

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5930833号
(P5930833)

(45) 発行日 平成28年6月8日(2016.6.8)

(24) 登録日 平成28年5月13日(2016.5.13)

(51) Int.Cl.			F I		
HO 1 B	5/14	(2006.01)	HO 1 B	5/14	A
GO 6 F	3/041	(2006.01)	GO 6 F	3/041	4 0 0
HO 1 B	1/22	(2006.01)	GO 6 F	3/041	4 2 0
HO 1 B	13/00	(2006.01)	HO 1 B	1/22	A
HO 1 L	31/04	(2014.01)	HO 1 B	5/14	B
請求項の数 16 (全 51 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号	特願2012-103560 (P2012-103560)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成24年4月27日 (2012.4.27)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2013-225461 (P2013-225461A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成25年10月31日 (2013.10.31)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成25年11月29日 (2013.11.29)		弁理士 中島 淳
(31) 優先権主張番号	特願2011-102135 (P2011-102135)	(74) 代理人	100084995
(32) 優先日	平成23年4月28日 (2011.4.28)		弁理士 加藤 和詳
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100099025
(31) 優先権主張番号	特願2012-19250 (P2012-19250)		弁理士 福田 浩志
(32) 優先日	平成24年1月31日 (2012.1.31)	(72) 発明者	田中 智史
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
(31) 優先権主張番号	特願2012-68239 (P2012-68239)		富士フイルム株式会社内
(32) 優先日	平成24年3月23日 (2012.3.23)	(72) 発明者	中平 真一
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性部材、その製造方法、タッチパネル及び太陽電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と、前記基材上に設けられた導電性層と、前記基材と前記導電性層との間に設けられた中間層と、を含み、

前記導電性層は、金属元素 (a) を含み平均短軸長が 5 nm ~ 60 nm である金属ナノワイヤと、Si、Ti、Zr および Al からなる群より選ばれる元素 (b) のアルコキシド化合物を加水分解及び重縮合して得られるゾルゲル硬化物を含み、

前記導電性層に含まれる前記金属元素 (a) の物質質量に対する、前記導電性層に含まれる前記元素 (b) の物質質量の比が 0.10 / 1 ~ 2.2 / 1 の範囲にあり、

前記導電性層中の前記金属ナノワイヤの含有量は、0.001 g / m² ~ 0.100 g / m² の範囲であり、

前記導電性層の平均膜厚が 0.005 μm ~ 0.5 μm であり、

前記中間層は、前記導電性層に接し且つ前記金属ナノワイヤと相互作用可能な官能基を有する化合物を含む、導電性部材。

【請求項 2】

基材と、前記基材上に設けられた導電性層と、前記基材と前記導電性層との間に設けられた中間層と、を含み、

前記導電性層は、金属元素 (a) を含み平均短軸長が 5 nm ~ 60 nm である金属ナノワイヤ、並びに、下記一般式 (1) で示される部分構造、下記一般式 (2) で示される部分構造、及び一般式 (3) で示される部分構造からなる群より選択される少なくとも 1 つ

の構造を含むゾルゲル硬化物を含有し、かつ、

前記導電性層に含まれる前記金属元素 (a) の物質量に対する、前記導電性層に含まれる前記元素 (b) の物質量の比が $0.10/1 \sim 22/1$ の範囲にあり、

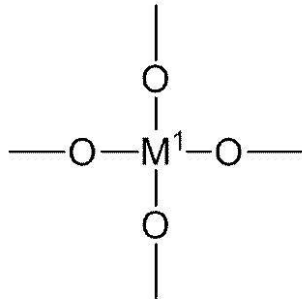
前記導電性層中の前記金属ナノワイヤの含有量は、 $0.001 \text{ g/m}^2 \sim 0.100 \text{ g/m}^2$ の範囲であり、

前記導電性層の平均膜厚が $0.005 \text{ }\mu\text{m} \sim 0.5 \text{ }\mu\text{m}$ であり、

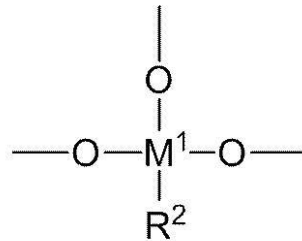
前記中間層は、前記導電性層に接し且つ前記金属ナノワイヤと相互作用可能な官能基を有する化合物を含む、導電性部材。

【化 1】

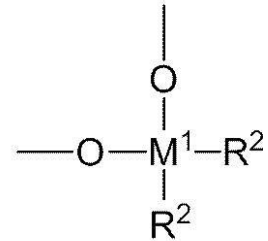
一般式 (1)



一般式 (2)



一般式 (3)



10

20

(式中、 M^1 は Si、Ti および Zr からなる群より選ばれる元素を示し、 R^2 はそれぞれ独立に水素原子または炭化水素基を示す。)

【請求項 3】

基材と、前記基材上に設けられた導電性層と、前記基材と前記導電性層との間に設けられた中間層と、を含み、

前記導電性層は、金属元素 (a) を含み平均短軸長が $5 \text{ nm} \sim 60 \text{ nm}$ の金属ナノワイヤと、Si、Ti、Zr および Al からなる群より選ばれる元素 (b) のアルコキシド化合物を加水分解及び重縮合して得られるゾルゲル硬化物を含み、

前記導電性層に含まれる前記金属ナノワイヤの質量に対する、前記導電性層において加水分解及び重縮合により前記ゾルゲル硬化物を形成する前記アルコキシド化合物の質量の比が $0.25/1 \sim 30/1$ の範囲にあり、

30

前記導電性層中の前記金属ナノワイヤの含有量は、 $0.001 \text{ g/m}^2 \sim 0.100 \text{ g/m}^2$ の範囲であり、

前記導電性層の平均膜厚が $0.005 \text{ }\mu\text{m} \sim 0.5 \text{ }\mu\text{m}$ であり、

前記中間層は、前記導電性層に接し且つ前記金属ナノワイヤと相互作用可能な官能基を有する化合物を含む、導電性部材。

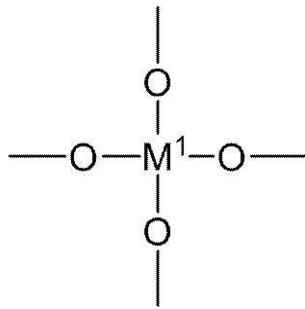
【請求項 4】

前記ゾルゲル硬化物が、下記一般式 (1) で示される部分構造、下記一般式 (2) で示される部分構造、及び一般式 (3) で示される部分構造からなる群より選択される少なくとも 1 つの構造を含む、請求項 3 に記載の導電性部材。

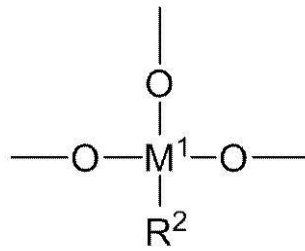
40

【化 2】

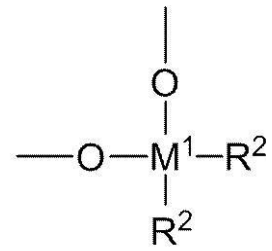
一般式(1)



一般式(2)



一般式(3)

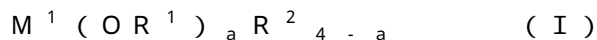


10

(式中、 M^1 は Si、Ti および Zr からなる群より選ばれる元素を示し、 R^2 はそれぞれ独立に水素原子または炭化水素基を示す。)

【請求項 5】

前記アルコキシド化合物が、下記一般式 (I) で示される化合物を含む請求項 1 または請求項 3 に記載の導電性部材。



(式中、 M^1 は Si、Ti および Zr からなる群より選ばれる元素を示し、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子または炭化水素基を示し、 a は 2 ~ 4 の整数を示す。)

20

【請求項 6】

M^1 が Si である請求項 2、請求項 4 または請求項 5 に記載の導電性部材。

【請求項 7】

前記金属ナノワイヤが、銀ナノワイヤである請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか一項に記載の導電性部材。

【請求項 8】

前記導電性層の表面から測定した表面抵抗率が、 $1,000 \text{ } \Omega/\square$ 以下である請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか一項に記載の導電性部材。

【請求項 9】

前記導電性層が、導電性領域および非導電性領域を含み、かつ少なくとも前記導電性領域が前記金属ナノワイヤを含む請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか一項に記載の導電性部材。

30

【請求項 10】

前記官能基が、アミド基、アミノ基、メルカプト基、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基およびホスホン酸基、並びに、これらの基の塩からなる群より選ばれる請求項 1 ~ 請求項 9 のいずれか一項に記載の導電性部材。

【請求項 11】

前記導電性層の表面に対して、連続加重引掻試験機を使用し、 125 g/cm^2 の圧力でガーゼを押し付け、50 往復擦る耐磨耗試験を行った場合、前記耐磨耗試験前の導電性層の表面抵抗率 (Ω/\square) に対する前記耐磨耗試験後の導電性層の表面抵抗率 (Ω/\square) の比が 100 以下である請求項 1 ~ 請求項 10 のいずれか一項に記載の導電性部材。

40

【請求項 12】

屈曲試験に供される前の前記導電性部材の前記導電性層の表面抵抗率 (Ω/\square) に対する、前記屈曲試験に供された後の前記導電性層の表面抵抗率 (Ω/\square) の比が 5.0 以下であり、

前記屈曲試験が、直径 10 mm の円筒マンドレルを備える円筒形マンドレル屈曲試験器を用いて、前記導電性部材を 20 回曲げ試験に供することである、請求項 1 ~ 請求項 11 のいずれか一項に記載の導電性部材。

【請求項 13】

(a) 前記基材上に、金属ナノワイヤの質量に対する前記アルコキシド化合物の質量の

50

比が 0.25 / 1 ~ 30 / 1 の範囲で、前記金属ナノワイヤおよび前記アルコキシド化合物を含む液状組成物を塗布して、当該液状組成物の液膜を前記基材上に形成すること、並びに、

(b) 前記液膜中の前記アルコキシド化合物を加水分解および重縮合させて前記ゾルゲル硬化物を得ること、

を含み、

さらに、前記(a)に先だって、前記基材における前記液膜が形成される表面に、少なくとも一層の前記中間層を形成すること、

を含む、請求項 3 に記載の導電性部材の製造方法。

【請求項 14】

10

前記導電性層が非導電性領域と導電性領域とを有するように、前記(b)の後に、さらに

(c) 前記導電性層にパターン状の非導電性領域を形成すること、を含む請求項 13 に記載の導電性部材の製造方法。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 請求項 12 のいずれか一項に記載の導電性部材を含むタッチパネル。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 請求項 12 のいずれか一項に記載の導電性部材を含む太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、導電性部材、その製造方法、タッチパネル及び太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、金属ナノワイヤのような導電性繊維を含む導電性層を有する導電性部材が提案されている(例えば、特表 2009-505358 号公報参照)。この導電性部材は、基材上に、複数の金属ナノワイヤを含む導電性層を備えるものである。この導電性部材は、例えば導電性層中にマトリックスとしての光硬化性組成物を含有すると、パターン露光およびそれに引き続く現像によって、所望の導電性領域と非導電性領域とを含む導電性層を有する導電性部材に容易に加工され得る。この加工された導電性部材は、例えばタッチパネルとして、または太陽電池の電極としての用途に供することができる。

30

上記の導電性部材の導電性層は、物理的および機械的な性質を向上させるため、マトリックス材中に導電性部材が分散または埋め込まれたものとするとも記載されている。そして、このようなマトリックス材として、ゾルゲルマトリックスのような無機材料が例示されている(例えば、特許文献 1 の段落 0045 ~ 0046 及び 0051 参照)。

高い透明性と高い導電性を兼ね備えた導電性層として、透明樹脂と金属ナノワイヤのようなファイバー状の導電性物質とを含有する導電性層を基材上に設けた導電性部材が提案されている。上記の透明樹脂として、アルコキシシラン、アルコキシチタン等の化合物をゾルゲル法により熱重合させた樹脂が例示されている(例えば、特許文献 2 および特許文献 3)。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特表 2009-505358 号公報

【特許文献 2】特開 2010-121040 号公報

【特許文献 3】特開 2011-29098 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記の導電性部材は、例えば鉛筆、タッチパネル操作具のような先端のとがった用具で

50

導電性層の表面を擦る等のタッチパネルの操作が繰り返されると、導電性層の表面が傷ついたり摩耗したりしてしまうため、依然として導電性層の膜強度および耐摩耗性に改善の余地があった。

上記の導電性部材は、高温の雰囲気、又は、高温かつ高湿度の雰囲気の下に長時間晒されると、導電性および透明性のうちの少なくとも一つが低下してしまう場合がある。

上記の導電性部材は、可撓性のあるタッチパネルに供される場合には、長期に亘って繰り返し折り曲げられる操作を受け、導電性層にひび割れ等が発生して導電性の低下をきたすことがあるため、耐屈曲性に改善の余地がある。

金属ナノワイヤを含む導電性層を備えた導電性部材において、高い導電性と高い透明性を有すると共に、膜強度が高く、耐摩耗性に優れ、耐熱性及び耐湿熱性に優れ、かつ耐屈曲性に優れる導電性部材が要望されていた。

10

【0005】

従って、本発明が解決しようとする課題は、高い導電性と高い透明性と、を有すると共に、耐摩耗性、耐熱性、及び耐湿熱性に優れ、且つ、耐屈曲性に優れる導電性部材及びその製造方法、並びに当該導電性部材を用いたタッチパネルおよび太陽電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記課題を解決する本発明は、以下のとおりである。

< 1 > 基材と、前記基材上に設けられた導電性層と、前記基材と前記導電性層との間に設けられた中間層と、を含み、

20

前記導電性層は、金属元素 (a) を含み平均短軸長が $5 \text{ nm} \sim 60 \text{ nm}$ である金属ナノワイヤと、 Si、Ti、Zr および Al からなる群より選ばれる元素 (b) のアルコキシド化合物を加水分解及び重縮合して得られるゾルゲル硬化物を含み、

前記導電性層に含まれる前記金属元素 (a) の物質質量に対する、前記導電性層に含まれる前記元素 (b) の物質質量の比が $0.10 / 1 \sim 2.2 / 1$ の範囲にあり、

前記導電性層中の前記金属ナノワイヤの含有量は、 $0.001 \text{ g} / \text{m}^2 \sim 0.100 \text{ g} / \text{m}^2$ の範囲であり、

前記導電性層の平均膜厚が $0.005 \text{ } \mu\text{m} \sim 0.5 \text{ } \mu\text{m}$ であり、

前記中間層は、前記導電性層に接し且つ前記金属ナノワイヤと相互作用可能な官能基を有する化合物を含む、導電性部材。

30

< 2 > 基材と、前記基材上に設けられた導電性層と、前記基材と前記導電性層との間に設けられた中間層と、を含み、

前記導電性層は、金属元素 (a) を含み平均短軸長が $5 \text{ nm} \sim 60 \text{ nm}$ である金属ナノワイヤ、並びに、下記一般式 (1) で示される部分構造、下記一般式 (2) で示される部分構造、及び一般式 (3) で示される部分構造からなる群より選択される少なくとも1つの構造を含むゾルゲル硬化物を含有し、かつ、

前記導電性層に含まれる前記金属元素 (a) の物質質量に対する、前記導電性層に含まれる前記元素 (b) の物質質量の比が $0.10 / 1 \sim 2.2 / 1$ の範囲にあり、

前記導電性層中の前記金属ナノワイヤの含有量は、 $0.001 \text{ g} / \text{m}^2 \sim 0.100 \text{ g} / \text{m}^2$ の範囲であり、

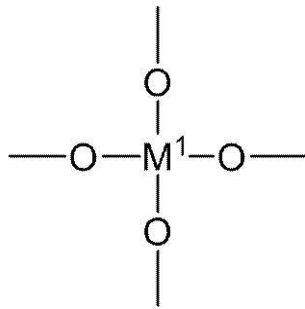
40

前記導電性層の平均膜厚が $0.005 \text{ } \mu\text{m} \sim 0.5 \text{ } \mu\text{m}$ であり、

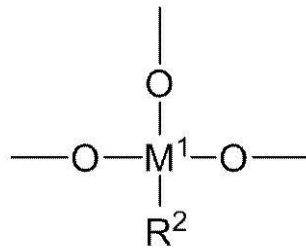
前記中間層は、前記導電性層に接し且つ前記金属ナノワイヤと相互作用可能な官能基を有する化合物を含む、導電性部材。

【化 1】

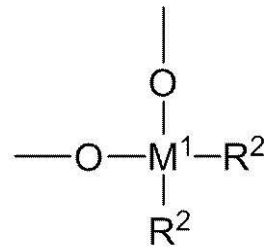
一般式(1)



一般式(2)



一般式(3)



10

(式中、 M^1 は Si、Ti および Zr からなる群より選ばれる元素を示し、 R^2 はそれぞれ独立に水素原子または炭化水素基を示す。)

< 3 > 基材と、前記基材上に設けられた導電性層と、前記基材と前記導電性層との間に設けられた中間層と、を含み、

前記導電性層は、金属元素 (a) を含み平均短軸長が 5 nm ~ 60 nm の金属ナノワイヤと、Si、Ti、Zr および Al からなる群より選ばれる元素 (b) のアルコキシド化合物を加水分解及び重縮合して得られるゾルゲル硬化物を含み、

20

前記導電性層に含まれる前記金属ナノワイヤの質量に対する、前記導電性層において加水分解及び重縮合により前記ゾルゲル硬化物を形成する前記アルコキシド化合物の質量の比が 0.25 / 1 ~ 30 / 1 の範囲にあり、

前記導電性層中の前記金属ナノワイヤの含有量は、0.001 g / m² ~ 0.100 g / m² の範囲であり、

前記導電性層の平均膜厚が 0.005 μm ~ 0.5 μm であり、

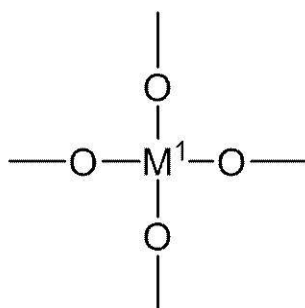
前記中間層は、前記導電性層に接し且つ前記金属ナノワイヤと相互作用可能な官能基を有する化合物を含む、導電性部材。

< 4 > 前記ゾルゲル硬化物が、下記一般式 (1) で示される部分構造、下記一般式 (2) で示される部分構造、及び一般式 (3) で示される部分構造からなる群より選択される少なくとも 1 つの構造を含む、< 3 > に記載の導電性部材。

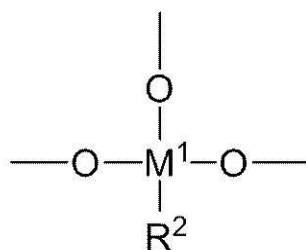
30

【化 2】

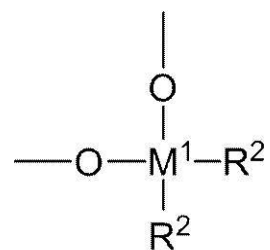
一般式(1)



一般式(2)



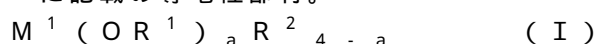
一般式(3)



40

(式中、 M^1 は Si、Ti および Zr からなる群より選ばれる元素を示し、 R^2 はそれぞれ独立に水素原子または炭化水素基を示す。)

< 5 > 前記アルコキシド化合物が、下記一般式 (I) で示される化合物を含む < 1 > 又は < 3 > に記載の導電性部材。



(式中、 M^1 は Si、Ti および Zr からなる群より選ばれる元素を示し、 R^1 および R

50

² はそれぞれ独立に水素原子または炭化水素基を示し、a は 2 ~ 4 の整数を示す。)

【 0 0 0 7 】

< 6 > M¹ が Si である < 2 >、< 4 > または < 5 > に記載の導電性部材。

< 7 > 前記金属ナノワイヤが、銀ナノワイヤである < 1 > ~ < 6 > のいずれか一項に記載の導電性部材。

< 8 > 前記導電性層の表面から測定した表面抵抗率が、1 / 1000 以下である < 1 > ~ < 7 > のいずれか一項に記載の導電性部材。

< 9 > 前記導電性層が、導電性領域および非導電性領域を含み、かつ少なくとも前記導電性領域が前記金属ナノワイヤを含む < 1 > ~ < 8 > のいずれか一項に記載の導電性部材。

10

< 1 0 > 前記官能基が、アミド基、アミノ基、メルカプト基、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基およびホスホン酸基、並びに、これらの基の塩からなる群より選ばれる < 1 > ~ < 9 > のいずれか一項に記載の導電性部材。

< 1 1 > 前記導電性層の表面に対して、連続加重引掻試験機を使用し、125 g / cm² の圧力でガーゼを押し付け、50 往復擦る耐磨耗試験を行った場合、前記耐磨耗試験前の導電性層の表面抵抗率 (/) に対する前記耐磨耗試験後の導電性層の表面抵抗率 (/) の比が 100 以下である < 1 > ~ < 1 0 > のいずれか一項に記載の導電性部材。

< 1 2 > 屈曲試験に供される前の前記導電性部材の前記導電性層の表面抵抗率 (/) に対する、前記屈曲試験に供された後の前記導電性層の表面抵抗率 (/) の比が 5

20

. 0 以下であり、
前記屈曲試験が、直径 10 mm の円筒マンドレルを備える円筒形マンドレル屈曲試験器を用いて、前記導電性部材を 20 回曲げ試験に供することである < 1 > ~ < 1 1 > のいずれか一項に記載の導電性部材。

【 0 0 0 8 】

< 1 3 > (a) 前記基材上に、金属ナノワイヤの質量に対する前記アルコキシド化合物の質量の比が 0.25 / 1 ~ 30 / 1 の範囲で、前記金属ナノワイヤおよび前記アルコキシド化合物を含む液状組成物を塗布して、当該液状組成物の液膜を前記基材上に形成すること、並びに、(b) 前記液膜中の前記アルコキシド化合物を加水分解および重縮合させて前記ゾルゲル硬化物を得ること、を含み、さらに、前記 (a) に先だって、前記基材における前記液膜が形成される表面に、少なくとも一層の前記中間層を形成すること、を含む、< 3 > に記載の導電性部材の製造方法。

30

< 1 4 > 前記導電性層が非導電性領域と導電性領域とを有するように、前記 (b) の後に、さらに (c) 前記導電性層にパターン状の非導電性領域を形成すること、を含む < 1 3 > に記載の導電性部材の製造方法。

< 1 5 > < 1 > ~ < 1 2 > のいずれか一項に記載の導電性部材を含むタッチパネル。

< 1 6 > < 1 > ~ < 1 2 > のいずれか一項に記載の導電性部材を含む太陽電池。

【発明の効果】

40

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、高い導電性と高い透明性と、を有すると共に、耐摩耗性、耐熱性、及び耐湿熱性に優れ、且つ、耐屈曲性に優れる導電性部材及びその製造方法、並びに当該導電性部材を用いたタッチパネルおよび太陽電池が提供され得る。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 0 】

【図 1】本発明の第一の実施形態に係る導電性部材の第一の例示的態様を示す概略断面図である。

【図 2】本発明の第一の実施形態に係る導電性部材の第二の例示的態様を示す概略断面図である。

50

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の導電性部材について詳細に説明する。

本開示において「工程」とは、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない工程であっても、その工程の所期の作用を達成するものであれば、その範囲に包含する。

数値範囲の表示（「 m 以上 n 以下」または「 $m \sim n$ 」）は、当該数値範囲の下限值として表示される数値（ m ）を最小値として含み、当該数値範囲の上限値として表示される数値（ n ）を最大値として含む範囲を示す。

組成物中のある成分の量について言及する場合において、組成物中に当該成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に別途定義しない限り、当該量は、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

10

【0012】

本明細書において「光」という語は、可視光線のみならず、紫外線、エックス線、ガンマ線などの高エネルギー線、電子線のような粒子線等を含む概念として用られる。

本明細書中、アクリル酸、メタクリル酸のいずれか或いは双方を示すため「（メタ）アクリル酸」と、アクリレート、メタクリレートのいずれか或いは双方を示すため「（メタ）アクリレート」と、それぞれ表記することがある。

含有量は特に断りのない限り、質量換算で示し、特に断りのない限り、質量％は、組成物の総量に対する割合を表し、「固形分」とは、組成物中の溶剤を除く成分を表す。

20

【0013】

<<<導電性部材>>>

本発明の一実施形態である導電性部材は、基材と、前記基材上に設けられた導電性層とを少なくとも有する。前記導電性層は、金属元素（ a ）を含み且つ平均短軸長が 150 nm 以下である金属ナノワイヤ、並びに、 Si 、 Ti 、 Zr および Al からなる群より選ばれる元素（ b ）のアルコキシド化合物を加水分解及び重縮合して得られるゾルゲル硬化物を少なくとも含む。前記導電性層は、下記条件（ i ）または（ ii ）の少なくとも一つを満たす。

（ i ）前記導電性層に含まれる前記元素（ b ）の物質質量と、前記導電性層に含まれる前記金属元素（ a ）の物質質量との比〔（前記元素（ b ）のモル数）/（前記金属元素（ a ）のモル数）〕が $0.10/1 \sim 22/1$ の範囲にある。

30

（ ii ）前記導電性層においてゾルゲル硬化物の形成に使用される前記アルコキシド化合物の質量と、前記導電性層に含まれる前記金属ナノワイヤの質量の比〔（アルコキシド化合物の含有量）/（金属ナノワイヤの含有量）〕が $0.25/1 \sim 30/1$ の範囲にある。

【0014】

導電性層は、前述の金属ナノワイヤの使用量に対する特定アルコキシド化合物の使用量の比率、即ち、〔（特定アルコキシド化合物の質量）/（金属ナノワイヤの質量）〕の比が $0.25/1 \sim 30/1$ の範囲で形成され得る。上記質量比が $0.25/1$ 以上である場合、透明性が優れると同時に、耐摩耗性、耐熱性、耐湿熱性および耐屈曲性の全てが優れた導電性層となり得る。上記質量比が $30/1$ 以下である場合、導電性および耐屈曲性が優れた導電性層となり得る。

40

上記質量比は、より好ましくは $0.5/1 \sim 25/1$ の範囲、更に好ましくは $1/1 \sim 20/1$ 、最も好ましくは $2/1 \sim 15/1$ の範囲である。前記質量比を好ましい範囲とすることで、得られた導電性層は、高い導電性と高い透明性（全光透過率及びヘイズ）と、を有すると共に、耐摩耗性、耐熱性および耐湿熱性に優れ、かつ耐屈曲性に優れることになり、好適な物性を有する導電性部材を安定的に得ることができる。

【0015】

最適な態様として、導電性層において、前記元素（ b ）の物質質量と、前記金属元素（ a ）の物質質量との比〔（前記元素（ b ）のモル数）/（前記金属元素（ a ）のモル数）〕が

50

0.10/1 ~ 2.2/1 の範囲にある態様が挙げられる。前記モル比は、より好ましくは 0.20/1 ~ 1.8/1、更に好ましくは 0.45/1 ~ 1.5/1、最も好ましくは 0.90/1 ~ 1.1/1 の範囲である。

前記モル比が上記範囲にあると、前記導電性層は、導電性と透明性とが両立し、且つ、物性の観点からは、耐摩耗性、耐熱性、耐湿熱性に優れ、且つ、耐屈曲性にも優れたものとなり得る。

導電性層の形成時に用いられた特定アルコキシド化合物は、加水分解及び重縮合により消尽され、導電性層中にはアルコキシド化合物は実質的に存在しないが、得られた導電性層には、特定アルコキシド化合物由来の Si 等である元素 (b) が含まれる。含有する Si 等の元素 (b) と金属ナノワイヤ由来の金属元素 (a) との物質質量比を上記範囲に調整することで、優れた特性を有する導電性層が形成される。

10

【0016】

導電性層における特定テトラアルコキシド化合物由来の Si、Ti、Zr および Al からなる群より選ばれる元素 (b) 成分、及び、金属ナノワイヤ由来の金属元素 (a) 成分は以下の方法で解析可能である。

即ち、導電性層を X 線光電子分析 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)) に付することで、前記物質質量比、すなわち、(元素 (b) 成分モル数) / (金属元素 (a) 成分モル数) の値を算出する。しかし、ESCA による分析方法では元素によって測定感度が異なるために、得られた値は必ずしも直ちに元素成分のモル比を示すものではない。このため、予め元素成分のモル比が既知の導電性層を用いて検量線を作成し、その検量線から実際の導電性層の前記物質質量比を計算することが可能となる。本明細書における、前記各元素のモル比は、上記方法に算出した値を用いている。

20

【0017】

前記導電性部材は、高い導電性と高い透明性を有すると共に、耐摩耗性、耐熱性及び耐湿熱性に優れ、かつ耐屈曲性に優れ得るという効果を奏する。その理由は必ずしも明らかではないが、以下のような理由によるものと推定される。

即ち、導電性層が金属ナノワイヤを含み、かつ特定アルコキシド化合物を加水分解及び重縮合して得られるゾルゲル硬化物であるマトリックスを含んでいることにより、マトリックスとして一般的な有機高分子樹脂 (例えば、アクリル系樹脂、ビニル重合系樹脂など) を含む導電性層の場合に比べて、導電性層に含まれるマトリックスの割合が少ない範囲であっても、空隙が少なく、且つ、架橋密度の高い緻密な導電性層が形成されるため、耐摩耗性、耐熱性及び耐湿熱性に優れた導電性層が得られる。さらに、銀ナノワイヤに代表される金属ナノワイヤの調製時に使用された分散剤としての親水性基を有するポリマーが、金属ナノワイヤ同士の接触を少なくとも幾分かは妨げていると推測されるが、本発明による導電性要素においては、上記ゾルゲル硬化物の形成過程で、金属ナノワイヤを覆っている上記の分散剤が剥離され、さらに特定アルコキシド化合物が重縮合する際に、結果として金属ナノワイヤ表面を被覆した状態で存在するポリマー層が収縮するために、近傍に存在し、互いに多数で接触している金属ナノワイヤ同士の接触点が増加する。これらの作用により、近傍に存在する金属ナノワイヤ同士の接触点が増加して、高い導電性がもたらされると同時に、層を形成するために必要なマトリックスの量が少ないことにより高い透明性が得られるものと考えている。そして、特定アルコキシド化合物由来の元素 (b) / 金属ナノワイヤ由来の金属元素 (a) の含有モル比が 0.10/1 ~ 2.2/1 の範囲とされ、特定アルコキシド化合物 / 金属ナノワイヤの質量比が 0.25/1 ~ 3.0/1 の範囲とされていることのいずれかを満たすことで、上記の作用がバランスよく高まり、導電性と透明性が維持されつつ、耐摩耗性、耐熱性及び耐湿熱性に優れると同時に、耐屈曲性にも優れるという効果がもたらされるものと推定している。

30

40

以下、本発明の導電性部材を構成する各要素について詳細に説明する。

【0018】

<< 基材 >>

上記基材としては、導電性層を担うことができるものである限り、目的に応じて種々の

50

ものを使用することができる。一般的には、板状またはシート状のものが使用される。

基材は、透明であっても、不透明であってもよい。基材を構成する素材としては、例えば、白板ガラス、青板ガラス、シリカコート青板ガラス等の透明ガラス；ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエステル、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド、ポリイミド等の合成樹脂；アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス等の金属；セラミック、半導体基板に使用されるシリコンウエハーなどを挙げることができる。これらの基材の導電性層が形成される表面は、所望により、アルカリ性水溶液による清浄化処理、シランカップリング剤などの薬品処理、プラズマ処理、イオンプレーティング、スパッタリング、気相反応法、真空蒸着などにより前処理がされていてもよい。

10

基材の厚さは、用途に応じて所望の範囲のものが使用される。一般的には、 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ の範囲から選択され、 $3\text{ }\mu\text{m} \sim 400\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m} \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ が更に好ましい。

導電性部材に透明性が要求される場合には、前記基材は全可視光透過率が70%以上であることが好ましく、85%以上であることがより好ましく、90%以上であることが更に好ましい。なお、基材の全光透過率は、ISO 13468-1 (1996)に準拠して測定される。

【0019】

<< 導電性層 >>

前記導電性層は、平均短軸長が 150 nm 以下の金属ナノワイヤ、並びに、Si、Ti、ZrおよびAlからなる群より選ばれた元素(b)のアルコキシド化合物の少なくとも一つを加水分解及び重縮合して得られるゾルゲル硬化物であるマトリックスを含む。導電性層は、(i)前記アルコキシド化合物に由来するSi、Ti、ZrおよびAlからなる群より選ばれた元素(b)と、前記金属ナノワイヤに由来する金属元素(a)との物質比 $\{(\text{元素(b)の含有モル数})/(\text{金属元素(a)の含有モル数})\}$ が $0.10/1 \sim 22/1$ の範囲にあること、及び、(ii)前記アルコキシド化合物と、前記金属ナノワイヤとの質量比 $\{(\text{アルコキシド化合物の含有量})/(\text{金属ナノワイヤの含有量})\}$ が $0.25/1 \sim 30/1$ の範囲にあること、の少なくともいずれか一つの条件を満たすものである。

20

【0020】

< 平均短軸長が 150 nm 以下の金属ナノワイヤ >

導電性層は、平均短軸長 150 nm 以下の金属ナノワイヤを含有する。平均短軸長が 150 nm を超えると、導電性の低下や光散乱等による光学特性の悪化が生じるおそれがあるため、好ましくない。金属ナノワイヤは、中実構造であることが好ましい。

30

【0021】

より透明な導電性層を形成しやすいという観点からは、例えば、金属ナノワイヤは、平均短軸長が $1\text{ nm} \sim 150\text{ nm}$ であって、平均長軸長が $1\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ のものが好ましい。

製造時の扱い易さから、前記金属ナノワイヤの平均短軸長(平均直径)は、 100 nm 以下であることが好ましく、 60 nm 以下であることがより好ましく、 50 nm 以下であることが更に好ましく、特に 25 nm 以下であることがヘイズに関して一段と優れるものが得られるので好ましい。前記平均短軸長を 1 nm 以上とすることにより、耐酸化性が良好で、対候性に優れる導電性部材が容易に得られる。平均短軸長は 5 nm 以上であることがより好ましく、 10 nm 以上であることが更に好ましく、 15 nm 以上であることが特に好ましい。

40

前記金属ナノワイヤの平均短軸長は、ヘイズ値、耐酸化性、及び耐候性の観点から、 $1\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ であることが好ましく、 $5\text{ nm} \sim 60\text{ nm}$ であることがより好ましく、 $10\text{ nm} \sim 60\text{ nm}$ であることが更に好ましく、 $15\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ であることが特に好ましい。

【0022】

50

前記金属ナノワイヤの平均長軸長は、 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 40\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m} \sim 35\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m} \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ が更に好ましい。金属ナノワイヤの平均長軸長が $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると、金属ナノワイヤを凝集物が生じることなく合成することが容易となり、平均長軸長が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であると、十分な導電性を得ることが容易となる。

前記金属ナノワイヤの平均短軸長（平均直径）及び平均長軸長は、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）と光学顕微鏡を用い、TEM像や光学顕微鏡像を観察することにより求めることができる。具体的には、金属ナノワイヤの平均短軸長（平均直径）及び平均長軸長は、透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製、商品名：JEM-2000FX）を用い、ランダムに選択した300個の金属ナノワイヤについて、各々短軸長と長軸長を測定し、その平均値から金属ナノワイヤの平均短軸長と平均長軸長を求めることができる。本明細書ではこの方法で求めた値を採用している。なお、前記金属ナノワイヤの短軸方向断面が円形でない場合の短軸長は、短軸方向の測定で最も長い箇所の長さを短軸長とする。また、金属ナノワイヤが曲がっている場合、それを弧とする円を考慮し、その半径、及び曲率から算出される値を長軸長とする。

【0023】

ある実施態様においては、前記導電性層における全金属ナノワイヤの含有量に対する、短軸長（直径）が 150 nm 以下であり、かつ長軸長が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下である金属ナノワイヤの含有量が、金属量で50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、75質量%以上であることが更に好ましい。

前記短軸長（直径）が 150 nm 以下であり、長さが $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下である金属ナノワイヤの割合が、50質量%以上であることで、十分な伝導性が得られるとともに、電圧集中が生じにくくなり、電圧集中に起因する耐久性の低下を抑制しうるため好ましい。繊維状以外の導電性粒子が導電性層に実質的に含まれない構成では、プラズモン吸収が強い場合にも透明度の低下を避け得る。

【0024】

前記導電性層に用いられる金属ナノワイヤの短軸長（直径）の変動係数は、40%以下が好ましく、35%以下がより好ましく、30%以下が更に好ましい。

前記変動係数が40%以下であると、耐久性が悪化することを防ぎ得る。これは例えば、短軸長（直径）の小さいワイヤに電圧が集中することを避け得るためと考えることができる。

前記金属ナノワイヤの短軸長（直径）の変動係数は、例えば透過型電子顕微鏡（TEM）像からランダムに選択した300個のナノワイヤの短軸長（直径）を計測し、その標準偏差と算術平均値を算出し、標準偏差を算術平均値で除することにより、求めることができる。

【0025】

（金属ナノワイヤのアスペクト比）

本発明に用いる金属ナノワイヤのアスペクト比は、10以上であることが好ましい。ここで、アスペクト比とは、平均短軸長に対する平均長軸長の比（平均長軸長/平均短軸長）を意味する。前述の方法により算出した平均長軸長と平均短軸長から、アスペクト比を算出することができる。

【0026】

前記金属ナノワイヤのアスペクト比は、10以上であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $10 \sim 100,000$ が好ましく、 $50 \sim 100,000$ がさらに好ましく、 $100 \sim 100,000$ がより好ましい。

前記アスペクト比を10以上であると、金属ナノワイヤ同士が接触したネットワークが容易に形成され、高い導電性を有する導電性層が容易に得られる。また、前記アスペクト比が $100,000$ 以下であると、例えば基材上に導電性層を塗布により設ける際の塗布液において、金属ナノワイヤ同士が絡まって凝集物を形成することが抑制され、安定な塗布液が得られるので、導電性部材の製造が容易となる。

導電性層に含まれる全金属ナノワイヤの質量に対するアスペクト比が10以上の金属ナ

ノワイヤの含有量は特に制限されない。例えば、70質量%以上であることが好ましく、75質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることが最も好ましい。

【0027】

前記金属ナノワイヤの形状としては、例えば円柱状、直方体状、断面が多角形となる柱状など任意の形状であり得るが、高い透明性が必要とされる用途では、円柱状や断面が5角形以上の多角形であって鋭角的な角が存在しない断面形状であるものが好ましい。

前記金属ナノワイヤの断面形状は、基材上に金属ナノワイヤ水分散液を塗布し、断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察することにより検知することができる。

【0028】

前記金属ナノワイヤを形成する金属は特に制限がなく、いかなる金属であってもよい。1種の金属以外にも2種以上の金属を組み合わせて用いてもよく、合金を用いることも可能である。これらの中でも、金属単体又は金属化合物から形成されるものが好ましく、金属単体から形成されるものがより好ましい。

前記金属としては、長周期律表(IUPAC1991)の第4周期、第5周期、及び第6周期からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属が好ましく、第2~14族から選ばれる少なくとも1種の金属がより好ましく、第2族、第8族、第9族、第10族、第11族、第12族、第13族、及び第14族から選ばれる少なくとも1種の金属が更に好ましく、これらの金属を主成分として含むことが特に好ましい。

【0029】

前記金属としては、具体的には銅、銀、金、白金、パラジウム、ニッケル、錫、コバルト、ロジウム、イリジウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、マンガン、モリブデン、タングステン、ニオブ、タンタル、チタン、ビスマス、アンチモン、鉛、及び、これらのうちいずれかを含む合金などが挙げられる。これらの中でも、銅、銀、金、白金、パラジウム、ニッケル、錫、コバルト、ロジウム、イリジウム又はこれらの合金が好ましく、パラジウム、銅、銀、金、白金、錫、又は、これらのうちいずれかを含む合金がより好ましく、銀又は銀を含有する合金が特に好ましい。ここで銀を含有する合金における銀の含有量は合金の全量に対して50モル%以上であることが好ましく、60モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることがさらに好ましい。

【0030】

前記導電性層に含まれる金属ナノワイヤは、高い導電性を実現するという観点から、銀ナノワイヤを含むことが好ましく、平均短軸長が1nm~150nmであって、平均長軸長が1μm~100μmの銀ナノワイヤを含むことがより好ましく、平均短軸長が5nm~30nmであって、平均長軸長が5μm~30μmの銀ナノワイヤを含むことが更に好ましい。導電性層に含まれる全金属ナノワイヤの質量に対する銀ナノワイヤの含有量は、本発明の効果を妨げない限り特に制限されない。例えば、導電性層に含まれる全金属ナノワイヤの質量に対する銀ナノワイヤの含有量は50質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、全金属ナノワイヤが実質的に銀ナノワイヤであることが更に好ましい。ここで「実質的に」とは、不可避免的に混入する銀以外の金属原子を許容することを意味する。

【0031】

前記導電性層に含まれる金属ナノワイヤの含有量は、金属ナノワイヤの種類等に応じて、導電性部材の表面抵抗率、全光透過率及びヘイズ値が所望の範囲となるような量とされることが好ましい。当該含有量(導電性層1m²あたりの金属ナノワイヤの含有量(グラム))は、例えば銀ナノワイヤの場合は、0.001g/m²~0.100g/m²の範囲であり、好ましくは0.002g/m²~0.050g/m²の範囲であり、より好ましくは0.003g/m²~0.040g/m²の範囲である。

【0032】

前記導電性層は、導電性の観点から、平均短軸長が5nm~60nmの金属ナノワイヤを0.001g/m²~0.100g/m²の範囲で含むことが好ましく、平均短軸長が

10

20

30

40

50

10 nm ~ 60 nmの金属ナノワイヤを0.002 g/m² ~ 0.050 g/m²の範囲で含むことがより好ましく、平均短軸長が20 nm ~ 50 nmの金属ナノワイヤを0.003 g/m² ~ 0.040 g/m²の範囲で含むことが更に好ましい。

【0033】

(金属ナノワイヤの製造方法)

前記金属ナノワイヤは、特に制限はなく、いかなる方法で作製されたものであってもよい。以下のように、ハロゲン化合物と分散剤を溶解した溶媒中で金属イオンを還元することによって製造することが好ましい。また、金属ナノワイヤを形成した後は、常法により脱塩処理を行うことが、分散性、導電性層の経時安定性の観点から好ましい。

金属ナノワイヤの製造方法としては、特開2009-215594号公報、特開2009-242880号公報、特開2009-299162号公報、特開2010-84173号公報、特開2010-86714号公報などに記載の方法を用いることができる。

【0034】

金属ナノワイヤの製造に用いられる溶媒としては、親水性溶媒が好ましく、例えば、水、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤などが挙げられ、これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

アルコール系溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコールなどが挙げられる。

エーテル系溶剤としては、例えば、ジオキサン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。

ケトン系溶剤としては、例えば、アセトンなどが挙げられる。

加熱する場合、その加熱温度は、250 以下が好ましく、20 以上200 以下がより好ましく、30 以上180 以下が更に好ましく、40 以上170 以下が特に好ましい。上記温度を20 以上とすることで、形成される金属ナノワイヤの長さが分散安定性を確保する好ましい範囲となり、且つ、250 以下とすることで、金属ナノワイヤの断面外周が鋭角を有しない、なめらかな形状となるため、透明性の観点から好適である。

なお、必要に応じて、粒子形成過程で温度を変更してもよく、途中での温度変更は核形成の制御や再核発生の抑制、選択成長の促進による単分散性向上の効果があることがある。

【0035】

前記加熱処理は、還元剤を添加して行うことが好ましい。

前記還元剤としては、特に制限はなく、通常使用されるものの中から適宜選択することができ、例えば、水素化ホウ素金属塩、水素化アルミニウム塩、アルカノールアミン、脂肪族アミン、ヘテロ環式アミン、芳香族アミン、アラキルアミン、アルコール、有機酸類、還元糖類、糖アルコール類、亜硫酸ナトリウム、ヒドラジン化合物、デキストリン、ハイドロキノ、ヒドロキシルアミン、エチレングリコール、グルタチオンなどが挙げられる。これらの中でも、還元糖類、その誘導体としての糖アルコール類、エチレングリコールが特に好ましい。

これらの中でも、還元糖類、その誘導体としての糖アルコール類、エチレングリコールが特に好ましい。

前記還元剤によっては、機能として分散剤や溶媒としても機能する化合物があり、同様に好ましく用いることができる。

【0036】

前記金属ナノワイヤ製造は分散剤と、ハロゲン化合物又はハロゲン化金属微粒子を添加して行うことが好ましい。

分散剤とハロゲン化合物の添加のタイミングは、還元剤の添加前でも添加後でもよく、金属イオンあるいはハロゲン化金属微粒子の添加前でも添加後でもよいが、単分散性のよりよいナノワイヤを得るためには、核形成と成長を制御できるためか、ハロゲン化合物の添加を2段階以上に分けることが好ましい。

【 0 0 3 7 】

前記分散剤を添加する段階は特に制限されない。金属ナノワイヤを調製する前に添加し、分散剤存在下で金属ナノワイヤを添加してもよいし、金属ナノワイヤ調製後に分散状態の制御のために添加しても構わない。

前記分散剤としては、例えばアミノ基含有化合物、チオール基含有化合物、スルフィド基含有化合物、アミノ酸又はその誘導体、ペプチド化合物、多糖類、多糖類由来の天然高分子、合成高分子、又はこれらに由来するゲル等の高分子化合物類、などが挙げられる。これらのうち分散剤として用いられる各種高分子化合物類は、後述するポリマーに含まれる化合物である。

【 0 0 3 8 】

10

分散剤として好適に用いられるポリマーとしては、例えば保護コロイド性のあるポリマーであるゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプルピルセルロース、ポリアルキレンアミン、ポリアクリル酸の部分アルキルエステル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン構造を含む共重合体、アミノ基やチオール基を有するポリアクリル酸、等の親水性基を有するポリマーが好ましく挙げられる。

分散剤として用いるポリマーはゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定した重量平均分子量（Mw）が、3000以上30000以下であることが好ましく、5000以上10000以下であることがより好ましい。

前記分散剤として使用可能な化合物の構造については、例えば「顔料の事典」（伊藤征司郎編、株式会社朝倉書院発行、2000年）の記載を参照できる。

20

使用する分散剤の種類によって得られる金属ナノワイヤの形状を変化させることができる。

【 0 0 3 9 】

前記ハロゲン化合物は、臭素、塩素、ヨウ素を含有する化合物であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、臭化ナトリウム、塩化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、臭化カリウム、塩化カリウム、ヨウ化カリウム等のアルカリハライドや下記の分散添加剤と併用できる化合物が好ましい。

前記ハロゲン化合物は、分散添加剤として機能するものがありうるが、同様に好ましく用いることができる。

前記ハロゲン化合物の代替としてハロゲン化銀微粒子を使用してもよいし、ハロゲン化合物とハロゲン化銀微粒子を共に使用してもよい。

30

【 0 0 4 0 】

また、分散剤の機能とハロゲン化合物の機能との双方を有する単一の物質を用いてもよい。即ち、分散剤としての機能を有するハロゲン化合物を用いることで、1つの化合物で、分散剤とハロゲン化合物の双方の機能を発現する。

分散剤の機能を有するハロゲン化合物としては、例えば、アミノ基と臭化物イオンを含むヘキサデシル-トリメチルアンモニウムブロミド（HTAB）、アミノ基と塩化物イオンを含むヘキサデシル-トリメチルアンモニウムクロライド（HTAC）、アミノ基と臭化物イオン又は塩化物イオンを含むドデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロミド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、デシルトリメチルアンモニウムブロミド、デシルトリメチルアンモニウムクロリド、ジメチルジステアリルアンモニウムブロミド、ジメチルジステアリルアンモニウムクロリド、ジラウリルジメチルアンモニウムブロミド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロリド、ジメチルジパルミチルアンモニウムブロミド、ジメチルジパルミチルアンモニウムクロリド、などが挙げられる。

40

金属ナノワイヤの製造方法においては、金属ナノワイヤ形成後に脱塩処理を行うことが好ましい。金属ナノワイヤ形成後の脱塩処理は、限外ろ過、透析、ゲルろ過、デカンテーション、遠心分離などの手法により行うことができる。

【 0 0 4 1 】

前記金属ナノワイヤは、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、ハロゲン化物

50

イオン等の無機イオンをなるべく含まないことが好ましい。前記金属ナノワイヤを水性溶媒に分散させてなる分散物の電気伝導度は $1 \text{ mS} / \text{cm}$ 以下が好ましく、 $0.1 \text{ mS} / \text{cm}$ 以下がより好ましく、 $0.05 \text{ mS} / \text{cm}$ 以下が更に好ましい。

前記金属ナノワイヤの水性分散物の 20°C における粘度は、 $0.5 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ が好ましく、 $1 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ がより好ましい。

前記電気伝導度及び粘度は、前記水性分散物における金属ナノワイヤの濃度を 0.45 質量%として測定される。水性分散物における金属ナノワイヤの濃度が上記濃度より高い場合には、水性分散物を蒸留水にて希釈して測定する。

【0042】

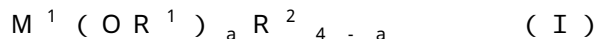
<ゾルゲル硬化物>

次に、前記導電性層に含まれるゾルゲル硬化物について説明する。

上記ゾルゲル硬化物は、Si、Ti、ZrおよびAlからなる群から選ばれる元素(a)のアルコキシド化合物(以下、「特定アルコキシド化合物」ともいう。)を加水分解及び重縮合して得られる。特定アルコキシド化合物は、加水分解及び重縮合により作成された後、更に所望により加熱、乾燥されてもされなくてもよい。

〔特定アルコキシド化合物〕

特定アルコキシド化合物は、下記一般式(I)で示される化合物であることが、入手が容易である点で好ましい。



(一般式(I)中、 M^1 はSi、TiおよびZrから選択される元素を示し、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素原子または炭化水素基を示し、aは2~4の整数を示す。)

【0043】

一般式(I)における R^1 および R^2 の各炭化水素基としては、好ましくはアルキル基又はアリール基が挙げられる。

アルキル基を示す場合の炭素数は好ましくは1~18、より好ましくは1~8であり、さらにより好ましくは1~4である。また、アリール基を示す場合は、フェニル基が好ましい。

アルキル基又はアリール基は置換基を有していてもいなくてもよい。導入可能な置換基としては、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、メルカプト基などが挙げられる。

一般式(I)で示される化合物は低分子化合物であり、分子量1000以下であることが好ましい。

【0044】

以下に、一般式(I)で示される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

M^1 がSiであり、且つ、aが2の場合、即ち2官能のオルガノアルコキシシランとしては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、プロピルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルジメチルジメトキシシラン、クロロジメチルジエトキシシラン、(p-クロロメチル)フェニルメチルジメトキシシラン、 γ -ブromoプロピルメチルジメトキシシラン、アセトキシメチルメチルジエトキシシラン、アセトキシメチルメチルジメトキシシラン、アセトキシプロピルメチルジメトキシシラン、ベンゾイロキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(カルボメトキシ)エチルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルエチルジエトキシシラン、フェニルメチルジプロポキシシラン、ヒドロキシメチルメチルジエトキシシラン、N-(メチルジエトキシシリルプロピル)-O-ポリエチレンオキシドウレタン、N-(3-メチルジエトキシシリルプロピル)-4-ヒドロキシブチルアミド、N-(3-メチルジエトキシシリルプロピル)グルコンアミド、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジブトキシシラン、イソプロペニルメチルジメトキシシラン、イソプロペニルメチルジエトキシシラン、イ

10

20

30

40

50

ソプロペニルメチルジブトキシシラン、ビニルメチルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、アリルメチルジメトキシシラン、ビニルデシルメチルジメトキシシラン、ビニルオクチルメチルジメトキシシラン、ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、イソプロペニルフェニルメチルジメトキシシラン、2-(メタ)アクリロキシエチルメチルジメトキシシラン、2-(メタ)アクリロキシエチルメチルジエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)-アクリロキシプロピルメチルジス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-[2-(アリルオキシカルボニル)フェニルカルボニルオキシ]プロピルメチルジメトキシシラン、3-(ビニルフェニルアミノ)プロピルメチルジメトキシシラン、3-(ビニルフェニルアミノ)プロピルメチルジエトキシシラン、3-(ビニルベンジルアミノ)プロピルメチルジエトキシシラン、3-[2-(N-ビニルフェニルメチルアミノ)エチルアミノ]プロピルメチルジメトキシシラン、3-[2-(N-イソプロペニルフェニルメチルアミノ)エチルアミノ]プロピルメチルジメトキシシラン、2-(ビニルオキシ)エチルメチルジメトキシシラン、3-(ビニルオキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、4-(ビニルオキシ)ブチルメチルジエトキシシラン、2-(イソプロペニルオキシ)エチルメチルジメトキシシラン、3-(アリルオキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、10-(アリルオキシカルボニル)デシルメチルジメトキシシラン、3-(イソプロペニルメチルオキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、10-(イソプロペニルメチルオキシカルボニル)デシルメチルジメトキシシラン、3-[(メタ)アクリロキシプロピル]メチルジメトキシシラン、3-[(メタ)アクリロキシプロピル]メチルジエトキシシラン、3-[(メタ)アクリロキシメチル]メチルジメトキシシラン、3-[(メタ)アクリロキシメチル]メチルジエトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、N-[3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル]-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、0-「(メタ)アクリロキシエチル」-N-(メチルジエトキシシリルプロピル)ウレタン、-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、4-アミノブチルメチルジエトキシシラン、11-アミノウンデシルメチルジエトキシシラン、m-アミノフェニルメチルジメトキシシラン、p-アミノフェニルメチルジメトキシシラン、

【0045】

3-アミノプロピルメチルジス(メトキシエトキシエトキシ)シラン、2-(4-ピリジルエチル)メチルジエトキシシラン、2-(メチルジメトキシシリルエチル)ピリジン、N-(3-メチルジメトキシシリルプロピル)ピロール、3-(m-アミノフェノキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル)アミノメチルメチルジエトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-11-アミノウンデシルメチルジメトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネチルメチルジメトキシシラン、N-3-[(アミノ(ポリプロピレンオキシ))アミノ]プロピルメチルジメトキシシラン、n-ブチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-エチルアミノイソブチルメチルジメトキシシラン、N-メチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- -アミノメチルメチルジエトキシシラン、(シクロヘキシルアミノメチル)メチルジエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、ジエチルアミノメチルメチルジエトキシシラン、ジエチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、ジメチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-3-メチルジメトキシシリルプロピル-m-フェニレンジアミン、N,N-ビス[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、ビス(メチルジエトキシシリルプロピル)アミン、ビス(メチル

10

20

30

40

50

ジメトキシシリルプロピル)アミン、ビス[(3-メチルジメトキシシリル)プロピル]
 -エチレンジアミン、ビス[3-(メチルジエトキシシリル)プロピル]ウレア、ビス(メチルジメトキシシリルプロピル)ウレア、N-(3-メチルジエトキシシリルプロピル)
)-4,5-ジヒドロイミダゾール、ウレイドプロピルメチルジエトキシシラン、ウレイドプロピルメチルジメトキシシラン、アセトアミドプロピルメチルジメトキシシラン、2
 -(2-ピリジルエチル)チオプロピルメチルジメトキシシラン、2-(4-ピリジルエチル)チオプロピルメチルジメトキシシラン、ビス[3-(メチルジエトキシシリル)プロ
 ピル]ジスルフィド、3-(メチルジエトキシシリル)プロピルコハク酸無水物、-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、-メルカプトプロピルメチルジエトキシ
 シラン、イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、イソシアナトプロピルメチルジ
 エトキシシラン、イソシアナトエチルメチルジエトキシシラン、イソシアナトメチルメチ
 ルジエトキシシラン、カルボキシエチルメチルシランジオールナトリウム塩、N-(メチ
 ルジメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン三酢酸三ナトリウム塩、3-(メチルジ
 ヒドロキシシリル)-1-プロパンスルホン酸、ジエチルホスフェートエチルメチルジエ
 トキシシラン、3-メチルジヒドロキシシリルプロピルメチルホスホネートナトリウム塩
 、ビス(メチルジエトキシシリル)エタン、ビス(メチルジメトキシシリル)エタン、ビ
 ス(メチルジエトキシシリル)メタン、1,6-ビス(メチルジエトキシシリル)ヘキサ
 ン、1,8-ビス(メチルジエトキシシリル)オクタン、p-ビス(メチルジメトキシシ
 リルエチル)ベンゼン、p-ビス(メチルジメトキシシリルメチル)ベンゼン、3-メト
 キシプロピルメチルジメトキシシラン、2-[メトキシ(ポリエチレンオキシ)プロピル]
]メチルジメトキシシラン、メトキシトリエチレンオキシプロピルメチルジメトキシシラ
 ン、トリス(3-メチルジメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、[ヒドロキシ(ポ
 リエチレンオキシ)プロピル]メチルジエトキシシラン、N,N'-ビス(ヒドロキシ
 エチル)-N,N'-ビス(メチルジメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、ビス
 -[3-(メチルジエトキシシリルプロピル)-2-ヒドロキシプロポキシ]ポリエチレ
 ンオキシド、ビス[N,N'-(メチルジエトキシシリルプロピル)アミノカルボニル]
 ポリエチレンオキシド、ビス(メチルジエトキシシリルプロピル)ポリエチレンオキシド
 を挙げることができる。これらのうち特に好ましいものとしては、入手容易な観点と親水
 性層との密着性の観点から、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジ
 メチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン等を挙げることができる。

【0046】

M¹がSiであり、且つ、aが3である場合、即ち3官能のオルガノアルコキシシラン
 としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルト
 リメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルト
 リエトキシシラン、-クロロプロピルトリエトキシシラン、-クロロプロピルトリメ
 トキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、(p-クロロメチル)フェニルトリメ
 トキシシラン、-プロモプロピルトリメトキシシラン、アセトキシメチルトリエトキシ
 シラン、アセトキシメチルトリメトキシシラン、アセトキシプロピルトリメトキシシラ
 ン、ベンゾイロキシプロピルトリメトキシシラン、2-(カルボメトキシ)エチルトリメト
 キシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ
 プロポキシシラン、ヒドロキシメチルトリエトキシシラン、N-(トリエトキシシリルプロ
 ピル)-O-ポリエチレンオキシドウレタン、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)
)-4-ヒドロキシブチルアミド、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)グルコンア
 ミド、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラ
 ン、イソプロペニルトリメトキシシラン、イソプロペニルトリエトキシシラン、イソプロ
 ペニルトリブトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、アリルトリ
 メトキシシラン、ビニルデシルトリメトキシシラン、ビニルオクチルトリメトキシシラ
 ン、ビニルフェニルトリメトキシシラン、イソプロペニルフェニルトリメトキシシラン、2
 -(メタ)アクリロキシエチルトリメトキシシラン、2-(メタ)アクリロキシエチルト
 リエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ

10

20

30

40

50

) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - (メタ) - アクリロキシプロピルトリス (2 - メトキシエトキシ) シラン、3 - [2 - (アリルオキシカルボニル) フェニルカルボニルオキシ] プロピルトリメトキシシラン、3 - (ビニルフェニルアミノ) プロピルトリメトキシシラン、3 - (ビニルフェニルアミノ) プロピルトリエトキシシラン、3 - (ビニルベンジルアミノ) プロピルトリエトキシシラン、3 - (ビニルベンジルアミノ) プロピルトリエトキシシラン、3 - [2 - (N - ビニルフェニルメチルアミノ) エチルアミノ] プロピルトリメトキシシラン、3 - [2 - (N - イソプロペニルフェニルメチルアミノ) エチルアミノ] プロピルトリメトキシシラン、2 - (ビニルオキシ) エチルトリメトキシシラン、3 - (ビニルオキシ) プロピルトリメトキシシラン、4 - (ビニルオキシ) ブチルトリエトキシシラン、2 - (イソプロペニルオキシ) エチルトリメトキシシラン、3 - (アリルオキシ) プロピルトリメトキシシラン、10 - (アリルオキシカルボニル) デシルトリメトキシシラン、3 - (イソプロペニルメチルオキシ) プロピルトリメトキシシラン、10 - (イソプロペニルメチルオキシカルボニル) デシルトリメトキシシラン、3 - [(メタ) アクリロキプロピル] トリメトキシシラン、3 - [(メタ) アクリロキシプロピル] トリエトキシシラン、3 - [(メタ) アクリロキメチル] トリメトキシシラン、3 - [(メタ) アクリロキシメチル] トリエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N - [3 - (メタ) アクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピル] - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、O - 「(メタ) アクリロキシエチル」 - N - (トリエトキシシリルプロピル) ウレタン、 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシラン、4 - アミノブチルトリエトキシシラン、11 - アミノウンデシルトリエトキシシラン、m - アミノフェニルトリメトキシシラン、p - アミノフェニルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリス (メトキシエトキシエトキシ) シラン、

【0047】

2 - (4 - ピリジルエチル) トリエトキシシラン、2 - (トリメトキシシリルエチル) ピリジン、N - (3 - トリメトキシシリルプロピル) ピロール、3 - (m - アミノフェノキシ) プロピルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (6 - アミノヘキシル) アミノメチルトリエトキシシラン、N - (6 - アミノヘキシル) アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 11 - アミノウンデシルトリメトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル) フェネチルトリメトキシシラン、N - 3 - [(アミノ (ポリプロピレンオキシ))] アミノプロピルトリメトキシシラン、n - ブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N - エチルアミノイソブチルトリメトキシシラン、N - メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - - アミノメチルトリエトキシシラン、(シクロヘキシルアミノメチル) トリエトキシシラン、N - シクロヘキシルアミノプロピルトリメトキシシラン、ビス (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、ジエチルアミノメチルトリエトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N - 3 - トリメトキシシリルプロピル - m - フェニレンジアミン、N, N - ビス [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] エチレンジアミン、ビス (トリエトキシシリルプロピル) アミン、ビス (トリメトキシシリルプロピル) アミン、ビス [(3 - トリメトキシシリル) プロピル] - エチレンジアミン、ビス [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] ウレア、ビス (トリメトキシシリルプロピル) ウレア、N - (3 - トリエトキシシリルプロピル) - 4, 5 - ジヒドロイミダゾール、ウレイドプロピルトリエトキシシラン、ウレイドプロピルトリメトキシシラン、アセトアミドプロピルトリメトキシシラン、2 - (2 - ピリジルエチル) チオプロピルトリメトキシシラン、2 - (4 - ピリジルエチル) チオプロピルトリメトキシシラン、ビス [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] ジスルフィド、3 - (トリエトキシシリル) プロピルコハク酸無水物、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 - メルカプト

10

20

30

40

50

プロピルトリエトキシシラン、イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、イソシアナトエチルトリエトキシシラン、イソシアナトメチルトリエトキシシラン、カルボキシエチルシラントリオールナトリウム塩、N - (トリメトキシシリルプロピル) エチレンジアミン三酢酸三ナトリウム塩、3 - (トリヒドロキシシリル) - 1 - プロパンスルホン酸、ジエチルホスフェートエチルトリエトキシシラン、3 - トリヒドロキシシリルプロピルメチルホスホネートナトリウム塩、ビス(トリエトキシシリル) エタン、ビス(トリメトキシシリル) エタン、ビス(トリエトキシシリル) メタン、1, 6 - ビス(トリエトキシシリル) ヘキサン、1, 8 - ビス(トリエトキシシリル) オクタン、p - ビス(トリメトキシシリルエチル) ベンゼン、p - ビス(トリメトキシシリルメチル) ベンゼン、3 - メトキシプロピルトリメトキシシラン、2 - [メトキシ(ポリエチレンオキシ)プロピル]トリメトキシシラン、メトキシトリエチレンオキシプロピルトリメトキシシラン、トリス(3 - トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、[ヒドロキシ(ポリエチレンオキシ)プロピル]トリエトキシシラン、N, N' - ビス(ヒドロキシエチル) - N, N' - ビス(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、ビス - [3 - (トリエトキシシリルプロピル) - 2 - ヒドロキシプロポキシ]ポリエチレンオキシド、ビス[N, N' - (トリエトキシシリルプロピル)アミノカルボニル]ポリエチレンオキシド、ビス(トリエトキシシリルプロピル)ポリエチレンオキシドを挙げることができる。これらのうち特に好ましいものとしては、入手容易な観点と親水性層との密着性の観点から、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0048】

M¹ が Si であり、且つ、a が 4 である場合、即ち 4 官能のテトラアルコキシシランとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メトキシトリエトキシシラン、エトキシトリメトキシシラン、メトキシトリプロポキシシラン、エトキシトリプロポキシシラン、プロポキシトリメトキシシラン、プロポキシトリエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン等を挙げることができる。これらのうち特に好ましいものとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等を挙げることができる。

【0049】

M¹ が Ti であり、且つ、a が 2 である場合、即ち 2 官能のオルガノアルコキシチタネートとしては、例えば、ジメチルジメトキシチタネート、ジエチルジメトキシチタネート、プロピルメチルジメトキシチタネート、ジメチルジエトキシチタネート、ジエチルジエトキシチタネート、ジプロピルジエトキシチタネート、フェニルエチルジエトキシチタネート、フェニルメチルジプロポキシチタネート、ジメチルジプロポキシチタネート等を挙げることができる。

M¹ が Ti であり、a が 3 の場合、即ち 3 官能のオルガノアルコキシチタネートとしては、例えば、メチルトリメトキシチタネート、エチルトリメトキシチタネート、プロピルトリメトキシチタネート、メチルトリエトキシチタネート、エチルトリエトキシチタネート、プロピルトリエトキシチタネート、クロロメチルトリエトキシチタネート、フェニルトリメトキシチタネート、フェニルトリエトキシチタネート、フェニルトリプロポキシチタネート等を挙げることができる。

M¹ が Ti であり、且つ、a が 4 である場合、即ち 4 官能のアルコキシチタネートとしては、例えば、テトラメトキシチタネート、テトラエトキシチタネート、テトラプロポキシチタネート、テトライソプロポキシチタネート、テトラブトキシチタネート等のテトラアルコキシチタネートを挙げることができる。

【0050】

M¹ が Zr であり、且つ、a が 2 又は 3 である場合、即ち、2 官能および 3 官能のオルガノアルコキシジルコネートとしては、例えば、前記 2 官能および 3 官能のオルガノアルコキシチタネートとして例示した化合物において Ti を Zr に変えてなるオルガノアルコ

10

20

30

40

50

キシジルコネートを挙げることができる。

M^1 が Zr であり、且つ、 a が 4 である場合、即ち、即ち 4 官能のテトラアルコキシジルコネートとしては、例えば、前記テトラアルコキシチタネートとして例示した化合物において Ti を Zr に変えてなるジルコネートを挙げることができる。

一般式 (I I) 化合物の範囲には含まれない化合物である、 Al のアルコキシド化合物としては、例えば、トリメトキシアルミネート、トリエトキシアルミネート、トリプロポキシアルミネート、テトラエトキシアルミネート等を挙げることができる。

これらの特定アルコキシドは市販品として容易に入手可能であり、また公知の合成方法、たとえば各金属塩化物とアルコールとの反応によっても得られる。

テトラアルコキシ化合物およびオルガノアルコキシ化合物は、それぞれ一種類の化合物を単独で用いても、二種類以上の化合物を組み合わせ使用してもよい。

【0051】

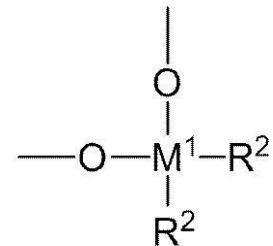
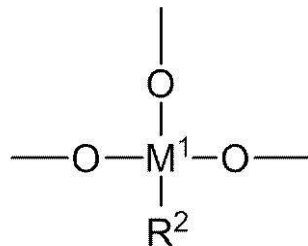
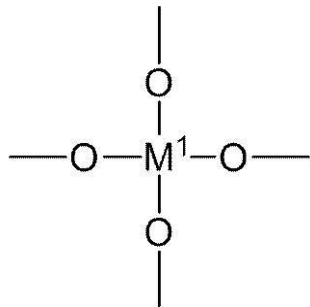
前記ゾルゲル硬化物は、好ましくは、下記一般式 (1) で示される部分構造、下記一般式 (2) で示される部分構造、及び一般式 (3) で示される部分構造からなる群より選択される少なくとも 1 つの構造を含む。

【化 3】

一般式 (1)

一般式 (2)

一般式 (3)



(式中、 M^1 は Si 、 Ti および Zr からなる群より選ばれる元素を示し、 R^2 はそれぞれ独立に水素原子または炭化水素基を示す。)

一般式 (1) ~ 一般式 (3) における M^1 および R^2 の好ましい態様は、前記一般式 (I) における M^1 および R^2 の好ましい態様とそれぞれ同様である。

【0052】

導電性層では、前記ゾルゲル硬化物 / 金属ナノワイヤの含有比率は、(i) ゾルゲル硬化物の原料としてのアルコキシド化合物に由来する Si 、 Ti 、 Zr および Al からなる群より選ばれる元素 (b) の物質質量と、前記金属ナノワイヤに由来する金属元素 (a) の物質質量との比 [(元素 (b) の含有モル数 / 金属元素 (a) の含有モル数)] が 0.10 / 1 ~ 2.2 / 1 の範囲にあること、及び、(ii) 前記金属ナノワイヤの質量に対する、前記アルコキシド化合物の質量の比 [(アルコキシド化合物の含有量) / (金属ナノワイヤの含有量)] が 0.25 / 1 ~ 3.0 / 1 の範囲にあることの、少なくともいずれかを満たすことを要する。上記条件を満たすことで、高い導電性と高い透明性を有すると共に、かつ膜強度が高く、耐磨耗性、耐熱性、耐湿熱性及び屈曲性に優れる導電性層が容易に得られる。

【0053】

<<< 導電性部材の製造方法 >>>

ある実施態様において、前記導電性部材は、前述の平均短軸長が 150 nm 以下の金属ナノワイヤと前述の特定アルコキシド化合物とを、その質量比 (すなわち、(特定アルコキシド化合物の含有量) / (金属ナノワイヤの含有量)) が 0.25 / 1 ~ 3.0 / 1 の範囲となるように、或いは特定アルコキシド化合物に由来する元素 (b) と金属ナノワイヤに由来する金属元素 (a) との含有モル比が 0.10 / 1 ~ 2.2 / 1 の範囲となるように

、含む液状組成物（以下、「ゾルゲル塗布液」ともいう。）を、基材上に塗布して液膜を形成すること、及び、この液膜中で特定アルコキシド化合物の加水分解と重縮合の反応（以下、この加水分解と重縮合の反応を「ゾルゲル反応」ともいう。）を起こさせることにより導電性層を形成すること、を少なくとも含む方法により製造することができる。当該方法は、更に必要に応じて、液状組成物中に溶媒として含まれ得る水を加熱により蒸発させること（乾燥）を含んでもよく含まなくてもよい。

ある実施態様では、前記ゾルゲル塗布液は、金属ナノワイヤの水分散液を調製し、これと特定アルコキシド化合物とを混合して調製されてもよい。ある実施態様では、特定アルコキシド化合物を含む水溶液を調製し、この水溶液を加熱して特定アルコキシド化合物の少なくとも一部を加水分解および重縮合させてゾル状態とし、このゾル状態にある水溶液と金属ナノワイヤの水分散液とを混合してゾルゲル塗布液を調製してもよい。

ゾルゲル反応を促進させるために、酸性触媒または塩基性触媒を併用することが反応効率を高められるので、実用上好ましい。以下、この触媒について、説明する。

【0054】

〔触媒〕

導電性層を形成する液状組成物は、ゾルゲル反応を促進させる触媒の少なくとも１種を含むことが好ましい。触媒としては、前述のテトラアルコキシ化合物及びオルガノアルコキシ化合物の加水分解及び重縮合の反応を促進させるものであれば特に制限はなく、通常用いられる触媒から適宜選択して使用することができる。

このような触媒としては、酸性化合物及び塩基性化合物が挙げられる。これらはそのまま使用することもできるし、水又はアルコールなどの溶媒に溶解させた状態のもの（以下、これらを包括してそれぞれ酸性触媒、塩基性触媒とも称する）で使用してもよい。

酸性化合物又は塩基性化合物を溶媒に溶解させる際の濃度については特に限定はなく、用いる酸性化合物又は塩基性化合物の特性、触媒の所望の含有量などに応じて適宜選択すればよい。ここで、触媒を構成する酸或いは塩基性化合物の濃度が高い場合は、加水分解、重縮合速度が速くなる傾向がある。濃度の高過ぎる塩基性触媒を用いると、沈殿物が生成して導電性層に欠陥となって現れる場合があるので、塩基性触媒を用いる場合、その濃度は液状組成物での濃度換算で１N以下であることが望ましい。

【0055】

酸性触媒あるいは塩基性触媒の種類は特に限定されない。濃度の高い触媒を用いる必要がある場合には、導電性層中にほとんど残留しないような元素から構成される触媒を選択することが好ましい。具体的に、酸性触媒としては、塩酸などのハロゲン化水素、硝酸、硫酸、亜硫酸、硫化水素、過塩素酸、過酸化水素、炭酸等の無機酸、蟻酸や酢酸等のカルボン酸、 RCOOH で示される構造式のRが置換基を有する置換カルボン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸などが挙げられる。また塩基性触媒としては、アンモニア水などのアンモニア性塩基、エチルアミンやアニリンなどの有機アミンなどが挙げられる。

ここでRは、炭化水素基を表す。Rで表される炭化水素基は前記一般式（ⅠⅠ）における炭化水素基と同じ定義を有しており、好ましい態様も同様である。

【0056】

前記触媒として、金属錯体からなるルイス酸触媒もまた好ましく使用できる。特に好ましい触媒は、金属錯体触媒であり、周期律表の２A、３B、４A及び５A族から選ばれる金属元素と、ジケトン、ケトエステル、ヒドロキシカルボン酸又はそのエステル、アミノアルコール、並びにエノール性活性水素化合物からなる群より選ばれるオキソ又はヒドロキシ酸素含有化合物である配位子とから構成される金属錯体である。

構成金属元素の中では、Mg、Ca、Sr、Baなどの２A族元素、Al、Gaなどの３B族元素、Ti、Zrなどの４A族元素及びV、Nb及びTaなどの５A族元素が好ましく、それぞれ触媒効果の優れた錯体を形成する。その中でもZr、Al及びTiからなる群より選ばれる金属元素を含む錯体が優れており、好ましい。

【0057】

上記金属錯体の配位子を構成するオキソ又はヒドロキシ酸素含有化合物は、本発明にお

10

20

30

40

50

いては、アセチルアセトン（２，４－ペンタンジオン）、２，４－ヘプタンジオンなどのジケトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸ブチルなどのケトエステル類、乳酸、乳酸メチル、サリチル酸、サリチル酸エチル、サリチル酸フェニル、リンゴ酸、酒石酸、酒石酸メチルなどのヒドロキシカルボン酸及びそのエステル、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン、４－ヒドロキシ－２－ペンタノン、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ヘプタノン、４－ヒドロキシ－２－ヘプタノンなどのケトアルコール類、モノエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、Ｎ－メチル－モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミノアルコール類、メチロールメラミン、メチロール尿素、メチロールアクリルアミド、マロン酸ジエチルエステルなどのエノール性活性化合物、アセチルアセトン（２，４－ペンタンジオン）のメチル基、メチレン基またはカルボニル炭素に置換基を有するアセチルアセトン誘導体などの化合物が挙げられる。

【００５８】

好ましい配位子はアセチルアセトン誘導体である。アセチルアセトン誘導体は、ここでは、アセチルアセトンのメチル基、メチレン基またはカルボニル炭素に置換基を有する化合物を指す。アセチルアセトンのメチル基に置換する置換基としては、いずれも炭素数が１～３の直鎖又は分岐のアルキル基、アシル基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基であり、アセチルアセトンのメチレン基に置換する置換基としてはカルボキシル基、いずれも炭素数が１～３の直鎖又は分岐のカルボキシアルキル基及びヒドロキシアルキル基であり、アセチルアセトンのカルボニル炭素に置換する置換基としては炭素数が１～３のアルキル基であってこの場合はカルボニル炭素には水素原子が付加して水酸基となる。

【００５９】

好ましいアセチルアセトン誘導体の具体例としては、エチルカルボニルアセトン、ｎ－プロピルカルボニルアセトン、ｉ－プロピルカルボニルアセトン、ジアセチルアセトン、１－アセチル－１－プロピオニル－アセチルアセトン、ヒドロキシエチルカルボニルアセトン、ヒドロキシプロピルカルボニルアセトン、アセト酢酸、アセトプロピオン酸、ジアセト酢酸、３，３－ジアセトプロピオン酸、４，４－ジアセト酪酸、カルボキシエチルカルボニルアセトン、カルボキシプロピルカルボニルアセトン、ジアセトンアルコールが挙げられる。中でも、アセチルアセトン及びジアセチルアセトンがとくに好ましい。上記のアセチルアセトン誘導体と上記金属元素の錯体は、金属元素１個あたりにアセチルアセトン誘導体が１～４分子配位する単核錯体であり、金属元素の配位可能の手がアセチルアセトン誘導体の配位可能結合手の数の総和よりも多い場合には、水分子、ハロゲンイオン、ニトロ基、アンモニオ基など通常の錯体に汎用される配位子が配位してもよい。

【００６０】

好ましい金属錯体の例としては、トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム錯塩、ジ（アセチルアセトナト）アルミニウム・アコ錯塩、モノ（アセチルアセトナト）アルミニウム・クロコ錯塩、ジ（ジアセチルアセトナト）アルミニウム錯塩、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、環状アルミニウムオキサジイソプロピレート、トリス（アセチルアセトナト）バリウム錯塩、ジ（アセチルアセトナト）チタニウム錯塩、トリス（アセチルアセトナト）チタニウム錯塩、ジ－ｉ－プロポキシ・ビス（アセチルアセトナト）チタニウム錯塩、ジルコニウムトリス（エチルアセトアセテート）、ジルコニウムトリス（安息香酸）錯塩、等が挙げられる。これらは水系塗布液での安定性及び、加熱乾燥時のゾルゲル反応でのゲル化促進効果に優れているが、中でも、特にエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、ジ（アセチルアセトナト）チタニウム錯塩、ジルコニウムトリス（エチルアセトアセテート）が好ましい。

【００６１】

上記した金属錯体の対塩の詳細な記載はここでは省略する。対塩の種類は、錯体化合物としての電荷の中性を保つ水溶性塩である限り任意であり、例えば硝酸塩、ハロゲン酸塩

10

20

30

40

50

、硫酸塩、燐酸塩などの化学量論的中性が確保される塩の形が用いられる。

金属錯体のシリカゾルゲル反応での挙動については、J. Sol - Gel. Sci. and Tec. 第16巻、第209～220頁(1999年)に詳細な記載がある。反応メカニズムとしては以下のスキームを推定している。すなわち、液状組成物中では、金属錯体は、配位構造を取って安定である。基材に付与後の自然乾燥または加熱乾燥過程に始まる脱水縮合反応では、酸触媒に似た機構で架橋を促進させるものと考えられる。いずれにしても、この金属錯体を用いたことにより、液状組成物の経時安定性、並びに導電性層の皮膜面質および高耐久性が優れ得る。

上記の金属錯体触媒は、市販品として容易に入手可能であり、また公知の合成方法、例えば各金属塩化物とアルコールとの反応によっても得られる。

10

【0062】

前記液状組成物が触媒を含む場合、前記触媒は、液状組成物の固形分に対して、好ましくは50質量%以下、更に好ましくは5質量%～25質量%の範囲で使用される。触媒は、単独で用いても2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0063】

〔溶剤〕

上記の液状組成物は、必要に応じて、水及び/または有機溶剤を含有してもよい。有機溶剤を含有することにより基材上に、より均一な液膜を形成することができる。

このような有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピルなどのエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、などが挙げられる。

20

液状組成物が有機溶剤を含む場合、液状組成物の総質量に対して50質量%以下の範囲が好ましく、更に30質量%以下の範囲がより好ましい。

【0064】

基材上に形成されたゾルゲル塗布液の塗布液膜中においては、特定アルコキシド化合物の加水分解及び縮合の反応が起こるが、その反応を促進させるために、上記塗布液膜を加熱、乾燥することが好ましい。ゾルゲル反応を促進させるための加熱温度は、30～200の範囲が適しており、50～180の範囲がより好ましい。加熱、乾燥時間は10秒間～300分間が好ましく、1分間～120分間がより好ましい。

30

【0065】

導電性層の平均膜厚は、通常、0.005μm～2μmの範囲で選択される。例えば、平均膜厚を0.001μm以上0.5μm以下とすることで、十分な耐久性、膜強度が得られ、さらに導電性層をパターンニングにより導電部と非導電部に分ける際に非導電部の導電性繊維の残渣の発生が抑制され得る。特に、平均膜厚を0.01μm～0.1μmの範囲とすれば、製造上の許容範囲が確保され得るので好ましい。

本発明は、上記条件(i)または(ii)の少なくとも一つを満たす導電性層とすることで、導電性と透明性とを高く維持しうるとともに、ゾルゲル硬化物に起因して、金属ナノワイヤが安定に固定化されるとともに、高い強度と耐久性とを実現し得る。例えば、導電性層の膜厚を0.005μm～0.5μmという薄層としても、実用上問題のない耐摩耗性、耐熱性、耐湿熱性及び耐屈曲性を有する導電部材を得ることができる。このため、本発明の一実施形態である導電性部材は種々の用途に好適に使用される。薄層の導電性層を必要とする態様では、膜厚は、0.005μm～0.5μmとしてもよく、0.007μm～0.3μmがさらに好ましく、0.008μm～0.2μmがより好ましく、0.01μm～0.1μmが最も好ましい。このように導電性層をより薄層とすることで、パターンニングの際の非導電部の導電性繊維を残渣抑制効果及び導電性層の透明性がさらに向上し得る。

40

50

【0066】

前記導電性層の平均膜厚は、電子顕微鏡による導電性層断面の直接観察により、導電性層の膜厚を5点測定し、その算術平均値として算出される。なお、導電性層の膜厚は例えば、触針式表面形状測定器（Dektak（登録商標）150、Bruker AXS製）を用いて、導電性層を形成した部分と導電性層を除去した部分の段差として測定することもできる。しかし、導電性層を除去する際に基材の一部まで除去してしまう恐れがあること、また形成される導電性層が薄膜なため誤差が生じやすい。そのため、後述の実施例においては電子顕微鏡を用いて測定される平均膜厚を記載している。

【0067】

前記導電性層は、基材と対向する面とは反対側の面（以下、「オモテ面」ともいう）における水滴接触角が、 3° 以上 70° 以下であることが好ましい。より好ましくは 5° 以上 60° であり、更に好ましくは 5° 以上 50° 以下であり、最も好ましくは 5° 以上 40° 以下である。導電性層表面の水滴接触角がこの範囲であると、後述するエッチング液を用いるパターンニング方法においてエッチング速度が向上する傾向がある。これは例えば、エッチング液が導電性層内に取り込まれやすくなるためと考えることができる。またパターンニングした際の細線の線幅の精度が向上する傾向がある。さらに導電性層上に銀ペーストによる配線を形成する場合に、導電性層と銀ペーストとの密着性が向上する傾向がある。

なお、前記導電性層のオモテ面における水滴接触角は、接触角計（例えば、協和界面科学社製の全自動接触角計、商品名：DM-701）を用いて25℃において測定される。

前記導電性層表面の水滴接触角は、例えば、液状組成物中のアルコキシド化合物種、アルコキシドの縮合度、導電性の平滑性などを適宜選択することで所望の範囲とすることができる。

【0068】

<マトリックス>

前記導電性層は、マトリックスを含んでもよい。ここで「マトリックス」は、金属ナノワイヤーを含んで層を形成する物質の総称である。マトリックスを含むことにより、導電性層における金属ナノワイヤーの分散が安定に維持される上、基材表面に導電性層を、接着層を介することなく形成した場合においても基材と導電性層との強固な接着が確保される傾向がある。導電性層に含まれる前述のゾルゲル硬化物はマトリックスとしての機能も有するが、導電性層はさらにゾルゲル硬化物以外のマトリックス（以下、「その他マトリックス」という。）を含んでもよい。その他マトリックスを含む導電性層は、前述の液状組成物中に、その他マトリックスを形成し得る材料を含有させておき、これを基材上に（例えば、塗布により）付与して形成すればよい。

その他マトリックスは、有機高分子ポリマーのような非感光性のものであっても、フォトレジスト組成物のような感光性のものであってもよい。

導電性層がその他マトリックスを含む場合、その含有量は、導電性層に含まれる特定アルコキシ化合物に由来するゾルゲル硬化物の含有量に対して、 0.10 質量％～ 20 質量％、好ましくは 0.15 質量％～ 10 質量％、更に好ましくは 0.20 質量％～ 5 質量％の範囲から選ばれることが導電性、透明性、膜強度、耐摩耗性および耐屈曲性の優れる導電性部材が得られるので有利である。

その他マトリックスは、前述のとおり、非感光性のものであっても、感光性のものであってもよい。

【0069】

好適な非感光性マトリックスには、有機高分子ポリマーが含まれる。有機高分子ポリマーの具体例には、ポリメタクリル酸、ポリメタクリレート（例えば、ポリ（メタクリル酸メチル））、ポリアクリレート、およびポリアクリロニトリルなどのポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエステルナフタレート、およびポリカーボネート）、フェノールまたはクレゾール-ホルムアルデヒド（Novolacs（登録商標））、ポリスチレン、ポリビニルトルエ

ン、ポリビニルキシレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルフィド、ポリスルホン、ポリフェニレン、およびポリフェニルエーテルなどの高芳香性を有する高分子、ポリウレタン（PU）、エポキシ、ポリオレフィン（例えば、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、および環状オレフィン）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS）、セルロース、シリコンおよびその他のシリコン含有高分子（例えば、ポリシルセスキオキサンおよびポリシラン）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリビニルアセテート、ポリノルボルネン、合成ゴム（例えば、EPR、SBR、EPDM）、およびフッ化炭素系重合体（例えば、ポリビニリデンフルオライド、ポリテトラフルオロエチレン（TFE）、またはポリヘキサフルオロプロピレン）、フルオロ-オレフィンの共重合体、および炭化水素オレフィン（例えば、旭硝子株式会社製「LUMIFLON」（登録商標））、および非晶質フルオロカーボン重合体または共重合体（例えば、旭硝子株式会社製の「CYTOP」（登録商標）またはデュポン社製の「Teflon」（登録商標）AF）が挙げられるがそれだけに限定されない。

10

【0070】

感光性のマトリックスには、リソグラフィック・プロセスに好適なフォトレジスト組成物が含まれ得る。マトリックスとして、フォトレジスト組成物が含まれる場合には、導電性層を導電性領域と非導電性領域とをパターン上に有するものを、リソグラフィック・プロセスにより形成することが可能となる。このようなフォトレジスト組成物のうち、特に好ましいものとして、透明性および柔軟性に優れ、かつ基材との接着性に優れた導電性層が得られるという点から、光重合性組成物が挙げられる。以下、この光重合性組成物について説明する。

20

< 光重合性組成物 >

光重合性組成物は、（a）付加重合性不飽和化合物と、（b）光に照射されるとラジカルを発生する光重合開始剤とを基本成分として含む。光重合性組成物は、更に所望により（c）バインダー、及び/又は（d）上記成分（a）～（c）以外の添加剤を含んでも含まなくてもよい。

以下、これらの成分について、説明する。

【0071】

〔（a）付加重合性不飽和化合物〕

成分（a）の付加重合性不飽和化合物（以下、「重合性化合物」ともいう。）は、ラジカルの存在下で付加重合反応を生じて高分子化される化合物であり、通常、分子末端に少なくとも一つの、好ましくは二つ以上の、より好ましくは四つ以上の、更に好ましくは六つ以上のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物が使用される。

30

これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、即ち2量体、3量体もしくはオリゴマー、又はそれらの混合物などの化学的形態をもつ。

このような重合性化合物としては、種々のものが知られており、それらは成分（a）として使用することができる。

このうち、特に好ましい重合性化合物としては、膜強度の観点から、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリトリールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリトリールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリトリールペンタ（メタ）アクリレートが挙げられる。

40

【0072】

導電性層中における成分（a）の含有量は、前述の金属ナノワイヤを含む光重合性組成物の固形分の総質量を基準として、2.6質量%以上37.5質量%以下であることが好ましく、5.0質量%以上20.0質量%以下であることがより好ましい。

【0073】

〔（b）光重合開始剤〕

成分（b）の光重合開始剤は、光に照射されるとラジカルを発生する化合物である。このような光重合開始剤としては、光照射により、最終的には酸となる酸ラジカルを発生する化合物及びその他のラジカルを発生する化合物などが挙げられる。以下、前者を「光酸

50

発生剤」と呼び、後者を「光ラジカル発生剤」と呼ぶ。

- 光酸発生剤 -

光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸ラジカルを発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【 0 0 7 4 】

このような光酸発生剤は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジ - 又はトリ - ハロメチル基を少なくとも一つ有するトリアジン又は 1, 3, 4 - オキサジアゾール、ナフトキノ - 1, 2 - ジアジド - 4 - スルホニルハライド、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、o - ニトロベンジルスルホネートなどが挙げられる。これらの中でも、スルホン酸を発生する化合物であるイミドスルホネート、オキシムスルホネート、o - ニトロベンジルスルホネートが特に好ましい。

また、活性光線又は放射線の照射により酸ラジカルを発生する基、あるいは化合物を樹脂の主鎖又は側鎖に導入した化合物、例えば、米国特許第 3, 849, 137 号明細書、独国特許第 3 914 407 号明細書、特開昭 63 - 26653 号、特開昭 55 - 164824 号、特開昭 62 - 69263 号、特開昭 63 - 146038 号、特開昭 63 - 163452 号、特開昭 62 - 153853 号、特開昭 63 - 146029 号の各公報等に記載の化合物を用いることができる。

更に、米国特許第 3, 779, 778 号、欧州特許第 126, 712 号等の各明細書に記載の化合物も、酸ラジカル発生剤として使用することができる。

【 0 0 7 5 】

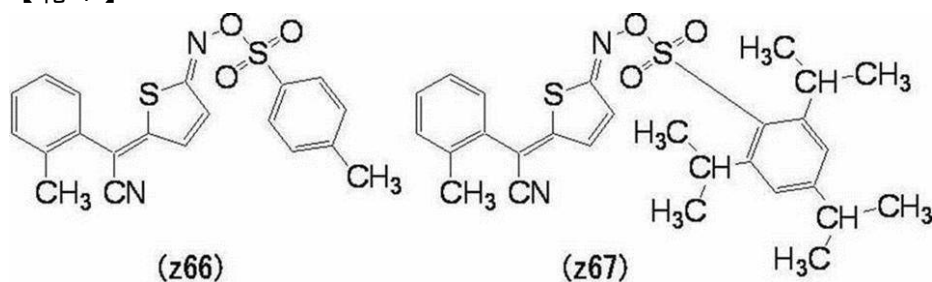
前記トリアジン系化合物としては、例えば 2 - (4 - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシナフチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - エトキシナフチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - エトキシカルボニルナフチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(モノクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(ジクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - n - プロピル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (, , - トリクロロエチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - フェニル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3, 4 - エポキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - クロロフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [1 - (p - メトキシフェニル) - 2, 4 - ブタジエニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - スチリル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メトキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - i - プロピルオキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシナフチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - フェニルチオ - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - ベンジルチオ - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (o - ブロモ - p - N, N - ビス(エトキシカルボニルアミノ) - フェニル) - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(ジブロモメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリブロモメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリブロモメチル) - s - トリアジン、2 - メトキシ - 4, 6 - ビス(トリブロモメチル) - s - トリアジン、などが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 7 6 】

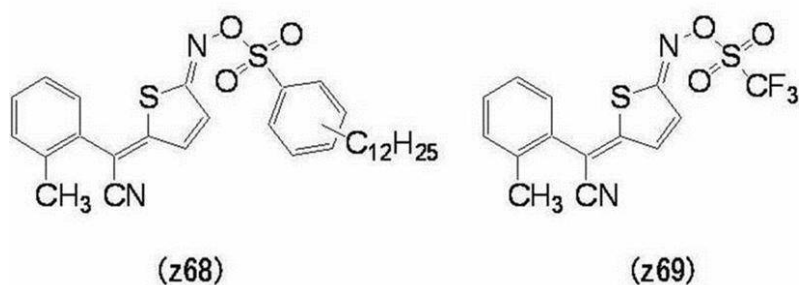
前記（１）光酸発生剤の中でもスルホン酸を発生する化合物が好ましく、下記のようなオキシムスルホネート化合物が高感度である観点から特に好ましい。

【 0 0 7 7 】

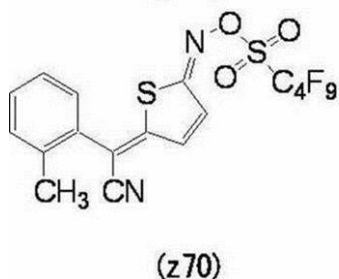
【化４】



10



20



【 0 0 7 8 】

- 光ラジカル発生剤 -

光ラジカル発生剤は、光を直接吸収し、又は光増感されて分解反応若しくは水素引き抜き反応を起こし、ラジカルを発生する機能を有する化合物である。光ラジカル発生剤は、波長 300 nm ~ 500 nm の領域に吸収を有するものが好ましい。

このような光ラジカル発生剤としては、多数の化合物が知られており、例えば特開 2008 - 268884 号公報に記載されているようなカルボニル化合物、ケタール化合物、ベンゾイン化合物、アクリジン化合物、有機過酸化化合物、アゾ化合物、クマリン化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、有機ホウ酸化合物、ジスルホン酸化合物、オキシムエステル化合物、アシルホスフィン（オキシド）化合物、が挙げられる。これらは目的に応じて適宜選択することができる。これらの中でも、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、オキシムエステル化合物、及びアシルホスフィン（オキシド）化合物が露光感度の観点から特に好ましい。

30

40

【 0 0 7 9 】

前記ベンゾフェノン化合物としては、例えばベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、2 - メチルベンゾフェノン、3 - メチルベンゾフェノン、N, N - ジエチルアミノベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、2 - クロロベンゾフェノン、4 - ブロモベンゾフェノン、2 - カルボキシベンゾフェノン、などが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 8 0 】

50

前記アセトフェノン化合物としては、例えば 2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、2 - (ジメチルアミノ) - 2 - [(4 - メチルフェニル)メチル] - 1 - [4 - (4 - モルホリニル)フェニル] - 1 - ブタノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニルプロパノン、1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル (p - イソプロピルフェニル) ケトン、1 - ヒドロキシ - 1 - (p - ドデシルフェニル) ケトン、2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、1, 1, 1 - トリクロロメチル - (p - ブチルフェニル) ケトン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1 などが挙げられる。市販品の具体例としては、BASF 社製のイルガキュア (登録商標) 369、イルガキュア (登録商標) 379、イルガキュア (登録商標) 907 などが好適である。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【0081】

前記ヘキサリールビイミダゾール化合物としては、例えば、特公平 6 - 29285 号公報、米国特許第 3, 479, 185 号、米国特許第 4, 311, 783 号、米国特許第 4, 622, 286 号等の各明細書に記載の種々の化合物、具体的には、2, 2' - ビス (o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o - プロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o, p - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ (m - メトキシフェニル) ビイジダゾール、2, 2' - ビス (o, o' - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o - ニトロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o - メチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o - トリフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、などが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【0082】

前記オキシムエステル化合物としては、例えば J. C. S. Perkin II (1979) 1653 - 1660)、J. C. S. Perkin II (1979) 156 - 162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995) 202 - 232、特開 2000 - 66385 号公報記載の化合物、特開 2000 - 80068 号公報、特表 2004 - 534797 号公報記載の化合物等が挙げられる。具体例としては、BASF 社製のイルガキュア (登録商標) OXE - 01、イルガキュア (登録商標) OXE - 02 等が好適である。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【0083】

前記アシルホスフィン (オキシド) 化合物としては、例えば BASF 社製のイルガキュア (登録商標) 819、ダロキュア (登録商標) 4265、ダロキュア (登録商標) TPO などが挙げられる。

【0084】

光ラジカル発生剤としては、露光感度と透明性の観点から、2 - (ジメチルアミノ) - 2 - [(4 - メチルフェニル)メチル] - 1 - [4 - (4 - モルホリニル)フェニル] - 1 - ブタノン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1、2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、2, 2' - ビス (2 - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、N, N - ジエチルアミノベンゾフェノン、1, 2 - オクタンジオン、1 - [4 - (フェニルチオ)フェニル] - 1, 2 - オクタンジオン 2 - (o - ベンゾイルオキシム) が特に好ましい。

【0085】

10

20

30

40

50

成分(b)の光重合開始剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよく、その導電性層中における含有量は、金属ナノワイヤを含む光重合性組成物の固形分の総質量を基準として、0.1質量%~50質量%であることが好ましく、0.5質量%~30質量%がより好ましく、1質量%~20質量%が更に好ましい。このような数値範囲において、後述の導電性領域と非導電性領域とを含むパターンを導電性層に形成する場合に、良好な感度とパターン形成性が得られる。

【0086】

[(c) バインダー]

バインダーとしては、線状有機高分子重合体であって、分子(好ましくは、アクリル系共重合体、スチレン系共重合体を主鎖とする分子)中に少なくとも1つのアルカリ可溶性を促進する基(例えばカルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基など)を有するアルカリ可溶性樹脂の中から適宜選択することができる。

これらの中でも、有機溶剤に可溶でアルカリ水溶液に可溶なものが好ましく、また、酸解離性基を有し、酸の作用により酸解離性基が解離した時にアルカリ可溶となるものが特に好ましい。

ここで、前記酸解離性基とは、酸の存在下で解離することが可能な官能基を表す。

【0087】

前記バインダーの製造には、例えば公知のラジカル重合法による方法を適用することができる。前記ラジカル重合法でアルカリ可溶性樹脂を製造する際の温度、圧力、ラジカル開始剤の種類及びその量、溶媒の種類等々の重合条件は、当業者において容易に設定可能であり、実験的に条件を定めることができる。

【0088】

前記線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸を有するポリマーが好ましい。

前記側鎖にカルボン酸を有するポリマーとしては、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号の各公報に記載されているような、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等、並びに側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの等であり、更に側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する高分子重合体も好ましいものとして挙げられる。

【0089】

これらの中でも、ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体、ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/他のモノマーからなる多元共重合体が特に好ましい。

更に、側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する高分子重合体や(メタ)アクリル酸/グリシジル(メタ)アクリレート/他のモノマーからなる多元共重合体も有用なものとして挙げられる。該ポリマーは任意の量で混合して用いることができる。

【0090】

前記以外にも、特開平7-140654号公報に記載の、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー/メチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、などが挙げられる。

【0091】

前記アルカリ可溶性樹脂における具体的な構成単位としては、(メタ)アクリル酸と、該(メタ)アクリル酸と共重合可能な他の単量体とが好適である。

【0092】

前記(メタ)アクリル酸と共重合可能な他の単量体としては、例えばアルキル(メタ)アクリレート、アリール(メタ)アクリレート、ビニル化合物などが挙げられる。これらは、アルキル基及びアリール基の水素原子は、置換基で置換されていてもよい。

前記アルキル(メタ)アクリレート又はアリール(メタ)アクリレートとしては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、トリル(メタ)アクリレート、ナフチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ポリメチルメタクリレートマクロモノマー、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0093】

前記ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、ビニルアセテート、N-ビニルピロリドン、ポリスチレンマクロモノマー、 $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{R}^2$ 〔ただし、 R^1 は水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表し、 R^2 は炭素数6~10の芳香族炭化水素環を表す。〕、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0094】

前記バインダーの重量平均分子量は、アルカリ溶解速度、膜物性等の点から、1,000~500,000が好ましく、3,000~300,000がより好ましく、5,000~200,000が更に好ましい。

ここで、前記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて求めることができる。

【0095】

導電性層中における成分(c)のバインダーの含有量は、前述の金属ナノワイヤを含む光重合性組成物の固形分の総質量を基準として、5質量%~90質量%であることが好ましく、10質量%~85質量%がより好ましく、20質量%~80質量%が更に好ましい。前記好ましい含有量範囲であると、現像性と金属ナノワイヤの導電性の両立が図れる。

【0096】

[(d)その他、上記成分(a)~(c)以外の添加剤]

上記成分(a)~(c)以外のその他の添加剤としては、例えば、連鎖移動剤、架橋剤、分散剤、溶媒、界面活性剤、酸化防止剤、硫化防止剤、金属腐食防止剤、粘度調整剤、防腐剤等の各種の添加剤などが挙げられる。

(d-1)連鎖移動剤

連鎖移動剤は、光重合性組成物の露光感度向上のために使用されるものである。このような連鎖移動剤としては、例えば、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルなどのN,N-ジアルキルアミノ安息香酸アルキルエステル、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、N-フェニルメルカプトベンゾイミダゾール、1,3,5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオンなどの複素環を有するメルカプト化合物、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、1,4-ビス(3-メルカプトブチルオキシ)ブタンなどの脂肪族多官能メルカプト化合物などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0097】

導電性層中における連鎖移動剤の含有量は、前述の金属ナノワイヤを含む光重合性組成物の固形分の総質量を基準として、0.01質量%~15質量%が好ましく、0.1質量

% ~ 10 質量% がより好ましく、0.5 質量% ~ 5 質量% が更に好ましい。

【0098】

(d-2) 架橋剤

架橋剤は、フリーラジカル又は酸及び熱により化学結合を形成し、導電層を硬化させる化合物で、例えばメチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれる少なくとも1つの基で置換されたメラミン系化合物、グアナミン系化合物、グリコールウリル系化合物、ウレア系化合物、フェノール系化合物もしくはフェノールのエーテル化合物、エポキシ系化合物、オキセタン系化合物、チオエポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、又はアジド系化合物、メタクリロイル基又はアクリロイル基などを含むエチレン性不飽和基を有する化合物、などが挙げられる。これらの中でも、膜物性、耐熱性、溶剤耐性の点でエポキシ系化合物、オキセタン系化合物、エチレン性不飽和基を有する化合物が特に好ましい。

10

また、前記オキセタン樹脂は、1種単独で又はエポキシ樹脂と混合して使用することができる。特にエポキシ樹脂との併用で用いた場合には反応性が高く、膜物性を向上させる観点から好ましい。

なお、架橋剤としてエチレン性不飽和二重結合基を有する化合物を用いる場合、当該架橋剤も、また、前記(c)重合性化合物に包含され、その含有量は、本発明における(c)重合性化合物の含有量に含まれることを考慮すべきである。

導電性層中における架橋剤の含有量は、前述の金属ナノワイヤを含む光重合性組成物の固形分の総質量を100質量部としたとき、1質量部~250質量部が好ましく、3質量部~200質量部がより好ましい。

20

【0099】

(d-3) 分散剤

分散剤は、光重合性組成物中における前述の金属ナノワイヤが凝集することを防止しつつ分散させるために用いられる。分散剤としては、前記金属ナノワイヤを分散させることができれば特に制限はなく、目的に応じて適否選択することができる。例えば、顔料分散剤として市販されている分散剤を利用でき、特に金属ナノワイヤに吸着する性質を持つ高分子分散剤が好ましい。このような高分子分散剤としては、例えばポリビニルピロリドン、BYKシリーズ(登録商標、ビックケミー社製)、ソルスパースシリーズ(登録商標、日本ルーブリゾール社製など)、アジスパーシリーズ(登録商標、味の素株式会社製)などが挙げられる。

30

分散剤として、前記金属ナノワイヤの製造に用いたもの以外的高分子分散剤をさらに別に添加する場合、当該高分子分散剤も、また、前記成分(c)のバインダーに包含され、その含有量は、前述の成分(c)の含有量に含まれることを考慮すべきである。

導電性層中における分散剤の含有量は、成分(c)のバインダー100質量部に対し、0.1質量部~50質量部が好ましく、0.5質量部~40質量部がより好ましく、1質量部~30質量部が特に好ましい。

分散剤の含有量を0.1質量部以上とすることで、分散液中での金属ナノワイヤの凝集が効果的に抑制され、50質量部以下とすることで、塗布工程において安定な液膜が形成され、塗布ムラの発生が抑制されるため好ましい。

40

【0100】

(d-4) 溶媒

溶媒は、前述の金属ナノワイヤ並びに特定アルコキシド化合物と、光重合性組成物とを含む組成物を基材表面に膜状に形成するための塗布液とするために使用される成分であり、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシブタノール、水、1-メトキシ-2-プロパノール、イソプロピルアセテート、乳酸メチル、N-メチルピロリドン(NMP)、 γ -ブチロラクトン(GBL)、プロピレンカーボネート、などが挙げられる。この溶媒は、前述の金属ナノワイヤの分散液の溶媒の少なくとも一部が兼

50

ねていてもよい。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

このような溶媒を含む塗布液の固形分濃度は、０．１質量％～２０質量％の範囲であることが好ましい。

【０１０１】

(d-5) 金属腐食防止剤

導電性層は金属ナノワイヤの金属腐食防止剤を含有することが好ましい。このような金属腐食防止剤としては、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、例えばチオール類、アゾール類などが好適である。

金属腐食防止剤を含有させることで、防錆効果を発揮させることができ、導電性部材の経時による導電性及び透明性の低下を抑制することができる。金属腐食防止剤は導電性層形成用組成物中に、適した溶媒で溶解した状態、又は粉末で添加するか、後述する導電層用塗布液による導電膜を作製後に、これを金属腐食防止剤浴に浸すことで付与することができる。

金属腐食防止剤を添加する場合、導電性層中におけるその含有量は、金属ナノワイヤの含有量に対して０．５質量％～１０質量％であることが好ましい。

【０１０２】

その他マトリックスとしては、前述の金属ナノワイヤの製造の際に使用された分散剤としての高分子化合物を、マトリックスを構成する成分の少なくとも一部として使用することが可能である。

【０１０３】

導電性層には、金属ナノワイヤに加え、他の導電性材料、例えば、導電性微粒子などを本発明の効果を損なわない限りにおいて併用しうる。効果の観点からは、金属ナノワイヤ（好ましくは、アスペクト比が１０以上の金属ナノワイヤ）の含有比率は、金属ナノワイヤを含む導電性材料の総量に対して体積基準で、５０％以上が好ましく、６０％以上がより好ましく、７５％以上が特に好ましい。前記金属ナノワイヤの含有比率を５０％とすることにより、金属ナノワイヤ同士の密なネットワークが形成され、高い導電性を有する導電性層を容易に得ることができる。

また、金属ナノワイヤ以外の形状の導電性粒子は、導電性層における導電性に大きく寄与しない上に可視光領域に吸収を持つ場合がある。特に導電性粒子が金属であって、球形などのプラズモン吸収が強い形状である場合には、導電性層の透明度が悪化してしまうことがある。

【０１０４】

ここで、前記金属ナノワイヤの比率は、下記のように求めることができる。例えば、金属ナノワイヤが銀ナノワイヤであり、導電性粒子が銀粒子である場合には、銀ナノワイヤ水分散液をろ過して、銀ナノワイヤと、それ以外の導電性粒子とを分離し、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分析装置を用いてろ紙に残っている銀の量と、ろ紙を透過した銀の量とを各々測定し、金属ナノワイヤの比率を算出することができる。金属ナノワイヤアスペクト比は、ろ紙に残っている金属ナノワイヤをＴＥＭで観察し、３００個の金属ナノワイヤの短軸長及び長軸長をそれぞれ測定することにより算出される。

金属ナノワイヤの平均短軸長及び平均長軸長の測定方法は既述の通りである。

【０１０５】

前述の導電性層を基材上に形成する方法には特に制限はなく、一般的な塗布方法で行うことができ、目的に応じて適宜選択することができる。例えばロールコート法、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、キャスト法、ダイコート法、ブレードコート法、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、などが挙げられる。

【０１０６】

<< 中間層 >>

前記導電性部材は、基材と導電性層との間に少なくとも一層の中間層を有することが好ましい。基材と導電性層との間に中間層を設けることにより、基材と導電性層との密着性

10

20

30

40

50

、導電性層の全光透過率、導電性層のヘイズ、及び導電性層の膜強度のうちの少なくとも一つの向上を図り得る。

中間層としては、基材と導電性層との接着力を向上させるための接着剤層、導電性層に含まれる成分との相互作用により機能性を向上させる機能性層などが挙げられ、目的に応じて適宜設けられる。

【0107】

中間層を更に有する導電性部材の構成について、図面を参照しながら説明する。

図1は、第一の実施形態に係る導電性部材の第一の例示的態様である導電性部材1を示す概略断面図である。導電性部材1においては、基材上に中間層を有してなる基板101上に導電性層20が設けられている。基材10と導電性層20との間に、基材10との親和性に優れた第1の接着層31と、導電性層20との親和性に優れた第2の接着層32とを含む中間層30を備える。

10

図2は、第一の実施形態に係る導電性部材の第二の例示的態様である導電性部材2を示す概略断面図である。基材10と導電性層20との間に、前記第1の実施形態と同様の第1の接着層31及び第2の接着層32に加え、導電性層20に隣接して機能性層33を備えて構成される中間層30を有する。

【0108】

中間層30に使用される素材は特に限定されず、上記の特性のいずれか少なくとも一つを向上させるものであればよい。

例えば、中間層として接着層を備える場合、接着層には、接着剤に使用されるポリマー、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、Siのアルコキシド化合物を加水分解および重縮合させて得られるゾルゲル膜などから選ばれる素材が含まれる。

20

導電性層と接する中間層（即ち、中間層30が単層の場合には、当該中間層が、そして中間層30が複数のサブ中間層を含む場合には、そのうちの導電性層と接するサブ中間層）が、当該導電性層20に含まれる金属ナノワイヤと静電的に相互作用することのできる官能基（以下「相互作用可能な官能基」という）を有する化合物を含む機能性層33であることが、全光透過率、ヘイズ、及び膜強度に優れた導電性層が得られることから好ましい。このような中間層を有する場合においては、導電性層20が金属ナノワイヤと有機高分子とを含むものであっても、膜強度に優れた導電性層が得られる。

【0109】

30

この作用は明確ではないが、導電性層20に含まれる金属ナノワイヤと相互作用可能な官能基を有する化合物を含む中間層を設けることで、導電性層に含まれる金属ナノワイヤと中間層に含まれる上記の官能基を有する化合物との相互作用により、導電性層における導電性材料の凝集が抑制され、均一分散性が向上し、導電性層中における導電性材料の凝集に起因する透明性やヘイズの低下が抑制されるとともに、密着性に起因して膜強度の向上が達成されるものと考えられる。このような相互作用性を発現しうる中間層を、以下、機能性層と称することがある。機能性層は、金属ナノワイヤとの相互作用によりその効果を発揮することから、導電性層が金属ナノワイヤを含んでいれば、導電性層が含むマトリックスに依存せずに、その効果を発現する。

【0110】

40

上記の金属ナノワイヤと相互作用可能な官能基としては、例えば金属ナノワイヤが銀ナノワイヤの場合には、アミド基、アミノ基、メルカプト基、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基又はそれらの塩が挙げられ、これらからなる群より選ばれる一つまたは複数の官能基を前記化合物が有することがより好ましい。当該官能基は、アミノ基、メルカプト基、リン酸基、ホスホン酸基又はそれらの塩であることがより好ましく、更に好ましくはアミノ基である。

上記のような官能基を有する化合物としては、例えばウレイドプロピルトリエトキシシラン、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミドなどのようなアミド基を有する化合物、例えばN-（アミノエチル）-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、N,N'-ビス（3-ア

50

ミノプロピル) - 1, 4 - ブタンジアミン四塩酸塩、スペルミン、ジエチレントリアミン、m - キシレンジアミン、メタフェニレンジアミンなどのようなアミノ基を有する化合物、例えば3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2 - メルカプトベンゾチアゾール、トルエン - 3, 4 - ジチオールなどのようなメルカプト基を有する化合物、例えばポリ(p - スチレンスルホン酸ナトリウム)、ポリ(2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸)などのようなスルホン酸またはその塩の基を有する化合物、例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアスパラギン酸、テレフタル酸、ケイ皮酸、フマル酸、コハク酸などのようなカルボン酸基を有する化合物、例えばホスマーPE、ホスマーCL、ホスマーM、ホスマーMH(商品名、ユニケミカル株式会社製)、およびそれらの重合体、ポリホスマーM - 101、ポリホスマーPE - 201、ポリホスマーMH - 301(商品名、DAP株式会社製)などのようなリン酸基を有する化合物、例えばフェニルホスホン酸、デシルホスホン酸、メチレンジホスホン酸、ビニルホスホン酸、アリルホスホン酸などのようなホスホン酸基を有する化合物が挙げられる。

10

これらの官能基を選択することで、導電性層形成用の塗布液を塗布後、金属ナノワイヤと中間層に含まれる官能基とが相互作用を生じて、乾燥する際に金属ナノワイヤが凝集するのを抑制し、金属ナノワイヤが均一に分散された導電性層を形成することができる。

【0111】

中間層は、中間層を構成する化合物が溶解した、もしくは分散、乳化した液を基材上に塗布し、乾燥することで形成することができ、塗布方法は一般的な方法を用いることができる。その方法としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば

20

【0112】

前記導電性部材は、優れた耐摩耗性を有する。この耐摩耗性は、例えば、以下の(1)または(2)の方法により評価することができる。

(1) 導電性層の表面に対して、連続加重引掻試験機(例えば、新東科学株式会社製の連続加重引掻試験機、商品名: Type 18s)を使用し、 125 g/cm^2 の圧力でガーゼ(例えば、FCガーゼ(商品名、白十字株式会社製))を押し付け、50往復擦る耐摩耗試験を行ったとき、前記耐摩耗試験後の導電性層の表面抵抗率(/) / 前記耐摩耗試験前の導電性層の表面抵抗率(/)の比が100以下、より好ましくは50以下、更に好ましくは10以下である。

30

(2) 導電性部材を、直径10mmの円筒マンドレルを備えた円筒形マンドレル屈曲試験器(例えば、コーテック(株)社製のもの)を用いて、20回曲げ試験に供したとき、前記試験後の導電性層の表面抵抗率(/) / 前記試験前の導電性層の表面抵抗率(/)の比が5.0以下、より好ましくは2.5以下、更に好ましくは2.0以下である。

【0113】

< 導電性層の形状 >

前記導電性部材における、基材表面に垂直な方向から観察した場合の導電性層の形状は特に制限されず、目的に応じて適宜選択することができる。導電性層は非導電性領域を含むものであってもよい。すなわち導電性層は、導電性層の全領域が導電性領域である(以下、この導電性層を「非パターン化導電性層」ともいう)第一の態様、及び導電性層が導電性領域と非導電性領域とを含む(以下、この導電性層を「パターン化導電性層」ともいう)第二の態様の何れであっても良い。第二の態様の場合には、非導電性領域に金属ナノワイヤが含まれていても含まれていなくても良い。非導電性領域に金属ナノワイヤが含まれている場合、非導電性領域に含まれる金属ナノワイヤは断線されている。

40

第一の態様に係る導電性部材は、例えば太陽電池の透明電極として使用することができる。

第二の態様に係る導電性部材は、例えばタッチパネルを作成する場合に使用され得る。この場合、所望の形状を有する導電性領域と非導電性領域とが形成される。

50

【 0 1 1 4 】

〔導電性領域と非導電性領域とを含む導電性層（パターン化導電性層）〕

パターン化導電性層は、例えば下記パターンニング方法により製造される。

（１）予め非パターン化導電性層を形成しておき、この非パターン化導電性層の所望の領域に含まれる金属ナノワイヤに炭酸ガスレーザー、ＹＡＧレーザー等の高エネルギーのレーザー光線を照射して、金属ナノワイヤの一部を断線または消失させて当該所望の領域を非導電性領域とするパターンニング方法。この方法は、例えば、特開２０１０－４４９６８号公報に記載されている。

（２）予め形成した非パターン化導電性層上にレジスト層を形成し得る感光性組成物（フォトリソ）層を設け、この感光性組成物層に所望のパターン露光および現像を行って、当該パターン状のレジストを形成したのちに、金属ナノワイヤをエッチング可能なエッチング液で処理するウェットプロセスか、または反応性イオンエッチングのようなドライプロセスにより、レジストで保護されていない領域の導電性層中の金属ナノワイヤをエッチング除去するパターンニング方法。この方法は、例えば特表２０１０－５０７１９９号公報（特に、段落０２１２～０２１７）に記載されている。

（３）予め形成した非パターン化導電性層上に、金属ナノワイヤを溶解可能なエッチング液を所望のパターン状に付与して、エッチング液が付与された領域の導電性層中の金属ナノワイヤをエッチング除去するパターンニング方法。

【 0 1 1 5 】

上記パターン露光に用いる光源は、フォトリソ組成物の感光波長域との関連で選定されるが、一般的にはｇ線、ｈ線、ｉ線、ｊ線等の紫外線が好ましく用いられる。また、青色ＬＥＤを用いてもよい。

パターン露光の方法にも特に制限はなく、フォトリソを利用した面露光で行ってもよいし、レーザービーム等による走査露光で行ってもよい。この際、レンズを用いた屈折式露光でも反射鏡を用いた反射式露光でもよく、コンタクト露光、プロキシミティー露光、縮小投影露光、反射投影露光などの露光方式を用いることができる。

【 0 1 1 6 】

前記金属ナノワイヤを溶解可能なエッチング液は、金属ナノワイヤの種類に応じて適宜選択することができる。例えば金属ナノワイヤが銀ナノワイヤの場合には、所謂写真科学分野において、主にハロゲン化銀カラー感光材料の印画紙の漂白、定着工程に使用される漂白定着液、強酸、酸化剤、過酸化水素などが挙げられる。これらの中でも、漂白定着液、希硝酸、過酸化水素が特に好ましい。なお、エッチング液による金属ナノワイヤの溶解は、エッチング液を付与した部分の金属ナノワイヤを完全に溶解しなくてもよく、導電性が消失していれば一部が残存していてもよい。

前記希硝酸の濃度は、１質量％～２０質量％であることが好ましい。

前記過酸化水素の濃度は、３質量％～３０質量％であることが好ましい。

【 0 1 1 7 】

前記漂白定着液としては、例えば特開平２－２０７２５０号公報の第２６頁右下欄１行目～３４頁右上欄９行目、及び特開平４－９７３５５号公報の第５頁左上欄１７行目～１８頁右下欄２０行目に記載の処理素材や処理方法が好ましく適用できる。

漂白定着時間は、１８０秒間以下が好ましく、１２０秒間以下１秒間以上がより好ましく、９０秒間以下５秒間以上が更に好ましい。また、水洗又は安定化時間は、１８０秒間以下が好ましく、１２０秒間以下１秒間以上がより好ましい。

前記漂白定着液は、写真用漂白定着液であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、富士フイルム株式会社製ＣＰ－４８Ｓ、ＣＰ－４９Ｅ（カラーペーパー用漂白定着剤）、コダック社製エクタカラーＲＡ漂白定着液、大日本印刷株式会社製漂白定着液Ｄ－Ｊ２Ｐ－０２－Ｐ２、Ｄ－３０Ｐ２Ｒ－０１、Ｄ－２２Ｐ２Ｒ－０１（全て商品名）などが挙げられる。これらの中でも、ＣＰ－４８Ｓ、ＣＰ－４９Ｅが特に好ましい。

【 0 1 1 8 】

前記金属ナノワイヤーを溶解可能なエッチング液の粘度は、 25 で、 $5\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 300,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましく、 $10\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 150,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることがより好ましい。前記粘度を $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ とすることで、エッチング液の拡散を所望の範囲に制御することが容易となって、導電性領域と非導電性領域との境界が明瞭なパターンニングが確保され得、他方、 $300,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下とすることで、エッチング液の印刷を負荷なく行うことが確保されると共に、金属ナノワイヤーの溶解に要する処理時間を所望の時間内で完了させることができる。

【0119】

エッチング液の付与により非導電性領域を形成する方法は、導電性層上にパターン状にエッチング液を付与する方法であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えばスクリーン印刷、インクジェット印刷、予めレジスト剤などによりエッチングマスクを形成しておきその上にエッチング液をコーター塗布、ローラー塗布、ディッピング塗布、スプレー塗布する方法、などが挙げられる。これらの中でも、スクリーン印刷、インクジェット印刷、コーター塗布、ディップ（浸漬）塗布が特に好ましい。

10

前記インクジェット印刷としては、例えばピエゾ方式及びサーマル方式のいずれも使用可能である。

【0120】

前記パターンの種類には、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、文字、記号、模様、図形、配線パターン、などが挙げられる。

前記パターンの大きさには、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、ナノオーダーサイズからミリオーダーサイズのいずれの大きさであっても構わない。

20

【0121】

前記導電性部材は、表面抵抗率が $1,000 /$ 以下であることが好ましい。ここで、上記表面抵抗率は、非パターン化導電性層を有する導電性部材の場合には、当該導電性層の表面抵抗率であり、パターン化導電性層を有する導電性部材の場合には、導電性領域における導電性層の表面抵抗率である。

上記表面抵抗率は、導電性部材における導電性層の基材側とは反対側の表面を四探針法）により測定して得られる値である。四探針法による表面抵抗率の測定方法は、例えば 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）などに準拠して測定することができ、市販の表面抵抗率計を用いて、簡便に測定することができる。表面抵抗率を $1,000 /$ 以下とするには、導電性層に含まれる金属ナノワイヤーの種類および特定アルコキシド化合物と金属ナノワイヤーとの含有比率の少なくとも一つを調整すればよい。より具体的には、特定アルコキシド化合物と金属ナノワイヤーの含有量の比率を $0.25 / 1 \sim 30 / 1$ の質量比の範囲内で調製することにより、所望の範囲の表面抵抗率を有する導電性層を形成することができる。

30

導電性部材の表面抵抗率は、 $0.1 / \sim 900 /$ の範囲であることが更に好ましい。

【0122】

前記導電性部材は、導電性層が高い導電性と透明性とを有すると共に、膜強度が高く、耐摩耗性に優れ、かつ屈曲性に優れるので、例えばタッチパネル、ディスプレイ用電極、電磁波シールド、有機 EL ディスプレイ用電極、無機 EL ディスプレイ用電極、電子ペーパー、フレキシブルディスプレイ用電極、集積型太陽電池、液晶表示装置、タッチパネル機能付表示装置、その他の各種デバイスなどに幅広く適用される。これらの中でも、タッチパネルおよび太陽電池への適用が特に好ましい。

40

【0123】

< < タッチパネル > >

前記導電性部材は、例えば、表面型静電容量方式タッチパネル、投射型静電容量方式タッチパネル、抵抗膜式タッチパネルなどに適用される。ここで、タッチパネルとは、いわゆるタッチセンサ及びタッチパッドを含むものとする。

前記タッチパネルにおけるタッチパネルセンサー電極部の層構成が、2枚の透明電極を

50

貼合する貼合方式、１枚の基材の両面に透明電極を具備する方式、片面ジャンパーあるいはスルーホール方式あるいは片面積層方式のいずれかであることが好ましい。

【０１２４】

前記表面型静電容量方式タッチパネルについては、例えば特表２００７－５３３０４４号公報に記載されている。

【０１２５】

<<太陽電池>>

前記導電性部材は、集積型太陽電池（以下、太陽電池デバイスと称することもある）における透明電極として有用である。

集積型太陽電池としては、特に制限はなく、太陽電池デバイスとして一般的に用いられるものを使用することができる。例えば、単結晶シリコン系太陽電池デバイス、多結晶シリコン系太陽電池デバイス、シングル接合型、又はタンデム構造型等で構成されるアモルファスシリコン系太陽電池デバイス、ガリウムヒ素（GaAs）やインジウム燐（InP）等のⅢⅤ族化合物半導体太陽電池デバイス、カドミウムテルル（CdTe）等のⅡⅥ族化合物半導体太陽電池デバイス、銅／インジウム／セレン系（いわゆる、CIS系）、銅／インジウム／ガリウム／セレン系（いわゆる、CIGS系）、銅／インジウム／ガリウム／セレン／硫黄系（いわゆる、CIGSS系）等のⅢⅤ族化合物半導体太陽電池デバイス、色素増感型太陽電池デバイス、有機太陽電池デバイスなどが挙げられる。これらの中でも、前記太陽電池デバイスが、タンデム構造型等で構成されるアモルファスシリコン系太陽電池デバイス、及び銅／インジウム／セレン系（いわゆる、CIS系）、銅／インジウム／ガリウム／セレン系（いわゆる、CIGS系）、銅／インジウム／ガリウム／セレン／硫黄系（いわゆる、CIGSS系）等のⅢⅤ族化合物半導体太陽電池デバイスであることが好ましい。

【０１２６】

タンデム構造型等で構成されるアモルファスシリコン系太陽電池デバイスの場合、アモルファスシリコン、微結晶シリコン薄膜層、また、これらにGeを含んだ薄膜、更に、これらの２層以上のタンデム構造が光電変換層として用いられる。成膜はプラズマ化学気相蒸着法（CVD）等を用いる。

【０１２７】

前記導電性部材は、前記全ての太陽電池デバイスに関して適用できる。導電性部材は、太陽電池デバイスのどの部分に含まれてもよいが、光電変換層に隣接して導電性層が配置されていることが好ましい。光電変換層との位置関係に関しては下記の構成が好ましいが、これに限定されるものではない。また、下記に記した構成は太陽電池デバイスを構成する全ての部分を記載しておらず、前記透明導電層の位置関係が分かる範囲の記載としている。ここで、角括弧で括られた構成が、前記導電性部材に相当する。

（Ａ）〔基材－導電性層〕－光電変換層

（Ｂ）〔基材－導電性層〕－光電変換層－〔導電性層－基材〕

（Ｃ）基板－電極－光電変換層－〔導電性層－基材〕

（Ｄ）裏面電極－光電変換層－〔導電性層－基材〕

このような太陽電池の詳細については、例えば特開２０１０－８７１０５号公報に記載されている。

【実施例】

【０１２８】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、実施例中の含有率としての「％」、及び、「部」は、いずれも質量基準に基づくものである。

以下の例において、金属ナノワイヤの平均短軸長（平均直径）及び平均長軸長、短軸長の変動係数、並びに、アスペクト比が１０以上の銀ナノワイヤの比率は、以下のようにして測定した。

【０１２９】

< 金属ナノワイヤの平均短軸長（平均直径）及び平均長軸長 >

透過型電子顕微鏡（TEM；日本電子株式会社製、商品名：JEM-2000FX）を用いて拡大観察される金属ナノワイヤから、ランダムに選択した300個の金属ナノワイヤの短軸長（直径）と長軸長を測定し、その平均値から金属ナノワイヤの平均短軸長（平均直径）及び平均長軸長を求めた。

< 金属ナノワイヤの短軸長（直径）の変動係数 >

上記電子顕微鏡（TEM）像からランダムに選択した300個のナノワイヤの短軸長（直径）を測定し、その300個についての標準偏差と平均値を計算することにより、求めた。

< アスペクト比が10以上の銀ナノワイヤの比率 >

10

透過型電子顕微鏡（JEM-2000FX；上述）を用い、銀ナノワイヤの短軸長を300個観察し、ろ紙を透過した銀の量を各々測定し、短軸長が50nm以下であり、かつ長軸長が5μm以上である銀ナノワイヤをアスペクト比が10以上の銀ナノワイヤの比率（％）として求めた。

なお、銀ナノワイヤの比率を求める際の銀ナノワイヤの分離は、メンブレンフィルター（Millipore社製、商品名：FALP 02500、孔径：1.0μm）を用いて行った。

【0130】

（調製例1）

- 銀ナノワイヤ水分散液（1）の調製 -

20

予め、下記の添加液A、G、及びHを調製した。

〔添加液A〕

硝酸銀粉末0.51gを純水50mLに溶解した。その後、1Nのアンモニア水を透明になるまで添加した。そして、全量が100mLになるように純水を添加した。

〔添加液G〕

グルコース粉末0.5gを140mLの純水で溶解して、添加液Gを調製した。

〔添加液H〕

HTAB（ヘキサデシル-トリメチルアンモニウムブロミド）粉末0.5gを27.5mLの純水で溶解して、添加液Hを調製した。

【0131】

30

次に、以下のようにして、銀ナノワイヤ水分散液（1）を調製した。

純水410mLを三口フラスコ内に入れ、20℃にて攪拌しながら、添加液H 82.5mL、及び添加液G 206mLをロートにて添加した（一段目）。この液に、添加液A 206mLを流量2.0mL/分、攪拌回転数800rpmで添加した（二段目）。その10分間後、添加液Hを82.5mL添加した（三段目）。その後、3℃/分で内温73℃まで昇温した。その後、攪拌回転数を200rpmに落とし、5.5時間加熱した。

得られた水分散液を冷却した後、限外濾過モジュールSIP1013（商品名、旭化成株式会社製、分画分子量：6,000）、マグネットポンプ、及びステンレスカップをシリコーン製チューブで接続し、限外濾過装置とした。

40

銀ナノワイヤ分散液（水溶液）をステンレスカップに入れ、ポンプを稼働させて限外濾過を行った。モジュールからの濾液が50mLになった時点で、ステンレスカップに950mLの蒸留水を加え、洗浄を行った。前記の洗浄を伝導度が50μS/cm以下になるまで繰り返した後、濃縮を行い、0.84%銀ナノワイヤ水分散液を得た。

得られた調製例1の銀ナノワイヤについて、前述のようにして平均短軸長、平均長軸長、アスペクト比が10以上の銀ナノワイヤの比率、及び銀ナノワイヤの短軸長の変動係数を測定した。

【0132】

その結果、平均短軸長17.2nm、平均長軸長34.2μm、変動係数が17.8%の銀ナノワイヤを得た。得られた銀ナノワイヤのうち、アスペクト比が10以上の銀ナノ

50

ワイヤの占める比率は 81.8%であった。以後、「銀ナノワイヤ水分散液(1)」と表記する場合は、上記方法で得られた銀ナノワイヤ水分散液を示す。

【0133】

(調製例2)

- ガラス基板の前処理 -

まず、水酸化ナトリウム 1%水溶液に浸漬した厚み 0.7 mmの無アルカリガラス板を超音波洗浄機によって 30 分間超音波照射し、ついでイオン交換水で 60 秒間水洗した後 200℃で 60 分間加熱処理を行った。その後、シランカップリング液として KBM-603 (商品名、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業(株)製)の 0.3%水溶液をシャワーにより 20 秒間吹き付け、純水シャワー洗浄した。以後、「ガラス基板」と表記する場合は、上記前処理で得られた無アルカリガラス基板を示す。

【0134】

(調製例3)

- 図1に示す構成を有するPET基板101の作製 -

下記の配合で接着用溶液1を調製した。

[接着用溶液1]

・ タケラック(登録商標)WS-4000 5.0部

(コーティング用ポリウレタン、固形分濃度 30%、三井化学(株)製)

・ 界面活性剤 0.3部 20

(商品名：ナローアクティHN-100、三洋化成工業(株)製)

・ 界面活性剤 0.3部

(サンデット(登録商標)BL、固形分濃度 43%、三洋化成工業(株)製)

・ 水 94.4部

【0135】

厚さ 125 μmのPETフィルム10の一方の表面にコロナ放電処理を施し、このコロナ放電処理を施した表面に、上記の接着用溶液1を塗布し 120℃で 2 分間乾燥させて、厚さが 0.11 μmの第1の接着層31を形成した。

【0136】

以下の配合で、接着用溶液2を調製した。

[接着用溶液2]

・ テトラエトキシシラン 5.0部

(商品名：KBE-04、信越化学工業(株)製)

・ 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 3.2部

(商品名：KBM-403、信越化学工業(株)製)

・ 2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン 1.8部

(商品名：KBM-303、信越化学工業(株)製)

・ 酢酸水溶液(酢酸濃度 = 0.05%、pH = 5.2) 10.0部

・ 硬化剤 0.8部

(ホウ酸、和光純薬工業(株)製)

・ コロイダルシリカ 60.0部 40

(スノーテックス(登録商標)O、平均粒子径 10 nm ~ 20 nm、固形分濃度 20%、pH = 2.6、日産化学工業(株)製)

・ 界面活性剤 0.2部

(ナローアクティHN-100(上述))

・ 界面活性剤 0.2部

(サンデット(登録商標)BL、固形分濃度 43%、三洋化成工業(株)製)

【0137】

接着用溶液2は、以下の方法で調製した。酢酸水溶液を激しく攪拌しながら、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを、この酢酸水溶液中に 3 分間かけて滴下した。次

10

20

30

40

50

に、2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシランを酢酸水溶液中に強く攪拌しながら3分間かけて添加した。次に、テトラエトキシシランを、酢酸水溶液中に強く攪拌しながら5分かけて添加し、その後2時間攪拌を続けた。次に、コロイダルシリカと、硬化剤と、界面活性剤とを順次添加し、接着用溶液2を調製した。

【 0 1 3 8 】

前述の第1の接着層31の表面をコロナ放電処理したのち、その表面に、上記の接着用溶液2をバーコート法により塗布し、170 で1分間加熱して乾燥し、厚さ0.5 μmの第2の接着層32を形成して、図1に示す構成を有するPET基板101を得た。

【 0 1 3 9 】

(導電性部材1の作製)

下記組成のアルコキシド化合物の溶液を60 で1時間攪拌して均一になったことを確認した。得られたゾルゲル溶液3.65部と前記調整例1で得られた銀ナノワイヤ水分散液(1)16.35部を混合し、さらに蒸留水で希釈してゾルゲル塗布液を得た。上記のPET基板101の第2の接着層32の表面にコロナ放電処理を施し、その表面にバーコート法で銀量が0.015 g / m²、全固形分塗布量が0.128 g / m²となるように上記ゾルゲル塗布液を塗布したのち、175 で1分間乾燥してゾルゲル反応を起こさせて、導電性層20を形成した。かくして、図1の断面図で示される構成を有する非パターン化導電性部材1を得た。導電性層におけるテトラエトキシシラン(アルコキシド化合物) / 銀ナノワイヤの質量比は7 / 1となった。

< アルコキシド化合物の溶液 >

- ・テトラエトキシシラン 5.0部
- (K B E - 0 4 (上述))
- ・1%酢酸水溶液 10.0部
- ・蒸留水 4.0部

【 0 1 4 0 】

また、触針式表面形状測定器(D e k t a k (登録商標) 1 5 0、B r u k e r A X S 製) を用いて測定した導電性層の平均膜厚は、0.065 μmであった。

さらに以下のようにして電子顕微鏡を用いて測定した導電性層の平均膜厚は、0.029 μmであった。

(電子顕微鏡を用いた膜厚測定方法)

導電性部材上にカーボンおよびPtの保護層を形成した後、日立社製収束イオンビーム装置(商品名: F B - 2 1 0 0) 内で約10 μm幅、約100 nm厚の切片を作製し、導電性層の断面を日立製走査透過型電子顕微鏡(商品名: H D - 2 3 0 0、印加電圧: 200 kV)で観察し、5箇所の導電性層の膜厚を測定し、その算術平均値として平均膜厚を算出した。平均膜厚は金属ワイヤーの存在しないマトリックス成分のみの厚みを測定して算出した。

なお、平均膜厚の測定においてのみ、上記保護層を備えた導電性部材を測定に供しているが、他の性能評価に際しては保護層を備えていない導電性部材を測定に供した。

導電性層表面の水滴接触角を、D M - 7 0 1 (上述) を用いて25 にて測定したところ、10°であった。

【 0 1 4 1 】

< < パターニング > >

上記で得られた非パターン化導電性部材1を用いて、以下の方法によりパターニング処理を行った。スクリーン印刷には、株式会社ミノグループ製のW H T - 3 とスキージN o . 4 イエローと(共に商品名)を使用した。パターニングを形成するための銀ナノワイヤの溶解液はC P - 4 8 S - A 液と、C P - 4 8 S - B 液(いずれも商品名、富士フイルム社製)と、純水とを1 : 1 : 1 となるように混合し、ヒドロキシエチルセルロースで増粘させて形成し、スクリーン印刷用のインクとした。使用したパターンメッシュはストライプパターン(ライン / スペース = 50 μm / 50 μm)であった。

非導電性領域を形成する部分領域に、エッチング液を付与量が0.01 g / c m² とな

10

20

30

40

50

るように付与した後、25 で2分間放置した。その後、水洗することでパターンング処理を行い、導電性領域と非導電性領域とを有する導電性層を含む導電性部材1を得た。

上記パターンング処理を行い、導電性領域と非導電性領域とを有する導電性層を含むパターン化導電性部材1を得た。

【0142】

(導電性部材2～13の作製)

導電性部材1の作製における、ゾルゲル塗布液の調整において混合するゾルゲル溶液および銀ナノワイヤ水分散液(1)の各量、PET基板101上に塗布した銀量および全固形物塗布量を下記表1に示すように変更した以外は、導電性部材1の作製と同様にして導電性部材2～13を得た。なお、表1中の厚さは、電子顕微鏡を用いて測定した平均膜厚の数値である。

【0143】

【表1】

導電性部材	導電性層					
	ゾルゲル液 混合量(部)	銀ナノワイヤ 水分散液 混合量(部)	化合物(II)/ 導電性繊維 質量比	銀量 (g/m ²)	全固形分 塗布量 (g/m ²)	厚さ (μm)
1	3.65	16.35	7/1	0.015	0.120	0.029
2	0.16	19.84	0.25/1	0.015	0.019	0.002
3	0.31	19.69	0.5/1	0.015	0.023	0.003
4	0.62	19.38	1/1	0.015	0.030	0.005
5	0.91	19.09	1.5/1	0.015	0.038	0.007
6	1.20	18.80	2/1	0.015	0.045	0.009
7	2.26	17.74	4/1	0.015	0.075	0.017
8	4.07	15.93	8/1	0.015	0.135	0.033
9	4.84	15.16	10/1	0.015	0.165	0.041
10	6.48	13.52	15/1	0.015	0.240	0.061
11	7.30	12.70	18/1	0.015	0.285	0.073
12	7.79	12.21	20/1	0.015	0.315	0.081
13	9.78	10.22	30/1	0.015	0.465	0.120

【0144】

(導電性部材C1の作製)

導電性部材1の作製において、ゾルゲル溶液を添加しなかったことを除いて導電性部材1の作製と同様にして導電性部材C1を得た。導電性層の平均膜厚は、0.002 μmであった。

(導電性部材C2の作製)

導電性部材1の作製において、ゾルゲル溶液を下記溶液Aに変更した以外は導電性部材1と同様にして導電性部材C2を得た。導電性層の平均膜厚は、0.150 μmであった。

。 40

<溶液A>

- ・ポリビニルピロリドン 5.0部
- ・蒸留水 14.0部

【0145】

(導電性部材C3の作製)

導電性部材1の作製において、ゾルゲル溶液を下記溶液Bに変更した点、および導電性層20を窒素雰囲気下で超高圧水銀灯i線(365nm)を用いて、露光量40mJ/cm²で露光した点を除いて、導電性部材1の作製と同様にして、導電性部材C3を得た。

<溶液B>

50

- ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 5 . 0 部
 - ・光重合開始剤： 2 , 4 - ビス - (トリクロロメチル) - 6 -
[4 - { N , N - ビス (エトキシカルボニルメチル) アミノ } - 3 - プロモ
フェニル] - s - トリアジン 0 . 4 部
 - ・メチルエチルケトン 1 3 . 6 部
- 【 0 1 4 6 】

(導電性部材 C 4 ~ C 1 2 の作製)

導電性部材 C 3 の作製における、混合する溶液 B および銀ナノワイヤ水分散液 (1) の各量、P E T 基板 1 0 1 上に塗布した銀量および全固形物塗布量を下記表 2 に示すように変更した以外は導電性部材 C 3 の場合と同様にして導電性部材 C 4 ~ C 1 2 を得た。表 2 中の厚さは、電子顕微鏡を用いて測定した平均膜厚の数値である。

【 0 1 4 7 】

【 表 2 】

導電性部材	導電性層					
	溶液B 混合量 (部)	銀ナノワイヤ 水分散液 混合量(部)	ジペンタエリスリトール ヘキサアクリレート /銀ナノワイヤ 質量比	銀量 (g/m ²)	全固形分 塗布量 (g/m ²)	厚さ (μm)
C3	0.06	19.94	7/1	0.015	0.120	0.075
C4	0.06	19.94	0.1/1	0.015	0.016	0.002
C5	0.16	19.84	0.25/1	0.015	0.019	0.004
C6	0.31	19.69	0.5/1	0.015	0.023	0.007
C7	0.62	19.38	1/1	0.015	0.030	0.012
C8	1.20	18.80	2/1	0.015	0.045	0.022
C9	2.26	17.74	4/1	0.015	0.075	0.043
C10	4.84	15.16	10/1	0.015	0.165	0.106
C11	6.48	13.52	15/1	0.015	0.240	0.159
C12	7.79	12.21	20/1	0.015	0.315	0.211

【 0 1 4 8 】

< < 評価 > >

得られた各導電性部材について、後述の方法で表面抵抗率、光学特性 (全光透過率およびヘイズ) 、耐摩耗性、耐熱性、耐湿熱性、屈曲性、及びエッチング性を評価し、その結果を表 3 に示した。なお、評価には非パターン化導電性部材を用いた。

【 0 1 4 9 】

< 表面抵抗率 >

導電性層の導電性領域の表面抵抗率を、三菱化学株式会社製 L o r e s t a (登録商標) - G P M C P - T 6 0 0 を用いて測定した。1 0 c m × 1 0 c m のサンプルの導電性領域の中央部のランダムに選択した 5 箇所について表面抵抗率を測定し、その平均値を当該サンプルの表面抵抗率とした。

【 0 1 5 0 】

< 光学特性 (全光透過率) >

導電性部材の導電性領域に相当する部分の全光透過率 (%) と、導電性層 2 0 を形成する前の P E T 基板 1 0 1 の全光透過率 (%) とをガードナー社製のヘイズガードプラス (商品名) を用いて測定し、その比から導電性層の透過率を換算した。C 光源下の C I E 視感度関数 y について、測定角 0 ° で測定し、1 0 c m × 1 0 c m のサンプルの導電性領域の中央部のランダムに選択した 5 箇所について上記全光透過率を測定して透過率を算出し、その平均値を当該サンプルの透過率とした。

【 0 1 5 1 】

< 光学特性 (ヘイズ) >

導電性部材の導電性領域に相当する部分のヘイズ値をヘイズガードプラス (上述) を用

いて測定した。10 cm × 10 cmのサンプルの導電性領域の中央部のランダムに選択した5箇所について上記ヘイズ値を測定し、その平均値を当該サンプルのヘイズ値とした。

【0152】

<耐摩耗性>

前記導電性層の表面を、FCガーゼ(上述)を用いて、20 mm × 20 mmのサイズを備えた500 g荷重で50往復擦り(すなわち、導電性層の表面に125 g/cm²の圧力でガーゼを押し付けて50往復擦り)、その前後の傷の有無および表面抵抗率の変化(摩耗後表面抵抗率/摩耗前表面抵抗率)を観察した。摩耗試験には、新東科学株式会社製の連続加重引掻試験機Type 18s(商品名)、表面抵抗率はLoresta-GP MCP-T600(上述)を用いて測定した。傷が無く、表面抵抗率の変化が少ないものほど(1に近いほど)、耐摩耗性が優れる。なお、表中の「OL」は表面抵抗値が1.0 × 10⁸ / 以上で導電性が無いことを意味する。

10

【0153】

<耐熱性>

得られた導電性部材を150 で60分間加熱し、その前後の表面抵抗率の変化(耐熱性試験後表面抵抗率/耐熱性試験前表面抵抗率、「抵抗変化」ともいう)及びヘイズ値の変化(耐熱性試験後ヘイズ値-耐熱性試験前ヘイズ値、「ヘイズ変化」ともいう)を観察した。表面抵抗率はLoresta-GP MCP-T600(上述)を用い、ヘイズ値はヘイズガードプラス(上述)を用いて測定した。表面抵抗率の変化、ヘイズ値の変化が少ないものほど(抵抗変化は1に近いほど、ヘイズ変化は0に近いほど)、耐熱性に優れる。

20

【0154】

<耐湿熱性>

得られた導電性部材を60 90 RH%の環境下で240時間静置し、その前後の表面抵抗率の変化(耐湿熱性試験後表面抵抗率/耐湿熱性試験前表面抵抗率、「抵抗変化」ともいう)及びヘイズ値の変化(耐湿熱性試験後ヘイズ値-耐湿熱性試験前ヘイズ値、「ヘイズ変化」ともいう)を観察した。表面抵抗率はLoresta-GP MCP-T600(上述)を用い、ヘイズ値はヘイズガードプラス(上述)を用いて測定した。表面抵抗率の変化、ヘイズ値の変化が少ないものほど(抵抗変化は1に近いほど、ヘイズ変化は0に近いほど)、耐湿熱性に優れる。

30

【0155】

<屈曲性>

導電性部材を、直径10 mmの円筒マンドレルを備えた円筒形マンドレル屈曲試験器(コーテック(株)社製)を用いて、20回曲げ試験に供し、その前後のクラックの有無および抵抗値の変化(曲げ試験後表面抵抗値/曲げ試験前表面抵抗値)を観察した。クラックの有無は目視および光学顕微鏡を用い、表面抵抗値はLoresta-GP MCP-T600(上述)を用いて測定した。クラックが無く且つ表面抵抗値の変化が少ないものほど(1に近いほど)、屈曲性が優れる。

【0156】

<エッチング性>

40

得られた導電性部材をパターン形成に用いたCP-48S-A液と、CP-48S-B液(いずれも商品名、富士フイルム社製)と、純水とを1:1:1となるように混合した溶液(エッチング液)に25 で浸漬し、その後流水で洗浄し、乾燥した。表面抵抗値をLoresta-GP MCP-T600(上述)を用いて測定した。ヘイズ値はヘイズガードプラス(上述)を用いて測定した。

エッチング液浸漬後に表面抵抗値が高く、ヘイズ(浸漬前後のヘイズ差)が大きいほどエッチング性に優れる。そこで、表面抵抗値が1.0 × 10⁸ / 以上、及びヘイズが0.4%以上となるまでのエッチング液浸漬時間を求め、下記のランク付けを行った。

ランク5: 表面抵抗値1.0 × 10⁸ / 以上、及びヘイズ0.4%以上となるまで

50

のエッチング液浸漬時間が 30 秒未満で極めて優秀なレベル

ランク 4：同上時間が、30 秒以上～60 秒未満で優秀なレベル

ランク 3：同上時間が、60 秒以上～120 秒未満で良好なレベル

ランク 2：同上時間が、120 秒以上～180 秒未満で実用上問題があるレベル

ランク 1：同上時間が、180 秒以上であり、実用上極めて問題があるレベル

【0157】

【表 3】

導電性 部材	評価結果									
	表面 抵抗値 (Ω/\square)	全光 透過率 (%)	ヘイズ (%)	耐摩耗性 (表面抵抗 値の変化)	耐熱性		耐湿熱性		屈曲性	エッチング性
					表面抵抗 値の変化	ヘイズ値 の変化	表面抵抗 値の変化	ヘイズ値 の変化		
1	105	92	1.11	1.10	1.39	0.20	1.21	0.21	2.05	5
2	90	94	0.98	49.8	4.01	0.48	3.74	0.44	3.42	5
3	92	93	0.98	45.8	3.56	0.41	3.12	0.40	3.01	5
4	91	93	1.00	27.4	2.91	0.35	2.75	0.38	2.58	5
5	91	92	1.01	17.6	2.48	0.36	2.16	0.34	2.15	5
6	90	92	1.02	11.3	2.22	0.35	1.99	0.30	2.14	5
7	95	92	1.05	6.11	1.13	0.31	1.81	0.25	2.09	5
8	102	92	1.10	1.09	1.23	0.27	1.48	0.18	2.08	5
9	116	92	1.10	1.07	1.17	0.20	1.22	0.16	2.10	5
10	132	92	1.15	1.04	1.13	0.19	1.16	0.14	2.16	4
11	210	92	1.21	1.03	1.03	0.16	1.10	0.10	2.89	4
12	290	92	1.33	1.04	1.06	0.11	1.08	0.04	3.24	4
13	620	92	1.38	1.01	1.05	0.08	1.02	0.05	4.39	3
C1	92	94	0.97	O.L.	6.25	0.68	10.5	0.95	2.63	4
C2	90	92	1.09	300	4.86	0.52	5.23	0.59	1.25	5
C3	2800	92	1.22	12.8	2.38	0.30	2.15	0.32	1.64	5
C4	92	92	0.99	520	5.16	0.69	5.03	0.64	4.25	5
C5	90	92	1.02	281	4.99	0.60	4.96	0.62	3.20	5
C6	100	92	1.06	264	3.85	0.56	3.90	0.59	2.45	5
C7	250	92	1.08	189	3.26	0.45	3.46	0.44	1.90	5
C8	500	92	1.12	57.9	2.89	0.33	2.36	0.41	1.36	5
C9	1500	92	1.20	31.7	2.57	0.32	2.30	0.39	1.58	5
C10	3000	92	1.26	8.18	1.93	0.29	1.93	0.31	2.07	3
C11	3.5×10^4	91	1.33	2.46	1.59	0.26	1.50	0.28	2.09	3
C12	2.6×10^6	91	1.45	1.38	1.20	0.25	1.28	0.22	3.12	3

【0158】

表 3 に示された結果から、本発明の一実施形態に係る導電性部材は導電性、透明性（全光透過率及びヘイズ）、耐摩耗性、耐熱性、耐湿熱性および屈曲性に優れていることが理解できる。

【0159】

（導電性部材 14 の作製）

下記組成のアルコキシド化合物の溶液を 60 で 1 時間攪拌して均一になったことを確認した。得られたゾルゲル溶液 3 . 44 部と前記調整例 1 で得られた銀ナノワイヤ水分散液 16 . 56 部を混合し、さらに蒸留水で希釈してゾルゲル塗布液を得た。前記の P E T 基板 101 の第 2 の接着層 32 の表面にコロナ放電処理を施し、その表面にバーコート法で銀量が $0 . 020 \text{ g/m}^2$ 、全固形分塗布量が $0 . 150 \text{ g/m}^2$ となるように上記ゾルゲル塗布液を塗布したのち、175 で 1 分間乾燥してゾルゲル反応を起こさせて、導電性層 20 を形成した。かくして、図 1 の断面図で示される構成を有する非パターン化導電性部材 14 を得た。導電性層におけるテトラエトキシシラン（アルコキシド化合物）/ 銀ナノワイヤの質量比は 6 . 5 / 1 となった。

上記で得られた非パターン化導電性部材 1 を用いて、導電性部材 1 の作製の場合と同様にしてパターンニング処理を行い、導電性部材 14 を得た。

< アルコキシド化合物の溶液 >

・テトラエトキシシラン

(K B E - 0 4 (上 述))

- ・ 1 % 酢酸水溶液 1 0 . 0 部
- ・ 蒸留水 4 . 0 部

(導電性部材 1 5 ~ 2 3 の作製)

前記アルコキシド化合物の溶液において、テトラエトキシシランの代わりに、下記に記載のテトラアルコキシ化合物、オルガノアルコキシ化合物、又は、これら二つの化合物を、下記に記載の量で使用した以外は、導電性部材 1 4 の作製と同様にして導電性部材 1 5 ~ 2 3 を得た。

導電性部材 1 5 : 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	5 . 0 部	10
導電性部材 1 6 : ジエチルジメトキシシラン	5 . 0 部	
導電性部材 1 7 : テトラメトキシシラン	5 . 0 部	
導電性部材 1 8 : ウレイドプロピルトリエトキシシラン	5 . 0 部	
導電性部材 1 9 : テトラプロボキシチタネート	5 . 0 部	
導電性部材 2 0 : テトラエトキシジルコネート	5 . 0 部	20
導電性部材 2 1 : 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	2 . 5 部	
テトラエトキシシラン	2 . 5 部	
導電性部材 2 2 : 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	1 . 0 部	
テトラエトキシシラン	4 . 0 部	
導電性部材 2 3 : 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	4 . 0 部	20
テトラエトキシシラン	1 . 0 部	

(導電性部材 2 4 の作製)

前記 P E T 基板 1 0 1 を調製例 2 で作製したガラス基板に変更した以外は導電性部材 1 4 の作製と同様にして導電性部材 2 4 を得た。

【 0 1 6 0 】

< < 評価 > >

得られた各導電性部材について、前述と同じ方法で表面抵抗値、全光透過率、ヘイズ、耐摩耗性、耐熱性、耐湿熱性、及び屈曲性を評価した。なお、表面抵抗値、全光透過率、ヘイズの評価は、下記のランク付により行った。評価結果は表 5 に示す。

< 表面抵抗値 >

- ・ ランク 5 : 表面抵抗値 1 0 0 / 未満で、極めて優秀なレベル 30
- ・ ランク 4 : 表面抵抗値 1 0 0 / 以上、1 5 0 / 未満で、優秀なレベル
- ・ ランク 3 : 表面抵抗値 1 5 0 / 以上、2 0 0 / 未満で、許容レベル
- ・ ランク 2 : 表面抵抗値 2 0 0 / 以上、1 0 0 0 / 未満で、やや問題なレベル
- ・ ランク 1 : 表面抵抗値 1 0 0 0 / 以上で、問題なレベル。

【 0 1 6 1 】

< 光学特性 (全光透過率) >

- ・ ランク A : 透過率 9 0 % 以上で、良好なレベル
- ・ ランク B : 透過率 8 5 % 以上 9 0 % 未満で、やや問題なレベル

【 0 1 6 2 】

< 光学特性 (ヘイズ) >

- ・ ランク A : ヘイズ値 1 . 5 % 未満で、優秀なレベル
- ・ ランク B : ヘイズ値 1 . 5 % 以上 2 . 0 % 未満で、良好なレベル。
- ・ ランク C : ヘイズ値 2 . 0 % 以上 2 . 5 % 未満で、やや問題なレベル。
- ・ ランク D : ヘイズ値 2 . 5 以上で、問題なレベル。

【 0 1 6 3 】

40

【表 4】

導電性 部材	評価結果								
	表面 抵抗値	全光 透過率	ヘイズ	耐摩耗性	耐熱性		耐湿熱性		屈曲性
					抵抗変化	ヘイズ変化	抵抗変化	ヘイズ変化	
14	4	A	B	1.11	1.37	0.21	1.22	0.20	2.02
15	4	A	B	4.90	1.42	0.28	1.23	0.28	1.02
16	4	A	B	4.58	1.41	0.26	1.22	0.25	1.13
17	4	A	B	1.12	1.35	0.22	1.19	0.21	2.13
18	4	A	B	4.76	1.38	0.24	1.24	0.23	1.11
19	4	A	B	1.39	1.43	0.23	1.30	0.24	1.89
20	4	A	B	1.46	1.38	0.25	1.28	0.26	1.96
21	4	A	B	1.19	1.38	0.27	1.31	0.28	1.10
22	4	A	B	1.15	1.55	0.24	1.29	0.26	1.36
23	4	A	B	1.59	1.43	0.31	1.33	0.26	1.08
24	4	A	B	1.10	1.36	0.20	1.21	0.21	—

10

【0164】

表4の結果から、さまざまなアルコキシド化合物を用いた場合でも耐摩耗性、耐熱性、耐湿熱性、及び屈曲性に優れた導電性部材を提供できることが分かる。

【0165】

(導電性部材25～32の作製)

前記銀ナノワイヤ水分分散液(1)の代わりに、平均長軸長、平均短軸長が異なる下記表5に示される銀ナノワイヤ水分分散液(2)～(9)を使用した以外は導電性部材14の作製と同様にして導電性部材25～32を得た。

20

【0166】

【表 5】

導電性 部材	銀ナノワイヤー水分分散液		
	番号	平均長軸長 (μm)	平均短軸長 (nm)
25	(2)	22.0	32.5
26	(3)	25.5	45.9
27	(4)	18.5	62.7
28	(5)	15.5	20.4
29	(6)	8.0	18.7
30	(7)	10.8	28.9
31	(8)	9.2	47.8
32	(9)	8.8	61.2

30

【0167】

(導電性部材33の作製)

調製例3で作製されたPET基板101の第2の接着層32の表面をコロナ放電処理したのち、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン(KBM-603(上述))の0.1%水溶液を、バーコート法で固形分塗布量が 0.007 g/m^2 となるように塗布し、175℃で1分間乾燥して、機能層33を形成した。かくして、図2に示す構成を有する、接着層31、接着層32および機能層33の三層構成よりなる中間層30を有するPET基板102を作製した。

40

PET基板102上に、導電性部材14の導電性層と同じ導電性層20を形成して、図2の断面図で示される非パターン化導電性部材33を作製した。これを導電性部材14の場合と同様にしてパターンニングを実施し、導電性部材33を得た。

【0168】

(導電性部材34～41の作製)

導電性部材33で使用したPET基板102における機能層33の形成において、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン(KBM-603(上述))

50

を下記化合物に変更した以外は、導電性部材 3 3 の作製と同様にして導電性部材 3 4 ~ 4 1 を得た。

導電性部材 3 4 : ウレイドプロピルトリエトキシシラン

導電性部材 3 5 : 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン

導電性部材 3 6 : 3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン

導電性部材 3 7 : ポリアクリル酸 (質量平均分子量 : 5 0 , 0 0 0)

導電性部材 3 8 : ホスマー M (上述) のホモポリマー (質量平均分子量 2 0 , 0 0 0)

導電性部材 3 9 : ポリアクリルアミド (質量平均分子量 1 0 0 , 0 0 0)

導電性部材 4 0 : ポリ (p - スチレンスルホン酸ナトリウム) (質量平均分子量 5 0 , 0 0 0)

導電性部材 4 1 : ビス(ヘキサメチレン)トリアミン

【 0 1 6 9 】

< 評価 >

得られた各導電性部材について、導電性部材 1 4 の場合と同様にして評価した。結果は表 6 に示す。

【 0 1 7 0 】

【表 6】

導電性部材	評価結果								
	表面抵抗値	全光透過率	ヘイズ	耐摩耗性	耐熱性		耐湿熱性		屈曲性
					抵抗変化	ヘイズ変化	抵抗変化	ヘイズ変化	
2 5	4	A	B	1.11	1.42	0.20	1.30	0.26	2.05
2 6	4	B	C	1.13	1.28	0.18	1.25	0.24	2.03
2 7	3	B	C	1.28	1.17	0.13	1.23	0.18	2.16
2 8	4	A	B	1.07	1.16	0.14	1.19	0.17	2.05
2 9	4	A	A	1.02	1.35	0.19	1.30	0.26	2.02
3 0	4	A	B	1.05	1.32	0.18	1.26	0.24	2.05
3 1	4	A	C	1.28	1.26	0.15	1.26	0.21	2.06
3 2	3	A	C	1.42	1.15	0.10	1.23	0.21	2.09
3 3	4	A	B	1.05	1.18	0.10	1.24	0.14	2.04
3 4	4	A	B	1.03	1.20	0.15	1.06	0.16	2.05
3 5	4	A	B	1.05	1.19	0.13	1.24	0.14	2.07
3 6	3	A	B	1.03	1.15	0.11	1.11	0.08	2.02
3 7	4	A	B	1.13	1.19	0.15	1.25	0.14	2.03
3 8	3	A	B	1.05	1.15	0.11	1.10	0.11	2.03
3 9	4	A	B	1.08	1.52	0.19	1.25	0.15	2.04
4 0	4	A	B	1.06	1.48	0.18	1.18	0.16	2.02
4 1	4	A	B	1.05	1.35	0.17	1.20	0.15	2.03

【 0 1 7 1 】

表 6 に示された結果から、本発明の一実施形態に係る導電性部材は導電性、全光透過率、ヘイズ、膜強度において優れていることが理解できる。導電性層に接する中間層として、アミド基、アミノ基、メルカプト基、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基又はホスホン酸基を有する化合物を含む機能層を設けることで、耐摩耗性が高まるという著しい効果を奏していることが分かる。

【 0 1 7 2 】

(導電性部材 4 2 の作製)

銀ナノワイヤ水分散液 (1) に代えて米国特許出願公開 2 0 1 1 / 0 1 7 4 1 9 0 A 1 号公報の例 1 および例 2 に記載 (8 項段落 0 1 5 1 ~ 9 項段落 0 1 6 0) の銀ナノワイヤ分散液を蒸留水にて 0 . 8 5 % に希釈した銀ナノワイヤ水分散液 (1 0) を用いた以外は

導電性部材 1 と同様にして導電性部材 4 2 を得た。

【 0 1 7 3 】

(導電性部材 4 3 ~ 5 1 の作製)

以下に対応を示すように銀ナノワイヤ水分散液 (1) を上記銀ナノワイヤ水分散液 (1 0) に変更した以外は、上記導電性部材 7、8、9、10、15、17、33、34、または35と同様にして導電性部材 4 3 ~ 5 1 をそれぞれ得た。

導電性部材 4 3 : 導電性部材 7 のバインダー構成 + 銀ナノワイヤ水分散液 (1 0)

導電性部材 4 4 : 導電性部材 8 のバインダー構成 + 銀ナノワイヤ水分散液 (1 0)

導電性部材 4 5 : 導電性部材 9 のバインダー構成 + 銀ナノワイヤ水分散液 (1 0)

導電性部材 4 6 : 導電性部材 1 0 のバインダー構成 + 銀ナノワイヤ水分散液 (1 0)

導電性部材 4 7 : 導電性部材 1 5 のバインダー構成 + 銀ナノワイヤ水分散液 (1 0)

導電性部材 4 8 : 導電性部材 1 7 のバインダー構成 + 銀ナノワイヤ水分散液 (1 0)

導電性部材 4 9 : 導電性部材 3 3 のバインダー構成 + 銀ナノワイヤ水分散液 (1 0)

導電性部材 5 0 : 導電性部材 3 4 のバインダー構成 + 銀ナノワイヤ水分散液 (1 0)

導電性部材 5 1 : 導電性部材 3 5 のバインダー構成 + 銀ナノワイヤ水分散液 (1 0)

【 0 1 7 4 】

< < 評価 > >

得られた各導電性部材について、前述と同じ方法で表面抵抗率、光学特性 (全光透過率、ヘイズ)、膜強度、耐磨耗性、耐熱性、耐湿熱性、屈曲性を評価した。結果を表 7 に示す。

【 0 1 7 5 】

【表 7】

導電性部材	評価結果								
	表面抵抗値	全光透過率	ヘイズ	耐磨耗性	耐熱性		耐湿熱性		屈曲性
					抵抗変化	ヘイズ変化	抵抗変化	ヘイズ変化	
4 2	5	A	A	1.12	1.37	0.21	1.20	0.22	2.08
4 3	4	A	A	6.32	1.12	0.29	1.83	0.24	2.10
4 4	4	A	A	1.11	1.25	0.26	1.47	0.17	2.09
4 5	4	A	A	1.06	1.16	0.21	1.21	0.15	2.13
4 6	4	A	A	1.05	1.12	0.18	1.17	0.13	2.17
4 7	4	A	B	4.99	1.40	0.26	1.21	0.27	1.03
4 8	4	A	B	1.13	1.36	0.20	1.18	0.22	2.16
4 9	4	A	B	1.04	1.17	0.11	1.23	0.15	2.05
5 0	4	A	B	1.02	1.21	0.16	1.08	0.15	2.06
5 1	4	A	B	1.05	1.18	0.12	1.23	0.17	2.05

【 0 1 7 6 】

表 7 に明らかなように、導電性部材 4 2 ~ 5 1 の評価結果から、米国特許出願公開 2 0 1 1 / 0 1 7 4 1 9 0 A 1 号公報に記載の銀ナノワイヤを使用しても、本発明の一実施形態である導電性部材であれば全光透過率、ヘイズ、膜強度および耐磨耗性に優れた性能を有していることが分かる。

【 0 1 7 7 】

< 集積型太陽電池の作製 >

- アモルファス太陽電池 (スーパーストレート型) の作製 -

ガラス基板上に、導電性部材 1 4 と同様にして導電性層を形成し、透明導電膜を形成した。但し、パターンニング処理は行わず全面均一な透明導電膜とした。その上部にプラズマ C V D 法により膜厚約 1 5 n m の p 型、膜厚約 3 5 0 n m の i 型、膜厚約 3 0 n m の n 型アモルファスシリコンを形成し、裏面反射電極としてガリウム添加酸化亜鉛層 2 0 n m、銀層 2 0 0 n m を形成し、光電変換素子 1 0 1 (集積型太陽電池) を作製した。

【 0 1 7 8 】

- C I G S 太陽電池 (サブストレート型) の作製 -

ソーダライムガラス基板上に、直流マグネトロンスパッタ法により膜厚 5 0 0 n m 程度

のモリブデン電極、真空蒸着法により膜厚約 $2.5 \mu\text{m}$ のカルコパイライト系半導体材料である $\text{Cu}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})\text{Se}_2$ 薄膜を形成し、その上に溶液析出法により膜厚約 50 nm の硫化カドミニウム薄膜を形成した。

その上に導電性部材 14 の導電性層と同じ導電性層を形成し、ガラス基板上に透明導電膜を形成し、光電変換素子 201 (CIGS 太陽電池) を作製した。

【0179】

作製した各太陽電池について、以下のようにして変換効率を評価した。結果を表 5 に示す。

【0180】

< 太陽電池特性 (変換効率) の評価 >

各太陽電池について、エア・マス (AM) 1.5、照射強度 100 mW/cm^2 の疑似太陽光を照射することで効率) を測定した。その結果、いずれ素子も 9% の変換効率を示した。

この結果から、本発明の一実施形態である導電膜形成用積層体を透明導電膜の形成に用いることで、いずれの集積型太陽電池方式においても高い変換効率を得られることが分かった。

【0181】

- タッチパネルの作製 -

導電性部材 14 の導電性層の形成と同様にして、ガラス基板上に透明導電膜を形成した。得られた透明導電膜を用いて、『最新タッチパネル技術』(2009 年 7 月 6 日発行、株式会社テクノタイムズ)、三谷雄二監修、“タッチパネルの技術と開発”、シーエムシー出版(2004 年 12 月発行)、「FPD International 2009 Forum T-11 講演テキストブック」、「Cypress Semiconductor Corporation アプリケーションノート AN2292」等に記載の方法により、タッチパネルを作製した。

作製したタッチパネルを使用した場合、光透過率の向上により視認性に優れ、かつ導電性の向上により素手、手袋を嵌めた手、指示具のうち少なくとも一つによる文字等の入力又は画面操作に対し応答性に優れるタッチパネルを製作できることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0182】

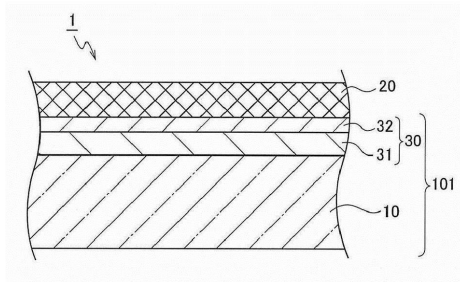
本発明の一実施形態である導電膜形成用積層体は、そのまま使用しても、転写材料として用いても、現像によるパターンニング性に優れ、透明性、導電性及び耐久性(膜強度)に優れるため、例えばパターン状透明導電膜、タッチパネル、ディスプレイ用帯電防止材、電磁波シールド、有機 EL ディスプレイ用電極、無機 EL ディスプレイ用電極、電子ペーパー、フレキシブルディスプレイ用電極、フレキシブルディスプレイ用帯電防止膜、表示素子、集積型太陽電池の作製に好適に用いることができる。

10

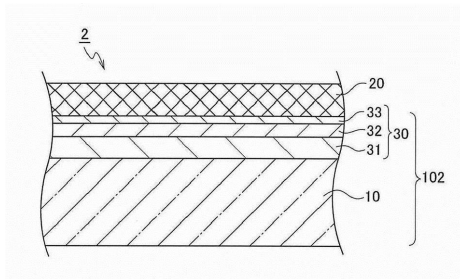
20

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 B 13/00 5 0 3 B
H 0 1 B 13/00 5 0 3 C
H 0 1 B 13/00 5 0 3 D
H 0 1 L 31/04

(72)発明者 松並 由木
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

(72)発明者 浅井 智仁
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

審査官 藤原 敬士

(56)参考文献 特開2011-029098(JP,A)
特開2011-029099(JP,A)
特開2003-151362(JP,A)
特表2009-505358(JP,A)
特開昭61-183810(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 B 5 / 1 4
G 0 6 F 3 / 0 4 1
H 0 1 B 1 / 0 0
H 0 1 B 1 / 1 4 - 1 / 2 4
H 0 1 B 1 3 / 0 0
H 0 1 L 3 1 / 0 4