(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2009 年6 月25 日 (25.06.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/078263 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 5/14 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/071662

(22) 国際出願日: 2008 年11 月28 日 (28.11.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2007-323089
2007 年12 月14 日 (14.12.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社 (**KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.**) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目６番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 伸一 (**SUZUKI, Shinichi**) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町１番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

WO 2009/078263 A1

(54) **Title:** TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(54) 発明の名称: 透明導電性フィルム及びその製造方法

(57) **Abstract:** Disclosed is a low-cost transparent conductive film, which has excellent conductivity, transparency, flexibility and smoothness.A method for manufacturing such transparent conductive film is also disclosed. The transparent conductive film has a transparent conductive layer formed on a transparent film base material. The transparent conductive layer is configured by laminating a metal oxide conductive material layer on a conductive fiber layer.

(57) 要約: 導電性、透明性、及びフレキシビリティ性に優れ、かつ平滑性が高くて安価な透明導電性フィルム及びその製造方法を提供する。本発明の透明導電性フィルムは、透明フィルム基材上に透明導電層を形成した透明導電性フィルムであって、当該透明導電層が、導電性繊維層上に金属酸化物導電材料層を積層した構成の層であることを特徴とする。

明 細 書

透明導電性フィルム及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、導電性、透明性、フレキシビリティ性に優れ、平滑性が高くて安価な透明導電性フィルム及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 透明導電性フィルムは、従来インジウムースズの複合酸化物(ITO)をポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等の透明フィルム上に真空蒸着法やスパッタリング法で設けたITOフィルムが主に使用されてきた。しかし、真空蒸着法やスパッタリング法を用いた透明導電性フィルムは生産性が悪く、生産コストアップにつながっていた。そのため、ITO等の金属酸化物を塗布する透明導電性フィルムの形成が提案されているが、一般的にITOを塗布しただけでは導電性が低く、塗布した後加熱処理する必要があり、プラスチックフィルムのような樹脂支持体上に透明導電膜を形成する場合には適用できない(例えば特許文献1参照)。

[0003] 一方では、導電材料として炭素繊維や金属ナノワイヤを用いた透明導電膜が提案されている(例えば特許文献2～3参照)。しかし、これらの導電性繊維を用いた透明導電膜は膜面の導電性を維持するために、膜表面から一部繊維が突出している必要性があり、突出部と非突出部の導電性差異によるバラツキや突出部に選択的に電流が流れてしまう等十分満足いくものではなかった。

特許文献1:特開平6－80422号公報

特許文献2:特表2006－519712号公報

特許文献3:米国特許出願公開2007／0074316号明細書

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、導電性、透明性、及びフレキシビリティ性に優れ、かつ平滑性が高くて安価な透明導電性フィルム及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 本願発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討する過程において、導電性繊維を用いた透明導電膜を有機ELディスプレイやエレクトロデポジション方式の電子ペーパーの電極として使用するときに、短絡、面内の発光ムラや白／黒切り替え応答速度が遅い等の問題点が明らかになり、これらの問題が導電性繊維が表面から突出していることや突出部と非突出部の導電性に差異があるためであることを見出した。

[0006] また、ITO塗布による生産方式では、加熱処理を行わないと導電性が低下しないが導電性繊維層上にITOを塗布することにより、導電性繊維層が補助電極のような働きを持ち、導電性、透明性を維持したまま表面平滑で均一な面電極化が可能なことを見出した。

[0007] なお、一般に「補助電極」とは、導電性が不十分な電極の抵抗値を下げるために設けられる電極で、バス電極と称される場合もある。通常、補助電極には導電性に優れる金属材料が使用されるため、電気的には有用であるが光学的には透明性を損なう要因となる。ここでいう「補助電極」は、電気的には一般的な補助電極と同様の機能を有し、かつ、透明性を確保した構造体を意味する。

[0008] 本願発明者らは、上記知見を得ることにより、本願発明に至った。すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

[0009] 1．透明フィルム基材上に透明導電層を形成した透明導電性フィルムであって、当該透明導電層が、導電性繊維層上に金属酸化物導電材料層を積層した構成の層であることを特徴とする透明導電性フィルム。

[0010] 2．前記導電性繊維層が、金属ナノワイヤまたはカーボンナノチューブを含有することを特徴とする前記1に記載の透明導電性フィルム。

[0011] 3．前記金属酸化物導電材料層が、インジウム、亜鉛、錫から選ばれる金属の酸化物を含有することを特徴とする前記1又は2に記載の透明導電性フィルム。

[0012] 4．前記1から3のいずれか一項に記載の透明導電性フィルムの製造方法であって、導電性繊維を透明フィルム基材上に堆積した後、その堆積により形成された導電性繊維層の表面から導電性繊維が突出するようにバインダーを塗布し、さらにその上に金属酸化物導電材料層を形成することを特徴とする透明導電性フィルムの製造方

法。

発明の効果

[0013] 本発明の上記手段により、導電性、透明性、及びフレキシビリティ性に優れ、かつ平滑性が高くて安価な透明導電性フィルム及びその製造方法を提供することができる。

[0014] すなわち、本発明の手段により、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ、電子ペーパー等に好ましく適用できるフレキシビリティの高い透明導電性フィルムとその製造方法の提供が可能となる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]ED電子ペーパーの概略断面図

符号の説明

[0016] 1 透明導電性フィルム

2 電解質層

3 銀電極

4 電源

5 スイッチ

6 アース

発明を実施するための最良の形態

[0017] 本発明の透明導電性フィルムは、透明フィルム基材上に透明導電層を形成した透明導電性フィルムであって、当該透明導電層が、導電性繊維層上に金属酸化物導電材料層を積層した構成の層であることを特徴とする。この特徴は、請求の範囲第1項から第4項に係る発明に共通する技術的特徴である。

[0018] なお、本願において、「透明」とは、JIS K 7361－1:1997(プラスチック－透明材料の全光線透過率の試験方法)に準拠した方法で測定した可視光波長領域における全光線透過率が70%以上であることをいう。

[0019] 本発明の好ましい態様としては、導電性繊維が金属ナノワイヤまたはカーボンナノチューブを含有すること、金属酸化物導電材料層がインジウム、亜鉛、錫から選ばれ

る金属の酸化物を含有すること等を挙げることができる。

[0020] 本発明の透明導電性フィルムの製造方法としては、導電性繊維層上に金属酸化物導電材料層を形成できれば特に制限は無いが、導電性繊維を透明フィルム基材上に堆積した後、その堆積により形成された導電性繊維層の表面から導電性繊維が突出するようにバインダーを塗布し、さらにその上に金属酸化物導電材料層を形成する方法がより好ましい。

[0021] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための最良の形態等について詳細な説明をする。

[0022] 〔透明フィルム基材〕

本発明に用いられる透明フィルム基材としては、プラスチックフィルムを用いることができる。

[0023] プラスチックフィルムの原料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル類、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン、環状オレフィン系樹脂などのポリオレフィン類、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのビニル系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリサルホン(PSF)、ポリエーテルサルホン(PES)、ポリカーボネート(PC)、ポリアミド、ポリイミド、アクリル樹脂、トリアセチルセルロース(TAC)などを用いることができる。

[0024] 中でも透明性、耐熱性、取り扱いやすさ及びコストの点から、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、アクリル樹脂フィルム、トリアセチルセルロースフィルムであることが好ましく、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムであることが最も好ましい。

[0025] 透明フィルム基材は塗布液の濡れ性や接着性を確保するために、表面処理や易接着層を設けることが好ましい。表面処理や易接着層については従来公知の技術を使用できるが、透明フィルム基材が二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムである場合は、フィルムに隣接する易接着層の屈折率が1．57～1．63とすることで、フィルム基材と易接着層との界面反射を低減して透過率を向上させることができるのでより好ましい。屈折率を調整する方法としては、酸化スズゾルや酸化セリウムゾルなどの比較的屈折率の高い酸化物ゾルとバインダー樹脂との比率を適宜調整して塗設する

ことで作製できる。易接着層は単層でも良いが、接着性を向上させるためには2層以上の構成にしても良い。

[0026] 〔透明導電層〕

本発明に係る「透明導電層」は、導電性繊維層上に金属酸化物導電材料層を積層した構成の層であることを特徴とする。

[0027] ここで、「積層した構成の層」とは、少なくとも金属酸化物導電材料層の一部が、導電性繊維層と接した状態を指す。これは、金属酸化物導電材料層が、導電性繊維層の表面のみと接した状態でもよいし、導電性繊維層の内部に含浸した状態でもよいし、また導電性繊維層を完全に含浸した状態でもよい。

[0028] なお、金属酸化物導電材料層の導電性繊維層への含浸の程度は、バインダー塗設量や、後述する金属酸化物導電材料の分散液の粘度、表面張力等により、調節することができる。

[0029] 本発明に係る透明導電層の形成方法としては、導電性繊維層上に金属酸化物導電材料層を形成できれば特に制限は無いが、ロールコート法、バーコート法、ディップコーティング法、スピンコーティング法、キャスティング法、ダイコート法、ブレードコート法、バーコート法、グラビアコート法、カーテンコート法、スプレーコート法、ドクターコート法などの塗布法や、凸版(活版)印刷法、孔版(スクリーン)印刷法、平版(オフセット)印刷法、凹版(グラビア)印刷法、スプレー印刷法、インクジェット印刷法などの印刷法を用いることが好ましい。

[0030] なお、本発明の好ましい実施態様としては、導電性繊維を透明フィルム基材上に堆積した後、その堆積により形成された導電性繊維層の表面から導電性繊維が突出するようにバインダーを塗布し、さらにその上に金属酸化物導電材料層を形成する方法による態様であることが好ましい。

[0031] 〔導電性繊維層〕

本発明に係る「導電性繊維層」とは、以下のような導電性繊維を含有する層のことである。ここで、「導電性繊維」とは、導電性を有し、かつ長さが幅に比べて十分に長い形状を持つものであり、概ね長さと幅の比率(アスペクト比)が5以上、好ましくは20以上のものである。形状としては中空チューブ状、ワイヤ状、ファイバー状のものがあ

り、例えば、金属でコーティングした有機繊維や無機繊維、導電性金属酸化物繊維、金属ナノワイヤ、炭素繊維、カーボンナノチューブなどがある。本発明においては、透明性の観点から太さが300nm以下の導電性繊維であることが好ましく、併せて導電性も満足するために、少なくとも金属ナノワイヤやカーボンナノチューブを含むことが好ましい。

[0032] 本発明に係る導電性繊維の平均直径及び平均長さは、SEMやTEMを用いて十分な数の導電性繊維について電子顕微鏡写真を撮影し、個々の導電性繊維像の計測値の算術平均から求めることができる。導電性繊維の長さは、本来直線状に伸ばした状態で求めるべきであるが、現実には屈曲している場合が多いため、電子顕微鏡写真から画像解析装置を用いて導電性繊維の投影径及び投影面積を算出し、円柱体を仮定して算出する(長さ＝投影面積／投影径)ものとする。計測対象の導電性繊維数は、少なくとも100個以上が好ましく、300個以上を計測するのが更に好ましい。

[0033] 本発明に係る導電性繊維層形成方法としては特に制限は無く、バインダー樹脂を水や有機溶媒に溶解した溶液中に導電性繊維を分散させた塗布液を透明フィルム上に塗布して形成しても良いが、導電性と透明性の両立のために、水や有機溶媒等に分散させた導電性繊維のみを透明フィルム上に堆積させ、その後で表面から導電性繊維が突出するようにバインダー溶液を塗布して形成することがより好ましい。また、導電性繊維を塗布した後、バインダー溶液を塗布する前に一度ローラー等でカレンダー処理して、導電性繊維同士の密着性を向上させることも好ましい。

[0034] 〔金属ナノワイヤ〕

本発明に係る金属ナノワイヤとしては、ナノスケールの金属ワイヤであればよいが、平均直径は、透明性の観点から200nm以下であることが好ましく、導電性の観点から10nm以上であることが好ましく、より好ましくは30～180nmである。平均長さは、導電性の観点から1μm以上であることが好ましく、凝集による透明性への影響から500μm以下であることが好ましく、より好ましくは3～300μmである。

[0035] 本発明に係る金属ナノワイヤの金属元素としては、特に制限は無いが、好ましく用いることができる金属ナノワイヤの金属元素としては、Ag, Cu, Au, Al, Rh, Ir, Co

, Zn, Ni, In, Fe, Pd, Pt, Sn, Ti等を挙げることができ、導電性の観点からAgを含むことがより好ましい。また、導電性と安定性（金属ナノワイヤの硫化や酸化耐性、及びマグレーション耐性）を両立するために、銀と銀を除く貴金属に属する少なくとも1種の金属を含むことも好ましい。金属ナノワイヤが2種類以上の金属元素を含む場合には、例えば、金属ナノワイヤの表面と内部で金属組成が異なっていてもよいし、金属ナノワイヤ全体が同一の合金組成を有していてもよい。

[0036] 本発明において金属ナノワイヤの製造手段には特に制限が無く、液相法や気相法などの公知の手段を用いることができるが、特にAgナノワイヤは、エチレングリコールやポリビニルピロリドンなどのポリオール中で、硝酸銀などの銀塩を還元する液相法により形状の揃ったAgナノワイヤを大量に合成することができるために好ましい。合成方法としては、例えばXia. Y, et. al. , Chem. Mater. 誌14巻, 2002, p. 4736－4745や、Xia. Y, et. al. , Nanoletters誌3巻, 2003, p. 955－960に記載されている。

[0037] 〔カーボンナノチューブ〕

カーボンナノチューブは、厚さ数原子層のグラファイト状炭素原子面（グラフェンシート）が筒形に巻かれた形状からなる炭素系繊維材料であり、その周壁の構成数から単層ナノチューブ（SWNT）と多層ナノチューブ（MWNT）とに大別され、また、グラフェンシートの構造の違いからカイラル（らせん）型、ジグザグ型、アームチェア型に分けられ、各種のものが知られている。

本発明係るカーボンナノチューブは、上記いずれのタイプも用いることができるが、アスペクト比が大きい、すなわち細くて長い単層ナノチューブを用いることが好ましい。例えば、アスペクト比が10^3以上、好ましくは10^4以上のカーボンナノチューブが挙げられる。カーボンナノチューブの長さは、通常1μm以上、好ましくは50μm以上、更に好ましくは500μm以上であり、長さの上限は特に限定されないが、例えば10mm程度である。外径としてはnmオーダーの極めて微小なカーボンナノチューブが知られている。カーボンナノチューブが有機化合物によって表面処理されていることが好ましく、具体的には、界面活性剤を使用して1次粒子ごとの分散性を向上させることが好ましい。併せて、直径の分布は20％以下であることが好ましい。また、これらの

種々のカーボンナノチューブを複数混合して用いても良い。

[0038] 本発明で使用されるカーボンナノチューブの製造方法は、特に限定されるものではない。具体的には、二酸化炭素の接触水素還元、アーク放電法、レーザー蒸発法、CVD法、気相成長法、一酸化炭素を高温高圧化で鉄触媒と共に反応させて気相で成長させるHiPco法等が挙げられる。また、副生成物や触媒金属等の残留物を除去するために、洗浄法、遠心分離法、ろ過法、酸化法、クロマトグラフ法等の種々の精製法によって、より高純度化されたカーボンナノチューブの方が、各種機能を十分に発現することから好ましい。

[0039] 〔金属酸化物導電材料層〕

本発明に係る「金属酸化物導電材料層」としては、公知の透明金属酸化物導電材料を含有した層のことである。例えば、ドーパントとして錫、テルル、カドミウム、モリブテン、タングステン、フッ素、亜鉛、ゲルマニウム、アンチモン等を添加した酸化インジウムや酸化スズ及び酸化カドミウム、ドーパントとしてアルミニウムやゲルマニウム等を添加した酸化亜鉛や酸化チタン等の金属酸化物が挙げられる。

[0040] 本発明に係る金属酸化物導電材料としては、インジウム、亜鉛、錫から選ばれる金属の酸化物を含有することが好ましく、具体的には酸化インジウムにスズをドープしたITOや、酸化亜鉛にアルミニウムやガリウムをドープしたAZOやGZO、酸化錫にアンチモンやフッ素をドープしたATOやFTOから選ばれる金属酸化物を含有することが好ましい。金属酸化物導電材料の平均粒径として1～100nmであることが好ましく、3～50nmであることが特に好ましい。

[0041] 上記、金属酸化物の微粒子を含む分散液には、金属酸化物微粒子以外に、透明なバインダー材料や添加剤を含んでいてもよい。透明なバインダー材料としては、天然高分子樹脂または合成高分子樹脂から広く選択して使用することができる。例えば、透明な熱可塑性樹脂（例えば、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、ポリメチルメタクリレート、ニトロセルロース、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、フッ化ビニリデン）や、熱・光・電子線・放射線で硬化する透明硬化性樹脂（例えば、メラミンアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル変性シリケート等のシリコーン樹脂）を使用することができる。添加剤としては、可

塑剤、酸化防止剤や硫化防止剤などの安定剤、界面活性剤、溶解促進剤、重合禁止剤、染料や顔料などの着色剤などが挙げられる。更に、塗布性などの作業性を高める観点から、溶媒(例えば、水や、アルコール類、グリコール類、セロソルブ類、ケトン類、エステル類、エーテル類、アミド類、炭化水素類等の有機溶媒)を含んでいてもよい。

[0042] 本発明に係る金属酸化物導電材料層の形成方法は、金属酸化物微粒子を含む分散液を塗布、乾燥して膜形成する液相成膜法であれば特に制限はなく、ロールコート法、バーコート法、ディップコーティング法、スピンコーティング法、キャスティング法、ダイコート法、ブレードコート法、バーコート法、グラビアコート法、カーテンコート法、スプレーコート法、ドクターコート法などの塗布法や、凸版(活版)印刷法、孔版(スクリーン)印刷法、平版(オフセット)印刷法、凹版(グラビア)印刷法、スプレー印刷法、インクジェット印刷法などの印刷法を用いることが好ましい。

[0043] 〔その他の添加剤〕

本発明に係る透明導電層には、上述した各種の成分の他に、必要に応じて任意に添加剤を含有することができる。具体的には、界面活性剤、有機溶媒、紫外線吸収剤、酸化防止剤、劣化防止剤、pH調整剤、重合禁止剤、表面改質剤、脱泡剤、可塑剤、抗菌剤、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

界面活性剤としては、一般に知られているアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤などを挙げることが可能で、これらを任意に用いて良い。尚、本発明では、後述する導電性膜を成膜するに当たり水系溶媒を用いると有利なことがあり、その場合は特に、重縮合系の芳香族系界面活性剤、重合系の芳香族系界面活性剤、芳香族系非イオン性界面活性剤、及び、芳香族系非イオン性界面活性剤とイオン性界面活性剤との組み合わせなどを用いることも好ましい態様の1つである。

[0044] 〔透明導電性フィルム〕

本発明の透明導電性フィルムの厚さには特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、一般的に10μm以下であることが好ましく、厚さが薄くなるほど

透明性が向上するためより好ましい。

[0045] 本発明の透明導電性フィルムにおける全光線透過率は、70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましい。また、本発明の透明導電性フィルムにおける電気抵抗値としては、透明導電膜としての機能性の観点から、表面抵抗率として100Ω／□未満であることが好ましく、80Ω／□以下であることがより好ましい。

[0046] 〔電子ペーパー〕

本発明に係る手段により、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ、電子ペーパー等に好ましく適用できるフレキシビリティの高い透明導電性フィルムの提供が可能となるが、ここではエレクトロデポジション方式の電子ペーパーについて説明する。

[0047] エレクトロデポジション方式の電子ペーパー（以下「ED電子ペーパー」と略す。）は、金属または金属塩の溶解析出を利用する方式であり、3V以下の低電圧駆動が可能で、簡便なセル構成、黒と白のコントラストや黒品質に優れる等の利点がある。

[0048] ED電子ペーパーの代表例として、対向電極間に、銀、または銀を化学構造中に含む化合物を含有する電解質層を有し、銀の溶解析出を生じさせるように対向電極の駆動操作を行う場合を示す。

[0049] 銀または銀を化学構造中に含む化合物とは、例えば、酸化銀、硫化銀、金属銀、銀コロイド粒子、ハロゲン化銀、銀錯体化合物、銀イオン等の化合物の総称であり、固体状態や液体への可溶化状態や気体状態等の相の状態種、中性、アニオン性、カチオン性等の荷電状態種は、特に問わない。

[0050] 図1にED電子ペーパーの概略断面図を示す。図1において、本発明の透明導電性フィルム1と対向電極としての銀電極3の間に、電解質層2を保持し、電源4から電極1、3に電圧または電流を印加することにより、電解質層2中に含まれる銀の溶解反応、または析出反応を生じさせ、銀を含む化合物の光の透過、吸収の光学的性質の違いを利用して表示状態を変更する。

[0051] ED電子ペーパーにおいては、電解質層にメルカプト化合物を含有し、前記電解質層中のメルカプト基の硫黄原子の総モル数を[－SH]、前記電解質層中の銀の総モル数を[Ag]とした時、2≦[－SH]／[Ag]≦10を満たすことが好ましい。本発明において、更に好ましい範囲は、2．5≦[－SH]／[Ag]≦5である。なお、本発明でい

う電解質層中のメルカプト化合物のメルカプト基の硫黄原子とは、メルカプト基の他に、S－あるいは硫化銀の形態で存在する硫黄原子も含む。

[0052] また、メルカプト化合物は、臭気や溶解度等の観点から、分子量が、50≦分子量≦149の条件を満たす化合物が好ましい。また、メルカプト化合物は複数化合物種を併用して用いることが好ましい。化合物種を複数種含有させることにより、銀の溶解モル濃度の向上と、電解質液低温時の析出防止効果が得られる。

[0053] 電解質層は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ブチレンカーボネート、γ－ブチルラクトン、テトラメチル尿素、スルホラン、ジメチルスルホキシド、1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン、2－(N－メチル)－2－ピロリジノン、ヘキサメチルホスホルトリアミド、N－メチルプロピオンアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルアセトアミド、N，Nジメチルホルムアミド、N－メチルホルムアミド、ブチロニトリル、プロピオニトリル、アセトニトリル、アセチルアセトン、4－メチル－2－ペンタノン、2－ブタノール、1－ブタノール、2－プロパノール、1－プロパノール、エタノール、メタノール、無水酢酸、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、ジメトキシエタン、ジエトキシフラン、テトラヒドロフラン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールモノブチルエーテル及び水から選ばれる少なくとも1種の溶媒を含むことが好ましい。

[0054] 上述の溶媒の中でも、凝固点が－20℃以下で、かつ沸点が120℃以上の溶媒を少なくとも1種含むことが好ましい。凝固点が－20℃以下で、かつ沸点が120℃以上の溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ－ブチルラクトン、2－(N－メチル)－2－ピロリジノン、N－メチルプロピオンアミド、N，Nジメチルホルムアミド、アセチルアセトンが挙げられる。

[0055] 電解質層で用いることのできるその他の溶媒として、J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano, “Organic Solvents”, 4th ed. , John Wiley & Sons(1986)、Y. Marcus, “Ion Solvation”, John Wiley & Sons(1985)、C. Reichardt, “Solvents and Solvent Effects in Chemistry”, 2nd ed. , VCH(1988)、G. J. Janz, R. P. T. Tomkins, “Nonaqueous Electorlytes Handbo

ok", Vol. 1, Academic Press(1972)に記載の化合物を挙げることができる。

[0056] 電解質が液体である場合には、以下の化合物を電解質中に含むことができる。カリウム化合物としてKCl、KI、KBr等、リチウム化合物として$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiCF_3SO_3$等、テトラアルキルアンモニウム化合物として過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム、ホウフッ化テトラブチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムハライド等が挙げられる。また、特開2003－187881号公報の段落番号〔0062〕～〔0081〕に記載の溶融塩電解質組成物も好ましく用いることができる。さらに、I^-/I_3^-、Br^-/Br_3^-、キノン／ハイドロキノン等の酸化還元対になる化合物を用いることができる。

[0057] また、電解質が固体である場合には、電子伝導性やイオン伝導性を示す以下の化合物を電解質中に含むことができる。

[0058] パーフルオロスルフォン酸を含むフッ化ビニル系高分子、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール、トリフェニルアミン類、ポリビニルカルバゾール類、ポリメチルフェニルシラン類、Cu_2S、Ag_2S、Cu_2Se、$AgCrSe_2$等のカルコゲニド、CaF_2、PbF_2、SrF_2、LaF_3、$TlSn_2F_5$、CeF_3等の含F化合物、Li_2SO_4、Li_4SiO_4、Li_3PO_4等のLi塩、ZrO_2、CaO、Cd_2O_3、HfO_2、$Y2O_3$、Nb_2O_5、WO_3、Bi_2O_3、AgBr、AgI、CuCl、CuBr、CuBr、CuI、LiI、LiBr、LiCl、$LiAlCl_4$、$LiAlF_4$、AgSBr、$C_5H_5NHAgI_{56}$、$Rb_4Cu_1I_6Cl_{13}$、$Rb_3Cu_7Cl_{10}$、LiN、Li_5NI_2、Li_6NBr_3等の化合物が挙げられる。

[0059] また、電解質としてゲル状電解質を用いることもできる。電解質が非水系の場合、特開平11－185836号公報の段落番号〔0057〕～〔0059〕に記載のオイルゲル化剤を用いことができる。

[0060] さらに、電解質層が白色粒子を含むことが好ましい。白色粒子としては、例えば、二酸化チタン(アナターゼ型あるいはルチル型)、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウムおよび水酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、アルカリ土類金属塩、タルク、カオリン、ゼオライト、酸性白土、ガラス、有機化合物としてポリエチレン、ポリスチレン、アクリル樹脂、アイオノマー、エチレン－酢酸ビニル共重合樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素－ホルマリン樹脂、メラミン－ホルマリン樹脂、ポリアミド樹脂などが単体または複

合混合で、または粒子中に屈折率を変化させるボイドを有する状態で使用されてもよい。

[0061] 上記白色粒子の中でも、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛が好ましく用いられる。また、無機酸化物(Al_2O_3、AlO(OH)、SiO_2等)で表面処理した二酸化チタン、これらの表面処理に加えて、トリメチロールエタン、トリエタノールアミン酢酸塩、トリメチルシクロシラン等の有機物処理を施した二酸化チタンを用いることができる。

[0062] これらの白色粒子のうち、高温時の着色防止、屈折率に起因する素子の反射率の観点から、酸化チタンまたは酸化亜鉛を用いることがより好ましい。

[0063] また、電解質層に増粘剤を用いることもでき、例えば、ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(アルキレングリコール)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン－無水マレイン酸)、コポリ(スチレン－アクリロニトリル)、コポリ(スチレン－ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類、疎水性透明バインダーとして、ポリビニルブチラール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリル酸、ポリウレタン等が挙げられる。

[0064] これらの増粘剤は2種以上を併用して用いてもよい。また、特開昭64－13546号公報の71～75頁に記載の化合物を挙げることができる。これらの中で好ましく用いられる化合物は、各種添加剤との相溶性と白色粒子の分散安定性向上の観点から、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ヒドロキシプロピルセルロース類、ポリアルキレングリコール類である。

[0065] 電極間に設けることのできる構成層には、保護層、フィルター層、ハレーション防止層、クロスオーバー光カット層、バッキング層等の補助層を挙げることができ、これらの補助層中には、各種の化学増感剤、貴金属増感剤、感光色素、強色増感剤、カプ

ラー、高沸点溶剤、カブリ防止剤、安定剤、現像抑制剤、漂白促進剤、定着促進剤、混色防止剤、ホルマリンスカベンジャー、色調剤、硬膜剤、界面活性剤、増粘剤、可塑剤、スベリ剤、紫外線吸収剤、イラジエーション防止染料、フィルター光吸収染料、防ばい剤、ポリマーラテックス、重金属、帯電防止剤、マット剤等を、必要に応じて含有させることができる。

[0066] 上述したこれらの添加剤は、より詳しくは、リサーチディスクロージャー（以下「RD」と略す。）第176巻Item／17643（1978年12月）、同184巻Item／18431（1979年8月）、同187巻Item／18716（1979年11月）及び同308巻Item／308119（1989年12月）に記載されている。

[0067] これら三つのリサーチ・ディスクロージャーに示されている化合物種類と記載箇所を以下に掲載した。

[0068]

添加剤	RD17643		RD18716		RD308119	
	頁	分類	頁	分類	頁	分類
化学増感剤	23	III	648右上		96	III
増感色素	23	IV	648～649		996～8	IV
減感色素	23	IV			998	IV
染料	25～6	VIII	649～650		1003	VIII
現像促進剤	29	XXI	648右上			
カブリ抑制剤・安定剤	24	IV	649右上		1006～7	VI
増白剤	24	V			998	V
硬膜剤	26	X	651左		1004～5	X
界面活性剤	26～7	XI	650右		1005～6	XI
帯電防止剤	27	XII	650右		1006～7	XIII
可塑剤	27	XII	650右		1006	XII
スベリ剤	27	XII				
マット剤	28	XVI	650右		1008～9	XVI
バインダー	26	XXII			1003～4	IX

支持体 28 XVII 1009 XVII

実施例

[0069] 以下、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例において「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量%」を表す。

[0070] 〔導電性繊維層A〕

非特許文献1(Adv. Mater. 2002, 14, 833～837)に記載の方法を参考に、還元剤としてエチレングリコール(EG)を、形態制御剤兼保護コロイド剤としてポリビニルピロリドン(PVP:平均分子量40, 000)を使用し、かつ核形成工程と粒子成長工程とを分離して粒子形成を行い、銀ナノワイヤ分散液を調製した。

[0071] (核形成工程)

反応容器内で160℃に保持したEG液100mlを攪拌しながら、硝酸銀のEG溶液(硝酸銀濃度:1.5×10^{-4}モル/l)10mlを、一定の流量で10秒間かけて添加した。その後、160℃で5分間保持しながら銀イオンを還元して銀の核粒子を形成した。反応液は、ナノサイズの銀微粒子の表面プラズモン吸収に由来する黄色を呈しており、銀イオンが還元されて銀の微粒子(核粒子)が形成されたことを確認した。

[0072] (粒子成長工程)

上記核形成工程1を終了した後の核粒子を含む反応液を、攪拌しながら170℃に保持し、硝酸銀のEG溶液(硝酸銀濃度:1.0×10^{-1}モル/l)200mlと、PVPのEG溶液(ビニルピロリドン濃度換算:6.0×10^{-1}モル/l)200mlを、ダブルジェット法を用いて一定の流量で210分間かけて添加した。粒子成長工程において、30分毎に反応液を採取して電子顕微鏡で確認したところ、核形成工程で形成された核粒子が時間経過に伴ってワイヤ状の形態に成長しており、粒子成長工程における新たな微粒子の生成は認められなかった。最終的に得られた銀ナノワイヤについて、電子顕微鏡写真を撮影し、300個の銀ナノワイヤ粒子像の長軸方向及び短軸方向の粒径を測定して算術平均を求めた。短軸方向の平均粒径は100nm、長軸方向の平均粒径は21μmであった。

[0073] (脱塩水洗工程)

上記粒子形成工程を終了した反応液を室温まで冷却した後、分画分子量0．2μmの限外濾過膜を用いて脱塩水洗処理を施すと共に、溶媒をエタノールに置換した。最後に液量を100mlまで濃縮して銀ナノワイヤのEtOH分散液を調製した。

[0074] 〔導電性繊維層A〕

この銀ナノワイヤEtOH分散液とウレタンアクリレートの5%メチルイソブチルケトン溶液を銀ナノワイヤの濃度が0．5%になるように混合して塗布液を作製した。この塗布液を、下塗り層を施した厚さ100μm、透過率92%のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム基材上に、銀ナノワイヤの目付け量が0．25g／m^2となるように、スピンコーターを用いて塗布、乾燥して導電性繊維層Aを作製した。

[0075] 〔導電性繊維層B〕

精製済みの高純度単層カーボンナノチューブ(カーボン・ナノテクノロジーズ・インコーポレーテッド社製;以下「SWNT」)0．5部とウレタンアクリレート7部を含むメチルイソブチルケトン溶液をスピンコーターを用いて目付け量が0．25g／m^2となるように塗布、乾燥して導電性繊維層Bを作製した。

[0076] 〔導電性繊維層C〕

導電性繊維層Aの作製において、ウレタンアクリレートの25%メチルイソブチルケトン溶液を用いた以外は、同様の操作を行い、導電性繊維層Cを作製した。

[0077] 〔導電性繊維層D、E〕

上記、導電性繊維層Aの作製で用いた銀ナノワイヤのEtOH分散液を用いて、目付け量が0．25g／m^2となるようにスピンコーターを用いて塗布、乾燥した後カレンダー処理を施した。次いで、ウレタンアクリレートのメチルイソブチルケトン溶液をスピンコーターを用いて塗布し乾燥した。なお、ウレタンアクリレート層の膜厚は、銀ナノワイヤ層膜厚の20%　及び80%相当の厚さとなるように塗設量を調整し、導電性繊維層D、Eを作製した。

[0078] (透明導電性フィルム101の作製)

導電性繊維層Aの上に平均粒径30nmのITOナノ粒子とポリエステル系樹脂を含む分散液を、乾燥膜厚が300nmになるようスピンコーターを用いて塗布した後、110℃にて30分間乾燥して透明導電層を形成し、透明導電性フィルム101を作製した。

[0079] （透明導電性フィルム102～105の作製）

透明導電性フィルム101の導電性繊維層Aを導電性繊維層B、C、D、Eに変更した以外は同様の操作を行い、透明導電性フィルム102～105を作製した。

[0080] （透明導電性フィルム106、107の作製）

透明導電性フィルム103のITOナノ粒子を、それぞれATO（アンチモンドープ酸化スズ）ナノ粒子、AZO（アルミニウムドープ酸化亜鉛）ナノ粒子に変更した以外は同様の操作を行い、透明導電性フィルム106及び107を作製した。

[0081] （透明導電性フィルム108、109の作製）

透明導電性フィルム104、105のITOナノ粒子を、それぞれATOナノ粒子、AZOナノ粒子に変更した以外は同様の操作を行い、透明導電性フィルム108及び109を作製した。

[0082] （透明導電性フィルム110の作製）

導電性繊維層Aの作成において、下塗り層を施したPET基材フィルム上に、銀ナノワイヤEtOH分散液を用いずに、直接ITOナノ粒子のみを塗布、乾燥し、透明導電性フィルム110を作製した。

[0083] （透明導電性フィルム111、112の作製）

導電性繊維層B、Eの上に何も塗布しないままの状態を透明導電性フィルム111、112とした。

[0084] 以上のようにして得られた透明導電性フィルム101から112について、以下の方法にて全光線透過率、表面抵抗を求めた。

[0085] ［全光線透過率］

JIS K 7361－1:1997に準拠して、スガ試験機（株）製のヘイズメーターHGM－2Bを用いて測定した。

[0086] ［表面抵抗率］

JIS K 7194:1994（導電性プラスチックの4探針法による抵抗率試験方法）に準拠して、三菱化学社製ロレスターGP（MCP－T610型）を用いて、測定した。

[0087] 上記評価結果を表1に示す。

[0088] ［表1］

透明導電性フィルム	導電性繊維層	金属酸化物導電材料層	表面抵抗率（Ω）	透過率（%）	備　考
101	A	ITO	64	85	本発明
102	B	ITO	98	76	本発明
103	C	ITO	69	84	本発明
104	D	ITO	52	87	本発明
105	E	ITO	62	86	本発明
106	C	ATO	65	82	本発明
107	C	AZO	68	83	本発明
108	D	ATO	73	84	本発明
109	E	AZO	70	85	本発明
110	－	ITO	150	88	比較例
111	B	－	92	78	比較例
112	E	－	60	87	比較例

[0089] （ED電子ペーパーの作製）

ジメチルスルホキシドの2．5g中に、ヨウ化ナトリウムを90mg、ヨウ化銀を75mgを加えて完全に溶解させた後に、酸化チタン0．5gを加えて超音波分散機にて酸化チタンを分散させた。この溶液にポリビニルアルコール（ケン化度約87～89%、重合度4500）を150mg加えて120℃に加熱しながら1時間攪拌し、電解質溶液を得た。

[0090] 対抗電極として、厚さ1．5mmで2cm×4cmのガラス基板上に、公知のスパッタリング法でCu膜を全面に形成した後、フォトリソグラフ法を用いて電極間隔30μm、電極幅180μmのパターンをガラス基板の長手方向に形成し、電解メッキによりCu極上に銀を10μm堆積させて、銀電極を得た。

[0091] 上記電解質溶液に平均粒子径が20μmのポリアクリル製の球形ビーズを体積分率として4体積%になるように加えて攪拌した溶液を、上記銀電極と透明導電性フィルム101～112の間に挟み込み、9．8kPaの圧力で押圧し、周辺部を封止して表示素子201～212を作製した。重ね合わされた2cm×2cmの部分が表示部であり、残りの部分がリード部として用いられる。

[0092] 以上のようにして得られた表示素子201～212について白／黒変換応答速度を以下の方法にて求めた。

[0093] ［白／黒変換応答速度］

図1に示すように銀電極1と透明導電性フィルム2を単1電池（電源4）でつなぎ、スイッチを入れてから、目視で完全に白から黒に変わる時間を10回測定してその平均時間を求め、表示素子210の平均時間を1．0とする相対値として求めた。相対値が小さいほど応答性が早く面電極特性に優れることを意味する。

[0094] （有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）の作製）

上記で作製した透明導電性フィルム101～112を第1電極とした以外は同様にして、以下の手順で有機EL素子301～312を作製した。

[0095] 〈正孔輸送層の形成〉

第1電極上に、1，2－ジクロロエタン中に1質量％となるように正孔輸送材料の4，4′－ビス〔N－（1－ナフチル）－N－フェニルアミノ〕ビフェニル（NPD）を溶解させた正孔輸送層形成用塗布液をスピンコート装置で塗布した後、80℃、60分間乾燥して、厚さ40nmの正孔輸送層を形成した。

[0096] 〈発光層の形成〉

正孔輸送層が形成された各フィルム上に、ホスト材のポリビニルカルバゾール（PVK）に対して、赤ドーパント材$Btp_2Ir(acac)$が1質量％、緑ドーパント材$Ir(ppy)_3$が2質量％、青ドーパント材FIr（pic）が3質量％にそれぞれなるように混合し、PVKと3種ドーパントの全固形分濃度が1質量％となるように1，2－ジクロロエタン中に溶解させた発光層形成用塗布液をスピンコート装置で塗布した後、100℃、10分間乾燥して、厚さ60nmの発光層を形成した。

[0097] 〈電子輸送層の形成〉

形成した発光層上に、電子輸送層形成用材料としてLiFを5×10^{-4}Paの真空下にて蒸着し、厚さ0．5nmの電子輸送層を形成した。

[0098] 〈第2電極の形成〉

形成した電子輸送層の上に、第2電極形成用材料としてAlを5×10^{-4}Paの真空下にて蒸着し、厚さ100nmの第2電極を形成した。

[0099] 〈封止膜の形成〉

形成した電子輸送層の上に、ポリエチレンテレフタレートを基材とし、Al_2O_3を厚さ300nmで蒸着した可撓性封止部材を使用した。第1電極及び第2電極の外部取り出

し端子が形成出来る様に端部を除き第2電極の周囲に接着剤を塗り、可撓性封止部材を貼合した後、熱処理で接着剤を硬化させた。

[0100] ［発光輝度ムラ］

KEITHLEY製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流電圧を有機EL素子に印加し発光させた。200cd／m^2で発光させた有機EL素子301～312について、50倍の顕微鏡で各々の発光ムラを観察した。

[0101] 発光ムラの評価基準

◎:9割以上が均一に発光している。

○:8割以上が均一に発光している。

△:7割以上が均一に発光している。

×:7割未満しか発光していない。

[0102] 上記評価結果を表2及び表3に示す。

[0103] ［表2］

表示素子	導電性繊維層	金属酸化物導電材料層	応答速度相対値	発光ムラ	備　考
201	A	ITO	0.45	◎	本発明
202	B	ITO	0.7	○	本発明
203	C	ITO	0.5	◎	本発明
204	D	ITO	0.35	◎	本発明
205	E	ITO	0.4	◎	本発明
206	C	ATO	0.5	◎	本発明
207	C	AZO	0.5	◎	本発明
208	D	ATO	0.5	◎	本発明
209	E	AZO	0.6	◎	本発明
210	－	ITO	1	△	比較例
211	B	－	3	×	比較例
212	E	－	2.5	×	比較例

[0104] ［表3］

有機EL素子	発光ムラ	備　考
301	◎	本発明
302	○	本発明
303	◎	本発明
304	◎	本発明
305	◎	本発明
306	◎	本発明
307	◎	本発明
308	◎	本発明
309	◎	本発明
310	△	比較例
311	×	比較例
312	×	比較例

[0105] 表1の表面抵抗では大きな差異がないにも関わらず、表2及び表3から明らかなように、本発明に係る試料はエレクトロデポジション法を用いた表示素子において、白／黒変換応答速度が速いことがわかる。また、有機EL素子においても発光ムラが少ないことがわかる。これは、透明導電材料の面内均一性が高く、表面の平滑性が高いことによるものと思われる。すなわち、本発明の手段により、導電性、透明性、及びフレキシビリティ性に優れ、かつ平滑性が高くて安価な透明導電性フィルム及びその製造方法を提供することができる。

請求の範囲

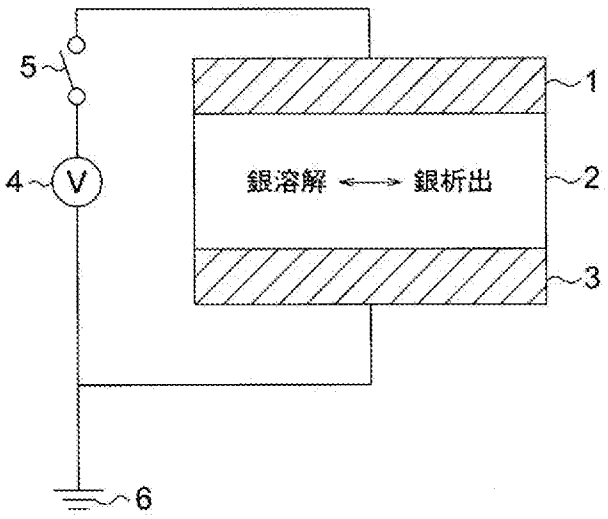
[1] 透明フィルム基材上に透明導電層を形成した透明導電性フィルムであって、当該透明導電層が、導電性繊維層上に金属酸化物導電材料層を積層した構成の層であることを特徴とする透明導電性フィルム。

[2] 前記導電性繊維層が、金属ナノワイヤまたはカーボンナノチューブを含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の透明導電性フィルム。

[3] 前記金属酸化物導電材料層が、インジウム、亜鉛、錫から選ばれる金属の酸化物を含有することを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の透明導電性フィルム。

[4] 請求の範囲第1項から第3項のいずれか一項に記載の透明導電性フィルムの製造方法であって、導電性繊維を透明フィルム基材上に堆積した後、その堆積により形成された導電性繊維層の表面から導電性繊維が突出するようにバインダーを塗布し、さらにその上に金属酸化物導電材料層を形成することを特徴とする透明導電性フィルムの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/071662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01B5/14(2006.01)i, *B32B9/00*(2006.01)i, *H01B13/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01B5/14, B32B9/00, H01B13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-260573 A (Hokuriku Electric Industry Co., Ltd.), 22 September, 2000 (22.09.00), Claims; Par. Nos. [0011] to [0019]; Fig. 1 (Family: none)	1,3 2,4
A	JP 2007-229989 A (Takiron Co., Ltd.), 13 September, 2007 (13.09.07), Claims (Family: none)	1-4
A	JP 2006-59680 A (Fujikura Ltd.), 02 March, 2006 (02.03.06), Claims (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 January, 2009 (23.01.09)	03 February, 2009 (03.02.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/071662

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-12484 A (TDK Corp.), 18 January, 2007 (18.01.07), Claims & US 2007/0182457 A1	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０７１６６２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B5/14(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B5/14, B32B9/00, H01B13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	JP 2000-260573 A（北陸電気工業株式会社）2000.09.22,　【特許請求の範囲】、【００１１】－【００１９】、【図１】（ファミリーなし）	１、３
A		２、４
A	JP 2007-229989 A（タキロン株式会社）2007.09.13,　【特許請求の範囲】（ファミリーなし）	１－４
A	JP 2006-59680 A（株式会社フジクラ）2006.03.02,　【特許請求の範囲】（ファミリーなし）	１－４

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２３．０１．２００９	国際調査報告の発送日 ０３．０２．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　２９３０ 前田　寛之 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ａ	JP 2007-12484 A（ＴＤＫ株式会社）2007.01.18, 【特許請求の範囲】 & US 2007/0182457 A1	１－４