

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2025-519017

(P2025-519017A)

(43)公表日 令和7年6月24日(2025.6.24)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
H 0 1 B	13/00 (2006.01)	H 0 1 B	13/00	5 0 3 C	2 H 1 9 7
H 0 1 B	5/14 (2006.01)	H 0 1 B	5/14	B	4 G 1 4 6
C 0 1 B	32/198 (2017.01)	H 0 1 B	13/00	5 0 3 D	4 J 0 3 7
C 0 9 D	17/00 (2006.01)	C 0 1 B	32/198		4 J 0 3 8
C 0 9 D	11/00 (2014.01)	C 0 9 D	17/00		4 J 0 3 9
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全36頁) 最終頁に続く
(21)出願番号		特願2024-563741(P2024-563741)		(71)出願人	
(86)(22)出願日		令和5年4月26日(2023.4.26)			
(85)翻訳文提出日		令和6年12月5日(2024.12.5)			
(86)国際出願番号		PCT/IB2023/054321			
(87)国際公開番号		WO2023/209608			
(87)国際公開日		令和5年11月2日(2023.11.2)			
(31)優先権主張番号		117930			
(32)優先日		令和4年4月26日(2022.4.26)			
(33)優先権主張国・地域又は機関		ポルトガル(Portugal)			
(81)指定国・地域		AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,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)			
		最終頁に続く			
				(71)出願人	
				511102309	
				ユニベルシダーヂ デ コインブラ	
				UNIVERSIDADE DE COIMBRA	
				ポルトガル ペー 3 0 0 4 - 5 3 1 コ	
				インブラ レイトリアーパソ ダス エス	
				コーラス	
				(74)代理人	
				100147485	
				弁理士 杉村 憲司	
				(74)代理人	
				230118913	
				弁護士 杉村 光嗣	
				(74)代理人	
				100119079	
				弁理士 伊藤 佐保子	
				(72)発明者	
				マフムド タヴァコリ	
				ポルトガル国 3 0 0 4 - 5 3 1 コイン	
				最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 グラフェン系粒子と結合した液体金属液滴からなる懸濁液、コロイドまたは網状組織、それぞれのインク、透明伸縮性導体およびそれらの獲得プロセス

(57)【要約】

グラフェン系粒子と結合した液体金属液滴からなる懸濁液またはコロイドであって、液体金属がガリウムまたはガリウム合金であり、グラフェン系粒子がグラフェン、酸化グラフェン、還元酸化グラフェン、グラフェン量子ドット、カーボンナノチューブ、またはそれらの組み合わせから選択される、懸濁液またはコロイドである。それぞれのインク、透明な伸縮可能な導体、およびそれらの獲得プロセス；また、前の請求項のいずれかに記載の懸濁液、コロイド、網状組織、またはインクのコーティングを基材上に塗布し、前記コーティングをレーザー焼結することによって得られる導体、特に導体は電極または回路トレースまたは回路である。用途としては、オプトエレクトロニクス装置、圧力または歪みに感応する圧電抵抗複合体、圧力または歪みセンサー、温度センサー、エレクトロルミネッセンス装置、光起電力装置、メモリー装置、またはエネルギー貯蔵装置用の電極が挙げられる。

【選択図】 図 1

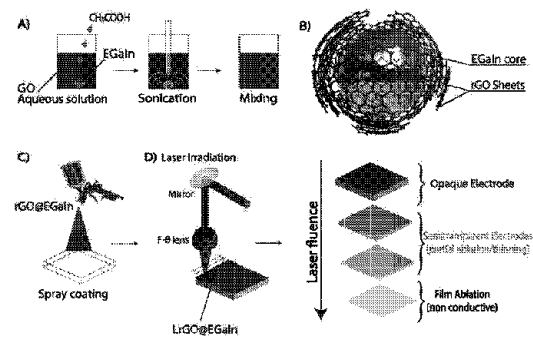


Fig. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

グラフェン系粒子と結合した液体金属液滴からなる懸濁液またはコロイドであって、前記液体金属はガリウムまたはガリウム合金であり、前記グラフェン系粒子はグラフェン、酸化グラフェン、還元酸化グラフェン、グラフェン量子ドット、カーボンナノチューブ、またはそれらの組み合わせから選択される、懸濁液またはコロイド。

【請求項 2】

グラフェン系粒子と結合した液体金属液滴の網状組織であって、前記液体金属はガリウムまたはガリウム合金であり、前記グラフェン系粒子は、グラフェン、酸化グラフェン、還元酸化グラフェン、グラフェン量子ドット、カーボンナノチューブ、またはそれらの組み合わせから選択される、網状組織。

10

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の懸濁液、コロイドまたは網状組織において、前記液体金属液滴はグラフェン系粒子で被覆されている、懸濁液、コロイドまたは網状組織。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の懸濁液、コロイドまたは網状組織において、前記グラフェン系粒子と前記液体金属液滴との重量比は 0.0001 ～ 0.5 %、好ましくは 0.001 ～ 0.1 % である、懸濁液、コロイドまたは網状組織。

【請求項 5】

請求項 2 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の濃縮網状組織を含むインクであって、請求項 1 に記載のコロイドまたは懸濁液から前記網状組織を分離することにより得られる、インク。

20

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のインクであって、以下のステップ、すなわち、グラフェン系粒子を第 1 の媒体中に懸濁させて第 1 の懸濁液を得るステップと、液体金属を第 1 の懸濁液に混合して前記液体金属液滴および前記グラフェン系粒子の網状組織の混合物を得るステップと、並びに濃縮された液体金属液滴およびグラフェン系粒子の網状組織を混合物から分離するステップとによって獲得可能な、または

液体金属液滴を第 2 の媒体に懸濁させて第 2 の懸濁液を得るステップと、グラフェン系粒子を第 2 の懸濁液に混合して前記液体金属液滴およびグラフェン系粒子の網状組織の混合物を得るステップと、並びに前記液体金属液滴および前記グラフェン系粒子の濃縮網状組織を前記混合物から分離するステップとによって獲得可能な、インク。

30

【請求項 7】

請求項 5 に記載のインクであって、前記グラフェン系粒子を第 1 の媒体に懸濁させて第 1 の懸濁液を得るステップと、前記液体金属液滴を第 2 の媒体に懸濁させて第 2 の懸濁液を得るステップと、前記懸濁液を混合するステップと、並びに前記液体金属液滴および前記グラフェン系粒子の前記濃縮網状組織を混合物から分離するステップとによって獲得可能であり、第 1 の媒体と第 2 の媒体が混和性である、インク。

【請求項 8】

請求項 5 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のインクにおいて、インク分離は、沈殿、遠心分離、および／または濾過によって行われる、インク。

40

【請求項 9】

請求項 6 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のインクにおいて、前記第 1 の媒体は水または水性溶媒であり、特に前記第 1 の媒体と前記第 2 の媒体の両方は水または水性溶媒である、インク。

【請求項 10】

請求項 6 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のインクにおいて、前記第 2 の媒体はエタノールまたはアルコール系溶媒である、インク。

【請求項 11】

請求項 5 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の印刷可能インクであって、さらにインク接着性および／または粘度を改善するための、特にノズル押出しまたはスクリーン印刷のための

50

インク接着性および／または粘度を改善するための結合剤を備える、印刷可能インク。

【請求項 1 2】

請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載の懸濁液、コロイド、網状組織、またはインクのコーティングを基材上に塗布するステップと、および前記コーティングをレーザー焼結するステップとによって獲得可能な導体であって、特に電極または回路トレースまたは回路である、導体。

【請求項 1 3】

請求項 1 2 に記載の導体において、前記導体は透明または半透明である、導体。

【請求項 1 4】

請求項 1 2 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載の導体において、前記導体は可撓性または伸縮性を有する、導体。

【請求項 1 5】

請求項 1 2 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載の導体において、前記コーティングは、スプレー、ロッドコーティング、スロットダイ、インクジェット印刷、エアロゾルジェット印刷、またはブレードコーティングによって行われる、導体。

【請求項 1 6】

請求項 1 2 ～ 1 5 のいずれか 1 項に記載の導体において、前記導体は、レーザーパターニングまたはリソグラフィによって得られる導電性パターンを備える、導体。

【請求項 1 7】

懸濁液またはコロイドを得るためのプロセスであって、液体金属液滴をグラフェン系粒子と結合させるステップを含み、前記液体金属はガリウムまたはガリウム合金であり、前記グラフェン系粒子はグラフェン、酸化グラフェン、還元酸化グラフェン、グラフェン量子ドット、カーボンナノチューブ、またはそれらの組み合わせから選択される、プロセス。

【請求項 1 8】

液体金属液滴をグラフェン系粒子と結合させるステップを含む、グラフェン系粒子と結合した液体金属液滴の網状組織を得るためのプロセスであって、前記液体金属はガリウムまたはガリウム合金であり、前記グラフェン系粒子はグラフェン、酸化グラフェン、還元酸化グラフェン、グラフェン量子ドット、カーボンナノチューブ、またはそれらの組み合わせから選択される、プロセス。

【請求項 1 9】

請求項 1 7 または 1 8 に記載の懸濁液、コロイドまたは網状組織を得るためのプロセスであって、前記液体金属液滴を前記グラフェン系粒子で被覆することにより得る、プロセス。

【請求項 2 0】

請求項 1 8 または 1 9 に記載の濃縮網状組織を含むインクを得るためのプロセスであって、前記コロイドまたは前記懸濁液から前記網状組織を分離することにより得る、プロセス。

【請求項 2 1】

請求項 1 ～ 2 0 のいずれか 1 項に記載のインクを得るためのプロセスであって、前記グラフェン系粒子を前記第 1 の媒体中に懸濁させて前記第 1 の懸濁液を得るステップと、前記液体金属を前記第 1 の懸濁液に混合して前記液体金属液滴の網状組織および前記グラフェン系粒子との混合物を得るステップと、並びに前記液体金属液滴およびグラフェン系粒子の濃縮網状組織を前記混合物から分離するステップとによって、前記インクを得る、または

前記液体金属液滴を前記第 2 の媒体に懸濁させて前記第 2 の懸濁液を得るステップと、前記グラフェン系粒子を前記第 2 の懸濁液に混合して前記液体金属液滴およびグラフェン系粒子の網状組織の混合物を得るステップと、並びに前記液体金属液滴およびグラフェン系粒子の濃縮網状組織を混合物から分離するステップとによって、前記インクを得る、または

10

20

30

40

50

前記グラフェン系粒子を前記第 1 の媒体に懸濁させて前記第 1 の懸濁液を得るステップと、前記液体金属液滴を前記第 2 の媒体に懸濁させて前記第 2 の懸濁液を得るステップと、前記懸濁液を混合するステップと、並びに前記液体金属液滴およびグラフェン系粒子の濃縮網状組織を混合物から分離するステップとによって、前記インクを得る、ものであり、前記第 1 の媒体と前記第 2 の媒体は混和性である、プロセス。

【請求項 22】

請求項 20～21 のいずれか 1 項に記載のインクを得るためのプロセスであって、沈殿、遠心分離、および／または濾過による分離するステップを含む、プロセス。

【請求項 23】

請求項 21～22 のいずれか 1 項に記載のインクを得るためのプロセスにおいて、前記第 1 の媒体は水または水性溶媒であり、特に前記第 1 の媒体および前記第 2 の媒体の両方は水または水性溶媒であり、特に前記グラフェン系粒子を含む水溶液の pH は 1～6、好ましくは 2～3.5 である、プロセス。

10

【請求項 24】

請求項 21～23 のいずれか 1 項に記載のインクを得るためのプロセスにおいて、前記第 2 の媒体はエタノールまたはアルコール系溶媒であり、特に前記液体金属はエタノールまたはアルコール系溶媒の 0.5～10% (w/w) である、プロセス。

【請求項 25】

請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の懸濁液、コロイド、網状組織、またはインクのコーティングを基材上に塗布するステップと、および前記コーティングをレーザー焼結するステップとにより、透明または半透明の導体を得るためのプロセスであって、特に前記導体は電極または回路トレースまたは回路である、プロセス。

20

【請求項 26】

請求項 1～25 のいずれか 1 項に記載のプロセスにおいて、前記コーティングは、スプレー、ロッドコーティング、スロットダイ、インクジェット印刷、エアロゾルジェットプリンティング、またはブレードコーティングによって行われる、プロセス。

【請求項 27】

請求項 25 または 26 に記載のプロセスであって、前記レーザーは、UV から IR の範囲の波長を有するファイバーレーザーである、プロセス。

【請求項 28】

請求項 25～27 のいずれか 1 項に記載のプロセスであって、レーザーパターニングまたはリソグラフィにより導電性パターンを得るステップを備える、プロセス。

30

【請求項 29】

請求項 25～28 のいずれか 1 項に記載のプロセスにおいて、ガリウム合金は、ガリウム-インジウム合金、ガリウム-インジウム-錫合金、または共晶ガリウム-インジウム合金である、プロセス。

【請求項 30】

請求項 17～29 のいずれか 1 項に記載のプロセスにおいて、前記グラフェン系粒子と前記液体金属液滴との重量比は 0.0001～0.5%、好ましくは 0.001～0.1% である、プロセス。

40

【請求項 31】

液体金属と添加された粒子との間の結合を促進するために、前記液体金属のゼータ電位と反対のゼータ電位の粒子を含む液体懸濁液を添加することにより、懸濁液から液体金属粒子を回収する、プロセス。

【請求項 32】

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の懸濁液、コロイドまたは網状組織、請求項 5～11 のいずれか 1 項に記載のインク、または請求項 12～16 のいずれか 1 項に記載の導体を備える、装置。

【請求項 33】

請求項 1～32 のいずれか 1 項に記載の装置において、光電子装置、圧力または歪みに

50

感応する piezo 抵抗複合体、圧力または歪みセンサー、温度センサー、エレクトロルミネッセンス装置、光起電力装置、メモリ装置、またはエネルギー蓄積装置用電極である、装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、伸縮可能な電子機器（エレクトロニクス）、ディスプレイおよび光起電力機器などの伸縮可能でフレキシブルな伸縮可能でフレキシブルなオプトエレクトロニクス装置、伸縮可能でフレキシブルなエネルギー貯蔵装置、センサー、およびメモリ装置に応用するための、酸化グラフェンで被覆された液体金属ナノ粒子の合成、堆積、およびレーザー加工のための材料、方法、およびプロセスに関する。

10

【背景技術】

【0002】

ディスプレイなどのオプトエレクトロニクスおよび光起電力機器などを含む次世代のエレクトロニクス装置は、薄く、曲げられ、伸縮可能であることが望まれている。これにより、既存の表面を、エネルギーを取り入れ、情報を表示する活性表面に変換することができる。例えば、家の屋根または車の窓またはダッシュボード、あるいは繊維の表面を、機能を備えたスマートな表面に変えることができる。伸縮可能な透明導電性フィルム（TCFs）は、伸縮可能な薄膜ディスプレイ、ロボットの e-スキン、インタラクティブな e-テキスタイルなど、オプトエレクトロニクス装置の新たな分野への応用が期待されている。しかし、一般的なフレキシブル TCF とは異なり、ストレッチャブル透明導電体（STCs）の作製は依然として大きな課題である。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

透明 TCF の作製に関する最近の取り組みでは、イオン導電体または、銀ナノワイヤー（AgNWs）またはカーボンナノチューブ（CNTs）のような高アスペクト比導電性フィラーの使用に焦点が当てられている。イオン伝導体は高い伸縮性を持つが、電気伝導度は非常に低く、水分蒸発による長期安定性に欠ける。

【0004】

30

AgNWs のような高アスペクト比導電体をベースとする透明導電体は、過去数年間、いくつかのグループによって研究されてきた。高アスペクト比導体は、金属の割合が低くても浸透するため、大きな空隙を有する導電性薄膜の形成が可能である。有望ではあるが、AgNWs は非常に高価であり、その成膜は困難で、基板への密着性が低く、ワイヤーワイヤ接合部の接触不良に悩まされている。これらの問題は、スケーラブルな製造の障害となり、機械的歪みに対する性能にも影響する。通常、歪みおよび、歪みサイクルに対する耐性は限られている。これは、ナノワイヤー接合の脆性とその高い接触抵抗に関連している。

【0005】

現在、共晶ガリウム・インジウム（EGaIn）などの液体金属（LMs）は、高い導電性、極めて高い伸縮性、優れたサイクル性能、自己修復特性、および低いゲージ因子（GF）を兼ね備えているため、伸縮可能なエレクトロニクスにおける主要な選択肢として受け入れられている。そのため、EGaIn LM をベースにした透明導電体の開発が強く望まれている。しかしながら、EGaIn は本質的に反射性であり、たとえ超薄膜として適用されたとしても、急速に非透過性の超薄膜（ $< 3 \text{ nm}$ ）酸化物シェルが形成される。

40

【0006】

これらの事実は、本開示によって対処される技術的問題を説明するために開示される。

【課題を解決するための手段】

【0007】

50

一実施形態では、特別に設計された液体金属ナノ液滴に基づく伸縮可能な透明導電体を低コストでスケラブルに製造するための材料および方法を示す。これは、酸化グラフェンシートを用いた液体金属液滴の表面改質、または、液体金属液滴が酸化グラフェン（GO）などの高アスペクト比炭素ベースシートに結合する工学的複合体、次いで、後置レーザー支援焼結によって実行される。合成技術を設計し、酸化グラフェンの配合量、成膜技術、後段焼結のパラメーターを変えることで、透明性、導電性、機械的および化学的弾力性の異なる様々な複合材料が得られる。また、スプレーコーティング、ロールコーティングおよびブレードコーティングによる薄膜塗布など、様々な塗布方法で応用できるように設計された。さらに、レーザー加工による成膜後に、フィルムの様々なパラメーターを調整できる技術も開発された。これには、フィルムの導電性、3D透過性網状組織（ネットワーク）の密度、および透明性が含まれる。

10

【0008】

一実施形態では、赤外線ファイバーレーザーを使用してインクを焼結し、高導電性で伸縮可能な透明フィルムとした。レーザー焼結は、通常、非導電性または非常に導電性の低い電極（例えば、 $\text{Mg}\Omega/\text{cm}^2$ のオーダー）を高導電性電極にする（ Ω/cm^2 の範囲）。

【0009】

機能化されていないLMナノ液滴のフィルム上にレーザーを照射しても、同じことは起こらず、フィルムは透明にもならず、伸縮性もない。これは、酸化グラフェン層が、既存の酸化ガリウムの量および、これらの粒子の機械的、熱的、化学的安定性という点で、LMナノ液滴の表面特性を変化させるためである。

20

【0010】

実際、EGaInマイクロおよびナノ材料のソフト・エレクトロニクスへの応用が実証されている。EGaInナノ粒子（NPs）は、酸化ガリウムのシェルと液体コアの集合体であり、PDMS（ポリジメチルシロキサン）のようなソフト基板上に導電性パターンを生成するレーザー感応材料として報告されている。レーザーはEGaIn粒子の周りのナノメートル Ga_2O_3 半導体シェルの破裂させ、導電性EGaInマイクロパスを形成する[7、8]。しかしながら、電氣的透明性を得ることは、EGaInナノ粒子の表面修飾によってのみ起こるユニークな特徴である。さらに、これまでの研究における液体金属液滴は、PHに非常に敏感で、強酸性または塩基性溶液中で急速に凝集して大きな球体になるため、エネルギー貯蔵またはセンサー電極など、その応用の多くが制限されている。

30

【0011】

ここでは表面改質を目的として酸化グラフェン（GO）を用いているが、全体的なコンセプトは、ガルバニック置換または表面電荷によって酸化ガリウムと結合できる他の材料にも拡張できる。この材料を薄膜として基板上に塗布し、レーザーで焼結する。

【0012】

パワーおよびスピードなどのレーザーパラメーターを変えることで、薄膜を焼結、あるいはアブレーションし、透明性および導電性を調整することができる。別の実施形態では、 CO_2 レーザーを使用して、電流の印加によってプログラム可能なメモリストとして使用できる半導体複合体および、機械的圧力を加えると電気抵抗が変化する感圧フィルムを作製した。

40

【0013】

透明導体を作るために、EGaInナノ粒子を3D透過性網状組織にレーザーアシスト自己組織化することが実証されており、その結果、光透過を可能にする3D多孔質微細構造が形成される。液体金属の表面改質は一般に、液体金属のマイクロまたはナノ液滴を含む溶液にGOシートを添加することで行われる。表面改質には微量のGO（0.001~0.1wt%）で十分である。GOの添加は、インク合成と透明導電体の形成に2つのラジカル効果をもたらす。第一に、GOシートを添加すると、液体金属液滴が、酸化グラフェンの大きなシートに包まれた凝集体の網状組織に事前集合する。この結果、高濃度のイ

50

ンクが析出し、これを集めて基板上に塗布することができる。グラフェンを含まない L M ナノ液滴はスプレーで塗布する必要がある。第二に、レーザー焼結により、G O - E G a I n ナノコンポジットは自己集合して多孔質の 3 D 構造を形成するが、これはグラフェンを含まない L M ナノ液滴では観察されない挙動である（図 5 および 7）。このような 3 次元構造の形成は、従来のリソグラフィ技術では不可能であったが、G O シートのおかげで、簡単なレーザーアシスト自己組織化によって可能となった。

【0014】

なお、レーザー焼結を行わなくても、G O シートの寸法を調整することにより、塗布膜をわずかに透明にすることはできるが、透明性には限界があり、しかもサンプルは導電性を有しない、または導電性が非常に低い。レーザー焼結は、様々なメカニズムによって透明性と導電性を大幅に改善する。これには、酸化グラフェンの部分的な還元、酸化グラフェンシートの薄膜化、液体金属粒子の凝集・焼結などが含まれる。レーザーによる凝集は、導電性と透明性を著しく向上させる。導電性は、メガオームから数オームへと 6 桁も改善される。これは実質的に、非導電性サンプルが導電性になることを意味する。透明性は、小さな粒子が大きな凝集体に凝集することにより、占有表面積と占有体積が減少することで向上する。いずれの場合も、酸化グラフェンシートは、液体金属液滴が結合するガイドとして機能する。したがって、透明導電体を得るためには、その形状、サイズ、濃度が重要な役割を果たす。

【0015】

レーザーの種類と印加されるパワーによって、様々なシナリオが発生し、膜の特性を調整することができる。ここではレーザー焼結を示したが、これは熱焼結または光熱焼結のような他の焼結技術に拡張することができる。

【0016】

本開示は、透明導電体を得るための材料および方法に関する初めてのものである。これには、3 D 透過性網状組織形成のためにクラスターに自己集合できる低濃度および高濃度 G O - E G a I n インクを含む、新しいインク処方および合成技術が含まれる。レーザーの種類と出力を調整することで、部分焼結（キロオーム導電率範囲）、完全焼結（オーム範囲）、アブレーションによる複合体を得ることができる。これにより、透明または半透明で、柔軟または伸縮可能な電極、センサー、メモリスト、エネルギー貯蔵装置を作製することができる。

【0017】

従来の技術文献に示されている伸縮可能な透明導電体のための材料および方法と比較して（例：ナノチューブ、銀ナノワイヤー）、開示された発明は、導電性および伸縮性の両方において大幅な改善を可能にする（最高記録と比較して 6 倍以上の改善）。

【0018】

グラフェンで装飾された E G a I n 粒子は、グラフェンの利点、すなわち高表面積、優れた機械的および化学的耐性と、液体金属の優れた電気機械的特性、例えば高い電気伝導性を潜在的に組み合わせることができる。さらに、グラフェンと液体金属との間の固液界面は、複合材料内での電荷移動を促進することができる。

【0019】

さらに、E G a I n ナノ粒子上に G O をコーティングすることにより、化学的に安定な薄膜を開発することも開示されている。これにより、エネルギー貯蔵装置に E G a I n ナノ粒子を使用することができる。E G a I n N P s の安定性は、極薄（約 0.5 ~ 3 nm）の G a₂O₃ シェルに依存することが知られている。電池およびスーパーキャパシタに使用される高アルカリ性電解液に曝されると、E G a I n N P s は酸化物殻を失い、より大きな L M 液滴に合体し、それによって構造を失い、表面積を失う。このため、E G a I n をスーパーキャパシタ用電極として使用するこれまでの試みは、液体金属をバルクの形で使用することに限られていた [参考文献 11 ~ 13 参照]。これらの E G a I n ベースの S C は伸縮可能であることが示されたが、これらの装置の面静電容量は 10 ~ 30 mF / cm² のオーダーにとどまり、S C エネルギー貯蔵用途の典型的な値には及ばなかつ

10

20

30

40

50

た。液体金属ナノ液滴からの薄膜をアルカリ溶液中で安定にすることが、エネルギー貯蔵容量を向上させる鍵である。

【0020】

また、この材料に基づく回路の成膜とパターニングの技術もここに開示する。約1400%の伸縮性と約 $2 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ の導電性という前例のない組み合わせを持つ伸縮性透明導電体(STCs)が実証されている。複雑な合成と蒸着工程を必要とするAgNWベースのSTCとは異なり、STCは数分で形成される。インク合成、コーティング、レーザー焼結を含む全ての製造工程は、低コストで容易に入手可能な装置とスケーラブルなプロセスを用いて達成される。さらに、GO@EGaIn(酸化グラフェン-EGaIn)複合体によってコーティングされた薄膜の同時レーザー縮小、パターニング、アプレーションを使用して作製できる、複雑な形状とマイクロメートルの特徴を持つ大型電極、伸縮可能なディスプレイ、およびセンシング装置のレーザー支援作製を開示する。

10

【0021】

全体として、この技法は、迅速なプロトタイピング、およびミクロンサイズの特徴を持つレーザー還元GO@EGaIn(酸化グラフェン-EGaIn)電極を数秒でスケーラブルに製造するための汎用的な方法として役立つ。CVD(Chemical Vapor Deposition)、スピンコーティングといった、これまでのグラフェンおよびGOの成膜方法とは異なり、本研究で用いたスプレーコーティング、薄膜塗布、直接描画といったシンプルなコーティング技術では、大面積の導電体を成膜することができる。これらのコーティング技術のいくつかは手作業で行われるが、レーザー処理後に得られる電極は、電気抵抗の点で許容できる再現性を示し、表面粗さはマイクロメートルの範囲である。したがって、この材料組成物および開発された製造方法は、グラフェンをベースとする大面積電極、透明な伸縮性導電体、エネルギー貯蔵電極、センシング装置などのスケーラブルかつ低コストの製造に向けた一歩となる。

20

【0022】

グラフェン系粒子と結合した液体金属液滴からなる懸濁液またはコロイドを開示し、前記液体金属はガリウムまたはガリウム合金であり、前記グラフェン系粒子は、グラフェン、酸化グラフェン、還元酸化グラフェン、グラフェン量子ドット、カーボンナノチューブ、またはそれらの組み合わせから選択される。

【0023】

一実施形態では、前記液体金属はガリウムまたはガリウム合金であり、グラフェン系粒子は、グラフェン、酸化グラフェン、還元酸化グラフェン、グラフェン量子ドット、カーボンナノチューブ、またはそれらの組み合わせ[すなわち、フィラメントのネット状の組み合わせ]のリストから選択される。

30

【0024】

前記液体金属液滴はグラフェン系粒子で被覆されている懸濁液、コロイド、または網状組織も開示される。

【0025】

実施形態において、前記液体金属液滴に対する前記グラフェン系粒子の重量比は、0.0001~0.5%、好ましくは0.001~0.1%である。

40

【0026】

特許請求の範囲請求項1によるコロイドまたは懸濁液から前記網状組織を分離することによって得られる、特許請求の範囲請求項2~4のいずれか1項による濃縮網状組織を含むインクも開示される。

【0027】

一実施形態において、インクは、以下のステップ、すなわち、

グラフェン系粒子を第1の媒体中に懸濁させて第1の懸濁液を得るステップと、液体金属を前記第1の懸濁液に混合して前記液体金属液滴の網状組織および前記グラフェン系粒子の網状組織の混合物を得るステップと、並びに前記液体金属液滴およびグラフェン系粒子の濃縮網状組織を混合物から分離するステップとによって獲得可能な、または、

50

液体金属液滴を第２の媒体に懸濁させて第２の懸濁液を得るステップと、前記グラフェン系粒子を前記第２の懸濁液に混合して前記液体金属液滴およびグラフェン系粒子の網状組織の混合物を得るステップと、並びに前記液体金属液滴およびグラフェン系粒子の濃縮網状組織を前記混合物から分離するステップとによって獲得可能である。

【００２８】

実施形態において、インクは、前記グラフェン系粒子を前記第１の媒体に懸濁させて前記第１の懸濁液を得るステップと、前記液体金属液滴を前記第２の媒体に懸濁させて前記第２の懸濁液を得るステップと、前記懸濁液を混合するステップと、並びに前記液体金属液滴およびグラフェン系粒子の濃縮網状組織を混合物から分離するステップとによって獲得可能であり、前記第１の媒体と前記第２の媒体は混和性である〔第１の媒体と第２の媒体は共溶媒と見なすことができる〕。

10

【００２９】

実施形態において、分離は、沈殿、遠心分離、および／または濾過によって行われる。

【００３０】

実施形態において、前記第１の媒体は水または水性溶媒であり、特に前記第１の媒体および前記第２の媒体の両方は水または水性溶媒である。

【００３１】

実施形態において、前記第２の媒体はエタノールまたはアルコール系溶媒である。

【００３２】

インク接着性および／または粘度を改善するための、特にノズル押出しまたはスクリーン印刷のためのインク接着性および／または粘度を改善するための結合剤をさらに含む印刷可能インクも開示される。

20

【００３３】

開示された実施形態のいずれかによる懸濁液、コロイド、網状組織、またはインクのコーティングを基材上に塗布し、前記コーティングをレーザー焼結することによって獲得可能な導体も開示され、特に前記導体は電極または回路トレースまたは回路である。

【００３４】

実施形態において、前記導体は透明または半透明である。

【００３５】

実施形態において、前記導体は可撓性または伸縮性である。

30

【００３６】

実施形態において、前記コーティングは、スプレー、ロッドコーティング、スロットダイ、インクジェット印刷、エアロゾルジェット印刷、またはブレードコーティングによって行われる。

【００３７】

実施形態において、前記導体は、レーザーパターニングまたはリソグラフィによって得られる導電性パターンを備える。

【００３８】

一実施形態では、ガリウム合金は、ガリウム-インジウムまたはガリウム-インジウム-錫または共晶ガリウム-インジウムの合金である。

40

【００３９】

また、懸濁液またはコロイドを得るためのプロセスであって、液体金属液滴をグラフェンベースの粒子と結合させるステップを含み、前記液体金属はガリウムまたはガリウム合金であり、前記グラフェンベースの粒子はグラフェン、酸化グラフェン、還元酸化グラフェン、グラフェン量子ドット、カーボンナノチューブ、またはそれらの組み合わせのリストから選択される、プロセスが開示される。

【００４０】

液体金属液滴をグラフェン系粒子と結合させることを含む、グラフェン系粒子と結合した液体金属液滴の網状組織を得るためのプロセスであって、前記液体金属はガリウムまたはガリウム合金であり、前記グラフェン系粒子はグラフェン、酸化グラフェン、還元酸化

50

グラフェン、グラフェン量子ドット、カーボンナノチューブ、またはそれらの組み合わせのリストから選択される、プロセスも開示される。

【0041】

一実施形態において、懸濁液、コロイド、または網状組織を得るためのプロセスは、前記液体金属液滴を前記グラフェン系粒子で被覆することにより得る。

【0042】

実施形態において、第1の媒体は水または水性溶媒であり、特に前記第1の媒体および前記第2の媒体の両方は水または水性溶媒であり、特にグラフェン系粒子を含む水溶液のpHは1～6、好ましくは2～3.5である。

【0043】

実施形態において、前記第2の媒体は、エタノールまたはアルコールベースの溶媒であり、特に前記液体金属はエタノールまたはアルコールベースの溶媒の0.5～10% (w/w) である。

【0044】

実施形態において、前記レーザーは、UVからIRの範囲の波長を有するファイバーレーザーである。

【0045】

実施形態において、導電体は、レーザーパターニングまたはリソグラフィによって獲得可能な導電性パターンを備える。

【0046】

液体金属と添加された粒子との間の結合を促進するために、前記液体金属と反対のゼータ電位を有する粒子を含む液体懸濁液を添加することにより、懸濁液から液体金属粒子を回収するプロセスも開示される。

【0047】

開示された実施形態のいずれかによる懸濁液、コロイドまたは網状組織、開示された実施形態のいずれかによるインク、または開示された実施形態のいずれかによる導電体を含む装置も開示される。

【0048】

実施形態において、装置は、光電子装置、圧力または歪みに感応する圧電抵抗複合体、圧力または歪みセンサー、温度センサー、エレクトロルミネッセンス装置、光起電力装置、メモリ装置、またはエネルギー蓄積装置用電極である。

【0049】

以下の図は、本開示を説明するための好ましい実施形態を提供するものであり、本発明の範囲を限定するものと見なすべきではない。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】 rGO@EGaIn複合体の製造、堆積およびレーザー処理の実施形態の概略図である。A) 超音波処理と混合による複合体合成、B) 単一のrGO@EGaIn粒子のコアカプセル構造、C) ガラス基板上のスプレーコーティング、D) rGO@EGaIn膜のレーザー照射、レーザー還元から全膜アブレーションまでである。

【図2】 スプレーコーティングされたrGO@EGaIn膜のレーザーパラメトリゼーションの実施形態の結果の図解である。A-i) 異なるパルス幅で加工された膜のシート抵抗、B-i) 異なるレーザー出力で加工された膜のシート抵抗、A-ii) 異なるパルス幅で作られた異なるレーザーマークを示すサンプル、B-ii) 異なるレーザー出力で作られた異なるレーザーマークを示すサンプル、C) 異なるレーザー速度で加工された膜のシート抵抗、D) 異なるレーザー出力で加工された異なる膜の透過率。

【図3】 A) 溶射コーティングおよびレーザー加工されたGO@EGaIn膜のXRD回折パターンの結果を示す図であり、各試料についてアモルファスおよび結晶性のピークが検出されている。B) $1000 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ のスペクトル領域で得られた試料のラマンスペクトルの一般的なプロファイルである。黒い太字のスペクトルは実験データで、

10

20

30

40

50

5つの灰色の曲線はフィットしたバンドで、その合計曲線は赤線に対応する。 $I_{2D}/I_G(C)$ 、 $I_D/I_G(D)$ 、Dバンドの半値全幅(E)のプロット。棒グラフは、予想される誤差を示しており、統計的要素と、バンド強度とバンド幅を測定する際の実験誤差を含んでいる。

【図4】GO-E GaInインクの合成、堆積および活性化の概略図である。

【図5】酸化グラフェン装飾なし(上)と酸化グラフェン装飾あり(下)の液体金属ナノ粒子におけるレーザー処理を比較したSEMイメージングである。

【図6】図6Aは、堆積後およびレーザー加工後のGO@E GaIn(酸化グラフェン-E GaIn)網状組織の概略図である。図6Bは、GOの量を増やす(I~III)と、レーザー焼結後の電極の透明性が増すことを示す。

【図7】レーザー加工した液体金属ナノ粒子の光学的透明性を比較した図であり、GO飾りのない膜(下段)は非透明、GO-E GaIn網状組織の膜(中段)は半透明、同じGO-E GaIn網状組織の膜(上段)は透明性と導電性が大幅に向上している。

【図8】レーザー加工された電極の光学的透明性(約50~70%)、および同じ電極をレーザーでハニカム構造にさらにパターニングして光学的透明性をさらに約90%まで高めた結果である。

【図9】本研究で開示した材料および方法によって作製した透明導体の電気抵抗対歪みの結果である。

【図10】100%の5000反復サイクル下でのサンプルの電気抵抗の結果を表す図である。

【図11】レーザー焼結GO-E GaInインクを両面に用いたエレクトロルミネッセンス素子を表す図である。

【図12】600%歪み下でのエレクトロルミネッセンス素子を表す。

【図13】GO-E GaIn網状組織のレーザー焼結およびレーザーパターニングによって作製された、導電性および伸縮性の電極行および列の間に挟まれた発光複合体からなるマルチ/ピクセルエレクトロルミネッセント素子の写真表現である。

【図14】本研究/開示と比較して、現状技術の様々な技術の電気コンダクタンスおよび光学的透明性を比較するための実施形態の結果を表す図である。

【図15】本研究/開示と比較した、現状技術の様々な技術の電気コンダクタンスおよび最大伸縮性を比較した実施形態の結果を表す図である。

【図16A】実施形態の結果の説明図であり、A)はGO@E GaInナノ複合体の合成を表す。

【図16B】実施形態の結果の説明図であり、B-i)は未焼結E GaIn、B-ii)は焼結E GaIn、B-iii)はGO@E GaIn、B-iv)はレーザー化rGO@E GaInのKOH滴下曝露時のSEMおよび光学画像である。

【図16C】実施形態の結果の説明図であり、C-i)はE GaIn、C-ii)はGO@E GaIn薄膜のKOHハイドロゲルへの曝露の挙動の模式図である。

【図16D】実施形態の結果の説明図であり、D)はGO@E GaIn薄膜の模式図とSEM像である。左)はレーザー照射前、右)はレーザー照射後である。

【図16E】実施形態の結果の説明図であり、E)はスーパーキャパシタの構築段階、基板上に3つの層を配置し、パターニングし、GOをrGOに還元する。

【図16F】実施形態の結果の説明図であり、F)は異なる変形形状のスーパーキャパシタの光学像である。

【図17A】実施形態を表す図であり、異なるスキャンレートに対する対称提案スーパーキャパシタのサイクリックボルタンモグラムである。

【図17B】実施形態を表す図であり、厚さ3 μm のソフトマタースーパーキャパシタの電流密度別のGCDグラフである。

【図17C】実施形態を表す図であり、様々な厚さの活物質で得られた比静電容量の棒グラフである。

【図17D】実施形態を表す図であり、1000サイクルまでの無歪みスーパーキャパシ

10

20

30

40

50

タの充放電サイクルに対する静電容量保持率である。

【図 1 7 E】実施形態を表す図であり、20 回および 300 回の充放電サイクルで複数の歪みサイクル（10 回、30 %）を適用したスーパーキャパシタの充放電サイクルに対する静電容量保持率である（500 サイクルまで）。

【図 1 7 F】実施形態を表す図であり、提案されたスーパーキャパシタの 2 電極システムで充放電中に発生するメカニズムの説明図である。

【図 1 8 A】電気化学サイクルプロセスを実証する結果の説明図であり、充放電中に得られたスーパーキャパシタの図である（印のついた点はサンプリング位置を表す）。

【図 1 8 B】電気化学サイクルプロセスを実証する結果の説明図であり、上図に示すように、異なる段階における SEM の画像である。差し込み画像）SEM の同じ位置における BSE 画像である。

【図 1 9】下を含む実施形態の表現である。（左）エネルギーハーベスティングアンテナ、パワーキャスト送信機、および電子部品を組み合わせたワイヤレス充電可能なスーパーキャパシタの概略図である。（右）様々に変形した形状の一体型スーパーキャパシタおよびアンテナの光学画像である。

【図 2 0】GO コーティング液体金属液滴をメモリスタコンポジットとして使用し、焼結電極についても同様に作製したメモリスタ装置を示す図である。

【図 2 1】GO コーティング液体金属複合体において観察されたメモリスタの挙動を表す。

【図 2 2】液体金属で満たされた透明導体からなる感圧スクリーンの図である。

【発明を実施するための形態】

【0051】

本発明は、グラフェン系粒子で被覆された液体金属液滴からなるコロイドに関し、液体金属は、ガリウムまたはガリウム合金であり、グラフェン系粒子は、グラフェン、酸化グラフェン、還元酸化グラフェン、グラフェン量子ドット、カーボンナノチューブ、またはそれらの組み合わせのリストから選択される。

【0052】

一実施形態において、酸化グラフェン（GO）液体金属（LM）（以下、GO@LM）複合体または透明導電体用が調製された。この複合体は、GO 被覆 EGaIn LM 液滴または GO 被覆 LM 液滴とも呼ばれる。

【0053】

1 つの手法では、水中の GO 懸濁液、バルク EGaIn および酢酸を使用して、GO@LM（GO 被覆 LM 液滴）複合体を調製した。混合すると、GO@LM（ここでは GO@EGaIn とも呼ばれる）は、溶液とその PH に応じて rGO@LM（還元酸化グラフェン被覆液体金属）に変換する可能性があることに留意されたい。図 1 A）を参照すると、rGO@EGaIn コロイド溶液は、1 g の EGaIn を 20 ml の 0.4 %（wt）酸化グラフェン水溶液（Graphenea）に超音波処理（約 20 分）し、中間的に 1 ml の酢酸（0.1 M）を添加することで得られた。GO/EGaIn の重量比はわずか 0.08 である。この溶液を、プラネタリーミキサー（Thinky ARE-250）を用いて、2000 rpm で 3 分間混合した。この結果、部分的に還元された GO 被覆 EGaIn 粒子の懸濁液が得られた（図 1 B）。次に、この溶液を基板（ガラスまたはポリメタクリル酸メチル（PMMA））上にスプレーガンを用いてスプレーコーティングした。レーザー還元前のスプレーコーティングサンプルのシート抵抗を測定したところ、約（30 ± 5）kΩ/sq であり、レーザー還元前のスプレーコーティング EGaIn 粒子よりもほぼ 3 桁低かった。最後に、スプレーコーティングサンプルは、さらに、20 W MOPA レーザー（JPT）を用いて還元した。

【0054】

ここで、rGO@EGaIn という用語は、レーザー加工前の還元グラフェン装飾 EGaIn 粒子を指す。超音波処理中、GO は部分的に還元されることに留意されたい。区別するために、レーザー還元後の材料を指して、LrGO@EGaIn とした。

【0055】

LrGO@EGaIn膜に対するレーザーパラメーター（パルス幅、出力、速度）の影響を評価するため、ガラス上にスプレーコーティングしたrGO@EGaIn膜を作製し、その上にMOPAレーザーを用いて、それぞれ 3mm^2 の正方形40個をレーザー還元した。各4つの正方形は、図2のB-i)に示されているように、同じパラメーターの繰り返しである。図2のA-i)と図2のA-ii)を参照して、まずレーザーパルス幅の役割を評価した。レーザーの出力と速度はそれぞれ85%と 50mm/s に固定し、パルス幅はレーザーメーカーが提供するパルス幅／周波数依存性表に従って、周波数によって変化させた。このようにして、パルス幅は6～250ナノ秒まで増加させ、周波数は350kHz～40kHzの間で徐々に減少させた。30ナノ秒（パルス幅）以上で加工されたフィルムでは、導電性は測定されなかった。9nsのパルス幅のサンプルは、導電性と透明性のトレードオフを最もよくすることができた。また、図2のA-i)および図2のB-i)から、サンプルは手作業でスプレーコーティングされたにもかかわらず、レーザー減面後の最終的な登録電気抵抗は再現性のある結果を示していることに気づくことができる。

10

【0056】

パルス幅を9ns、周波数を240kHz、レーザー速度を 50mm/s に固定して、レーザー出力を評価した。レーザーの出力は変化させた。シート抵抗は印加フルエンスとともに増加したが、これは材料の過剰な層間剥離によるものである。それでも、不透明および半透明の導電性正方形が得られた。したがって、次のサンプルには70%の出力を選択した。この作業では、透明性と導電性の間の最良のトレードオフに到達することが目的であったことに留意されたい。

20

【0057】

最後に、図2のC)に示すように、レーザー速度を 10mm/s から 100mm/s の間で変化させた。図2のC)に示すように、レーザー速度を 10mm/s ～ 100mm/s の間で変化させたところ、透明性が重要でない場合は、低いレーザー速度で十分であり、 $1\text{k}\Omega/\text{sq}$ 以下のシート抵抗が得られた。図2のD)は、透過率とレーザーパワーの依存性を示している。100%の出力では、光学的透明度は50%以上に達する。シート抵抗の増加は、材料の実際の電気伝導率も低下していることを意味しないことに注意されたい。その代わりに、シート抵抗が高くなる材料薄化が起こっていることを示すだけである。

30

【0058】

合成した複合材料の結晶相をよりよく理解するために、レーザー処理の有無にかかわらず、スプレーしたままのフィルムについて、 2θ 角が約 7° ～約 45° の範囲でX線回折(XRD)分析を行った。このようにして、3種類の試料を分析した。1つはレーザー照射なしの試料で、これをプリスティン・サンプルと呼び、もう2つはレーザー出力50%と75%で処理したもので、それぞれ非透明試料と半透明試料に相当する。結果を図3A)に示す。初期サンプルのXRDパターンでは、 $2\theta = 9.89^\circ$ に(0 0 1)結晶面に関連するGOの鋭いピークが明らかであった。また、この試料では、 $2\theta = 34.16^\circ$ に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の(1 1 1)面に関連する幅の広いピークが見られる。

40

【0059】

レーザー加工した試料では、結晶材料に関連するピークが、特に50%のレーザー出力で加工した試料（非透過膜）では、より多く見える。レーザー処理により、酸化グラフェンは全て還元型酸化グラフェンに変化した。それに伴い、 $2\theta = 9.89^\circ$ のピークは完全に消失し、 $2\theta = 25.47^\circ$ にrGOの(0 0 2)面に関連する、GOに比べて強度の低い幅広のピークが現れた。

【0060】

50%レーザーパワー回折パターンにおいて、 2θ 値で単斜晶 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (JCPDS No. 01-087-1901.)のピークを検出した。18.88、30.1、30.4、31.7、33.4、35.1、37.5、38.4°の単斜晶 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

50

3 (JCPDS No. 01-087-1901.) のピークが検出され、それぞれ (2 0 1)、(4 0 0)、(-4 0 1)、(-2 0 2)、(-1 1 1)、(1 1 1)、(4 0 1)、(-3 1 1) 面に対応し、正方晶インジウム (JCPDS No. 00-005-0642) のピークも 2θ に検出された。(1 0 1)、(0 0 2)、(1 1 0) にそれぞれ相関する 33° 、 36.4° 、 39.2° の正方晶インジウム (JCPDS No. 00-005-0642) のピークが見られた。

【0061】

レーザー出力を75%まで上げると、層が薄くなるため、以前の試料ではっきりと観察されたピークのほとんどが消失した。この回折パターンでは、 $2\theta = 35.1^\circ$ に単斜晶 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1 1 1) の主面が1つ、 $2\theta = 33^\circ$ と 39.2° にそれぞれ正方晶インジウム (1 0 1) と (1 1 0) の主面が2つだけ検出された。

10

【0062】

驚くべきことに、MOPAレーザーは溶射膜に局所的な高温を誘導し、 Ga_2O_3 の結晶性をさらに誘導する。以前は、レーザー焼結EGaInはアモルファスのままであったのに対し、溶射EGaInナノ粒子に Ga_2O_3 の結晶性を誘起したのは 300°C 以上の熱焼結のみであったと報告されている[参考文献9参照]。

【0063】

実施形態では、レーザー加工の効果をさらに調べるためにラマン分光法も使用した。図3B)は、調査した試料の得られたラマンスペクトルの一般的なプロファイルを示す。図3C)～E)は、レーザーのパワーの関数として、 I_{2D}/I_G および I_D/I_G のプロットと、調査したサンプルのスペクトルのDバンドの全幅-半値幅を示している。図3C)から、 I_{2D}/I_G 比はレーザー出力約60%で最大となり、レーザーの出力とともにGOの減少が増大することがわかる。この値のレーザー出力を超えると、 I_{2D}/I_G 比は、強度比を増加させる傾向のある無秩序(より多量の欠陥)の増加の影響により減少し始める。60%の出力は、サンプルが透明性を示し始める閾値であることに注意する。約80%以上のレーザー出力では、 I_{2D}/I_G 比はほぼ一定値に達する。この結果は、図3D)と3E)に示したデータと合わせると、約80%以上のレーザー出力では、GOと無秩序の減少の程度に有意な差はないことを示しているようである。ここで言及したレーザー出力は、あくまで指標であり、レーザーの種類に対する相対的なものであることに留意されたい。レーザーの種類またはレンズ、その他の特性を変えることで、レーザーの出力は変化する。例えば、より低出力または高出力のレーザーを使用すると、必要なパラメーターも変化するため、使用するレーザーに応じてこれらのパラメーターを調整する必要がある。

20

30

【0064】

以下、伸縮可能な透明導電体のためのグラフェン液体金属網状組織について説明する。

【0065】

一実施形態では、可撓性透明導電体を作製するために、上記で言及した材料および方法が使用された。ここでは、高伸縮性かつ高導電性の透明導電体を可能にする、別の新規な配合、合成、堆積、およびレーザー加工プロセスを開示する。この新しい合成法は、意図的に溶媒中で不安定にならないように設計されており、GO-EGaIn網状組織の沈降を可能にしている。スプレーコーティング用の低濃度溶液とは対照的に、この新しいGO-EGaInナノコンポジット網状組織は、一般的な薄膜塗布技術で塗布できる高濃度物質として回収できる。

40

【0066】

一般に、EGaIn粒子を生成するプロセスにおける重要な課題は、隣接する液滴を結合させるその高い表面張力を克服することである。これを克服するためには、液滴の表面に物理的なバリアを形成する必要がある。ほとんどの作品では、これはEGaIn液滴の表面に自然に形成される酸化ガリウム層によって行われる。pHが3～11の水媒体では、不動態化酸化物は安定である[参考文献10参照]。しかし、液体金属を水中で超音波

50

処理するだけでは、不安定なコロイド懸濁液となり、懸濁液は通常数十分以内に沈殿する。媒体を水の代わりにエタノールに変えると、形成された E G a I n 粒子は数週間も浮遊したままであった。この高いコロイド安定性は、超音波処理中にグラファイトカーボンコーティングが形成されたためと考えられる。酸化ガリウムに加えて、これらの安定化外殻は、液滴の合体、その後の成長、容器の底での L M P の大きな沈殿物の形成を防ぐ。さらに、超音波処理時間を長くすることで、平均粒子径を小さくすることができるが、超音波処理時間を長くすると、ガリウムが選択的に除去され、液体から固体への相転移が促進されるため、インジウムが濃縮されたナノ粒子が形成される可能性がある。これらの分散液は、スプレーまたはインクジェット印刷法を使用してエレクトロニクスの製造に使用することができるが〔参考文献 1 参照〕、超音波処理中にエタノール／E G a I n の高い比率を使用する必要がある、このことは、特に均一な膜を生成するためのインク堆積をより困難なものにする。

10

【0067】

一実施形態では、グラフェン液体金属網状組織を合成する。その動機は、超音波処理によって生成された粒子の高濃度インクを持つことにあり、このインクは、ロッドコーティング／薄膜アプリータまたは他の同様の技術を使用して塗布することができる。一般的な低濃度 L M P s 懸濁液と比較して、印刷時間が大幅に短縮される。合成法は、E G a I n 粒子がより大きな液滴に再合体するのを避け、一方で網状組織にクラスター化するように処方された。配合は、酸化ガリウムのシェルの厚みを減らした液体コアを持つ球状の E G a I n 粒子で満たされたインクを製造できるように設計された。酸化ガリウムシェルは、液体金属粒子と結合する高アスペクト比のシートである。

20

【0068】

これらのシートは、より小さなシートに切断することができるが、透明導電体を形成するために大きなシートを維持することが一般に好ましい。これは、これらの大きなシートが、液体金属液滴がどのように自己集合して、光透過を可能にする穴を残す透過性網状組織になるかを決定するからである。つまり、表面電位またはガルバニック置換により、液体金属粒子がこれらの G O シートに結合するにつれて、高アスペクト比シートのサイズを設計し、このインクからの膜の堆積後、それらが基板の表面全体を完全に覆わず、光の透過のためのいくつかの穴を残すようにすることができる。

【0069】

そのために、E G a I n を媒体としてエタノールに分散させ、超音波処理時間を数分に短縮した。例えば、一実施形態では、超音波処理時間は、従来の研究が 1 時間以上であったのに対し、わずか 10 分であった。この実施形態では、インジウム濃縮粒子の形成と酸化ガリウムシェルの成長を避けるために、20 g のエタノール中 0.4 g の E G a I n を氷浴上で超音波処理した。媒体としてエタノールを使用すると、水よりも粒子の再凝集が減少する。しかし、炭素による粒子の被覆を引き起こす可能性がある。粒子を回収するために、エタノールと G O 水分散液の共溶媒系を調合し、G O シートと L M P の相互作用を探った。酸化グラフェン (G O) 〔参考文献 2、10〕および還元 G O (r G O) 〔参考文献 11、12〕を用いた E G a I n 液体金属ナノ粒子 (L M N P) のカプセル化は、L M N P の表面特性を変化させるために用いられてきた。溶媒として水を使用する場合、G O を添加することで分散した液体金属液滴の表面にコンフォーマルなカプセル化層を形成させるのに十分である。しかし、エタノール中ではそのようなカプセル化は起こらない〔参考文献 3 参照〕。この欠点を克服するために、エタノールと G O 水分散液 (p H 2, 2 ~ 2, 5) の共溶媒系が処方された。エタノールと混合すると、共溶媒の p H が上昇する。その結果、酸性に処理された共溶媒は、酸化ガリウムシェルの溶解によって L M P の裸の金属を露出させ〔参考文献 11、12〕、G O シートと L M P の相互作用を可能にする。このプロセスは、L M N P の正のゼータ電位と負に帯電した G O シートによって支配される。G O は、電荷のバランスをとるために L M P s の表面に結合する傾向がある。L M P の凝集は、複数の L M P と大きな G O シートとの間の静電相互作用によって起こる。その結果、高アスペクト比の酸化グラフェンシート上に L M P の小さなクラスターが形成さ

30

40

50

れる。LMPは、表面に露出したGOクラスターの固定点として働く。あるGOシートに付着した表面LMNPは、より近いLMNPのない他のGOシート表面と相互作用することができ、その結果、より大きなGO-LMNPの網状組織が形成され、最終的に重力によって析出する。GOとLMPの最適化された関係を用いると、LMPとグラフェンの析出はバランスしており、これはGOが析出メカニズムを確立するための特定量を持つことを意味する。GOが過剰になると、各GOシートに付着するLMPが大幅に減少し、他のLMPが枯渇したクラスターに結合するアンカーポイントが少なくなるため、プロセスが劣化する。さらに、過剰なGOは、共溶媒の粘度を増加させ、析出プロセスを劣化させる。反対に、GOの量が少なすぎると、相互作用を促進するのに十分な量のクラスターが培地上に存在しない（クラスターが互いに閉じ込められない）。しかし、分散粒子を全て集めるために必要なGOの量は、粒子の表面積に依存する。例えば、同量のLMを10分間ではなく2時間超音波処理した場合、沈殿を誘発するために必要なGOの量は7倍になるはずである。

10

【0070】

開示された以前の技術と比較すると、GO/EGaIn比は約50分の1に減少した（0.08%~0.0015）。合成プロセスと溶液も変更した。あるケースでは、20gのエタノール、50mgの酸化グラフェン（GO）、0.4gのEGaInを90%の出力で10分間超音波処理し、GO-EGaInインクを作製した。その後、100~150mgのGO（1mlあたり4mg）を溶液に滴下（3滴）し、手動で混合する。この結果、粒子がフラスコの底に沈殿する。粒子は、その表面での静電吸着により沈降する。この場合、フラスコの上部から余分なエタノールを除去することで、高濃度のインクを分離することができる。これは、スプレーコーティングなどを用いて塗布すべき、液体金属EGaIn液滴を用いた低粘度インクよりも利点がある。GO分散液中の酸性PHの組み合わせとエタノールの使用は、Gaの酸化とGOコーティングを避けるために重要な役割を果たす。同様のプロセスにおいて、グラフェン量子ドット、炭素粒子、チューブなどの他の炭素製品をGOの代わりに使用することもできる。

20

【0071】

伸縮可能な透明導電体を作製するために、濃縮したGO-EGaIn網状組織を、薄膜アプリケーションまたはロッドを用いて、スチレン-イソブレンブロック共重合体またはPDMSなどの透明弾性ポリマー上に塗布する。

30

【0072】

GOの量は、レーザー加工前と加工後の両方で複合材料の特性を変える上で重要な役割を持つことに留意されたい。GOは、ナノ粒子の機械的および化学的な特性を向上させる。しかし、過剰なGOはサンプルの導電性を低下させる。

【0073】

乾燥後、赤外波長のMOPA（マスター発振器パワーアンプ）レーザーを使用してインクを「活性化（activate）」した。長方形（20x50mm）を20%の出力で0.01mmの線間隔でハッチングした。レーザー焼結後のサンプルの抵抗値は約4Ωである。これは、500Ω以上の電気抵抗があったこの特許で開示されている以前の配合と比較すると、100倍以上の改善である。レーザーの「活性化（activation）」は、GOのさらなる還元と薄膜化を引き起こすとともに、GOシートの周囲に液体金属液滴の自己組織化として生じる酸化ガリウムの除去を引き起こし、その結果、導電性が得られ、透明性が向上する。図4は、合成、析出、レーザー加工までのプロセスの概要を示している。レーザー焼結後、インクは自己集合してEGaInの透過性網状組織になる。

40

【0074】

GOで官能基化されていないLMナノ液滴の膜の上にレーザー焼結を行うと、膜は透明にならないことに注意されたい。

【0075】

一実施形態において、図5は、酸化グラフェン装飾なし（上）と酸化グラフェン装飾あり（下）の液体金属ナノ粒子に対するレーザー加工を比較したSEMイメージングである

50

。見てわかるように、GOなしでは、得られた装置は表面を覆い、光の透過を妨げている。

【0076】

一実施形態では、図6に蒸着後およびレーザー加工後のGO@EGaIn網状組織の概略図を示す。見られるように、部分的に還元されたGOシートは、EGaIn液滴を付着させるためのガイドラインとして機能する。レーザーが電極を走査すると、これらのEGaIn液滴は合体して導電性線となり、レーザー加工前のサンプルと比較して体積が小さくなる。そのため、光の透過を可能にする空のスポットが残る。GOが存在しない場合、同じことは起こらない。

【0077】

一実施形態では、図6Bは、GO量を増加させ（I～III）、透明性を増加させた3電極の光学画像を示す。

【0078】

一実施形態では、図7は、GOを含まないEGaIn液滴をレーザー焼結して得られた膜で、非透明なもの（下段）と、透明基板上に堆積したGO-EGaInの膜（中段）で、GO濃度と膜厚に依存して、わずかに透明で非導電性または導電性が非常に低い範囲（キロΩ～メガΩ）である結果を示す。上の画像はレーザー加工後の同じフィルムで、透明かつ高導電性（＜10Ω）である。

【0079】

一実施形態では、図8に、レーザー焼結したサンプル（約55～70%の透過率）と、レーザー焼結してハニカム構造（約90%の透過率）にレーザーパターニングした別の電極の光学的透過率を示す。レーザーパターニングは、フィルムから材料を選択的に除去することで透過率を高めることができる。しかし、ほとんどの用途ではその必要はない。

【0080】

実施形態では、図9に導電性半透明装置の例とサンプルの電気機械的特性評価を示す。このサンプルは、大きな機械的歪みを受けても高い導電性を維持する。見てわかるように、透明導電体は1300%の歪みに耐え、その電気抵抗は150%の歪みでも10Ω以下を維持している。図10は、100%の歪みサイクルを5000回繰り返したものである。サンプルはこの過酷な条件下でも安定した挙動を維持している。

【0081】

実施形態において、図11は、導体の両面がGO-EGaInインクである伸縮可能なエレクトロルミネッセンス装置の例を示す。このエレクトロルミネッセンス装置では、中間層は、弾性材料とエレクトロルミネッセンス粉末との複合体を含む。上層と下層は同じGO-EGaInインクで構成されている。この構成では、エレクトロルミネッセンス素子で一般的な誘電率の高い誘電体層を加えることなく機能する。したがって、製造がより単純になる。さらに、エレクトロルミネッセンス素子の両側から等しくエレクトロルミネッセンス光を見ることができる。

【0082】

実施形態において、図12は、極端な歪み条件下でのエレクトロルミネッセンス素子を示す。

【0083】

実施形態において、図13は、GO-EGaIn網状組織で作製され、先に開示した技術を用いてレーザー焼結およびレーザーパターニングされた導電性行電極および列電極で構成されたマルチピクセルエレクトロルミネッセンス素子を示す。

【0084】

一実施形態において、図14および図15は、この方法によって作製された透明導電体の光透過率、電気抵抗、および歪み耐性を、従来技術と比較して示しており、これは、当該技術の状態に対する明確かつ大幅な改善を示している。本発明により、透明導電体の導電率、および最大歪み耐性を大幅に改善することができる。銀ナノワイヤーをベースとする透明導電体と比較して、液体金属はその流動性により優れた歪み耐性を提供する。しか

10

20

30

40

50

しながら、これまで、液体金属液滴が結合している酸化グラフェンシートによって導かれる液体金属液滴の自己集合に基づく液体金属ベースの透明導電体を製造することは不可能であった。

【0085】

酸化グラフェンシートは、液体金属液滴のガイドラインとして機能する。液体金属液滴はこれらのシートに選択的に結合するため、表面全体に広がることはなく、光のわずかな透過を可能にする。レーザー焼結により、これらの粒子はさらにコンパクトな形状に結合され、光の透過率を高める空間がさらに形成される。

【0086】

GOコーティングのない液体金属液滴は、同様に触るとしみる。GO@EGaInは、同様に、粒子の破裂に対する機械的抵抗を改善し、スミアリング挙動を改善した。

10

【0087】

次に、エネルギー貯蔵用のグラフェン液体金属電極を開示する。

【0088】

EGaInの電池およびエネルギー貯蔵装置における電極としての使用は、機械的変形性、高い電気伝導性、デンドライトフリー動作、およびLMの自己修復性により有望である。

【0089】

一実施形態では、GOで被覆したEGaInナノ粒子(NPs)を使用することにより、高性能のEGaInベースのSCおよび電池を形成することができる。この複合体によって作製された薄膜電極は、GOを含まないEGaInNPsと比較して、極めて高い化学的安定性を有する。これにより、EGaInNPsを、強酸性または強アルカリ性の電解質の存在下でも安定なエネルギー貯蔵電極として使用することが初めて可能になった。さらに、GO@EGaInのシングルステップレーザー加工に基づく、簡便、迅速、低コストでスケラブルな製造技術を開示した。これにより、プレコートされたフィルムから導電性インターディジゲート形状を数分で作製することができる。我々は、GO@EGaInを還元酸化グラフェン(ここではLrGO@EGaInと呼ぶ)ナノコンポジットに変換する、利用しやすい波長1064nmの赤外レーザー(IR)を使用している。高出力では、このレーザーは同時に、フルアブレーションまたはパーシャルアブレーションによって、フィルムを所望の形状にパターニングすることができる。

20

30

【0090】

図16Aを参照すると、まず、1gのバルクEGaInを20mlの水溶液ベースのGO溶液中で超音波処理することにより、GOコーティングEGaInナノ液滴を合成した。EGaInナノ液滴の安定性は、極薄(<3nm)のGa₂O₃シェルに依存することが文献から知られている(図16B-i)。ファイバーレーザー照射により、Ga₂O₃シェルを除去することができ、導電性を大幅に改善することができる(図16B-ii)。残念ながら、EGaInNPsもレーザー焼結LM足場も、高アルカリ溶液に曝されると安定しない。図16B-iおよびiiの光学画像によると、6M KOH水溶液を滴下した数秒後には、LM液滴/スキャフォールドが表面から露出して凝集し、バルクLMとなるため、コーティングされたガラスの背景が見えるようになる。これとは対照的に、GOをカプセル化したEGaIn複合膜は、同じ6M KOH水溶液に曝した後も無傷のままである(図16B-iii、iv)。このアプローチにより、EGaInナノ液滴を酸化還元反応の活性電極として利用することができる。図16C-iおよびiiは、化学的腐食からEGaInを保護するGOシートの役割を模式的に示している。

40

【0091】

一実施形態では、単純な手動スプレーコーティングガンを使用して、ホットプレート上の様々な基板上にGO@EGaIn薄膜を形成した。その後、IR MOPAレーザー(1064nm)を使用し、膜からのコーティング材料の完全アブレーション(例えば、インターディジテーション構造の形成)による所望の形状のパターニングと、GO層の還元酸化グラフェン(rGO)へのさらなる還元の両方を行った。エネルギー貯蔵電極の場合

50

、レーザー処理によって表面積とエネルギー貯蔵容量を向上させることができるが（図 16 D）、レーザーによる還元がなくても装置は機能する。エネルギー貯蔵の特殊なケースでは、レーザー還元は、CO₂レーザーのような他の波長および他のタイプのレーザーでも同様に行うことができる。レーザーの低減は、シート抵抗を約 30 KΩ/□～1 KΩ/□にさらに減少させた。

【0092】

一実施形態では、図 16 E を参照すると、ソフトマタースーパーキャパシタは、レーザー縮小とパターニング（アブレーション）を同時に行うことにより、プレコートフィルムから数分で製造することができる。フィルム自体は、第一の電流コレクター（CC）として伸縮性の高い Ag-E Ga In-SIS（スチレン-イソプレンブロック共重合体）[16] を含み、第二の CC としてカーボンブラック-SIS（CB-SIS）フィルムが続く。どちらも薄膜アプリケータによって塗布され、結合剤を含まない rGO@E Ga In ナノコンポジットはスプレーコーティングによって塗布される。図 16 F は、この技法で製造された薄膜 SC の例を示しており、延伸、曲げ、ねじり、巻き取りが可能であることを示している。

【0093】

実施形態では、6 M KOH ハイドロゲル電解質存在下での 2 電極対称 rGO@E Ga In SCs の電気化学的挙動を研究するために、サイクリックボルタメトリー（CV）を使用した。図 17 A を参照すると、rGO@E Ga In の CV 曲線は、0～2 V の電位ウィンドウで、10～200 mV s⁻¹ のスキャン速度で記載されている。rGO@E Ga In / rGO@E Ga In SC の CV プロットにおける酸化還元ピークは、ファラデー的酸化還元反応に関連しており、SC の擬似容量性挙動を示している。さらに、CV グラフの全体的な形は、スキャンレートを上げてほとんど変化しない。これは、スキャンレートを上げると、これらの電極の物質輸送と可逆性が改善されることを示している。図 17 B は、様々な電流密度と 0～2 V の電位範囲における SC のガルバノ静電充放電（GCD）プロットを示している。CV プロットと一致して、GCD プロットの非線形形状は、rGO@E Ga In 電極のファラデー的挙動を示している。さらに、IR 降下量（約 0.17 V）の低さは、rGO@E Ga In 電極の内部抵抗の低さを示している。図 17 B の挿入図は、異なる電流密度における面積静電容量（areal capacitances）の変化を示しており、300 μA / cm² の充放電電流で 1.2 F / cm²、3 mA / cm² で 85 mF / cm² の範囲である。予想通り、電流密度を下げると面積比静電容量（areal-specific capacitance）は増加する。これらの結果は全て、電極厚さ 3 μm の SC に基づくものであることに留意されたい。図 17 C は、1 mA / cm² の放電電流密度で、約 0.5 μm から～15 μm までの様々な電極厚さの面積比静電容量を示している。電極の厚さが約 0.5 μm から～3 μm では、面積比静電容量が準線形的に増加することが観察される（厚さが約 6 倍増加すると、面積比静電容量が約 6 倍増加する）。しかし、この範囲を超えると、約 15 μm 厚の電極の面積容量は約 3 μm 厚の電極の 1.6 倍である。

【0094】

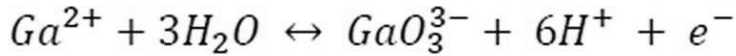
図 17 D は、サイクル数の関数として、初期静電容量に対する面積静電容量の比率を示している。コンデンサはサイクル安定性を示し、3 mA / cm² で 1000 回の充放電を行った後でも、初期静電容量の約 98.4 % を保持している。挿入図は、測定開始時（3 時間後）と測定終了時（32 時間後）の 4 サイクルのズームウィンドウである。

【0095】

図 17 E は、30 % の機械的歪みを与えたときの SC の挙動を示す。図 17 F は、各電極における充放電中の電気化学反応を模式的に示している。両電極は同じ複合材料から作られているため、初期には両電極間に電位差は存在しない。したがって、酸化還元反応は非自発的であり、供給される電気エネルギーによって活性化され、反応が開始される。したがって、SC の製造直後に、電極間に電位差を生じさせるために必要な金属イオンを形成するために、1 回限りの活性化ステップを行う。充電プロセス中、KOH は K⁺ イオン

と OH^- イオンに変換され、反対の電荷を持つ電極に向かって移動する（ pH 約 14）。酸化・還元反応では、陽極では充電中に Ga が GaO_3^{3-} イオンに変換され（酸化）、同時に陰極では GaO_3^{3-} イオンが Ga^{2+} イオンに変換される（還元）。放電時には逆のプロセスが起こる。プルベ図（Pourbaix Diagram）によると、次式の反応が起こる。

【数 1】



10

【数 2】

$$E_a = 1.868 - 0.3546 \text{ pH} + 0.0591 \log \frac{[\text{GaO}_3^{3-}]}{[\text{Ga}^{2+}]}.$$

【0096】

20

実施形態では、図 18 は電気化学サイクルプロセスを示す。

【0097】

図 18 は、A) は充電および放電中に得られたスーパーキャパシタの図（印を付けた点はサンプリング位置を表す）。B) は上図に示すように、異なる段階における SEM の画像である。差し込み画像）は SEM の同じ位置における BSE 画像である。

【0098】

一実施形態では、図 18 は、結果が、インジウムが充電プロセス中に EGaIn 液滴から移動していることを示しているようであることを示している。0.5 ボルトでのプラトーの理由は、粒子の一部における酸化ガリウム (Ga_2O_3) の保護層の除去に関連しており、これは電解質と酸化物を含まない液体金属との接触を可能にし、その結果、ガリウムイオン (GaO_3^{3-} および Ga^{2+}) および酸化インジウム (In_2O_3) 粒子の形成をもたらす。0.5 V で Ga_2O_3 層が消失することは、液体金属のスイッチング可能な表面活性を調べた以前の研究 [参考文献 14] と一致する。

30

【0099】

さらに充電を続けると、より多くのガリウムイオンが放出され、酸化インジウムが二次生成物として生成される。陽極と陰極の走査型電子顕微鏡画像を比較すると、陽極で形成されたインジウム粒子は立方体であるのに対し、陰極では球状であることがわかる。これは、2つの電極上の酸素量が異なるためである。サイクル数が増加するにつれて、合金バルク粒子の粒径は小さくなり、酸化還元プロセスに参加するために、より多くのガリウムイオンが放出されることを示している。また、電気化学サイクルの間に Ga_2O_3 の一部が除去されるものの、GO が 1000 サイクルの電気化学サイクルにわたって EGaIn NP を合体から保護することができることも興味深い。

40

【0100】

実施形態において、図 19 は、遠距離エネルギーハーベスティング用のダイポールアンテナで構成された集積パッチを示し、このアンテナは、エネルギーを一定の DC 電圧に変換するための RF to DC (P1110B RF) ボードと、エネルギー用の GO@EGaIn スーパーキャパシタに結合されている。この回路は、柔らかく伸縮可能な薄膜 SIS エラストマー基板上にある。注目すべきは、全ての回路部品、すなわちアンテナ、電気相互接続、スーパーキャパシタは、同じコーティングフィルムから迅速にパターンニングされたことである。まず、送信アンテナを使ってスーパーキャパシタを充電し、次に S

50

Cに蓄積されたエネルギーを使ってLEDを点灯させた。

【0101】

また、GOでコーティングされた液体金属複合体をベースとするメモリスタと感圧素子も開示されている。GOコーティングされた液体金属複合体も同様に、メモリスタの挙動を示す。ここでは、図19に描かれているように、GO-E Ga Inの部分的なレーザー焼結複合体からなる装置の作製を通じて、そのような挙動が初めて示されている。ここでは、複合材料を部分的に焼結させるためにCO₂レーザーを使用した。このステップにより、メモリー素子とセンシング素子を持つ複合体を作ることができる。一方、図19に示す上部電極は、IRレーザーを使用して完全に焼結され、高導電性電極が作製され、メモリスタ複合材料に接続される。

10

【0102】

実施形態において、図20は、装置のメモリスタの動作を示す。

【0103】

メモリスタ装置に加えて、この複合体は感圧フィルムであり、圧力を加えると導電性が向上する。

【0104】

したがって、この複合材と2種類のレーザーを組み合わせて、レーザー出力を変化させることで、複雑なセンサーまたはメモリー装置を作製することができる。

【0105】

実施形態において、図22は、GO-E Ga In網状組織をレーザー加工およびパターンニングすることによって作製された透明感圧電極を示す。このフィルムは、ゲームまたは他のプログラムの入力として、ユーザによって加えられた圧力を考慮することを可能にする透明圧力センサーを作るために、携帯電話の画面上に適用される。

20

【0106】

本明細書で使用されるときはいつでも、用語「備える／含む (comprising)」は、記載された特徴、整数、ステップ、構成要素の存在を示すことを意図しているが、1つまたは複数の他の特徴、整数、ステップ、構成要素またはそれらのグループの存在または追加を排除するものではない。

【0107】

本開示は、記載された実施形態にいかなる意味でも限定されるべきではなく、当業者であれば、その修正に対する多くの可能性を予見するであろう。上述した実施形態は組み合わせ可能である。

30

【0108】

以下の特許請求の範囲は、本開示の特定の実施形態をさらに規定する。

【0109】

[参考文献]

1. Liu, S氏ら、ソフトでフレキシブルなエレクトロニクスのスケーラブルな製造のための液体金属ナノ粒子のレーザー焼結 (Laser Sintering of Liquid Metal Nano particles for Scalable Manufacturing of Soft and Flexible Electronics.)、ACS Appl. Mater. Interfaces 10, 28232-28241 (2018).

40

2. Liu, S.氏、Reed, S. N. 氏、Higgins氏、M. J. 氏、Titus氏、M. S.氏、およびKramer-Bottiglio, R氏。レーザーおよび熱焼結による液体金属ナノ粒子の酸化物破断誘起導電性 (Oxide rupture-induced conductivity in liquid metal nanoparticles by laser and thermal sintering)、ナノスケール (2019) doi:10.1039/c9nr03903a.

3. Creighton, M. A.氏、Yuen, M. C.氏、Morris, N. J.氏、およびTabor, C. E.氏。グラフェンを用いた液体金属粒子のカプセル化 (Graphene-based encapsulation of liquid metal particles.)、ナノスケール 12、23995-24005 (2020).

4. Wang, Y.氏、Wang, S.氏、Chang, H.氏、およびRao, W.氏。液体金属／還元酸化グラフェン骨格のガルバニック置換 (Galvanic Replacement of Liquid Metal

50

/Reduced Graphene Oxide Frameworks.)、Adv. Mater. Interfaces 7, 200 0626 (2020).

5. Saborio, M. G.氏ら。導電性フレキシブルコンポジットのための液体金属液滴とグラフェンのコ・フィラー (Liquid Metal Droplet and Graphene Co-Fillers for Electrically Conductive Flexible Composites.)、Small (2020) doi:10.1002/sml.201903753.

6. Duan, M.氏ら。EGaInファイバーが可能にする高屈曲性スーパーキャパシタ (EGaIn Fiber Enabled Highly Flexible Supercapacitors.)、ACS Omega 6, 24444-24449 (2021).

7. So, J.-H.氏およびKoo H.-J.氏。スーパーキャパシタ用EGaIn液体金属電極の電気化学特性に関する研究 (Study on the Electrochemical Characteristics of a EGaIn Liquid Metal Electrode for Supercapacitor Applications.)、Trans. Korean Hydrog. new energy Soc. 27, 176-181 (2016).

8. Kim, M. G.氏ら。機能化カーボンナノチューブを集積化した液体金属電極に基づくオールソフトスーパーキャパシタ (All-Soft Supercapacitors Based on Liquid Metal Electrodes with Integrated Functionalized Carbon Nanotubes.)、ACS Nano 14, (2020).

9. Hynes Navasingsh, R. J.氏ら。グラフェンをベースとしたナノ金属マトリックス複合材料： ナノカーボンとその複合材料： 調製、特性および応用 (Graphene-based nano metal matrix composites: A review. in Nanocarbon and its Composites: Preparation, Properties and Applications.)、(2018). doi:10.1016/B978-0-08-102509-3.00006-7.

10. Alotaibi, F.氏、Tung, T. T.氏、Nine, M. J.氏、Coghlan氏、C. J.氏、およびLosic, D.氏。安定で高性能な透明導電膜を実現するための、酸化バリアと純グラフェンを有する銀ナノワイヤー (Silver Nanowires with Pristine Graphene Oxidation Barriers for Stable and High Performance Transparent Conductive Films.)、ACS Appl. Nano Mater. (2018) doi:10.1021/acsanm.8b00255.

11. Abbasi, R.氏ら。フォトリソグラフィによる液体金属の直接パターンニング (Photolithography-enabled direct patterning of liquid metals.)、J. Mater. Chem. C 8, 7805-7811 (2020).

12. Kim, M. gu氏、Brown, D. K.氏、およびBrand, O.氏。液体金属をベースとしたオールソフトで高密度な電子装置のためのナノファブリケーション (Nanofabrication for all-soft and high-density electronic devices based on liquid metal.)、Nat. Commun. 11, 1-11 (2020).

13. Tavakoli, M.氏、Paisana, H.氏、De Almeida, A. T.氏、およびMajidi, C.氏。導電性インクとペーストによる液体金属融合 (Liquid metal fusion with conductive inks and pastes.)、(2020).

14. Khan, M. R.氏、Eaker, C. B.氏、Bowden, E. F.氏、およびDickey, M. D.氏。表面酸化による液体金属の表面活性の巨大化と切り替え (Giant and switchable surface activity of liquid metal via surface oxidation.)、Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 111, 14047-14051 (2014).

10

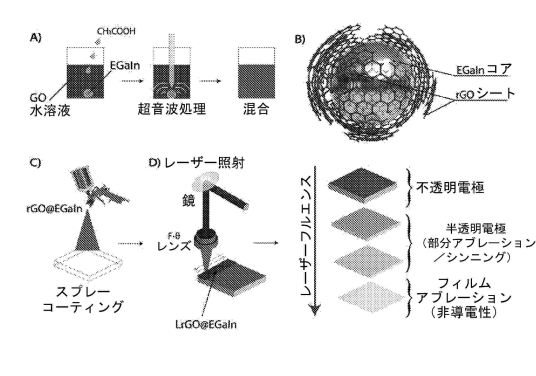
20

30

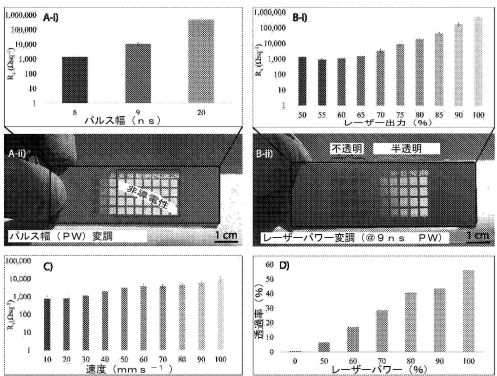
40

50

【図面】
【図 1】



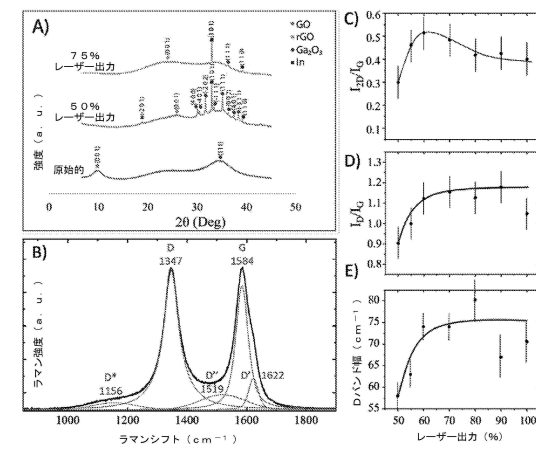
【図 2】



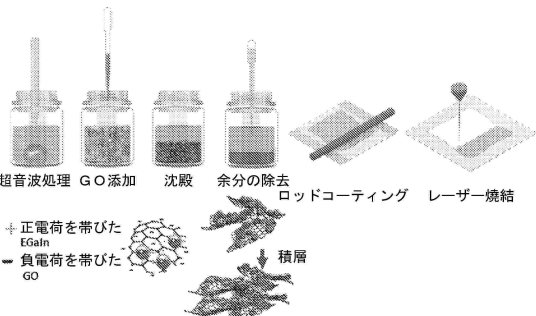
10

20

【図 3】



【図 4】

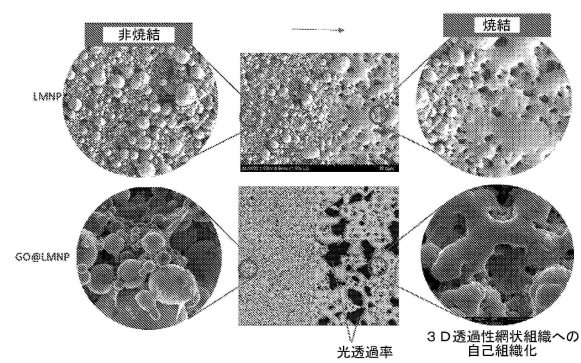


30

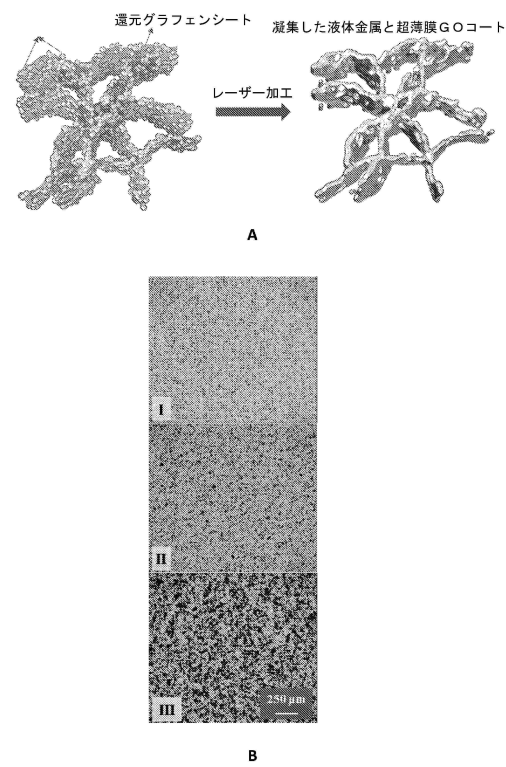
40

50

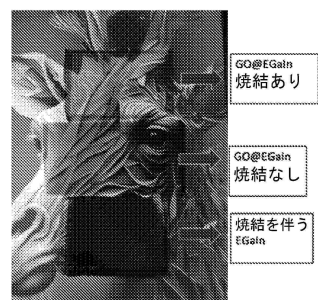
【 図 5 】



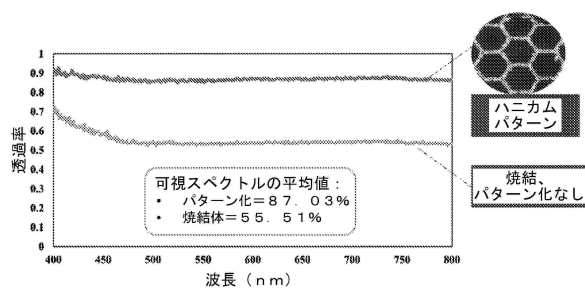
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



10

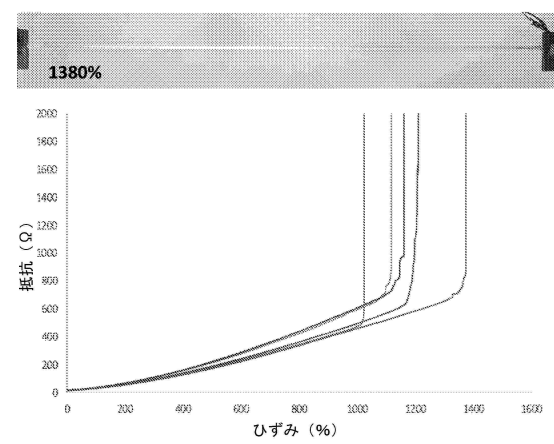
20

30

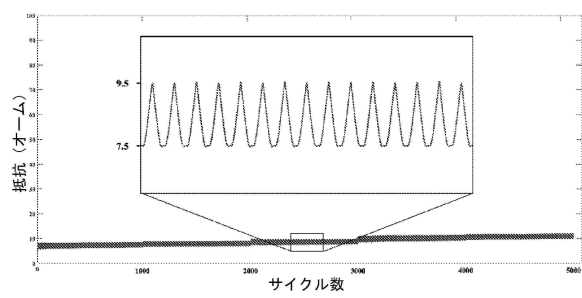
40

50

【図 9】

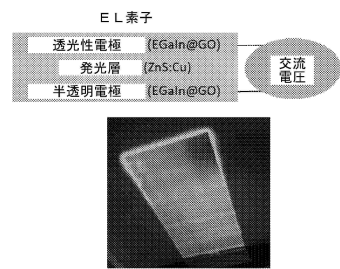


【図 1 0】



10

【図 1 1】



【図 1 2】

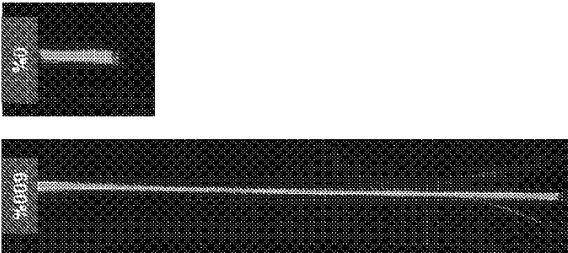


Fig. 12

20

30

40

50

【図 1 3】

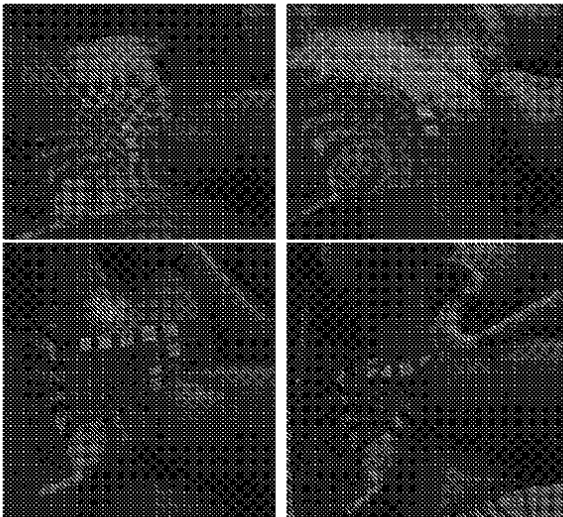
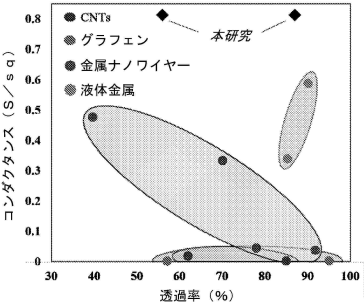
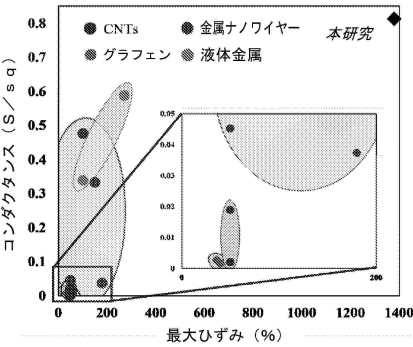


Fig. 13

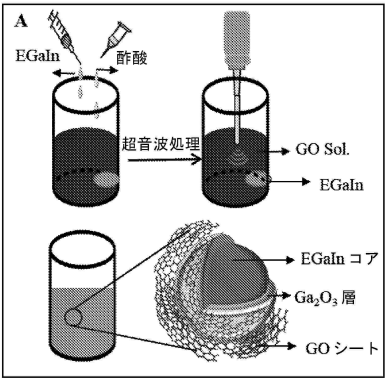
【図 1 4】



【図 1 5】

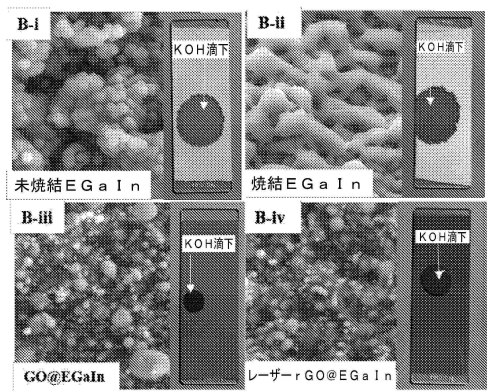


【図 1 6 A】



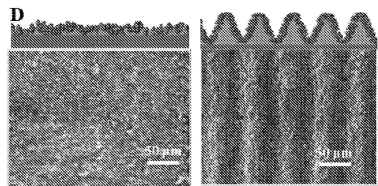
A

【図 1 6 B】



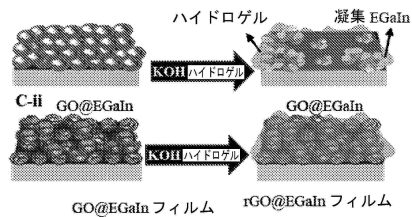
B

【図 1 6 D】



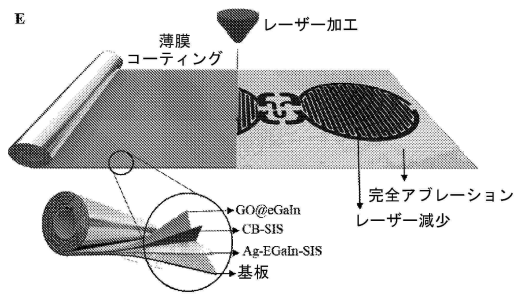
D

【図 1 6 C】



C

【図 1 6 E】



E

10

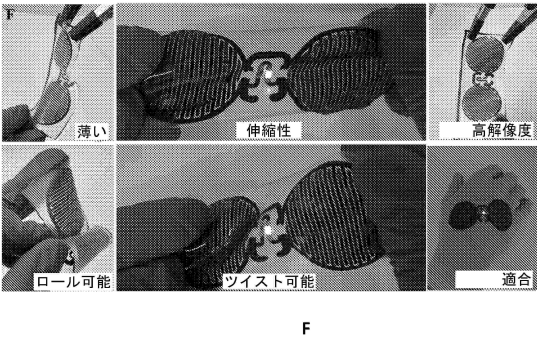
20

30

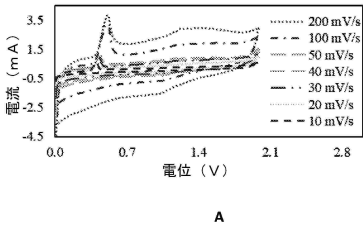
40

50

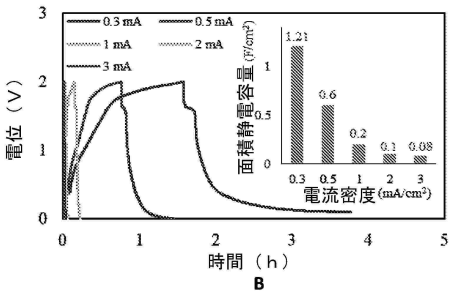
【図 1 6 F】



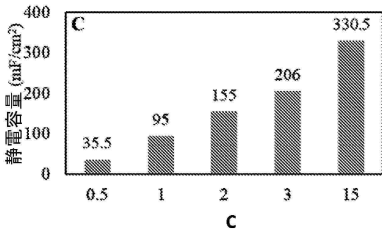
【図 1 7 A】



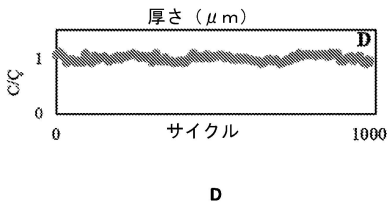
【図 1 7 B】



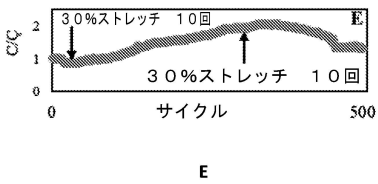
【図 1 7 C】



【図 1 7 D】



【図 1 7 E】



10

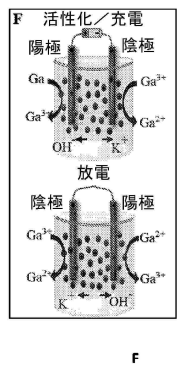
20

30

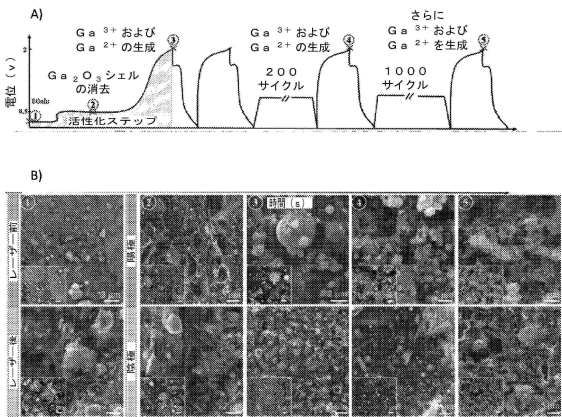
40

50

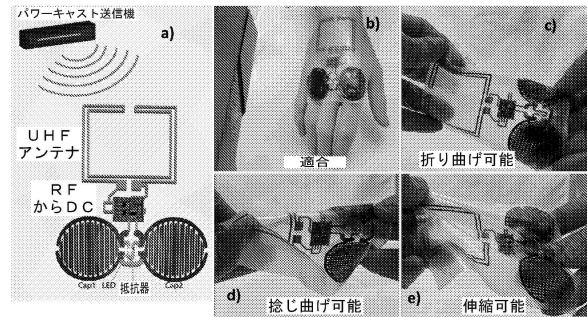
【図 17 F】



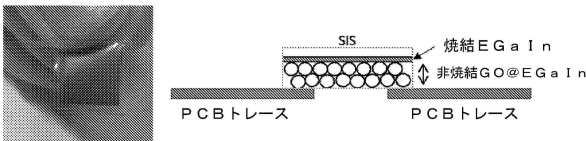
【図 18】



【図 19】



【図 20】



10

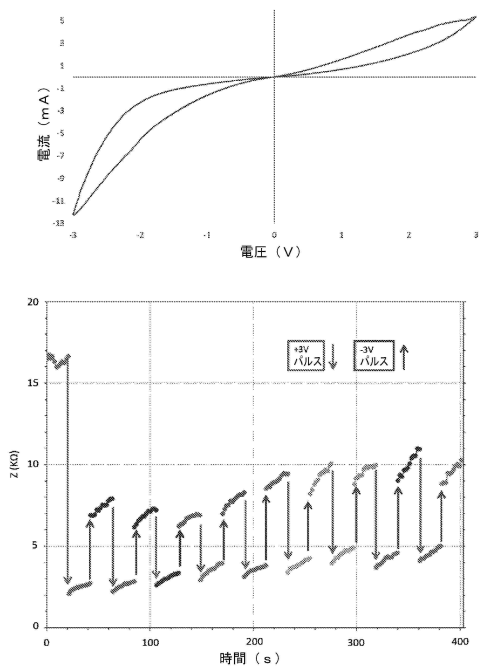
20

30

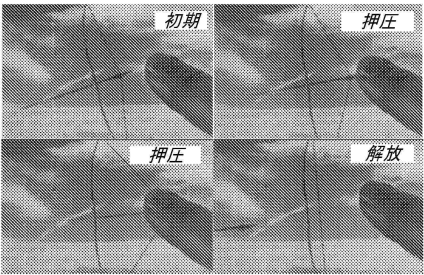
40

50

【図 2 1】



【図 2 2】



10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2023/054321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09D11/52 C09D5/24 C09D7/61 C09D11/037 ADD.		
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) C09D		
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) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CREIGHTON MEGAN A. ET AL: "Graphene-based encapsulation of liquid metal particles", NANOSCALE, [Online] vol. 12, no. 47, 1 January 2020 (2020-01-01), pages 23995-24005, XP093074749, United Kingdom ISSN: 2040-3364, DOI: 10.1039/D0NR05263A Retrieved from the Internet: URL: http://pubs.rsc.org/en/content/article/pdf/2020/NR/D0NR05263A [retrieved on 2023-08-17] (chapter 1; chapter 2.3; chapter 3.1; page 23998, left column, bottom; Fig. 1+2+3) ----- -/--	1-3, 17-19
☒ 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 18 August 2023		Date of mailing of the international search report 20/10/2023
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer von Zitzewitz, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2023/054321**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

10

20

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims;; it is covered by claims Nos.:
1-3, 17-19(all partially)

30

40

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/IB2023/054321

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-3, 17-19(all partially)

This invention relates to the problem of selecting a graphene-based material. The feature solving this problem are graphene, graphene oxide or reduced graphene oxide of claim 1.

2. claims: 1-30, 32, 33(all partially)

This invention relates to the problem of selecting alternative graphene-based materials. The STF not known from the prior art and solving this problem are graphene quantum dots or carbon nanotubes of claim 1.

3. claims: 4-30, 32, 33(all partially)

This invention relates to the problem of selecting a specific ratio between graphene-based particles to liquid metal droplets. The STF not known from the prior art and solving this problem is a ratio of 0.0001 - 0.5%.

4. claims: 5-30, 32, 33(all partially)

This invention relates to the problem of providing a (process for producing) a specific product. The STF not known from the prior art and solving this problem is an ink with a concentrated network.

5. claims: 12-30, 32, 33(all partially)

This invention relates to the problem of providing a (process for producing) an alternative specific product. The STF not known from the prior art and solving this problem is a conductor produced by by laser sintering.

6. claim: 31

This invention relates to the problem of providing a process to collect the liquid metal particles in a specific manner. The STF not known from the prior art and solving this problem is to add particles having a specific zeta potential.

7. claims: 32, 33(partially)

This invention relates to the problem of providing a

10

20

30

40

50

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210	
(process for producing) an alternative specific product. The STF not known from the prior art and solving this problem is a device comprising a suspension, colloid or network. (e.g. a specific sensor). ---	

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2023/054321

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SABORIO MARICRUZ G. ET AL: "Liquid Metal Droplet and Graphene Co-Fillers for Electrically Conductive Flexible Composites", SMALL, [Online] vol. 16, no. 12, 1 March 2020 (2020-03-01), page 1903753, XP093074745, Hoboken, USA ISSN: 1613-6810, DOI: 10.1002/smll.201903753 Retrieved from the Internet: URL:https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full-xml/10.1002/smll.201903753 [retrieved on 2023-08-17] 4. Experimental section; Fig. 1 -----	1-3, 17-19
A	KIM MIN-GU ET AL: "All-Soft Supercapacitors Based on Liquid Metal Electrodes with Integrated Functionalized Carbon Nanotubes", ACS NANO, [Online] vol. 14, no. 5, 26 May 2020 (2020-05-26), pages 5659-5667, XP093074746, US ISSN: 1936-0851, DOI: 10.1021/acsnano.0c00129 [retrieved on 2023-08-17] the whole document -----	1-3, 17-19

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 D	201/00 (2006.01)	C 0 9 D	11/00		
C 0 9 D	7/61 (2018.01)	C 0 9 D	201/00		
C 0 9 D	5/24 (2006.01)	C 0 9 D	7/61		
C 0 9 D	11/30 (2014.01)	C 0 9 D	5/24		
G 0 3 F	7/20 (2006.01)	C 0 9 D	11/30		
H 0 1 L	21/027 (2006.01)	G 0 3 F	7/20	5 0 1	
H 0 1 B	1/24 (2006.01)	G 0 3 F	7/20	5 0 5	
H 0 1 B	1/22 (2006.01)	H 0 1 L	21/30	5 0 2 D	
		H 0 1 B	1/24	A	
		H 0 1 B	1/22	A	

,MC,ME,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,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

ブラ パソ ダス エスコラス

(72)発明者 ペドロ フィリペ アルハイス ロペス

ポルトガル国 3 0 0 4-5 3 1 コインブラ パソ ダス エスコラス

(72)発明者 アレザンドレ チャンベル

ポルトガル国 3 0 0 4-5 3 1 コインブラ パソ ダス エスコラス

(72)発明者 マルタ ソフィア カリスト フレイタス

ポルトガル国 3 0 0 4-5 3 1 コインブラ パソ ダス エスコラス

(72)発明者 アフサネー ラルサナティ

ポルトガル国 3 0 0 4-5 3 1 コインブラ パソ ダス エスコラス

F ターム (参考) 2H197 AA29 CA01 CA02 CA03 CE01 HA03 HA04 HA10

4G146 AA01 AB01 AD17 AD22 AD40 BA01 CB20

4J037 AA01 EE08 EE28 FF05 FF11

4J038 HA026 HA066 JA18 KA06 KA12 KA20 MA08 NA20 PA06 PB09

PC08

4J039 BA02 BA06 BC07 BE01 BE29 CA01 CA03 EA24 GA10

5F146 AA28

5G301 DA02 DA19 DA23 DA42 DD02 DE01

5G323 CA04