(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2017-522689
(P2017-522689A)
(43)公表日　平成29年8月10日(2017.8.10)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01B 13/00	(2006.01)	H01B	13/00	503B	5G301
H01B 5/00	(2006.01)	H01B	13/00	503Z	5G307
H01B 1/02	(2006.01)	H01B	5/00	H	5G323
B82Y 30/00	(2011.01)	H01B	1/02	A	
B82Y 40/00	(2011.01)	H01B	1/02	Z	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 18 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2016-568652 (P2016-568652)
(86)(22)出願日　平成27年5月11日 (2015.5.11)
(85)翻訳文提出日　平成28年11月18日 (2016.11.18)
(86)国際出願番号　PCT/GB2015/051378
(87)国際公開番号　WO2015/177510
(87)国際公開日　平成27年11月26日 (2015.11.26)
(31)優先権主張番号　1408949.4
(32)優先日　平成26年5月20日 (2014.5.20)
(33)優先権主張国　英国 (GB)

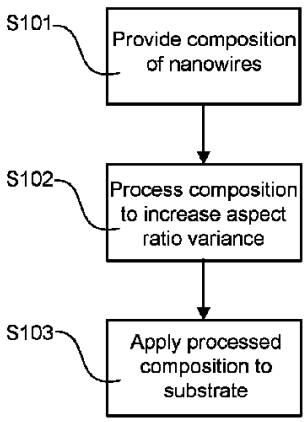
(71)出願人　512104823
エム－ソルヴ・リミテッド
イギリス・オクスフォードシャー・オクスフォード・キッドリントン・ラングフォード・ロックス・オクソニアン・パーク・（番地なし）
(74)代理人　110000154
特許業務法人はるか国際特許事務所
(72)発明者　ダルトン　アラン　ブライアン
イギリス　サリー　ハスルミア　グレイズウッド　ロウヤー　ロード　５３
(72)発明者　サトウ　レスター　タク
イギリス　ベッドフォードシャー　レイトン　バザード　サウス　ストリート　１７

最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電性ナノワイヤ層の製造

(57)【要約】
導電性薄膜の製造方法及び装置が供される。一の構成では、各異なる平均アスペクト比を有するナノワイヤの複数の組成物が混合されて一つになり、基板上に層として付与される。他の構成では、ナノワイヤの単一組成物が、アスペクト比の分散を増大させるために処理され、かつ、前記の処理された組成物は、基板上に層として付与される。よって付与された層の透明度に対する電気伝導度のバランスは改善され、前記層の面内伝導度の等方性は改善されることが期待される。
【選択図】図１３

Fig. 13



【特許請求の範囲】
【請求項１】
導電性薄膜の製造方法であって、
ナノワイヤの組成物を供する工程であって、各ナノワイヤは該ナノワイヤの断面の直径に対する長さの平均の比として定義されるアスペクト比を有する工程、
前記ナノワイヤの組成物中でのアスペクト比の分布における分散を少なくとも１．５倍増大させるように前記組成物を処理する工程、及び、
前記の増大した分散を有する前記ナノワイヤの組成物を基板へ付与することで、前記基板上にナノワイヤの層を生成する工程、
を有する方法。
【請求項２】
導電性薄膜の製造方法であって、
各々が最初は互いに分離しているナノワイヤの第１組成物と第２組成物を供する工程、
前記第１組成物と前記第２組成物を基板へ付与することで前記基板上にナノワイヤ層を生成する工程、
を有し、
前記第１組成物と前記第２組成物は前記付与の前又は間に混合されて一つになり、
１つのナノワイヤの断面の直径に対する長さの平均の比として定義される前記第１組成物中のナノワイヤの平均アスペクト比は、前記第２組成物中のナノワイヤの平均アスペクト比よりも大きい、
方法。
【請求項３】
請求項２に記載の方法であって、
前記第１組成物と前記第２組成物が混合されて一つになった後の前記第１組成物と前記第２組成物中でのアスペクト比の分布が少なくとも２つの明確な極大を有する、
方法。
【請求項４】
請求項２又は３に記載の方法であって、
前記第１組成物が音波処理されていないナノワイヤの分散物を有し、かつ、前記第２組成物は音波処理されたナノワイヤの分散物を有する、
方法。
【請求項５】
請求項１乃至４のうちいずれか一項に記載の方法であって、
前記ナノワイヤの層は、当該導電性薄膜の光学特性及び／又は電気的特性がバルクでの挙動よりも顕著なパーコレーション挙動を示すような密度で堆積される、
方法。
【請求項６】
請求項５に記載の方法であって、
パーコレーション挙動が次式のべき乗則を満足することを特徴とし、
【数１】

$$\sigma = \sigma_0(\phi - \phi_c)^t \quad \text{ただし} \quad \phi > \phi_c$$

σは前記ナノワイヤの層の伝導度（Ｓ／ｃｍ）で、
σ_0は比例定数で、
Φは前記層のナノワイヤの濃度で、
Φ_cは前記パーコレーション挙動の下限を表す臨界濃度で、
ｔは１乃至１．３３の範囲のべき乗側の指数である、
方法。
【請求項７】

請求項１乃至６のうちいずれか一項に記載の方法であって、
前記基板への前記ナノワイヤの付与が噴霧堆積によって実行される、
方法。
【請求項８】
請求項１乃至７のうちいずれか一項に記載の方法であって、
前記基板への前記ナノワイヤの付与がスロットダイコーティングによって実行される、
方法。
【請求項９】
導電性薄膜の製造装置であって、
ナノワイヤの組成物を含み、各ナノワイヤは該ナノワイヤの断面の直径に対する長さの平均の比として定義されるアスペクト比を有する貯蔵装置、
前記ナノワイヤの組成物中でのアスペクト比の分布における分散を少なくとも１．５倍増大させるように前記組成物を処理するナノワイヤ処理装置、及び、
前記の処理されたナノワイヤの組成物を基板へ付与することで、前記基板上にナノワイヤの層を生成するアプリケータ、
を有する装置。
【請求項１０】
導電性薄膜の製造装置であって、
ナノワイヤの第１組成物を含む第１貯蔵装置、
ナノワイヤの第２組成物を含む第２貯蔵装置、及び、
前記第１組成物と前記第２組成物を基板へ付与することで、前記基板上にナノワイヤの層を生成するように構成されるアプリケータ、
を有し、
前記第１組成物と前記第２組成物は前記付与の前又は間に混合されて一つになり、
１つのナノワイヤの断面の直径に対する長さの平均の比として定義される前記第１組成物中のナノワイヤの平均アスペクト比は、前記第２組成物中のナノワイヤの平均アスペクト比よりも大きい、
装置。
【請求項１１】
請求項１０に記載の装置であって、
ナノワイヤの第３組成物中の前記ナノワイヤの平均アスペクト比を減少させるために前記ナノワイヤの第３組成物を処理することによって前記ナノワイヤの第２組成物を供するように構成されるナノワイヤ処理装置をさらに有する、
装置。
【請求項１２】
請求項１１に記載の装置であって、
前記ナノワイヤ処理装置が、音波処理を用いて前記平均アスペクト比を減少させるように構成される、
装置。
【請求項１３】
請求項９乃至１２のうちいずれか一項に記載の装置であって、
前記アプリケータは、当該導電性薄膜の光学特性及び／又は電気的特性がバルクでの挙動よりも顕著なパーコレーション挙動を示すような密度で前記ナノワイヤの層を堆積するように構成される、
装置。
【請求項１４】
請求項１乃至１３のうちいずれか一項に記載の方法又は装置であって、
前記ナノワイヤが、Ａｇ，Ａｕ，Ｐｔ，Ｃｕ，Ｐｄ，Ｔｉ，Ａｌ，Ｌｉのうちの１種類以上を含む、
方法又は装置。

【請求項１５】
請求項１乃至１４のうちいずれか一項に記載の方法又は装置であって、
前記基板が透明である、
方法又は装置。
【請求項１６】
請求項１乃至８のうちいずれか一項に記載の方法によって製造される導電性薄膜を有するタッチスクリーン、光起電パネル、バッテリー、又は燃料電池。
【請求項１７】
実質的には添付図面を参照しながら既に説明され、かつ／あるいは、添付図面に示されたように導電性薄膜を製造する方法。
【請求項１８】
実質的には添付図面を参照しながら既に説明され、かつ／あるいは、添付図面に示されたように構成される導電性薄膜を製造する装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、光学特性及び電気特性の観点で高い性能を有し、かつ、低コストの導電性薄膜を製造する方法及び装置に関する。本発明は特に、透明でもある膜に関する。
【背景技術】
【０００２】
酸化インジウム・スズ（ＩＴＯ）は、その低シート抵抗Ｒｓ（Ｒｓ＜１００Ω／ｓｑ）及び高光透過率（Ｔ＞９０％）故に、透明な導電性薄膜が必要とされる用途において最も用いられる材料の一つである。しかしＩＴＯは、複数の重要な課題－たとえば高コスト、脆性、及び高処理温度が要求されること－に悩まされている。
【０００３】
銀のナノワイヤ（ＡｇＮＷｓ）は、ＩＴＯに代わる可能性のある候補である。ＡｇＮＷのネットワークは、電気伝導度と熱伝導度が高いだけではなく優れた光透過率を有するので、光エレクトロニクス用途における透明電極として用いられる最も有力な材料の一つである。多くのグループが、ＡｇＮＷｓを用いた可撓性を有する透明な導電性薄膜の製造について報告してきた。ＡｇＮＷ薄膜によってコーティングされたポリマー基板は、様々な供給者－たとえば東レ、ケアストリーム（Ｃａｒｅｓｔｒｅａｍ）、オークラ、及び日立化成－から市販されている。
【０００４】
基板上にＡｇＮＷｓの薄膜を製造するのに利用可能な技術が多数－たとえば真空濾過、ラングミュアーブロジェット（ＬＢ）法、ドロップキャスト法、メイヤーロッドコーティング、噴霧堆積法、及びスロットダイコーティング法－存在する。
【０００５】
デ（Ｄｅ）とその同僚は、セルロース膜上のＡｇＮＷｓの水性分散物を真空濾過することによってＡｇＮＷ薄膜を生成し、８５％の透過率Ｔ及び１３Ω／ｓｑのＲ$_{s}$を達成した（非特許文献１）。ヒュー（Ｈｕ）他は、メイヤーロッドコーティングを用いて、Ｔ＝８０％でＲ$_{s}$＝２０Ω／ｓｑのＡｇＮＷ薄膜を生成したことを報告した（非特許文献２）。スカーダチ（Ｓｃａｒｄａｃｉ）他は、噴霧コーティングによるＡｇＮＷｓの大規模堆積を報告した。スカーダチ他は、彼らの堆積した膜がＴ＝９０％でＲ$_{s}$＝５０Ω／ｓｑであることを示した（非特許文献３，４）。
【０００６】
たとえＡｇＮＷのネットワークが、ＩＴＯ薄膜に匹敵する電気伝導度と光透過率を示すとしても、いくつかの課題が残っている。たとえば、所与の量のＡｇＮＷｓでは面内電気伝導度を増大させることが望ましい。ＡｇＮＷｓは現在非常に高価（～５米ドル／ｍｇ）である。そのためＡｇＮＷｓの量を減少させることは、製造コストを減少させることなる。さらにＡｇＮＷｓの量を減らすことは、光透過率の増大を容易にする。面内電気伝導度

の異方性を緩和又は除去することもまた望ましい。
【先行技術文献】
【非特許文献】
【０００７】
【非特許文献１】van de Groep, J., P. Spinelli, and A. Polman, Transparent Conducting Silver Nanowire Networks. Nano Letters, 2012. 12(6): p. 3138-3144
【非特許文献２】Hu, L., et al., Scalable Coating and Properties of Transparent, Flexible, Silver Nanowire Electrodes. ACS Nano, 2010. 4: p. 2955 - 2963
【非特許文献３】Scardaci, V., et al., Spray Deposition of Highly Transparent, Low-Resistance Networks of Silver Nanowires over Large Areas. Small, 2011. 7(18): p. 2621-2628
【非特許文献４】Scardaci, V., R. Coull, and J.N. Coleman. Spray deposition of Silver Nanowire transparent conductive networks. in Nanotechnology (IEEE-NANO), 2012 12th IEEE Conference on. 2012
【非特許文献５】Stauffer, D., Introduction to percolation theory. Taylor & Francis: London; Philadelphia, 1985, Kulshreshtha, A. K
【非特許文献６】Vasile, C., Handbook of polymer blends and composites. Rapra Technology Lt.: Shawbury, Shewsbury, Shropshire, [England], 2002
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
本発明の目的は、導電性薄膜の製造の改善を可能にする－上述の従来技術の問題のうちの１つ以上を少なくとも部分的に解決する－方法及び装置を供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明のある態様によると、導電性薄膜の製造方法が供される。当該方法は、最初は互いに分離しているナノワイヤの第１組成物と第２組成物を供する工程、前記第１組成物と前記第２組成物を基板へ付与することで前記基板上にナノワイヤ層を生成する工程を有する。前記基板上にナノワイヤ層を生成する工程において、前記第１組成物と前記第２組成物は前記付与の前又は間に混合されて一つになり、前記第１組成物中のナノワイヤの平均アスペクト比－１つのナノワイヤの断面の直径に対する長さの平均の比として定義される－は、前記第２組成物中のナノワイヤの平均アスペクト比よりも大きい。
【００１０】
本発明の代替態様によると、導電性薄膜の製造方法が供される。当該方法は、ナノワイヤの組成物を供する工程であって、各ナノワイヤは該ナノワイヤの断面の直径に対する長さの平均の比として定義されるアスペクト比を有する工程、前記ナノワイヤの組成物中でのアスペクト比の分布における分散を少なくとも１．５倍増大させるように前記組成物を処理する工程、及び、前記の増大した分散を有する前記ナノワイヤの組成物を基板へ付与することで、前記基板上にナノワイヤの層を生成する工程を有する。
【００１１】
本願発明者等は、ナノワイヤの複数の組成物の混合物又はアスペクト比が増大するように処理されたナノワイヤ組成物を用いることで、透明度に対する電気伝導度のバランスが改善される（一般的には、所与の量のナノワイヤでは伝導度が増大する）ことを発見した。それに加えて本願発明者等による分析は、面内電気伝導度の等方性が改善されていることを示している。このため、上記手法は、製造方法が本質的にナノワイヤの層に空間的な異方性を導入しやすい－これは電気的異方性を生じさせる恐れがある－場合に特に有利となる。たとえばスロットダイコーティングプロセスは、ナノワイヤに顕著な剪断力を与えてしまうことが知られている。この結果、面内での電気的特性に顕著な異方性が生じる恐れがあることが知られている。本発明は、そのような異方性を緩和又は除去しやすくする。等方性の改善は、短いナノワイヤは、長いナノワイヤよりも剪断力によって回転しにく

いという傾向ゆえに生じると考えられている。（本発明のように）長いナノワイヤと短いナノワイヤの混合物が供される場合、長いナノワイヤは、概して高い電気伝導度を維持するのに有効となる傾向があり、かつ、短いナノワイヤは、剪断力の存在下でさえも長いナノワイヤ同士の架橋（すなわちパーコレーション）を維持する傾向がある。

【００１２】

本発明の代替態様によると、導電性薄膜の製造装置が供される。当該装置は、ナノワイヤの第１組成物を含む第１貯蔵装置、ナノワイヤの第２組成物を含む第２貯蔵装置、及び前記第１組成物と前記第２組成物を基板へ付与することで、前記基板上にナノワイヤの層を生成するように構成されるアプリケータを有する。当該装置では、前記第１組成物と前記第２組成物は前記付与の前又は間に混合されて一つになり、前記第１組成物中のナノワイヤの平均アスペクト比－１つのナノワイヤの断面の直径に対する長さの平均の比として定義される－は、前記第２組成物中のナノワイヤの平均アスペクト比よりも大きい。

【００１３】

本発明の代替態様によると、導電性薄膜の製造装置が供される。当該装置は、ナノワイヤの組成物を含み、各ナノワイヤは該ナノワイヤの断面の直径に対する長さの平均の比として定義されるアスペクト比を有する貯蔵装置、前記ナノワイヤの組成物中でのアスペクト比の分布における分散を少なくとも１．５倍増大させるように前記組成物を処理するナノワイヤ処理装置、及び、前記の処理されたナノワイヤの組成物を基板へ付与することで、前記基板上にナノワイヤの層を生成するアプリケータを有する。

【００１４】

ここで添付図面を参照しながら－この参照は単なる例示でしかない－本発明の実施形態について説明する。図中、対応する参照番号は対応する部材を示す。

【図面の簡単な説明】

【００１５】

【図１】実験によって決定されたナノワイヤの様々な組成物のシート抵抗に対する膜の透過率の変化を示している。

【図２】どのようにして数学的モデルがナノワイヤの層の電気的特性を模擬するのに用いられ得るのかを示している。

【図３】本発明の実施形態による導電性薄膜の製造方法を示すフローチャートである。

【図４】本発明の実施形態による導電性薄膜の製造装置を示している。

【図５】本発明の代替実施形態による導電性薄膜の製造装置を示している。

【図６】本発明の代替実施形態による導電性薄膜の製造装置を示している。当該装置では、１つのアプリケータは、２つの独立するサブアプリケータを用いて実装されている。

【図７】導電性薄膜の製造装置と併用されるナノワイヤ処理装置を示している。

【図８】ナノワイヤの組成物の第１の典型的なナノワイヤのアスペクト比を示している。

【図９】ナノワイヤの組成物の第２の典型的なナノワイヤのアスペクト比を示している。

【図１０】図８と図９で示された型の組成物の混合の結果得られた典型的な組成物のナノワイヤのアスペクト比を示している。

【図１１】図８と図９で示された型の組成物の混合の結果得られた図１０とは別な組成物のナノワイヤのアスペクト比を示している。

【図１２】図８と図９で示された型の組成物の混合の結果得られた図１０、図１１とは別な組成物のナノワイヤのアスペクト比を示している。

【図１３】本発明の代替実施形態による導電性薄膜の製造方法を示すフローチャートである。

【図１４】本発明の実施形態による導電性薄膜の製造装置を示している。当該装置では、ナノワイヤの組成物は、該ナノワイヤのアスペクト比の分散を増大させるように処理される。

【図１５】パーコレーション領域内及びその周辺でのナノワイヤ層の濃度の関数としての伝導度の変化を示している。

【発明を実施するための形態】

【００１６】
本願発明者等は、ナノワイヤのアスペクト比の分布を調節することによってナノワイヤ膜のパーコレーション特性を変更することが可能であることを認識していた。
【００１７】
透過率－シート抵抗実験が行われ、アスペクト比の分布の変化が、ナノワイヤ薄膜のパーコレーション挙動に顕著な影響を生じさせることが確認された。長いナノワイヤと短いナノワイヤの双峰的混合は、様々な体積比において音波処理された銀のナノワイヤ分散物と音波処理されていない銀のナノワイヤ分散物とを混合することによって実行された。得られた組成物は、等方的な膜を生成するようにポリマー基板上に噴霧された。３つの異なるナノワイヤ組成物についての典型的な結果が図１に示されている。×は、長いナノワイヤのみなら構成される組成物からのデータを表す。◆は、長いナノワイヤ５０％と短いナノワイヤ５０％を含む組成物からのデータを表す。▲は、長いナノワイヤ２５％と短いナノワイヤ７５％を含む組成物からのデータを表す。縦軸は膜の透過率を表す。よって大きな値がより望ましい。横軸はシート抵抗を表す。よって小さな値がより望ましい。従って最高の特性は、グラフの左上部分へ向かう領域に相当する。図からわかるように、非混合の長いナノワイヤ１００％の組成物に相当するデータ点は、２つの混合された組成物のいずれのデータ点よりもはるかに悪い（つまり右下へ向かっている）。
【００１８】
次式のフィッティング関数は、データをより定式化して表すのに用いることが可能で、かつ、代表的な３つのデータ組へフィッティングさせることによって図１１の３本の破線を生成するのに用いられた。
【００１９】
【数１】

$$T = 100\left[1 + \frac{1}{\Pi}\left(\frac{Z_0}{R_S}\right)^{\frac{1}{1+n}}\right]^{-2}$$

【００２０】
ここで、Ｔは５５０ｎｍでの膜の光透過率で、Πはパーコレーション性能指数で、Z_0は自由空間のインピーダンス（３７７Ω）で、R_Sは膜のシート抵抗で、ｎは膜の電気的特性のパーコレーション指数である。優れた膜はΠの値が大きいことを特徴とする。Πの値が大きい優れた膜では、光透過率が高く、かつ、シート抵抗が低い。図１に示されているように、長さの比（短い：長い）の異なるナノワイヤの混合は、膜の挙動への顕著な正の影響を有する。
【００２１】
理論は以下のように、Πが膜を構成する粒子の長さ分布（つまりはアスペクト比の分布と等価）に関連付けられることを示唆している。
【００２２】
【数２】

$$\Pi = A\left[\frac{(\langle l\rangle^2 + \sigma^2)}{\langle l\rangle d_{NW}}\right],$$

【００２３】
ここで、Ａは用いられる物質の定数で、＜ｌ＞は平均ナノワイヤ長で、σ^2はナノワイヤ長の分散で、d_{NW}はナノワイヤの公称直径である。この式は、直径が小さくて平均長の長いナノワイヤが、Πを増大させることによって優れた膜を生成することを示している。本願発明者等は、長さ（又はアスペクト比）の分布における分散の増大は、膜の特性を改善するのにも利用できることも認識していた。
【００２４】
本願発明者等は、モンテカルロ法を用いてナノワイヤネットワークのシミュレーション

を実行した。２次元領域上での等方的な配置、及び、等方的な方位をとる配置を有するナノワイヤのリストが生成される。アスペクト比の分布は、適切な累積確率密度（ＣＰＤ）関数を用いることによって任意の分布に調節され得る。ナノワイヤの分布は図２（左側）で概略的に表されている。続いて（図２（右側）に示されているように）ナノワイヤの交点が決定される。決定された交点は、接続されたネットワークのグラフのラプラシアン行列を構築するのに用いられる。グラフ理論から得られた結果によって、ラプラシアン行列の一般化逆行列に基づく任意の２点間でのネットワークの抵抗の計算が可能となる。

【００２５】

この方法によって、ナノワイヤの任意の分布によって生成される層の抵抗をシミュレーションによって予測することが可能になる。そのようなシミュレーションに基づき、本願発明者等は、所与の密度のナノワイヤでは、アスペクト比の分散が増大することで、シート抵抗が顕著に減少することを確認した。そのモデルはまた、ナノワイヤを含む領域のサイズ又は形状（つまり模擬されているナノワイヤの層のサイズ及び／又は形状）が変化する際にどのようにネットワークの電気的特性が振る舞うのかを模擬するのにも用いられ得る。たとえばそのモデルは、ナノワイヤ膜の細いトラックがどのように振る舞うのかを予測するのに用いられ得る。商業用途－たとえば容量タッチセンサ又はＬＣＤ画素電極－では大抵の場合、そのような細いトラックが生成される必要がある。本願発明者等は、アスペクト比を調節することによって、狭いトラック幅でのトラックの故障率を減少させ得ることを示した。これは強力な利点である。

【００２６】

ナノワイヤ膜の堆積方法の中には、得られる電気的特性に大きな異方性を導入してしまうものがあることに留意して欲しい。たとえば現在の商業的に利用されている膜の製造において用いられているスロットダイコーティングは、平行方向における抵抗の約１．５倍の抵抗を垂直方向に生成する恐れがある。これは、ナノワイヤ溶液がスロットダイによって塗られることでそのナノワイヤ溶液中に剪断力が生じる結果である。トルクがナノワイヤに印加されることで、そのナノワイヤは整列してしまう。印加されたトルクはナノワイヤの長さ（つまりはアスペクト比）に比例するので、ナノワイヤ長の分布を調節することによってこの電気的異方性を緩和することが可能である。つまり短いナノワイヤは整列しないため、垂直方向において長いナノワイヤ同士に架かる橋となる。この結果、シート抵抗における異方的効果は緩和される。

【００２７】

ある実施形態では、導電性薄膜の製造方法が供される。図３は、係る方法の典型的な枠組みを表すフローチャートである。

【００２８】

当該方法は、ナノワイヤの第１組成物と第２組成物を供する工程（工程Ｓ１及び工程Ｓ２）を有する。各組成物は最初他の組成物から分離されている（たとえば２つの組成物同士が混合しないように）。

【００２９】

後続の工程である工程Ｓ３及び／又は工程Ｓ４では、第１組成物及び／又は第２組成物が基板に付与されることで、その基板上にナノワイヤの層が生成される。第１組成物と第２組成物は、付与前又は付与中に混合されて一つになってよい。第１組成物と第２組成物は、同時又は次々に（順次）基板へ付与されてよい。第１組成物と第２組成物が、それぞれ異なる回数だけ基板の所与の部分へ付与される場合、後に付与された組成物が付与されるときに、第１組成物と第２組成物が混合されて一つになり得る。混合は部分的な混合及び／又は不均一な混合であってよい。たとえば第１組成物が最初に付与されて第２組成物がその後に第１組成物の上部に付与される場合、混合は、たとえば付与された第１組成物の下端でよりも、第１組成物と第２組成物とが最初に接触する第１組成物の上側表面で大きくなり得る。

【００３０】

導電性薄膜を製造する典型的な装置２が、図４において概略的に示されている。装置２

は、ナノワイヤの第１組成物を含む第１貯蔵装置１０、及び、ナノワイヤの第２組成物を含む第２貯蔵装置１２を有する。装置２はさらに、第１組成物と第２組成物を基板６へ付与して基板６上にナノワイヤの層４を生成するように構成されるアプリケータ８を有する。装置２は、第１組成物と第２組成物が付与前又は付与中に混合されて一つになるように構成されてよい。第１組成物と第２組成物は、同時又は次々に（順次）基板へ付与されてよい。アプリケータは、単一のアプリケータであってよいし、又は、複数のアプリケータ（サブアプリケータとも呼ばれ得る。）を有してもよい。

【００３１】

図４の実施形態では、第１組成物と第２組成物は、各異なる独立の貯蔵装置１０，１２からアプリケータ８へ供される。しかしこのことは本質的なことではない。図５は、導電性薄膜の製造装置２が、第１組成物と第２組成物の混合物を含む貯蔵装置１４を有する代替構成を示している。第１組成物と第２組成物は、独立の貯蔵装置１０，１２から貯蔵装置１４へ供されてよい。

【００３２】

図４と図５の構成では、第１組成物と第２組成物を付与する単一のアプリケータ８が供される。しかしこのことは本質的なことではない。他の実施形態では、アプリケータは複数のアプリケータを有して良い（そのような構成は複数のアプリケータとも呼ばれ得る。）。そのような構成の例は図６に示されている。ここで、第１組成物と第２組成物はそれぞれ、２つの異なる貯蔵装置１０と１２から２つの異なるアプリケータ８Ａと８Ｂへ供される。アプリケータ８Ａと８Ｂは、第１組成物と第２組成物を同時又は順次（次々に）付与してよい。

【００３３】

図４と図５の構成では、第１組成物と第２組成物を付与する単一のアプリケータ８が供される。しかしこのことは本質的なことではない。他の実施形態では、アプリケータは複数のアプリケータを有して良い。そのような構成の例は図６に示されている。ここで、第１組成物と第２組成物はそれぞれ、２つの異なる貯蔵装置１０と１２から２つの異なるアプリケータ８Ａと８Ｂへ供される。アプリケータ８Ａと８Ｂは、第１組成物と第２組成物を同時又は順次（次々に）付与してよい。

【００３４】

アプリケータ８又はアプリケータ８Ａ，８Ｂは、（アプリケータ又は基板のいずれかを移動させることによって）基板６に対して移動／走査されてよい。

【００３５】

組成物中の各ナノワイヤは、そのナノワイヤの断面の直径（又は断面の直径がナノワイヤの長さに沿って大きく変化する場合には平均若しくは最大の断面の直径）に対する長さの比として定義されるアスペクト比を有する。断面の直径は、ナノワイヤの長手軸に対して垂直な断面の直径であることに留意して欲しい。一般的には、断面は（略）円形をとり、かつ、直径とは、その円の直径又はその直径が断面内で角度の関数として変化するときには平均直径である。組成物中でのナノワイヤの形状とサイズの分布は、その組成物中に含まれるナノワイヤの平均アスペクト比を参照することによって評価できる。ある実施形態では、第１組成物と第２組成物は、第１組成物中での平均アスペクト比が第２組成物中での平均アスペクト比よりも大きくなるように調製されてよい。

【００３６】

ある実施形態では、第１組成物は、相対的に均一のサイズと形状（つまりはアスペクト比）のナノワイヤを有する典型的な市販の組成物である。従って第１組成物におけるアスペクト比の分布は、平均アスペクト比の周辺で鋭いピークをとるアスペクト比に対する密度曲線によって記述され得る。第１組成物の典型的な分布が図８において概略的に表されている。図中、平均アスペクト比にはＲ２の印が付されている。

【００３７】

ある実施形態では、第２組成物は、相対的に均一のサイズと形状（つまりはアスペクト比）のナノワイヤを有する典型的な市販の組成物である。あるいはその代わりに、第２組

成物は第３組成物（それ自体はたとえば相対的に均一なサイズ及び形状のナノワイヤを有する典型的な市販の組成物であってよい）処理することによって得られてよい。たとえば図７に示されているように、当該装置は、（貯蔵装置１６内に貯蔵された）ナノワイヤの第３組成物を処理することで、前記第３組成物中のナノワイヤの平均アスペクト比を減少させるように構成されるナノワイヤ処理装置１８を有してよい。平均アスペクト比が減少して得られるナノワイヤは貯蔵装置２０内に貯蔵されてよい。たとえばナノワイヤ処理装置１８は、少なくとも一部のナノワイヤを小さく分けるのに適した音波処理をナノワイヤに施すことによって、ナノワイヤの平均アスペクト比を減少させてよい。図７の例では、音波処理は、スタンドアローンの装置を用いて及び／又はオフラインで実行される。しかしこのことは本質的ではない。他の実施形態では、音波処理はインラインプロセスとして実行されてよい。たとえば図４～図６に示された構成では、音波処理装置は、貯蔵装置１０と１２の一方若しくは両方又は貯蔵装置からアプリケータ８への導管中に組み込まれてよい。音波処理装置は、貯蔵装置内のチップ音波処理装置又は組成物を再循環させることが可能なフローセル音波処理装置であってよい。単一の貯蔵装置には、複数の出力導管が備えられてよい。各出力導管は該出力導管に係る各異なる構成をとる音波処理装置を有する（「各異なる構成」には音波処理装置を有しない構成も含まれる。）。このようにして、ナノワイヤの所与の組成物は、互いに異なる特性を有する２つ以上の組成物に分裂され得る。２つ以上の組成物の特性が互いに異なるのは、各異なる音波処理を各異なる出力導管へ行うことによる（「各異なる音波処理」には音波処理を行わないことも含まれる。）。

【００３８】

図８と図９はそれぞれ、第１組成物と第２組成物のアスペクト比の分布を示す概略的なグラフである。第１組成物の分布は、平均アスペクト比Ｒ２でピークをとる。第２組成物の分布は、低い平均値Ｒ１でピークをとる。第１組成物と第２組成物が混合されて一つになるときに得られるアスペクト比の分布は、混合物中での第１組成物と第２組成物の相対量、及び、第１組成物と第２組成物内に存在するアスペクト比の分布に依存する。混合によって、存在するアスペクト比の範囲は増大する（つまりたとえばアスペクト比における分散を増大させやすい）。様々な異なる状態が生じ得る。各異なる特性を有する第１組成物と第２組成物を混合することによって、又は、第１組成物と第２組成物を各異なる比で混合することによって得られるアスペクト比の分布の３つの例が、図１０～図１２に表されている。

【００３９】

図１０と図１２では、２つの明確な極大２１と２２を有する分布が示されている。極大２１は、図９の第２組成物のピークのアスペクト比Ｒ１付近に存在してよい。極大２２は、図８の第１組成物のピークのアスペクト比Ｒ２付近に存在してよい。図１０では、分布はピーク２１と２２との間の中間値２３にまで落ち込む。中間値は極大値よりも小さいがゼロよりも実質的に大きい。図１２では、分布は２つの極大２１と２２との間で実質的にゼロにまで落ち込む。

【００４０】

図１１では、分布は、第１組成物と第２組成物の分布よりも広い（つまり大きな分散を有する）が、２つの明確な極大を有していない。他の実施形態では、分布は２つよりも多い極大を有してよい。これはたとえば、上述のように第１組成物及び第２組成物と共に、各々が第１組成物及び第２組成物とは異なる平均アスペクト比を有する１つ以上のさらなる組成物をも混合して一つにすることによって実現され得る。

【００４１】

図１０～図１２の例では、グラフはすべて１：１の混合を示している。しかしこのことは本質的ではない。他の構成では、たとえば１：１０、１：４等の他の混合比が用いられてもよい。

【００４２】

上述の実施形態では、ある範囲のナノワイヤ長を有するナノワイヤの組成物は、基板表

面にナノワイヤを付与する前又は間に２つの別個の組成物を混合して一つにする工程を有する方法によって生成される。しかしナノワイヤの組成物がこのようにして生成されることは本質的なことではない。ナノワイヤ処理装置１８はたとえば、小さな分散を有するナノワイヤの分布（たとえば図８又は図９に示されているように狭いピークを有する分布）を入力として受け取り、かつ、分散が増大するようにナノワイヤを処理するように構成されてよい。

【００４３】

どのようにしてナノワイヤ層中のナノワイヤの分布が生成されるのかにかかわらず、ナノワイヤのアスペクト比における分散が１．５倍以上－好適には２倍以上、５倍以上、１０倍以上、５０倍以上－増大する場合には、典型的な市販のナノワイヤの分布よりも顕著に優れた性能が実現可能である。アスペクト比の分散は、これまで図３～図１２を参照しながら説明してきたように、異なるナノワイヤの組成物を混合して一つにすることによって実現され得る。しかし分散の増大は、所与のナノワイヤの組成物を直接操作することによっても実現され得る。たとえば音波処理は、ナノワイヤの組成物のアスペクト比の分散を増大させるのに用いられてよい。

【００４４】

図１３は、当該方法の典型的な枠組を表すフローチャートである。当該方法は、ナノワイヤの組成物を供する工程Ｓ１０１を有する。工程Ｓ１０１では、各ナノワイヤは、該ナノワイヤの断面の直径に対する長さの比として定義されるアスペクト比を有する。工程Ｓ１０２において供されるＳ１０１のナノワイヤの組成物は続いて、組成物中でのアスペクト比の分布の分散を１．５倍以上－好適には２倍以上、５倍以上、１０倍以上、５０倍以上－増大させるように処理される。工程Ｓ１０３では、分散が増大したナノワイヤの組成物が基板に付与されることで、基板上にナノワイヤの層が生成される。図１４は、当該方法を実行する典型的な装置を表している。初期状態のナノワイヤの組成物を含む貯蔵装置３２が供される。貯蔵装置からのナノワイヤを処理して前記ナノワイヤのアスペクト比の分布における分散を増大させるナノワイヤ処理装置３０が供される。ナノワイヤ処理装置３０によって処理されるナノワイヤを基板６へ付与して基板６上にナノワイヤの層４を生成するアプリケータ８が供される。

【００４５】

上述の方法及び装置は、膜の光学特性及び／又は電気的特性が、バルクでの挙動よりも顕著なパーコレーション挙動を示すような密度でナノワイヤの層が堆積される場合に、特に有効である。よって生成されるナノワイヤの層４は単分子層であってもよいし、又は、単分子層でなくてもよい。パーコレーション領域の特徴は、層の伝導度と層内部でのナノワイヤの濃度との間に次式のようなべき乗則の関係が満たされることである。

【００４６】

【数３】

$$\sigma = \sigma_0(\phi - \phi_c)^t \quad \text{ただし} \quad \phi > \phi_c$$

【００４７】

ここで、σはナノワイヤの層の伝導度（Ｓ／ｃｍ）で、σ_0は比例定数で、Φは層のナノワイヤの濃度で、Φ_cはパーコレーション挙動の下限を表す臨界濃度で、ｔは１～１．３３の範囲のべき乗側の指数である。

【００４８】

パーコレーションネットワークの挙動は、パーコレーション理論（非特許文献５，６）を用いて説明できる。図１５は、この理論に基づく、ナノワイヤの濃度の関数として予想される伝導度の変化を示す概略図である。図からわかるように、ナノワイヤの臨界濃度（Φ_c）未満では、全体の伝導度はゼロに接近する（図１５の領域１）。個々のワイヤは互いに大きく離されている（挿入図参照）。連続する経路がナノワイヤの線に沿って生成され始める点を示すナノワイヤの臨界濃度Φ_cでは、絶縁体－導体遷移が起こる。Φ_cを超

えたばかりの狭い領域では、連続ネットワークが生成されることで、伝導度は非常に速く上昇する（図１５の領域２、挿入図参照）。さらに高い濃度では、一旦導電性ネットワークが十分に生成されると（図１５の領域３及びその挿入図）、追加されたナノワイヤの各々が伝導度へ及ぼす影響が小さくなることで、伝導度の上昇率が穏やかになるか、又は、ゼロに接近する。

【００４９】

金属ナノワイヤがＡｇＮＷｓである具体例では、金属ナノワイヤのシート抵抗R_sが１００Ω／ｓｑ以上－好適には10^3Ω／ｓｑ以上で、10^4Ω／ｓｑ以上で、10^5Ω／ｓｑ以上で、10^6Ω／ｓｑ以上で、10^7Ω／ｓｑ以上で、10^8Ω／ｓｑ以上で、10^9Ω／ｓｑ以上で、10^{10}Ω／ｓｑ以上で、10^{11}Ω／ｓｑ以上で、10^{12}Ω／ｓｑ以上－になるような密度で供される。本発明の実施形態は、シート抵抗が低い値－たとえば１００Ω／ｓｑ－をとる場合にも適用され得る。

【００５０】

たとえば薄膜がタッチスクリーンディスプレイの実装に用いられる場合には、基板は透明であってよい。あるいはその代わりに、基板は不透明であってよい。不透明な基板は、たとえば薄膜がバッテリー又は燃料電池に用いられる場合には許容され得る。

【００５１】

金属ナノワイヤは、ある範囲の様々な金属－Ａｇ，Ａｕ，Ｐｔ，Ｃｕ，Ｐｄ，Ｔｉ，Ａｌ，Ｌｉのうちの１種類以上－のうちの１種類以上から生成されてよい。

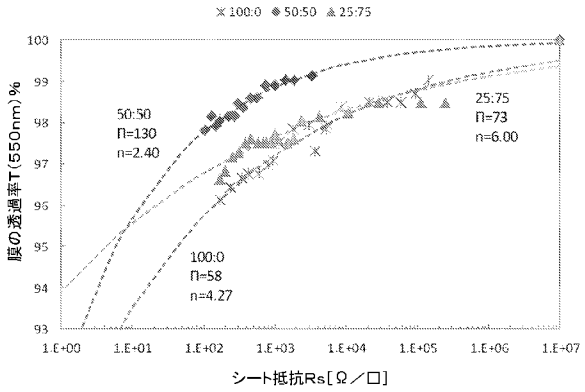
【００５２】

ある実施形態では、アプリケータ８による基板６へのナノワイヤＳ４又はＳ１０３の付与は、噴霧堆積によって実行される。あるいはその代わりに又はそれに加えて、アプリケータ８による基板６へのナノワイヤＳ４又はＳ１０３の付与は、スロットダイコーティングによって実行される。これらの方法のいずれも、基板上でのナノワイヤの異方的な空間分布を生じさせやすい（一般的には噴霧堆積よりもスロットダイコーティングの方が大きな異方性を生じさせやすい）。異方的な空間分布は、異方的な電気的特性（たとえば層の面内の第１方向に平行な抵抗が、前記第１方向に垂直な第２方向に平行な抵抗よりも大きくなる）を引き起こす恐れがある。これは望ましくない。噴霧堆積では、溶媒を不均一に蒸着するために異方性が生じてしまう恐れがある（たとえばナノワイヤの空間分布において所謂「波模様（ｔｉｄｅ　ｍａｒｋ）」が残ってしまう）。スロットダイコーティングでは、顕著な剪断力がナノワイヤに加えられるため、異方的な電気的特性が実際に観測されてきたことが知られている。本発明の実施形態は、付与方法の文脈において特に有利である。その理由とは、ナノワイヤの分布が、剪断力及び／又は電気的異方性を生じさせやすい他の項かに対して耐性があり、かつ、概して伝導度を改善する長い（アスペクト比の大きい）ナノワイヤが存在する一方、たとえば剪断力のような効果のために整列しにくいため長いナノワイヤ同士を架橋することでパーコレーションを維持することができる短い（アスペクト比の小さい）ナノワイヤも存在することが、アスペクト比の分散が大きくなることで保証されるからである。

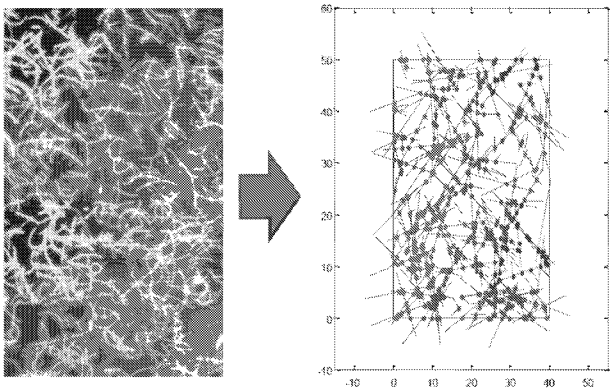
【００５３】

本願実施形態による方法及び装置は、広範囲にわたる導電性薄膜を有する装置－たとえばタッチスクリーンパネル、光起電パネル、及び、導電性薄膜を有するバッテリー又は燃料電池－の製造に適用され得る。

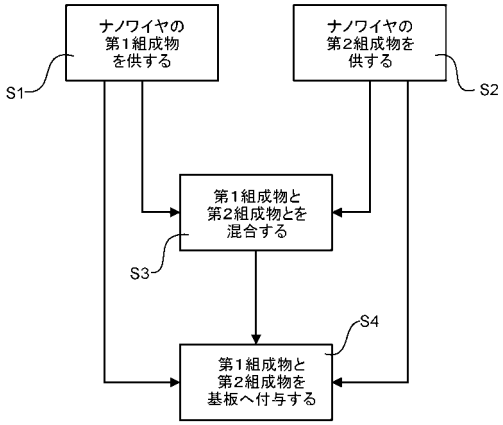
【図１】



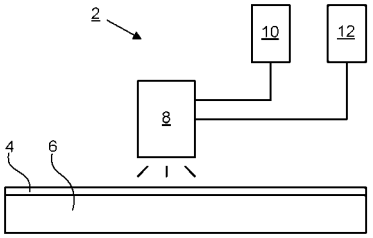
【図２】



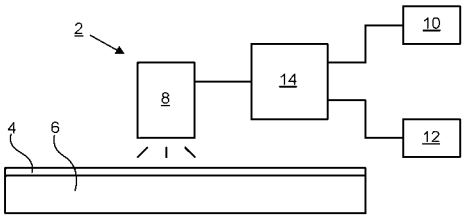
【図３】



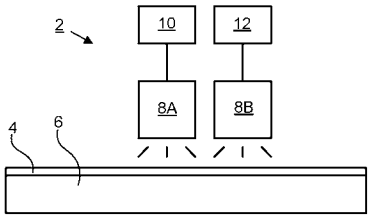
【図４】



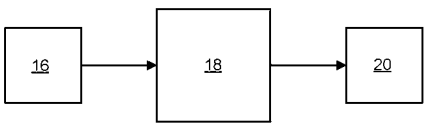
【図５】



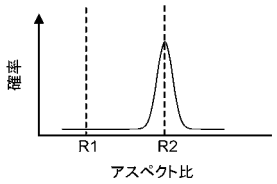
【図６】



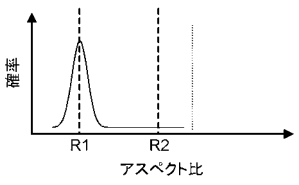
【図７】



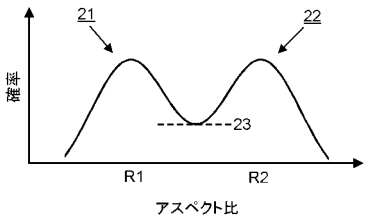
【図８】



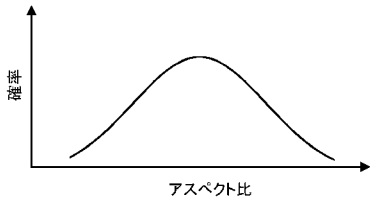
【図９】



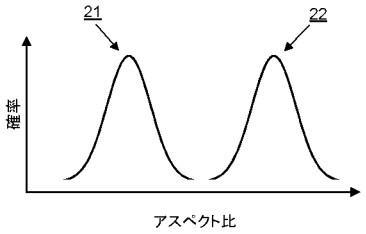
【図１０】



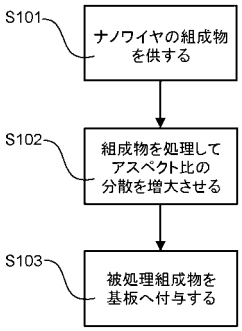
【図１１】



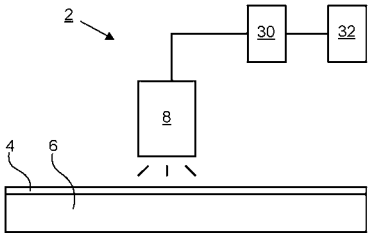
【図１２】



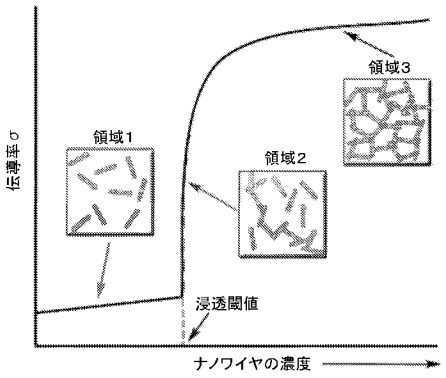
【図１３】



【図１４】



【図１５】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2015/051378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L31/18 G02F1/1343 H01B1/22
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)
H01L H05K G02F H01B

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, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2008/259262 A1 (JONES DAVID [US] ET AL) 23 October 2008 (2008-10-23) figures 2c, 5 paragraphs [0053], [0054], [0057], [0069] paragraph [0130] - paragraph [0135] -----	2-8,10, 13-18 1,9,11, 12
T	G. KHANARIAN ET AL: "The optical and electrical properties of silver nanowire mesh films", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 114, no. 2, 8 July 2013 (2013-07-08), page 024302, XP055202527, ISSN: 0021-8979, DOI: 10.1063/1.4812390 the whole document ----- -/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] 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
16 July 2015	23/07/2015

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Meister, Martin

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2015/051378

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	HUANG Y Y ET AL: "Strength of nanotubes, filaments and nanowires from sonication-induced scission", ARXIV.ORG, CORNELL UNIVERSITY LIBRARY, 201 OLIN LIBRARY CORNELL UNIVERSITY ITHACA, NY 14853, 18 July 2009 (2009-07-18), XP080334872, figure 3 page 1 - page 3 -----	1,9,11, 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/GB2015/051378

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008259262 A1	23-10-2008	CN 101689568 A	31-03-2010
		CN 103777417 A	07-05-2014
		EP 2147466 A1	27-01-2010
		EP 2477229 A2	18-07-2012
		HK 1134860 A1	17-10-2014
		JP 2010525526 A	22-07-2010
		KR 20100017128 A	16-02-2010
		SG 156218 A1	26-11-2009
		TW 200924203 A	01-06-2009
		US 2008259262 A1	23-10-2008
		US 2009321364 A1	31-12-2009
		US 2012033367 A1	09-02-2012
		WO 2008131304 A1	30-10-2008

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
	Ｂ８２Ｙ　30/00	
	Ｂ８２Ｙ　40/00	

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

(72)発明者　ラージ　マシュー
イギリス　サリー　ギルフォード　サリー大学　理工学部　物理学科内
(72)発明者　ラムズビー　フィリップ　トーマス
イギリス　オックスフォードシャー　ブラドン　ヘルス　レーン　５

Ｆターム(参考)　5G301 AA01 AA02 AA03 AA08 AA16 AA17 AA21 AA30 AB20 AD10
5G307 AA08
5G323 AA03 BA01 BB02 BB06 BC03