(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 3 月 23 日(23.03.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/047909 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 1/00 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
H01B 1/24 (2006.01) *H05B 33/14* (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01) *H05B 33/28* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/KR2016/006297

(22) 国際出願日: 2016 年 6 月 14 日(14.06.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
10-2015-0131875 2015 年 9 月 17 日(17.09.2015) KR

(71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島２丁目３番１８号 Osaka (JP). 成均館大学校 産学協力団 (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) [KR/KR]; 16419 京畿道水原市長安区西部路 2066 成均館大学校内 Gyeonggi-do (KR).

(72) 発明者: チョ ソンミン(CHO, Sungmin); 15817 京畿道軍浦市山本路 386 番ギル 21、1138-103 Gyeonggi-do (KR). ブ ヨンスン(BOO, Yong Soon); 07013 ソウル市特別市銅雀區舎堂路 300, 102-2102 Seoul (KR).

(74) 代理人: 張 秀吉, 外(CHANG, Soo Kil et al.); 03170 ソウル特別市鍾路区社稷路８ギル３９世洋ビル(金張法律事務所) Seoul (KR).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

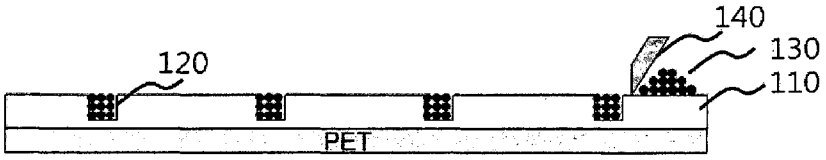
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2017/047909 A1

(54) **Title**: CONDUCTIVE COMPOSITE MATERIAL AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称 : 導電性複合材料及びその製造方法 {CONDUCTIVE COMPOSITE MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREOF}

【図 1】



(57) **Abstract**: The present invention pertains to a conductive composite material, an electrode using the same and a method for manufacturing the electrode. The conductive composite material and the electrode have high electrical conductivity, a uniform resistance value over the entire electrode, and high mechanical flexibility, are advantageous for miniaturization, and can be applied to a transparent electrode of an electronic device such as a display. In particular, the electrode of the present invention may be used as an electrode of a flexible or bendable display device or an electrode of a lighting device.

(57) 要約: 本発明は、導電性複合材料と、これを用いた電極及びその製造方法に関するもので、電気伝導度が高く、電極全体にわたって抵抗値が均一であり、高い機械的柔軟性を有しながら、微細化にも有利であり、ディスプレイなどの電子装置の透明電極に適用することができる。特に、本発明の電極はフレキシブルやベンダブルディスプレイや照明装置の電極として用いることができる。

【明細書】

【発明の名称】

導電性複合材料及びその製造方法

【技術分野】

本発明は、導電性複合材料と、これを用いた電極及びその製造方法に関するものであり、さらに具体的には、金属ナノワイヤを含む導電性複合材料を用いた電極、その製造方法及びその電極を利用する素子に関するものである。

【発明の背景になる技術】

最近、電気、電子素子分野、特にディスプレイ分野において、透明電極に関する需要及び関心が高まっている。

最近、ディスプレイの大型化、軽量化とともに装置のフレキシブル(flexible)やベンダブル(bendable)化が求められている。最近、有機発光素子(organic light-emitting devices)を用いた電子素子、ディスプレイの商用化により、このような要求がさらに大きくなっている。このようなフレキシブルやベンダブルディスプレイの製造には、十分に柔軟性のある基板だけでなく、基板上に形成される電極も柔軟性を有さなければならず、基板の変形によっても電極の導電性が弱まってはならない。

ディスプレイの電極としては、主に酸化インジウムスズ(ITO, Indium Tin Oxide)を用いた透明電極が用いられているが、 ITO 電極の抵抗が高く、ディスプレイの大型化に限界があり、フレキシブル基板に ITO 電極を形成した後、曲げると電極にクラックが生じ、断線が発生する等の耐久性が低い問題がある。さらに、インジウムが稀少金属として供給量が少なく、ITO 電極の生産単価も高い。

フレキシブルディスプレイ用の透明電極として導電性ポリマー(PEDOT : PSS)を用いる方法も提案されているが、当該ポリマーそのものの抵抗が高く、可視光線を吸収するため、高い透明性を有さないために、ディスプレイへの適用に限界がある。

また、金属パウダーや金属ナノワイヤを用いた電極も研究されている。金属パウダや金属ナノワイヤを含む金属ナノ粒子分散液を基板に塗布して電極を形成することができる。銀パウダーの場合、大量合成が容易で、電極配線などのプリンティング工程をはじめとした多様な産業に利用しやすいというメリットがあるが、機械的に積もった個別銀粒子間の凝集力が悪くて基板に付着し難く、これによって後続製造工程で剥離などの問題が生じ得る。ま

た、パウダー内の金属粒子間の接触抵抗が非常に大きいため、当該金属がバルク状態の場合に比べて電気的特性が落ち、大きさが数十ナノメートル以下の微粒子で電極を形成するためには、レーザーや高温を用いた焼成工程が追加で必要な問題もある。一方、金属ナノ粒子は、ほとんど 200℃以下の低い温度で蒸発してしまったり、相変化が生じるため、後続焼成工程で十分な熱を加えられない問題があり、従って、安価であるものの耐熱性の低い樹脂基板には、金属ナノ粒子分散液を用いた電極形成方法を適用し難い問題がある。

また、低温焼成が可能な金属ナノ粒子分散液を用いた電極製造も提案されている。当該金属ナノ粒子分散液は、金属ナノ粒子間の焼成を妨げるバインダーをなくしたり最小化し、その代わりに金属ナノ粒子の保護分子として低分子量であって沸騰点の低い有機化合物を用いた。しかし、基板への密着成分となるバインダー成分が低く、このような金属ナノ粒子分散液を基板に付着させても、摩擦などによって電極が容易に剥がれる問題がある。

【発明の内容】

【解決しようとする課題】

本発明は、前記のような従来技術の問題を解決するためのもので、本発明の目的は、金属ナノ構造体及び金属ペーストを含む導電性複合材料及びその製造方法を提供することである。

本発明の他の目的は、新規の導電性複合材料を用いて電気的、機械的特性が向上した電極及びその製造方法を提供することである。

本発明のもう一つの目的は、新規の導電性複合材料を用いて印刷回路基板(PCB)、フレキシブル回路基板(FPC)、無線認識(RFID)タグ用アンテナ、電磁波遮断などに用いられる導電性インク材料、プラズマディスプレイ(PDP)、液晶ディスプレイ、有機発光素子、フレキシブルディスプレイなどに用いられる電極材料、電磁波シールド剤を提供するものである。

【課題の解決手段】

本発明による導電性複合材料は、金属ナノ構造体及び金属成分を含み、金属成分は金属粒子、炭素基盤伝導体及び導電性高分子からなる群より選択される。

本発明による電極は、透過性材料を含む基板に形成された凹部に導電性複合材料を充填して形成される。

本発明による装置は、柔軟性のある基板に形成された凹部に導電性複合材料を充填して形成される。

本発明による電極の製造方法は、透過性材料を含む基板に形成された凹部に導電性複合材料を充填する段階と、導電性複合材料を圧着する段階とを含む。

【発明の効果】

本発明による導電性複合材料は、電気伝導特性及び基板との接着性が向上し、含まれたナノ構造体の形状、粘度、固形分の量などを調節して用途に合せて物性を多様に調節することができる。

本発明による電極は、電気伝導度が高く、電極全体にわたって均一であり、高い機械的柔軟性を有する。

本発明による電極を備えた基板は、基板が屈曲した場合にも、電極が断絶せず、安定した電流の流れが続くことができる。

本発明による電極の製造方法は、電極の微細化が容易であり、電極の高さを一定に維持することができ、透光性を有することができる。

【図面の簡単な説明】

図 1 は、本発明に従ってパターンを有する透明電極の製造工程を説明する模式図である。

図 2 は、本発明による実施例 1 の導電性複合材料で形成された薄膜をさまざまな濃度の NaCl 水溶液内に浸漬させて焼成処理時に、処理時間による抵抗値の変化を測定した結果である。

図 3 は、本発明による実施例 8 の薄膜上の各位置別に抵抗を測定して平均抵抗値と抵抗の不均一度を測定した結果である

図 4(a)は、本発明による実施例 9 の顕微鏡の写真であり、図 4(b)は、実施例 9 において電極の交差部を拡大した電子顕微鏡の写真であり、図 4(c)は、実施例 9 において凹部内に充填された導電性複合材料を拡大した電子顕微鏡の写真である。

図 5 は、本発明による実施例 9 及び 10 の光透過特性を測定した結果である。

【発明を実施するための具体的な内容】

以下では、本明細書に添付した図面を参照し、本発明について詳細に説明する。

本発明による導電性複合材料を製造する方法について説明する。

本発明による導電性複合材料は、導電性ペーストに金属ナノ構造体を一定の割合で混合して製造することができる。

〈導電性ペースト〉

本発明の導電性ペーストは、導電性粒子とともに溶剤、バインダー、分散材の全部またはこのうちの一部を含んでもよい。導電性粒子を含み、この導電性粒子は金属粒子、炭素基盤伝導体及び導電性高分子を含むことができるが、これに限定されない。本発明による導電性粒子の金属粒子はAg、Au、Cu、Ni、CoまたはAlからなる粒子を含むことができ、これに限定されない。本発明による炭素基盤伝導体は、導電性カーボンブラック、グラファイト、または炭素ナノチューブを含むことができる。本発明による導電性高分子は、ポリピロール(polypyrrole)、ポリアニリン(polyaniline)、ポルリチオフェン(polythiophene)またはこれらの誘導体を含むことができる。

本発明による導電性ペーストは、熱硬化型、紫外線硬化型、浸透乾燥型、溶剤揮発型ペーストであってもよく、その種類に応じて熱可塑性樹脂、架橋性樹脂、ポリエステル樹脂のうちの少なくとも 1 つを含むことができる。本発明によるペーストは、50 質量%以上の銀粒子、10 質量%以上のポリエステル樹脂が配合され得、熱分解型銀塩が 10～50 質量%配合されてもよい。

本発明による導電性ペーストの一種である、シルバーペーストの割合は 2～5 が好ましく、特に 2.5～3 が好ましい。また、本発明によるシルバーペーストの粘度は、HB 型粘度計を用いて測定された粘度 800mPa・s～40 万 mPa・s が好ましく、より好ましくは 1 万 mPa・s～10 万 mPa・s であるが、これに限定されるわけではない。

本発明による銀ペースト内の銀粒径は 100nm から 10μm までの大きさを有することができ、好ましくは1μm～5μmであってもよいが、これに限定されない。

〈金属ナノ構造体〉

本発明の金属ナノ構造体は、ナノ粒子また銀ナノワイヤ構造を有することができるが、好ましくは金属ナノ構造体銀ナノワイヤ構造を有する。また、本発明の金属ナノ構造体の材料はAg、Au、Cu、Ni、Co及びAlからなる群より選択された1つまたは複数の材料で形成され得、これに限定されない。

本発明の金属ナノ構造体は、ナノ粒子また銀ナノワイヤ構造を有することができるが、好ましくは金属ナノ構造体銀ナノワイヤ構造を有する。また、本発明の金属ナノ構造体

の材料はAg、Au、Cu、Ni、Co及びAlからなる群より選択された1つまたは複数の材料で形成され得、これに限定されない。

本発明による銀ナノワイヤは、多様な方式で製造され得るが、ハロゲン化合物と分散剤を溶かした溶媒で金属イオンを還元して製造することが好ましい。また、銀ナノワイヤを形成した後、脱塩処理を行ってワイヤの安定性を維持することができる。銀ナノワイヤは日本特開2010-86714号、米国公開特許2008/0210052号の明細書等に記載された方法を用いることができる。

具体的には、銀ナノワイヤの製造に用いられるハロゲン化合物としては、ブロム、塩素、ヨードを含有した化合物であって、目的に応じて臭化ナトリウム、塩化ナトリウム、ヨウ化ナトリウムなどのアルカリハライドが含まれたものが用いられ得る。また、分散剤としては、好ましくは高分子として、ポリマーインゼラチン、ポリビニルアルコール(P-3)、メチルヒドロキシ、ポリアルキレンアミンなどの親水性基を有するポリマーが用いられ得る。分散剤として用いられるポリマーは、重量平均分子量が3,000～30,000のものが用いられ得る。また、分散剤とハロゲン化合物の機能を兼ねる単一を物質、例えば、アミノ基と水化物イオンを含むHTABを用いてもよい。銀ナノワイヤの製造に用いられ得る溶媒は親水性溶媒であって、水、アルコール類、エーテル類、ケトン類などを単独や混合して用いることができる。銀イオンの還元のための還元剤としては、水素化ボロン金属塩、水素化アルミニウム塩、アルカノールアミンなどを用いることができる。銀ナノワイヤの形成後に脱塩処理は濾過、透析、遠心分離などの方法を通じて行うことができる。

本発明による銀ナノワイヤの平均長軸長は0.1～500μmであり、好ましくは1～150μmであり、さらに好ましくは10～50μmであってもよい。銀ナノワイヤの平均短軸長は1～300nmであり、好ましくは5～150nmであるが、これに限定されない。当該銀ナノワイヤは、電圧の集中によって耐久性が悪化することを防止するために、ワイヤの短軸長の変動係数は40%以下が好ましく、30%以下の方が好ましく、当該変動係数は所定数のナノワイヤの各短軸長の標準偏差と平均から求められる。当該銀ナノワイヤの断面は、円形、楕円形、多角形であってもよく、ディスプレイに用いられ得るように高い透明性を確保するためには、円形や5角形以上の多角形が好ましい。

本発明の導電性複合材料の製造のために、導電性ペーストと金属ナノ構造体の分散液を混合すれば、導電性ペースト内の溶媒と金属ナノ構造体の分散液の溶媒との間の極性の差によって固形分の沈殿や凝集が発生し得る。例えば、銀ペーストの溶媒に対して、銀ナノ

ワイヤ分散液の溶媒の割合が所定値以上になれば、これらの溶媒の極性の差によって固形分が大量に発生し得る。本発明では、このような問題を解決するために、固形分が発生しない割合で、導電性ペーストの溶媒と金属ナノ構造体分散液とを混合する。導電性ペースト内の溶媒と金属ナノ構造体を分散させる溶媒の割合を多様に変化させながら、形成された混合物を電子顕微鏡を用いて検査する方式で、固形分の発生が低減する割合を決定することができる。また、導電性ペーストと金属ナノ構造体を混合した後に超音波を印加して固形分が発生することを防止することができる。

本発明による導電性複合材料の製造方法では、導電性ペーストの溶媒と金属ナノ構造体分散液の溶媒に、安定剤、分散剤、界面活性剤、バインダー樹脂、還元剤、湿潤剤、チキソトロピック剤(thixotropic agent)またはレベリング剤(levelling agent)の少なくとも一つをさらに含むことができる。このような材料の追加により、導電性複合材料の安定性が改善され得、粘度などの物性も最適な値に調節され得る。

本発明による導電性複合材料を用いて基板に電極を製造する方法について説明する。当該電極は、所定のパターンを有する形態に製造され得、パターンを有さないこともある。

図 1 は、本発明の一実施例に従ってパターンを有する透明電極の製造工程を説明する模式図である。基板(110)の一部を除去して凹部(120)を形成し、その上に本発明による導電性複合材料(120)を塗布し、凹部(120)が導電性複合材料で充填されるようにする。基板(110)は、透光性材料からなるものであってもよいが、これに限定されるわけではない。次に、ブレード(140)を基板の表面を掃いて、基板の凹部外にある導電性複合材料を除去する。この時、ブレード(140)に基板に対して所定の圧力を加えて凹部内の導電性複合材料を圧着させ、導電性複合材料が凹部内で均一に配置されるようにし、機械的、電気的特性を向上させることができる。このような蒸着方式以外にも、スクリーン印刷、グラビア印刷、グラビアオフセット印刷、インクジェット印刷などの方式で電極のパターンを形成することができる。

本発明の凹部は、基板に 50μm～500μm の間隔で離隔され、また周期的に形成され得、好ましくは 100μm～300μm の周期で形成され得る。また、当該凹部の幅は 1～10μm の幅を有することができ、好ましくは 3～7μm の幅を有することができる。凹の深さは 1～10μm を有することができ、好ましくは 2～5μm であってもよい。また、当該凹部の断面は図 1 に示された四角形だけでなく、多角形と一部分に曲線を含む図形であってもよい。本発明による凹部の形状、配置の間隔は、その使用目的に応じて変形され得る。

本発明に従って、基板の凹部に導電性複合材料を充填した後に、所定温度の熱を印加したり、化学的な焼成処理をしたり、レーザー、赤外線、紫外線などの光を印加する等の後処理工程を行うことができる。このような後処理工程は、大気、不活性ガス雰囲気、または真空状態で行うことができる。

本発明の一実施例では、後処理工程として 80℃～200℃の温度で熱処理を行うことができ、好ましくは 100℃～150℃の温度で熱処理を行うことができ、さらに好ましくは、80℃～120℃で熱処理を行う。本発明の他の実施例では、低温と高温に 2 段階に分けて熱処理を行うことができる。例えば、80～150℃の温度で 30 分間第 1 熱処理を行なった後、150～200℃の温度で 30 分間第 1 熱処理を行なった後に第 2 熱処理を行うことができる。このような熱処理によって、均一の電気的特性が得られる。

本発明では、大気中や溶液内で導電性複合材料の薄膜やパターンに対する後処理工程のうちの一つとして化学的な焼成処理を行うことができる。化学的な焼成処理は、電解質物質を含む溶液に導電性複合材料を浸漬させて行うことができる。本発明による電解質物質は、$MgCl_2$、HCl、LiCl、NaCl、$MgSO_4$、$FeSO_4$ からなる群より選択することができるが、これに限定されず、高分子キャッピング剤を除去できる物質が用いられる。このような化学的な焼成処理によって、導電性ペーストの溶媒と金属ナノ構造体の分散物に残留した高分子キャッピング剤(capping agent)が除去され得、導電性複合材料からなる電極の抵抗が低くなり、電極全体に対する抵抗も均一になり、電気的特性が改善される。

本発明による後処理工程以後は、電極を水で洗浄し、所定の温度で乾燥処理をする工程を行うことができる。乾燥処理時の温度や湿度などの条件に応じても電極の電気的特性が変わることがあるので、電極の用途に合せて乾燥条件を調整することができる。

本発明に従って、基板の凹部に導電性複合材料を充填して電極を形成した後、その上に再びグラフェンや ITO 層を追加で形成することもできる。

本発明に従って製造された電極は、透光率が 75%以上であってもよく、工程の最適化によって 90%以上にもなり得る。また、電極のシート抵抗は 10Ω/□以下であってもよく、好ましくは 5Ω/□以下であり、より好ましくは焼成のような後処理工程によって 3Ω/□以下にも改善され得る。このように、高い透光率と低いシート抵抗を有する電極を採用したディスプレイは、装置で画素が占める割合(開口率)が大きく、電極配線による均一の電気信号が安定的に伝達され得る。従って、このような電極を用いて、例えば、各角の長さが 10cm

以上の有機発光層に電流を印加して発光させた場合には、各領域を均一に発光させることが可能である。

本発明の電極を基板に形成して製造された装置は、装置そのものを曲げたり巻いて電極の形状が変わっても、電極に柔軟性があって電極が断線されず、電気導通状態も変わらない。従って、フレキシブルやベンダブル基板に当該電極を用いて、フレキシブル及びベンダブル型の有機発光ディスプレイや有機発光照明装置などを実現することができる。

以下で、実施例及び比較例を通じて本発明をより具体的に説明する。しかし、以下の実施例及び比較例は、本発明に対する理解を促すために例示の目的でのみ提供されただけで、本発明の範疇及び範囲がここに限定されないことを明らかにしておく。

〈実施例 1-4〉

本発明の実施例 1～4 は、金属ナノ構造体と金属ペーストの混合割合を変化させて製造された導電性複合材料を用いて製造された薄膜型電極である。本実施例の製造に用いられた金属ナノ構造体の分散液は、N & B 社の銀ナノワイヤ分散液を用いた。当該分散液の溶媒はイソプロピルアルコールであり、銀ナノワイヤの長さは 20 um であり、太さは 40nm である。本発明の実施例の製造に用いられた銀ペーストは、㈱チャンソンの ICP1427 であって、含まれた銀粒子は 1um、3um の大きさを有し、粘度は約 16,200cps である。これら銀ペーストと銀ナノワイヤ分散液を所定の割合で混合した後、超音波処理をして固形粉が生じずにナノワイヤが均等に分散されるようにした。

各実施例の導電性複合材料内の銀粒子に対するナノワイヤの重量割合、導電性複合材料を用いて製造された電極の面積、当該電極内に複数のポイントで測定された抵抗の最小値、最大値、平均値、これらの値の不均一度は次の表 1 の通りである。実施例において、一辺が 3cm である試料は 100 個所で抵抗を測定し、一辺が 2cm である試料は 49 個所で抵抗を測定した。

[表 1]

	銀粒子に対する銀ナノワイヤの重量比	電極の面積	最小抵抗(Ω/□)	最大抵抗(Ω/□)	平均抵抗(Ω/□)	抵抗の不均一度(%)
実施例 1	0.25%	3cm×3cm	10.73	62.75	21.52	37.11
実施例 2	0.25%	2cm×2cm	3.96	19.95	7.69	39.47
実施例 3	0.125%	3cm×3cm	6.06	30.99	8.37	37.92

実施例 4	0.125%	2cm×2cm	10.96	48.99	22.35	42.64

〈実施例 5～8〉

実施例 5～8 は、実施例 1 の導電性複合材料で形成された薄膜に NaCl 水溶液を用いて化学的な焼成を実施したものである。次の表のように、0.1M～5M の濃度の NaCl で処理し、処理前の抵抗値に対して処理 30 分後の抵抗値の減少割合を測定した。

[表 2]

	焼成処理に用いられた NaCl の濃度(M)	焼成処理 30 分後の抵抗減少の割合(%)
実施例 5	0.1	3.05
実施例 6	1.0	9.24
実施例 7	3.0	20.37
実施例 8	5.0	26.80

〈実施例 9 及び 10〉

実施例 9 は、実施例 1 の導電性複合材料を幅が 5um であり、深さが 3um である凹部が形成された PET 基板に充填して製造されたパターン型電極である。

実施例 10 は、実施例 9 のパターン型電極上に 20nm 厚の ITO 膜を全体にわたり形成した電極である。

〈比較例 1-2〉

比較例 1、2 は、銀ナノワイヤが混入されないペーストである㈱チャンソンの ICP1427 だけで製造された薄膜型電極である。

[表 3]

	銀粒子に対する銀ナノワイヤの重量比	電極の面積	最小抵抗(Ω/□)	最大抵抗(Ω/□)	平均抵抗(Ω/□)	抵抗の不均一度(%)
比較例 1	0%	3cm×3cm	4.85	206.43	10.37	249.38
比較例 2	0%	2cms×2cm	9.59	1516	127.54	258.08

〈実施例 1-4 と比較例 1-2 の特性の対比〉

比較例 1～2 の電極全領域にわたった抵抗の不均一度は約 250%であるのに対し、実施例 1～4 の不均一度は 37%～42%で、比較例に比べて 1/8 に減少したことが分かる。従って、比較例に比べて、実施例 1～4 は大面積の電極でも全体にわたって均一の抵抗を確保することができる。

〈実施例 5-8 の特性〉

図 2 は、実施例 1 の導電性複合材料で形成された薄膜をさまざまな濃度の NaCl 水溶液内に浸漬させて焼成処理した場合、焼成処理時間に応じた抵抗値の変化を測定した結果である。NaCl 水溶液の濃度が大きくなるほど抵抗値の減少が大きく、5.0M の NaCl 濃度で 30 分焼成処理をする実施例 8 の薄膜の場合、抵抗を 26.8%だけ減少させることができる。

図 3 は、実施例 8 の薄膜の各位置別に抵抗を測定して平均抵抗値と不均一度を測定した結果である。抵抗の不均一度は 17.2%と測定され、これは、化学的な焼成処理をしていない実施例 1 に比べて抵抗の不均一度が約 46%減少する。

〈実施例 9 及び 10 の特性〉

図 4(a)は、実施例 9 の顕微鏡の写真であり、図 4(b)は、電極の凹部の交差する領域を拡大した電子顕微鏡の写真であり、図 4(c)は、凹部内の導電性複合材料をより拡大した電子顕微鏡の写真である。これらの写真から確認できるように、凹部内を導電性複合材料が稠密に充填しているので、凹部内の導電性複合材料として形成された電極の形状が均一であり、従って、電極の抵抗も基板全体にわたって一定に維持することができる。

図 5 は、実施例 9 および 10 の光透過特性を測定したもので、 実施例 9 及び 10 は視光線の全領域で透過率が 80%以上であり、特に実施例 9 は、透過率日 90%イサンイムが確認される。

【符号の説明】

110：基板

120：凹部

130：導電性複合材料

140：ブレード

【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属ナノ構造体及び金属成分を含み、

上記金属成分は、金属粒子、炭素基盤伝導体及び導電性高分子からなる群より選択されるものである導電性複合材料。

【請求項2】

第1項において、

前記金属ナノ構造体及び上記金属成分は各々独立して、金、銀、銅、ニッケル、コバルト及びアルミニウムからなる群より選択された少なくとも一つ以上の材料で形成され得る導電性複合材料。

【請求項3】

第1項において、

前記金属ナノ構造体は、ナノワイヤ構造を有する導電性複合材料。

【請求項4】

第1項において、

前記金属ナノ構造体の長さは、10μm～50μmである導電性複合材料。

【請求項5】

第1項において、

上記金属粒子は100nm～10μmである導電性複合材料。

【請求項6】

第3項において、

前記導電性複合材料に対する前記ナノワイヤ構造を有する金属ナノ構造体の量は0.1～0.5重量%である導電性複合材料。

【請求項7】

第1項において、

前記炭素基盤伝導体は、導電性カーボンブラック、グラファイト及び炭素ナノチューブからなる群より選択された少なくとも一つを含む導電性複合材料。

【請求項8】

第1項において、

前記導電性高分子はポリピロール(polypyrrole)、ポリアニリン(polyaniline)、ポルリチオフェン(polythiophene)及びこれらの誘導体からなる群のうち少なくとも一つを含む導電性複合材料。

【請求項9】

第1項において、

上記金属成分はバインダー、溶剤とともに金属ペーストに含まれたものである導電性複合材料。

【請求項10】

基板に形成された凹部に第1項～第9項のいずれか一項の導電性複合材料を充填して形成された電極。

【請求項11】

第10項において、

前記凹部は深さが1～10μmであり、幅が1～10μmである電極。

【請求項12】

第10項において、

前記基板は透光性を有する電極。

【請求項13】

第10項において、

上記電極の透光性は90%以上であり、シート抵抗は5Ω/□以下である電極。

【請求項 14】

第10項において、

上記基板は柔軟性を有する電極。

【請求項 15】

第14項の電極及び有機発光層を含む有機発光素子。

【請求項 16】

第15項の発光素子を含む照明器具。

【請求項17】

基板に形成された凹部に第1項～第9項のいずれか一項の導電性複合材料を充填する段階；及び

前記導電性複合材料を圧着する段階を含む電極の製造方法。

【請求項 18】

第17項において、

前記圧着する段階以後に、前記導電性複合材料に電解質水溶液を印加する化学的な焼成段階をさらに含む電極の製造方法。

【請求項 19】

第18項において、

前記電解質水溶液に含まれた電解物質が、$MgCl_2$、HCl、LiCl、NaCl、$MgSO_4$及び$FeSO_4$からなる群より選択される物質を含む電極の製造方法。

【請求項 20】

第19項において、

前記電解質水溶液は0.1M～5.0M濃度である電極の製造方法。

【請求項 21】

第17項において、

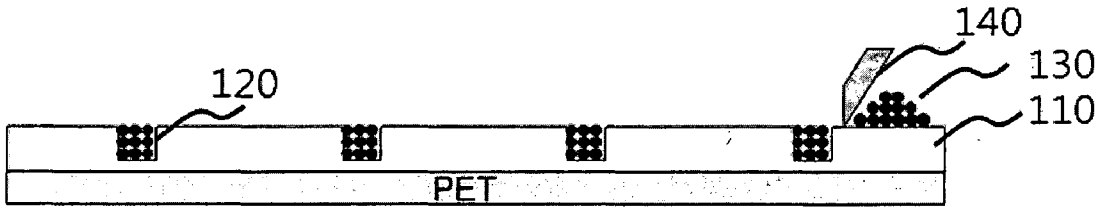
前記圧着する段階以後に80℃～200℃の温度範囲で熱処理を行う段階をさらに含む電極の製造方法。

【請求項 22】

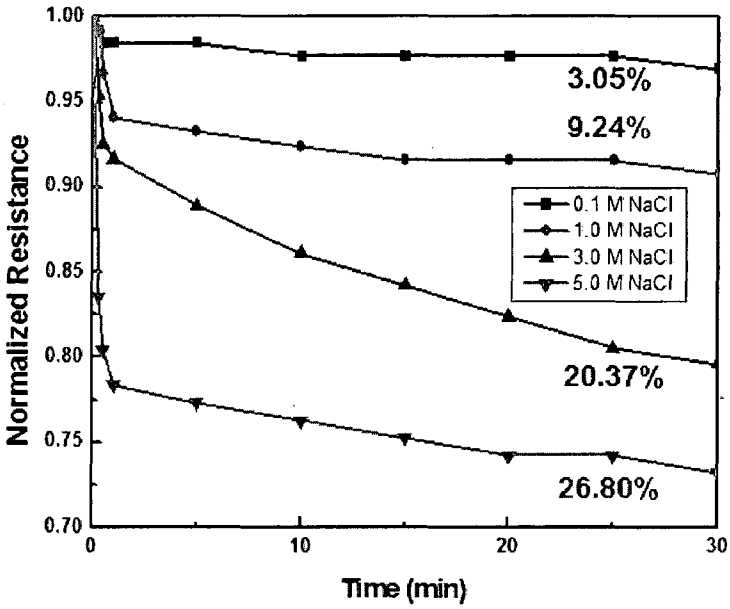
第17項において、

前記基板を洗浄する段階または前記基板を乾燥させる段階をさらに含む電極の製造方法。

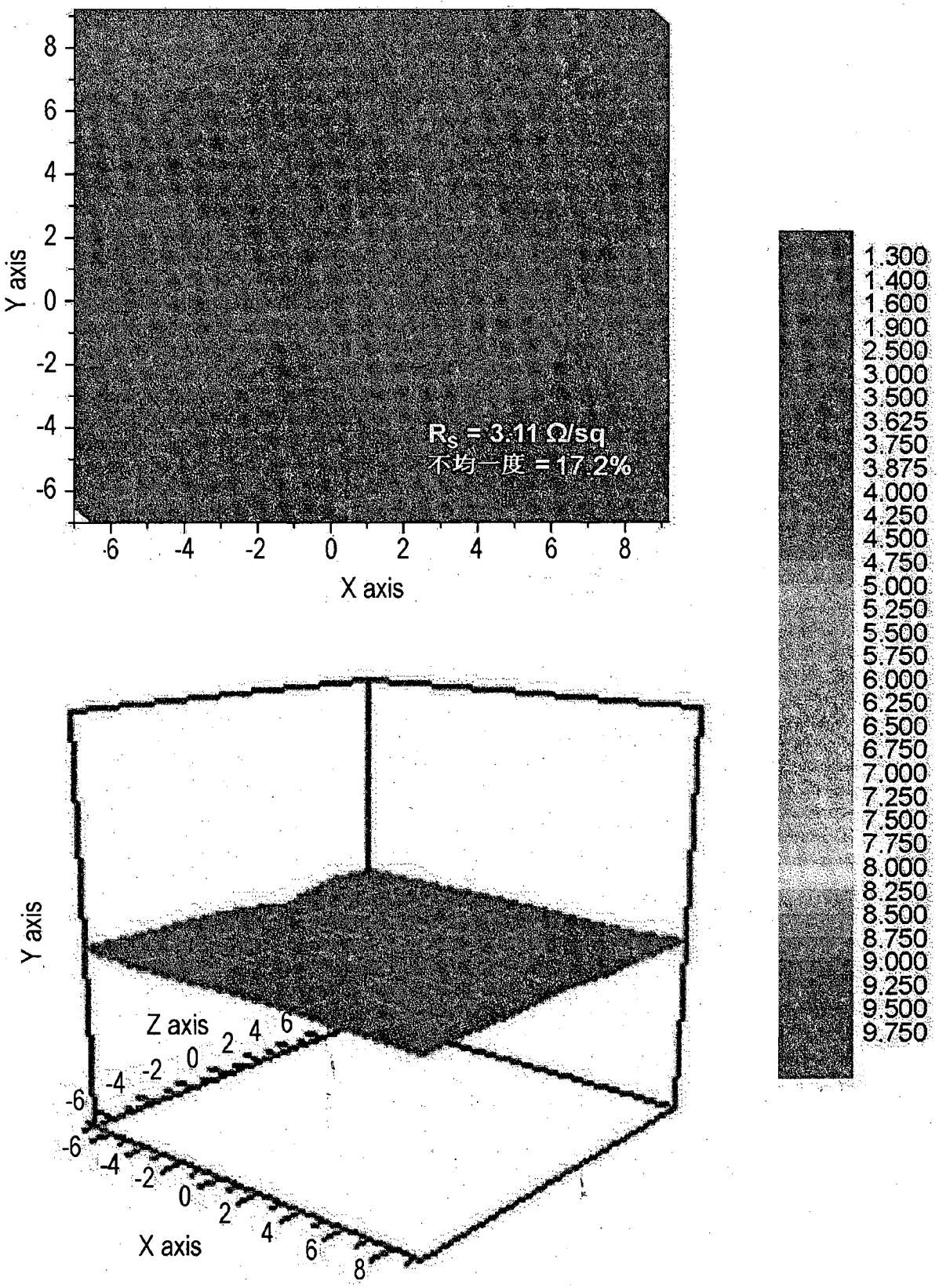
【図 1】


140
130
110
120
PET

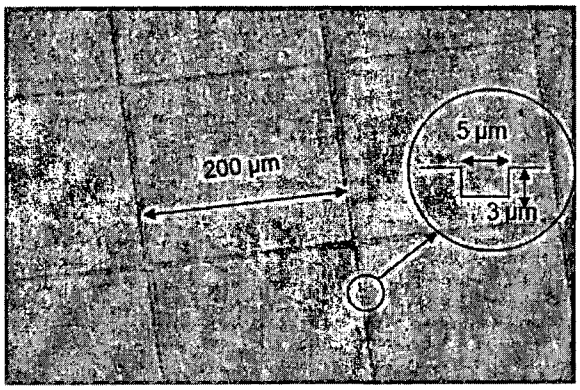
【図 2】


1.00
0.95
0.90
0.85
0.80
0.75
0.70
Normalized Resistance
0
10
20
30
Time (min)
3.05%
9.24%
20.37%
26.80%
0.1 M NaCl
1.0 M NaCl
3.0 M NaCl
5.0 M NaCl

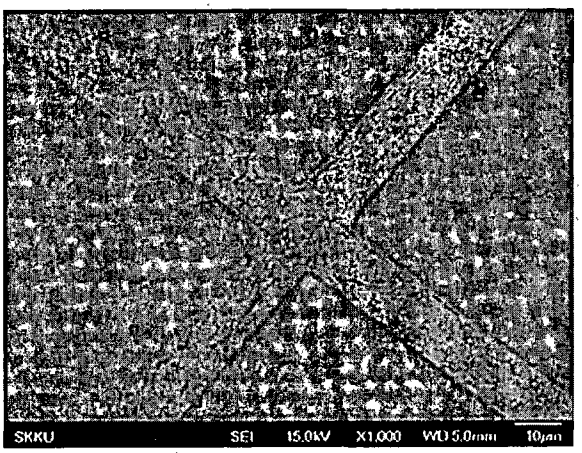
【図 3】


Y axis
X axis
R_S = 3.11 Ω/sq
不均一度 = 17.2%
1.300
1.400
1.600
1.900
2.500
3.000
3.500
3.625
3.750
3.875
4.000
4.250
4.500
4.750
5.000
5.250
5.500
5.750
6.000
6.250
6.500
6.750
7.000
7.250
7.500
7.750
8.000
8.250
8.500
8.750
9.000
9.250
9.500
9.750
Y axis
Z axis
X axis

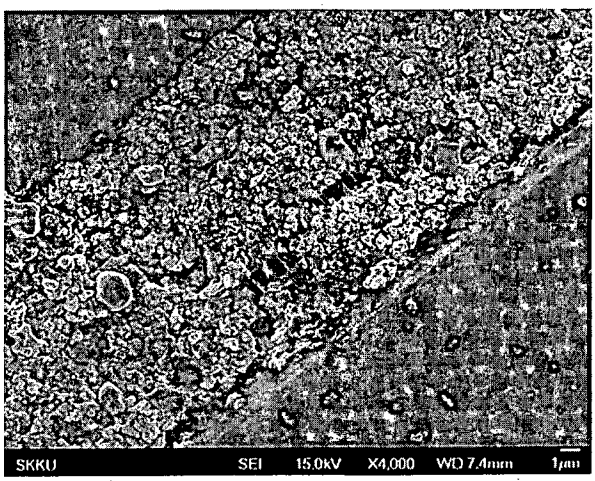
【図 4a】


200 μm
5 μm
3 μm

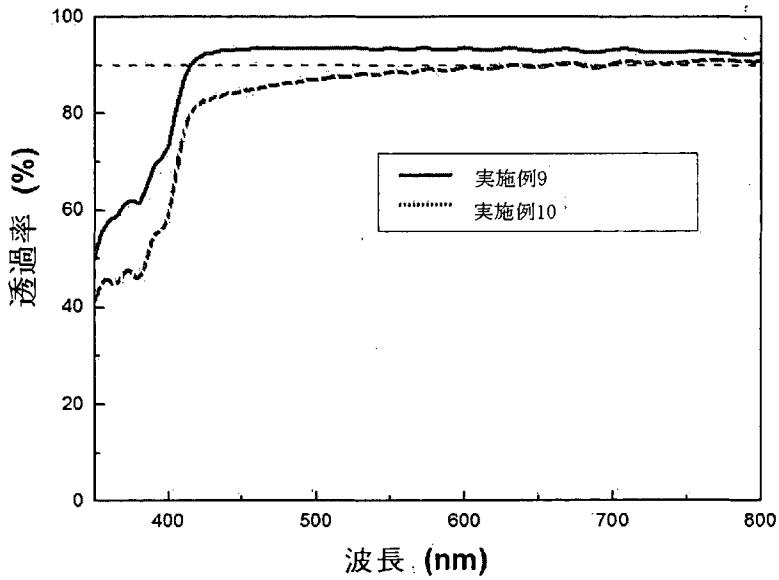
【図 4b】


SKKU SEI 15.0kV X1,000 WD 5.0mm 10μm

【図 4c】


SKKU SEI 15.0kV X4,000 WD 7.4mm 1μm

【図 5】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2016/006297

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01B1/00(2006.01)i, *H01B1/22*(2006.01)i, *H01B1/24*(2006.01)i, *H01B5/14*(2006.01)i, *H01B13/00*(2006.01)i, *H05B33/10*(2006.01)i, *H05B33/14*(2006.01)i, *H05B33/28*(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)
H01B1/00, H01B1/22, H01B1/24, H01B5/14, H01B13/00, H05B33/10, H05B33/14, H05B33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2011-108460 A (Fujifilm Corp.), 02 June 2011 (02.06.2011), claims; paragraph [0036] (Family: none)	1-9 10-17,21-22
X Y	JP 2015-69908 A (Panasonic Corp.), 13 April 2015 (13.04.2015), claims; paragraph [0016]; fig. 3 (Family: none)	1-9 10-17,21-22
X Y	JP 2009-94033 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 30 April 2009 (30.04.2009), claims; paragraph [0022] (Family: none)	1-9 10-17,21-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report
23 September 2016 (23.09.16)	04 October 2016 (04.10.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2016/006297

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-70660 A (Kuraray Co., Ltd.), 02 April 2009 (02.04.2009), claims (Family: none)	1-9 10-17,21-22
X Y	JP 2010-244746 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 28 October 2010 (28.10.2010), claims (Family: none)	1-9 10-17,21-22
X Y	JP 2009-205924 A (Kuraray Co., Ltd.), 10 September 2009 (10.09.2009), claims (Family: none)	1-9 10-17,21-22
Y A	WO 2014/185756 A1 (INKTEC CO., LTD.), 20 November 2014 (20.11.2014), claims & US 2016/0132141 A1 claims & CN 105393314 A & KR 10-2014-0136386 A & JP 2016-527659 A	10-17,21-22 18-20

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＫＲ２０１６／００６２９７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B1/24(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, H05B33/14(2006.01)i, H05B33/28(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B1/00, H01B1/22, H01B1/24, H01B5/14, H01B13/00, H05B33/10, H05B33/14, H05B33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2011-108460 A（富士フイルム株式会社）2011.06.02, 特許請求の範囲、段落００３６（ファミリーなし）	1-9 10-17,21-22
X Y	JP 2015-69908 A（パナソニック株式会社）2015.04.13, 特許請求の範囲、段落００１６、図３（ファミリーなし）	1-9 10-17,21-22
X Y	JP 2009-94033 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）2009.04.30, 特許請求の範囲、段落００２２（ファミリーなし）	1-9 10-17,21-22

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２３．０９．２０１６	０４．１０．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　３２３９
▲辻▼　弘輔
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2009-70660 A (株式会社クラレ) 2009.04.02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9 10-17,21-22
X Y	JP 2010-244746 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010.10.28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9 10-17,21-22
X Y	JP 2009-205924 A (株式会社クラレ) 2009.09.10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9 10-17,21-22
Y A	WO 2014/185756 A1 (INKTEC CO., LTD.) 2014.11.20, 特許請求の範囲 & US 2016/0132141 A1 特許請求の範囲 & CN 105393314 A & KR 10-2014-0136386 A & JP 2016-527659 A	10-17,21-22 18-20