

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6426331号
(P6426331)

(45) 発行日 平成30年11月21日(2018.11.21)

(24) 登録日 平成30年11月2日(2018.11.2)

(51) Int.Cl.	F 1
C09D 5/24	(2006.01) C09D 5/24
C09D 5/02	(2006.01) C09D 5/02
C09D 125/04	(2006.01) C09D 125/04
C09D 181/00	(2006.01) C09D 181/00
C09D 183/00	(2006.01) C09D 183/00

請求項の数 3 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-50787(P2013-50787)
(22) 出願日	平成25年3月13日(2013.3.13)
(65) 公開番号	特開2014-177515(P2014-177515A)
(43) 公開日	平成26年9月25日(2014.9.25)
審査請求日	平成27年12月17日(2015.12.17)
審判番号	不服2017-12837(P2017-12837/J1)
審判請求日	平成29年8月30日(2017.8.30)

(73) 特許権者	000005810 マクセルホールディングス株式会社 京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉1番地
(74) 代理人	110000040 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
(72) 発明者	鬼頭 朗子 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
(72) 発明者	野村 涼 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
(72) 発明者	金野 公彦 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】透明導電性コーティング組成物、及び透明導電性膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリチオフェン系化合物とポリスチレンスルホン酸とを含む固有導電性高分子と、バインダと、溶媒とを含む透明導電性コーティング組成物であって、

前記溶媒は、水と、アルコールと、沸点が 180 以上 の水溶性溶媒である高沸点溶媒を含み、

前記アルコールは、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、及び 2 - メチル - 2 - プロパノールよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、

前記アルコールの含有量は、前記透明導電性コーティング組成物中、30 重量 % 以上 90 重量 % 以下 あり、

前記高沸点溶媒は、ジメチルスルホキシドであり、

前記高沸点溶媒の含有量は、前記透明導電性コーティング組成物中、10 重量 % 以上 20 重量 % 以下 あり、

前記固有導電性高分子の含有量は、前記透明導電性コーティング組成物中、0.03 重量 % 以上 0.6 重量 % 以下 であることを特徴とする透明導電性コーティング組成物。

【請求項 2】

前記バインダとして、シリコン系化合物を含む請求項 1 に記載の透明導電性コーティング組成物。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の透明導電性コーティング組成物を準備する工程と、

10

20

前記透明導電性コーティング組成物を、スプレーコーターを用いて、基板に塗布する工程とを含むことを特徴とする透明導電性膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明導電性コーティング組成物、及び透明導電性膜に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、チオフェン系やアニリン系の高分子は、優れた安定性及び導電性を有することから、有機導電性材料としてその活用が期待されている。このような高分子にドーパントを付加した導電性高分子を水やアルコールに分散させた分散液をコーティング組成物として使用し、このコーティング組成物を基板上に塗布して塗膜を形成し、塗膜を乾燥することにより塗膜中の溶媒を除去し、透明性や導電性に優れた透明導電性膜を形成することが提案されている（例えば、特許文献1）。

【0003】

上記コーティング組成物の塗布方式としては、スピンドルコーティング、スリットコーティング、スプレーコーティング等の方式が知られており、これらのコーティング方式は、ディスプレイ用基板に薄膜を形成するための工程として多く用いられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2009-001801号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、上記の塗布方式のうち、スピンドルコーティングは、コーティング組成物の利用効率が低く、さらに基板が大型化するほど、基板の中心と端部の回転速度の差が大きくなり、厚みが均一な膜形成が難しくなるという問題点がある。

【0006】

また、スリットコーティングは、基板サイズが大型化するほど、幅方向において膜厚を均一にすることが困難になり、また、基板のうねりや基板表面の凹凸によって膜厚が変動しやすいという問題点がある。

【0007】

一方、スプレーコーティングは、コーティング組成物を噴霧させるためのノズルを縦横に移動させながら塗布を行うため、基板サイズが大型化しても、塗布条件を変更せずに広面積に塗布を行うことが可能である。また、ノズルと基板との所定距離離れた状態で塗布を行うため、基板のうねりや基板表面の凹凸の影響を受けにくいという特徴がある。

【0008】

しかしながら、スプレーコーティングは、コーティング組成物をノズルから微小な液滴状態にして基板に噴霧し、液滴が基板に着弾して基板上に液膜を形成してこれを塗膜化する方式であるため、塗膜に微小な膜厚のムラやうねりが発生しやすく、見た目の悪い塗膜になってしまうという問題点があった。

【0009】

また、スプレーコーティングは、ノズルから噴射された液滴が基板表面に着弾するまでの間に液滴中の溶媒が蒸発する塗布方式であるため、基板への着弾前に液滴中の溶媒が蒸発し、基板に着弾後の液膜中の溶媒量が少なくなりすぎると、塗膜が形成されなかったり、逆に、基板に着弾後の液膜中の溶媒量が多すぎると、乾燥時に膜収縮が起こりやすく、見た目の良い塗膜を形成することが難しいという問題点があった。

【0010】

また、スプレーコーティングは、細いノズルから液を吐出する塗布方式であるため、ノ

10

20

30

40

50

ズル周辺で液滴中の固形分が析出して、ノズルが詰まることがある。ノズルが詰まると、噴霧する液量が変化したり、塗布を行うこと自体が難しくなり、連続して見た目の良い塗膜を作製できないという問題点もあった。

【0011】

これまでにも、導電性高分子を含むコーティング組成物を塗布して透明導電膜を作製する方法としてスプレーコーティングを用いることは提案されているが、見た目の良い塗膜を生産性よく作製するための具体的な解決手段は挙げられていない。

【0012】

本発明は、上記問題を解消するためになされたものであり、導電性及び透明性に優れ、見た目の良い透明導電性膜を生産性良く作製可能な透明導電性コーティング組成物、及び¹⁰、導電性及び透明性に優れ、見た目の良い透明導電性膜を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記課題を解決するために、本発明の透明導電性コーティング組成物は、ポリチオフェン系化合物とポリスチレンスルホン酸とを含む固有導電性高分子と、バインダと、溶媒とを含む透明導電性コーティング組成物であって、上記溶媒は、水と、アルコールと、沸点が180以上²⁰の水溶性溶媒である高沸点溶媒を含み、上記アルコールの含有量は、上記透明導電性コーティング組成物中、30重量%以上90重量%以下であり、上記高沸点溶媒の含有量は、上記透明導電性コーティング組成物中、5重量%以上25重量%以下であり、上記固有導電性高分子の含有量は、上記透明導電性コーティング組成物中で、0.03重量%以上0.6重量%以下であることを特徴とする。

【0014】

本発明の透明導電性膜は、ポリチオフェン系化合物とポリスチレンスルホン酸とを含む固有導電性高分子と、バインダとを含む透明導電性膜であって、上記透明導電性膜の固形分中の上記固有導電性高分子の含有量は、5重量%を超える70重量%以下であり、上記透明導電性膜の表面粗さが、100nm以下であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0015】

本発明の透明導電性コーティング組成物によれば、導電性及び透明性に優れ、見た目の良い透明導電性膜を生産性良く作製できる。³⁰

【0016】

また、本発明の透明導電性膜によれば、導電性及び透明性に優れ、見た目の良い透明導電性膜を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

まず、本発明の透明導電性コーティング組成物について説明する。

【0018】

本発明の透明導電性コーティング組成物（以下、コーティング組成物ともいう。）は、ポリチオフェン系化合物とポリスチレンスルホン酸とを含む固有導電性高分子と、バインダと、溶媒とを含む透明導電性コーティング組成物であって、上記溶媒は、水と、アルコールと、沸点が180以上的水溶性溶媒である高沸点溶媒を含み、上記アルコールの含有量は、上記透明導電性コーティング組成物中、30重量%以上90重量%以下であり、上記高沸点溶媒の含有量は、上記透明導電性コーティング組成物中、5重量%以上25重量%以下であり、上記固有導電性高分子の含有量は、上記透明導電性コーティング組成物中で、0.03重量%以上0.6重量%以下であることを特徴とする。これにより、導電性及び透明性に優れ、見た目の良い透明導電性膜を生産性良く作製可能である。本発明のコーティング組成物は、スプレーコーティングに適しており、本発明のコーティング組成物を用いてスプレーコーティングにより透明導電性膜を形成した場合、大型の基板に見た目の良い透明導電性膜を連続的に作製可能であり、生産性を向上できる。⁴⁰

【0019】

10

20

30

40

50

ここで、本発明のコーティング組成物の各組成物成分について、詳細に説明する。

【0020】

<固有導電性高分子>

固有導電性高分子とは、Intrinsically Conductive Polymers (ICPs) と呼ばれる高分子であり、ドーパントによるドーピングによって、ポリラジカルカチオニック塩またはポリラジカルアニオニック塩が形成された状態で、それ自体が導電性を発揮し得る高分子をいう。

【0021】

本発明に用いられる固有導電性高分子は、ポリチオフェン系化合物とポリスチレンスルホン酸（以下、PSSという。）とを含むものである。具体例としては、ポリチオフェン系化合物としてポリ3,4-エチレンジオキシチオフェン（以下、PEDOTという。）を用い、このPEDOTとPSSとを組み合わせた混合物（以下、PEDOT-PSSともいう。）などが挙げられる。本発明では、ポリチオフェン系化合物とポリスチレンスルホン酸とを含む固有導電性高分子を用いることで、導電性及び透明性に優れた透明導電性膜を作製可能となる。

【0022】

ポリチオフェン系化合物とPSSとの組成比は、ポリチオフェン系化合物100重量部に対しPSSは300重量部以下が好ましい。このような組み合わせのものとしては、例えば、ヘレウス社製のCLEVIOSシリーズで“PH-1000”、“PH-500”などが挙げられる。

10

【0023】

上記固有導電性高分子の含有量は、上記透明導電性コーティング組成物中、0.03重量%以上が好ましく、0.05重量%以上がより好ましく、また、0.6重量%以下が好ましく、0.5重量%以下がより好ましい。上記固有導電性高分子の含有量が少ない場合、導電性の高い透明導電性膜を得るためにには、コーティング組成物の基板への塗布量を増やして膜厚を厚くすればよいが、膜厚が厚くなると厚みムラを引き起こしやすく、透明導電性膜の見た目が悪くなる。一方、固有導電性高分子の含有量が多い場合、コーティング組成物の基板への塗布量が少量であっても導電性の高い透明導電性膜を形成できるが、固有導電性高分子の含有量をさらに増やして基板への塗布量がさらに少なくなると、均一な塗膜が得られにくい。

20

【0024】

<バインダ>

本発明のコーティング組成物は、バインダを含むことによって、固有導電性高分子のみからなる塗膜に比べて、硬度が高く基板への密着性の良い透明導電性膜を形成できる。

【0025】

上記バインダとしては、アルコキシシランモノマー、アルコキシシランオリゴマーなどのシリコン系化合物；ポリビニルアルコール樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂などの有機ポリマー；などが挙げられる。中でも、シリコン系化合物が好ましい。バインダとしてシリコン系化合物を用いた場合、高硬度の透明導電性膜を作製できる。

30

【0026】

上記シリコン系化合物としては、2～4個のアルコキシ基がケイ素に結合したアルコキシシラン化合物を用いることができる。アルコキシシラン化合物の具体例としては、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラプロピルシラン、テトラブロキシシラン、ビニルメトキシシラン、p-スチリルメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、トリフロロプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシランモノマーが挙げられる。上述した化合物を縮合し得

40

50

られるアルコキシシランオリゴマーを用いることもでき、例えば、信越化学工業社製の“K R - 5 0 0 ”、“K C - 8 9 S ”、“X - 4 0 - 9 2 2 5 ”、“X - 4 0 - 9 2 2 6 ”、“X - 4 0 - 9 2 5 0 ”、“X - 4 0 - 2 3 0 8 ”、“X - 4 0 - 9 2 3 8 ”などのアルコキシオリゴマーや、コルコート社製の“エチルシリケート4 0 ”、“エチルシリケート4 8 ”、“メチルシリケート5 1 ”、“メチルシリケート5 3 A ”、“E M S - 4 8 5 ”、“S S - 1 0 1 ”などのシリケートオリゴマーなどが挙げられる。これらのアルコキシシラン化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、これらアルコキシシラン化合物と、上記有機ポリマーとを組み合わせて用いてもよい。

【0027】

このようなシリコン系化合物は、そのアルコキシ基が酸性水中で加水分解しシラノール変性することが知られている。前述の固有導電性高分子は水溶液中で酸性であるため、コーティング組成物中でシリコン系化合物はシラノール変性された状態にあると考えられる。さらに、上記シリコン系化合物がシラノール変性された状態にあるため、コーティング組成物を乾燥する際、加熱されることにより脱水縮合反応が進行してSiO₂架橋が成立し、コーティング組成物を乾燥して得られる透明導電性膜がガラス類似膜になると考えられる。

【0028】

また、上記シリコン系化合物としては、シラノール基を含むポリシロキサン、あるいはアルコール溶媒中にコロイド状シリカを含めたシリケート加水分解液を用いることもできる。シラノール基を含むポリシロキサンの具体例としては、コルコート社製の“コルコートP X ”、“コルコートN - 1 0 3 X ”などが挙げられる。また、シリケート加水分解液の具体例としては、コルコート社製の“H A S - 1 0 ”、“H A S - 6 ”、“H A S - 1 ”などが挙げられる。

【0029】

上記シリコン系化合物の含有量は、コーティング組成物を120で24時間乾燥させたとき、固体分中にSiO₂換算で30重量%以上95重量%未満であることが好ましい。シリコン系化合物の含有量が少なすぎると、透明導電性膜の硬度が低下し、シリコン系化合物の含有量が多くすぎると、固体導電性高分子の含有量が少なくなつて、透明導電性膜の導電性の低下につながる。ここで、本明細書における「固体分」とは、コーティング組成物を120で24時間乾燥させた後に残存した成分をいう。透明導電性膜中のシリコン化合物量は、SiO₂量に換算できる。換算方法としては、例えば、コーティング組成物を所定の条件で乾燥させた後に、蛍光X線分析法を用いて固体分中のSi量を求め、このSi量からSiO₂量に換算する方法が挙げられる。

【0030】

<溶媒>

本発明のコーティング組成物には、基板への濡れ性を改善し、塗布適正を付与するために、水とアルコールとの混合溶媒が溶媒として添加される。溶媒として有機溶媒のみを用いることができるが、この場合、コストが増大し、さらに環境負荷が高くなることから、水とアルコールとの混合溶媒を用いることが好ましい。

【0031】

上記アルコールの含有量は、コーティング組成物中、30重量%以上が好ましく、40重量%以上がより好ましく、また、90重量%以下が好ましく、75重量%以下がより好ましい。アルコールの含有量が少なくなりすぎると、コーティング組成物の基板に対する濡れ性が悪くなるため、塗膜の厚みムラが発生したり、乾燥時に膜収縮が発生したりするので、見た目の良い透明導電性膜が得られなくなる。アルコールの含有量が多くなりすぎると、高沸点溶剤の添加量が少なくなり、塗膜の厚みムラやノズルの目詰まりが発生する傾向にある。

【0032】

上記アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-

10

20

30

40

50

1 - プロパノール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、2 - メチル - 2 - ブタノールなどが挙げられる。これらの中でも、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、2 - メチル - 2 - プロパノールがより好ましく、この場合、スプレーコーティングにおけるノズルから噴霧されてから基板に着弾するまでの間の液滴の乾燥速度を調整して、基板に着弾後の液膜中の溶媒量を調整でき、これにより、均一な塗膜を形成しやすくなる。

【0033】

また、本発明のコーティング組成物には、固有導電性高分子の導電性を向上させる目的で、高沸点溶媒が溶媒として添加されている。

【0034】

上記高沸点溶媒としては、沸点が180以上10の水溶性溶媒を用いる。沸点が180より低いと、均一な透明導電性膜を得られない傾向にある。特に、スプレーコーティング中にノズルが詰まりやすくなり、連続塗布が困難になる。また、スプレーコーティングにおいては、塗布工程中に水やアルコールが揮発して溶媒組成が変化することから、高沸点溶媒はアルコール溶解性だけでなく、水との相溶性があることが必要である。

【0035】

上記高沸点溶媒の具体例としては、エチレングリコール、1,2 - プロパンジオール、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N,N - ジメチルアニリン、N - メチルピロリドン、ベンジルアルコール、クレゾール、ホルムアミド、ニトロベンゼン、ジエチレングリコールなどが挙げられる。これらの中でも、N - メチルピロリドン、エチレングリコール、ジメチルスルホキシドがより好ましい。

【0036】

上記高沸点溶媒の含有量は、コーティング組成物中、5重量%以上25重量%以下が好まく、より好ましくは10重量%以上20重量%以下である。高沸点溶媒の含有量が5重量%未満になると、スプレーコーティングにおいてノズルが詰まりやすくなり、均一な透明導電性膜を作製できなくなる。高沸点溶媒の含有量が25重量%を超えると、基板上に形成された塗膜中の溶媒量が多すぎて、乾燥時に膜収縮が生じ、均一な透明導電性膜を作製できなくなる。

【0037】

本発明のコーティング組成物の粘度は、1 mPa・s以上20 mPa・s以下であることが好ましく、10 mPa・s以下であることがより好ましい。粘度が20 mPa・sを超えると、ノズルから微小な液滴を均一に噴射することが困難になる傾向にあり、さらに基板に着弾した液膜のレベリング性が低下し、均一な塗布膜を形成しにくくなる傾向がある。また、コーティング組成物に含まれる溶媒の粘度が1 mPa・s以上であることが多いため、コーティング組成物の粘度を1 mPa・s未満にすることは実質的に困難である。

【0038】

本発明のコーティング組成物には、分散性を向上させるための分散剤や、基板に対する濡れ性やレベリング性を向上させるための表面調整剤が添加されていてもよい。

【0039】

本発明のコーティング組成物の調製方法は、特に限定されず、公知の手法により適宜混合すればよい。

【0040】

次に、本発明の透明導電性膜について説明する。

【0041】

本発明の透明導電性膜は、ポリチオフェン系化合物とポリスチレンスルホン酸とを含む固有導電性高分子と、バインダとを含む透明導電性膜であって、上記透明導電性膜の固形分中の上記固有導電性高分子の含有量は、5重量%を超え70重量%以下である。本発明の透明導電性膜に含まれる固有導電性高分子及びバインダは、前述した本発明の透明導電性コーティング組成物に含まれるものと同じものを使用できる。

【0042】

10

20

30

40

50

また、本発明の透明導電性膜の表面粗さは、100 nm以下であり、好ましくは50 nm以下である。ここで、本明細書でいう「表面粗さ」とは、中心線平均粗さであって、表面の凹凸を、その中心線からの偏差の絶対値の平均とした値である。表面粗さが100 nmを超えると、目視で厚みムラが視認できるようになり、見た目が悪い透明導電性膜となる。

【0043】

本発明の透明導電性膜の表面抵抗率は、1000 /スクエア以下が好ましく、200 /スクエア以下がより好ましい。表面抵抗率が小さいほど良好な電気特性を示す。上記表面抵抗率は、例えば、ダイアインスツルメンツ社製の表面抵抗率測定装置“ロレスタEP”により測定可能である。

10

【0044】

本発明の透明導電性膜の膜厚は、用途に応じて適宜設定されるものであるが、通常、0.01~10 μm程度である。膜厚が薄すぎても厚すぎても、均一な透明導電性膜を形成することが困難となる。

【0045】

本発明の透明導電性膜の波長範囲380~780 nmにおける全光線透過率は、92%以上であることが好ましく、より好ましくは98%以上である。上記全光線透過率は、紫外可視近赤外線分光光度計、例えば、日本分光社製の“V-570”により測定可能である。

20

【0046】

本発明の透明導電性膜は、例えば、基板の少なくとも一方の主面に、上記本発明の透明導電性コーティング組成物をスプレーコーターにより塗布して塗膜を形成する塗布工程と、上記塗膜を乾燥させて、透明導電性膜を形成する乾燥工程とを含む製造方法によって作製される。スプレーコーターを用いることで、剛直な基板上に、均一な塗膜を形成できるとともに、多層塗布が可能となり、さらに塗布速度を早くすることができるため、比較的大面積の基板にも効率的に塗膜を形成できる。

【0047】

上記基板としては、平滑な基板であれば特に限定されないが、特にガラス基板が好ましい。

【0048】

30

上記スプレーコーターとしては、特に限定されない。また、ノズルの数は単数であってもよいし、塗布速度を上げるために複数であってもよい。

【0049】

上記乾燥工程において、乾燥条件や乾燥時間は、用いる溶媒によって適宜設定すればよい。

【実施例】

【0050】

以下、実施例を用いて本発明を詳細に述べる。但し、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。特に指摘がない場合、下記において、「部」は「重量部」を意味する。

【0051】

40

(コーティング組成物a~kの調製)

まず、表1に示す組成物成分を、表1に示す配合で混合して、コーティング組成物a~kを調製した。ここで、固有導電性高分子には、PEDOT-PSS(ヘレウス社製、商品名“PH-1000”)を用い、バインダには、アルコキシシラン(信越化学工業社製、商品名“X40-2308”)を用い、アルコールとしては、エタノール又は2-メチル-2-プロパノールを用い、高沸点溶媒には、DMSOを用いた。

【0052】

【表1】

コーティング組成物	配合量(部)					DMSO	
	固有導電性高分子	バインダ	水	アルコール			
	PEDOT-PSS	アルコキシラン	純水	エタノール	2-メチル-2-プロパノール		
a	26.7	1.2	13.7	128.4	—	30.0	
b	26.7	1.2	13.7	148.4	—	10.0	
c	26.7	1.2	13.7	108.4	—	50.0	
d	26.7	1.2	53.7	98.4	—	20.0	
e	26.7	1.2	53.7	—	98.4	20.0	
f	26.7	1.2	93.7	68.4	—	10.0	
g	2.7	0.12	77.4	99.8	—	20.0	
h	86.7	3.9	4.6	84.8	—	20.0	
i	26.7	1.2	13.7	152.4	—	6.0	
j	26.7	1.2	93.7	48.4	—	30.0	
k	26.7	1.2	13.7	98.4	—	60.0	

【0053】

(実施例1)

サイズ10cm四方、厚み0.7mmの無アルカリガラスを基板として用い、基板の一方の正面に上記コーティング組成物aをスプレーコーターによって塗布し、塗膜を形成した。スプレーコーターには、ノードソン社製のスプレーガン（スワールノズル、口径：1.0mm）を用いた。塗布条件としては、ニードル開度：0.10mm、吐出液量：0.60g/min、スプレーガンと基板との最短距離：100mm、塗布速度：300mm/秒、重ねピッチ：10mm、アトマイズエアー及びスワールエアーの圧力：0.25MPaとした。また、塗布面積は20cm四方とし、塗布面積の中心に基板を置いて塗布を行った。得られた塗膜を120℃で1時間乾燥させて、実施例1の透明導電性膜を作製した。

【0054】

そして、上記コーティング組成物及び透明導電性膜について、下記に示す各評価を行った。

【0055】

まず、透明導電性膜の表面粗さは、アルバック社製の表面粗さ計“DEKTA K”を用い、測定距離1mmとして測定を行い、中心線平均粗さの値を算出した。表面粗さが100nm以下であれば、均一な膜が得られていると判断できる。

【0056】

次に、透明導電性膜の導電性について、ダイアインスツルメンツ社製の表面抵抗率測定装置“ロレスタEP”（MCP-360T型）とLSPプローブを用いて表面抵抗率を測定することにより評価した。表面抵抗率が200/スクエア未満である場合、導電性は優れていると判断し、後述の表2においてAと表記した。表面抵抗率が200/スクエア以上1000/スクエア未満の場合、導電性は良好であると判断し、後述の表2においてBと表記した。表面抵抗率が1000/スクエアを超える場合、導電性は劣っていると判断し、後述の表2においてCと表記した。

【0057】

10

20

30

40

50

次に、透明導電性膜の透明性について、日本分光社製の紫外可視近赤外線分光光度計“V - 570”を用いて全光線透過率を測定することにより評価した。透過率が98%以上である場合、透明性は優れているものと判断し、後述の表2においてAと表記した。透過率が92%以上98%未満である場合、透明性は良好であると判断し、後述の表2においてBと表記した。透過率が92%未満である場合、透明性は劣っていると判断し、後述の表2においてCと表記した。

【0058】

次に、透明導電性膜の見た目を次のようにして評価した。すなわち、コーティング組成物の塗布工程あるいは乾燥工程中に塗膜が収縮していないかどうか、及び、厚みムラによる色ムラが確認できるかどうかを、目視で判定した。塗膜の収縮及び色ムラが全く確認できなかった場合、透明導電性膜の見た目が優れていると判断し、後述の表2においてAと表記した。また、塗膜の収縮や色ムラが確認され、その範囲が基板面積の10%未満である場合、透明導電性膜の見た目は良好であると判断し、後述の表2においてBと表記した。また、確認された塗膜の収縮や色ムラの範囲が基板面積の10%以上30%未満である場合、透明導電性膜の見た目はやや劣っていると判断し、後述の表2においてCと表記した。また、確認された塗膜の収縮や色ムラの範囲が30%以上である場合や、塗膜が磨りガラス状になっている場合は、塗膜導電性膜の見た目は劣っていると判断し、後述の表2においてDと表記した。

【0059】

次に、透明導電性膜の生産性について、スプレーコーティングの連続塗布試験を行うことにより評価した。具体的には、まず、ノズル先端を洗浄して初期状態とし、吐出液量が0.60g/minになるように液の押し出し圧力を調整し、上記塗布条件において、20枚のガラス基板に連続して塗布を行った。このとき、スプレーコーターによる塗布時間と、ステージ洗浄やガラス基板の交換時間を合計した1枚当たりの所要時間は、5分間とした。20枚目の基板の塗布が終了した後、ノズルを洗浄せずに液の吐出量を塗布後吐出量として測定した。そして、初期の吐出量を100%としたときの塗布後吐出量の割合を算出し、これを吐出量変化率とした。吐出量変化率の割合が高いほど、透明導電性膜を連続塗布により効率よく作製可能であると判断でき、ここでは、次のように評価した。すなわち、吐出量変化率が90%以上である場合、生産性は優れていると判断し、後述の表2においてAと表記した。吐出量変化率が80%以上90%未満である場合、生産性は良好であると判断し、後述の表2においてBと表記した。吐出量変化率が50%以上80%未満である場合、生産性はやや劣ると判断し、後述の表2においてCと表記した。吐出量変化率が50%未満、あるいは連続塗布試験中にノズルが詰まってコーティング組成物をノズルから吐出できなくなった場合は、生産性は劣ると判断し、後述の表2においてDと表記した。

【0060】

(実施例2)

コーティング組成物bを用いたこと以外、実施例1と同様にして、実施例2の透明導電性膜を作製した。そして、実施例1と同様の各評価を行った。

【0061】

(実施例3)

コーティング組成物cを用いたこと以外、実施例1と同様にして、実施例3の透明導電性膜を作製した。そして、実施例1と同様の各評価を行った。

【0062】

(実施例4)

コーティング組成物dを用いたこと以外、実施例1と同様にして、実施例4の透明導電性膜を作製した。そして、実施例1と同様の各評価を行った。

【0063】

(実施例5)

コーティング組成物eを用いたこと以外、実施例1と同様にして、実施例5の透明導電性膜を作製した。そして、実施例1と同様の各評価を行った。

10

20

30

40

50

性膜を作製した。そして、実施例 1 と同様の各評価を行った。

【0064】

(実施例 6)

コーティング組成物 f を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、実施例 6 の透明導電性膜を作製した。そして、実施例 1 と同様の各評価を行った。

【0065】

(比較例 1)

コーティング組成物 g を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、比較例 1 の透明導電性膜を作製した。そして、実施例 1 と同様の各評価を行った。

【0066】

10

(比較例 2)

コーティング組成物 h を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、比較例 2 の透明導電性膜を作製した。そして、実施例 1 と同様の各評価を行った。

【0067】

(比較例 3)

コーティング組成物 i を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、比較例 3 の透明導電性膜を作製した。そして、実施例 1 と同様の各評価を行った。

【0068】

(比較例 4)

コーティング組成物 j を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、比較例 4 の透明導電性膜を作製した。そして、実施例 1 と同様の各評価を行った。

20

【0069】

(比較例 5)

コーティング組成物 k を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、比較例 5 の透明導電性膜を作製した。そして、実施例 1 と同様の各評価を行った。

【0070】

(比較例 6)

塗布条件を、吐出液量：1.5 g / min、塗布速度：100 mm / 秒に変更したこと以外は、比較例 1 と同様にして、比較例 6 の透明導電性膜を作製した。そして、実施例 1 と同様の各評価を行った。

30

【0071】

(比較例 7)

塗布条件を、吐出液量：0.3 g / min、塗布速度：400 mm / 秒に変更したこと以外は、比較例 2 と同様にして、比較例 7 の透明導電性膜を作製した。そして、実施例 1 と同様の各評価を行った。

【0072】

上記の評価の結果を表 2 に示した。

【0073】

【表2】

	コーティング組成物	アルコールの含有量(重量%)	高沸点溶媒の含有量(重量%)	固有導電性高分子の含有量(重量%)	塗布条件			特性			
					吐出液量(g/min)	塗布速度(mm/s)	表面粗さ(nm)	導電性 (表面抵抗率(Ω/スクエア))	透過率(%)	評価	ムラ
実施例1	a	64	15	0.20	0.6	300	29	420	B	95.2	B
実施例2	b	74	5	0.20	0.6	300	18	525	B	96.2	B
実施例3	c	54	25	0.20	0.6	300	78	390	B	93.9	B
実施例4	d	49	10	0.20	0.6	300	36	430	B	94.8	B
実施例5	e	49	10	0.20	0.6	300	47	425	B	94.7	B
実施例6	f	34	5	0.20	0.6	300	88	495	B	95.8	B
比較例1	g	50	10	0.02	0.6	300	50	10000	C	99.0	A
比較例2	h	42	10	0.65	0.6	300	490	125	A	80.2	C
比較例3	i	76	3	0.20	0.6	300	23	530	B	95.1	B
比較例4	j	24	15	0.20	0.6	300	280	480	B	92.8	B
比較例5	k	49	30	0.20	0.6	300	380	150	A	83.2	C
比較例6	g	50	10	0.02	1.5	100	148	405	B	92.1	B
比較例7	h	42	10	0.65	0.3	400	111	528	B	93.8	B

【0074】

表2に示すように、実施例1～6では、導電性及び透明性に優れ、見た目の良い透明導電性膜が得られた。また、連続塗布試験の結果も良好で、透明導電性膜の生産性を向上できた。

【0075】

これに対し、固有導電性高分子の含有量が0.03重量%未満の比較例1は、導電性が非常に劣っていた。固有導電性高分子の含有量が0.6重量%を超える比較例2は、透明性が劣り、見た目は悪く、また、生産性も劣っていた。高沸点溶媒の含有量が5重量%未満の比較例3は、生産性が劣っていた。アルコールの含有量が30重量%未満の比較例4は、見た目が悪かった。高沸点溶媒の含有量が25重量%を超える比較例5は、透明性が劣っており、見た目は悪かった。比較例1と同じコーティング組成物gを用いた比較例6は、塗布条件を変更することで、導電性は改善されたものの、見た目が悪かった。比較例2と同じコーティング組成物hを用いた比較例7は、塗布条件を変更することで、透明性については改善されたが、比較例2と同様、見た目は悪く、生産性も劣っていた。10

【産業上の利用可能性】

【0076】

本発明によれば、導電性及び透明性に優れ、見た目の良い透明導電性膜を生産性良く作製でき、その透明導電性膜は、透明電極材料、透明帯電防止剤、紫外線吸収剤、熱線吸収剤、電磁波吸収材、センサ、電解コンデンサ用電解質、二次電池用電極など種々の用途に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 201/00 (2006.01) C 0 9 D 201/00

(72)発明者 小林 哲
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
(72)発明者 魚留 勝也
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

合議体

審判長 富士 良宏
審判官 國島 明弘
審判官 原 賢一

(56)参考文献 特開2012-241130 (JP, A)
特表2001-506797 (JP, A)
特開2011-001396 (JP, A)
特開2012-102304 (JP, A)
特表2005-529474 (JP, A)
特開2010-195980 (JP, A)
特開2010-265450 (JP, A)
特開2012-004092 (JP, A)
特開2012-185413 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0
C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
H 0 1 B 1 / 1 2
H 0 1 B 1 / 2 0
H 0 1 B 1 3 / 0 0