

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6235828号
(P6235828)

(45) 発行日 平成29年11月22日(2017.11.22)

(24) 登録日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.

F 1

B22F 1/00 (2006.01)
B22F 9/24 (2006.01)B22F 1/00
B22F 9/24K
F

請求項の数 7 外国語出願 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2013-169041 (P2013-169041)
 (22) 出願日 平成25年8月16日 (2013.8.16)
 (65) 公開番号 特開2014-55354 (P2014-55354A)
 (43) 公開日 平成26年3月27日 (2014.3.27)
 審査請求日 平成28年8月1日 (2016.8.1)
 (31) 優先権主張番号 61/694, 296
 (32) 優先日 平成24年8月29日 (2012.8.29)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 591016862
 ローム アンド ハース エレクトロニクス マテリアルズ エルエルシー
 Rohm and Haas Electronic Materials LLC
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ州 01752、マールボロ、フォレスト・ストリート 455
 (74) 代理人 110000589
 特許業務法人センダ国際特許事務所
 (72) 発明者 ガロ・ハーナリアン
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州・O 8540, プリンストン, シェイディープルック・レーン・184

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】銀ミニワイヤ膜を製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基体を提供し、

複数の銀ミニワイヤを提供し(ここで、前記複数の銀ミニワイヤは、銀キャリヤー中に分散させた > 60 重量% の銀ナノ粒子を含有する銀インクコア成分を提供し(ここで、前記銀キャリヤーは、水である)、シェルキャリヤー中に分散させた膜形成性ポリマーを含有するシェル成分を提供し(ここで、前記シェルキャリヤーは、水アルコール混合物であり、前記水アルコール混合物は、少なくとも 50 重量% のアルコールを含み、前記銀キャリヤーおよび前記シェルキャリヤーは、前記シェル成分と前記銀インクコア成分との間の界面張力が 2 ~ 10 mN / m になるように選択される)、ターゲットを提供し、前記銀インクコア成分および前記シェル成分を共電界紡糸して、コアおよび前記コアの周囲のシェルを有するコアシェル纖維を前記ターゲット上に堆積させ(ここで、前記銀ナノ粒子は、前記コアにある)、前記銀ナノ粒子を焼結、加熱およびそれらの組み合わせからなる群から選択される技術を用いて処理して、複数の銀ミニワイヤを形成し(ここで、前記複数の銀ミニワイヤは、> 10 μm の平均長さ L を示す)、並びに前記複数の銀ミニワイヤを回収することによって提供される)、

300 μm の平均粒子サイズを有する複数の非導電球体を提供し、

任意選択的にマトリックス材料を提供し、

任意選択的にビヒクルを提供し、

前記複数の銀ミニワイヤ、前記複数の非導電球体、前記任意選択のマトリックス材料、

10

20

および前記任意選択のビヒクルを一緒にして、組み合わせ物を形成し、

前記組み合わせ物を前記基体の表面に適用して、膜を形成し、

前記基体上に形成された前記膜から揮発性成分を除去する

ことを含み、

前記基体の前記表面上に形成された前記膜が低減されたシート抵抗を示す、銀ミニワイヤ膜を製造する方法。

【請求項 2】

前記銀ナノ粒子が光焼結によって処理される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記共電界紡糸が、中央開口および周囲環状開口を有する共軸環状ノズルを通して前記銀インクコア成分および前記シェル成分を供給することを含み、前記銀インクコア成分が前記中央開口を通して供給され、および前記シェル成分が前記周囲環状開口を通して供給される、請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 4】

前記銀ナノ粒子が 2 のアスペクト比 (L / D) を示す、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記銀インクコア成分が、0.1 ~ 3 $\mu\text{L} / \text{min}$ の流量で前記中央開口を通して供給され、および前記シェル成分が、1 ~ 30 $\mu\text{L} / \text{min}$ の流量で前記周囲環状開口を通して供給される、請求項 4 に記載の方法。 20

【請求項 6】

前記ノズルが前記ターゲットに対して正印加電位差に設定される、請求項 3 に記載の方法。 20

【請求項 7】

前記ノズルが、前記ターゲットに対して 3 ~ 50 kV の正印加電位差に設定される、請求項 3 に記載の方法。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、概して、導電膜の製造の分野に関する。特に、本発明は、低減されたシート抵抗を示す銀ミニワイヤ導電膜を製造する方法に関する。 30

【背景技術】

【0002】

高い導電性と高い透明性とを併せもつ膜は、例えば、タッチスクリーンディスプレイおよび光電池を含む幅広い電子応用において、電極またはコーティングとして使用するために非常に役立つものである。これらの応用の現行の技術では、物理蒸着法によって堆積されるスズドープ酸化インジウム (ITO) を含有する膜が使用されている。物理蒸着プロセスの資本コストが高いことにより、別の透明な導電材料およびコーティング手法を見出しが望まれている。

【0003】

ITO膜の代替が、Hirai の米国特許出願公開第 2009/0233086 号によって開示されている。Hirai は、平均粒子サイズが 2 nm ~ 1,000 nm である金属酸化物微粒子と、短軸径が 2 nm ~ 100 nm であり、アスペクト比が 10 ~ 200 である銀ナノワイヤとを含む透明導電膜を開示している。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】米国特許出願公開第 2009/0233086 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

10

20

30

40

50

それにもかかわらず、導電性の銀ミニワイヤ膜を調製する別 の方法が依然として必要とされている。特に、低減されたシート抵抗性を示す銀ミニワイヤ導電膜を製造する方法が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、複数の銀ミニワイヤを提供し； $300\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒子サイズを有する複数の非導電球体を提供し；任意選択的にマトリックス材料を提供し；任意選択的にビヒクルを提供し；基体を提供し；前記複数の銀ミニワイヤ、前記複数の非導電球体、前記任意選択のマトリックス材料、および前記任意選択のビヒクルを一緒にして、組み合わせ物を形成し；前記組み合わせ物を前記基体の表面に適用して、膜を形成し；前記基体上に形成された前記膜から揮発性成分を除去する；ことを含み、前記基体の前記表面上に形成された前記膜が、低減されたシート抵抗を示す、銀ミニワイヤ膜を製造する方法を提供する。10

【0007】

本発明は、複数の銀ミニワイヤを提供し； $300\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒子サイズを有する複数の非導電球体を提供し；マトリックス材料を提供し；任意選択的にビヒクルを提供し；基体を提供し；前記複数の銀ミニワイヤ、前記複数の非導電球体、前記マトリックス材料、および前記任意選択のビヒクルを一緒にして、組み合わせ物を形成し；前記組み合わせ物を前記基体の表面に適用して、膜を形成し；前記基体上に形成された前記膜から揮発性成分を除去する；ことを含み、前記基体の前記表面上に形成された前記膜が、低減されたシート抵抗を示す、銀ミニワイヤ膜を製造する方法を提供する。20

【0008】

本発明は、複数の銀ミニワイヤを提供し； $300\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒子サイズを有する複数の非導電球体を提供し；任意選択的にマトリックス材料を提供し；ビヒクルを提供し；基体を提供し；前記複数の銀ミニワイヤ、前記複数の非導電球体、前記任意選択のマトリックス材料、および前記ビヒクルを一緒にして、組み合わせ物を形成し；前記組み合わせ物を前記基体の表面に適用して、膜を形成し；前記基体上に形成された前記膜から揮発性成分を除去する；ことを含み、前記基体の前記表面上に形成された前記膜が、低減されたシート抵抗を示す、銀ミニワイヤ膜を製造する方法を提供する。

【0009】

本発明は、複数の銀ミニワイヤを提供し； $300\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒子サイズを有する複数の非導電球体を提供し；マトリックス材料を提供し；ビヒクルを提供し；基体を提供し；前記複数の銀ミニワイヤ、前記複数の非導電球体、前記マトリックス材料、および前記ビヒクルを一緒にして、組み合わせ物を形成し；前記組み合わせ物を前記基体の表面に適用して、膜を形成し；前記基体上に形成された前記膜から揮発性成分を除去する；ことを含み、前記基体の前記表面上に形成された前記膜が、低減されたシート抵抗を示す、銀ミニワイヤ膜を製造する方法を提供する。30

【0010】

本発明は、銀キャリヤー中に分散させた 60重量\% の銀ナノ粒子を含有する銀インクコア成分を提供し；シェルキャリヤー中に分散させた膜形成性ポリマーを含有するシェル成分を提供し；ターゲットを提供し；前記銀インクコア成分および前記シェル成分を共電界紡糸(coelectrospinning)して、コアおよび前記コアの周囲のシェルを有し、前記銀ナノ粒子が前記コア中にあるコアシェル纖維を前記ターゲット上に堆積させ； $10\text{ }\mu\text{m}$ の平均長さ L を示す複数の銀ミニワイヤを形成するように前記銀ナノ粒子を処理し； $300\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒子サイズを有する複数の非導電球体を提供し；任意選択的にマトリックス材料を提供し；任意選択的にビヒクルを提供し；基体を提供し；前記複数の銀ミニワイヤ、前記複数の非導電球体、前記任意選択のマトリックス材料、および前記任意選択のビヒクルを一緒にして、組み合わせ物を形成し；前記組み合わせ物を前記基体の表面に適用して、膜を形成し；前記基体上に形成された前記膜から揮発性成分を除去する；ことを含み、前記基体の前記表面上に形成された前記膜が、低減されたシート抵抗を示す、銀ミニワイヤ膜を製造する方法を提供する。40

【0011】

本発明は、銀キャリヤー中に分散させた 60重量%の銀ナノ粒子を含有する銀インクコア成分を提供し；シェルキャリヤー中に分散させた膜形成性ポリマーを含有するシェル成分を提供し；ターゲットを提供し；前記銀インクコア成分および前記シェル成分を共電界紡糸して、コアおよび前記コアの周囲のシェルを有し、前記銀ナノ粒子が前記コア中にあるコアシェル纖維を前記ターゲット上に堆積させ； 10 μm の平均長さ L を示す複数の銀ミニワイヤを形成するように前記銀ナノ粒子を処理し； 300 μm の平均粒子サイズを有する複数の非導電球体を提供し；マトリックス材料を提供し；任意選択的にビヒクルを提供し；基体を提供し；前記複数の銀ミニワイヤ、前記複数の非導電球体、前記マトリックス材料、および前記任意選択のビヒクルを一緒にして、組み合わせ物を形成し；前記組み合わせ物を前記基体の表面に適用して、膜を形成し；前記基体上に形成された前記膜から揮発性成分を除去する；ことを含み、前記基体の前記表面上に形成された前記膜が、低減されたシート抵抗を示す、銀ミニワイヤ膜を製造する方法を提供する。

【0012】

本発明は、銀キャリヤー中に分散させた 60重量%の銀ナノ粒子を含有する銀インクコア成分を提供し；シェルキャリヤー中に分散させた膜形成性ポリマーを含有するシェル成分を提供し；ターゲットを提供し；前記銀インクコア成分および前記シェル成分を共電界紡糸して、コアおよび前記コアの周囲のシェルを有し、前記銀ナノ粒子が前記コア中にあるコアシェル纖維を前記ターゲット上に堆積させ； 10 μm の平均長さ L を示す複数の銀ミニワイヤを形成するように前記銀ナノ粒子を処理し； 300 μm の平均粒子サイズを有する複数の非導電球体を提供し；任意選択的にマトリックス材料を提供し；ビヒクルを提供し；基体を提供し；前記複数の銀ミニワイヤ、前記複数の非導電球体、前記任意選択のマトリックス材料、および前記ビヒクルを一緒にして、組み合わせ物を形成し；前記組み合わせ物を前記基体の表面に適用して、膜を形成し；前記基体上に形成された前記膜から揮発性成分を除去する；ことを含み、前記基体の前記表面上に形成された前記膜が、低減されたシート抵抗を示す、銀ミニワイヤ膜を製造する方法を提供する。

【0013】

本発明は、銀キャリヤー中に分散させた 60重量%の銀ナノ粒子を含有する銀インクコア成分を提供し；シェルキャリヤー中に分散させた膜形成性ポリマーを含有するシェル成分を提供し；ターゲットを提供し；前記銀インクコア成分および前記シェル成分を共電界紡糸して、コアおよび前記コアの周囲のシェルを有し、前記銀ナノ粒子が前記コア中にあるコアシェル纖維を前記ターゲット上に堆積させ； 10 μm の平均長さ L を示す複数の銀ミニワイヤを形成するように前記銀ナノ粒子を処理し； 300 μm の平均粒子サイズを有する複数の非導電球体を提供し；マトリックス材料を提供し；ビヒクルを提供し；基体を提供し；前記複数の銀ミニワイヤ、前記複数の非導電球体、前記マトリックス材料、および前記ビヒクルと一緒にして、組み合わせ物を形成し；前記組み合わせ物を前記基体の表面に適用して、膜を形成し；前記基体上に形成された前記膜から揮発性成分を除去する；ことを含み、前記基体の前記表面上に形成された前記膜が、低減されたシート抵抗を示す、銀ミニワイヤ膜を製造する方法を提供する。

【0014】

本発明は、本発明の方法を用いて製造された銀ミニワイヤ膜を提供する。

【0015】

本発明は、本発明の方法を用いて製造された銀ミニワイヤ膜を含むタッチスクリーンを提供する。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本明細書および添付の特許請求の範囲において使用される「銀ミニワイヤ」という用語は、長い寸法(長さ L)および短い寸法(直径 D)で、銀ミニワイヤの平均アスペクト比 L / D が 100 である銀ナノ構造を意味する。

【0017】

10

20

30

40

50

回収された銀ミニワイヤを参照して本明細書および添付の特許請求の範囲において使用される「高アスペクト比」という用語は、回収された銀ミニワイヤの平均アスペクト比 L / D が > 100 であることを意味する。好ましくは、回収された銀ミニワイヤは、200 の平均アスペクト比を示す。最も好ましくは、回収された銀ミニワイヤは、1,000 の平均アスペクト比を示す。

【0018】

基体の表面上に形成された膜を参照して本明細書および添付の特許請求の範囲において使用される「低減されたシート抵抗」という用語は、堆積した材料が、複数の非導電球体を含まないこと以外は材料および堆積方法の同一の組み合わせ（「比較方法」）を用いて形成された膜が示すシート抵抗よりも、本発明の方法（「本発明の方法」）を用いて基体の表面上に形成された膜のシート抵抗が低いことを意味する。10

【0019】

本発明の方法において提供された基体は、導電性および非導電性の任意の既知の材料から選択されうる。好ましい基体には、ガラス（例えば、Corning, Inc. から入手可能な Willow (登録商標) ガラス）、プラスチック膜（例えば、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート）、金属（例えば、アルミニウム、銅）、導電処理した紙、導電処理した不織布、導電性の液体浴（例えば、水、水電解質混合物）が挙げられる。本発明の方法において提供される基体は、デバイス（例えば、タッチスクリーンデバイスの透明導体アセンブリの一部として）に後で組み込むことを考慮して選択されることが好ましい。20

【0020】

本発明の方法において使用される複数の銀ミニワイヤは、特に限定されない。本明細書に提案された教示を得た当業者であれば、本発明の方法において使用するのに適した銀ミニワイヤを選択できるであろう。好ましくは、本発明の方法において使用される銀ミニワイヤは、好ましくは、高アスペクト比を示すであろう。好ましくは、銀ミニワイヤは、10 nm ~ 5 μm（好ましくは、50 nm ~ 5 μm、より好ましくは、75 nm ~ 5 μm、さらにより好ましくは、100 nm ~ 5 μm、最も好ましくは、1 μm ~ 5 μm）の平均直径 D を示し、10 μm（好ましくは、10 ~ 10,000 μm、より好ましくは、20 ~ 10,000 μm、さらにより好ましくは、60 ~ 10,000 μm、最も好ましくは、500 ~ 10,000 μm）の平均長さ L を示す。好ましくは、銀ミニワイヤは 100（より好ましくは、200 ~ 10,000、さらにより好ましくは、500 ~ 10,000、最も好ましくは、1,000 ~ 10,000）のアスペクト比 L / D を示す。30

【0021】

好ましくは、本発明の方法において使用される複数の銀ミニワイヤは、銀キャリヤーに分散させた 60 重量 % の銀ナノ粒子を含有する銀インクコア成分を提供し、シェルキャリヤーに分散させた膜形成性ポリマーを含有するシェル成分を提供し、ターゲットを提供し、銀インクコア成分およびシェル成分を共電界紡糸して、コアおよびコアの周囲のシェルを有し、銀ナノ粒子がコアにあるコアシェル纖維をターゲット上に堆積させ、平均長さ L が 10 μm（より好ましくは、60 μm）である複数の銀ミニワイヤを形成するように銀ナノ粒子を処理することを含む方法によって提供される。40

【0022】

より好ましくは、本発明の方法において使用される複数の銀ミニワイヤは、銀キャリヤーに分散させた 60 重量 % の銀ナノ粒子を含有する銀インクコア成分を提供し、シェルキャリヤーに分散させた膜形成性ポリマーを含有するシェル成分を提供し、ここで、銀キャリヤーおよびシェルキャリヤーが、シェル成分と銀インクコア成分との間の界面張力が 2 ~ 10 mN / m（好ましくは、2 ~ 5 mN / m）になるように選択され、ターゲットを提供し、銀インクコア成分およびシェル成分を共電界紡糸して、コアおよびコアの周囲のシェルを有し、銀ナノ粒子がコアにあるコアシェル纖維をターゲット上に堆積させ、並びに平均長さ L が 10 μm（より好ましくは、60 μm）である複数の銀ミニワイヤを形成するように銀ナノ粒子を処理することを含む方法によって提供される。50

【0023】

好ましくは、複数の銀ミニワイヤを提供する方法において使用される銀インクコア成分は、銀キャリヤーに分散された 60重量% (より好ましくは、70重量%、最も好ましくは、75重量%) の銀ナノ粒子を含む。

【0024】

好ましくは、銀インクコア成分において使用される銀ナノ粒子は、2 (より好ましくは、1.5、最も好ましくは、1.1) のアスペクト比を示す。使用される銀ナノ粒子は、銀キャリヤーにおいて安定した分散物を形成しやすいようにし、かつ凝集体の形成を阻止するために、処理または表面コーティングを任意選択的に含む。

【0025】

複数の銀ミニワイヤを提供する方法に使用される銀キャリヤーは、銀ナノ粒子が分散されうる任意の液体から選択されうる。好ましくは、銀キャリヤーは、水、アルコールおよびそれらの混合物からなる群から選択される。より好ましくは、銀キャリヤーは、水、C₁-₄アルコール (例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール)、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン、リン酸トリメチルおよびそれらの混合物からなる群から選択される。最も好ましくは、銀キャリヤーは水である。

10

【0026】

複数の銀ミニワイヤを提供する方法において使用される銀インクコア成分は、任意選択的に、コア添加物をさらに含む。コア添加物は、界面活性剤、酸化防止剤、光酸発生剤、熱酸発生剤、クエンチャ (quencher)、硬化剤、溶出速度調整剤、光硬化剤、光増感剤、酸増幅剤、可塑剤、配向制御剤および架橋剤からなる群から選択されうる。好みのコア添加物は、界面活性剤および酸化防止剤を含む。

20

【0027】

好ましくは、複数の銀ミニワイヤを提供する方法において使用されるシェル成分は、シェルキャリヤーに分散された膜形成性ポリマーを含む。

【0028】

複数の銀ミニワイヤを提供する方法において使用される膜形成性ポリマーは、既知の電界紡糸可能な膜形成材料から選択されうる。好みの膜形成性ポリマーは、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリビニルプロピレン、セルロース (例えば、ヒドロキシプロピルセルロース、ニトロセルロース)、シリカおよびそれらの混合物が挙げられる。より好ましくは、膜形成性ポリマーは、ポリエチレンオキシドである。最も好ましくは、膜形成性ポリマーは、10,000~1,000,000 g / モルの重量平均分子量を有するポリエチレンオキシドである。

30

【0029】

複数の銀ミニワイヤを提供する方法において使用されるシェルキャリヤーは、膜形成性ポリマーが分散可能な任意の液体から選択されうる。好ましくは、シェルキャリヤーは、膜形成性ポリマーの任意の良好な溶媒でありうる。より好ましくは、シェルキャリヤーは、シェル成分と銀インクコア成分との間の界面張力が > 0.1 mN / m (好ましくは、> 1 mN / m、より好ましくは、> 2 mN / m、さらにより好ましくは、2~10 mN / m、最も好ましくは、2~5 mN / m) になるように選択される。銀キャリヤーとして水を有する銀インクコア成分と組み合わせて使用する場合、シェルキャリヤーは、水・アルコール混合物からなる群から選択されることが好ましく、アルコールは、アセトン、C₁-₄アルコール (例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、プロパノール、ブタノール、tert-ブタノール) およびそれらの混合物からなる群から選択され、水・アルコール混合物のアルコール濃度は、50重量% (より好ましくは、> 50重量%) である。

40

【0030】

複数の銀ミニワイヤを提供する方法において使用されるシェル成分は、任意選択的に、シェル添加物をさらに含む。シェル添加物は、界面活性剤、酸化防止剤、光酸発生剤、熱

50

酸発生剤、クエンチャーや硬化剤、溶出速度調整剤、光硬化剤、光増感剤、酸増幅剤、可塑剤、配向制御剤および架橋剤からなる群から選択されうる。好ましいシェル添加物は、界面活性剤および酸化防止剤を含む。

【0031】

本発明の複数の銀ミニワイヤを提供する方法において使用される特に好ましいシェル成分は、水およびC₁~C₄アルコール混合物シェルキャリヤーに分散される1~25重量%（より好ましくは、1~15重量%、最も好ましくは、2~10重量%）の膜形成性ポリマーを含む。好ましくは、シェルキャリヤーは、アルコール濃度が50重量%（最も好ましくは、60重量%アルコール）である水およびC₁~C₄アルコール混合物である。最も好ましくは、シェル成分は、シェルキャリヤーに2~10重量%のポリエチレンオキシドを含み、シェルキャリヤーは、エタノール含有量が50重量%の水エタノール混合物である。
10

【0032】

任意選択的に、本発明の複数の銀ミニワイヤを提供する方法は、シェルキャリヤー中に分散させた膜形成性ポリマーを含有する少なくとも1種の追加のシェル成分を提供し、並びに少なくとも1種の追加のシェル成分を銀インクコア成分およびシェル成分と共に電界紡糸して、コアおよびコアを取り囲む少なくとも2つのシェルを有し、銀ナノ粒子がコア中にあるコアシェル纖維をターゲット上に堆積することをさらに含む。

【0033】

複数の銀ミニワイヤを提供する方法において使用されるターゲットは、導電性および非導電性の両方の任意の既知の材料から選択されうる。好ましいターゲットは、ガラス（例えば、Corning, Inc. から入手可能なWillelow（登録商標）ガラス）、プラスチック膜（例えば、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート）、金属（例えば、アルミニウム、銅）、導電処理した紙、導電処理した不織布、導電性の液体浴（例えば、水、水電解質混合物）が挙げられる。
20

【0034】

好ましくは、本発明の複数の銀ミニワイヤを提供する方法は、銀キャリヤーに分散させた60重量%（より好ましくは、70重量%、最も好ましくは、75重量%）の銀ナノ粒子を含有する銀インクコア成分を提供し、シェルキャリヤーに分散させた膜形成性ポリマーを含有するシェル成分を提供し、ターゲットを提供し、銀インクコア成分およびシェル成分を共電界紡糸して、コアおよびコアの周囲のシェルを有し、銀ナノ粒子がコアにあるコアシェル纖維をターゲット上に堆積させ、複数の銀ミニワイヤを形成するように銀ナノ粒子を処理することを含み、複数の銀ミニワイヤの平均長さLは、10 μm（好ましくは、60 μm、より好ましくは、60~10,000 μm、最も好ましくは、100~10,000 μm）である。
30

【0035】

好ましくは、複数の銀ミニワイヤを提供する方法は、銀キャリヤーに分散させた60重量%（より好ましくは、70重量%、最も好ましくは、75重量%）の銀ナノ粒子を含有する銀インクコア成分を提供し、シェルキャリヤーに分散させた膜形成性ポリマーを含有するシェル成分を提供し、ターゲットを提供し、銀インクコア成分およびシェル成分を共電界紡糸して、コアおよびコアの周囲のシェルを有し、銀ナノ粒子がコアにあるコアシェル纖維をターゲット上に堆積させ、複数の銀ミニワイヤを形成するように銀ナノ粒子を処理することを含み、複数の銀ミニワイヤが10 nm~5 μm（好ましくは、100 nm~5 μm、より好ましくは、1~5 μm）の平均直径Dを示し、および10 μm（好ましくは、60、より好ましくは、60~10,000 μm、最も好ましくは、100~10,000 μm）の平均長さLを示す。好ましくは、銀ミニワイヤは、100（より好ましくは、150、さらにより好ましくは、200、最も好ましくは、200~10,000）のアスペクト比L/Dを示す。
40

【0036】

好ましくは、複数の銀ミニワイヤを調製する方法において、ターゲット上に堆積された

コアシェル纖維中の銀ナノ粒子は、焼結（例えば、光焼結（photosintering）、熱焼結）、加熱（例えば、焼切り（burn off）、マイクロパルス光加熱、連続光加熱、マイクロ波加熱、オーブン加熱、炉加熱）およびそれらの組み合わせからなる群から選択される技術を用いて処理される。好ましくは、ターゲット上に堆積されたコアシェル纖維中の銀ナノ粒子は、光焼結によって処理される。

【0037】

好ましくは、複数の銀ミニワイヤを調製する方法は、中央開口および周囲環状開口を有する共軸環状ノズルを通して銀インクコア成分およびシェル成分を供給することを含み、銀インクコア成分は中央開口を通して供給され、シェル成分は周囲環状開口を通して供給される。好ましくは、周囲環状開口を通して供給されるシェル材料の体積流量 VFR_{shell} : 中央開口を通して供給されるコア材料の体積流量 VFR_{core} の比は、流れ方向に垂直な周囲環状開口の断面積 $CSA_{annular}$: 流れ方向に垂直な中央開口の断面積 CSA_{center} の比より大きいか、または等しい。より好ましくは、以下の数式は処理条件によって満たされる。

【0038】

【数1】

$$VFR_{shell}/VFR_{core} \geq 1.2 * \left(CSA_{annular}/CSA_{center} \right)$$

10

20

【0039】

最も好ましくは、以下の数式は処理条件によって満たされる。

【0040】

【数2】

$$VFR_{shell}/VFR_{core} \geq 1.4 * \left(CSA_{annular}/CSA_{center} \right)$$

【0041】

好ましくは、複数の銀ミニワイヤを提供する方法において、銀インクコア成分は、0.1 ~ 3 $\mu L/min$ （好ましくは、0.1 ~ 1 $\mu L/min$ 、より好ましくは、0.1 ~ 0.7 $\mu L/min$ 、最も好ましくは、0.4 ~ 0.6 $\mu L/min$ ）の体積流量で中央開口を通して供給される。

30

【0042】

好ましくは、複数の銀ミニワイヤを提供する方法において、シェル成分は、1 ~ 30 $\mu L/min$ （好ましくは、1 ~ 10 $\mu L/min$ 、より好ましくは、1 ~ 7 $\mu L/min$ 、最も好ましくは、4 ~ 6 $\mu L/min$ ）の流量で周囲環状開口を通して供給される。

【0043】

好ましくは、複数の銀ミニワイヤを提供する方法において、共軸環状ノズルは、ターゲットに対して正印加電位差に設定される。より好ましくは、印加電位差は、3 ~ 50 kV（好ましくは、4 ~ 30 kV、より好ましくは、5 ~ 25 kV、最も好ましくは、5 ~ 10 kV）である。

40

【0044】

本発明の方法において使用される複数の非導電球体は、特に限定的ではない。本明細書に提案された教示を得た当業者であれば、本発明の方法において使用するのに適した非導電球体を選択できるであろう。好ましくは、複数の非導電球体は、ポリスチレン球およびガラス球から選択される。より好ましくは、複数の非導電球体はガラス球である。

【0045】

好ましくは、本発明の方法において使用される複数の非導電球体の平均粒子サイズは、0.1 ~ 300 μm である。より好ましくは、本発明の方法において使用される複数の非

50

導電球体の平均粒子サイズは、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ である。さらにより好ましくは、本発明の方法において使用される複数の非導電球体の平均粒子サイズは、 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ である。なおさらにより好ましくは、本発明の方法において使用される複数の非導電球体の平均粒子サイズは、 $50 \sim 200 \mu\text{m}$ である。最も好ましくは、本発明の方法において使用される複数の非導電球体の平均粒子サイズは、 $70 \sim 200 \mu\text{m}$ である。非導電球体の平均粒子サイズは、よく知られている低角レーザ光散乱のレーザ回折法を用いて測定される。

【0046】

本発明の方法において使用される任意選択のマトリックス材料は、特に限定的なものではない。当業者であれば、本発明の方法を用いて調製された膜の所望の最終用途に基づいて、適切なマトリックス材料を選択できるであろう。好ましくは、マトリックス材料は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、スチレン、ポリウレタン、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、セルロース、ゼラチン、キチン、ポリペプチド類、多糖類およびそれらの混合物からなる群から選択される。より好ましくは、マトリックス材料は、透明セルロースエステルポリマーおよび透明セルロースエーテルポリマーからなる群から選択される。

【0047】

本発明の方法において使用される任意選択のビヒクルは、特に限定的なものではない。当業者であれば、本発明の方法とともに使用するのに適したビヒクルを選択できるであろう。好ましくは、ビヒクルは、有機溶媒および水性溶媒からなる群から選択される。より好ましくは、ビヒクルは、C₁~C₅アルコール、トルエン、キシレン、メチルエチレンケトン(MEK)、水およびそれらの混合物から選択される。最も好ましくは、ビヒクルは水である。

【0048】

複数の銀ミニワイヤ、複数の非導電球体、任意選択のマトリックス材料および任意選択のビヒクルは、よく知られている混合技術を用いて組み合わせられて、組み合わせを形成することができる。

【0049】

好ましくは、本発明の方法において使用される組み合わせ物は、2~15重量% (より好ましくは、2~10重量%) の銀ミニワイヤ、10~20重量% の非導電球体、5~70重量% (より好ましくは、5~20重量%) のマトリックス材料、0~85重量% (より好ましくは、50~75重量%) のビヒクルを含む。

【0050】

組み合わせ物は、よく知られた堆積方法を用いて基体の表面に適用されうる。好ましくは、組み合わせ物は、吹き付け塗装、浸漬コーティング、スピンドルコーティング、ナイフコーティング、キスコーティング、グラビアコーティング、スクリーン印刷、インクジェット印刷およびパッド印刷からなる群から選択される方法を用いて基体の表面に適用される。より好ましくは、組み合わせ物は、浸漬コーティング、スピンドルコーティング、ナイフコーティング、キスコーティングおよびグラビアコーティングからなる群から選択される方法を用いて基体の表面に適用される。最も好ましくは、組み合わせは、スピンドルコーティングによって基体の表面に適用される。

【0051】

好ましくは、基体の表面上に堆積された組み合わせ物に含まれる任意の揮発性成分は、基体上に形成された膜から除去される。好ましくは、揮発性成分は、基体上に形成された膜をベークすることによって除去される。好ましくは、揮発性成分の除去後の膜における銀ミニワイヤの濃度は、10~40重量% (より好ましくは、15~35重量%、最も好ましくは、15~25重量%) である。

【0052】

好ましくは、本発明の方法を用いて基体の表面上に形成された膜は、低減されたシート抵抗を示す。好ましくは、本発明の方法を用いて堆積された膜が示すシート抵抗は、比較

10

20

30

40

50

方法を用いて堆積された膜のものより少なくとも 30 % 低い（より好ましくは、少なくとも 50 % 低く、最も好ましくは、少なくとも 80 % 低い）。

【0053】

以下の実施例において、本発明のいくつかの実施形態について詳細に記述する。

【0054】

以下の実施例において使用した複数の非導電ガラス球は、Prismalite (P2075SL) から得た。ガラス球の平均直径は 67 μm であることが報告されており、屈折率は 1.5 を示した。

【0055】

以下の実施例において使用した複数の非導電ポリスチレン (PS) 球は、従来の技術を用いて準備した。使用した複数の非導電ポリスチレン球は、20 μm、45 μm、73 μm、100 μm、156 μm および 200 μm の平均直径を示した。使用した複数の非導電ポリスチレン球の屈折率はすべて 1.59 を示した。10

【0056】

以下の実施例において使用した銀ミニワイヤは、Blue Nano (SLV BN90) から得た。Blue Nano の報告によると、使用した銀ミニワイヤの平均径は 90 nm、長さは 20 ~ 60 μm であった。銀ミニワイヤは、2.5 重量% の銀濃度で、任意選択のビヒクル、イソプロピルアルコール溶液と組み合わせて提供された。

【0057】

以下の実施例において使用したマトリックス材料は、0.5 重量% の濃度で水に希釈されたMethocel (登録商標) K100M (Dow Wolff Cellulosics から入手可能) であった。20

【0058】

比較例 C1 ~ C5 および実施例 1 ~ 19

膜堆積のための組み合わせ物の調製

比較例 C1 ~ C5 および実施例 1 ~ 19 において、磁気攪拌子を入れたフラスコ内で、表 1 に示す量の特定された材料を物理的に混ぜ合わせることによって、複数の銀ミニワイヤ、複数の非導電球体、マトリックス材料 (Methocel (登録商標)) および水を含む組み合わせ物を調製した。詳細には、Blue Nano から得られるような銀ミニワイヤイソプロピルアルコール溶液を計り取り、フラスコに加え、表 1 に示す質量の銀ミニワイヤを得た。次に、表 1 に示す乾燥状態の複数の非導電球体をフラスコ内の銀ミニワイヤ溶液に加えた。その後、Methocel (登録商標) を水と混ぜ合わせ、ビーカーの内容物に加えて、所望の組み合わせ物を形成した。30

【0059】

【表1】

実施例	球体の材料	球体の平均直径 (μm)	銀ミニワイヤ (g)	球体 (g)	Methocel ^{（登録商標）} (g)	水 (g)
C1	--	--	0.35	--	3.2	0.44
C2	--	--	0.21	--	3.2	0.58
C3	--	--	0.16	--	3.2	0.63
C4	--	--	0.16	--	3.2	0.63
C5	--	--	0.11	--	3.2	0.68
1	PS	73	0.39	0.64	0.4	2.6
2	PS	156	0.39	0.64	0.4	2.6
3	PS	200	0.39	0.64	0.4	2.6
4	PS	73	0.24	0.64	0.4	2.7
5	PS	156	0.24	0.64	0.4	2.7
6	PS	200	0.24	0.64	0.4	2.7
7	PS	73	0.18	0.64	0.4	2.8
8	PS	156	0.18	0.64	0.4	2.8
9	PS	200	0.18	0.64	0.4	2.8
10	PS	73	0.13	0.64	0.4	2.8
11	PS	156	0.13	0.64	0.4	2.8
12	PS	200	0.13	0.64	0.4	2.8
13	ガラス	67	0.24	0.02	0.4	3.3
14	ガラス	20	0.16	0.64	--	3.2
15	ガラス	45	0.16	0.64	--	3.2
16	ガラス	73	0.16	0.64	--	3.2
17	ガラス	100	0.16	0.64	--	3.2
18	ガラス	156	0.16	0.64	--	3.2
19	ガラス	200	0.16	0.64	--	3.2

【0060】

実施例20～43：膜のスピンドルコートィング

比較例C1～C5および実施例1～13のそれぞれに従って調製した組み合わせ物を、1,500 rpmでスライドガラスにスピンドルコートィングした後、120℃に設定したオーブンで5分間乾燥し、実施例20～37の生成物膜をそれぞれ形成した。

【0061】

実施例14～19のそれぞれに従って調製した組み合わせ物を、1,000 rpmでスライドガラスにスピンドルコートィングした後、120℃に設定したオーブンで5分間乾燥し、実施例38～43の生成物膜をそれぞれ形成した。

【0062】

実施例44：膜特性

実施例20～43において堆積した膜が、ヘイズ、全透過率およびシート抵抗について分析された。表2に、これらの分析結果を示す。

【0063】

ASTM D1003-11e1に準拠したHunter Lab Ultra Scan XE分光光度計を用いて、表2に報告されている膜のヘイズおよび全透過率値を測定した。

【0064】

10

20

30

40

50

Hewlett Packard 8453UV可視分光光度計を用いて、ガラスバッケグラウンドを差し引いて膜の正透過率 (direct transmission) を測定した。

【0065】

表2に報告されている膜のシート抵抗値は、ASTM F84-02としてASTM Internationalによって発行された最新版のSEMI MF84-02: Test Method for Measuring Resistivity of Silicon Wafers With an In-Line Four-Point Probeに準拠した4探針装置を用いて測定した。測定はサンプルごとに複数回行い、その平均値を表2に掲げている。

【0066】

【表2】

実施例	膜の材料	ヘイズ (%)	全透過率 (%)	正透過率 (%)	シート抵抗 (Ω/sq)
20	例 C1	3.83	88.40	92.50	37.4
21	例 C2	2.57	89.94	95.38	361.0
22	例 C3	2.22	90.19	96.11	125,000.0
23	例 C4	1.59	90.14	97.48	2,520.0
24	例 C5	1.20	90.50	98.56	--
25	例 1	4.51	87.54	89.60	24.3
26	例 2	3.28	88.58	93.64	36.8
27	例 3	3.75	87.99	92.01	25.6
28	例 4	2.11	89.94	95.66	149.0
29	例 5	2.33	89.95	94.82	165.0
30	例 6	3.29	88.58	92.88	27.1
31	例 7	1.96	90.17	96.27	183.0
32	例 8	1.89	90.30	96.61	207.0
33	例 9	1.66	90.41	97.09	283.0
34	例 10	1.43	90.75	97.26	614.0
35	例 11	1.46	90.63	97.74	474.0
36	例 12	1.43	90.64	97.37	652.0
37	例 13	1.31	90.09	98.03	195.0
38	例 14	3.65	88.70	93.54	59.3
39	例 15	3.20	89.11	93.51	620.0
40	例 16	3.14	88.66	93.49	63.6
41	例 17	2.90	89.04	93.95	70.4
42	例 18	3.85	88.41	91.75	45.5
43	例 19	3.28	88.64	92.79	49.5

【0067】

電界紡糸ミニワイヤの実施例

実施例では、IME Technologiesのデュアルノズル電界紡糸装置Model EEC-DIGを使用して銀ミニワイヤを電界紡糸した。実施例で使用したノズルは、材料の流れ方向に垂直な0.4mm径の円形断面を有する内孔と、材料の流れ方向に垂直で、内孔と同心の環状断面を有し、0.6mmの内径および1.2mmの外径の外孔とを有する同軸ノズル(IME TechnologiesのEM-CAX)を使用した。材料の紡糸時、銀インクコア成分は、同軸ノズルの内孔を通して供給され、シェル成分は、同軸ノズルの外孔を通して供給された。銀インクコア成分およびシェル成分は、銀イン

10

20

30

40

50

クコア成分の体積流量 VFR_{core} 0.5 $\mu L/min$ およびシェル成分の体積流量 VFR_{shell} 1.5 $\mu L/min$ を制御しながら、独立したシリニジポンプ（IMEテクノロジーズからのEP-NE1）を用いて同軸ノズルを通して供給した。実施例における電界紡糸プロセスは、20 および 25 ~ 35 % の相対湿度で温度および湿度が制御された実験室の周囲大気条件下で実行した。

【0068】

実施例において纖維収集に使用した基体は、直径が 60 mm、厚みが 0.16 ~ 0.19 mm のスライドガラスであった。紡糸操作中、基体の垂直方向上方に紡糸ヘッドを配置して、接地電極の上部にガラスプレートを配置した。紡糸中、紡糸ヘッドに正電位を印加した。実施例において使用した電圧は、紡糸プロセスが安定状態になると、紡糸開始時の 9 kV から 7 kV に変更した。10

【0069】

Novacentrix から入手可能な Pulseforge 3100 光子発生器を使用して、実施例において参考した光焼結を実行した。光子発生器には、UV から近IRまで広域スペクトルにわたって発光可能な高輝度キセノンランプが装備されている。光子発生器を 350 V に設定して、連続モードで 2.46 J/cm² を発生する 5 Hz 周波数の 400 μ sec パルスを生成する。7.62 m/min の速度でコンベヤベルト上の光子発生器を通してサンプルを供給した。

【0070】

実施例 21：同軸電界紡糸による銀ミニワイヤの調製20

銀ミニワイヤを電界紡糸スライドガラス基体に堆積させた。使用した銀インクコア成分は、水に分散された 50 nm の公称粒子径の 75 重量% 銀ナノ粒子（CSD-95 として Cabot Corporation から入手可能）を含んでいた。使用したシェル成分は、40 / 60 重量% の水 / エタノール溶液に溶解された 6 重量% ポリエチレンオキシド（Aldrich からの 400,000 g/mol）を含んでいた。銀インクコア成分とシェル成分との間の界面張力を測定すると 2 ~ 5 mN/m であった。

【0071】

焼結後生成物の銀ミニワイヤを光学顕微鏡で分析し、直径が 1 ~ 5 μm 範囲および長さが 800 ~ 1,000 μm 範囲の銀ミニワイヤを観察した。

【0072】

比較例 A 130

使用した銀インクコア成分は、水に分散された 60 重量% の銀ナノ粒子を含んでいた（PFI-722 インクとして PChem Associates, Inc. から入手可能）。以下のものを含む種々のシェル成分を使用した。

水中 6 重量% のポリアクリル酸；

60 / 40 重量% のエタノール / 水混合物中の 4 重量% ポリエチレンオキシド；

60 / 40 重量% のイソプロパノール / 水混合物中の 6 重量% ポリエチレンオキシド；

30 / 20 / 50 重量% の水 / イソプロパノール / ブタノール混合物中の 8 重量% ポリアクリル酸；40

60 / 40 重量% のエタノール / 水混合物中の 4 ~ 6 重量% ポリエチレンオキシド；

60 / 40 重量% のエタノール / 水混合物中の 4 ~ 8 重量% ポリアクリル酸；および

40 / 60 重量% のエタノール / 水混合物中の 4 ~ 8 重量% ポリアクリル酸。

これらの系の各々における銀インクコア成分とシェル成分との間の界面張力を測定すると、0.4 ~ 2 mN/m であった。

【0073】

この銀インクコア成分と列挙したシェル成分とを組み合わせたものを用いて銀ミニワイヤを製造する試みはすべてうまくいかなかった。

【0074】

比較例 A 250

使用した銀インクコア成分は、水に分散された 60 重量% の銀ナノ粒子を含んだ（PFI

I - 722 インクとして P C h e m A s s o c i a t e s , I n c . から入手可能)。以下のものを含む種々のシェル成分を使用した。

水中 6 重量% のポリアクリル酸;

60 / 40 重量% のエタノール / 水混合物中の 4 重量% ポリエチレンオキシド;

60 / 40 重量% のイソプロパノール / 水混合物中の 6 重量% ポリエチレンオキシド;

30 / 20 / 50 重量% の水 / イソプロパノール / プタノール混合物中の 8 重量% ポリアクリル酸;

60 / 40 重量% のエタノール / 水混合物中の 4 ~ 6 重量% ポリエチレンオキシド;

60 / 40 重量% のエタノール / 水混合物中の 4 ~ 8 重量% ポリアクリル酸; および

40 / 60 重量% のエタノール / 水混合物中の 4 ~ 8 重量% ポリアクリル酸。 10

これらの系の各々における銀インクコア成分とシェル成分との間の界面張力を測定すると、0.4 ~ 2 m N / m であった。

【0075】

共電界紡糸プロセス(上述したもの、および実施例 21において使用したもの)によつて、列挙したシェル成分の各々と、個々に組み合わせてこの銀インクコア成分を用いて銀ミニワイヤを製造する試みは、すべてうまくいかなかつた。

フロントページの続き

(72)発明者 キャサリン・エム・オコンネル
アメリカ合衆国、ロードアイランド州・02864、カンバーランド、スニーチ・ポンド・ロード
・308

(72)発明者 ピーター・トレフォナス
アメリカ合衆国、マサチューセッツ州・02053、メドウェイ、サマー・ヒル・ロード・40

(72)発明者 ジェローム・クララック
ベルギー、9041、ヘント、オースタッケル、グルーンストラート・399

(72)発明者 ルージア・ブ
アメリカ合衆国、マサチューセッツ州・01772、サウスボロー、バンフィル・レーン・15

(72)発明者 ジェボム・ジュ
アメリカ合衆国、マサチューセッツ州・02143、サマービル、ウェブスター・アベニュー・8
0、ユニット・1イー

審査官 池ノ谷 秀行

(56)参考文献 特開2011-029099(JP,A)
特表2012-526359(JP,A)
CINAR,Sime et al., Synthesis of Silver Nanoparticles by Oleylamine-Oleic Acid Reduction and Its Use in Making Nanocable by Coaxial Electrospinning, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 米国, American Scientific Publishers, 2011年 4月, vol.11, No. 4, p.3669-3679, ISSN:1533-4880(Print);ISSN:1533-4899(Online)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B22F 1/00 - 8/00
B22F 9/00 - 9/30