예를 들어, 도 11의 예시적 실시예에 도시된 바와 같이 후면 전극 디바이스의 경우에서, 상기 AR 코팅(1104)의 반대 유리 기판(1102) 상에 제공될 수 있다. 상기 흡수 층들(1106)은 제 1 및 제 2 반도체들 사이에 끼워질 수 있다. 도 11의 예시적 실시예에서, 흡수 층들(1106)은 n-형 반도체 층(1108) (상기 유리 기판(1102) 가까이) 및 p-형 반도체(1110) (상기 유리 기판(1102)로부터 더 가까이) 끼어있다. 후면 콘택(1112) (예를 들어, 알루미늄 또는 다른 적절한 물질) 또한 제공될 수 있다. 상기 반도체(1108) 및 상기 유리 기판(1102) 사이 및/또는 상기 반도체(1110) 및 상기 후면 콘택(1112) 사이의 ITO 또는 다른 전도성 물질(들)을 제공하는 것보다, 제 1 및 제 2 CNT-기반 층들(1114, 1116)이 제공될 수 있다. 상기 CNT-기반 층들(1114, 1116)은 상기 인접 반도체 층들(1108, 1110)에 각각 매칭하기 위해 도핑될 수 있다. 그러므로, 도 11의 예시적 실시예에 있어서, CNT-기반 층(1114)은 n-형 도펀트들로 도핑될 수 있고, CNT-기반 층(1116)은 p-형 도펀트들로 도핑될 수 있다.

[0070] 때때로 CNT-기반 층들을 직접적으로 텍스처하는 것이 어렵기 때문에, 임의 층(1118)은 상기 유리 기판(1102) 및 상기 제 1 CNT-기반 층(1114) 사이에 제공될 수 있다. 그러나, CNT-기반 필름들이 신축성이기 때문에, 일반적으로 그것이 위치하는 상의 표면에 일치한다 (it generally will conform to the surface on which it is placed.) 따라서, 그것은 그 층의 상기 텍스처가 전사되거나 그렇지 않으면 일반적으로 콘포멀한 CNT-기반 층(1114)에서 반사될 수 있도록 상기 임의 층(1118)을 텍스처하는 것이 가능하다. 이것과 관련하여, 상기 임의 텍스처링된 층(1118)은 아연-도핑된 산화 주석 (zinc-doped tin oxide; ZTO)을 포함할 수 있다. 반도체들(1108, 1110)의 하나 또는 둘 다는 임의의 실시예들의 중합 전도성 물질들 (polymeric conductive materials)로 대체된다.

[0071] CNT가 근적외선 영역 및 중간 적외선 영역들 (near and mid-IR ranges)에서 매우 투명하기 때문에 최대 침투성 장파장 방사 (penetrating long wavelength)가 단일 및 텐덤 (tandem) 접합 태양 전지들 모두의 i-층 안으로 깊게 캐리어들을 침입하고 생성할 수 있다는 것을 의미한다. 효율이 수 퍼센트 포인트 만큼까지 이미 증가된 것처럼, 이것은 후면 콘택들을 텍스처할 필요가 CNT-기반 층에서는 필요하지 않을 수 있다는 것을 의미한다.

[0072] 스크린-프린팅, 증발, 및 고온에서의 소결 기술들과 CdCl₂ 처리는 CdS/CdTe 태양 전지 헤테로 접합들에서 현재 사용된다. 이러한 전지들은 고충전율 (FF > 0.8)을 가진다. 그러나, 연속 저항 Rs는 인위 결과 (artifact)를 제한하는 효율이다. Rs에서, 그것의 상부에서의 CdTe 및 그라파이트 기반 접촉과 관련된 개별 성분 및 CdS 층의 면 저항으로부터 분배된 부분이 있다. 하나 이상의 CNT-기반 층들의 사용은, 보호성이 우수한 헤테로 접합 특성들을 보호하는 동시에, Rs에 대한 기여들 모두를 감소시키는 것을 도울 수 있다. 두 전면 및 후면 콘택 배열들을 위한 그러한 태양 구조에서 CNT-기반 층을 포함시킴으로써, 실질적 효율 증대가 달성될 수 있다.

[0073] 임의의 실시예들은, 임의의 실시예들이 텐덤 태양전지들을 포함할 수 있는 것에 반면에, 단일-접합 태양전지들을 포함할 수 있는 것이 이해될 것이다. 임의의 실시예들은 CdS, CdTe, CIS/CIGS, a-Si, 및/또는 다른 유형들의 태양 전지들일 수 있다.

[0074] Pd 및 은 나노 와이어들로 도핑된 CNT를 포함하는 임의의 실시예들은 약 30%의 변동 (variance)으로 평균적으로 10 ohms/square의 면저항에 도달할 수 있다. 이 예시적 코팅은 예를 들어, 태양 응용 (예를 들어, TCC와 같은)에서, 즉각적 잠재적 응용들을 가진다. 다른 곳에 나타난 것처럼, 표면 거칠기 RMS가 약 10 nm이지만, 상기 코팅은 임의의 방법들로 평탄화할 수 있다. 이 낮은 면저항 코팅을 위한 또 다른 잠재적 응용은 예를 들어, 전하 저장을 위한 슈퍼 커패시터들을 포함한다. 물론, 상기 잉크가 평평하거나 구부러지는 기판들 (예를 들어, 유리, 플라스틱들, 폴리머들, 실리콘 웨이퍼들 등)에 프린트될 수 있기 때문에, 다른 응용들 또한 가능하다. 사실상, 특히 ZnO 층 (또는 기판 또는 잉크의 ZnO 도핑)과 관련하여 증착될 때, CNT-기반 코팅은 잠재적 항균성 코팅으로서 사용될 수 있다. 그러한 잠재적 항균성 거동은 본원에 기술된 냉동기/프리즈 도어 및/또는 다른 응용들과 관련하여 이룰 수 있다.

[0075] 다른 곳에 나타난 것처럼, CNT-기반 코팅들은 예를 들면, 비히클 바람차폐들 (vehicle windshields)과 같은 만곡된 표면들을 코팅하기 위해 적절하다. 상기 물질들은 굴곡이 가장 큰 영역에서 걷히지 (thin out) 않는 경향이 있다. 더욱이, 패턴은, 예를 들어, 은 프릿들을 대체시키기 위해, 잉크로부터 프린팅된 스크린일 수 있다. 이것이 가능한 일 실시예는 안테나 버스 바들 (antenna bus bars), 디포깅/디아이스팅 응용들 및/또는 기타 등등이

다.

[0076] 임의의 실시예들은 또한 전기 변색 응용들 (electrochromic applications)과 관련하여 사용될 수 있다. 미국 출원 시리얼 번호 61/237,580과 마찬가지로, 예를 들어, 미국 특허 번호 7,547,658; 7,545,551; 7,525,714; 7,511,872; 7,450,294; 7,411,716; 7,375,871; 및 7,190,506을 참조하고, 그것의 각각의 전체 내용들은 참조문헌으로써 본원에 포함된다. ITO가 시간에 따라 저하되고 및/또는 그와는 달리 CNT-기반 필름이 그러한 것처럼 수행하지 않기 때문에 (as ITO tends to degrade over time and/or otherwise not perform as well as CNT-based films may), CNT-기반 필름은 ITO를 대체할 수 있다.

[0077] 모델에 관한 상세가 지금 제공될 것이다. 상기 모델은, σ_{dc}/σ_{opt} 비율이 필름 형태를 이해하고 제어함으로써 최적화될 수 있다는 것을 본 발명자의 인식에 의지한다. 보다 상세하게는, 상기의 관점에서, 상기 번들들의 평균 사이즈 $\langle D \rangle$, 번들들의 평균 길이 $\langle L \rangle$, 충전율, 인터커넥트 밀도 n_i , 및 개별적 나노튜브들의 품질, G/D 비율, 및 NT의 길이와 관련된 네트워크로, 상기 네트워크와 관련한 상기 CNT-기반 코팅의 특성이 이해될 것이다. 이러한 인식들이 주어지면, 즉각적 응용의 본 발명자는, 기술된 현재 결과들 및 예측들이 실험 데이터를 연구함으로써 상기 네트워크에 제조될 수 있게 하는 수치모델 (phenomenological model)을 파생시켰다. 상기 두께가, 상기 시스템이 연구된 모든 필름들에서 여과 임계값 (percolation threshold) 이상이라는 것이 추정된다.

[0078] 전기적 성질들이 프로브된 특성 길이 스케일 또는 게이지가 정의된다. 그리고 나서 상기 스케일 L_c 는 접합 사이의 평균 거리로서 보여질 수 있다. 길이 스케일 $L_p < L_c$ 에서 프로브되면, 상기 개별적 단일 또는 번들 NT 전도성들은 네트워크 전기적 성질들을 지배한다. $L_p > L_c$ 의 다른 극단에서, 상기 길이 스케일은 여러 접합에 놓여진다. 더 높은 상기 접합 농도는, 더 평행한 경로들 옵션들 (options)이 존재하고, 그러므로 상기 전기 특성들에 따라 평균 접합 저항인 제한 인자를 약화시킨다. 그러나, 이 단순 픽처 (simple picture)는 상기 튜브들의 전기적 전도성이 동일한 경우에 한해 유효하다. 그러므로, 필름 전도성은, 튜브의 튜브 키랄성, 그라파이트 현상, 도펀트 레벨, 및 튜브의 길이에 의존한 상기 개별적 튜브 전도성 σ_{NT} 에 의해 조절된다.

[0079] 그리고 나서 $L \ll L_p \rightarrow \sigma \rightarrow \sigma_{NT}$ 의 이상의 스케일에서 일반적 방정식으로서 $\sigma_f = f(\sigma_{NT}) * n_j$ 로 쓰이는 것이 가능하다.

[0080] 그리고 나서 $n_j = n_b * \langle c \rangle$ 로 쓰이는 것이 가능하고, 여기서 n_b 는 NT 번들들의 밀도이고, 하기와 같이 쓰인다:

[0081]
$$N_b = 4 FF / (\pi \langle d^2 \rangle * \langle L \rangle)$$

[0082] 여기서 L 은 일반적으로 수 미크론 튜브 길이 또는 평균 번들, $\langle d^2 \rangle$ 은 튜브 박리 (exfoliation)의 각도에 의존하는 2 내지 20 nm 사이일 수 있는 상기 튜브 번들들의 평균 제곱 직경이다. FF 는 동일한 ρ_f/ρ_{NT} 인 상기 필름 충전율이고, 부상 (flotation) 기술 또는 필름의 흡수 계수 α 에 의해 추정될 수 있다.

[0083] $\langle c \rangle$ 는 튜브당 형성된 접합들의 평균 반-수 (mean half-number)이고, 다음 가정들 및 Onsager (c)를 추론과 유사한 추론을 이용하여 추정될 수 있다.

[0084] · 나노 튜브의 수 밀도 (the number density of the nanotube)가 평균 수 밀도 (average number density)인 평균 필드 근사 (Mean field approximation)이다.

[0085] · 평균 번들 $D/L \ll 1$.

[0086] · 접촉들은 비상관적이다 (완전히 무작위적).

[0087] 큰 종횡비를 가지는 랜덤하게 기인하는 긴 로드들 또는 스트링들의 (평균 숫자 밀도 $\langle \rho \rangle$) 조립, 주어진 테스트 입자 P 및 인접 N , 및 벡터 r 에 의해 결합된 그들의 센터들을 고려한다 (Consider an assembly of (average number density $\langle \rho \rangle$) randomly oriented long rods or strings with large aspect ratio, given a test particle P and a neighbor N , and with their centers joined by a vector r .) 자유 공간에서, 단독으로 N 은 임의의 배열을 채택할 수 있다. 그러나, 상기 입자 P 의 존재에서도, 가능한 배열들의 부분 (fraction), $f_{ex}(r_b)$ 가 가능하다. 이 배제된 부분은 또한 r_b 에 고정된 그것의 센터로, N 이 랜덤 배열을 부여받을 때 P 와 접촉할 가능성이다. 가정 하에서, 우리는 (1)을 쓸 수 있다:

[0088] $\langle c \rangle = \frac{1}{2} \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rho_n \, d\mathbf{r} = \frac{1}{2} \langle \rho_n \rangle \int f(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = \frac{1}{2} \langle \rho_n \rangle \langle V_{ex} \rangle \dots\dots\dots(i)$

[0089] 여기서 $\langle \rho_n \rangle$ 은 상기 평균 나노튜브 (번들) 수 밀도이고 V_{ex} 는 상기 튜브가 부드러움 가정 (extra assumption) 하에서 나노튜브 번들들의 분포에 대한 평균 배제된 부피이다. 부드러움-코어 침투 실린더 (soft-core interpenetrable cylinder)의 배제된 부피는 하기와 같다:

[0090] $\langle V_{ex} \rangle = \pi \langle L \rangle \langle D^2 \rangle + 2 \langle L^2 \rangle \langle D \rangle \langle \sin \theta \rangle \dots\dots\dots(ii)$

[0091] 각각의 번들의 평균 부피가 하기와 같을 경우:

[0092] $\langle V_p \rangle = \pi/4 \{ \langle D^2 \rangle \langle L \rangle \} \dots\dots\dots(iii)$

[0093] (i) 내지 (iii)으로부터, 주어진 메쉬의 충전율 Φ 를 이용하여 번들당 접촉들의 평균 개수에 대한 표현일 것이다:

[0094] $\langle c \rangle = \frac{1}{2} \Phi / V_p V_{ex} \dots\dots\dots(iv)$

[0095] 그러므로, 상기 평균 접촉 밀도 n_j 는 하기와 같다:

[0096] $n_j = \frac{1}{2} (\Phi / V_p)^2 V_{ex} \dots\dots\dots(v)$

[0097] n_j 가 하기에 의해 근사화될 수 있는 것은 상기의 반응식들로부터 나타낼 수 있다:

[0098] $n_j = 4 \Phi^2 \langle D \rangle / (\langle D^2 \rangle)^2 \langle L^2 \rangle / \langle L \rangle^2 \langle \sin \theta \rangle$
 $= 4 \Phi^2 \langle D \rangle / (\langle D^2 \rangle)^2 [\text{var}(L) / \langle L \rangle^2 + 1] \langle \sin \theta \rangle \dots\dots\dots(vi)$

[0099] 그러므로, 상기 필름의 전도성은 그 평균의 제곱에 대한 상기 튜브들의 길이의 평균 제곱의 비율에 의존한다 (the conductivity of the film depends on the ratio of the mean square of length of the tubes to the square of the mean.) 이 비율은 평균의 스퀘어에 기본적으로 길이 분포의 변화이다. 상기의 분석은 또한 잠재적 응용들에 필름 네트워크들을 증착할 때 상기 번들 길이 및 직경 통계적 분포를 고려하는 중요성을 강조한다.

[0100] 상기 스케일, $L > L_c$ 에서 개별적 튜브 또는 번들 저항 도메인들 (bundle resistance dominates)은 접촉 저항 미만이고, 상기 필름 시트 저항 R은 하기와 같이 표현될 수 있다:

[0101] $R = R_j / (n_j * t) \dots\dots\dots(vii)$

[0102] $\sigma_f = k n_j / R_j$ 이고, 그 다음에 필름 두께가 $\alpha t < 1$ 에서, 레짐 (regime) 하에서 전송의 함수로서 두께가 t인 필름의 면저항에 대한 표현에 이르고, $T' = T / (1 - R) = \exp(-\alpha t) = 1 - \alpha t$ 이 된다 (which then leads to the expression for sheet resistance of the film of thickness t as a function of the transmission under the regime where film thickness such that $\alpha t < 1$, then $T' = T / (1 - R) = \exp(-\alpha t) = 1 - \alpha t$.)

[0103] α 는 상기 충전율 Φ 에 효과적 미디어 근사치에 의해 비례하고, 그리고 나서 우리는 모든 상수들을 새로운 상수 k' 로 결합시킨다. (상기 D의 변화가 매우 작다는 (그것은 본원에 실제 경우임) 가정 하에서) 상기 식들을 결합시킴으로써:

[0104] $R = (\pi D^3 / 4 k \Phi^2 t) = \pi D^3 R_j / (4 k' \Phi) \{ \text{var}(L) \langle L^2 \rangle + 1 \} \langle \sin \theta \rangle * 1 / (1 - T')$

[0105] $T' = 1 - A/R$ 로서 쓰여질 수 있다. 더 큰 충전율은 상기 필름의 실제 밀도를 가변하는 함수로서 만곡을 설

명하는 것을 돕는다. 상기 충전율 Φ 은 인자 $\Phi = 1-P$ 에 의해 기공도와 관련된다.

[0106] A의 인코딩은 곡선 T vs. R의 성질을 제어하는 상기 인자들 (factors)이다. 후자의 분석은 우리가 어떻게 곡선이 도핑이 발생 (예를 들어, 도 5에서)할 때, 좌측으로 이동될 것으로 이해하는 것을 도울 수 있다. L 및 D와 같은 모든 파라미터들은 충전율과 마찬가지로 동결 (frozen)된다. Rj는 반도체 튜브들의 도핑이 상기 접합 저항을 감소시키는 것을 돕기 때문에 영향을 받는다. 우리는 접합의 수 밀도가 고정되는 일부 포인트에서 상기 도핑 효과가 포화되고 상기 도핑 효율이 포화될 것 (at some point the effect of doping will saturate the number density of junction is fixed and the doping efficiency will saturate)으로 추측한다.

[0107] 변화가 0이고 모든 튜브들이 동일한 길이이면, 길이에 대한 의존은 거의 주목할 만하지 않았을 것이다. 그리고 A는 동일한 $\pi D^3 Rj / (4k'' \Phi)$ 이다. 그러나 상기 개별적 CNT의 잉크의 네트워크 형태 및 통계가 우리 특성에 의해 증명된 것과 같은 실제 경우가 아니다.

[0108] 이 중대한 시기에, 상기 NT 전도성의 길이 의존이 고려되게 한다. 이것은 전하 캐리어들의 매우 큰 평균 자유 경로로부터 생기며, 일반적으로 SWCNTs에 대해 약 1 μm 이다. 우리는 길이가 1 μm 보다 (1 내지 10 μm) 더 큰 임계값 밀도 함수 분석을 기반으로 하는 계산들로부터 상기 DWCNT를 위한 것을 추측한다. 개별적 DWCNT를 1 μm 보다 더 짧게 하는 것은 더 이상 그것의 전체적인 저항을 증가시키지 않게 된다. 그러므로, 상기 전도성은 수 나노미터의 짧은 길이에서 급격하게 떨어진다. 1 μm 을 초과하는 DWCNTs는 구리보다 거의 일 오더 더 우수한 저항성을 가지고, 길이 100 nm의 SWCNT는 여전히 W의 저항성을 앞지른다. DWCNT에 대해, 평균 자유 경로는 일반적으로 1 μm 보다 더 큰, 일반적으로 약 5 μm 로 계산된다. 상기에 언급된 사실이 테일러 전개식 (Taylor expansion)으로서 튜브 길이의 함수로서 쓰여진 개별적 튜브 전도성의 제1 오더 근사치를 허용한다:

[0109] $\sigma_{NT} = \sigma_{NT0} + \partial\sigma/\partial L * \langle L \rangle$ (viii)

[0110] 우리는 지금 방정식 (viii)의 효과를 고려하고 지금 R은 개별적 튜브에서 L^3 의 스페이스에서 평행한 수많은 튜브들에 의해 나눠진 전기적 컨덕턴스에 (L 및 D에서 변화가 0인 한계에서) 필수적으로 의존한다. R은 상기 튜브들의 길이의 역수 (reciprocal)로서 쓰여질 수 있다. A는 지금 $\pi D^3 Rj / (4k'' \Phi) * 1/\sigma_{NT}$ 와 동일하다. 그러므로 튜브의 길이와 튜브의 중요한 전도성 σ_{NT} 가 또한 특히 $L < L_p$ 스케일에서 네트워크의 전도성을 조절하는 것이 나타난다. 상술한대로 상기 도핑 효과가 포화되기 때문에, 그것의 함수가 접합에서 튜브에서 튜브로 터널링하기 위한 캐리어들에 대해 수평 경로를 제공하는 나노-금속성 입자들을 응집 (nucleate)시키기 위하여 상기 필름들이 기공도의 일정한 정도를 가진다는 사실을 이용하는 것을 상상할 수 있다 (Because as mentioned before the doping effect saturate, one may envisage using the fact the films have a certain degree of porosity to nucleate nano-metallic particles whose function is to provide a parallel path for carriers to tunnel from tube to tube at a junction.)

[0111] 마침내, 상기 튜브들의 병렬 배치 (juxtaposition)의 영향이 처리되고, 상기 인자 $\langle \sin\theta \rangle$ 로 인코딩된다. 이 요인은 상기 튜브의 배열에 의해 영향을 받는다. 상기 평균을 연산하기 위해, 확률 밀도 함수의 적분은 각도 배열 $P_\theta * \sin\theta$ 로 획득된다. 출력이 코사인 함수이기 때문에, 이 요인은 상기 튜브들이 전도성 채널을 따라 일부 바람직한 배열을 가지고 있다면 길이의 영향을 증폭 (amplify)하는 경향이 있다. 균일한 각도 분포를 위해 우리는 전도성 또는 이방성의 임의의 우선성을 예상하지 않을 것이다.

[0112] 이 모델은 상기 튜브 (금속성 또는 반도체)의 타입이 상기 $\sigma_{dc} / \sigma_{opt}$ 비율을 고려할 때 중요하다고 나타낸다. 그러므로 일 부분적인 해결은 상기 CNT-기반 필름에 도핑하는 것이다. 상기 모델은 도핑이 접합 저항이 궁극적으로 도미네이트할 것이기 때문에 결국 작동이 멈춘다고 나타낸다. 이 문제는 그것들의 접합들을 쇼트하기 위해, 합금화 또는 금속화, 또는 PEDOT로 화학적으로 기능화 또는 그밖에 유사한 것에 의해 극복된다. 마지막으로, 상기 모델은 다음 특성들을 따르는 CNT-기반 필름이 바람직함을 나타낸다: 더 작은 직경 튜브들, 더 긴 튜브들, 더 큰 길이의 변화, 및 더 작은 직경의 변화.

[0113] 도 12 및 도 13은 본원에 기술된 임의의 예시적 기술들을 간략하게 리뷰한다. 보다 상세하게는, 도 12는 일 실시예에 따라 CNT-기반 잉크를 적용 및 화학적으로 기능화하기 위해 예시된 기술을 보여주는 순서도이다. CNT-포함 잉크는 S1201 단계에서 제공된다. 상기 CNT-포함 잉크는 예를 들어, 약 1.7 nm의 평균 직경을 가지는 이

중-벽 나노튜브들이 필수적으로 구성되거나 포함할 수 있다. S1203 단계에서, 상기 CNT-포함 잉크의 유동학적 성질들 (rheological properties)은 예를 들어, 임의의 반도체 CNTs가 덜 응집하거나, 함께 응고되는 상기 잉크 내에 위치하도록 상기 잉크에 계면활성제 및/또는 코팅 보조제들을 첨가함으로써 조절될 수 있다. 다시 말해, 상기 CNT-포함 잉크는 더 물같이 (water-like) 제조될 수 있다. 임의의 실시예들에 있어서, 상기 잉크는 수용성일 수 있다. 유기 및/또는 무기 첨가제들 및/또는 용매들은 본 발명의 다른 실시예들에서 필요하지 않을 수 있다. 상기 잉크가 알코올이 임의의 실시예들 (예를 들어, 물을 더 빨리 수증기화하게 만든다)에 첨가될 수 있을지라도, 임의의 실시예들에서 DI 워터 중에 간단하게 용해되도록 제조될 수 있는 것을 이해할 것이다. 임의적으로, 미도시된 단계에서, Ag 나노 와이어들은 상기 잉크 안으로 포함될 수 있다. 상기 조절된 유동학적 특성들을 가지는 상기 잉크는 S1205 단계에서 중간 코팅을 형성하기 위해 기판에 제공될 수 있다. 슬롯 다이 장치는 이 제공을 달성하기 위해 이용될 수 있다. 상기 중간 코팅은 S1207 단계에서 건조되거나 건조되도록 허용된다. 물질 (예를 들어, 오버코팅 또는 보호 물질)은 S1209 단계에서 상기 기판에의 접착력을 향상시키기 위하여 상기 중간 코팅 상에 제공된다. 이 물질은 예를 들어, PVP, PEDOT:PSS, PEDOT:PSS-PEG 복합체, 지르코니아, 실리콘 포함하는 박막, 폴리머 또는 레진, 등을 포함할 수 있다. S1211 단계에서, 상기 중간 코팅은 CNT-포함 박막을 형성하는 것의 중간 코팅을 화학적으로 기능화하기 위해 염 및/또는 초산을 이용하여 도핑된다. 임의의 실시예들에 있어서, 상기 도핑은 상기 PVP가 제공된 것처럼 실질적으로 동일한 시간에 수행될 수 있다. 임의의 실시예들에 있어서, 상기 초산은 H₂SO₄이고, 임의의 실시예들에 있어서, 상기 염은 디아조늄 염 (예를 들어, BDF, OA, 또는 기타 등등)이다. 상기 튜브들은 도핑된 p-형 또는 n-형일 수 있다. S1213 단계에서, 예를 들어, 상기 중간 코팅 또는 분리 전도성 또는 비전도성 (그러나 아마 얇은) 층 상에 제공된 물질을 이용하여, 상기 필름을 실질적으로 평탄화할 수 있다. 임의적으로, 산소 또는 오존은 거기에 위치된 카본을 산화시킴으로써 상기 중간 코팅 및/또는 상기 CNT-포함 필름을 기능화하기 위한 상기 기판에 가깝게 방전 (discharged)될 수 있다. 선택적으로, 미도시된 하나 이상의 단계에 있어서, 은 나노 와이어들은 에틸렌 글리콜 (및/또는 PVP) 내 (in) 존재 중에서 질산 은을 환원시킴으로써 합성될 수 있다. 임의의 실시예들에 있어서, 상기 은 나노 와이어들은 2-5 마이크로미터 길이 및 17-80 nm 직경일 수 있다. 합성된 은 나노 와이어의 현탁액은 상기 CNT-기반 잉크의 적용하기 이전에 상기 유리 기판에 적하될 수 있다. 이와 관련하여, 도 14는 일 실시예에 따라 제조된 은 나노 와이어들의 투과 전자 현미경 사진 (transmission electron microscope; TEM) 이미지이다.

[0114] 도 13은 일 실시예에 따른 CNT-기반 잉크를 적용 및 합금화 및/또는 화학적으로 기능화하기 위한 예시된 기술을 나타내는 순서도이다. CNT-포함 잉크는 S1301 단계에 제공된다. 상기 CNT-포함 잉크는 필수적으로 이중-벽 나노튜브로 구성되거나 포함할 수 있다. S1303 단계에서, 상기 CNT-포함 잉크의 조절된 유동학적 성질들은, 예를 들어, 임의의 반도체 CNTs가 덜 응집하거나, 함께 응고되는 상기 잉크 내에 위치하도록 및/또는 상기 잉크가 더 물같이 되도록 조절될 수 있다. 상기 잉크는 S1305 단계에서 중간 코팅 (예를 들어, 슬롯 다이 장치를 이용하여)을 형성하기 위하여 상기 기판에 제공된다. 그리고 나서 S1307 단계에서 상기 중간 코팅은 건조되거나 건조되도록 허용된다. S1309 단계에서, 물질 (예를 들어, PVP)은 상기 기판에 대한 접착력을 향상시키기 위하여 상기 중간 코팅 상에 제공된다. 임의적으로, S1311 단계에서, 상기 중간 코팅은 상기 CNT-포함 박막 형성 중에 상기 중간 코팅을 화학적으로 기능화하기 위하여 도핑된다. 예시적 도핑 기술들은 상기에 상세히 기술된다. PdCl₂의 용액이 제공되고, 상기 중간 코팅은 S1313 단계에서 상기 PdCl₂의 용액에 노출된다. 상기 Pd는 상기 중간 코팅 내의 접합들에서 응집하도록 상기 중간 코팅을 상기 CNT-포함한 박막을 형성하는 중에 기공도를 감소시킨다. 결국, 이것은 가시 투과율이 상대적으로 변하지 않은 채로 남아 있는 동안 면저항을 감소시킨다. S1315 단계에서, 은도금 용액이 제공되고, 상기 중간 코팅은 예를 들어, 상기 중간 코팅에 접합들을 쇼트하도록, 상기 은도금 용액에 노출된다. 상기 중간 코팅은 상기 PdCl₂의 용액에 상기 중간 코팅을 노출 이후에 상기 은도금 용액에 노출될 수 있다. 상기 은도금 용액은 탈이온수 중에 질산 은을 용해함으로써 준비될 수 있다. 오버코팅 또는 보호 층 (예를 들어, PEDOT:PSS, 지르코니아, 실리콘-기반 박막, 폴리머 및/또는 레진들을 포함함)이 S1317 단계에서 상기 노출에 이어서 상기 중간 코팅 상에 제공된다. S1319 단계에서, 상기 CNT-포함 필름은 표면 거칠기를 감소시키기 위해 실질적으로 평탄화할 수 있다. 이 평탄화는 오버코팅 또는 보호 층을 통해, 또는 추가적 층의 증착을 통해 수행될 수 있다.

[0115] 본원에서 사용된 "상에 (on)", "~에 의해 지지된 (supported by)", 및 기타 등등과 같은 용어는 2 가지 요소가 명확하게 표현되지 않는 한, 서로 직접적으로 인접하다는 것으로 해석되어서는 안된다. 다시 말하면, 그 사이

의 하나 이상의 층들이 있을지라도, 제1 층 상에 있을 수 있거나 제2 층에 의해 지지될 수 있다.

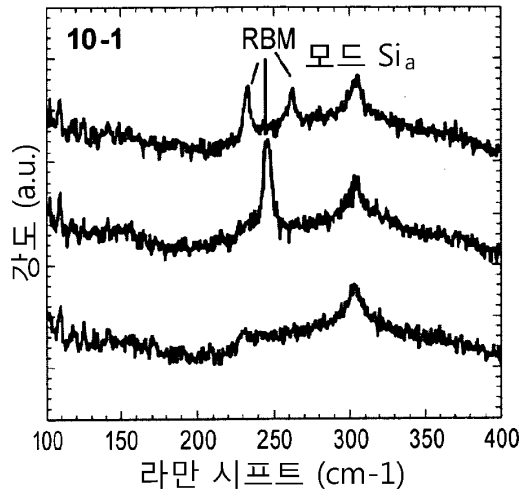
[0116] 본 발명이 현재 가장 실용적이고 및 바람직한 실시예로 여겨질 수 있으나, 본 발명이 상기 기술된 실시예에 제한되지 않는 것이고 첨부된 청구항의 사상과 범위 내에 포함된 다양한 변형과 유사한 장치 배열들을 커버 (cover)하게 할 의도라는 것은 이해될 것이다.

부호의 설명

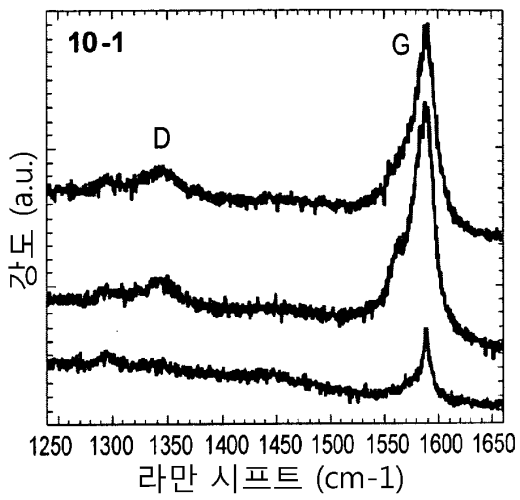
- [0117] 802: 디스플레이
- 804: 투명한 접착제
- 806: 얇은 유리 시트
- 808: PET 호일
- 810: 스페이서들
- 812: 에지 밀봉들
- 814: 제 1 CNT-기반 층
- 816: 제 2 CNT-기반 층
- 1002: 유리 기관
- 1004: 투명 애노드 층
- 1006: 정공 전송 층
- 1008: 전자 전송 및 발광 층
- 1010: 캐소드 층
- 1102: 유리 기관
- 1104: 반사-방지 코팅
- 1106: 흡수 층들
- 1108: n-형 반도체 층
- 1110: p-형 반도체
- 1112: 후면 컨택
- 1114: 제 1 CNT-기반 층
- 1116: 제 2 CNT-기반 층
- 1118: 임의 층

도면

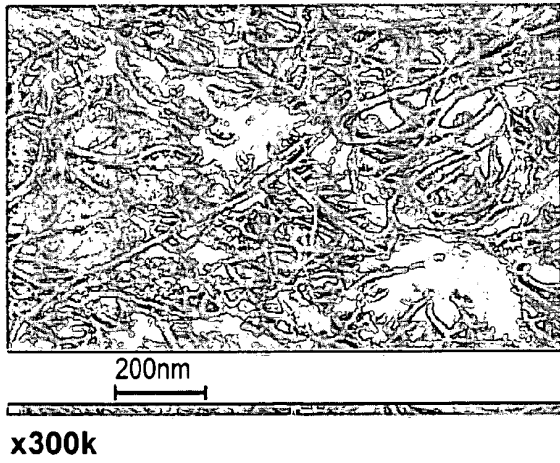
도면1a



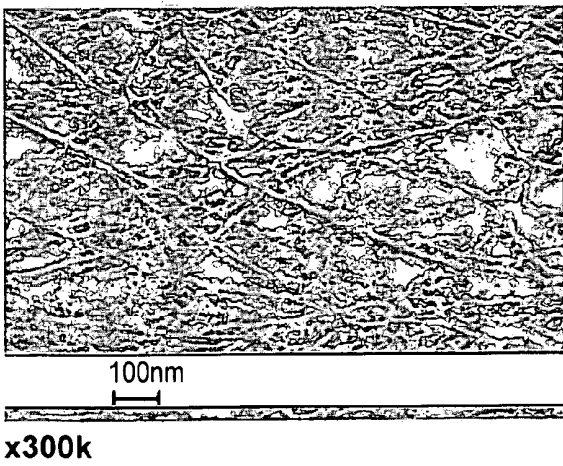
도면1b



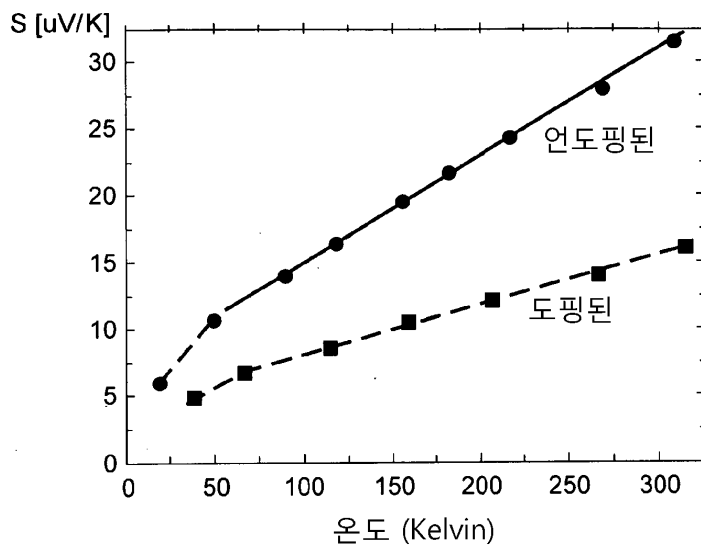
도면2a



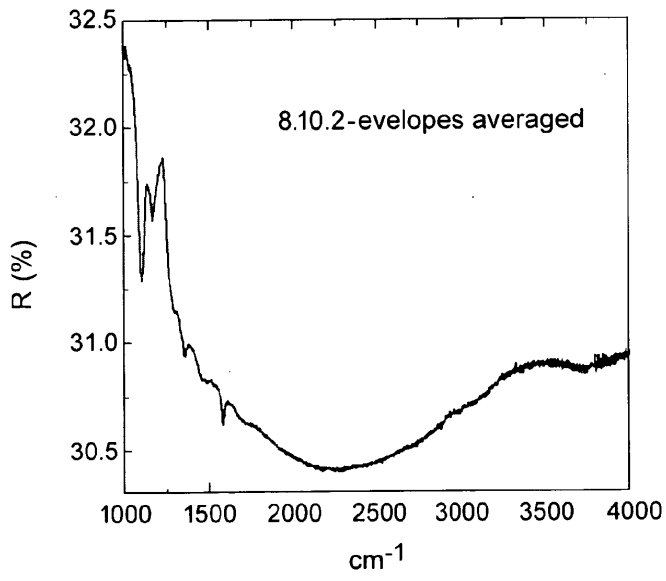
도면2b



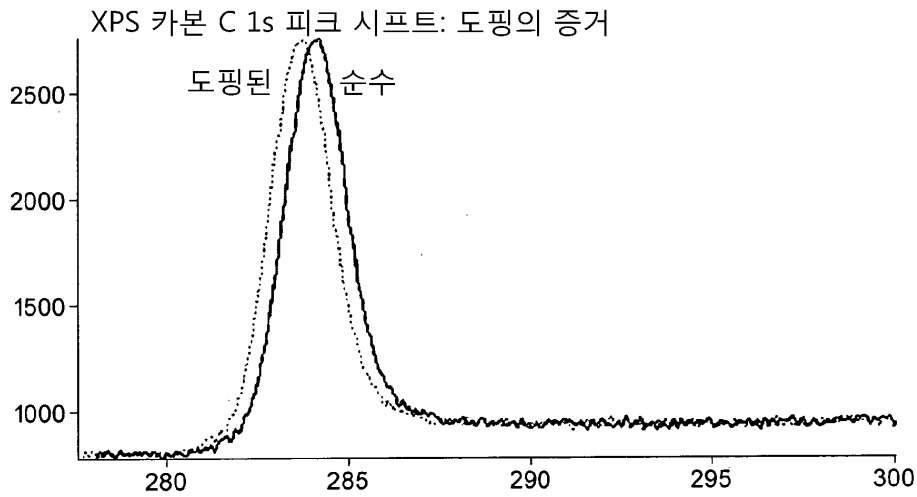
도면3a



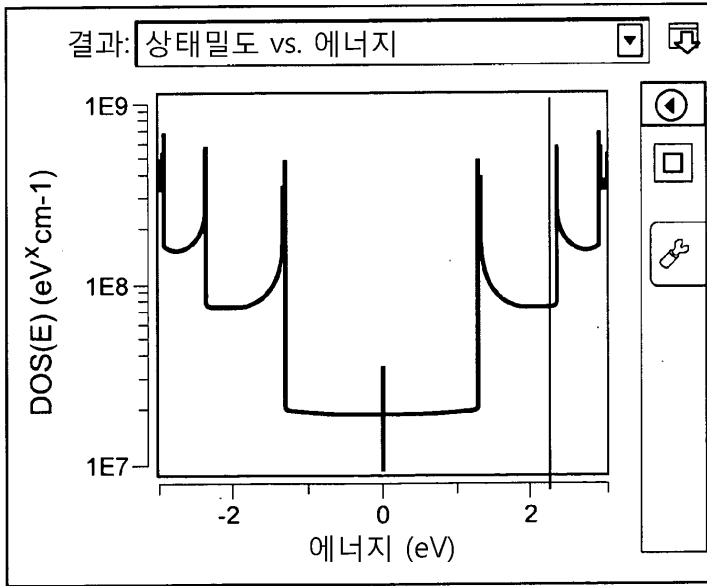
도면3b



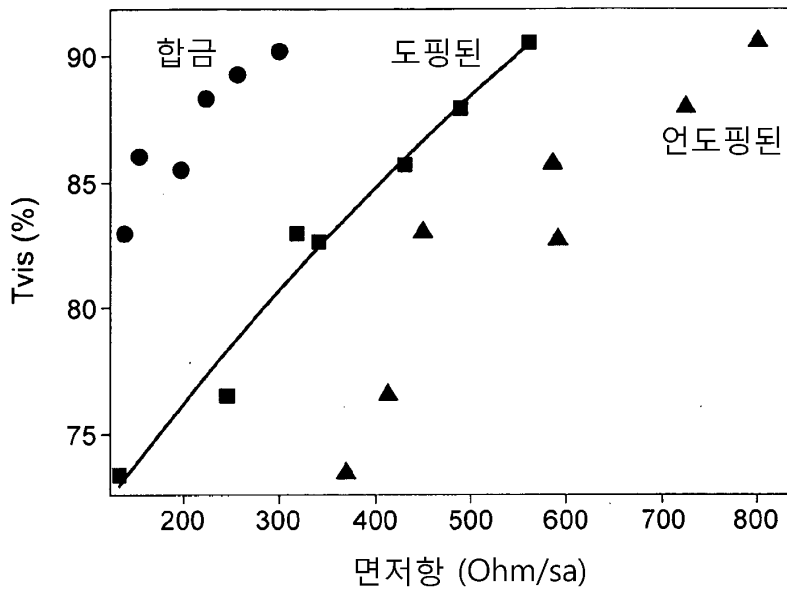
도면3c



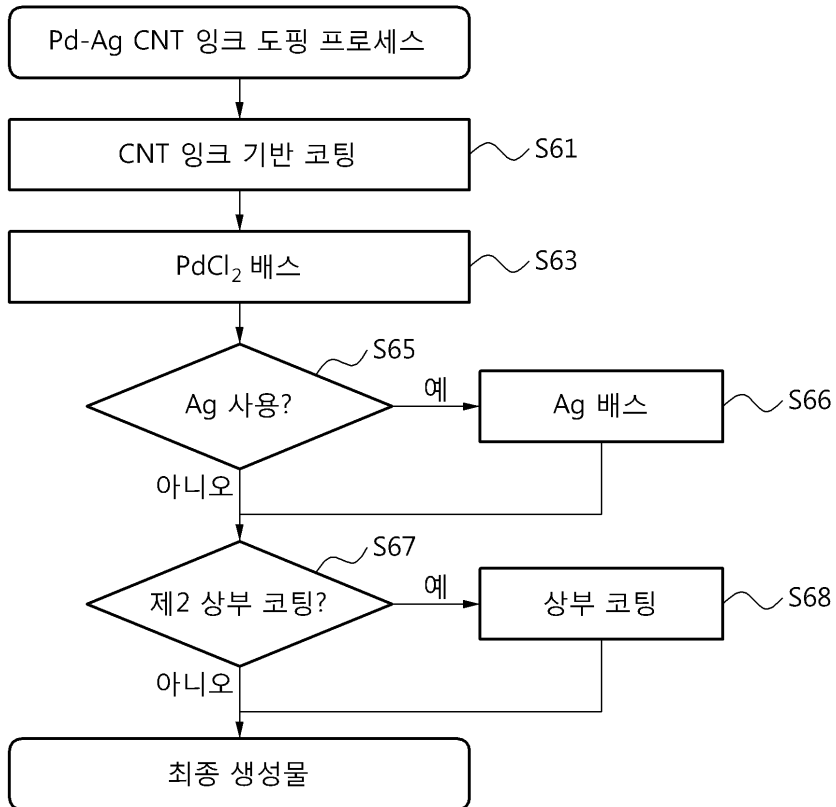
도면4



도면5



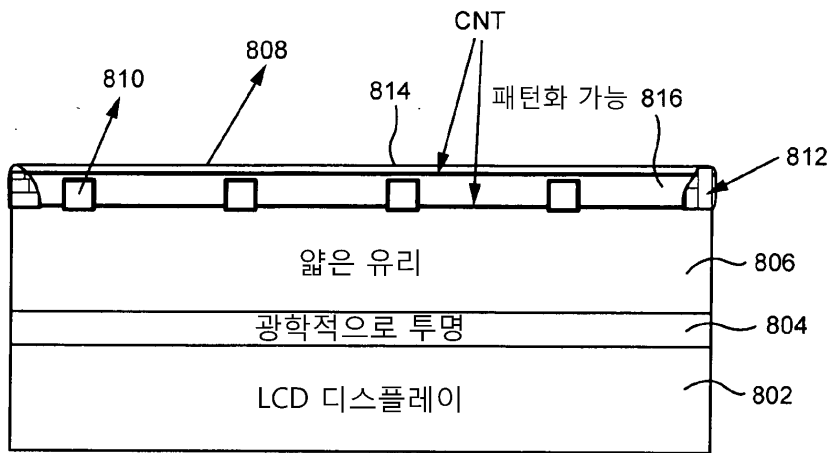
도면6



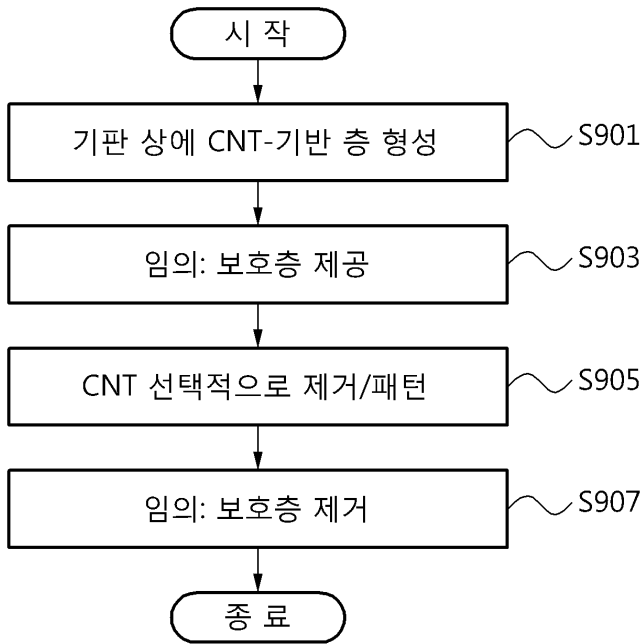
도면7

SN	CNT 링크		상부 코팅		PdCl2		Ag		프리 옵틱스 Y 2C	프리 SR AVG	프리 옵틱스 Y 2C	프리 SR AVG	포스트 Y 2C	포스트 SR AVG	Δ%T	ΔSR	Set ΔSR AVG	Set Δ%T AVG
	로드	속도	로드	속도	농도	노출	농도	노출										
Control 1	n/a	n/a	n/a	n/a	1/20	30s	n/a	n/a	91.48	n/a	91.47	n/a	91.47	n/a	-0.01			
Control 2					1/20	30s	0.01g	15s	91.41	n/a	91.6	n/a	91.6	n/a	0.19			
1	5	3	5	3	1/20	30s	n/a	n/a	88.84	621.5	89.03	488.75	89.03	488.75	0.19	-132.75		
2	5	3	5	3	1/20	10s	n/a	n/a	87.59	667	87.21	620.5	87.21	620.5	-0.38	-46.5		
3	5	3	5	3	1/50	30s	n/a	n/a	87.36	642.5	87.72	570.5	87.72	570.5	0.36	-72		
4	5	3	5	3	1/50	10s	n/a	n/a	89.64	479	89.29	398	89.29	398	-0.35	-81	-83.0625	-0.045
5	5	3	5	3	1/20	30s	0.01g	15s	87.54	611	85.77	n/a	85.77	n/a	-1.77			
6	5	3	5	3	1/20	10s	0.005g	15s	89.2	593.25	80.88	n/a	80.88	n/a	-8.32			
7	5	3	5	3	1/50	30s	0.01g	15s	87.49	693	87.59	n/a	87.59	n/a	0.1			
8	5	3	5	3	1/50	10s	0.005g	15s	87.57	653.5	86.96	n/a	86.96	n/a	-0.61			-2.65
9	10	3	10	3	1/20	30s	n/a	n/a	88.59	499.25	86.87	582	86.87	582	-1.72	82.75		
10	10	3	10	3	1/20	10s	n/a	n/a	88.13	494.25	84.57	563.5	84.57	563.5	-3.56	69.25		
11	10	3	10	3	1/50	30s	n/a	n/a	81.28	560.5	80.67	452.25	80.67	452.25	-0.61	-108.25		
12	10	3	10	3	1/50	10s	n/a	n/a	80.95	721.25	81.27	411.75	81.27	411.75	0.32	-309.5	-66.4375	-1.3925
13	10	3	10	3	1/20	30s	0.01g	10s	78.9	587.75	79.18	439.25	79.18	439.25	0.28	-148.5		
14	10	3	10	3	1/20	10s	0.005g	10s	80.36	569.5	79.92	465.5	79.92	465.5	-0.44	-104		
15	10	3	10	3	1/50	30s	0.01g	10s	80.41	597.5	79.24	405.25	79.24	405.25	-1.17	-192.25		
16	10	3	10	3	1/50	10s	0.005g	10s	78.73	591	78.15	458.5	78.15	458.5	-0.58	-132.5	-144.3125	-0.4775

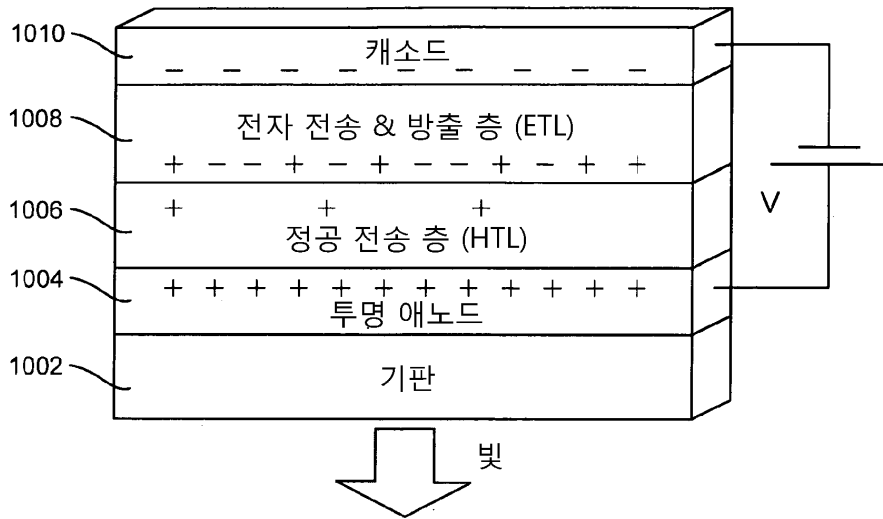
도면8



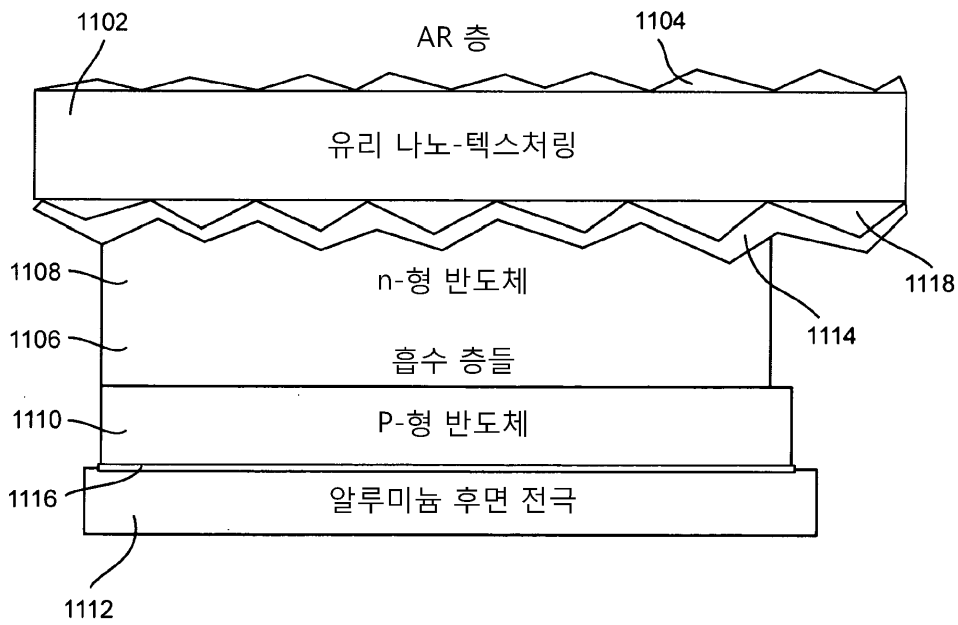
도면9



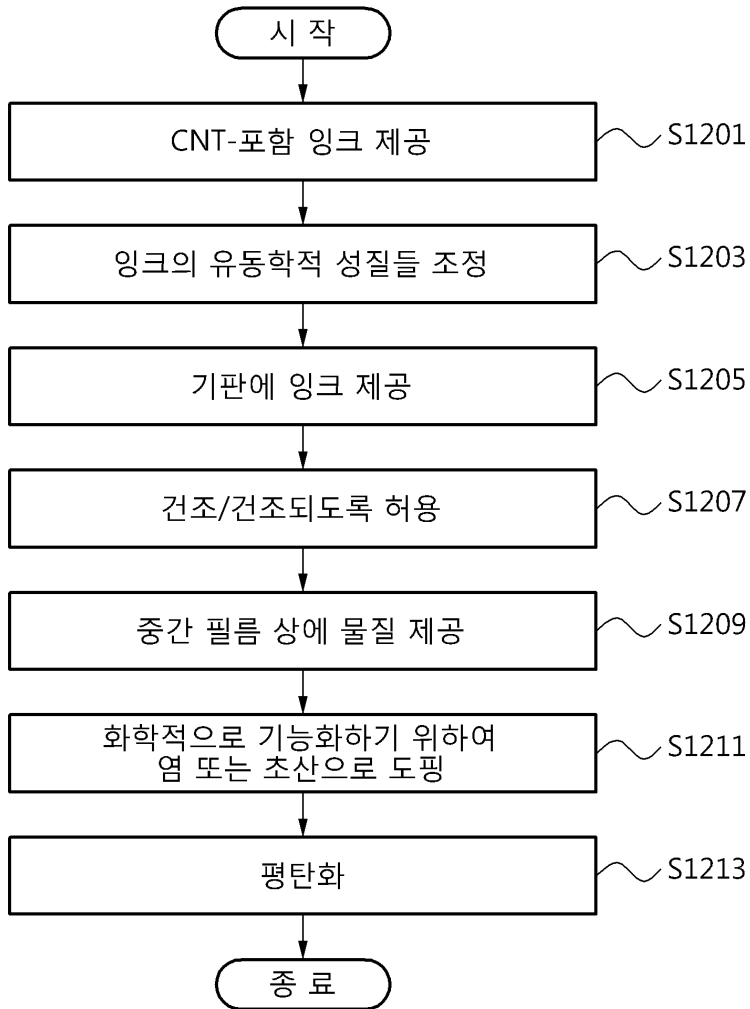
도면10



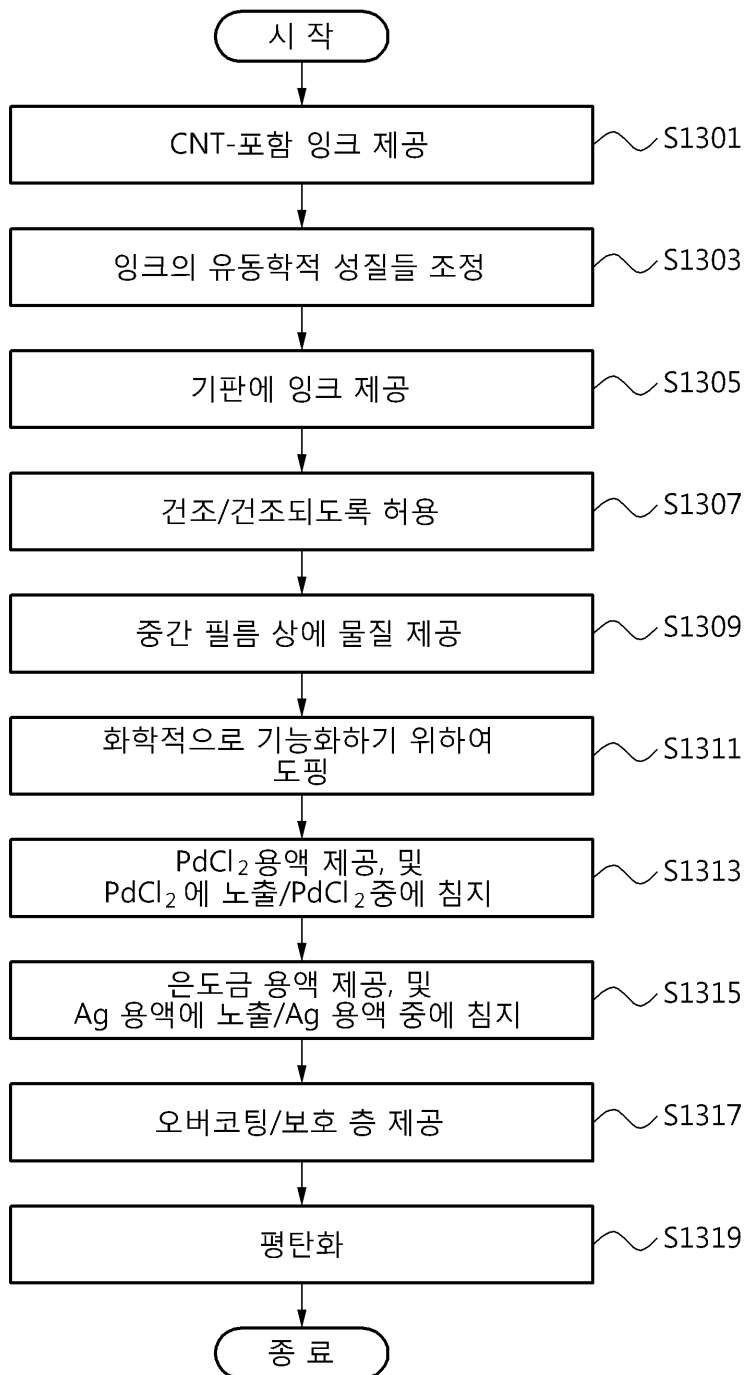
도면11



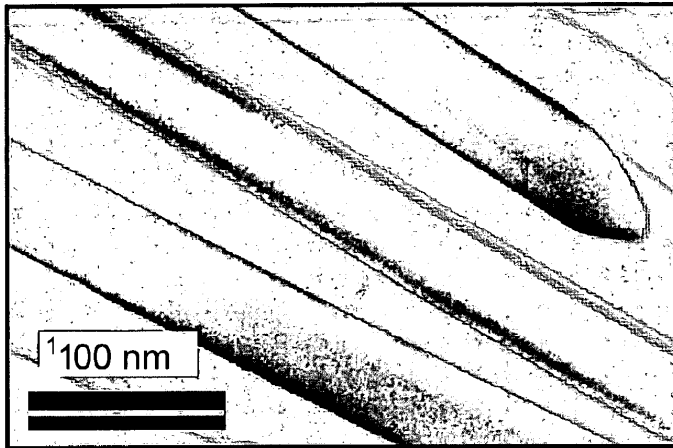
도면12



도면13



도면14



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제2항

【변경전】

제1 CNT-기반 전도층

【변경후】

제1 CNT-기반 전도성 층

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제3항

【변경전】

제1 CNT-기반 층

【변경후】

제1 CNT-기반 전도성 층

【직권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제4항

【변경전】

제2 CNT-기반 층

【변경후】

제2 CNT-기반 전도성 층

【직권보정 4】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제13항

【변경전】

제1 및 제2 CNT-기반 층(들)

【변경후】

제1 및 제2 투명, 전도성 CNT-기반 층(들)

【직권보정 5】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제7항

【변경전】

제1 및 제2 CNT-기반 층들

【변경후】

제1 및 제2 투명, 전도성 CNT-기반 층들

【직권보정 6】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제9항, 제12항

【변경전】

제1 및 제2 CNT-기반 층들

【변경후】

제1 및 제2 투명, 전도성 CNT-기반 층들

【직권보정 7】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제5항

【변경전】

제1 CNT-기반 층

【변경후】

제1 CNT-기반 전도성 층