

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-509108

(P2017-509108A)

(43) 公表日 平成29年3月30日(2017.3.30)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
HO1B	5/14	(2006.01)	HO1B	5/14		A	2H092	
HO1L	21/288	(2006.01)	HO1L	21/288			4M104	
G06F	3/044	(2006.01)	G06F	3/044	122		5G307	
G06F	3/041	(2006.01)	G06F	3/041	490			
G02F	1/1343	(2006.01)	G02F	1/1343				

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2016-546761 (P2016-546761)
 (86) (22) 出願日 平成26年1月22日 (2014.1.22)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年7月14日 (2016.7.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2014/071144
 (87) 国際公開番号 WO2015/109464
 (87) 国際公開日 平成27年7月30日 (2015.7.30)

(71) 出願人 515272235
 ノーヴォ フィルム インコーポレイテッド
 NUOVO FILM INC.
 中華人民共和国 215026、ジャンスー、スーチョウ、SIP、シンリン ストリート No. 78、シンシン インダストリアルパーク #5-1-B
 No. 78 Xinglin Street #5-1-B Xinxing Industrial Park, SIP Suzhou, Jiangsu, 215026 China

(74) 代理人 110001841
 特許業務法人 梶・須原特許事務所
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶融した金属ナノワイヤを含む透明導電電極、及び、これを含む表示装置

(57) 【要約】

本発明は、溶融した複数の金属ナノワイヤを含む透明導電電極及びその製造方法を開示する。前記溶融した複数の金属ナノワイヤの接合点の深さは、各金属ナノワイヤの直径の合計値よりも小さい。

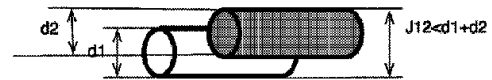


FIG. 4a

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板と、

前記基板上に位置する基本単層とを含む透明導電電極であって、

前記基本単層は、直径が d_1 である第一の金属ナノワイヤと、直径が d_2 である第二の金属ナノワイヤとを含み、前記第一の金属ナノワイヤと前記第二の金属ナノワイヤとが交差して溶融接合点を形成し、当該溶融接合点の深さを J_{12} としたとき、 $J_{12} < (d_1 + d_2)$ 、 $J_{12} > d_1$ 、 $J_{12} > d_2$ となることを特徴とする導電電極。

【請求項 2】

前記第一及び第二の金属ナノワイヤはそれぞれ銀ナノワイヤであることを特徴とする請求項 1 に記載の導電電極。 10

【請求項 3】

前記第一及び第二の金属ナノワイヤはそれぞれアスペクト比が 1000 より大きいことを特徴とする請求項 1 に記載の導電電極。

【請求項 4】

前記第一及び第二の金属ナノワイヤはそれぞれ直径が 50 nm より小さいことを特徴とする請求項 1 に記載の導電電極。

【請求項 5】

前記基本単層は基質を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の導電電極。

【請求項 6】

前記基質は無機材料からなることを特徴とする請求項 5 に記載の導電電極。 20

【請求項 7】

前記第一及び第二の金属ナノワイヤはそれぞれ表面官能基であることを特徴とする請求項 1 に記載の導電電極。

【請求項 8】

$1 / \text{sq} \sim 1000 / \text{sq}$ のシート抵抗を有することを特徴とする請求項 1 に記載の導電電極。

【請求項 9】

少なくとも 80% の透過率を有することを特徴とする請求項 1 に記載の導電電極。

【請求項 10】

0.1 ~ 10.0 の範囲で調整可能なヘイズ値を有することを特徴とする請求項 1 に記載の導電電極。 30

【請求項 11】

前記基板はガラスであることを特徴とする請求項 1 に記載の導電電極。

【請求項 12】

前記基板は可撓性を有することを特徴とする請求項 1 に記載の導電電極。

【請求項 13】

反射防止層、防眩層、接着層、バリア膜、ハードコート層及び保護膜のうち一種以上を更に含むことを特徴とする請求項 1 に記載の導電電極。

【請求項 14】

導電層を有する少なくとも一つの透明導電電極を含む表示装置であって、 40

前記導電層は、複数の金属ナノワイヤを含み、前記複数の金属ナノワイヤは交差して金属ナノワイヤネットワークを形成し、

前記金属ナノワイヤネットワークは、ナノワイヤ接合点を含み、

前記ナノワイヤ接合点の深さは、前記金属ナノワイヤネットワークを構成する各金属ナノワイヤの直径の合計値以下であることを特徴とする表示装置。

【請求項 15】

タッチパネル、液晶ディスプレイ、又はフラットパネルディスプレイであることを特徴とする請求項 14 に記載の表示装置。

【請求項 16】

前記複数の金属ナノワイヤは銀からなることを特徴とする請求項14に記載の表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主として透明電極、その構造及び製造方法を含む技術分野に関し、特に溶融接合点付きの金属ナノワイヤネットワークを有する透明電極を製造する技術分野に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化インジウム錫（ITO）は、従来の透明電極の透明導体として研究分野で広く適用されているが、大規模の生産プロセスに多くの欠点がある。

【0003】

まず、ITOは、電極を製造するために基材上に真空蒸着されるものであるが、当該真空蒸着プロセスは高価で収量が低い。次に、多くの適用において、電気性能を確保するために、ITOの厚みを150nm以上にする必要があるが、このような厚みのITOフィルムは、脆く、大面積又は可撓性の基板が必要な場合に適さない。次に、良好な導電性及び明瞭性を実現するために、ITOフィルムを高温（好ましくは、200超）で焼戻し処理をする必要があるが、これによって例えばガラス等の耐高温基材への適用が制限される。ポリマーの軟化温度は比較的低いいため、多くのポリマーによるITOフィルムは、高い導電性及び透明性を実現するための焼戻し温度に同時に耐えることができない。そのため、電気光学への適用が例えば三次元表示と太陽電池等のよりノベルティの機能に広がっているに従い、光電性能がITOよりも優れ又は相当する、大面積の可撓性基板に対応するとともに低コストで高収量に製造可能な代替の透明電極を設計する必要がある。

【0004】

印刷可能な金属ナノワイヤを含む透明導電電極は、製造コストが低く、大量生産に適し、導電性及び透明性等の性能が優れているため、代替の製品として好ましいことが証明されている。

【0005】

しかし、ネットワーク状の金属ナノワイヤは、ITOフィルムとは異なり、フィルム全体が均一の導電性を有する。複数の金属ナノワイヤを有する電極は、金属ナノワイヤが互いのトップに敷かれ又は互いに交差する領域を有する。研究の結果、金属ナノワイヤの接合点を低減すると、導電膜のシート抵抗が著しく低下することが見出された。通常、二つのナノワイヤが一体に重ね合わさると、交差が生じることがある。当該交差は、二つのナノワイヤの組合せ高さに等しい高さである直径を有する。

【0006】

例えば、導電金属ナノワイヤネットワークは、直径が d_1 である第一の金属ナノワイヤと直径が d_2 である第二の金属ナノワイヤを含む。当該金属ナノワイヤのネットワークにおいて、第一及び第二の金属ナノワイヤは交差して接合点を形成する。当該接合点の高さ（ J_{12} ）は、 $d_1 + d_2$ に等しい。図5は他の実施例を示しており、導電電極は、複数の金属ナノワイヤを含み、メッシュの金属ナノワイヤは、直径が d_1 である第一の金属ナノワイヤと、直径が d_2 である第二の金属ナノワイヤと、直径が d_3 である第三の金属ナノワイヤとを含む。金属ナノワイヤのネットワークにおいて、第一、第二及び第三の金属ナノワイヤは交差して接合点を形成する。当該接合点の高さ J_{13} は、各金属ナノワイヤの高さ（即ち直径）の合計値に等しく、つまり $J_{13} = d_1 + d_2 + d_3$ である。図1では、第一、第二及び第三の金属ナノワイヤはともに同一の直径（ $d_1 = d_2 = d_3 = d$ ）を有し、接合点の高さ J_{13} は実際に $3d$ に等しい。

【0007】

研究の結果、シート抵抗を低減するため、高温焼戻しのみでは、金属ナノワイヤの接合点を有効に融解できないことが見出された。例えば、150 - 200のプロセス条件で

10

20

30

40

50

ドライ膜を焼戻しても、形成された接合点に変化せず、導電フィルムのシート抵抗は1000以上と高いままである。

【0008】

カーボンナノチューブの技術分野で教示されているように、一つの導電ポリマーを用いて二つのワイヤを貼り付けこと、あるいは、特許文献1及び特許文献2に教示されているように、高圧で接合点を押し付けることは、ナノワイヤ接合点を変えるのに有効である。特許文献1及び特許文献2では、高温焼戻しのほかに、例えば高圧力等の外部からの巨視的な力で接合点を押し付けることによって、シート抵抗の低減を実現する。しかし、当該プロセスには多くの欠陥がある。まず、ナノワイヤが損傷しやすく、例えば高温及び高圧で物理変形及び/又は熱酸化が生じる。次に、ナノワイヤを押し付ける外力は、金属ナノワイヤの接合点だけではなく、フィルム全体を押し付ける。ナノワイヤの微小サイズに鑑みて、ナノワイヤは、加えられた力が接合点に作用するように、基材表面を非常に滑らかで平坦にする必要がある。そうしなければ、ナノワイヤにおいて、接合点のほかに、他の長さ部分も押し付けられて変形し又は平らになって、不要な安定性の問題が生じてしまう。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許出願公開第2011/0285019号明細書

【特許文献2】米国特許第8049333号明細書

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上記状況に鑑みて、交差点でナノワイヤを繋げるよりよい方法が必要である。本発明は、透明導電電極の低シート抵抗を実現するために、交差点でナノワイヤを整合することによって溶融接合点を形成する改良方法である。本発明に係る方法は、高温・高圧の必要がなく、金属ナノワイヤの変形を起こすことがない。

【0011】

本発明は、基板と、前記基板上に位置する基本単層とを含む透明導電電極を開示する。前記基本単層は、直径が d_1 である第一の金属ナノワイヤと、直径が d_2 である第二の金属ナノワイヤとを含む。前記第一及び第二の金属ナノワイヤは交差して溶融接合点を形成する。当該接合点の深さを J_{12} としたとき、 $J_{12} < (d_1 + d_2)$ 、 $J_{12} > d_1$ 、 $J_{12} > d_2$ となる。

30

【0012】

本発明は、透明導電電極の製造方法をさらに開示する。前記透明導電電極は、ネットワーク状の複数の金属ナノワイヤを含み、前記金属ナノワイヤネットワークは、溶融した前記複数の金属ナノワイヤの接合点を含み、当該製造方法は、基板を提供するステップと、前記基板上に、前記金属ナノワイヤネットワークを含む基本単層を形成するステップと、隣接する前記金属ナノワイヤ間に溶融した前記複数の金属ナノワイヤの接合点を形成するステップとを含む。

40

【図面の簡単な説明】

【0013】

本発明の例示の実施形態をより明確に説明するために、以下は図面を併せて詳しく説明する。

【図1】一本の金属ナノワイヤの断面概略図である。

【図2】一例における二本の金属ナノワイヤが交差してなる断面概略図である。

【図3】従来技術の一例における二本の金属ナノワイヤが交差してなる扁平な断面を示す断面概略図である。

【図4a】本発明の一例における二本の金属ナノワイヤが交差してなる溶融接合点を示す断面概略図である。

50

【図4b】本発明の一例における二本の金属ナノワイヤが交差してなる溶融接合点を示す断面概略図である。

【図5】導電透明電極の断面の走査型電子顕微鏡（SEM）画像において、三本の金属ナノワイヤが互いのトップに敷かれた状態を示す図である。

【図6】圧力処理された導電層のSEM画像において、その交差点が従来技術と類似な扁平な横断面を有することを示す図である。

【図7】金属ナノワイヤの溶融接合点を含む導電層のSEM画像において、当該接合点の深さが二つの単一の直径の合計値よりも小さいことを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

10

以下、本発明に係る透明導電電極の選定実施例について図面を参照しながら説明する。当業者は、下記の説明が例示を目的とするものに過ぎず、本発明に対する制限と解釈されるべきではない、と理解し得る。本公開内容範囲内の他の変化も適用するものである。「好ましい」又は「好ましくは」とは、当該状況が発生しても発生しなくてもどちらでもよいという意味であるので、当該状況が発生した場合及び発生しない場合ともに当該説明に含まれる。

【0015】

本発明の範囲で、ある場合には、「トップ」とは一つの図面又は一つの積み重ねのうちの最高位置を指す。「平面図」とは観察者が上から下へ見たものを指す。例えば、底部電極とはその上面に他の装置が置かれた電極を指し、トップ電極とは積み重ね装置のトップに位置する電極を指す。

20

【0016】

<単層>

本発明の一実施形態において、透明導電電極（TCE）は、基板と、ナノワイヤを有する単一の導電層（基本単層）とを含む。好ましくは、前記導電層は、拡散導電性材料（例えばITO）を更に含む。好ましくは、前記導電層は、基質をさらに含み、前記基質は導電ポリマー又は不導電ポリマーを含む。「基質」とは、金属ナノワイヤが分散され又は嵌入された固体材料を指す。一部のナノワイヤは、当該導電ネットワークに進入し得るように、基質に突出してもよい。当該基質は、金属ナノワイヤのホストに用いられるとともに、前記導電層を提供する物理的形態であってもよい。当該基質によれば、金属ナノワイヤを不利な環境要素（例えば腐食や摩耗）に抵抗するように保護することができる。また、前記基質は導電層へ良好な物理及び機械性能を提供することができる。例えば、基板との付着力を提供することができる。一実施例では、前記基質は有機材料であり、ポリマー基板と互換する可撓性基質を提供する。他の実施例では、前記基質は、ガラス基板とより互換する金属酸化膜である。前記基質は、屈折率整合層であってもよい。前記基質は、透明導電電極へ反射防止及び防眩光の性能を提供することができる。

30

【0017】

本明細書で使用される「単層」又は「基本単層」は、一般的に150nm未満、言い換えれば約3ナノワイヤの厚みを有する。「単層」又は「基本単層」は、一般的に100nm未満、言い換えれば約2ナノワイヤの厚みを有する。好ましくは、「単層」又は「基本単層」は、一般的に50nm以下、言い換えれば約1ナノワイヤの厚みを有する。各実施形態において、ナノワイヤの幅又は直径は、10nm～40nm、20nm～40nm、5nm～20nm、10nm～30nm、40nm～60nm、50nm～70nmにある。

40

【0018】

<ナノワイヤ>

本発明の実施形態において、ナノワイヤは円筒状を呈し、図1に示す直径dと長さLを有する。ナノワイヤのアスペクト比はL/dである。ナノワイヤの適当なアスペクト比は10～100000である。好ましい一実施形態において、ナノワイヤのアスペクト比は、透明導電膜の提供に寄与するように、1000よりも大きくなる。ナノワイヤが長く、

50

また薄いほど、より効率的な導電ネットワークを確保するとともに、低い全体密度の導線で高い透明性を得ることができる。

【0019】

<金属ナノワイヤ>

本分野で既知のように、導電ナノワイヤは、金属ナノワイヤと非金属ナノワイヤを含む。一般的には、「金属ナノワイヤ」は、金属元素及び金属合金を含む金属ワイヤである。「非金属ナノワイヤ」は、例えば、カーボンナノチューブ(CNT)、導電ポリマー繊維等を含む。

【0020】

本発明の実施形態において、金属ナノワイヤは、実質的に金属元素及び金属合金を含むナノワイヤを指す。好ましくは、前記金属ナノワイヤは、5～10%（モルで計算）未満の金属酸化物を含んでもよい。ナノワイヤ合成による不純物又は欠陥である金属酸化物は、金属ナノワイヤのシェル又はコアに存在してもよい。

【0021】

本発明の実施形態において、金属酸化物ナノワイヤは、実質的に金属酸化物を含むナノワイヤを指す。好ましくは、不完全酸化又は何ら他の原因のため、前記金属酸化物ナノワイヤは、5～10%（モルで計算）未満の金属元素を有してもよい。

【0022】

本発明の実施形態において、混合ナノワイヤとは、金属/金属酸化物を含むナノワイヤを指す。前記ナノワイヤは同時に主要成分としての金属元素及び金属酸化物を有する。金属/金属酸化物を含むナノワイヤは、40%（モルパーセント）の金属酸化物と60%（モルパーセント）の金属元素とを含んでもよい。金属/金属酸化物を含むナノワイヤは、60%（モルパーセント）の金属酸化物と40%（モルパーセント）の金属元素とを含んでもよい。

【0023】

<金属ナノワイヤの導電性>

単一の金属ナノワイヤは、二つの異なる電性末端の間に延びて、一方の末端から他方の末端までの導電径路を形成する必要がある。「末端」は、カソード、アノード、又は、任意の他の電性で接続された始点及び終点を指す。一般的には、金属ナノワイヤが長いほど、導電径路が長くなり、導電電極の導電性がよく、そのシート抵抗は低くなる。所定区域での金属ナノワイヤが多いほど、導電電極のシート抵抗が低くなる。高い導電性の電極及び高透明のフィルムを同時に実現するために、金属ナノワイヤは細長いものが好ましい。

【0024】

しかし、超長及び超薄の導電膜を製造するのは、困難なだけではなく、フィルムが脆くなるおそれがある。本発明に係る導電電極の導電層では、複数の金属ナノワイヤがネットワークを形成する。当該ネットワークにおいて、一つのナノワイヤは、隣接するナノワイヤに巻きつけられ又は離隔しつつ交差することで、隣接するナノワイヤに関連付けられてもよい。一方のナノワイヤが他方のナノワイヤに接近するように関連付けられる際に、一方のナノワイヤから他方のナノワイヤに電荷が飛ぶ可能性がある。また、前記ネットワークにおいて、一つのナノワイヤは隣接するナノワイヤに対して互いに交差して接続されることができる。一方のナノワイヤが他方のナノワイヤに接続されると、接合点が形成され、これらのナノワイヤの導電径路が互いに連通するようになる。

【0025】

<立体交差接合点・扁平接合点・熔融接合点の比較>

図2及び図5は、立体交差接合点の例を示す。図3～図4b及び図7は、熔融接合点の例を示す。図6は、特許文献1に示されている扁平接合点のSEM画像を示す。図2～図4bは、金属ナノワイヤの接合点の三例を概略的に示す。図2は、立体交差接合点を示し、一方のナノワイヤが他方のナノワイヤ上に敷かれた状態を示す。これら二つのナノワイヤ間には、隙間又は基質がない。これら二つのナノワイヤは、接合箇所接近界面を形成するが、大部分の金属ナノワイヤは互いに離れている。図3は、扁平接合点を示し、二つ

10

20

30

40

50

のナノワイヤの交差点が平らな状態を示す。図4 a及び図4 bは、溶融接合点を示し、一方のナノワイヤと他方のナノワイヤとが交差し、ナノワイヤの少なくとも一部が相手側に溶け込んでいる状態を示す。

【0026】

本発明は、基板と基板上の単一の導電層とを含む導電電極に関する。前記導電層は、ネットワークを介して接続された複数の金属ナノワイヤを含む。これらの金属ナノワイヤは異なる接続点で互いに接続されることで、一方の端末から他方の端末までの導電径路が形成される。これらのナノワイヤはネットワークを介して接続された第一のナノワイヤと第二のナノワイヤとを含む。当該導電ナノワイヤネットワークにおいて、前記第一のナノワイヤと第二のナノワイヤとは関連付けられている。当該導電ナノワイヤネットワークにおいて、第一のナノワイヤと第二のナノワイヤとは接続されている。前記第一のナノワイヤが前記第二のナノワイヤに接続されると、これらの導電径路は接続され、一体に熔融又は溶融される。前記第一のナノワイヤの直径は d_1 である。前記第二のナノワイヤの直径は d_2 である。接合箇所の接合点の高さ（つまり、一方のナノワイヤの外部境界から他のナノワイヤの外部境界までの距離）は J_{12} である。当該ネットワークにおいて、第一のナノワイヤと第二のナノワイヤとが関連付けられた場合に、 J_{12} の値は $(d_1 + d_2)$ の合計値よりも大きい。前記ネットワークにおいて、前記第一のナノワイヤと前記第二のナノワイヤとが接続又はリンクされた場合に、 J_{12} の値は、単一のナノワイヤの直径以上であるが、単一のナノワイヤ直径の合計値 $(d_1 + d_2)$ 未満である。

10

【0027】

特許文献1及び特許文献2には、平坦又は扁平な交差点が示されており、接合点又は交差点を加圧又は高温で扁平化することによって電極のシート抵抗を低減させることが示されている。特許文献1及び特許文献2では、二つのナノワイヤの交差点又は接合点を押圧することで、金属ナノワイヤを巨視的に物理変形させて、最終的に平坦な交差点を得る必要がある。

20

【0028】

また、特許文献1及び特許文献2の方法は、一本のローラーで前記透明導電電極をローリングして前記接合点を平らに押し付けるため、基板表面の粗さに支配されることがある。外部からの圧力で前記接合点を平らに押し付けると、当該圧力がローラー及び基板の表面粗さと相殺されることがあり、二つの表面間の接触を制御し難い。

30

【0029】

これに対し、本発明は、溶融接合点を有するナノワイヤ接合点を含むことで低シート抵抗が得られる電極を提供する。溶融接合点は、変形した/平坦な表面を有さない。また、圧力を付与することなく、一方のナノワイヤを他方のナノワイヤに溶融させることができる。

【0030】

本発明は、透明導電電極を製造する方法をさらに開示する。当該方法は、基板を提供するステップと、前記基板上に金属ナノワイヤネットワークを含む基本単層を形成するステップと、隣接する金属ナノワイヤ間に溶融した金属ナノワイヤ接合点を形成するステップとを含む。

40

【0031】

隣接する金属ナノワイヤ間に溶融した金属ナノワイヤ接合点を形成する方法は、円柱形の曲率にて二つのナノワイヤを液相焼結するステップを含む。

【0032】

隣接する金属ナノワイヤ間に溶融した金属ナノワイヤ接合点を形成する方法は、ナノワイヤ交差点にて銀原子を連続的に溶解し再沈殿させることで、接合湾曲部における乾燥空気、表面張力及び毛管圧力を入念に制御するステップをさらに含む。

【0033】

本発明の方法では、粒子間の作用力が用いられており、例えば金属ナノワイヤを平らに押し付けるための高圧ローラー等の巨視的な力が用いられる場合よりも、著しく大きな力

50

であると共に効率的である。また、当該微視的な力は、交点/交差点に集中し、基板の曲率又は基板の表面粗さから独立している。

【0034】

本発明の一実施形態において、溶融したナノワイヤ接合点を形成する方法は、第一の溶剤で、金属ナノワイヤを含むインク溶液を調製するステップと、基板上に交差点を有する金属ナノワイヤネットワークを形成するステップと、第一の溶剤を乾燥で除去してナノワイヤフィルムを形成するステップと、ナノワイヤフィルムを第二の溶剤が充填された空気に置くステップと、交差点にて、金属ナノワイヤの連続溶解及び再沈殿のプロセスを制御するとともに、当該フィルムを乾燥させて導電フィルムを形成するステップとを含む。一実施例において、第一の溶剤と第二の溶剤とは同一のものである。他の実施例において、

10

【0035】

本発明の他の実施形態において、溶融したナノワイヤ接合点を形成する方法は、第一溶剤で金属ナノワイヤを含むインク溶液を調製するステップと、基板上に交差点を有する金属ナノワイヤネットワークを形成するステップと、第一の温度で第一の溶剤の蒸発速度を低減させることで、溶融した金属ナノワイヤ接合点を形成するステップと、第二の温度で溶融した金属ナノワイヤ接合点を有するフィルムを焼戻しするステップとを含む。

【0036】

<塗布方法>

本明細書に記載のように、透明導体は、例えば、シート塗布、メッシュ塗布、プリント、積層等により作製されてよい。シート塗布は、任意の基板、特に硬質基板上に一層の導電層を塗布する。メッシュ塗布は、スピニング及び製紙工業の高速（高スループット）の塗布に適用されている。メッシュ塗布は、透明導体製造中の蒸着（塗布）プロセスと互換する。メッシュ塗布は、一般的なデバイスを利用し、完全に自動化することで、透明導体のコストを大幅に低減させる。特に、メッシュ塗布は、可撓性の基板上に、均一かつ再生可能な導電層を生成することができる。作製ステップは、完全に整合した生産ラインで実行されてもよいし、別々の作業工程として連続的に実行されてもよい。特許文献1に示されている湿塗布技術及びプロセスの更なる詳細も、本発明で用いられてもよい。

20

【0037】

好ましくは、交差点を含む第一の金属ナノワイヤネットワークは、湿塗布技術以外の方法で基板上に蒸着されてよい。交差点又は接合点に対する溶解及び再沈殿のプロセスを制御することで、空気により、溶剤において溶融接合点を形成することができる。

30

【0038】

<ナノワイヤのサイズ>

本発明の実施形態では、一実施例において、ネットワーク又は溶融した接合点における金属ナノワイヤも略同一の直径を有する。従って、第一及び第二のナノワイヤの直径がそれぞれ d_1 及び d_2 である場合に、第一と第二のナノワイヤ間の溶融接合点の高さは、 $J_{12} < 2d_1 = 2d_2$ である。

【0039】

<透明性>

メッシュ金属ナノワイヤの基本単層が好ましい厚みを有する場合に、透明導電電極は優れた光透過性を有する。一実施例において、 $400\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ の波長範囲で、透明導電電極は少なくとも80%超の光透射率を有する。好ましい一実施例において、 $400\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ の波長範囲で、透明導電電極は少なくとも90%超の光透射率を有する。より好ましい一実施例において、 $400\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ の波長範囲で、透明導電電極は少なくとも95%超の光透射率を有する。

40

【0040】

本発明における透明導電電極のヘイズ値は、最終的な適用例に応じて、10%より大きく0.6%より小さい範囲で調整可能である。本発明の一実施例において、透明導電電極のヘイズ値は10%より大きい。本発明の他の実施例において、透明導電電極のヘイズ値

50

は0.6%未満である。一実施例において、金属ナノワイヤのアスペクト比を調整することで、極めて低いヘイズ値を有するフィルムを取得することができる。他の実施例において、極めて低いヘイズ値は、屈折率マッチング材料を基質として用いることで実現される。別の実施例において、極めて低いヘイズ値は、単独の層として屈折率マッチングで実現される。

【0041】

<導電性>

本発明における透明導電電極は、光電子デバイスに用いられる。単一の導電層の設計及びネットワークにおける溶融接合点の設計は、ともに平面内の方向と平面外の方向上の導電性を同時に向上させるために用いられる。ひいては、導電フィルムのシート抵抗は大幅に低下する。一実施例において、透明導電電極は平方あたりの抵抗が約200又は200未満である。他の実施例において、透明導電電極は平方あたりの抵抗が約300又は300未満である。本発明の他の実施例において、金属ナノワイヤネットワークのシート抵抗は、 $0.1 / \text{s q} \sim 1000 / \text{s q}$ の範囲で調整可能である。

10

【0042】

<ナノワイヤの化学成分>

本発明では、ナノワイヤは、各種の導電性材料、任意の貴金属元素等から選ばれる一種以上の材料から構成されてよい。元素周期表において、金属ナノワイヤに適用可能な化学成分は、銅(Cu)、銀(Ag)、金(Au)、アルミ(Al)、ニッケル(Ni)、鉛(Pb)、プラチナ(Pt)又はこれらの組み合わせを含むが、これらのもに限定されない。ナノワイヤネットワークにおいて利用可能な金属は、銀メッキ銅、金メッキ銀又は金メッキ銅をさらに含んでもよい。ナノワイヤは、亜鉛、モリブデン、クロム、タングステン、タンタル、金属合金等のうち一種以上の材料から構成されてもよいが、これらのもに限定されない。本発明におけるあまり好ましくない実施例では、ナノワイヤが金属酸化物を含む。

20

【0043】

本発明の一実施例において、金属ナノワイヤネットワークは、一種の化学成分から構成される。本発明の他の実施例において、金属ナノワイヤネットワークは、多種の化学成分の混合物から構成される。例えば、前記化学成分の混合物は、金属又は金属酸化物を含む。或いは、前記化学成分の混合物は、異なる電気性能を有する化合物(例えば異なる導電性を有する化合物)を含む。また或いは、前記化学成分の混合物は、異なる光学特性を有する化合物(例えば異なる光透過性又は屈折率を有する化合物)を含む。

30

【0044】

本発明の一実施例において、ナノワイヤは、防錆コーティング又は反射防止コーティングを含んでもよい。

【0045】

<形状又は幾何構造>

上記の例では、主として説明を容易にするために、本明細書に開示された本発明の実施例又は実施形態において、ナノワイヤは、少なくとも一つの端部又は長さを有するとした。しかしながら、任意の幾何形状(例えば、異なるアスペクト比の棒、ドッグボーン状、円状粒子、楕円形状粒子、異なる幾何形状の単一又は複数の組み合わせ、又は、他の金属メッシュを形成可能な粒子構造)を本発明に適用してよい。

40

【0046】

<基板>

本発明の一実施例において、基板は、剛性基板である。当該剛性基板はガラスである。いくつかの実施例において、ガラスは1.5超の屈折率を有する。いくつかの例において、ガラスは1.7超の屈折率を有する。

【0047】

本発明の他の実施例において、基板は、ポリマーを含む可撓性基板である。当該ポリマーは、ポリイミド(PI)、ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポ

50

リエーテルスルホン (P E S)、ポリエーテルイミド (P E I)、ポリエチレンナフタレート (P E N)、ポリエステル (P E T)、関連のポリマー、金属化プラスチック、及び / 又は、上記材料の組合せ、及び / 又は、類似する材料を含むが、これらのものに限定されない。

【 0 0 4 8 】

より好ましい実施例において、ポリマー基板は、遮断性能を有する。例えば、基板は、酸素透過速度比が $10^{-2} \text{ g / m}^2 / \text{d}$ 未満である一枚のバリア膜である。或いは、基板は、水分透過速度比が $10^{-2} \text{ g / m}^2 / \text{d}$ 未満である一枚のバリア膜である。また或いは、基板は、水分透過速度比が $10^{-6} \text{ g / m}^2 / \text{d}$ 未満である一枚のバリア膜である。

【 0 0 4 9 】

別の一実施例において、基板は、湾曲した又は可撓性を有する基板である。

【 0 0 5 0 】

別の一実施例において、基板は、一般的な幾何形状を有する。このような幾何形状は、モバフォン、タブレット、テレビ、電子ブック、ウィンドウ (windows) 及び太陽電池の幾何形状を含む。別の一実施例において、当該基板は、不規則な幾何形状 (スター状、テーパー状、球状等) を有する。

【 0 0 5 1 】

< 電極の装置における位置 >

本発明における透明導電電極は、最終的に電気光学装置に適用される。例えば、透明性等の光学性能と導電性等の電学性能によって、本発明の透明導電電極は、広く用いられる。一実施例において、本発明の透明導電電極は、装置のトップ電極である。他の実施例において、本発明の透明導電電極は、装置の底部電極である。別の一実施例において、本発明の透明導電電極は、スタッキング装置の電極である。

【 0 0 5 2 】

< 方法 >

本発明は、透明導電電極の製造方法を更に開示する。当該透明導電電極は、ネットワークにおける複数の金属ナノワイヤを含み、前記ネットワークは、溶融した金属ナノワイヤ接合点を含む。当該製造方法は、基板を提供するステップと、基板上に金属ナノワイヤネットワークを含む基本単層を形成するステップと、隣接する金属ナノワイヤ間に溶融した金属ナノワイヤ接合点を形成するステップとを含む。

【 0 0 5 3 】

一実施例において、透明導電電極の基本単層を形成する方法は、界面活性剤の存在の下で水にナノワイヤを混合することでインク溶液を調製するステップと、インク溶液を基板上に塗布してコーティングを形成するステップと、周辺環境でコーティングを乾燥するステップと、 $80 \sim 150$ の温度でコーティングを焼戻しするステップとを含む。

【 0 0 5 4 】

上記方法は、コーティングを酸性環境に置くステップを更に含む。上記方法は、その後、コーティングをアルカリ性環境に置くステップを更に含む。

【 0 0 5 5 】

別の一実施例において、透明導電電極の基本単層を形成する方法は、界面活性剤の存在の下で水にナノワイヤを混合することでインク溶液を調製するステップと、インク溶液を基板上に塗布してコーティングを形成するステップと、コーティング中の溶剤を除去する前に、コーティングを酸性環境に置くステップと、 $80 \sim 150$ の温度でコーティングを焼戻しするステップとを含む。

【 0 0 5 6 】

好ましくは、上記方法は、コーティングを酸性環境に置いてから、コーティングをアルカリ性環境に置くステップを更に含む。

【 0 0 5 7 】

酸性環境は、金属を元素状態から酸化状態に転換可能でありかつ溶剤又は溶剤の混合物に溶解可能な全ての化学環境を含む。一実施例において、透明電極における金属ナノワイ

10

20

30

40

50

ヤは銀であり、インク溶液を調製するための溶剤は水であり、酸性環境は酢酸、ギ酸及びこれらの組み合わせである。好ましくは、インク溶液は接着剤（例えばセルロース）を含む。好ましくは、インク溶液は溶剤であるアルコールを含む。好ましくは、インク溶液は、水と、溶剤であるアルコール混合物とを含む。好ましくは、酸性環境は、少なくとも一種の酸が有機酸である多種の酸を含む。

【0058】

アルカリ性環境は、金属を酸化状態又は塩状態から元素状態に転換可能な全ての化学環境を含む。一実施例において、透明電極における金属ナノワイヤは銀であり、インク溶液を調製するための溶剤は水であり、アルカリ性環境はアンモニアと水を含む。好ましくは、インク溶液は接着剤（例えばセルロース）を含む。好ましくは、インク溶液は溶剤であるアルコールを含む。好ましくは、インク溶液は、水と、溶剤であるアルコール混合物とを含む。好ましくは、アルカリ性環境は少なくとも一種のアルカリが有機アルカリである多種のアルカリを含む。

10

【0059】

本発明は、透明導電電極の製造方法において、当該透明導電電極は、ネットワークにおける複数の金属ナノワイヤを含み、前記ネットワークは、溶融した金属ナノワイヤ接合点を含み、基板を提供するステップと、基板上に金属ナノワイヤネットワークを含む基本単層を形成するステップと、隣接する金属ナノワイヤ間に溶融した金属ナノワイヤ接合点を形成するステップとを含む製造方法を更に開示する。

20

【0060】

また本発明は、別の観点で、透明導電電極の製造方法において、当該透明導電電極は、ネットワークにおける複数の金属ナノワイヤを含み、前記ネットワークは、溶融した金属ナノワイヤ接合点を含み、基板を提供するステップと、基板上に金属ナノワイヤネットワークを含む基本単層を形成するステップと、液相焼結プロセスで金属ナノワイヤ接合点を形成するステップとを含む製造方法を更に開示する。

【0061】

液相焼結プロセスは、一つの重要ステップである溶液再沈殿ステップを含む。溶液再沈殿ステップでは、一部の金属元素が塩に転化されて溶解され、また一部の溶解した金属塩が沈殿して金属粉末を形成する。液相焼結プロセスは、金属ナノワイヤ内に金属粉末を焼結するステップを更に含む。

30

【0062】

当該液相焼結は、拡散制御プロセスである。

【0063】

好ましくは、液相焼結は、金属ナノワイヤを新たに配列するステップを更に含む。

【0064】

< 試験 >

比較試験：

銀ナノワイヤの調製調合としては、ナノワイヤ0.3g、水99.6g、セルロース0.1g及び界面活性剤0.01gを混合してから、前記溶液をPET基板上にスピニングし、回転数800rpmで30秒遠心させるとともに、室温で空気乾燥を10分間行う。その後、さらに120のオープンで3分間乾燥させる。このようにして調製したサンプルのシート抵抗はまだ50K / sq超である。ワイヤ対ワイヤの交差点のSEM画像を図5に示す。

40

【0065】

実験の工程によって、液相焼結が生じる。

【0066】

銀ナノワイヤの調製調合としては、ナノワイヤ0.3g、水99.6g、セルロース0.1g及び界面活性剤0.01gを混合してから、前記溶液をPET基板上にスピニングし、回転数800rpmで30秒遠心させる。前記溶液を、室温で空気乾燥を行う代わりに、酢酸及びギ酸の混合物が充填された酸性雰囲気下で30秒間～3分間蒸発さ

50

せてから、アンモニア及び水を含有するアルカリ性雰囲気に移動させて5分間蒸発する。その後、さらに120のオープンで3分間乾燥させる。このようにして調製したサンプルのシート抵抗は約100K / sqである。ワイヤ対ワイヤの交差点のSEM画像を図7に示す。

【0067】

当業者は、上記の説明が本発明の例示を目的とするものに過ぎず、以上説明した実施例が本発明の多くの実施例のうちの一部に過ぎない、と理解し得る。他の変更も適用される。

【0068】

本明細書の「一実施形態」「一実施例」「例示の実施形態」等における言及は、特定の10
特徴、構造又は実施形態に関連する特性が、本発明の少なくとも一実施形態に含まれることを指す。明細書において異なる箇所に記載されるこのような用語（「一実施形態」「一実施例」「例示の実施形態」等）は、必ずしも同一の実施形態を意味するわけではない。また、特定の10
特徴、構造又は特性が任意の実施形態において説明された場合には、当業者の能力に限り、このような特徴、構造又は特性を他の実施形態に適用してもよい。そして、容易に理解されるように、ある方法における工程は単独の工程として記載されているかもしれないが、このように単独に記載された工程は、その機能に応じて順番に行わなければならないと解釈されるべきではない。言い換えると、いくつかの工程は、別の順序で実行され、又は、同時に実行されてよい。また、例示の図は、本発明の実施形態による各種の方法を示す。本明細書に開示されたこのような例示の方法の実施形態は、対応する装置20
の実施形態にも適用されてよい。しかし、当該方法の実施形態はこれに限定されるべきではない。

【0069】

本発明のある実施形態について説明したが、本発明の技術分野における当業者は、本発明の主旨及び範囲を逸脱しない限り、これらの実施形態を変更することができる、と理解すべきである。故に、上記実施形態は、すべての点において例示であって、本発明を制限するものではない、と理解されるべきである。従って、本発明の範囲は、上記記載ではなく、添付する特許請求の範囲で示されるとともに、請求項の意味と等同範囲でのすべての変更も含まれる。本発明の明細書では、使用される「好ましくは」という用語は、排他的なものではなく、「好ましいが、限定されない」という意味である。請求項における用語30
については、本明細書に基づく発明の思想によって解されるものと一致する最も広い解釈が与えられるべきである。例えば、「カップリング」及び「接続」という用語（及び類似な用語）は、直接的又は間接的に接続/カップリングする場合に用いられる。さらに、例えば、「有する」、「含有する」、これと類似する用語、これと類似する過渡的用语又は語句は、「含む」の類義語であり（即ち、すべてが「オープン」型の用語と認められる）、一方、「・・・から構成される」及び「基本的に・・・から構成される」は「クローズド」型の用語と見なされるべきである。「を意味する」という語句及び請求項に記載の関連機能で、当該機能を実現し得る十分構成を説明できない場合の以外に、請求項について必ずしも112第六段に基づいて解釈されない。

10

20

30

【 図 1 】



FIG. 1

【 図 2 】

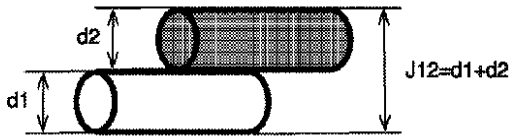


FIG. 2

【 図 3 】

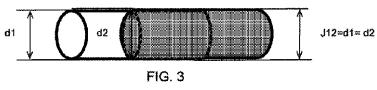


FIG. 3

【 図 4 a 】

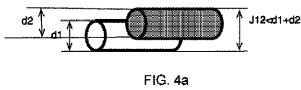
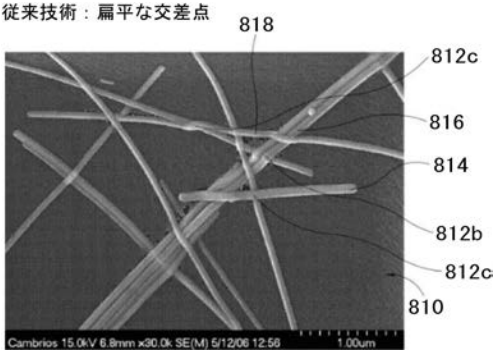


FIG. 4a

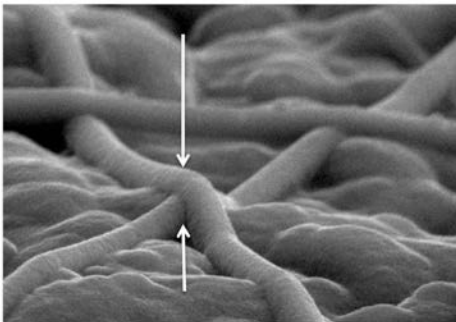
【 図 6 】

従来技術：扁平な交差点



【 図 7 】

熔融接合点, $J_{12} < (d_1 + d_2)$



【 図 4 b 】

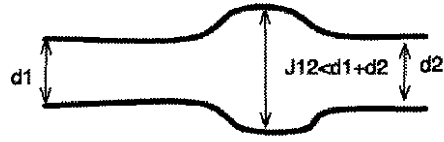
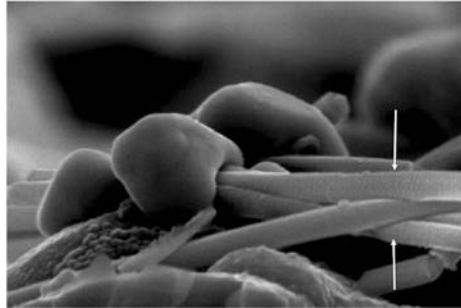


FIG. 4b

【 図 5 】

立体交差接合点, $J_{13} = (d_1 + d_2 + d_3)$



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2014/071144
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L 21/28(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L, G01R, D04H		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS;DWPI:nanowire, silver, matrix, resistance,substrate,conduct, junction, electrode, diameter, depth, display		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2011285019 A1 (ALDEN ET AL.) 24 November 2011 (2011-11-24) the whole document	1-16
A	US 2012119760 A1 (PEHRSSON ET AL.) 17 May 2012 (2012-05-17) the whole document	1-16
A	US 2006257638 A1 (GLATKOWSKI ET AL.) 16 November 2006 (2006-11-16) the whole document	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 September 2014		Date of mailing of the international search report 24 October 2014
Name and mailing address of the ISA/CN STATE INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE OF THE P.R.CHINA(ISA/CN) 6,Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer DAL,Lijuan Telephone No. (86-10)62411578

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2014/071144

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2011285019 A1	24 November 2011	US 8049333 B2	01 November 2011
		JP 2009505358 A	05 February 2009
		SG 150514 A1	30 March 2009
		EP 2477230 A3	05 September 2012
		EP 2363891 A2	07 September 2011
		JP 5546763 B2	09 July 2014
		HK 1115936 A1	22 March 2013
		SG 183720 A1	27 September 2012
		SG 150515 A1	30 March 2009
		EP 1922759 B1	01 August 2012
		KR 20130092639 A	20 August 2013
		EP 2251389 A1	17 November 2010
		TW I428937 B	01 March 2014
		US 2008283799 A1	20 November 2008
		SG 150516 A1	30 March 2009
		JP 2013151644 A	08 August 2013
		EP 1965438 A3	13 May 2009
		EP 1962348 B1	06 March 2013
		SG 150517 A1	30 March 2009
		HK 1121863 A1	15 November 2013
		HK 1150847 A1	22 March 2013
		EP 2251389 B8	19 September 2012
		AU 2006279590 A1	22 February 2007
		EP 1965438 A2	03 September 2008
		KR 20130010502 A	28 January 2013
		US 8618531 B2	31 December 2013
		KR 101333012 B1	02 December 2013
		AT 532217 T	15 November 2011
		CA 2618794 A1	22 February 2007
		HK 1122903 A1	10 August 2012
		US 2007074316 A1	29 March 2007
		EP 1922759 B8	05 September 2012
		EP 1922759 A2	21 May 2008
		US 2008286447 A1	20 November 2008
		WO 2007022226 A3	21 June 2007
		KR 20120128155 A	26 November 2012
		EP 2251389 B1	08 August 2012
		WO 2007022226 A2	22 February 2007
		CN 102250506 B	09 July 2014
		CN 102250506 A	23 November 2011
		CN 101292362 B	08 June 2011
		EP 1962348 A2	27 August 2008
		CN 101292362 A	22 October 2008
		EP 1962348 A3	14 April 2010
		EP 1962349 A2	27 August 2008
		EP 1962349 A3	07 April 2010
		EP 2363891 A3	05 October 2011
		EP 2477230 A2	18 July 2012
		KR 20080066658 A	16 July 2008
US 2012119760 A1	17 May 2012	WO 2012067926 A1	24 May 2012

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2014/071144

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		CA 2816909 A1	24 May 2012
		KR 20130064122 A	17 June 2013
		EP 2641272 A1	25 September 2013
		JP 2013545102 A	19 December 2013
		AU 2011329283 A1	02 May 2013
US 2006257638 A1	16 November 2006	JP 2006517485 A	27 July 2006
		JP 3903159 B2	11 April 2007
		AU 2004208993 A1	19 August 2004
		KR 20050115230 A	07 December 2005
		JP 2004230690 A	19 August 2004
		WO 2004069736 A2	19 August 2004
		EP 1588170 A2	26 October 2005
		WO 2004069736 A3	09 June 2005
		AU 2004208992 A1	19 August 2004
		EP 1588169 A2	26 October 2005
		CN 1745301 A	08 March 2006
		US 2007065651 A1	22 March 2007
		WO 2004069737 A3	23 June 2005
		JP 2006519712 A	31 August 2006

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 プーン ハクフェー

アメリカ合衆国 94043 カリフォルニア州 マウンテンビュー CA ニューブリー ドライブ 1928

Fターム(参考) 2H092 HA03 HA06 KB04 KB13 NA25

4M104 AA10 BB02 BB04 BB05 BB06 BB08 BB09 BB36 DD51 DD78

5G307 FA01 FA02 FB02 FC10