



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0109965  
(43) 공개일자 2014년09월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**H01B 1/22** (2006.01) **G02F 1/1343** (2006.01)  
**H05K 3/02** (2006.01) **B23K 26/36** (2014.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7019612
- (22) 출원일자(국제) 2012년12월10일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년07월15일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2012/068731
- (87) 국제공개번호 WO 2013/095971  
국제공개일자 2013년06월27일
- (30) 우선권주장  
61/578,521 2011년12월21일 미국(US)

- (71) 출원인  
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자  
웰레라이트 마크 제이  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
바에트콜드 존 피  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
양영준, 김영

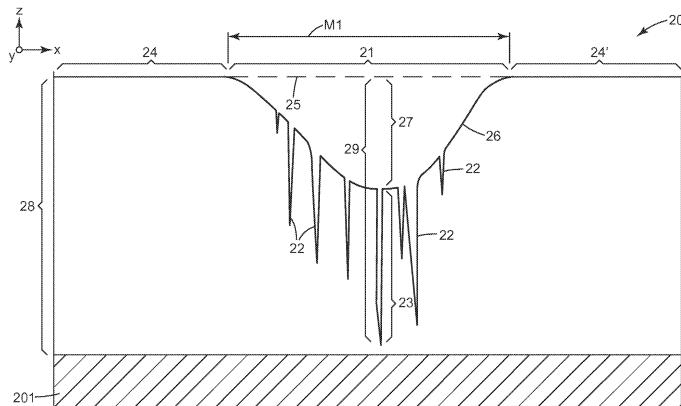
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 은 나노와이어-기반 투명 전기 전도성 코팅의 레이저 패턴화

### (57) 요 약

투명 기판(14; 201)과; 투명 기판(14; 201)의 주 표면의 적어도 일부분 상에 배치되며 복수의 상호연결 금속성 나노와이어를 포함하는 전기 전도성 층(12), 및 전기 전도성 층(12)의 적어도 일부분 상에 배치된 중합체 오버코트 층(16)을 포함하는 복합층(18; 28)을 포함하며; 여기서, 복합층의 패턴은 복합층의 x-y 평면의 x-축 및 y-축과 복합층의 x-y 평면 내로의 z-축을 포함하고, 패턴은 복합층(18; 28)의 x-y 평면에서 복수의 전기 전도성 영역(24, 24')을 형성하고, 전기 전도성 영역들(24, 24')은 전기 절연성 트레이스들(21)에 의해 서로 분리되고, 각각의 전기 절연성 트레이스는 복합층(18; 28)의 x-y 평면의 z-축 내로 벌리를 형성하고, 벌리는 복합층(18; 28)의 x-y 평면에 대해 최대 깊이(27)가 50 나노미터 내지 100 나노미터의 범위이고, 벌리는 단면 폭(M1)이 10 마이크로미터 내지 1000 마이크로미터의 범위이고, 벌리는 복합층(18; 28)의 x-y 평면의 z-축 내로 추가로 50 나노미터 내지 100 나노미터 범위의 깊이(23)를 갖는 복수의 크레비스(22)를 추가로 포함하는, 투명 전기 전도체(10; 20). 투명 전극(10; 20)을 패턴식 조사하여 전기 절연성 트레이스(21)를 생성하는 방법이 또한 개시된다.

**대 표 도** - 도2



(72) 발명자

스트라딩거 존 제이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

우 평팬

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

레추가 히야신스 엘

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

니르말 마노즈

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

투명 기판, 및

복합층을 포함하며;

복합층은

투명 기판의 주 표면의 적어도 일부분 상에 배치되며 복수의 상호연결 금속성 나노와이어(interconnecting metallic nanowire)를 포함하는 전기 전도성 층, 및

전기 전도성 층의 적어도 일부분 상에 배치된 중합체 오버코트(overcoat) 층을 포함하고;

여기서, 복합층의 패턴은 복합층의 x-y 평면의 x-축 및 y-축과 복합층의 x-y 평면 내로의 z-축을 포함하고, 패턴은 복합층의 x-y 평면에서 복수의 전기 전도성 영역을 형성하고, 전기 전도성 영역들은 전기 절연성 트레이스(trace)들에 의해 서로 분리되고, 전기 절연성 트레이스의 각각은 복합층의 x-y 평면의 z-축 내로 밸리(valley)를 형성하고, 밸리는 복합층의 x-y 평면에 대해 최대 깊이가 10 나노미터 내지 100 나노미터의 범위이고, 밸리는 단면 폭이 10 마이크로미터 내지 1000 마이크로미터의 범위이고, 밸리는 복합층의 x-y 평면의 z-축 내로 추가로 50 나노미터 내지 100 나노미터 범위의 깊이를 갖는 복수의 크레비스(crevice)를 추가로 포함하는 투명 전기 전도체.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 적어도 일부의 크레비스의 깊이는, 복합층의 x-y 평면에 대해, 복합층의 x-y 평면의 z-축 내로 100 나노미터 이상인 투명 전기 전도체.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 밸리는 밸리의 에지를 따라 측면 릿지(lateral ridge)를 가지며, 측면 릿지는 밸리의 최대 깊이에 대해 표면 평면 위로 z-축을 따라 1% 이하로 융기하는 투명 전기 전도체.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 오버코트 층은 적어도 하나의 다작용성 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물을 포함하는 투명 전기 전도체.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 오버코트 층은 금속 산화물 나노입자를 포함하는 투명 전기 전도체.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 오버코트 층은 전기활성(electroactive) 중합체를 포함하는 투명 전기 전도체.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 상호연결 금속성 나노와이어는 은을 포함하는 투명 전기 전도체.

### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 투명 기판은 약 5 마이크로미터 내지 약 1000 마이크로미터 범위의 두께를 갖는 층인 투명 전기 전도체.

### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 전기 전도성 층은 두께가 약 50 나노미터 내지 약 1 마이크로미터의 범위인 투명 전기 전도체.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 복합층은 두께가 약 50 나노미터 내지 약 1 마이크로미터의 범위인 투명 전기 전도체.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 전기 절연성 트레이스는 복수의 전기 전도성 영역에서 전기 전도성 영역들 사이에 1 메가옴 초과의 전기 저항을 제공하는 투명 전기 전도체.

#### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 투명 전기 전도체를 포함하는 물품.

#### 청구항 13

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 투명 전극을 제조하는 방법으로서,

투명 전기 전도성 필름을 제공하는 단계 - 투명 전기 전도성 필름은 투명 기판, 및 복합층을 포함하고; 복합층은 투명 기판의 주 표면의 적어도 일부분 상에 배치되며 복수의 상호연결 금속성 나노와이어를 포함하는 전기 전도성 층, 및 전기 전도성 층의 적어도 일부분 상에 배치된 종합체 오버코트 층을 포함함 -; 및

패턴에 따라 투명 전기 전도성 필름을 패턴식으로(patternwise) 조사하여 투명 전극을 제공하는 단계를 포함하는 방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 패턴식 조사는 레이저를 사용한 조사를 포함하는 방법.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 레이저는 펄스형(pulsed) UV 레이저인 방법.

#### 청구항 16

제14항에 있어서, 레이저는 연속파(continuous wave) UV 레이저인 방법.

#### 청구항 17

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 패턴식 조사는 투명 전기 전도성 필름의 롤-투-롤(roll-to-roll) 처리를 포함하는 방법.

#### 청구항 18

제13항에 있어서, 패턴식 조사는 복수의 상호연결 금속성 나노와이어 중 적어도 일부를 절단(severing)하는 것을 포함하는 방법.

#### 청구항 19

제13항에 있어서, 패턴식 조사는 조사된 영역 내에서의 복수의 상호연결 금속성 나노와이어 중 적어도 일부의 봉괴(disrupting) 및 조사된 영역 내에서의 금속성 나노와이어로부터 비-전도성, 비-나노와이어 층 내로의 금속의 재분배(redistributing)를 포함하는 방법.

## 명세서

## 배경기술

[0001] 매우 다양한 유형의 디스플레이 디바이스들의 기능에 필수적인 투명 전극에서 전도체로서 인듐 주석 산화물(ITO)이 널리 사용된다. ITO는 많은 결점을 갖는다. 이러한 결점으로는 가요성 기판(substrate) 상에서의 취급을 어렵게 만들 수 있는 취성(brittleness), 및 중합체 필름 상에 ITO 층을 사용하는 구조물에서 반사 손실을 초래할 수 있는 높은 굴절률이 포함된다. 후자는, 전극/활성층 계면에서의 반사 손실이 투과율의 감소로 이어질 수 있고, 결국 더 낮은 명암비 및 디스플레이 성능의 저하를 야기할 수 있다는 점에서, 액정 기반 디바이스에서 특히 문제가 된다. 더욱이, ITO 필름은 일반적으로 진공 처리를 사용하여 침착되는데, 이는 고가의 진공 침착 장비가 용이하게 입수 가능하지 않은 경우에 문제가 될 수 있다. 이는 또한, 고가이고 제한적이며 잠재적으로 전략적인 자원인 인듐 금속의 이용가능성에 의존적이다. 그러므로, ITO에 기반하지 않으며 롤-투-롤(roll-to-roll) 습식 코팅 처리에 의해 제조될 수 있는 대안적인 투명 전도성 전극이 이용 가능하다면 다수의 가요성 디스플레이 디바이스가 이득을 얻을 수 있다.

[0002] 은은 임의의 공지된 재료 중 가장 높은 벌크 전도도(bulk conductivity)를 갖는다. 그 결과로, 롤-코팅 가능한 ITO 대체물로서 우수한 전망을 나타내는 코팅의 한 부류가 은 나노와이어(silver nanowire)이다. 이러한 재료는 슬롯 다이 및 그라비어와 같은 표준 롤-투-롤 코팅 방법을 사용하여 액체 분산액으로부터 코팅될 수 있다. 그러한 코팅은 높은 가시광 투과율 및 낮은 탁도(haze)와 함께 우수한 전도도를 제공할 수 있지만, 일부 응용에서, 특히 나노와이어 형태의, 은의 산화적 및 화학적 불안정성은, 은 층을 기계적, 화학적, 및 환경적 열화 및 후속적인 전도도 특성 손실로부터 보호하도록, 은 층을 위한 보호 오버코트(overcoat)를 사용하는 것을 필요로 할 수 있다.

### 발명의 내용

[0003] 투명 전도체를 이용하는 많은 유형의 현대의 디스플레이 및 전자 디바이스에서, 전도체는 잘 정의된 기하학적 형태(well-defined geometry)를 갖는 전도성 트레이스(trace)를 얻도록 패턴화될 수 있어야 할 필요가 있다. ITO의 경우에, 많은 방법이 이를 달성하는 데 이용 가능핚데, 특히 리소그래피 방법 및 레이저 애블레이션(laser ablation) 방법이 그러하다. 둘 모두가 결점을 갖는다. 리소그래피 방법은 일반적으로 느리며 다단계 습윤 처리를 수반한다. 레이저 패턴화는 애블레이션 부스러기를 발생시킬 수 있으며, 이는 레이저 트레이스의 에지 상에 재침착될 수 있어서, 융기된 트레이스 에지 프로파일로 이어지며, 이는 특히 2개의 대향하는 투명 전도체 필름 사이에 광학적으로 또는 전기적으로 활성인 얇은 층을 포함하는 얇은 가요성 구조물에서 디바이스 단락(device shorting)에 관한 문제를 야기할 수 있다. 투명 전도체의 레이저 패턴화에 있어서는 개선이 필요하다.

[0004] 일 태양에서, 본 발명은 투명 전극을 개시한다. 투명 전기 전도체는 투명 기판과; 투명 기판의 주 표면의 적어도 일부분 상에 배치되며 복수의 상호연결 금속성 나노와이어(interconnecting metallic nanowire)를 포함하는 전기 전도성 층, 및 전기 전도성 층의 적어도 일부분 상에 배치된 중합체 오버코트 층을 포함하는 복합층을 포함하며; 여기서, 복합층의 패턴은 복합층의 x-y 평면의 x-축 및 y-축과 복합층의 x-y 평면 내로의 z-축을 포함하고, 패턴은 복합층의 x-y 평면에서 복수의 전기 전도성 영역을 형성하고, 전기 전도성 영역들은 전기 절연성 트레이스들에 의해 서로 분리되고, 각각의 전기 절연성 트레이스는 복합층의 x-y 평면의 z-축 내로 밸리(valley)를 형성하고, 밸리는 복합층의 x-y 평면에 대해 최대 깊이가 10 나노미터 내지 100 나노미터의 범위이고, 밸리는 단면 폭이 10 마이크로미터 내지 1000 마이크로미터의 범위이고, 밸리는 복합층의 x-y 평면의 z-축 내로 추가로 50 나노미터 내지 100 나노미터 범위의 깊이를 갖는 복수의 크레비스(crevice)를 추가로 포함한다.

[0005] 일부 실시 형태에서, 중합체 오버코트 층은 안티몬 주석 산화물, 아연 산화물, 인듐 주석 산화물, 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 나노입자를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 전도성 층 없이 투명 기판 상에 배치된 중합체 오버코트 층의 시트 저항은 약  $10^7 \text{ ohm/sq}$  초과이다.

[0006] 다른 태양에서, 본 발명은, 투명 기판과; 투명 기판의 주 표면의 적어도 일부분 상에 배치되며 복수의 상호연결 금속성 나노와이어를 포함하는 전기 전도성 층, 및 전기 전도성 층의 적어도 일부분 상에 배치된 중합체 오버코트 층을 포함하는 복합층을 포함하는 투명 전기 전도성 필름을 제공하는 단계; 및 패턴에 따라 투명 전기 전도성 필름을 패턴식 조사하여(patternwise irradiating), 복합층에 패턴을 포함하는 패턴식 조사된 투명 전기 전도성 필름을 제공하는 단계를 포함하며; 여기서, 복합층의 패턴은 복합층의 x-y 평면의 x-축 및 y-축과 복합층의 x-y 평면 내로의 z-축을 포함하고, 패턴은 복합층의 x-y 평면에서 복수의 전기 전도성 영역을 형성하고, 전기 전도성 영역들은 전기 절연성 트레이스들에 의해 서로 분리되고, 각각의 전기 절연성 트레이스는 복합층의 x-y 평면의 z-축 내로 밸리를 형성하고, 밸리는 복합층의 x-y 평면에 대해 최대 깊이가 10 나노미터 내지 100 나노미터의 범위이고, 밸리는 단면 폭이 10 마이크로미터 내지 1000 마이크로미터의 범위이고, 밸리는 복합층의

x-y 평면의 z-축 내로 추가로 50 나노미터 내지 100 나노미터 범위의 깊이를 갖는 복수의 크레비스를 추가로 포함하는 방법을 개시한다.

[0007] 본 발명의 실시 형태에 따른 나노구조화된(nanostructured) 필름은 전형적으로 은 나노와이어들의 상호연결된 네트워크(들)를 포함한다. 그러한 네트워크(들)는 바람직하게는 실질적으로 전기 전도성이다. 추가적으로 그러한 필름은 광학적으로 투명할 수 있다.

[0008] 층 또는 층들이, 약 400 nm 내지 약 700 nm의 입사 전자기 방사선의 적어도 일부분의 80% 이상이 층 또는 층들을 통과하도록 허용할 때, 필름이 "투명하다"고 말한다.

[0009] 필름이 실질적으로 광학적으로 깨끗하여(clear), 전극의 반대쪽 면에서 물체를 볼 때, 20:20 시력을 갖는 육안에 의해 물체의 왜곡이 시작적으로 거의 또는 전혀 관찰되지 않을 때, 필름이 "광학적으로 투명하다"고 말한다.

[0010] "전기 전도성 영역"은  $10^4 \text{ ohm/sq}$  (ohm per square) 미만의 시트 저항을 갖는 필름의 영역을 지칭한다.

[0011] "전기 절연성 트레이스"는, 2점 탐침(two point probe)을 사용하여 측정할 때,  $10^6 \text{ ohm}$  이상의 저항을 제공하는, 전기 전도성 영역들 사이의 트레이스를 지칭한다.

[0012] 본 발명의 이들 및 다른 태양들이 하기의 상세한 설명에 기재된다. 어떠한 경우에서도 상기 개요가 청구 요지에 대한 제한으로서 해석되어서는 안 되며 청구 요지는 본 명세서에 기술된 바와 같은 특허청구범위에 의해서만 한정된다.

### 도면의 간단한 설명

[0013] <도 1>

도 1은 본 명세서에 기재된 투명 전극의 예시적인 실시 형태의 전도성 부분의 단면도를 나타내고;

<도 2>

도 2는 본 명세서에 기재된 패턴화된 투명 전극 내의 절연성 트레이스의 이상적인 프로파일 도면이고;

<도 3a 내지 도 3d>

도 3a 내지 도 3d는 레이저 트레이스를 나타내는, 본 명세서에 기재된 투명 전극의 현미경 가시광 이미지이고;

<도 4a 내지 도 4d>

도 4a 내지 도 4d는 레이저 트레이스를 나타내는, 본 명세서에 기재된 투명 전극의 현미경 가시광 이미지이고;

<도 5a 내지 도 5c>

도 5a는 투명 전극의 예시적인 실시 형태에서의 레이저 트레이스의 원자력 현미경 이미지이고, 도 5b 및 도 5c는 도 5a의 레이저 트레이스의 프로파일 분석 결과이고;

<도 6a 및 도 6b>

도 6a는 투명 전극의 예시적인 실시 형태에서의 레이저 트레이스의 원자력 현미경 이미지이고, 도 6b는 도 6a의 레이저 트레이스의 프로파일 분석 결과이고;

<도 7a 및 도 7b>

도 7a는 투명 전극의 예시적인 실시 형태에서의 레이저 트레이스의 원자력 현미경 이미지이고, 도 7b는 도 7a의 레이저 트레이스의 프로파일 분석 결과이고;

<도 8a 및 도 8b>

도 8a는 투명 전극의 예시적인 실시 형태에서의 레이저 트레이스의 원자력 현미경 이미지이고, 도 8b는 도 8a의 레이저 트레이스의 프로파일 분석 결과이고;

<도 9a 및 도 9b>

도 9a 및 도 9b는 조사되지 않은 필름 샘플의 원자력 현미경 이미지이고;

<도 10a 및 도 10b>

도 10a는 투명 전극의 예시적인 실시 형태에서의 레이저 트레이스의 원자력 현미경 이미지이고, 도 10b는 도 10a의 레이저 트레이스의 프로파일 분석 결과이고;

<도 11>

도 11은 투명 전극의 예시적인 실시 형태에서의 레이저 트레이스의 암시야 가시광 현미경 사진(darkfield visible micrograph)이고;

<도 12a 및 도 12b>

도 12a는 투명 전극의 예시적인 실시 형태에서의 레이저 트레이스의 원자력 현미경 이미지이고, 도 12b는 도 12a의 레이저 트레이스의 프로파일 분석 결과이고;

<도 13>

도 13은 투명 전극의 예시적인 실시 형태에 대한 흡광 스펙트럼이고;

<도 14a 및 도 14b>

도 14a 및 도 14b는 각각 ITO PET 필름 상의 레이저 트레이스의 원자력 현미경 이미지 및 프로파일 분석 결과이고;

<도 15>

도 15는 투명 전도성 필름 샘플에서의 레이저 트레이스의 200X 배율에서의 가시광 현미경 사진이다.

### **발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0014]

도 1은 본 발명의 투명 전극(10)(즉, 투명 전기 전도체)의 예시적인 실시 형태의 단면도를 나타내는데, 이는 투명 전극의 복수의 전기 전도성 영역 중 하나를 나타낸다. 투명 전극(10)은 투명 기판(14)의 주 표면의 적어도 일부분 상에 배치된 상호연결 금속성 나노와이어의 전기 전도성 층(12)을 포함하며, 중합체 오버코트 층(16)이 전기 전도성 층(12) 상에 배치된다. 중합체 오버코트 층(16) 및 전기 전도성 층(12)은 함께 복합층(18)(즉, 중합체 나노와이어 층)을 형성한다. 복수의 전기 전도성 영역을 분리하는 전기 절연성 트레이스는 도 1에 나타나 있지 않다.

[0015]

도 2는 본 발명의 패턴화된 투명 전기 전도체(20)(즉, 투명 전극)의 이상적인 프로파일 도인데, 이는, 예를 들어, 도 5b, 도 5c, 도 6b, 도 7b, 도 8b, 도 10b 및 도 12b에 도시된 원자력 현미경("AFM"; AFM은 실시예 색션에서 더욱 상세하게 기술됨) 프로파일 데이터의 태양들을 설명하기 위해 전기 절연성 트레이스(21)의 태양들을 나타낸다. 투명 전기 전도체(20)의 이상적인 프로파일 도면은 복합층(28)의 x-y 평면의 x-축 및 y-축(복합층(28)의 상호연결 금속성 나노와이어는 도시되지 않음) 및 복합층(28)의 x-y 평면 내로의 z-축에 대해 배향된다. 전기 절연성 트레이스(21)는 전기 전도성 영역들(24, 24')을 분리하는 벨리(26)를 형성하며, 벨리(26)는 최대 깊이(27) 및 단면 폭(M1)을 갖는다. 전기 절연성 트레이스(21)는 복합층(28)의 x-y 평면의 z-축 내로 추가로 깊이(23)를 갖는 복수의 크레비스(22)를 추가로 포함한다. 도 2에 나타낸 실시 형태는 z-축을 따라 단지 복합층(28) 내에서만 연장하는 벨리(26) 및 복수의 크레비스(22)를 나타내지만, (도시되지 않은) 일부 실시 형태에서 복수의 크레비스(22)는 z-축을 따라 투명 기판(201) 내로 연장할 수 있다. (도시되지 않은) 일부 실시 형태에서, 벨리(26)의 최대 깊이(27)는 z-축을 따라 투명 기판(201) 내로 연장할 수 있다.

[0016]

전형적으로 본 발명의 전기 절연성 레이저 트레이스는 이를 절연성 레이저 트레이스의 단면 분석에 있어서 2가지 수준의 구조를 갖는다: 레이저 빔의 폭에 거의 상응하는 폭을 가지며 코팅 및 레이저 출력에 따라 10 nm 미만으로부터 100 nm 초과에 이르는 범위일 수 있는 깊이를 갖는 넓은 주 벨리(primary valley; 즉, 트렌치(trench))에, 최대 50 내지 100 nm의 깊이를 갖는 은 나노와이어의 형상으로 상대적으로 예리한 크레비스가 겹쳐져 있다.

[0017]

본 발명의 전기 절연성 레이저 트레이스의 실시 형태는 이상적인 것으로부터 벗어나는 특징부를 가질 수 있다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 레이저 트레이스는 펄스형 레이저가 투명 전극을 통과한 곳에 위치된 일련의 스폿(spot)일 수 있다. 펄스형 레이저 트레이스의 AFM 이미지는 실시예 색션(예를 들어, 도 5a, 도 6a, 도 7a, 도 8a, 도 10a 및 도 12a 참조)에서 볼 수 있는데, 이상적인 것으로부터의 다양한 정도로 벗어난 것이

관찰된다.

[0018] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 투명 전극(20)은 광학적으로 투명하다. 투명 전극(20)은, 전기 전도성 특성의 손실 없이 휘어져서, 만곡된 표면에 순응하는(conformable) 디스플레이를 제공할 수 있도록 가요성일 수 있다.

[0019] 본 발명의 투명 전극의 전기 전도성 영역은, 전기 전도성 (약  $10^4$  ohm/sq 미만의 시트 저항)이며 전자기 스펙트럼의 적어도 일부분의 방사선을 투과하는 스트립, 평면 또는 표면을 갖는 투명 기판을 포함한다. 특히, 투명 전극은, 투명 기판과, 투명 기판 상에 배치되며 금속성 나노와이어를 포함하는 전도성 층, 전도성 층 상에 배치되며 안티몬 주석 산화물, 아연 산화물 및 인듐 주석 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 나노입자를 선택적으로 포함하는 중합체 오버코트 층을 포함하고, 여기서 전도성 층 없이 투명 기판 상에 배치된 중합체 오버코트 층의 시트 저항은 약  $10^7$  ohm/sq 초과이다.

[0020] 투명 전극은, 광학 성능이, 낮은 탁도 및 높은 가시광 투과율을 필요로 하는 디스플레이 응용에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 그러한 디스플레이에는, (a) 투명 전극을 포함하는 제1 전극 - 투명 기판은 제1 기판을 포함함 -; (b) 제2 기판; 및 (c) 중합체 오버코트 층과 제2 기판 사이에 배치되는 이미지 형성 재료를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제2 기판은 투명하다. 일부 실시 형태에서, 제2 기판은 불투명하다. 투명 전극이 사용될 수 있는 예시적인 디스플레이에는, 중합체 분산형(polymer-dispersed) 액정 디스플레이, 액정 디스플레이, 전기영동 디스플레이, 전기변색(electrochromic) 디스플레이, 전계발광(electroluminescent) 디스플레이 및 플라즈마 디스플레이가 포함된다.

[0021] 전도성 재료로서 은을 이용하여 제조되는 투명 전극이 알려져 있다. 국제특허 공개 WO 2008/046058호 (알레만드(Allemand) 등)에 기재된 바와 같이, 은은, 은 나노와이어, 메시 또는 라인의 형태로 이용될 때 투명 전도성 재료로서 이용될 수 있다. 은 코팅은 높은 가시광 투과율 및 낮은 탁도와 함께 우수한 전도도를 제공하지만, 일부 응용에서, 특히 나노와이어 형태의, 은의 산화적 및 화학적 불안정성은, 은 층을 위한 보호 오버코트의 사용을 필요로 할 수 있다. 보호 오버코트는 은의 전도도 손실을 야기할 수 있는 기계적 손상 및 환경적 열화로부터 은을 보호할 수 있다.

[0022] 은을 위한 보호 오버코트에는 전기 절연 특성을 갖는 오버코트가 포함된다. 보호 오버코트는, 은 나노와이어 없이, 기판 상의 보호 오버코트의 코팅이 약  $10^{12}$  ohm/sq 초과의 시트 저항을 갖는 경우에 전기 절연 특성을 갖는 것으로 간주된다. UV-경화성 아크릴 수지와 같은 재료는 절연 특성을 가지며 보호 오버코트를 제조하는 데에 특히 유용하다.

[0023] 은을 위한 보호 오버코트에는 전도 특성을 갖는 오버코트가 포함된다. 보호 오버코트는, 은 나노와이어 없이, 기판 상의 보호 오버코트의 코팅이 약  $10^4$  ohm/sq 미만의 시트 저항을 갖는 경우에 전도 특성을 갖는 것으로 간주된다. 전도 특성을 갖는 보호 오버코트를 제조하는 데 유용한 재료에는 ITO를 포함하는 다양한 유형의 진공-적용된 코팅이 포함되나, 이러한 접근법은 상기에 기재된 이유들로 인해 ITO 그 자체에 대해서는 유익하지 않다. 전도성 보호 오버코트는 또한 전도성 중합체를 포함할 수 있으나, 이 재료는 가시 영역에서 강하게 흡광 한다. 예를 들어, 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜) 폴리(스티렌 설포네이트)(종종 PEDOT/PSS로 지칭됨)가 널리 사용되나, 이것은 남색(deep blue)이다. 전도성 중합체, 예를 들어, PEDOT/PSS, 다른 폴리티오펜, 및 폴리아닐린이 또한, 최대  $10^9$  ohm/sq의 오버코트 시트 저항을 제공하도록 적용되는 오버코트로서 사용될 수 있다. 그러한 오버코트는 OLED 디바이스 구조물에서 특히 유용하다.

[0024] 일부 실시 형태에서, 투명 전극은 탁도를 거의 또는 전혀 나타내지 않는데, 이는 투명 전극이 약 10% 이하(일부 실시 형태에서, 약 5% 이하, 또는 심지어 약 2% 이하)의 탁도 값을 가질 수 있음을 의미한다. 투명 전극 상에 수직으로 입사되는 광의 경우, 탁도 값은 총 투과광 강도에 대해, 수직 방향으로부터 4도 초과만큼 벗어난 투과광 강도의 비(ratio)이다. 본 명세서에 개시된 탁도 값은 ASTM D1003에 기재된 절차에 따라 탁도계(미국 메릴랜드주 실버 스프링 소재의 비와이케이-가드너(BYK-Gardiner)로부터 상표명 "헤이즈-가드 플러스"(HAZE-GARD PLUS)로 입수가능함)를 사용하여 측정하였다.

[0025] 일부 실시 형태에서, 투명 전극은 가시광 스펙트럼(약 400 nm 내지 약 700 nm)의 적어도 일부분에 걸쳐 약 80% 내지 약 100% (일부 실시 형태에서, 약 90% 내지 약 100%, 약 95% 내지 약 100%, 또는 심지어 약 98% 내지 약 100%)의 높은 광 투과율을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 투명 전극은 가시광 스펙트럼 (약 400 nm 내지 약 700 nm)의 적어도 일부분에 걸쳐 약 80% 이상, 약 90% 내지 약 100%, 또는 약 90% 내지 약 95%의 높은 광 투과율,

및 약 0.01% 내지 약 5% 미만의 탁도 값을 갖는다.

[0026] 전도성 층은 종횡비(aspect ratio)가 약 10 초과인 금속성 나노와이어를 포함하는데, 종횡비는 입자의 길이를 그의 직경으로 나누어 결정된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 금속성 나노와이어는 금속, 금속 합금, 또는 금속 산화물을 포함하는 금속 화합물을 포함하는 금속성 와이어를 지칭한다. 금속성 나노와이어의 적어도 하나의 단면 치수는 500 nm 미만 (일부 실시 형태에서, 200 nm 미만 또는 심지어 100 nm 미만)이다. 종횡비는 약 10 초과, 약 50 초과, 약 100 초과, 또는 약 10 내지 약 100,000이다. 금속성 나노와이어는 은, 금, 구리, 니켈, 및 금-도금된(gold-plated) 은을 포함하는 임의의 금속을 포함할 수 있다. 일 실시 형태에서, 금속성 나노와이어는, 예를 들어 국제특허 공개 WO 2008/046058호 (알레만드 등)에 기재된 것과 같은 은 나노와이어를 포함한다. 은 나노와이어는 국제특허 공개 WO 2008/046058호에 기재된 바와 같이 제조할 수 있거나 또는 상업적 공급처 (예를 들어, 미국 노스캐롤라이나주 샬럿 소재의 블루 나노(Blue Nano); 미국 캘리포니아주 라 졸라 소재의 씨쉘(Seashell); 및 미국 샌프란시스코 소재의 나노갭 유에스에이(Nanogap USA))로부터 입수할 수 있다.

[0027] 금속성 나노와이어는 투명 기판의 표면 상에 전도성 네트워크를 형성한다. 일반적으로, 소정 용매 중 금속성 나노와이어의 분산액을 제조하고 투명 기판 상에 코팅한 후에, 코팅을 건조하여 용매를 제거한다. 금속성 나노와이어와 함께 안정한 분산액을 형성하는 임의의 용매, 예를 들어, 물, 알코올, 케톤, 에테르, 탄화수소, 방향족 탄화수소, 및 이들의 상용성(compatible) 혼합물이 사용될 수 있다. 금속성 나노와이어를 포함하는 분산액은, 코팅 제형에 전형적으로 사용되는 첨가제 (예를 들어, 계면활성제, 결합제, 점도 조절을 위한 재료, 및 부식 억제제)를 포함할 수 있다. 분산액 제형의 최적화와 코팅 및 건조 조건은 국제특허 공개 WO 2008/046058호 (알레만드 등)에 기재되어 있다.

[0028] 일반적으로, 전도성 층의 두께는 사용되는 특정 금속성 나노와이어, 중합체 오버코트 층의 특성, 및 이미징(imaging) 재료에 따라 좌우된다. 대부분의 경우에, 디스플레이의 성능에 대한 임의의 악영향 및 비용을 최소화하기 위하여, 사용되는 금속성 나노와이어의 양을 최소화하는 것이 바람직하다. 전도성 층은 금속성 나노와이어에 부가하여 다양한 성분을 포함할 수 있다. 일 실시 형태에서, 전도성 층은 금속성 나노와이어로 본질적으로 이루어진다. 다른 실시 형태에서, 전도성 층은 약 40 중량% 초과의 금속성 나노와이어를 포함하는데, 나머지 중량%는 결합제 및 계면활성제와 같은 첨가제로 구성된다.

[0029] 전도성 층의 두께는 전형적으로 약 500 nm 미만이다. 일부 실시 형태에서, 전도성 층은 나노와이어의 메시 또는 네트워크의 형태이거나 또는 투명 기판의 표면에 걸쳐 다소 불연속적인 형태이다. 일부 실시 형태에서, 금속성 나노와이어는, 투명 전도성 영역과 투명 비-전도성 영역을 포함하는 패턴을 형성하도록, 투명 기판 상에 배치된다. 예시적인 패턴은 라인들의 어레이, 또는 약 5 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터 이상만큼 서로 이격된, 이산된(discrete) 전도성 영역들을 포함한다.

[0030] 전형적으로, 사용되는 특정 금속성 나노와이어 및 전도성 층의 두께는, 투명 기판 상에 배치되는 층의 요구되는 시트 저항에 의해 결정된다. 시트 저항의 전형적인 범위는 약 10 ohm/sq 내지 약 5000 ohm/sq인데, 바람직한 범위는 특정 디바이스 및 응용에 따라 좌우된다. 유기 발광 다이오드(OLED) 디바이스의 경우, 전형적인 시트 저항은 약 10 내지 약 50 ohm/sq이며; PLDC 및 콜레스테릭 액정 디바이스의 경우, 전형적인 시트 저항은 약 50 내지 약 250 ohm/sq이고; 전기영동 디스플레이 디바이스의 경우, 전형적인 시트 저항은 약 50 내지 약 2000 ohm/sq이다.

[0031] 전도성 층의 시트 저항은 접촉(contact) 방법 및 비-접촉(non-contact) 방법에 의해 측정될 수 있다. 접촉 방법에서는, 전압계에 연결된 두 개의 금속 접점을 포함하는 2점 탐침을, 탐침이 층과 접촉하도록, 전도성 층 상에 배치한다. 비-접촉 방법에서는, 무접점 탐침을 갖는 장비(예를 들어, 미국 위스콘신주 프레스컷 소재의 델콤 프로덕츠, 인크.(Delcom Products Inc.)로부터 상표명 "델콤 717B 논-콘택트 컨덕턴스 모니터"(DELCOM 717B NON-CONTACT CONDUCTANCE MONITOR)로 입수 가능한 장비)를 사용할 수 있다.

[0032] 투명 전극은 하기에서 기재된 바와 같이 상이한 유형의 디스플레이들에서 사용될 수 있다. 일부 디스플레이에서, 투명 전극은 광이 전극을 통해 투과되어 관찰자(viewer)를 향하도록 설계될 필요가 있다. 이러한 경우에, 전도성 층의 성분 및 두께는, 층의 광학 특성이 특정 요건을 충족시키도록 선택될 필요가 있다.

[0033] 금속성 나노와이어가 부식 및 마모와 같은 부정적인 환경적 요인으로부터 보호되도록, 중합체 오버코트 층이 전도성 층 상에 배치된다. 구체적으로, 중합체 오버코트 층은 수분(moisture), 미량(trace amount)의 산, 산소, 및 황과 같은 부식성 요소들의 투과성(permeability)을 방지하거나 적어도 최소화하도록 설계될 수 있다.

[0034] 일반적으로, 중합체 오버코트 층은 예비-중합(pre-polymerize)되거나 되지 않을 수 있는 유기 성분으로부터 형

성된다. 유기 성분은, 중합체 오버코트 층이 전도성 층 상에 형성될 수 있고 전도성 층이 부식 및 마모로부터 보호되지만 생성되는 디스플레이에서 요구되는 대로 기능할 수 있는 한 특별히 제한되지 않다.

[0035] 일부 실시 형태에서, 중합체 오버코트 층은, 분자량이 약 500 g/mol 미만인 소분자, 분자량이 500 g/mol 초과 내지 약 10,000 g/mol인 올리고머, 및 분자량이 10,000 g/mol 초과 내지 약 100,000 g/mol인 중합체를 포함할 수 있는 단량체와 같은 하나 이상의 중합성 성분을 포함하는 중합성 제형으로부터 형성된다. 중합성 단량체 또는 올리고머는 화학 방사선 (예를 들어, 가시광, 자외 방사선, 전자 빔 방사선, 열 및 그 조합), 또는 광화학적 으로, 열적으로, 또는 산화환원적으로(redox) 개시될 수 있는 임의의 다양한 통상적인 음이온, 양이온, 자유 라디칼 또는 기타 중합 기술을 사용하여 경화될 수 있다.

[0036] 중합체 오버코트 층을 형성하기에 적합한 중합성 기의 대표적인 예에는 에폭시 기, 에틸렌계 불포화 기, 알릴옥시 기, (메트)아크릴레이트 기, (메트)아크릴아미드 기, 시아노에스테르 기, 비닐 에테르 기, 및 그 조합이 포함된다. 단량체는 1작용성 또는 다작용성일 수 있으며, 중합 시에 가교결합된 네트워크를 형성하는 것이 가능할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 지칭하며, (메트)아크릴아미드는 아크릴아미드 및 메타크릴아미드를 지칭한다.

[0037] 유용한 1작용성 단량체에는 스티렌, 알파-메틸스티렌, 치환된 스티렌, 비닐 에스테르, 비닐 에테르, N-비닐-2-피롤리돈, (메트)아크릴아미드, N-치환된 (메트)아크릴아미드, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 아이소-옥틸 (메트)아크릴레이트, 노닐페놀 에톡실레이트 (메트)아크릴레이트, 아이소노닐 (메트)아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 아이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 부탄다이올 모노(메트)아크릴레이트, 베타-카르복시에틸 (메트)아크릴레이트, 아이소부틸 (메트)아크릴레이트, 치환족 에폭사이드, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, 말레산 무수물, 이타콘산, 아이소데실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-비닐카프로락탐, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 하이드록실 작용성 폴리카프로락톤 에스테르 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 하이드록시아이소프로필 (메트)아크릴레이트, 하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시아이소부틸 (메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 및 그 조합이 포함된다.

[0038] 내구성, 가요성, 전도성 층 및/또는 투명 기판에 대한 접착성, 내후성, 및 투과성을 제공하기 위하여, 중합성 올리고머 및 중합체를 포함하는 적합한 고분자량 성분이 중합체 오버코트 층 내에 포함될 수 있다. 이러한 고분자량 성분은 중합체 오버코트 층을 형성하기 위한 적합한 코팅 제형을 얻는 데에 또한 유용할 수 있으며, 예를 들어, 점도 체어를 제공하거나 경화 시 층의 수축을 감소시키는 데 사용될 수 있다. 올리고머 및/또는 중합체 자체는 직쇄형(straight-chained), 분지형(branched) 및/또는 환형(cyclic)일 수 있다. 분지형 올리고머 및/또는 중합체는 비슷한 분자량의 직쇄형 대응물보다 낮은 점도를 갖는 경향이 있다.

[0039] 예시적인 중합성 올리고머 및 중합체에는 지방족 폴리우레тан, (메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리아미드, 에폭시 중합체, 폴리스티렌(스티렌의 공중합체를 포함함) 및 치환된 스티렌, 실리콘-함유 중합체, 플루오르화된 중합체, 및 그 조합이 포함된다. 일부 응용에서, 폴리우레тан (메트)아크릴레이트 올리고머 및/또는 중합체는 개선된 내구성 및 내후성 특징을 가질 수 있다. 이러한 재료는 또한 방사선 경화성 단량체, 특히 (메트)아크릴레이트 단량체로부터 형성되는 반응성 희석제에 용이하게 용해 가능한 경향이 있다. 예시적인 중합성 올리고머 및 중합체는, 우레탄 (메트)아크릴레이트, 에폭시 (메트)아크릴레이트, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 폴리에테르 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴화된 (메트)아크릴, (메트)아크릴화된 실리콘, 비닐 (메트)아크릴레이트, 및 (메트)아크릴화된 오일과 같은 상기에 기재된 작용기들의 조합을 포함한다.

[0040] 중합체 오버코트 층은 또한 중합 가능하지 않은 유기 성분으로부터 형성될 수 있으며, 특히, 일부 수성 및/또는 유기 용매-기반 제형 중의 다른 오버코트 성분들과 간단히 배합하고 전도성 층 위에 코팅한 후에 임의의 휘발성 물질을 제거하여 중합체 오버코트 층을 형성할 수 있는 중합체로부터 형성될 수 있다. 예시적인 중합체에는 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리(비닐알코올) 공중합체 및 폴리에스테르가 포함된다.

[0041] 1작용성 단량체의 특정 예에는 상기에 기재된 것들이 포함된다. 다작용성 단량체의 특정 예에는 웬타에리트리톨 트라이아크릴레이트 (미국 웬실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머 컴퍼니(Sartomer Co.)로부터 상표명 "SR 444C"로 입수가능함), 헥산다이올 디아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트 올리고머 (예를 들어, 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "CN 981 B88"로, 그리고 미국 코네티컷주 월링포드 소재의 사이텍 인더스트리즈(Cytec

Industries)로부터 상표명 "UCECOAT 7655" 및 "UCECOAT 7689"로 입수 가능한 그러한 올리고머를 포함함)가 포함된다.

[0042] 예비 형성된(preformed) 중합체의 특정 예에는 폴리메틸메타크릴레이트 (루사이트 인터내셔널, 인크.(Lucite International, Inc.)로부터 상표명 "엘바사이트(ELVACITE) 2041"로 입수 가능한 그러한 폴리메틸메타크릴레이트를 포함함), 폴리스티렌, 폴리티오펜 (미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 플렉스트로닉스, 인크.(Plextronics, Inc.)로부터 상표명 "플렉스코어(PLEXCORE) OC RG-1100" 및 "플렉스코어 OC RG-1200"로 입수 가능한 그러한 폴리티오펜을 포함함), 및 폴리비닐부티랄 (미국 미주리주 세인트루이스 소재의 솔루티아 인크.(Solutia Inc.)로부터 상표명 "BUTVAR"로 입수 가능한 그러한 폴리비닐부티랄을 포함함)이 포함된다.

[0043] 일부 실시 형태에서, 중합체 오버코트 층은 다작용성 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물을 포함한다. 예를 들어, 중합체 오버코트 층은 메틸 (메트)아크릴레이트 중합체, 및 다작용성 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물을 포함할 수 있다. 다른 예를 들면, 중합체 오버코트 층은 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머 및 다작용성 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물을 포함할 수 있다.

[0044] 중합체 오버코트 층은 또한, 직경이 약 500 nm 미만 (일부 실시 형태에서, 약 10 nm 내지 약 500 nm, 또는 심지어 약 40 nm 내지 약 200 nm)이며 안티몬 주석 산화물, 아연 산화물, 인듐 주석 산화물, 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 나노입자를 포함할 수 있다. 이러한 금속 산화물 나노입자는 열수 합성 방법(hydrothermal synthetic method)에 의해 제조할 수 있거나 또는 상업적 공급처 (예를 들어, 대한민국 소재의 어드밴스트 나노 프로덕츠(Advanced Nano Products); 미국 일리노이주 데스 플레인스 소재의 석경 에이티 인크.(Sukgyung AT Inc.); 및 미국 뉴저지주 파시파니 소재의 에보닉 테구사 코포레이션(Evonik Degussa Corp.))로부터 입수할 수 있다.

[0045] 중합체 오버코트 층은 층의 요구되는 특성 및 성능이 얻어지는 한, 유기 성분 및 나노입자를 임의의 상대량(relative amount)으로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 유기 성분 대 나노입자의 중량 비는 약 85:15 내지 약 25:75, 및 심지어 일부 실시 형태에서 약 75:25 내지 약 40:60일 수 있다.

[0046] 중합체 오버코트 층의 두께는, 층이 금속성 나노와이어를 부식 및 마모로부터 보호하고 층의 요구되는 특성 및 성능이 얻어지는 한, 특별히 제한되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 중합체 오버코트 층의 두께는 약 1 마이크로미터 미만, 및 심지어 일부 실시 형태에서 약 50 nm 내지 약 1 마이크로미터이다. 일부 예시적인 실시 형태에서, 중합체 오버코트 층은, 금속성 나노와이어의 일부분이 중합체 오버코트 층의 표면으로부터 돌출되어 전도성 층에 대한 액세스(access)가 가능해지도록, 전도성 층 상에 배치될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 금속성 나노와이어는 중합체 오버코트 층의 표면으로부터 돌출되지 않으며, 전도성 층은 중합체 오버코트 내의 개구 또는 투명 전극의 에지에 있는 개구를 통해 액세스된다. 일부 실시 형태에서, 금속성 나노와이어는 중합체 층의 표면으로부터 돌출되지 않으며, 전도성 층은 중합체 오버코트 층의 얇은 부분을 통해 액세스된다.

[0047] 일반적으로, 중합체 오버코트 층의 구체적인 성분 및 양, 층 두께 등은 많은 요인들, 예를 들어, 사용되는 유기 성분, 나노입자, 금속성 나노와이어의 화학적 성질, 전도성 층 내에 존재하는 금속성 나노와이어의 양, 전도성 층의 두께, 이미징 재료, 및 투명 전극이 사용되는 디스플레이의 유형에 따라 좌우될 것이다.

[0048] 일부 실시 형태에서, 중합체 오버코트 층은, 가시광 스펙트럼 (약 400 nm 내지 약 700 nm)의 적어도 일부분에 걸쳐, 약 80% 내지 약 100% (일부 실시 형태에서, 약 90% 내지 약 100%, 약 95% 내지 약 100%, 또는 심지어 약 98% 내지 약 100%)의 높은 광 투과율을 갖는 광학적으로 깨끗한 층을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 중합체 오버코트 층은 약 5% 미만 (일부 실시 형태에서, 약 3% 미만, 또는 심지어 약 1% 미만)의 탁도 값을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 중합체 오버코트 층은 약 0.1 내지 약 5% 미만 (일부 실시 형태에서, 약 0.1 내지 약 3% 미만, 또는 심지어 약 0.1 내지 약 1% 미만)의 탁도 값을 갖는다.

[0049] 중합체 오버코트 층은 층, 투명 전극, 및 투명 전극이 포함되는 디스플레이의 요구되는 특성에 따라 선택된다. 중합체 오버코트 층을 위한 코팅 제형을, 전도성 층 없이 투명 기판 상에 직접 코팅하고, 경화, 건조 등을 수행하여 중합체 오버코트 층을 형성한다. 이어서, 코팅된 투명 기판의 시트 저항을 측정함으로써 중합체 오버코트 층의 성능을 결정한다. 전도성 층 없이 투명 기판 상에 배치된 중합체 오버코트 층의 시트 저항은 약  $10^7$  ohm/sq 초과이어야 한다. 일부 실시 형태에서, 시트 저항은 약  $10^7$  ohm/sq 내지 약  $10^{12}$  ohm/sq이다. 주어진 중합체 오버코트 층에 대해, 시트 저항은 층의 두께를 변경함으로써 달라질 수 있으며, 금속성 나노와이어가 부식 및 마모로부터 보호되는 한, 층은 요구되는 만큼 얇을 수 있다. 중합체 오버코트 층의 시트 저항은 상기에

기재된 것과 같은 접촉 방법 및 비-접촉 방법에 의해 측정될 수 있다.

[0050] 일부 실시 형태에서, 투명 기판은 실질적으로 광학적으로 깨끗하여, 기판의 반대쪽 면에서 물체를 볼 때, 물체의 왜곡이 거의 또는 전혀 관찰되지 않거나 또는 약간의 허용가능한 수준의 왜곡이 관찰된다. 일부 실시 형태에서, 투명 기판은 탁도를 거의 또는 전혀 나타내지 않는데, 이는 투명 전극이 약 10% 이하, 약 5% 이하, 또는 약 2% 이하의 탁도 값을 가질 수 있음을 의미한다. 일부 실시 형태에서, 투명 기판은 가시광 스펙트럼(약 400 nm에서 약 700 nm)의 적어도 일부분에 걸쳐 약 80% 내지 약 100% (일부 실시 형태에서, 약 90% 내지 약 100%, 약 95% 내지 약 100%, 또는 심지어 약 98% 내지 약 100%)의 높은 광 투과율을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 투명 기판은 가시광 스펙트럼(약 400 nm에서 약 700 nm)의 적어도 일부분에 걸쳐 약 80% 이상 (일부 실시 형태에서, 약 90% 내지 약 100%, 또는 심지어 약 90% 내지 약 95%)의 높은 광 투과율, 및 약 0.1% 내지 약 5% 미만의 탁도 값을 갖는다. 투명 기판은 반사성, 반사방지성(antireflective), 극성(polarizing), 비-극성(non-polarizing), 유색(colored)(광의 특정 파장에 대해 투과성) 또는 그 조합일 수 있다.

[0051] 투명 기판은, 예를 들어, 중합체, 유리, 결정질 세라믹, 유리-세라믹, 금속, 금속 산화물, 또는 그 조합과 같은 임의의 유용한 재료를 포함할 수 있다. 투명 기판으로서 사용될 수 있는 중합체의 예에는 열가소성 중합체 (예를 들어, 폴리올레핀, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 및 바이페닐- 또는 나프탈렌-기반 액정 중합체)가 포함된다. 유용한 열가소성 물질의 추가의 예에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리(메틸메타크릴레이트), 비스페놀 A 폴리카르보네이트, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리에테르설폰, 셀룰로오스 아세테이트, 및 폴리(비닐 리덴 플루오라이드)가 포함된다. 이들 중합체 중 일부는 또한 소정 디스플레이 응용에 특히 적합하게 되는 광학 특성 (예를 들어, 투명도)을 갖는데, 그러한 중합체 (예를 들어, 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 폴리에스테르, 및 그 조합)는 패턴화된 전도체를 지지할 것이다.

[0052] 투명 기판은 약 5 마이크로미터 내지 약 1000 마이크로미터 (일부 실시 형태에서, 약 25 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 250 마이크로미터, 또는 심지어 약 75 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터) 범위의, 임의의 유용한 두께를 가질 수 있다. 투명 기판이 유리인 실시 형태에서, 두께는 최대 250 마이크로미터 이상일 수 있다.

[0053] 투명 기판은, 균열 또는 파손 없이 특정 직경의 원통형 맨드렐(cylindrical mandrel) 둘레에 감기거나 휘어질 수 있도록 가요성을 갖도록 있다. 투명 기판은 강성(rigid)일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 투명 기판은, 재료를 지지체 상에 감거나 그로부터 푸는 롤-투-롤 장치에서 처리되기에 충분할 뿐만 아니라 어떠한 방식으로 추가로 처리되기에 충분한 기계적 특성, 예를 들어, 강도 및 가요성을 갖는다. 추가 처리의 예에는 코팅, 슬리팅(slitting), 라미네이팅 및 방사선에의 노출이 포함된다.

[0054] 투명 기판은 다수의 재료 층, 예를 들어, 지지체 층, 프라이머 층, 하드 코트 층, 또는 장식 디자인을 포함할 수 있다. 투명 기판은 영구적으로 또는 일시적으로 접착제 층에 부착될 수 있다. 예를 들어, 투명 기판은 그의 주 표면 상에 접착제 층을 가질 수 있으며, 이형 라이너가 접착제 층 상에 배치되고 다른 기판에 대한 접착제 층의 부착을 위해 제거될 수 있다.

[0055] 중합체 나노와이어 층(예를 들어, 상기에 기재된 층(18))은, 전기영동 및 유기 발광 다이오드 (OLED) 디바이스와 같은 디스플레이에서 배리어 필름으로서 기능하도록 설계된 다층 기판 상에 배치될 수 있다. 일반적으로, 배리어 필름은 필름이 사용되는 응용에 의해 요구되는 것과 같은 특정 수준의 구체적인 산소 및 수분 투과율을 갖는다. 예를 들어, 중합체 나노와이어 층은 기판 상에 배치된 교변하는 유기 층과 무기 층을 포함하는 가요성 다층 구조물에서 사용될 수 있다. 이러한 유형의 가요성 다층 구조물은 미국 특허 공개 제2010/0073936 A1호 및 제2010/0195967 A1호(둘 모두 패디야쓰(Padiyath) 등) 및 미국 특허 공개 제2010/0272933 A1호 (맥코믹(McCormick) 등)에 기재되어 있으며, 이들 각각의 개시 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0056] 본 발명의 패턴화 방법의 일 실시 형태에서는, 투명 전기 전도성 필름(즉, 나노구조화된 필름)을 제공하고, 패턴에 따라 패턴식 조사하여 패턴화 조사된 투명 전기 전도성 필름을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 패턴화 방법은 레이저를 사용하여 투명 전기 전도성 필름을 패턴식 조사하는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 사용되는 레이저는 고체상(solid state) 자외선 ("UV") 레이저 (예를 들어, 삼중 주파수(frequency tripled) Nd:YVO<sub>4</sub> 레이저)이다. UV 레이저는 전형적으로 최대 450 nm의 레이저 파장을 포함한다. UV 레이저는 나노구조화된 필름을, 심지어 0.1 와트만큼 낮은 출력 수준에서, 단일 통과(pass)로 그리고 5 마이크로미터 미만 내지 최대 200 마이크로미터의 분해능(resolution)으로 패턴화하는 데 효과적일 수 있다. 다른 유형의 레이저 (예를 들어, 가스 레이저, 화학 레이저, 액시머 레이저, 다른 고체상 레이저, 파이버-호스티드 레이저(fiber-hosted

laser), 반도체 레이저, 염료 레이저 및/또는 자유 전자 레이저)가, 적합한 출력 수준에서, 단독으로 또는 조합되어 이용될 수 있다.

[0057] 연속 패턴식 조사 공정을 위해 투명 전기 전도성 필름을 롤-투-롤 장치 상에 장착할 수 있다. 한 번에 오직 하나의 구성 요소를 취급하는 배치식(batch) 공정과 비교하여, 롤-투-롤 공정은 주요 장비 및 부품 비용을 상당히 감소시키는 한편, 처리량을 유의하게 증가시킬 수 있다. 일부 실시 형태에서, 투명 전기 전도성 필름을 분당 약 1 내지 2 미터 이상의 속도로 이동시키면서 패턴식 조사하여 처리량을 증가시킨다.

[0058] 패턴식 조사는 레이저 펄스 지속시간(예를 들어, 밀리초로부터 펨토초) 및/또는 플럭스(flux)를 변화시킴으로써 추가로 제어될 수 있다. 예를 들어, 낮은 레이저 플럭스에서는 나노구조화된 필름이 레이저 에너지를 흡수하여 용융/증발/승화되는 반면, 높은 레이저 플럭스에서는 나노구조화된 필름이 전형적으로 플라즈마로 변환되며 애블레이팅된다.

[0059] 일부 실시 형태에서, 짧은(피코초, 펨토초, 또는 심지어 나노초) 펄스를 사용하여, 나노구조화된 필름 재료를 패턴식 조사한다. 그의 높은 피크 강도로 인해, 그러한 펄스는 플라즈마의 신속한 생성을 통해 나노구조화된 필름을 효과적으로 패턴식 조사할 수 있는데, 이 플라즈마는 입사 레이저 에너지를 흡수하여, 기판 또는 이웃하는 구조체에 대한 종종 무시할만한 부수적인 가열 및 충격파 손상을 갖고서 목표 표면으로부터의 직접적인 증발을 야기한다 (이는 남아있는 패턴화된 나노구조화된 필름의 특성을 보존하는 데 있어서 중요할 수 있음).

[0060] 패턴식 조사는 바람직하게는 펄스형 레이저를 사용하여 수행되지만, 나노구조화된 필름은 또한 (예를 들어, 높은 강도에서) 연속파 및/또는 장펄스 레이저를 사용하여 패턴식 조사될 수 있다. 연속파 및 장펄스 (밀리초 내지 나노초) 레이저 애블레이션은 액체상을 통해 기체상으로 목표 재료를 가열하는 데 주로 사용된다. 이러한 기술은, 본 발명의 추가적인 실시 형태에 따라, 나노구조화된 필름을 패턴화하는 데 사용될 수 있는데, 이 경우 예를 들어, 나노구조체 용액을 기판 상에 침착하고, 레이저 애블레이션을 사용하여 이러한 박막 침착을 선별적으로 제거함으로써 패턴화된 나노구조화된 필름을 생성한다.

[0061] 예시적인 일 실시 형태에서, 기판 필름은 고체상 UV 레이저를 사용하여 패턴화되었는데, 상기 기판은 롤-투-롤 장치에서 코팅되지 않은 기판의 롤로부터 코팅된 기판의 롤로 분당 2 미터의 속도로 이동하였다. 레이저는 심지어 0.1 와트만큼 낮은 출력 수준에서도 단일 통과로 필름에 5 내지 200 마이크로미터 미만의 분해능을 제공하였다. 이러한 실행에서 패턴화된 필름은 광전자 응용에 적합한 품질을 가졌다 (예를 들어, 약 500 ohm/sq 미만의 시트 저항 및 80% 이상의 광학 투과율을 가짐).

[0062] 레이저 에너지가 흡수되는 깊이, 즉 단일 레이저 펄스에 의해 제거되는 나노구조화된 필름 재료의 양은 재료의 (즉, 투명 전도성 박막 및/또는 기판의) 물리적 (광학적 및 기계적 둘 모두) 특성 및 레이저 파장에 따라 좌우될 수 있다. 일부 예시적인 실시 형태에서, 나노구조화된 필름은 은 나노와이어를 포함하는데, 이는 도 13에 나타낸 바와 같이, 일반적으로 340 내지 425 나노미터 범위의 파장의 스펙트럼에 걸쳐 흡광을 나타낸다 (따라서, 잠재적으로 매우 다양한 레이저가 고려될 수 있다).

[0063] 어떠한 특정 이론에 의해 구애되고자 하는 것은 아니지만, 전도성 영역들을 분리하는 트레이스에서 전도도가 손실되게 하는 메커니즘은 나노와이어의 레이저-유발 절단(laser-induced severing) 및 나노와이어 네트워크의 붕괴를 수반하는 것으로 보인다. 레이저 트레이스 내의 금속의 존재는 비행 시간형 2차 이온 질량 분광법(time-of-flight secondary-ion mass spectrometry)을 사용하여 입증할 수 있다. 은 나노와이어 투명 전도성 코팅의 경우에, 레이저 트레이스의 영역 내에 금속 나노와이어가 더 이상 존재하지 않더라도, 레이저에 의해 조사된 스팟의 에지 주위에 은 금속이 재침착되어, 조사되지 않은 나노와이어 코팅보다는 덜 이산적이지만 여전히 비-전도성인 코팅을 형성하는 것으로 알려질 수 있다. 따라서, 패턴화된 은 나노와이어-기반 투명 전도체 필름에서는, 은이 전도성 영역 내에서는 이산된 나노와이어의 형태로 존재하지만 트레이스 내에서는 덜 이산되고 더욱 균일하나 여전히 비-전도성인 층으로서 존재할 수 있다. 데이터는 또한 크레비스 내의 높아진 은 수준에 대한 어떠한 증거도 나타내지 않는데, 이는 은 나노와이어가 레이저 조사에 의해 본질적으로 완전히 재분배될 수 있음을 시사한다.

[0064] 실시 형태

[0065] 항목 1.

[0066] 투명 기판과;

[0067] 투명 기판의 주 표면의 적어도 일부분 상에 배치되며 복수의 상호연결 금속성 나노와이어를 포함하는 전기 전도

## 성 층, 및

- [0068] 전기 전도성 층의 적어도 일부분 상에 배치된 종합체 오버코트 층을 포함하는 복합층을 포함하며;
- [0069] 여기서, 복합층의 패턴은 복합층의 x-y 평면의 x-축 및 y-축과 복합층의 x-y 평면 내로의 z-축을 포함하고, 패턴은 복합층의 x-y 평면에서 복수의 전기 전도성 영역을 형성하고, 전기 전도성 영역들은 전기 절연성 트레이스들에 의해 서로 분리되고, 각각의 전기 절연성 트레이스는 복합층의 x-y 평면의 z-축 내로 벨리를 형성하고, 벨리는 복합층의 x-y 평면에 대해 최대 깊이가 10 나노미터 내지 100 나노미터의 범위이고, 벨리는 단면 폭이 10 마이크로미터 내지 1000 마이크로미터의 범위이고, 벨리는 복합층의 x-y 평면의 z-축 내로 추가로 50 나노미터 내지 100 나노미터 범위의 깊이를 갖는 복수의 크레비스를 추가로 포함하는 투명 전기 전도체.
- [0070] 항목 2. 항목 1에 있어서, 적어도 일부의 크레비스의 깊이는, 복합층의 x-y 평면에 대해, 복합층의 x-y 평면의 z-축 내로 100 나노미터 이상인 투명 전기 전도체.
- [0071] 항목 3. 항목 1 또는 항목 2에 있어서, 벨리는 벨리의 에지를 따라 측면 럿지(lateral ridge)를 가지며, 측면 럿지는 벨리의 최대 깊이에 대해 표면 평면 위로 z-축을 따라 1% 이하로 융기하는 투명 전기 전도체.
- [0072] 항목 4. 항목 1 내지 항목 3 중 어느 하나에 있어서, 종합체 오버코트 층은 적어도 하나의 다작용성 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물을 포함하는 투명 전기 전도체.
- [0073] 항목 5. 항목 1 내지 항목 4 중 어느 하나에 있어서, 종합체 오버코트 층은 금속 산화물 나노입자를 포함하는 투명 전기 전도체.
- [0074] 항목 6. 항목 1 내지 항목 5 중 어느 하나에 있어서, 종합체 오버코트 층은 전기활성(electroactive) 종합체를 포함하는 투명 전기 전도체.
- [0075] 항목 7. 항목 1 내지 항목 6 중 어느 하나에 있어서, 복수의 상호연결 금속성 나노와이어는 은을 포함하는 투명 전기 전도체.
- [0076] 항목 8. 항목 1 내지 항목 7 중 어느 하나에 있어서, 투명 기판은 약 5 마이크로미터 내지 약 1000 마이크로미터 범위의 두께를 갖는 층인 투명 전기 전도체.
- [0077] 항목 9. 항목 1 내지 항목 8 중 어느 하나에 있어서, 전기 전도성 층은 두께가 약 50 나노미터 내지 약 1 마이크로미터의 범위인 투명 전기 전도체.
- [0078] 항목 10. 항목 1 내지 항목 9 중 어느 하나에 있어서, 복합층은 두께가 약 50 나노미터 내지 약 1 마이크로미터의 범위인 투명 전기 전도체.
- [0079] 항목 11. 항목 1 내지 항목 10 중 어느 하나에 있어서, 전기 절연성 트레이스는 복수의 전기 전도성 영역에서 전기 전도성 영역들 사이에 1 메가옴 초과의 전기 저항을 제공하는 투명 전기 전도체.
- [0080] 항목 12. 항목 1 내지 항목 11 중 어느 하나의 투명 전기 전도체를 포함하는 물품.
- [0081] 항목 13. 항목 1 내지 항목 11 중 어느 하나의 투명 전극을 제조하는 방법으로서,
- [0082] 투명 기판과;
- [0083] 투명 기판의 주 표면의 적어도 일부분 상에 배치되며 복수의 상호연결 금속성 나노와이어를 포함하는 전기 전도성 층, 및
- [0084] 전기 전도성 층의 적어도 일부분 상에 배치된 종합체 오버코트 층을 포함하는 복합층을 포함하는 투명 전기 전도성 필름을 제공하는 단계; 및
- [0085] 패턴에 따라 투명 전기 전도성 필름을 패턴식 조사하여 투명 전극을 제공하는 단계를 포함하는 방법.
- [0086] 항목 14. 항목 13에 있어서, 패턴 조사는 레이저를 사용한 조사를 포함하는 방법.
- [0087] 항목 15. 항목 14에 있어서, 레이저는 펄스형 UV 레이저인 방법.
- [0088] 항목 16. 항목 14에 있어서, 레이저는 연속파 UV 레이저인 방법.
- [0089] 항목 17. 항목 13 내지 항목 16 중 어느 하나에 있어서, 패턴식 조사는 투명 전기 전도성 필름의 롤-투-롤 처리를 포함하는 방법.

[0090] 항목 18. 항목 13에 있어서, 패턴식 조사는 복수의 상호연결 금속성 나노와이어 중 적어도 일부를 절단하는 것을 포함하는 방법.

[0091] 항목 19. 항목 13에 있어서, 패턴식 조사는 조사된 영역 내에서의 복수의 상호연결 금속성 나노와이어 중 적어도 일부의 봉괴 및 조사된 영역 내에서의 금속성 나노와이어로부터 비-전도성, 비-나노와이어 층 내로의 금속의 재분배를 포함하는 방법.

[0092] [실시예]

[0093] 탭핑 모드(Tapping Mode)의, 원자력 현미경 ("AFM")

[0094] 원자력 현미경 ("AFM") 장비 (미국 캘리포니아주 산타 바바라 소재의 비코 인스트루먼츠, 인크.(Veeco Instruments, Inc.)로부터 상표명 "비코 디멘션(VEECO DIMENSION) 5000"으로 입수함, "나노스코프(NANOSCOPE) III" 제어기를 포함함)를 사용하여 본 발명의 투명 전극을 분석하였다. 사용된 탐침은, 42 뉴턴/미터의 공칭 힘 상수 및 300 킬로헤르츠의 공칭 공명 주파수를 갖는, 올림푸스(Olympus) 에칭된 규소 탐침 ("OTESPA" 탐침, 1 Ωcm 규소 재료)이었다. 분석 소프트웨어 (미국 캘리포니아주 산타 바바라 소재의 브루커 나노, 인크.(Bruker Nano, Inc.)로부터의 상표명 "나노스코프 어날러시스"(NANOSCOPE ANALYSIS))를 사용하여 데이터를 분석하였다. 이미지를 평탄화 (스캔 라인들 사이의 z-오프셋을 제거하도록 0차) 및/또는 평면-피팅 (1차)하여 샘플 틸트(sample tilt)를 제거하였다. AFM 이미지 (예를 들어, 도 5a, 도 6a, 도 7a, 도 8a, 도 10a 및 도 12a)에서, 더 밝은 영역은 샘플의 평균 x-y 평면 위의 z-축 값은 나타내는 반면, 더 어두운 영역은 샘플의 평균 x-y 평면 아래의 z-축 값을 나타낸다. AFM 프로파일에서, (예를 들어, 도 5b, 도 5c, 도 6b, 도 7b, 도 8b, 도 10b 및 도 12b에서), z-축의 원점은 프로파일 분석 데이터세트 내의 (조사되지 않은 랜드(land) 영역) 높이 이미지(즉, 토포그래피(topography) 이미지)의 모든 z-값들의 평균 높이와 일치하도록 지정하였다. 도 5a, 도 6a, 도 7a, 도 8a, 도 10a, 도 12a 및 도 14a의 AFM 이미지에서, 이미지화된 영역은 샘플의 x-y 평면 내의 70 마이크로미터 x 70 마이크로미터이다.

[0095] 재료

[0096] 하기의 실시예에서 사용된 재료가 표 1에 설명되어 있다. 모든 재료들은 입수된 원상태로(as received) 사용하였다.

## 표 1

ATO 줄	아이소프로필 알코올 중 공칭 30 중량% ATO 입자로서의 안티몬 주석 산화물 ("ATO") 줄 (대한민국 청원군 소재의 어드밴스드 나노 프로덕츠로부터 입수함)
엘바사이트 2041	메틸 메타크릴레이트 중합체 (미국 테네시주 맵페스 소재의 루사이트 인터내셔널, 인크.로부터 상표명 "엘바사이트 2041"로 입수함)
FC-4430	풀루오로카본 계면활성제 (미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Co.)로부터 상표명 "FC-4430"으로 입수함),
이르가큐어(IRGACURE) 651	광개시제 (미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)로부터 상표명 "이르가큐어 651"로 입수함)
멜리넥스(MELINEX) 618	폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름, 0.13 mm (5 밀) 게이지 (미국 멜라웨이주 월밍턴 소재의 듀폰 테이진 필름스(DuPont Teijin Films)로부터 상표명 "멜리넥스 618"로 입수함)
메토셀(METHOCEL) E4M	탈이온수 중 2.5 중량% 용액으로서의, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스 (미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼(Dow Chemical)로부터 상표명 "메토셀 E4M"으로 입수함)
SLV-NW-60	에탄올 중 1.32 중량% 분산액으로서의, 은 나노와이어 (미국 노스캐롤라이나주 샬럿 소재의 블루 나노로부터 상표명 "SLV-NW-60"으로 입수함)
SR444C	펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트 (미국 펜실베이니아주 액스턴 소재의 사토미 컴퍼니로부터 상표명 "SR444C"로 입수함)
VP ADNANO LRC	16% 총 고형물로서 ITO 나노입자를 갖는 UV 경화성 코팅 용액 (미국 뉴저지주 파시피니 소재의 에보닉 테구사 코포레이션으로부터 상표명 "VP ADNANO LRC"로 입수함)

[0097]

[0098] 오버코트 조성물 OC-1 내지 OC-3의 제조

[0099] 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된, 계류 중인 미국 특허 출원 제61/475860호 (펠러라이트(Pellerite) 등, 2011년 4월 15일자로 출원됨)에 기재된 바와 같이, 오버코트 조성물을 제조하였다.

[0100]

오버코트 조성물 "OC-1"의 제조

[0101] SR444C 및 엘바사이트 2041의 85:15 중량-대-중량 ("w/w") 혼합물을 아세톤 중에 10 중량% 총 고형물로 용해시켜 농축물(concentrate)을 제조하였다. 이르가큐어 651을 0.2 중량%의 총 고형물로 첨가하였다. 중량 기준으로 1:1의 아이소프로필 알코올:다이아세톤 알코올 중에 희석하여 3 중량% 고형물의 코팅 용액을 얻었다.

#### 오버코트 조성물 "OC-2"의 제조

[0103] 사용 직전에 VP ADNANO LRC를 1:1 아이소프로필 알코올:다이아세톤 알코올 중에 5 중량%의 총 고형물로 희석하였다.

#### 오버코트 조성물 "OC-3"의 제조

[0105] SR444C 및 엘바사이트 2041의 85:15 (w/w) 혼합물을 아세톤 중에 10 중량%의 총 고형물로 용해시켜 농축물을 제조하였다. 이르가큐어 651을 0.2 중량%의 총 고형물로 첨가하였다. 적절한 양의 이러한 농축물 및 ATO 줄을 혼합하고 1:1 (w/w) 아이소프로필 알코올:다이아세톤 알코올 중에 희석하여 3 중량% ATO 및 2 중량% 아크릴 고형물을 함유하는 오버코트 용액을 얻었다.

#### 온 나노와이어 잉크의 제조

[0107] 입구가 넓은 스크류 마개 병(wide mouth screw top jar)을 58.85 그램의 0.05 중량% FC-4430 용액 및 12.57 g의 2.5 중량% 메토셀 E4M 용액으로 충전하고, 20:20 시력을 갖는 육안으로 보아 균질해질 때까지 혼합물을 휘저었다. 이어서, 휘저으면서, SLV-NW-60 은 나노와이어 분산액을, 총 26.78 그램의 분산액이 첨가될 때까지, 나누어서 첨가하였다. 온 나노와이어의 균일한 분산을 보장하도록 혼합물을 손으로 휘저었고, 이어서 추가적인 49.1 그램의 0.05 중량% FC-4430 용액을 첨가하고 균질해질 때까지 혼합물을 손으로 교반하였다. 최종 분산액은 0.24 중량% 은 나노와이어, 0.21 중량% 하이드록시프로필-메틸셀룰로오스, 및 0.037 중량% FC-4430이었다.

#### 투명 전극 TE1 내지 TE4의 제조

[0109] 상기에서 제조된 온 나노와이어 잉크를, 3 m/min (10 ft/min)의 웨브 속도, 4.0 cc/min의 잉크 유량, 19.7 m/sec의 건조 오븐 공기유동, 및 75°C (구역 1) 및 120°C (구역 2)의 건조 오븐 온도에서 작동하는 10.2 cm (4 인치) 슬롯 다이 코팅기를 사용하여, 15.2 cm (6 인치) 폭, 0.13 mm (5 밀) 게이지 멜리넥스 618 필름 상에 코팅하였다. 오버코트 조성물 "OC-1" (3 중량% 고형물) 및 "OC-2" (5 중량% 고형물)를 사용하여 상기 필름에 오버코팅하여 투명 전극 필름을 제조하였다. 상기 오븐 및 공기 유동 설정, 6.1 m/min (20 ft/min)의 웨브 속도, (표 2에 표시된 바와 같은) 5 또는 7 cc/min의 용액 유량, 21°C (70°F)의 UV 플레이트 온도, 질소 분위기, 및 100% UV 램프 출력을 사용하여, 잉크 코팅용으로 사용되는 10.2 cm (4 인치) 다이 코팅기에서 코팅을 수행하였다. 이러한 절차는 200 nm 내지 400 nm 범위의 공칭 두께의 오버코트를 제공하였다. 탁도계 (미국 메릴랜드주 콜럼비아 소재의 비와이케이-가드너 유에스에이(BYK-Gardiner USA)로부터 상표명 "헤이즈-가드 플러스"로 입수함)를 사용하여 투과율 및 탁도를 측정하였고, 무접점 저항 탐침 (미국 위스콘신주 프레스컷 소재의 델콤 인스트루먼츠, 인크.(Delcom Instruments Inc.)로부터 상표명 "모델(MODEL) 717B"로 입수함)을 사용하여 시트 저항을 측정하였다. 그 결과가 표 2에 나타나 있다.

## 표 2

투명 전극	오버코트	오버코트 용액 유량 (cc/min)	시트 저항 (ohm/sq)	투과율 (%)	탁도(%)
TE1	OC-1	5	100	86.9	4.8
TE2	OC-1	7	204	88.8	4.0
TE3	OC-2	5	217	86.9	8.6
TE4	OC-2	7	204	86.6	7.1

[0110]

#### 실시예 1 - 투명 전극 TE1 내지 TE4의 레이저 패턴식 조사

[0111] 상기 투명 전극을, 20 ns 폴스 폭으로 355 nm에서 작동하는 Nd:YV04 레이저가 구비된 레이저 시스템 (미국 오리건주 포틀랜드 소재의 이에스아이(ESI)로부터 상표명 "5100 레이저 시스템(LASER SYSTEM)"으로 입수함)을 사용하여 패턴화하였다. 기타 파라미터는 다음과 같았다: 바이트 크기(bite size)는 15 마이크로미터였고, 속력은 300 mm/sec였고, 반복률(repetition rate)은 20 kHz였고, 레이저 출력은 하기 표 3, 표 4 및 표 5에 열거된 바와 같이 60, 100, 150, 또는 215 밀리와트 ("mW") 중 어느 하나였다.

[0113] 상기한 조건을 사용하여, 각각의 투명 전극 상에 레이저로 2.54 cm (1 인치) 정사각형 패턴을 그렸다 (즉, 예상

하였다). 2점 탐침을 사용해 정사각형의 내측과 외측 사이의 전기 저항을 측정함으로써 전기 절연성(electrical isolation)을 평가하였으며, 메가옴 단위로 측정하였다. 전기 절연성을 결정하기 위한 저항 측정 결과가 표 3에 나타나있다.

표 3

투명 전극	밀리와트(mW) 단위의 표시된 출력 수준에서 레이저 조사 후의 전기 절연성			
	60 mW	100 mW	150 mW	215 mW
TE1	있음	있음	있음	있음
TE2	없음	없음	있음	있음
TE3	없음	없음	있음	있음
TE4	없음	없음	있음	있음

[0114]

표 3에서, "있음"으로 표시된 것은 레이저-에칭된 2.54 cm (1 인치) 정사각형의 내측과 외측 사이의 레이저 트레이스를 가로질러 측정된 저항이 1 메가옴 초과였음을 의미하는 한편, "없음"으로 표시된 것은 레이저-에칭된 정사각형의 내측과 외측 사이의 레이저 트레이스를 가로질러 측정된 저항이 1 메가옴 이하였음을 의미하였다.

[0115]

가시광 현미경 및 원자력 현미경에 의한 추가의 분석을 위해 투명 전극 TE1 및 TE4를 선택하였다. 모두 4가지 레이저 출력 수준에서 제조된 트레이스의 암시야 가시광 현미경 사진이 (TE1에 대해) 도 3a 내지 도 3d에, 그리고 (TE4에 대해) 도 4a 내지 도 4d에 나타나있다 (투명 전극 및 레이저 조사 출력 수준과 도면 번호의 관계에 대해서는 표 4 참조).

표 4

투명 전극	레이저 조사 출력 수준(밀리와트 단위)	도면 번호
TE1	60	3a
TE1	100	3b
TE1	150	3c
TE1	215	3d
TE4	60	4a
TE4	100	4b
TE4	150	4c
TE4	215	4d

[0116]

도 3a 내지 도 3d 및 도 4a 내지 도 4d는 트레이스 구조에 대한 레이저 출력 변화의 영향을 나타내었다. 충분히 높은 출력 수준에서, 전기 절연성 트레이스를 제조하는 데 필요한 것을 초과하는 출력에서는 기판에 대한 손상이 분명해졌다. 그러한 손상은 레이저 조사 중간에 밝은 스팟(37, 47)으로서 나타났다. 밝은 스팟(37, 47) (및 37', 47')은 레이저 출력이 증가함에 따라 더 커졌다. 이러한 밝은 스팟은 조사되지 않은 랜드 영역(33, 34)(및 43, 44)의 x-y 평면 위로 융기된 프로파일 특징부에 상응할 수 있다.

[0117]

"탭핑 모드의 AFM" 방법에 따라, 선택된 레이저 트레이스의 AFM 이미지 및 AFM 프로파일을 생성하였다. 상응하는 투명 전극 샘플, 조사 출력, 및 도면 번호가 표 5에 표시되어 있다.

표 5

투명 전극	레이저 조사 출력 수준 (밀리와트 단위)	AFM 이미지 (도면 번호)	AFM 프로파일 (도면 번호)
TE1	60	5a	5b & 5c
TE4	150	6a	6b
TE1	100	7a	7b
TE4	215	8a	8b

[0118]

[0121] 도 5a는 투명 전극의 예시적인 실시 형태에서의 레이저 트레이스의 원자력 현미경 이미지 (높이 또는 토포그래피)이다. 이미지화된 영역은 x-y 평면 내의 70 마이크로미터 x 70 마이크로미터이며, 가장 어두운 톤으로부터 가장 밝은 톤까지의 범위는 z-방향으로 140 nm의 높이를 나타낸다. 도 5b 및 도 5c는 도 5a의 레이저 트레이스의 프로파일 분석 결과이다. 도 5a에서, 라인(510)은 도 5b의 AFM 프로파일을 생성하기 위해 분석된 이미지의 부분을 나타낸다. 도 5a에서의 어두운 라인(501, 502, 503, 504)은 각각 도 5b에서의 크레비스(501', 502', 503', 504')와 부합한다. 도 5b에서 레이저 트레이스의 "밸리"는 약 20 nm 깊이 및 약 12 마이크로미터 폭인 것으로 관찰되었는데, 크레비스가 z-축을 따라 약 80 나노미터까지 (즉, 밸리의 최대 깊이보다 z-축을 따라 약 60 nm 더) 연장한다.

[0122] 또한 도 5a를 참조하면, 영역(520)은 도 5c의 AFM 프로파일을 생성하기 위해 분석된 이미지의 부분을 나타낸다. 이러한 분석 결과에서는, 최대 밸리 깊이의 관점이 강조되는 반면, 레이저의 경로를 따르는 z-값들의 평균화로 인해 레이저 트레이스의 경로를 따르는 상대적으로 미세한 크레비스는 덜 분명하였다. 도 5c에서, 최대 밸리 깊이(540)는 또한 x-y 평면(530)으로부터 z-축을 따라 약 20 nm인 것으로 나타났으며, 밸리 폭은 대략 12 마이크로미터 폭이었다. 유사한 영향이 도 6a 및 도 6b에서 나타나는데, 여기서 밸리가 약 100 nm의 최대 깊이(640)를 나타내고, 크레비스(601' 내지 603')가 밸리의 최대 깊이(640)를 최대 100 nm 초과하는 깊이를 갖는다 (크레비스(601 내지 603')는 어두운 라인(601 내지 603)이 도 6a의 라인(610)을 가로지르는 지점에서의 어두운 라인과 부합함).

[0123] 도 7a 및 도 8a는, 레이저-손상된 스팟(770, 880)에서 관찰되는 바와 같이, 증가된 출력 수준에서의 레이저 조사로 인한 투명 전극 TE1 및 TE4의 손상을 각각 예시한다. 그러나, 레이저-손상된 스팟으로부터 멀리 떨어져서, 어두운 라인(701, 702, 703, 704)이 관찰되었으며, 이는 이들 어두운 라인이 라인(710)을 가로지르는 지점에서 크레비스(701', 702', 703', 704')와 부합하고; 어두운 라인(801, 802, 803)은 이들 어두운 라인이 라인(810)을 가로지르는 지점에서 크레비스(801', 802', 803')와 부합한다. 폭이 약 12 마이크로미터이고 최대 깊이가 약 80 nm인 밸리가 또한 도 8b에 나타나 있다.

#### 투명 전극 TE5 및 TE6의 제조

[0125] 국제특허 공개 WO 2008/46058호 (알레만드 등)에 개시된 방법에 따라 제조된, 은 나노와이어 분산액 및 UV-경화성 아크릴 보호 오버코트의 3.1 중량% 고형물 용액을 사용하여, 멜리넥스 618 필름의 프라이밍된 면 상에 은 나노와이어 투명 전도체 코팅 (TCC)을 제조하였다. 4.6 m/min (15 ft/min)의 웨브 속도, 23 cc/min의 잉크 유량, 및 40°C (구역 1), 80°C (구역 2), 및 120°C (구역 3)의 건조 오븐 온도에서 작동하는 25.4 cm (10 인치) 다이 코팅기를 사용하여 은 분산액을 적용하였다. 상기 오븐 및 공기 유동 설정, 9.1 m/min (30 ft/min)의 웨브 속도, 20 cc/min의 용액 유량, 21°C (70°F)의 UV 백업 룰 온도, 질소 분위기, 및 100% UV 램프 (H 전구) 출력을 사용하여, 은 잉크 코팅용으로 사용되는 25.4 cm (10 인치) 다이 코팅기에서 오버코트를 적용하였다. TE5로 지정된 이 필름은, 투명 전극 TE1 내지 TE4의 제조에 있어서 설명된 방법을 사용하여 측정되는, 103 ohm/sq의 시트 저항, 89.5%의 가시광 투과율, 2.6%의 탁도를 나타내었다.

[0126] 은 잉크 유량이 25 cc/min이고, 상기 오버코트를 상기한 바와 같이 제조된 용액 OC-3으로 대체하고, 오버코트 용액 유량이 18 cc/min인 점을 제외하고는 동일한 재료 및 절차를 사용하여, 두 번째 로트의 필름을 제조하였다. TE6으로 지정된 이 필름은, 예시적인 투명 전극 TE1 내지 TE4의 제조에 있어서 설명된 방법을 사용하면, 60 ohm/sq의 시트 저항, 86%의 투과율, 및 2.3%의 탁도를 나타내었다.

#### 실시예 2 - 투명 전극 TE5 및 TE6의 레이저 패턴식 조사

[0128] GSI 3-D 아날로그 스캐너 (모델 번호 E10-202861)가 구비된, 355 nm에서 작동하는 삼중 주파수 Nd:YVO4 레이저 (미국 캘리포니아주 산타클라라 소재의 코히어런트 아비아(Coherent Avia)로부터 입수함)를 사용하여, 레이저 조사를 수행하였다. 레이저 파라미터는 다음과 같았다: 펄스 반복률: 40 kHz, 펄스 지속 시간: 대략 50 nsec, 레이저 피크 출력: 0.44 W, 단일 펄스 에너지: 22 μJ, 펄스 피크 출력: 440 W, 포커싱된 스팟 크기(focused spot size): 직경이 대략 68 μ, 스캔 속도: 500 mm/sec. 이러한 실험을 위해 피크 출력을 55 내지 70%로 감쇠시켰다. 이러한 레이저 조건을 사용하여, 상기에 기재된 투명 전도성 필름에, 한 변이 약 2.5 cm (1 인치)인 정사각형 패턴의 형상으로 트레이스를 예칭하였다. 2점 탐침 및 전압계를 사용하여 정사각형의 내부와 외부의 전기 절연성을 평가하였고, 가시광 현미경 및 원자력 현미경에 의해 트레이스를 분석하였다.

[0129] 투명 전극 TE5 및 TE6의 필름 샘플을 상기 UV 레이저 처리 조건에 처하게 하여, 55 내지 70% 레이저 출력에서

레이저-에칭된 정사각형 패턴을 얻었다. 정사각형의 내측 지점과 외측 지점 사이의 전기 저항의 2점 탐침 측정을 사용하여 전기 절연성의 정도를 평가하였고, 결과가 표 6에 나타나있다.

표 6

	레이저 출력(%)에서의 절연성			
	55	60	63 (TE5); 65 (TE6)	70
TE5	있음	있음	있음	있음
TE6	없음	없음	있음	있음

[0130]

[0131] 개방-회로 저항 (>1 메가옴)의 관찰을 전기 절연성에 대한 증거로서 취하였다.

[0132] 도 9a 및 도 9b는 각각 TE5 및 TE6의 조사되지 않은 (즉, 대조군) 영역의 AFM 이미지를 나타낸다. 이미지화된 영역은 각각의 그러한 이미지 내의 10 마이크로미터 x 10 마이크로미터였다.

[0133] 도 10a는 투명 전극의 예시적인 실시 형태에서의 레이저 트레이스의 원자력 현미경 이미지 (높이 또는 토포그래피)이다. 이미지화된 영역은 x-y 평면에서 70 마이크로미터 x 70 마이크로미터이며, 가장 어두운 톤으로부터 가장 밝은 톤까지의 범위는 z-방향으로 300 nm의 높이를 나타낸다. 도 10b는 도 10a의 레이저 트레이스의 프로파일 분석 결과이다. 도 10a 및 도 10b는 63% 레이저 출력에서의 TE5의 레이저 트레이스의 AFM 이미지 및 프로파일 분석 결과이다. 도 10a에서 라인(1010)은 도 10b의 AFM 프로파일을 생성하기 위해 분석된 이미지의 부분을 나타낸다. 도 10a에서의 밝은 스팟은 젤 미립자로 인한 것으로 여겨지며, 레이저 처리와는 관련이 없다. 도 11은, 조사되지 않은 영역의 전도성 메시의 이산된 구조 및 나노와이어의 기하학적 형태를 나타내는, 도 10a에서의 트레이스의 가시광 현미경 사진이다.

[0134] 도 12a는 65% 레이저 출력에서 TE6의 레이저 트레이스의 원자력 현미경 이미지 (높이 또는 토포그래피)이다. 이미지화된 영역은 x-y 평면에서 70 마이크로미터 x 70 마이크로미터이며, 가장 어두운 톤으로부터 가장 밝은 톤까지의 범위는 z-방향으로 300 nm의 높이를 나타낸다. 도 12b는 도 12a의 레이저 트레이스의 프로파일 분석 결과이다. 도 12a에서 라인(1210)은 도 12b의 AFM 프로파일을 생성하기 위해 분석된 이미지의 부분을 나타낸다.

#### 투명 전극 TE5에 대한 흡광 스펙트럼의 결정

[0135] 람다(Lambda) 900 UV/가시광 분광광도계 (미국 매사추세츠주 월섬 소재의 퍼킨-엘머(Perkin-Elmer)로부터 입수 가능함) 및 하기 절차를 사용하여, 샘플 TE5 상의 은 나노와이어 투명 전도성 코팅에 대해 흡광 스펙트럼을 결정하였다.

[0137] 1) 코팅되지 않은 PET 필름에 대해 투과율 (%T) 및 반사율 (%R)을 측정한다.

[0138] 2) 샘플 TE5에 대해 %T 및 %R을 측정한다.

[0139] 3) 코팅되지 않은 PET ("A<sub>PET</sub>") 및 샘플 TE5 ("A<sub>TE5</sub>") 둘 모두에 대해  $A = 100 - \%T - \%R$ 을 계산한다.

[0140] 4)  $\Delta A = A_{PET} - A_{TE5}$ 를 계산하고 플롯한다.

[0141] 얻어지는  $\Delta A$ 의 플롯이 도 13에 나타나있다. 데이터는 370 nm 근처에서 강한 흡광을 나타내었으며, 이는 400 nm를 지나서 연장되었다. 이는 최대 450 nm의 파장을 갖는 출력을 생성하는 레이저가 이러한 투명 전도성 필름을 패턴화하는 데 사용될 수 있음을 시사한다.

#### 비교예 1

[0143] 0.13 mm (5 밀) PET 필름 상의 ITO (미국 코네티컷주 원자 소재의 테크니-메트(Techni-Met)로부터 입수함; 멜콤 시트 저항 125 ohm/sq)의 샘플을 TE5 및 TE6에 사용된 것과 동일한 UV 레이저 처리 조건에 처하게 하여, 55, 60, 65, 및 70% 레이저 출력에서 정사각형 패턴으로 처리된 일련의 샘플을 생성하였다. 추가 샘플은 기판 손상을 최소화하도록 1 m/sec 스캔 속도 및 50% 레이저 출력에서 처리하였다. 후자를 제외한 모든 샘플이 정사각형의 내부와 외부 사이의 전기 절연성을 나타내었다. 샘플을 AFM에 의해 이미지화하고 레이저 트레이스 프로파일

분석하였다.

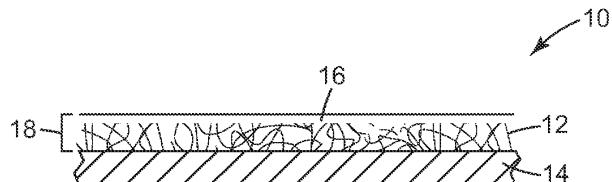
[0144] 65% 레이저 출력에서 조사된 샘플에 대한 결과가 도 14a (AFM 이미지) 및 도 14b (AFM 프로파일 분석)에 나타나 있다. 이미지화된 영역은 x-y 평면 내의 70 마이크로미터 x 70 마이크로미터이며, 가장 어두운 톤으로부터 가장 밝은 톤까지의 범위는 z-방향으로 1200 nm의 높이를 나타낸다. 도 14a에서 라인(1410)은 도 14b의 AFM 프로파일을 생성하기 위해 분석된 이미지의 부분을 나타낸다. 도 14b의 AFM 프로파일 분석 결과는, 애블레이팅된 재료가 (각각 도 14a의 1401 및 1402에 상응하는) 트레이스의 에지(1401', 1402') 상에 최대 1.5 마이크로미터의 높이로 축적됨을 나타내었다.

#### 비교예 2

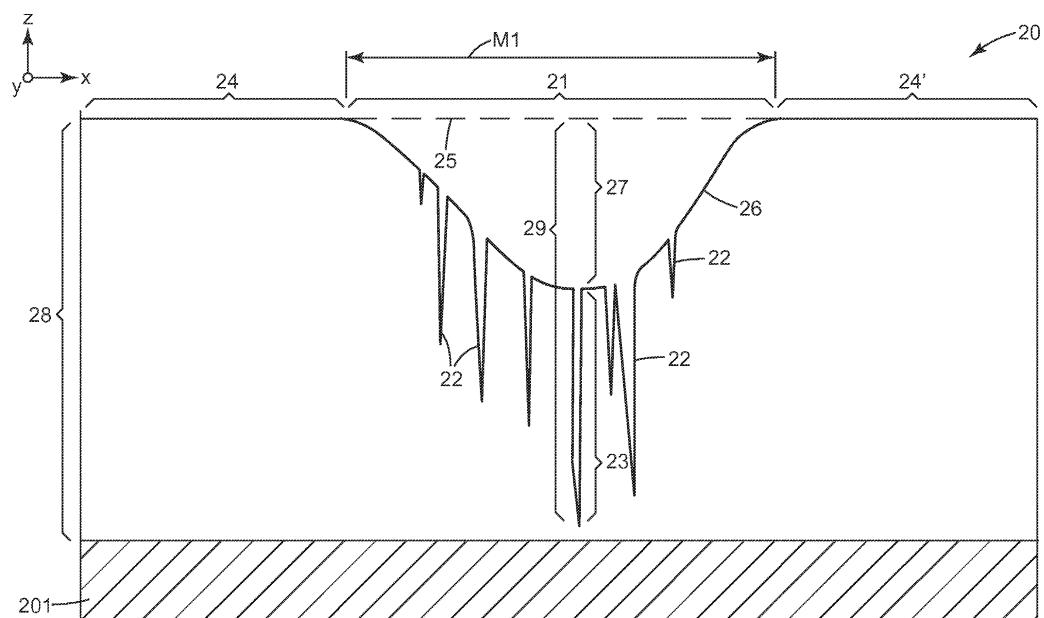
[0146] 이 실험에서는, 투명 전극 샘플 TE5 상에 은 나노와이어 투명 전도성 코팅을 패턴화하기 위하여, 펄스형 CO<sub>2</sub> 레이저를 사용하였다. 166 kHz의 펄스 반복률에서 작동하는 펄스형 CO<sub>2</sub> 레이저 (미국 캘리포니아주 산타클라라 소재의 코히어런트 아비아로부터 상표명 "E400"으로 입수함)를 사용하여 조사를 수행하였다. 대략 150 마이크로미터의 스팟 크기로 레이저를 포커싱하는 스캐너 (미국 일리노이주 세인트 찰스 소재의 스캔랩(ScanLab)으로부터 상표명 "파워스캔(POWERSCAN) 30"으로 입수함)를 사용하였다. 이러한 펄스율에서, 최소 안정 상태(steady-state) 레이저 출력은 대략 350 와트였으므로, 높은 출력으로 인해 레이저는 1 내지 2 mm의 스팟 크기로 디포커싱되었다. 이 실험에서, 스캐너는 7.6 m/s의 그의 최대 속도까지 작동하였다. 도 15의 가시광 현미경 사진에 나타난 바와 같이, (육안에 대해 고도로 가시적인) 레이저 트레이스는 PET 기판의 광범위한 용융을 나타내었다. 이러한 트레이스는 정사각형 패턴의 전기 절연성을 제공하였지만, 기판 손상을 덜 초래하기 위해 레이저를 더 디포커싱하는 것은 필름의 베블링 및 고도로 가시적인 트레이스를 여전히 제공하였지만 전기 절연성을 제공하지는 않았다.

## 도면

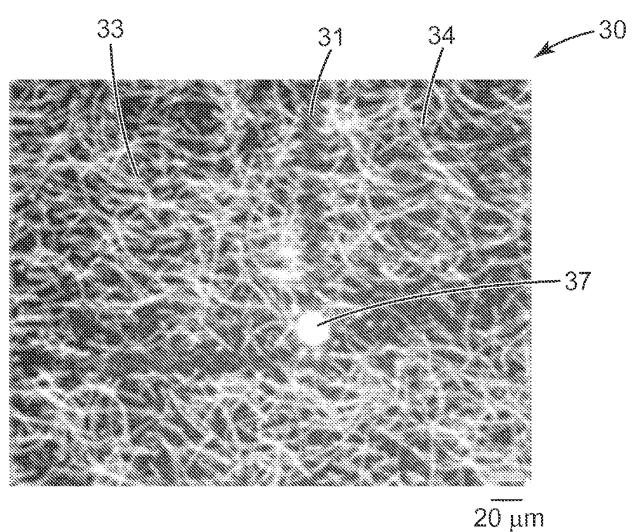
### 도면1



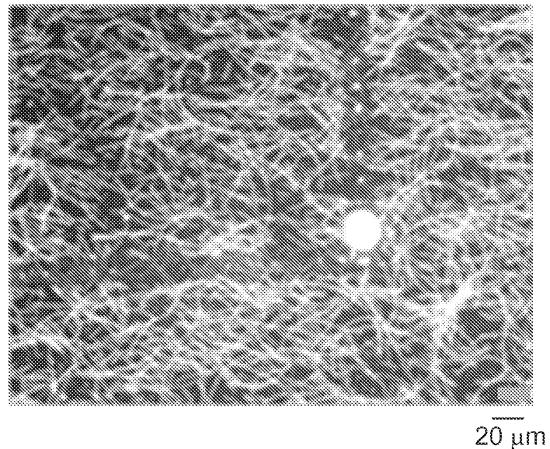
도면2



도면3a

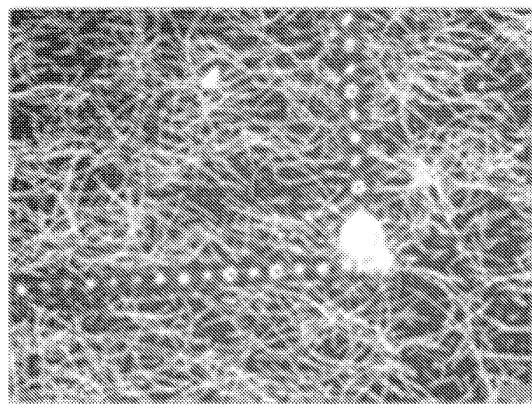


도면3b



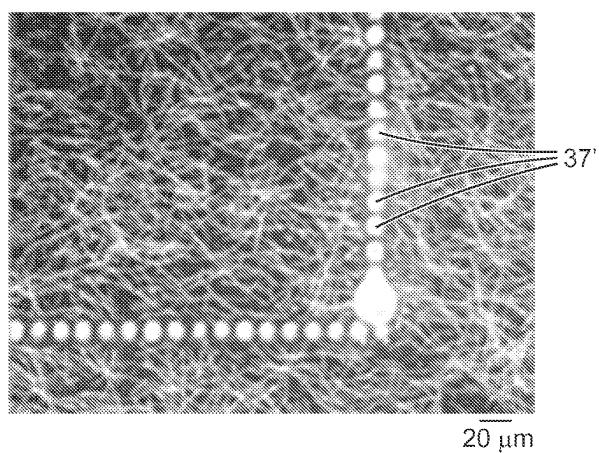
20  $\mu\text{m}$

도면3c



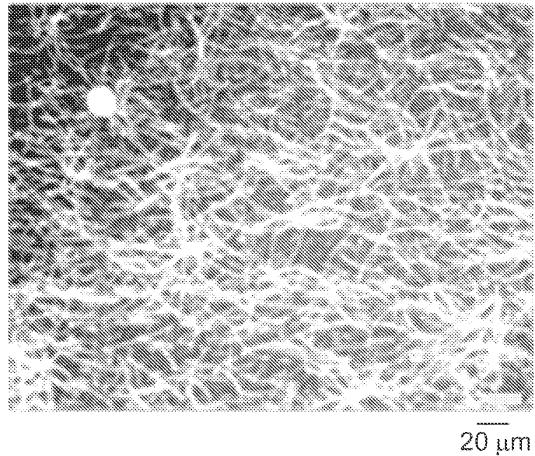
20  $\mu\text{m}$

도면3d

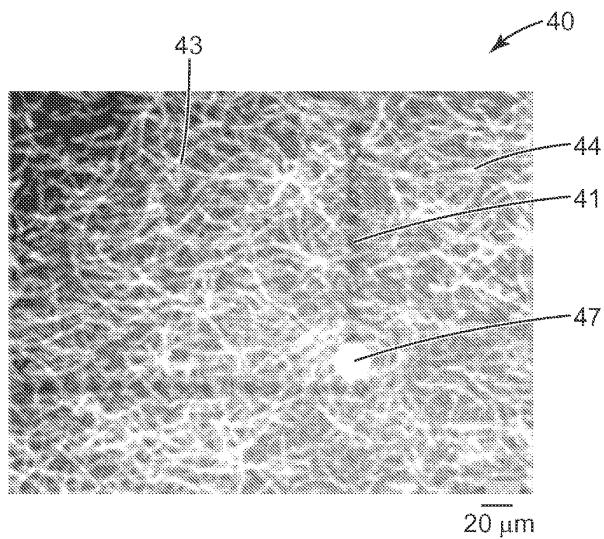


20  $\mu\text{m}$

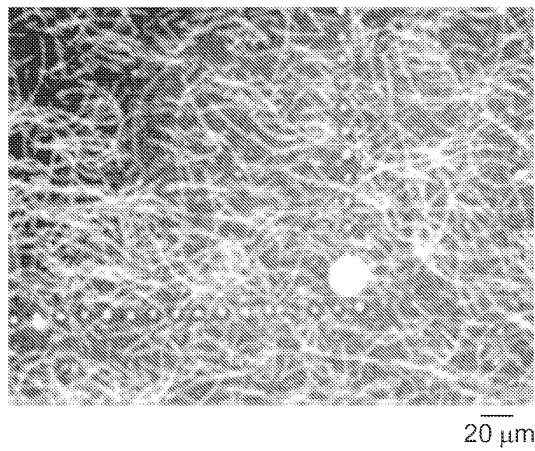
도면4a



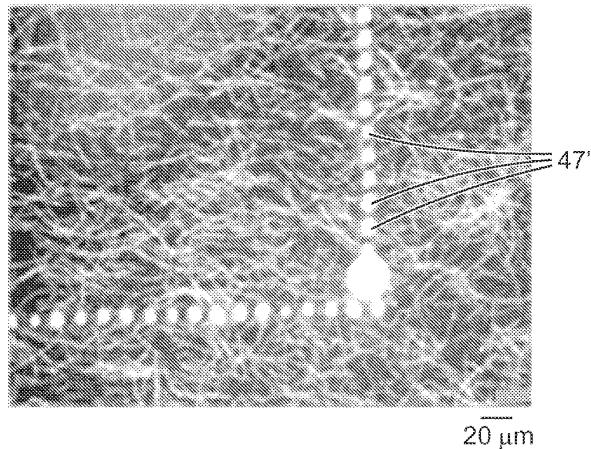
도면4b



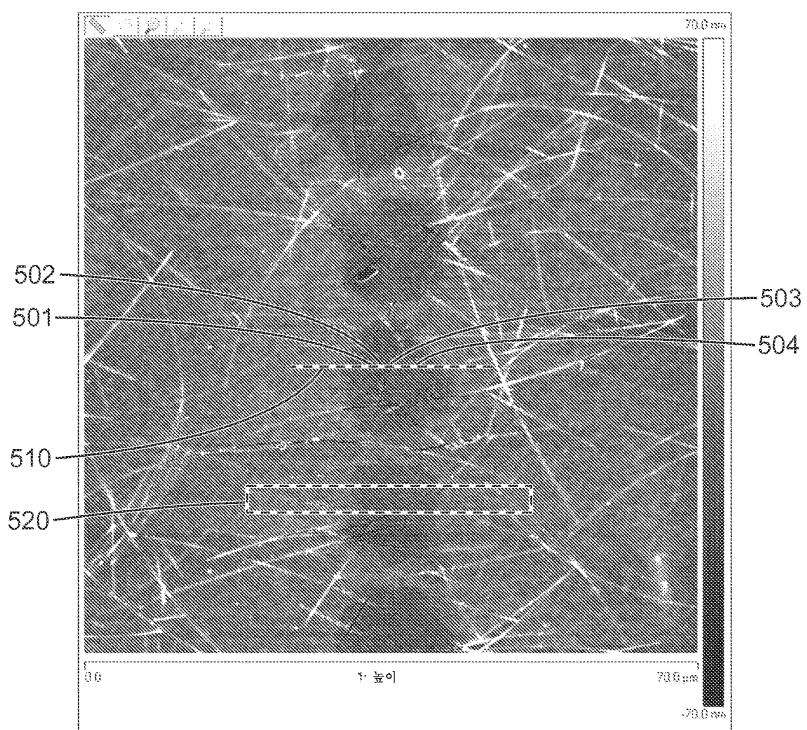
도면4c



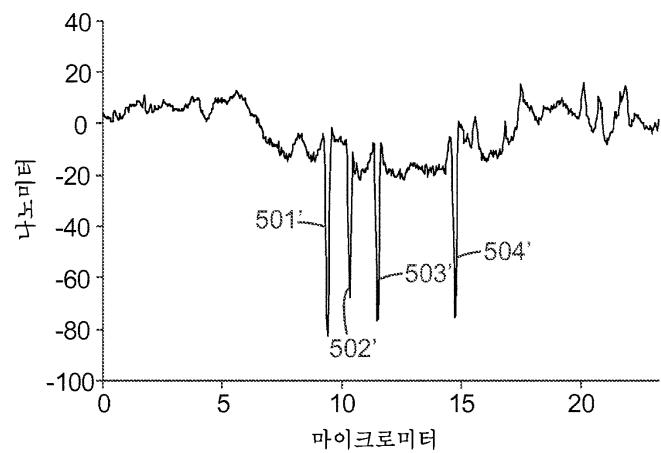
도면4d



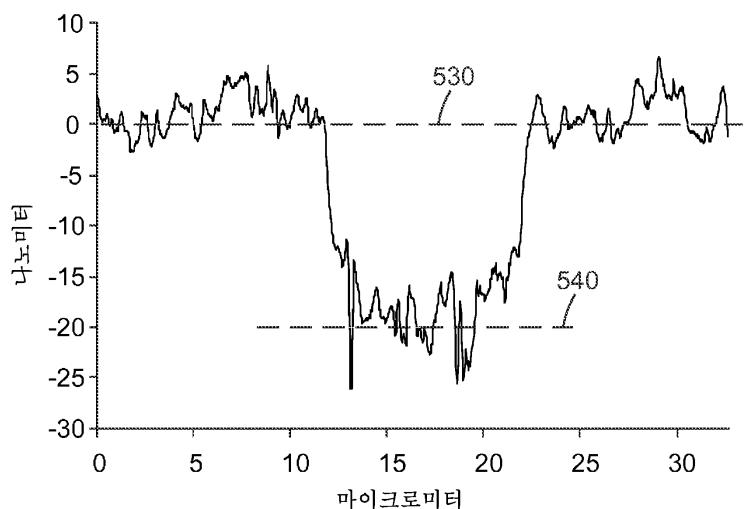
도면5a



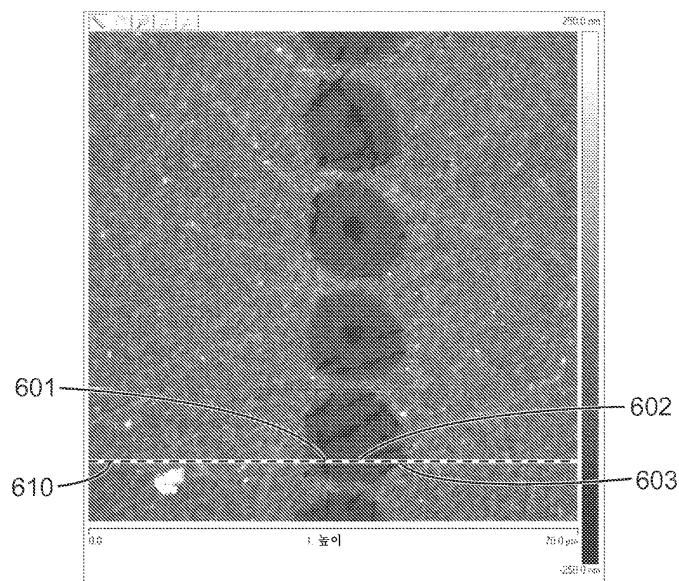
도면5b



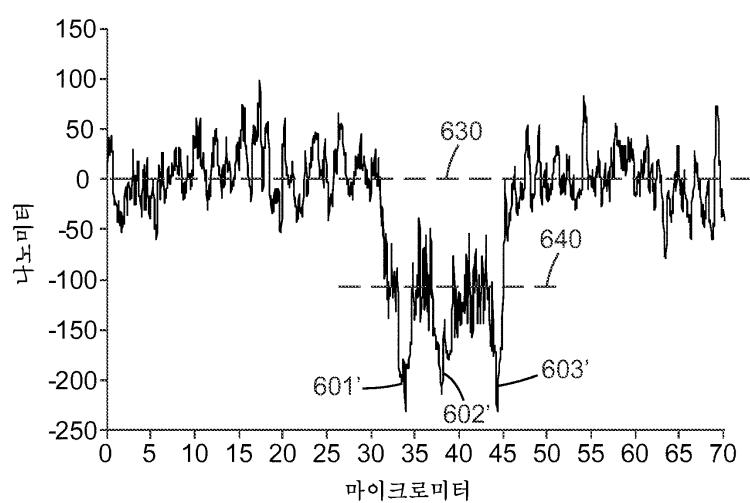
도면5c



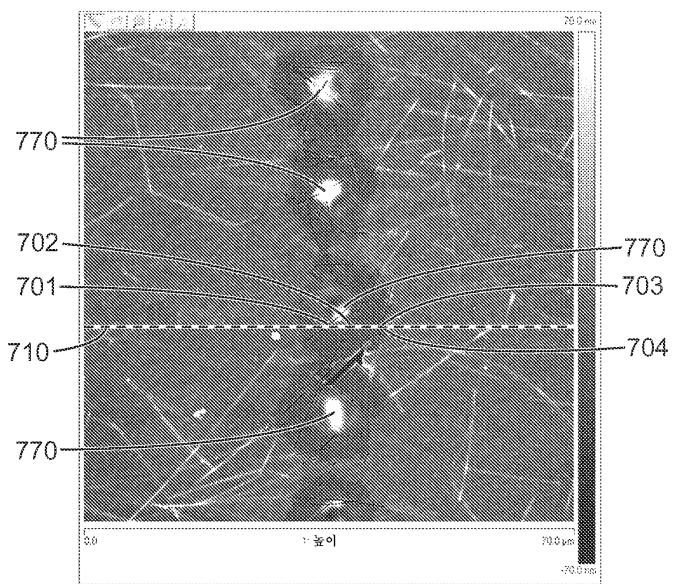
도면6a



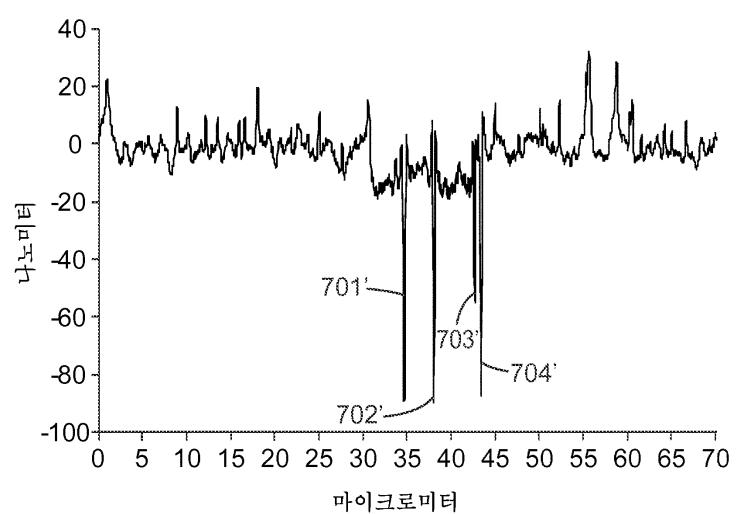
도면6b



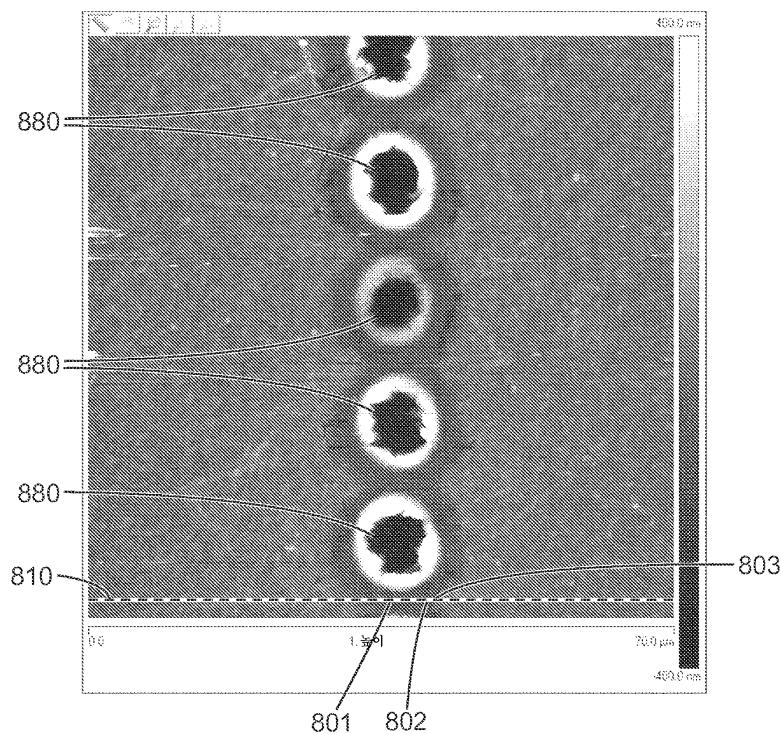
도면7a



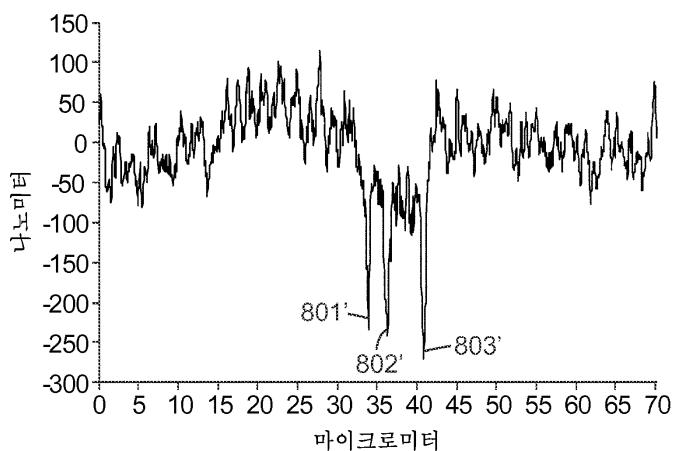
도면7b



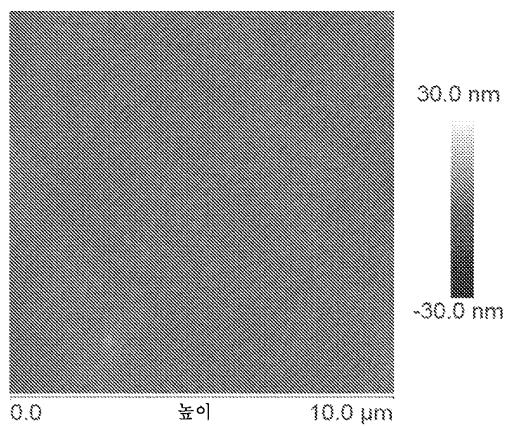
도면8a



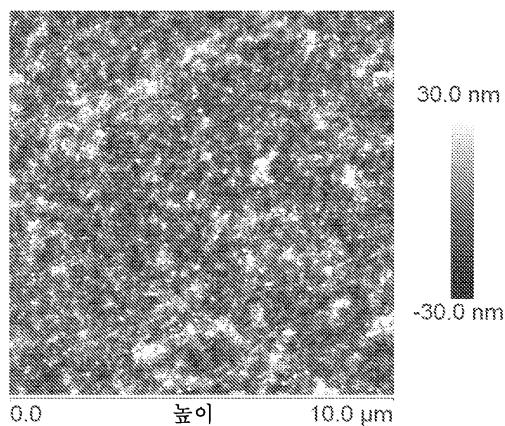
도면8b



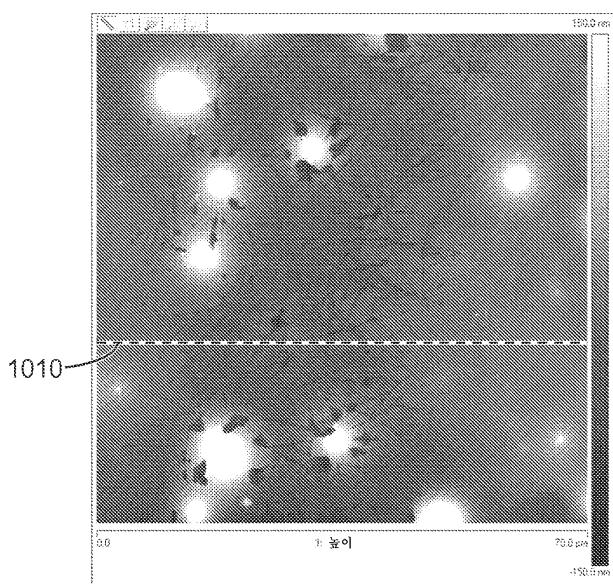
도면9a



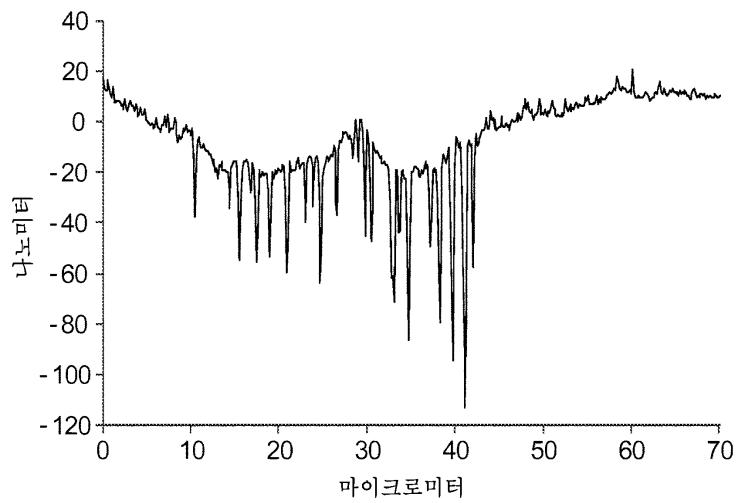
도면9b



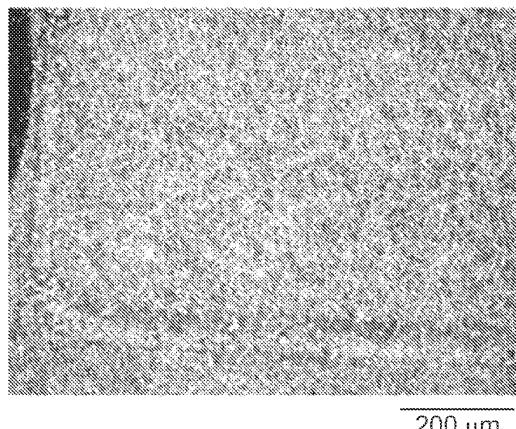
도면10a



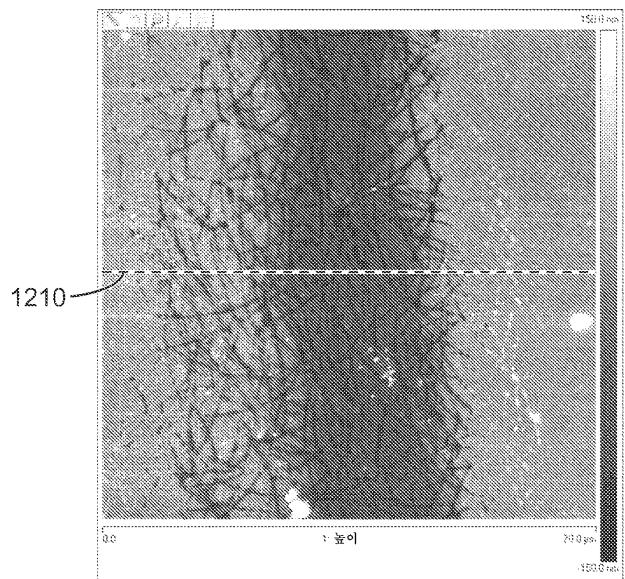
도면10b



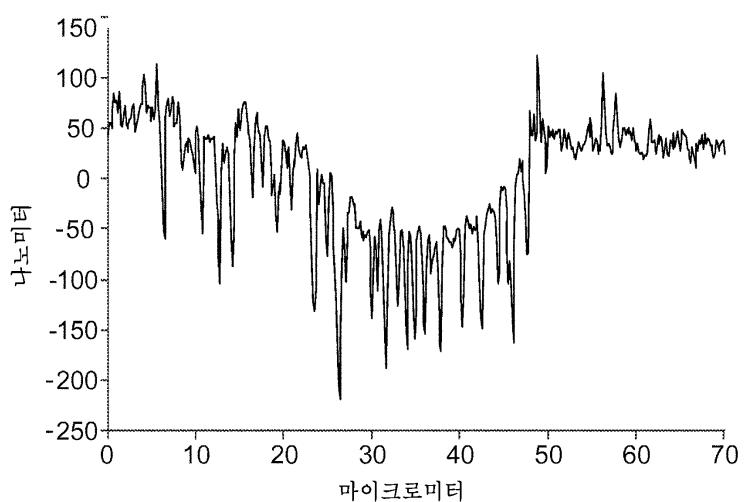
도면11



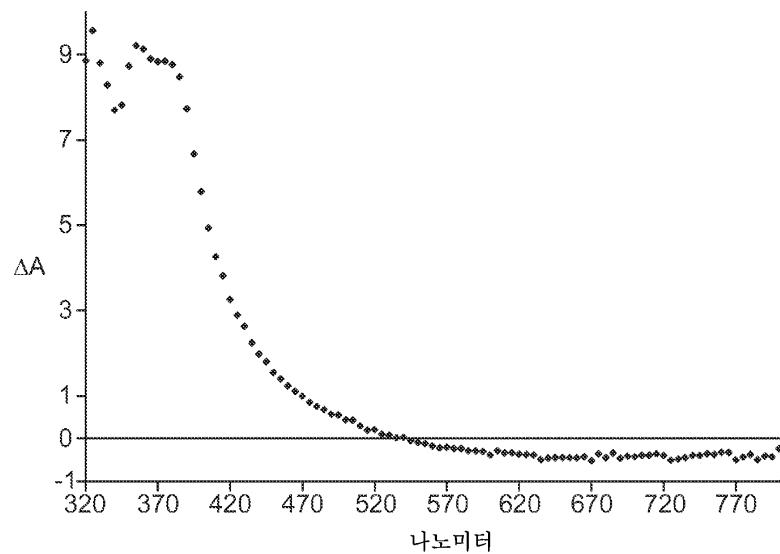
도면12a



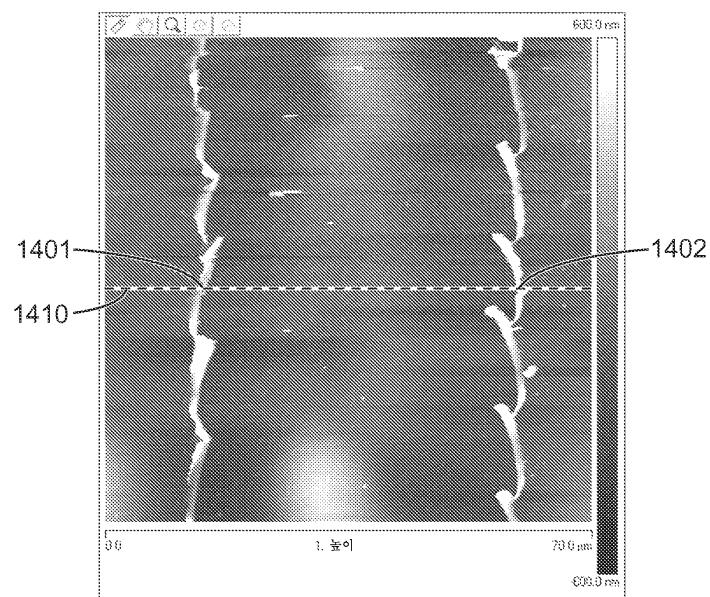
도면12b



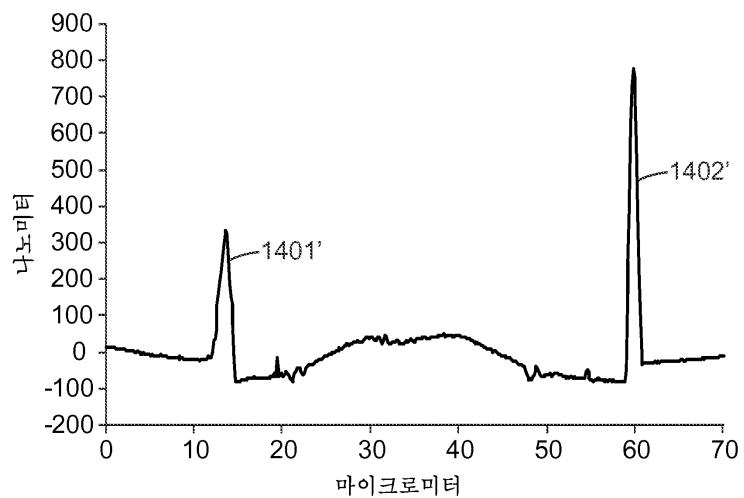
도면13



도면14a



도면14b



도면15

