(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월24일
(11) 등록번호 10-2746522
(24) 등록일자 2024년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 5/14 (2006.01) *H01B 1/24* (2006.01)
B82Y 40/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
H01B 5/14 (2020.05)
H01B 1/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7018212
(22) 출원일자(국제) 2019년11월13일
심사청구일자 2022년01월05일
(85) 번역문제출일자 2021년06월14일
(65) 공개번호 10-2021-0105352
(43) 공개일자 2021년08월26일
(86) 국제출원번호 PCT/US2019/061231
(87) 국제공개번호 WO 2020/102392
국제공개일자 2020년05월22일
(30) 우선권주장
62/760,376 2018년11월13일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2009146747 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
캐즘 어드밴스드 머티리얼스, 인크.
미국, 메사추세츠 02021, 캔톤, 480 네폰세트 스트리트, 스위트 6
(72) 발명자
헤롯 리처드 피.
미국, 메사추세츠 02771, 시콩크, 블룸필드 스트리트 148
터너 티모시 엘란
미국, 뉴햄프셔 03076, 펠햄, 롱뷰 서클 5
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
강명구, 최정윤

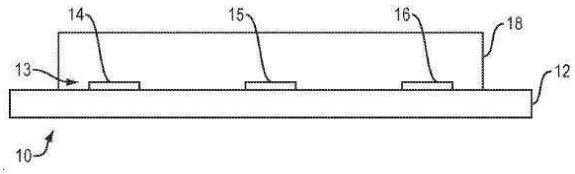
전체 청구항 수 : 총 17 항 심사관 : 김은경

(54) 발명의 명칭 **투명 전도성 회로**

(57) 요 약

본 발명은 투명 전도성 필름(TCF) 및 TCF 생성 방법에 관한 것이다. TCF는 표면을 갖는 기판, 기판의 표면의 적어도 일부 위에 있는 금속 메시 층, 및 금속 메시 층 위의 전도성 층을 포함한다. 전도성 층은 탄소 나노튜브 및 결합제를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01B 1/24 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)
(72) 발명자
아서 데이비드 조셉
미국, 메사추세츠 02062, 노르우드, 사운더스 로드 114
아서 션 패트릭
미국, 메사추세츠 02124, 보스톤, 코드만 힐 애비뉴 12

명 세 서

청구범위

청구항 1

투명 전도성 필름(TCF)에 있어서, 상기 투명 전도성 필름은:

표면을 갖는 기판;

기판의 표면의 적어도 일부 위에 있는 금속 메시 층 - 상기 금속 메시 층은 간격을 두고 교차하는 얇은 금속 라인들로 이루어지고, 상기 라인들이 교차하는 부분을 제외하고는 상기 라인들 사이에 개방 공간이 있고, 상기 라인들은 두께가 2 마이크론 미만인 다공성 제1 금속의 얇은 층으로 이루어짐 - ;

상기 금속 메시 층 전체를 덮는 전도성 층 - 상기 전도성 층은 탄소 나노튜브(CNT) 및 결합제를 포함하고, 상기 전도성 층의 상기 CNT는 영역 밀도가 1-10 mg/m2인 전도성 네트워크를 형성함 - ; 및

상기 금속 메시 층의 바로 위에 그리고 상기 금속 메시 층과 상기 전도성 층 사이에 있는 제2 금속층 - 상기 제2 금속층은 상기 제1 금속과 상이한 제2 금속으로 이루어지고, 상기 제2 금속층이 상기 금속 메시 층의 다공성을 감소시키도록 상기 금속 메시 층보다 두꺼움 - 을 포함하고,

상기 금속 메시 층, 상기 제2 금속층 및 상기 전도성 층은 결합된 가시광선 투과율(VLT)이 적어도 85%인 것을 특징으로 하는 TCF.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제2 금속층은 구리 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 TCF.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 구리 층은 상기 금속 메시 층 상에 전기도금되는 것을 특징으로 하는 TCF.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 TCF는 1 옴/스퀘어(OPS) 이하의 쉬트 저항을 갖는 것을 특징으로 하는 TCF.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 금속 메시 층, 상기 제2 금속층 및 상기 전도성 층은 결합된 VLT가 적어도 90%인 것을 특징으로 하는 TCF

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 금속 메시 층은 라인들 사이에 개방 공간을 갖는 상호연결된 금속 라인들의 네트워크를 포함하는 것을 특징으로 하는 TCF.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 네트워크는 육각형, 직사각형 또는 랜덤 패턴인 것을 특징으로 하는 TCF.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 금속 메시 층은 적어도 90%의 개방 공간을 포함하는 것을 특징으로 하는 TCF.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 금속 라인들은 30 마이크론 이하의 라인 폭을 갖는 것을 특징으로 하는 TCF.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 금속 메시 층의 상기 개방 공간은 금속 라인들의 폭의 적어도 15배인 폭을 갖는 것을 특징으로 하는 TCF.

청구항 13

제8항에 있어서, 폭을 갖는 전도성 라인을 갖는 회로를 형성하고, 상기 전도성 라인 폭은 금속 메시 개방 공간의 폭의 적어도 10배인 것을 특징으로 하는 TCF.

청구항 14

삭제

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 제1 금속은 은을 포함하고 상기 제2 금속은 구리를 포함하는 것을 특징으로 하는 TCF.

청구항 16

삭제

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 전도성 층에서 결합제:CNT의 비율이 120:1보다 큰 것을 특징으로 하는 TCF.

청구항 18

투명 전도성 필름(TCF) 제조 방법에 있어서, 상기 방법은:

표면을 갖는 기판을 제공하는 단계;

기판의 표면의 적어도 일부 위에 금속 메시 층을 증착하는 단계 - 상기 금속 메시 층은 간격을 두고 교차하는 얇은 금속 라인들로 이루어지고, 상기 라인들이 교차하는 부분을 제외하고는 상기 라인들 사이에 개방 공간이 있고, 상기 라인들은 두께가 2 마이크론 미만인 다공성 제1 금속의 얇은 층으로 이루어짐 - ;

상기 금속 메시 층 전체 바로 위에 제2 금속층을 증착하는 단계 - 상기 제2 금속층은 상기 제1 금속과 상이한 제2 금속으로 이루어지고, 상기 제2 금속층이 상기 금속 메시 층의 다공성을 감소시키도록 상기 금속 메시 층보다 두꺼움 - ; 및

상기 제2 금속층 전체 위에 전도성 층을 패터닝 하는 단계 - 상기 전도성 층은 탄소 나노튜브(CNT) 및 결합제를 포함하고, 상기 전도성 층의 상기 CNT는 영역 밀도가 1-10 mg/m2인 전도성 네트워크를 형성함 - 를 포함하며,

상기 금속 메시 층, 상기 제2 금속층 및 상기 전도성 층은 결합된 가시광선 투과율(VLT)이 적어도 90%인 것을 특징으로 하는 TCF 제조 방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

제18항에 있어서, 상기 전도성 층에 의해 덮이지 않은 노출된 금속 메시 층을 에칭하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 TCF 제조 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 에칭은 에칭제를 TCF 상에 분사함으로써 달성되는 것을 특징으로 하는 TCF 제조 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 에칭제는 질산 제2철을 포함하는 것을 특징으로 하는 TCF 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 투명 전도성 회로에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 탄소 나노튜브(CNT) 하이브리드 투명 전도성 필름(TCF)은 전자 장치에 응용되고 있다. 이러한 일부 TCF는 은 나노와이어(AgNW) 층 및 인쇄된 CNT 잉크 층을 포함한다. 노출된 AgNW 영역(즉, CNT 잉크가 인쇄되지 않은 영역)을 제거하기 위하여, 습식 와이핑 방법(wet wiping method)을 사용할 수 있다.

발명의 내용

[0003] 본 개시 내용은 금속 메시(MM) 층 및 인쇄된 CNT 잉크 층을 포함하는 CNT 기반 하이브리드 TCF에 관한 것이다. 노출된 MM(즉, CNT 잉크가 인쇄되지 않은 영역)이 화학적 에칭에 의해 제거된 후에, 회로 패턴이 생성된다.

[0004] MM 대 AgNW를 사용하는 이점은, 높은 투명도를 유지하면서도 투명한 CNT 하이브리드 투명 회로에 대해 낮은 쉬트 저항 값이 실현될 수 있다는 것이다. 낮은 쉬트 저항(Rs)은 특정 용도, 특히 안테나에서 중요하다. 인쇄된 투명 안테나가 인쇄된 불투명 금속 안테나처럼 작동하려면 Rs ≤ 1 옴/스퀘어(OPS)가 필요하다고 믿어진다. 일반적으로 최소 목표로 간주되는 인쇄된 투명 전도성 필름(기판 제외)에 대해 85%의 가시광선 투과율(VLT)을 사용하여, 높은 투명도가 요구된다. 더 바람직하게는 VLT는 ≥ 90%이어야 한다.

[0005] 노출된 MM 영역을 용해시키기 위해 화학적 에칭제를 사용하는 이점은 MM을 제거하기 위해 습식 와이핑 방법을 사용하는 것이 실용적이지 않을 수 있다는 점이다. 화학적 에칭이 작동하려면, 인쇄된 CNT 잉크가 에칭 마스크 역할도 해야 한다. 이것은 CNT 잉크를 다기능 재료로 만든다. CNT 잉크는 CNT 또는 MM 또는 AgNW 단독보다 우수한 CNT 하이브리드(CNT + MM 또는 CNT + AgNW, 두 경우 모두 폴리머 결합제 사용)의 투명 전도성 필름을 생성할 수 있을 뿐만 아니라 CNT 잉크는 또한 표준 가요성 인쇄 회로 처리 방법을 사용할 수 있다(즉, 에칭 마스크로 덮이지 않은 전도성 영역을 용해하기 위해 화학적 에칭제를 사용).

[0006] 또한, 상부에 CNT 잉크가 인쇄된 AgNW 층을 포함하는 회로를 생성하기 위해 화학적 에칭제를 사용하는 것이 유리할 수 있다. 습식 와이핑 공정은 일반적으로 분사되거나 담궈지는 화학적 에칭제를 사용하는 가요성 인쇄 회로 산업에서 보편적으로 수용되지 않는다. 습식 와이핑 공정은 회로 패턴 위에 잔여 AgNW를 남길 가능성이 있어, 장기적인 신뢰성 문제를 일으킬 수 있다. 또한, 습식 와이핑 공정은 와이핑이 효과적이기 위해 어느 정도의 힘을 필요로 하며, 이는 예를 들어 폭이 100 마이크론 정도인 미세한 회로 트레이스를 손상시킬 수 있다. 또한, 습식 와이핑을 사용하는 것보다 미세한 틈(100 마이크론 이하)을 에칭하는 것이 더 용이하며, 에칭 방법은 틈 영역으로부터 AgNW의 100%를 제거할 가능성이 높기 때문에, 인접한 회로 특징부들 사이에 누화 위험을 방지한다.

[0007] 아래에 언급된 모든 예 및 특징들은 기술적으로 가능한 임의의 방식으로 결합될 수 있다.

[0008] 일 양태에서, 투명 전도성 필름(TCF)은 표면을 갖는 기판, 기판 표면의 적어도 일부 위에 있는 금속 메시 층, 및 금속 메시 층 위의 전도성 층을 포함하며, 전도성 층은 탄소 나노튜브(CNT) 및 결합제를 포함한다.

[0009] 일부 예는 위에 언급한 특징 및/또는 아래 특징들 중 하나, 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다. TCF는 금속 메시 층 및 전도성 층 사이에 제2 금속 층을 추가로 포함할 수 있다. 제2 금속 층은 구리 층을 포함할 수 있다. 구리 층은 금속 메시 층 상에 전기도금될 수 있다. TCF의 쉬트 저항은 1 옴/스퀘어(OPS) 이하일 수 있다.

[0010] 일부 예는 위에 언급한 특징 및/또는 아래 특징들 중 하나, 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다. 금속 메시 층 및 전도성 층의 조합은 적어도 85%의 가시광선 투과율(VLT)을 가질 수 있다. 금속 메시 층 및 전도성 층의 조합은 적어도 90%의 VLT를 가질 수 있다. 금속 메시 층은 트레이스 사이에 개방 공간을 갖는 상호연결된 금속 트레이스의 네트워크를 포함할 수 있다. 네트워크는 다이아몬드, 육각형, 직사각형 또는 랜덤 패턴 일 수 있다. 금속 메시 층은 적어도 90%의 개방 공간을 포함할 수 있다. 금속 트레이스는 라인 폭이 30 마이크론 이하일 수 있다. 금속 메시 층의 개방 공간은 금속 트레이스 폭의 적어도 15배인 폭을 가질 수 있다. TCF는 폭을 갖는 전도성 라인을 갖는 회로를 형성할 수 있으며, 전도성 라인 폭은 금속 메시 개방 공간의 폭의 적어도 10배이다. 금속 메시는 2개의 상이한 금속, 즉 제1 금속 위에 있는 제2 금속을 포함할 수 있다. 제1 금속은 은을 포함할 수 있고 제2 금속은 구리를 포함할 수 있다.

[0011] 일부 예는 위에 언급한 특징 및/또는 아래 특징들 중 하나, 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다. 전도성 층의 CNT는 영역 밀도가 약 1-10mg/m2인 네트워크를 포함할 수 있다. 전도성 층에서 결합제:CNT의 비율은 120:1보다클 수 있다.

[0012] 또 다른 양태에서, TCF 제조 방법은 표면을 갖는 기판을 제공하는 단계, 기판 표면의 적어도 일부 위에 금속 메시 층 또는 나노와이어 층 또는 금속 메시 층을 증착하는 단계, 및 나노와이어 층 또는 금속 메시 층의 적어도 일부 위에 전도성 층을 패터닝 하는 단계를 포함하며, 전도성 층은 탄소 나노튜브(CNT) 및 결합제를 포함한다.

[0013] 일부 예는 위에 언급한 특징 및/또는 아래 특징들 중 하나, 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다. 상기 방법은, 전도성 층을 패터닝 하기 전에, 금속 메시 층 상에 제2 금속 층을 증착하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 방법은 전도성 층에 의해 덮히지 않은 나노와이어 층 또는 노출된 금속 메시 층을 에칭하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 에칭은 에칭제를 TCF 상에 분사함으로써 달성될 수 있다. 에칭제는 질산 제2철을 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 TCF의 개략적인 측면도.

도 2A-2D는 TCF를 생성하는 방법을 예시한다.

도 3은 TCF를 생성하기 위한 공정 단계를 예시한다.

도 4A-4C는 다른 배율에서 TCF의 세 가지 이미지.

도 5A 및 5B는 TCF의 금속 메시의 구리 도금 효과를 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 도 1의 CNT-기반 하이브리드 TCF(10)는, 금속 트레이스(14-16)를 포함하는 MM 층(13), 및 기판(12)의 상부 표면에 결합되고 전도성 매질로 MM 층(13)을 캡슐화하는 위에 놓인 CNT 잉크 층(18)을 포함한다. 임의의 노출된 MM (즉, CNT 잉크가 인쇄되지 않은 영역)이 화학적 에칭에 의해 제거된 후 회로 패턴이 생성된다.

[0016] 도 2A-2D는 본 개시 내용의 TCF를 생성하기 위한 공정의 결과를 예시한다. 도 2A-2D의 수치 및 기타 양태들은 실측으로 도시되지 않을 수도 있으며 단지 설명을 위해 과장될 수도 있다. 실제 예는 아래에 설명된다. 도 2A의 조립체(20)는 트레이스(24-27)을 포함하는 MM을 운반하는 기판(22)을 포함한다. MM은 본 명세서에 기술된 바와 같이 다양한 수단에 의해 기판 상에 생성될 수 있다. 또한 MM은 본 명세서에 추가로 설명된 바와 같이 다양한 전도성 재료(예를 들어, 금속)를 포함할 수 있다. MM은 전기적으로 연결된 일련의 얇은 트레이스(라인)을 포함한다. 트레이스는 일반적으로, 하지만 반드시 그럴 필요는 없지만, 규칙적인 패턴(예를 들어, 도 4A에 표시된 육각형 패턴)으로 배치된다.

[0017] 도 2b는 MM이 제2 금속(상기 비-제한적인 예에서는, 제2 금속은 구리임)으로 오버-플레이팅된 추가 조립체(30)를 도시한다. 따라서 트레이스(24-27)는 부분(34-37)을 포함하는 제2 금속의 일반적으로 더 두꺼운 층에 의해 덮여져, 각각 두껍고 덜 다공성인 MM 트레이스(40-43)를 생성한다.

[0018] 도 2C는 CNT 잉크(48)가 인쇄되거나 또는 도 2B에 도시된 MM 층의 일부 또는 전부 위에 배치되는 추가 조립체(50)를 예시한다. 상기 예시에서, 잉크(48)는 트레이스(41 및 42) 위에 인쇄되지만 트레이스(40 및 43) 위에는 인쇄되지 않는다. 따라서 트레이스(40 및 43)는 노출되는 반면, 트레이스(41 및 42)는 전도성 영역(49) 또는 전도성 라인을 생성하는 전도성 매질에 의해 덮힌다.

[0019] 도 2D는 본 명세서의 다른 곳에서 더 상세히 설명되는 바와 같이, 노출된 트레이스(40 및 43)가 에칭에 의해 제거된 최종 TCF(60)를 도시한다. 이것은 기판(22) 상에 컨덕터(49)를 남긴다.

[0020] TCF를 생성하기 위한 하나의 예시적인 방법(70)이 도 3에 도시된다. 단계 72에서, 적절한 기판이 제공된다. 단계 74에서, 금속 메시가 기판의 표면에 인쇄된다. 단계 76에서, 제2 금속(예를 들어, 구리)이 금속 메시 상에 도금된다. 단계 76은, MM 자체가 허용 가능한 Rs를 갖는 것처럼, MM 라인의 두께(즉, 높이)는 증가될 필요가 없는 선택 사항이다. 추가된 도금된 금속은 MM 트레이스의 체적을 증가시켜 저항을 감소시킨다. 또한 얇은 MM을 더 견고하게 만들고 전도성 잉크와 더 잘 결합할 수 있도록 도와준다. 단계 78에서, 전도성 매질("잉크"로 지칭함)이 회로의 일부를 형성하기 위해 MM의 선택된 영역에 인쇄된다. 일 예에서 잉크는 전도성 매질로서 탄소 나노튜브를 포함하고 또한 결합제를 포함한다. CNT 잉크는 본 명세서의 다른 곳에서 추가로 설명된다. 최종 단계 80는 노출된 MM/구리를 에칭하여 기판에 오직 회로만 남겨 두는 것을 고려한다.

[0021] 본 개시 내용은 아래에 제시된 여러 비-제한적인 실시예에서 더 상세하게 설명된다. 예들은 TCF 및 그 제조의 양태를 설명한다. TCF의 매개 변수와 TCF를 생산하는 방법은 다음과 같다.

[0022] 금속 메시는 상호연결된 라인에 의해 전기 전도성을 제공하는 동시에 라인 사이의 간격(spacing)에 의한 VLT를 허용하는 매우 좁은 라인으로 구성된 금속성 격자로 간주될 수 있다. 금속 메시는 임의의 실행 가능한 방법, 이들을 포함하지만 이들에만 제한되지는 않는, 직접 인쇄, 엠보싱, 포토 패터닝(photo patterning)에 이어 에칭 및 인쇄에 이어 도금에 의해 기판의 표면에 생성될 수 있다. 금속 메시는 TCF의 궁극적 인 적용을 위해 충분한 폭으로 생성할 수 있다. 폭은 최대 12 인치, 24 인치 또는 그 이상일 수 있다.

[0023] MM을 포함하는 금속성 라인의 폭은 MM이 만들어진 방법(일부 방법은 더 미세한 라인 폭을 만들 수 있음) 및 응용 프로그램의 요건(터치 스크린과 같은 일부 응용 프로그램에는 라인 폭이 육안으로 볼 수 없을 정도로 작아야 함)에 따를 것이다. 거친 MM은 일반적으로 약 25 내지 50㎛의 라인 폭을 가질 것이다. 미세한 MM은 일반적으로 약 2 내지 10㎛의 라인 폭을 가질 것이다. 라인 폭이 상대적으로 보이지 않게 하려면 약 6㎛ 미만이어야 한다.

[0024] 금속성 라인 사이의 간격은 원하는 가시광선 투과율(VLT), 금속 라인 폭 및 금속성 격자 패턴(예를 들어, 육각형, 직사각형, 임의의 형태 등)에 따라 달라진다. 금속 라인은 본질적으로 무시할 수 있는 VLT를 가질 만큼 충분히 두껍다(즉, 금속 라인은 거의 모든 광을 흡수하거나 반사한다). 따라서 MM의 VLT는 주로 금속성 격자 패턴의 개방 영역 백분율로 정의된다. 금속성 라인 사이의 간격은 주어진 금속 라인 폭 및 VLT 대상에 대한 금속성 격자 패턴의 다양한 기하학적 형상에 대해 계산할 수 있다. 라인 폭이 30㎛이고 개방 영역이 90%인 거친 MM의 경우, 금속성 라인 사이의 간격은 육각형 및 스퀘어 격자 패턴 모두에서 약 550㎛이다. 라인 폭이 5㎛이고 개방 영역이 90%인 미세 MM의 경우, 금속성 라인 사이의 간격은 육각형 및 스퀘어 격자 패턴 모두에서 약 91㎛이다.

[0025] 표 1은 개방 영역 백분율 및 금속 라인 폭의 다양한 조합에 대한 간격 계산을 예시한다. 이는 제한하거나 정의하는 것이 아니라 설명을 위한 것이다.

표 1

개방 영역(%)	85	90	95	85	90	95	85	90	95	85	90	95	85	90	95
라인 폭(μm)	2	2	2	5	5	5	10	10	10	25	25	25	50	50	50
간격(μm)	24	37	77	59	92	190	119	184	380	297	459	593	593	919	1,902

[0026]

[0027] 요구되는 금속 두께는 금속의 체적 저항률, 개방 영역 백분율 및 MM에 대한 목표 쉬트 저항에 따라 달라진다.

[0028] 금속 체적 저항률이 4 μΩ-cm(플렉소 인쇄된 나노-은 잉크의 일반적인 값)이고 금속 격자 두께가 0.15㎛이며 개방 영역이 90%인 MM의 경우, MM의 결과적인 쉬트 저항은 6 Ω/□이다. MM의 쉬트 저항이 1 Ω/□ 또는 그 이하(안테나 및 RF 차폐 응용 분야에서 강력하게 요구되는 것으로 밝혀짐)가 되기 위해서는, 이 금속 격자의 두께가 0.9㎛ 이상이어야 한다. 개방 영역이 85%인 금속 격자의 경우, 쉬트 저항 ≤ 1 Ω/□를 달성하는 데 필요한 금속 격자 두께는 0.6㎛ 이상이다. 개방 영역이 95%인 금속 격자의 경우, 쉬트 저항 ≤ 1 Ω/□을 달성하는 데

필요한 금속 격자 두께는 1.8㎛ 이상이다.

[0029] 구리의 체적 저항률에 대한 문헌값(literature value)은 1.72 μΩ-cm이고 은의 경우에는 1.59 μΩ-cm이다. 이들은 도금된 또는 인쇄된 라인의 다공성으로 인해 플렉소 인쇄된 나노-은 및 전기도금된 구리에 대해 달성된 일반적인 값보다 낮다. 그러나, 제작된 금속 격자의 체적 저항률에 대한 구리 문헌값을 달성하기 위하여, 쉬트 저항 ≤ 1 Ω/□을 달성하는 데 필요한 금속 격자 두께는 0.4㎛ 이상이다.

[0030] 금속 격자를 제조하는 상업적인 방법은 직접 인쇄, 엠보싱, 포토-패터닝 후 에칭 등을 포함한다. 대부분의 상업적인 MM 제조 방법은, 개방 영역이 85-95 % 범위인 금속 격자의 경우, ≤ 1 Ω/□ 이하의 쉬트 저항을 초래할 수 있는 충분한 금속 두께를 얻을 수 없다. 금속 격자의 두께는 전기 도금이나 다른 실행 가능한 공정으로 만들 수 있다.

[0031] 이렇게 높은 개방 영역 백분율을 갖는 MM에 대해 낮은 쉬트 저항을 달성하기 위하여, 격자를 포함하는 재료에 대해 매우 낮은 체적 저항률이 요구되며, 이에 따라 금속 만이 유일한 실용적인 재료가 된다. 표 2는 Ω-m 단위의 다양한 재료에 대한 체적 저항률을 예시한다. 이 값들을 μΩ-cm로 변환하기 위해서는, 10^8을 곱해야 한다.

표 2

일반 재료들에 대한 전기 저항률

재료	20°C 에서의 전기 저항률 Ω-M(옴 미터)
알루미늄	2.8×10^{-8}
안티모니	3.9×10^{-7}
비스무스	1.3×10^{-6}
황동	$\sim 0.6 - 0.9 \times 10^{-7}$
카드뮴	6×10^{-8}
코발트	5.6×10^{-8}
구리	1.7×10^{-8}
금	2.4×10^{-8}
탄소(그래파이트)	1×10^{-5}
게르마늄	4.6×10^{-1}
철	1.0×10^{-7}
납	1.9×10^{-7}
망가닌	4.2×10^{-7}
니크롬	1.1×10^{-6}
니켈	7×10^{-8}
팔라듐	1.0×10^{-7}
백금	0.98×10^{-7}

[0032]

일반 재료들에 대한 전기 저항률

재료	20°C 에서의 전기 저항률 Ω-M(옴 미터)
석영	7×10^{17}
실리콘	6.4×10^{2}
은	1.6×10^{-8}
탄탈륨	1.3×10^{-7}
주석	1.1×10^{-7}
텅스텐	4.9×10^{-8}
아연	5.5×10^{-8}

[0033]

[0034] 일부 금속은 체적 저항률이 약 10 μΩ-cm 미만이다. 체적 저항률이 높을수록 쉬트 저항 ≤ 1 Ω/□을 달성하는

데 필요한 금속 두께가 증가하기 때문에 중요한 결과가 발생한다. 이로 인해 MM 제조 비용이 증가하고 회로가 패턴화될 때 MM 에칭 비용도 증가한다. 체적 저항률에 대한 문헌값이 구리의 체적 저항률의 2배 이상인 금속은 실용적이지 않을 것으로 추정된다. 이 선택 기준이 상기 표에 적용되면, 선택되는 유일한 금속은 구리, 은, 알루미늄 및 금이다. 흥미롭게도, 이들은 인쇄 회로 제조에 일반적으로 사용되는 모든 금속들이다.

[0035] 또 다른 선택 기준은 상업적으로 실행 가능한 에칭제(etchant)로 MM을 에칭하는 능력이다. 왕수(aqua regia)로 금을 에칭하는 것은 기술적으로 가능하지만 상업적으로 실용적이지 않다. 은은 일반적으로 질산 제2철(ferric nitrate)로 에칭된다. 구리는 일반적으로 염화 제2철(ferric chloride)로 에칭되지만, 질산 제2철(은에 사용되는 에칭제)로 에칭될 수도 있다. 알루미늄은 일반적으로 수산화나트륨 또는 수산화칼륨으로 에칭된다. 따라서, 은, 구리 및 알루미늄은 에칭 관점에서 모두 상업적으로 실행 가능한 MM 조성물인 것으로 보인다. 실시예에서 사용된 CNT 잉크 제제(formulation)는 은, 구리 및 알루미늄에 사용되는 모든 전형적인 에칭제를 위한 에칭 마스크 재료로도 적합하다는 사실이 밝혀졌다. 또한, 나노-은 잉크를 인쇄한 후 구리를 전기도금하여 제조된 MM이 단일 에칭제인 질산 제2철로 성공적으로 에칭되었다는 사실도 유용하다. 이는 2개의 개별 에칭 공정을 요구하는 것보다 제조 공정을 더 비용 효율적으로 만든다.

[0036] CNT 잉크 제제에 관해, 폴리머 결합제 유형은 잉크 비히클(vehicle)에 용해되어야 하며(이상적으로는 알코올에 용해되어야 함), 기판에 대한 접착력이 우수해야 하고, 높은 VLT 및 낮은 탁도(haze)를 가져야 하며 가능한 한 무색이어야 하고, CNT 및 MM을 캡슐화할 수 있어야 하며, MM 에칭에 사용할 수 있는 에칭제에 화학적으로 내성이 있어야 한다(즉, CNT 잉크가 에칭 마스크 역할을 할 수 있어야 함). 에칭 마스크로서 수행하는 CNT 잉크의 능력은 또한 CNT 잉크에서 CNT에 대한 결합제의 비율에 따라 달라진다. 결합제가 너무 적으면 CNT 잉크가 에칭 마스크로 적합하지 않을 수 있으며, 노출된 MM 영역(CNT 잉크로 덮이지 않은 영역)이 에칭될 때 기본 MM을 충분히 보호하지 못한다. 결합제가 너무 많으면 CNT가 서로 및/또는 기본 MM 및/또는 회로 표면(인쇄된 상호 연결부와의 낮은 접촉 저항을 달성하기 위해)과의 우수한 전기적 연결을 만드는 기능이 손상될 수 있다.

[0037] 본 발명에 참조문헌으로 포함된 국제특허출원에서와 유사한 잉크 비히클 화학을 사용하여, CNT 농도가 0.1g/L이고 아크릴릭 코폴리머 결합제(DSM B890)이며 30 mg/m^2 잉크로 인쇄되고, 결합제:CNT 비율이 240:1일 때 에칭 마스크로서 수행되는 CNT 잉크를 제조한 것으로 밝혀졌다. 60:1 및 120:1의 비율은 완전히 수용할 수 없었다(즉, 기본 MM이 에칭되었음). 180:1의 비율이 한계였다(때로는 괜찮았지만 항상 그런 것은 아님). 또한 240:1 비율은 CNT의 전기적 연결을 손상시키지 않는 것으로 밝혀졌다. 240:1보다 높은 비율도 허용될 수 있을 것이며, 상한은 약 0.2 중량% CNT로 추정되는 상기 결합제 시스템에서 CNT에 대한 침투 임계값이 될 것이라고 믿어진다. 이는 약 400:1의 결합제:CNT 비율에 해당한다.

[0038] 다음은 본 개시의 양태들을 예시하는 몇 가지 예이다.

[0039] **MM 버전에 대한 ≤ 1 OPS AgNW 버전의 비교**

[0040] <u><1 OPS AgNW 버전:</u> 기판으로서 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)(125 um)를 사용하여 TCF를 준비하고, 직경이 ~ 40 nm이고 15 um 길이 AgNW를 사용하여 이소프로필 알콜(IPA)에 2.0 중량%의 은 나노와이어(AgNW) 분산액으로 코팅하였다. AgNW 코팅은 ~ 5 인치 폭 x 7 인치 길이였다. AgNW 분산액을 632 mg/m2 AgNW 커버리지에서 Mayer 로드(40 마이크론 습식-필름-두께)를 사용하여 PET 필름 위에 코팅하였다. 코팅을 177℃ 출구 공기 온도로 설정한 휴대용 대류 건조기로 ~ 30초 동안 건조시킨 후, 대류 오븐에서 105℃에서 3분 동안 베이킹 하였다. AgNW 코팅 후, 가시광선 투과율(%VLT)은 45.6%(기판 VLT를 뺀 값)이었고 조립체의 쉬트 저항(Rs)은 1 Ω/□ 였다. AgNW 코팅을 2.5 인치 블록 패턴을 갖는 305 폴리에스테르 메시 스크린(~ 30 um 습식-필름 두께)을 사용하여 탄소 나노튜브 잉크(미국, 메사추세츠, 캔톤에 위치한 Chasm Advanced Materials Inc.의 VC101 단일 벽 CNT 잉크의 재구성된 버전 사용)로 스크린-인쇄 하였다. 잉크를 0.1g/L의 CNT 농도로 재구성 하였고 폴리머 결합제(예를 들어, 개질된 메타크릴릭 코폴리머)를 포함하였다. 본 TCF에서 사용될 수 있는 다른 결합제는 국제(PCT) 특허출원공개번호 WO 2016/172315에 개시되어 있으며, 그 전체 개시는 모든 목적을 위해 본 발명에 참조문헌으로 포함된다. 인쇄된 CNT 층을 177℃ 출구 공기 온도로 설정한 휴대용 대류 건조기로 ~ 30초 동안 건조시킨 후, 대류 오븐에서 5분 동안 105℃에서 베이킹 하였다. 샘플을 주위 온도(~ 25℃)로 냉각 하였다. 세척병을 사용하여, 샘플에 10% 질산 제2철($Fe(NO_3)_3$)을 수용액에서 30초 동안 분사하였다. 별도의 세척병을 사용하여, 샘플에 30초 동안 필름 양면에 탈이온수를 분사하였다. 그 뒤 필름을 보풀이 없는 천으로 두드려서 큰 물방울을 제거한 다음, 대류 오븐에서 1분 동안 105℃에서 베이킹 하였다. 상기 예의 CNT 층을 결합제:CNT의 2개의 상이한 비율(120:1, 240:1)로 인쇄하고 에칭하였다.

[0041] CNT 잉크를 스크린-인쇄하고 에칭한 후, %VLT 및 Rs는 2.5" CNT 인쇄 영역에서 모든 경우에 각각 32.2%(기판 VLT를 뺀 값) 및 1 Ω/à이었다. 에칭 후, 2.5" CNT 인쇄 영역 외부의 노출된 영역에서, %VLT는 90.0%(기판 제외)로 증가하였으며 쉬트 저항은 측정할 수 없었다.

[0042] 결과는 아래 표 3에 요약되어 있다:

표 3: <1 OPS AgNW 버전의 TCF 성능

설명	Rs,(Ω/□)	VLT[1],(%)	탁도,(%)
기판(5 mil PET-ST505)	∞	90.0	1.1
AgNW 코팅	1	45.6	36.9
CNT 인쇄된 AgNW 코팅	1	32.2	42.9
에칭 후(2.5" CNT 인쇄 영역 내부)	1	32.2	42.9
에칭 후(2.5" CNT 인쇄 영역 외부)	∞	90.0	1.1

[1]기판은 VLT 측정값들로부터 차감되었다.

[0043]

[0044] <1 OPS MM 버전: 기판으로서 PET(125um)를 사용하여 TCF를 준비하고, 아니록스 롤(anilox roll)을 사용하여 분당 120 피트로, 육각형 패턴(두께가 약 0.1 내지 0.15 마이크론이고 간격이 500 마이크론인 30 마이크론 라인)으로 은(Ag) 잉크로 플렉소 인쇄하고, 대류 오븐에서 5초 동안 170℃에서 베이킹 하였다. 그 뒤, 육각형 패턴 필름을 구리(Cu)로 배스 전기도금 하였다. 위에 놓인 구리 층은 약 0.5-1.5 마이크론(따라서 MM 층 두께의 약 5-10배)의 두께를 가진다. Ag 패턴 필름을 2.5인치 블록 패턴을 갖는 305 폴리에스테르 메시 스크린(~ 30 um 습식-필름 두께)을 사용하여 탄소 나노튜브 잉크(Chasm Advanced Materials Inc.의 VC101 단일 벽 CNT 잉크)로 스크린-인쇄 하였다. 잉크를 0.1g/L의 CNT 농도로 재구성 하였고 위에서 설명한 결합제를 포함하였다. 상기 예의 CNT 층을 결합제:CNT의 2개의 상이한 비율(120:1, 240:1)로 인쇄하고 에칭하였다. 인쇄된 CNT 층을 177℃ 출구 공기 온도로 설정한 휴대용 대류 건조기로 ~ 30초 동안 건조시킨 후, 대류 오븐에서 5분 동안 105℃에서 베이킹 하였다. 샘플을 주위 온도(~ 25℃)로 냉각 하였다. 세척병을 사용하여, 샘플에 40% 질산 제2철($Fe(NO_3)_3$)을 수용액에서 15초 동안 분사하여 노출된 Ag 패터닝 필름을 에칭하였다. 별도의 세척병을 사용하여, 샘플에 ~30초 동안 필름 양면에 탈이온수를 분사하여 에칭제를 제거하였다. 그 뒤 필름을 보풀이 없는 천으로 두드려서 큰 물방울을 제거한 다음, 대류 오븐에서 1분 동안 105℃에서 베이킹 하였다.

[0045] Ag 육각형 패턴을 플렉소 인쇄한 후, 가시광선 투과율(%VLT)은 90.6%(기판 VLT를 뺀 값)이었고 쉬트 저항(Rs)은 5 Ω/□이었다. Cu로 전기도금 한 후에, %VLT는 90.2%(기판 제외)였고 Rs는 < 1 Ω/□이었다. 240:1 비율의 결합제:CNT 잉크를 스크린-인쇄하고 에칭한 후, %VLT 및 Rs는 2.5인치 CNT 패턴 영역에서 각각 90.6%(기판 제외) 및 < 1 Ω/□로 유지되었다. 2.5" CNT 패턴 영역 외부의 노출된 영역에서, %VLT 및 Rs는 각각 99.6%(베이스 제외) 및 무한대로 증가하였다. 120:1 비율의 결합제:CNT 잉크를 스크린-인쇄하고 에칭한 후, 에칭제가 2.5" CNT 스퀘어 영역을 물고(biting) 외부 경계에서 시작하여 2.5" 스퀘어의 중심으로 작업하는 명확한 증거가 있다. 2.5" CNT 스퀘어 외부의 노출된 영역에서, %VLT 및 Rs는 각각 99.6 %(베이스 제외) 및 무한대로 증가하였다.

[0046] 결과는 아래 표 4에 요약되어 있다:

표 4: <1 OPS MM 버전의 TCF 성능

설명	Rs,(Ω/□)	VLT[1],(%)	탁도,(%)
기판(5 mil PET-ST505)	∞	90.0	0.9
Ag 육각형 패턴	5	90.6	1.3
Cu 도금된 Ag 육각형 패턴	<1	90.2	1.3
CNT 인쇄된 Cu 도금된 Ag 육각형 패턴	<1	90.6	1.3
에칭 후(2.5" CNT 인쇄 영역 내부)	<1	90.6	1.3
에칭 후(2.5" CNT 인쇄 영역 외부)	∞	99.6	0.9

[1]기판은 VLT 측정값들로부터 차감되었다.

[0047]

[0048] 0.1g/L의 240:1 비율의 결합제:CNT 잉크를 사용하는 <1 OPS MM 대 AgNW 버전에 대한 결과의 비교가 아래 표 5에 설명되어 있다:

표 5: <1 OPS MM 대 AgNW 버전의 TCF 성능			
설명	Rs,(Ω/□)	VLT[1],(%)	탁도,(%)
MM 버전	<1	90.6	1.3
AgNW 버전	1	32.2	42.9

[1]기판은 VLT 측정값들로부터 차감되었다.

[0049]

[0050] **MM 플렉소 인쇄된 나노 Ag + CNT 잉크 + 에칭제/조건:**

[0051] 스퀘어 Ag MM + CNT 대 에칭 시간: 기판으로서 PET(125um)를 사용하여 TCF 샘플을 준비하고, 아니록스 롤을 사용하여 분당 120 피트의 스퀘어 메시 패턴의 은(Ag) 잉크로 플렉소 인쇄하고, 대류 오븐에서 5초 동안 170℃에서 베이킹 하였다. Ag 패턴 필름을 2.5인치 블록 패턴을 갖는 305 폴리에스테르 메시 스크린(~ 30 um 습식-필름 두께)을 사용하여 탄소 나노튜브 잉크(Chasm Advanced Materials Inc.의 VC101 단일 벽 CNT 잉크)로 스크린-인쇄 하였다. 잉크를 0.1g/L의 CNT 농도로 재구성 하였고 위에서 설명한 240:1 비율의 결합제:CNT 비율의 결합제를 포함하였다. 인쇄된 CNT 층을 177℃ 출구 공기 온도로 설정한 휴대용 대류 건조기로 ~ 30초 동안 건조시킨 후, 대류 오븐에서 5분 동안 105℃에서 베이킹 하였다. 샘플을 주위 온도(~ 25℃)로 냉각 하였다. 그 뒤, 샘플을 탈이온수(DI)에서 질산 제2철($Fe(NO_3)_3$)의 40 중량% 용액에 담근 다음, 세척병을 사용하여 필름 양면을 탈이온수로 ~30초 동안 헹궜다. 그 뒤, 샘플을 보풀이 없는 천으로 두드려 건조시켜 큰 물방울을 제거하고, 대류 오븐에서 1분 동안 105℃에서 베이킹 하였다.

[0052] 에칭 이전에 CNT가 인쇄된 스퀘어 Ag 메시의 초기 쉬트 저항(Rs) 및 가시광선 투과율(%VLT)은 각각 88.7%(기판 제외) 및 4 Ω/□이었다. 상기 실시예의 TCF는 다양한 에칭 기간(120, 60, 45, 10초) 동안 탈이온수(DI)에서 질산 제2철($Fe(NO_3)_3$)의 40 중량% 용액에 담궜다.

[0053] 에칭 후에, 120초 및 60초 에칭 기간에 대한 Rs 측정값은 각각 15 및 7 Ω/□로 증가하여, %VLT는 88.7%(베이스 제외)에서 동일하게 유지되는 동안 패턴화된 TCF 필름에서는 약화되었다(degradation). 45초 및 10초 에칭 기간 동안 %VLT 및 Rs 측정은 각각 초기 88.7%(기판 제외) 및 4 Ω/□으로 동일하게 유지되었다.

[0054] **MM 플렉소 인쇄된 나노 Ag + Cu 도금 + CNT 잉크s + 에칭제/조건:**

[0055] Cu 도금된 MM 대 에칭제 유형: 기판으로서 PET(125um)를 사용하여 TCF 샘플을 준비하고, 아니록스 롤을 사용하여 분당 120 피트의 육각 메시 패턴(30 마이크론 라인, 500 마이크론 간격)의 은(Ag) 잉크로 플렉소 인쇄하고, 대류 오븐에서 5초 동안 170℃에서 베이킹 하였다. 그 뒤, 육각형 패턴 필름을 1.0 마이크론 두께로 교반하면서 구리(Cu)로 배스 전기도금 하였다. Ag 패턴 필름을 2.5인치 블록 패턴을 갖는 305 폴리에스테르 메시 스크린(~ 30 um 습식-필름 두께)을 사용하여 탄소 나노튜브 잉크(Chasm Advanced Materials Inc.의 VC101 단일 벽 CNT 잉크)로 스크린-인쇄 하였다. 잉크를 0.1g/L의 CNT 농도로 재구성 하였고 위에서 설명한 240:1 비율의 결합제:CNT 비율의 결합제를 포함하였다. 인쇄된 CNT 층을 177℃ 출구 공기 온도로 설정한 휴대용 대류 건조기로 ~ 30초 동안 건조시킨 후, 대류 오븐에서 5분 동안 105℃에서 베이킹 하였다. 샘플을 주위 온도(~ 25℃)로 냉각 하였다. 에칭 이전에 CNT가 인쇄된 Cu 도금된 Ag 메시의 초기 가시광선 투과율(%VLT) 및 쉬트 저항(Rs)은 각각 90.6%(기판 제외) 및 < 1 Ω/□이었다.

[0056] 상기 예의 TCF를 2개의 상이한 에칭제 용액(40% 질산 제2철, 20% 염화 제2철) 및 이들의 조합을 사용하여 에칭하였다. 그런 다음, 샘플을 세척 병을 사용하여 필름 양면에서 탈이온수(DI)로 ~ 30초 동안 헹군 다음, 보풀이 없는 천으로 두드려 건조시켜 큰 물방울을 제거하고, 대류 오븐에서 1분 동안 105℃에서 베이킹 하였다.

[0057] 샘플 A를 40% 질산 제2철에 15초 동안 담궜다. %VLT 및 Rs는 2.5" CNT 패턴 영역에서 각각 90.6%(기판 제외) 및 < 1 Ω/□로 유지되었다. 2.5" CNT 패턴 영역 외부의 노출된 영역에서, %VLT 및 Rs는 각각 99.6%(베이스 제외) 및 무한대로 증가하였다. 2.5" CNT의 외부의 에지는 에칭되지 않은 재료의 ~ 2mm 후광(halo)를 가졌다.

[0058] 샘플 B를 20% 염화 제2철에 10초 동안 담궜다. %VLT 및 Rs는 2.5" CNT 패턴 영역에서 각각 90.6%(기판 제외) 및 < 1 Ω/□로 유지되었다. 2.5" CNT 패턴 영역 외부의 노출된 영역에서, %VLT는 92.9%(베이스 제외)로 증가하였으며, 샘플 A보다 6.7% 낮아, Rs가 무한대 임에도 불구하고, 노출된 메시 영역이 완전히 제거되지 않았음을 의미한다. 염화 제2철은 샘플 A에서 볼 수 있는 후광 효과를 제거하였다.

[0059] 샘플 C를 먼저 40% 질산 제2철에 15초 동안 담그고, 위에 기재된 바와 같이 헹구고 건조시킨 다음, 20% 염화 제2철에 10초 동안 담그고, 마지막으로 위에 기재된 바와 같이 다시 헹구고 건조시켰다. %VLT 및 Rs는 2.5" CNT 패턴 영역에서 각각 90.6%(기판 제외) 및 < 1 Ω/□로 유지되었다. 2.5" CNT 패턴 영역 외부의 노출된

영역에서, %VLT 및 Rs는 각각 99.6%(베이스 제외) 및 무한대로 증가하였다. 초기 염화 제2철을 에칭한 후에, 염화 제2철의 후광 효과를 제거하였다.

[0060] 샘플 D를 먼저 20% 염화 제2철에 10초 동안 담그고, 위에 기재된 바와 같이 헹구고 건조시킨 다음, 40% 질산 제2철에 15초 동안 담그고, 마지막으로 위에 기재된 바와 같이 다시 헹구고 건조시켰다. %VLT 및 Rs는 2.5" CNT 패턴 영역에서 각각 90.6%(기판 제외) 및 < 1 Ω/□로 유지되었다. 2.5" CNT 패턴 영역 외부의 노출된 영역에서, %VLT는 96.0%(베이스 제외)로 증가하였으며, 샘플 A보다 3.6% 낮아, Rs가 무한대 임에도 불구하고, 노출된 메시 영역이 완전히 제거되지 않았음을 의미한다. 염화 제2철은 샘플 A에서 볼 수 있는 후광 효과를 제거하였다.

[0061] Cu 도금된 MM 대 에칭제 도포 방법: 기판으로서 PET(125um)를 사용하여 TCF를 준비하고, 아니록스 롤을 사용하여 분당 120 피트로, 육각형 패턴(간격이 500 마이크론인 30 마이크론 라인)으로 은(Ag) 잉크로 플렉소 인쇄하고, 대류 오븐에서 5초 동안 170℃에서 베이킹 하였다. 그 뒤, 육각형 패턴 필름을 1.0 마이크론 두께로 교반하면서 구리(Cu)로 배스 전기도금 하였다. Ag 패턴 필름을 2.5인치 블록 패턴을 갖는 305 폴리에스테르 메시 스크린(~ 30 um 습식-필름 두께)을 사용하여 탄소 나노튜브 잉크(Chasm Advanced Materials Inc.의 VC101 단일 벽 CNT 잉크)로 스크린-인쇄 하였다. 잉크를 0.1g/L의 CNT 농도로 재구성 하였고 위에서 설명한 240:1 비율의 결합제:CNT 비율의 결합제를 포함하였다. 인쇄된 CNT 층을 177℃ 출구 공기 온도로 설정한 휴대용 대류 건조기로 ~ 30초 동안 건조시킨 후, 대류 오븐에서 5분 동안 105℃에서 베이킹 하였다. 샘플을 주위 온도(~ 25℃)로 냉각하였다. 에칭 이전에 CNT가 인쇄된 Cu 도금된 Ag 메시의 초기 %VLT 및 쉬트 저항(Rs)은 각각 90.6%(기판 제외) 및 < 1 Ω/□이었다.

[0062] 상기 예의 TCF를 수용액에서 40% 질산 제2철($Fe(NO_3)_3$)을 15초 동안 2개의 상이한 도포 방법(분사, 담금)을 사용하여 에칭 하였다. 별도의 세척병을 사용하여, 샘플에 ~30초 동안 필름 양면에 탈이온수를 분사하였다. 그 뒤 필름을 보풀이 없는 천으로 두드려서 큰 물방울을 제거한 다음, 대류 오븐에서 1분 동안 105℃에서 베이킹 하였다. 두 경우 모두에서, %VLT 및 Rs는 2.5" CNT 스퀘어 영역에서 각각 90.6%(기판 제외) 및 < 1 Ω/□로 유지되었다. 두 샘플 모두 2.5" CNT 스퀘어에 의해 보호되지 않는 노출된 Cu 도금된 메시 패턴의 우수한 에칭을 보여주었지만, 담궜던 샘플은 완전히 에칭되지 않은 2.5" 인쇄된 스퀘어 주위에 ~ 2mm 후광을 보여 주었다. 분사된 질산 제2철은 상기 후광의 어떠한 징후도 보이지 않았다.

[0063] **AgeNT의 AgNWs 버전의 화학적 에칭:**

[0064] AgeNT-75의 에칭: 기판으로서 PET(125 um)를 사용하여 TCF를 준비하고, 수용성 은 나노와이어 잉크(~40 nm 직경; 15 um 길이)를 사용하여 0.3 중량%의 은 나노와이어(AgNW) 용액을 분사하여 코팅하였다. AgNW 코팅은 ~ 5 인치 폭 x 7 인치 길이였다. AgNW 분산액을 28 mg/m2 AgNW 커버리지에서 Mayer 로드(12 마이크론 습식-필름-두께)를 사용하여 PET 필름 위에 코팅하였다. 코팅을 177℃ 출구 공기 온도로 설정한 휴대용 대류 건조기로 ~ 30초 동안 건조시킨 후, 대류 오븐에서 105℃에서 3분 동안 베이킹 하였다. AgNW 코팅 2.5인치 블록 패턴을 갖는 305 폴리에스테르 메시 스크린(~ 30 um 습식-필름 두께)을 사용하여 탄소 나노튜브 잉크(Chasm Advanced Materials Inc.의 VC101 단일 벽 CNT 잉크)로 스크린-인쇄 하였다. 잉크를 0.1g/L의 CNT 농도로 재구성 하였고 위에서 설명한 120:1 비율의 결합제:CNT 비율의 결합제를 포함하였다. 인쇄된 CNT 층을 177℃ 출구 공기 온도로 설정한 휴대용 대류 건조기로 ~ 30초 동안 건조시킨 후, 대류 오븐에서 5분 동안 105℃에서 베이킹 하였다. 샘플을 주위 온도(~ 25℃)로 냉각 하였다. 에칭 이전에 CNT가 인쇄된 AgNW 필름의 초기 %VLT 및 쉬트 저항(Rs)은 각각 99.3%(기판 제외) 및 < 60 Ω/□이었다.

[0065] 상기 예에서, TCF에 10% 질산 제2철($Fe(NO_3)_3$)을 수용액에서 15초 동안 분사하였다. 별도의 세척병을 사용하여, 샘플에 30초 동안 필름 양면에 탈이온수를 분사하였다. 그 뒤 필름을 보풀이 없는 천으로 두드려서 큰 물방울을 제거한 다음, 대류 오븐에서 1분 동안 105℃에서 베이킹 하였다.

[0066] CNT 잉크를 스크린-인쇄하고 에칭한 후, %VLT 및 Rs는 2.5" CNT 인쇄 영역에서 모든 경우에 각각 99.3%(기판 VLT를 뺀 값) 및 60 Ω/□이었다. 에칭 후, 2.5" CNT 인쇄 영역 외부의 노출된 영역에서, %VLT는 91.0%(노출된(bare) 기판과 동일한 값)로 증가하였으며 쉬트 저항은 측정할 수 없었다.

[0067] 다음은 구리(Cu) 또는 은(Ag) 재료를 에칭하는 데 사용할 수 있는 다양한 화학적 에칭제의 요약이다. 현재까지, AgNW 또는 MM 에칭을 위한 최상의 모드는 에칭제로서 질산 제2철을 사용하고 분사 방법 대 담금(dipping) 방법을 사용하는 것이다. 이는, 현재 알려 지거나 미래에 개발될 다른 에칭제 또는 다른 에칭 방법을 배제하지 않는다.

[0068] **Cu 및 Ag 에칭 기술의 검토:**

[0069] 구리 에칭제: 많은 습식 화학적 시스템(표 6)이 Cu를 에칭하는 데 사용되어 왔다. 에칭 공정의 제어 및 최적화에 중요한 매개 변수는 pH, 온도, 에칭제 주입 및 교반 정도이다.

[0070] 가장 일반적으로 사용되고 가장 저렴한 화학적 시스템 중 하나는 염화 제2철이다. 이 메커니즘은 구리를 염화 제1구리로 산화시키는 것을 포함한다. HCl과 같은 다른 화학 종은 때때로 에칭 성능을 개선하기 위해 추가되는데, 이는 아마도 에칭 공정의 전체 동력학에서 속도 제어 단계가 될 수 있는 염화 제1구리 형성의 동력학을 향상시킴으로써 가능하다.

[0071] 일반적으로 사용되는 또 다른 에칭제는 염화 제2구리이다. 구리는 염화 제1구리로 환원되어 에칭제의 성능을 저하시키며, $CuCl_2$의 재생이 중요하다. 염화 제2철의 경우와 마찬가지로, 성능 향상을 위해, 다른 화학물질(HCl, KCl, NaCl)이 통상적으로 추가된다.

표 6. 구리에 일반적으로 사용되는 에칭제.

에칭제	화학식	비율
염화 제 2 철	$FeCl_3$	30%
염화 제 2 구리	$CuCl_2$	
알카라인 에칭제 s	NH_4OH	
과산화수소-황산	H_2O_2-H_2SO_4	
크롬산 - 황산	CrO_3-H_2SO_4	
염소산나트륨	$NaClO_3$	
구연산		
과황산암모늄	$(NH_4)_2S_2O_8$	
시안화칼륨	KCN	20%
질산-물	H_2O - HNO_3	1:5
질산-과산화수소	HNO_3 - H_2O_2	1:20
수산화암모늄-과산화수소	NH_4OH-H_2O_2	1:1
암모니아 - 과산화수소	NH_3 - H_2O_2	4:1
인산-질산-아세트산	H_3PO_4 - HNO_3 - HAc	1:1:1
크롬산-황산-질산-염화암모늄-물		
	HNO_3-H_2SO_4-CrO_3-NH_4Cl-H_2O	5ml-5ml4g-1:90ml
염산-염화 제 2 철-물	HCL - $FeCl_3$ - H_2O	4:1:5
질산 - 염화 제 2 철 - 물	HNO_3 - $FeCl_3$ - H_2O	10:5:85
질산 - 염화 제 2 철 -브롬산	HNO_3 - $FeCl_3$ - HBr	1:1:1

[0072]

[0073] 수산화암모늄과 같은 알카라인 에칭제는 구리 이온과 결합하여 용해된 Cu를 용액에 안정화시키는 제2구리 암모늄 착이온(complex ion)을 형성한다.

[0074] 과황산암모늄은 Cu에 대해 우수한 에칭제이지만, 공정이 발열성(exothermic)이기 때문에 열교환기가 필요하다. 또한, 에칭 속도는 보다 공격적인 화학적 시스템 중 일부보다 낮으며, 이는 보다 쉽게 제어되지만 전체 공정 계획에서 속도를 제어할 수 있는 공정에 적합하다.

[0075] 은 에칭제: 은과 구리가 동일한 전기 및 전자 응용 분야에서 일반적으로 사용되는 반면, Ag(표 7)에 사용되는 에칭제의 수는 Cu에 대한 현저한 비용 차이로 인해 훨씬 적다. 은에 대한 전형적인 에칭제는 다양한 농도의 질산-물 및 황산-물 시스템을 포함한다.

표 7. 은에 일반적으로 사용되는 에칭제.

에칭제	화학식	비율
질산 - 물	$HNO_3 - H_2O$	다양함
황산 - 물	$H_2SO_4 - H_2O$	다양함
시안화칼륨	$KCN-H_2O$	1:10
수산화암모늄 - 물	$NH_4OH - H_2O$	1:1
염산 - 질산 - 물	$HCL-HNO_3-H_2O$	1:1:1
수산화암모늄 - 과산화수소	$NH_4OH - H_2O_2$	15ml:25ml
황산 - 산화크롬 - 물	$H_2SO_4-Cr_2O_3-H_2O$	40g-20ml-1liter
질산 제 2 철-에틸렌 글리콜-물	$Fe(NO_3)_2-EG-H_2O$	35g-100ml-25ml

[0076]

[0077] 추가예:

[0078] Rs 및 VLT 특성의 다양한 조합으로, MM 층을 생성하는 데 사용할 수 있는 다수의 방법이 있다. 한 방법은 나노 Ag 잉크를 사용하는 MM의 플렉소 그래픽 인쇄를 포함한다. 상기 방법은 Rs가 약 10 OPS이고 VLT가 약 90%인 MM을 생성하는 데 적합한 것으로 보인다. VLT를 손상시키지 않고 MM의 Rs를 줄이기 위해, Cu는 인쇄된 Ag MM 위에 전기도금되어 Ag/Cu MM을 생성한다. 다른 재료는 인쇄된 층과 위에 놓인 도금된 층 모두에 사용될 수 있다.

[0079] MM을 생성하기 위해 다른 방법이 사용될 수 있다. 이 방법에는 더 진보된 플렉소 인쇄 플레이트를 사용하여 MM 라인 폭을 약 3 마이크론까지 낮추는 것이 포함된다. 상기 예는 약 30 마이크론의 MM 라인 폭을 갖는다. MM 라인 폭을 줄이면 동일한 VLT 값에서 MM이 훨씬 덜 보일 수 있다. 또한, 라인이 좁을수록 CNT 하이브리드 회로의 라인 폭이 더 미세해질 수 있다. 경험상, 일반적인 규칙은, 메시의 개방 영역의 폭은 MM의 개방 영역 백분율이 약 90%보다 커지도록 MM 라인 폭의 약 15-20배가 되어야 한다. 개방 영역 백분율은 인쇄된 CNT 하이브리드 회로의 최대 VLT 값을 결정한다. 따라서, 30 마이크론 MM 라인 폭은 약 500 마이크론의 개방 영역에서 폭을 가져야 한다. 경험상, 또 다른 일반적인 규칙은, 회로 라인에 충분한 전도성 재료를 갖기 위해 최소 인쇄된 CNT 하이브리드 회로 라인 폭이 MM의 개방 영역 세그먼트 폭의 10배 이상이어야 한다는 것이다. 따라서, 회로의 최소 라인 폭은 약 5mm보다 커야 한다. 만약 MM 라인 폭을 3 마이크론으로 줄일 수 있다면, 이 최소 라인 폭은 0.5mm 만큼 작을 것으로 예상된다.

[0080] 적절한 촉매(예를 들어, 팔라듐)를 인쇄함으로써 MM을 생성하는 것도 가능해야 하며, 무전해 Cu를 사용하여 MM을 생성하는 것도 가능해야 한다. Cu 이외의 금속이 가능할 수 있다. Rs가 충분히 낮지 않으면, 무전해 Cu 증착 후에 Cu 전기도금을 사용할 수 있다.

[0081] MM은 또한 인쇄 회로 산업에 사용되는 다양한 리프트-오프 패터닝 방법(lift-off patterning method) 또는 리소그래피 에칭 방법을 사용하여 생성될 수도 있다. MM을 생성하기 위해, 얇은 금속 필름의 레이저 삭마(laser ablation)을 사용할 수도 있다.

[0082] 도 4A-4C, 5A 및 5B는 인쇄된 CNT 하이브리드(MM 버전)를 설명하는 이미지를 포함하며, 여기서 MM은 플렉소 인쇄된 Ag(이어지는 Cu 전기도금 없음) 였다. 도 4A의 SEM 이미지(50배 배율)는 Ag 라인 폭이 약 30㎛이고 육각형의 개방 공간을 가로 지르는 폭이 약 500㎛인 MM 육각형 패턴을 보여준다. 도 4B의 SEM 이미지(50k배 배율)는 일반적으로 전도성 재료가 없는 공간에서 어떻게 CNT가 잘-연결된 네트워크를 형성하는지를 보여준다. CNT 네트워크는 투명할 만큼 충분히 낮은 영역 밀도(약 1 내지 10mg/m^2)를 갖지만, 개방 공간에서 전하 확산을 허용할 만큼 충분히 높은 영역 밀도를 가지며, 이는 보다 균일 한 전극으로 이어진다. 도 4C의 SEM 이미지(100k배 배율)는 CNT 네트워크가 다공성 Ag MM 라인을 강화하는 데 어떻게 도움이 되는지, 그리고, 신뢰성을 향상시키기 위해 중복적인 전도성 경로를 제공하는지를 보여준다. 도 4A에 도시된 Ag MM 위에 인쇄된 CNT 잉크는 그 내부에 폴리머 결합제가 없었기 때문에 CNT 네트워크가 도 4B 및 4C의 SEM 이미지에서 볼 수 있다는 점에 유의해야 한다. 일반적으로, 폴리머 결합제는, CNT 네트워크가 폴리머 매트릭스 내에서 자체-조립되는 MM 및 CNT를 캡슐화하기에 충분한 수준에 있다. 이로 인해 SEM 이미지에서 CNT 네트워크를 보는 것을 불가능하다.

[0083] 또한, 폴리머 매트릭스 내의 CNT 네트워크는 인쇄된 CNT 하이브리드 회로의 표면으로부터 밑에 놓인 MM까지 전기적 연결을 제공한다는 점에 유의해야 한다. 이는 회로에 안정적이고 용이한 전기 연결을 만드는 데 도움이 된다. 이러한 상황은 CNT 잉크가 AgNW 위에 인쇄될 때도 발생한다. 두 경우 모두, 회로의 표면으로부터 밑에 놓인 MM 또는 AgNW 층까지 우수한 전기적 연결이 있다.

[0084] 도 5A 및 5B는 플렉소 인쇄된 Ag MM 만을 예시하고, 이 MM은 구리로 도금된다. 도 5A는 10k배 및 25k배 배율의 이미지를 둘 다 포함하며, 도 5B는 50k배 및 100k배 배율의 이미지를 둘 다 포함한다. 또한 플렉소 인쇄된 Ag MM의 다공성 외관은 Cu 전기도금 후에 다공성을 감소시키기 위해 "충전"될 수 있다. Cu 전기도금의 두께는 약 0.5 내지 1.5 마이크론이 될 수 있는 반면, 플렉소 인쇄된 Ag의 두께는 약 0.1 내지 0.15 마이크론이 될 수 있다. 도 5A 및 5B의 SEM 이미지는 이것을 명확하게 예시한다. Cu 도금으로 쉬트 저항이 감소할 뿐만 아니라(VLT의 손상없이), Ag/Cu MM 구조의 낮은 다공도(porosity) 대 Ag MM 구조 단독으로 인해 신뢰성이 향상되는 것으로 믿어진다.

[0085] 폴리머 결합제는 인쇄된 CNT 하이브리드 회로의 접착력 및 환경 안정성을 향상시키는 역할을 한다. 또한, MM 또는 AgNW가 화학적으로 에칭되는 것을 방지하는 역할을 한다(즉, 에칭 마스크 기능을 제공하기 위한 구성요소임). 결합제는 환경 안정성과 접착 특성이 우수해야 하며 투명도가 높고 탁도가 낮아야 한다.

[0086] 많은 상이한 결합제가 사용될 수 있다고 예상하는 것이 합리적이다. 적절한 폴리머 결합제 후보에 대한 선택 기준은 다음을 포함한다:

[0087] 우수한 광학 특성(높은 투명성, 낮은 탁도, 낮은 색상, PET와 유사한 굴절률),

[0088] 일반적으로 사용되는 플라스틱 필름 기판(PET, PC, 아크릴릭 등)에 대한 우수한 접착력,

[0089] 플라스틱 필름 기판과 호환되는 온도 처리 요건(< 120℃),

[0090] 잉크 제제와 호환되는 용해도(예를 들어, 알코올 및/또는 아민 성분에 대한 우수한 용해도),

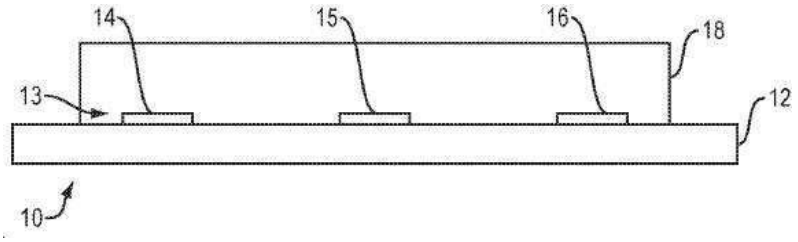
[0091] Ag 및 Cu에 사용되는 일반적인 에칭제에 대한 화학적 저항성.

[0092] 본 명세서에서 사용되는 CNT 유형은 단일-벽 CNT였다. 그러나, 2중-벽 또는 소수-벽 또는 다중-벽 CNT로 대체해도 좋은 결과를 얻을 수 있다고 기대된다.

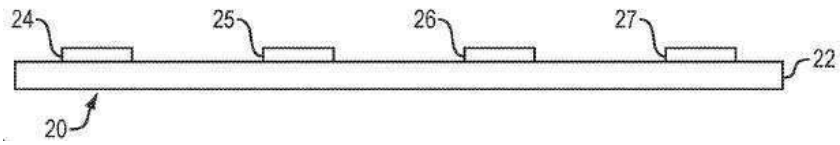
[0093] 다수의 실시예들이 설명되었다. 하지만, 본 명세서에 기술된 본 발명의 개념의 범위를 벗어나지 않고 추가의 변형예가 가능하며, 따라서 기타 다른 예도 하기 청구범위 내에 있음을 이해할 것이다.

도면

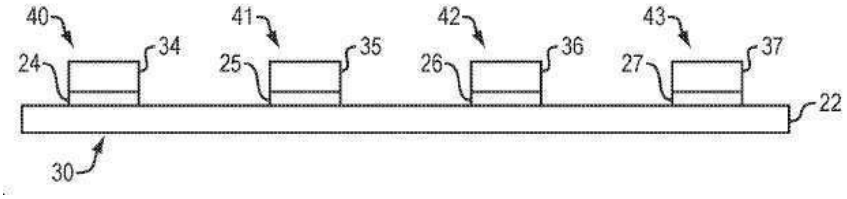
도면1



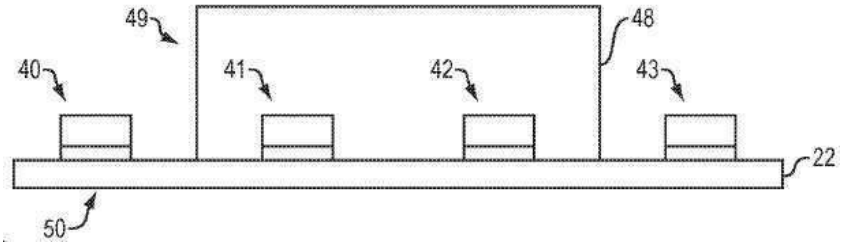
도면2a



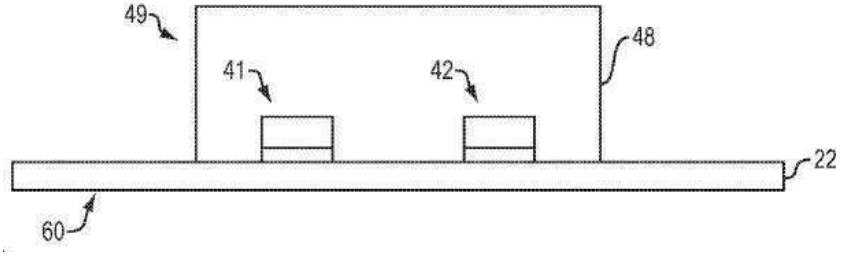
도면2b



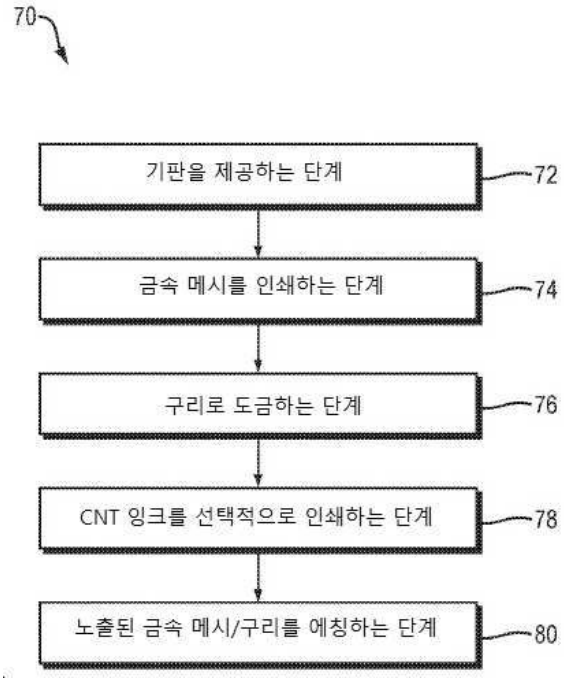
도면2c



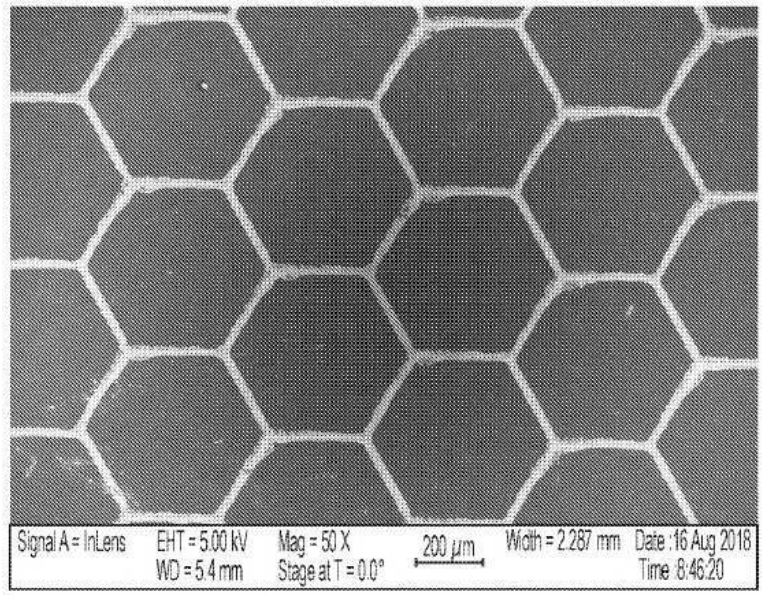
도면2d



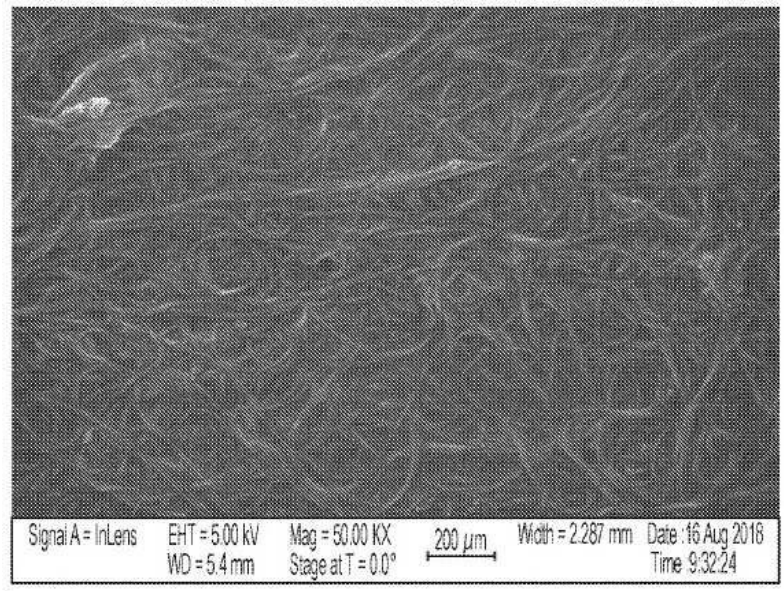
도면3



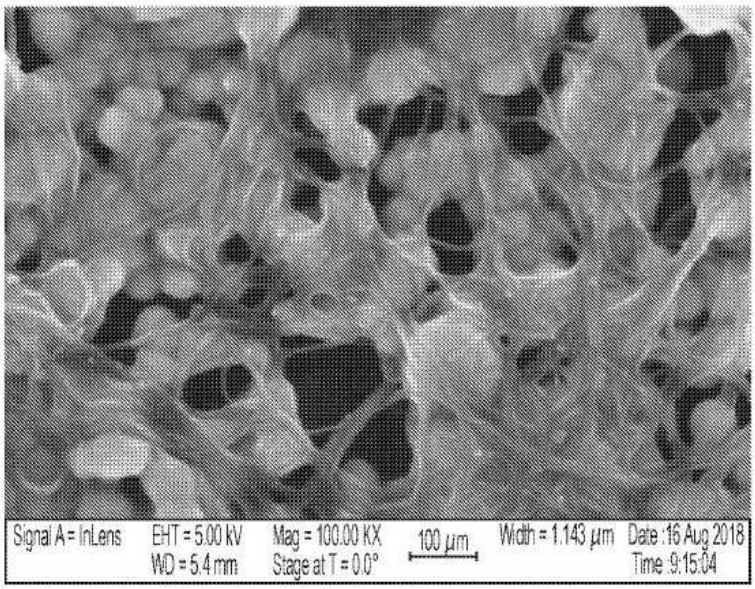
도면4a


Signal A = InLens
EHT = 5.00 kV
WD = 5.4 mm
Mag = 50 X
Stage at T = 0.0°
200 µm
Width = 2.287 mm
Date :16 Aug 2018
Time :8:46:20

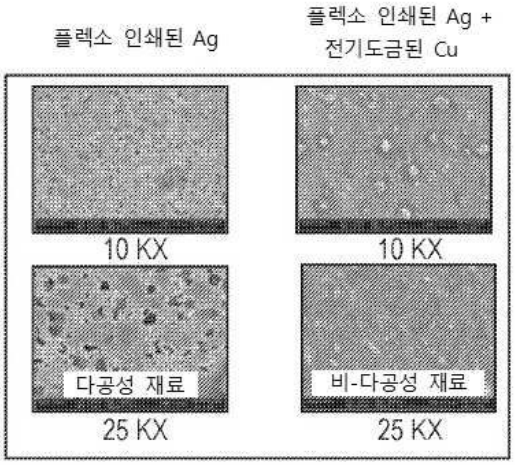
도면4b


Signal A = InLens
EHT = 5.00 kV
WD = 5.4 mm
Mag = 50.00 KX
Stage at T = 0.0°
200 µm
Width = 2.287 mm
Date :16 Aug 2018
Time 9:32:24

도면4c



도면5a



도면5b

