

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】令和3年9月30日(2021.9.30)

【公開番号】特開2020-202065(P2020-202065A)

【公開日】令和2年12月17日(2020.12.17)

【年通号数】公開・登録公報2020-051

【出願番号】特願2019-107538(P2019-107538)

【国際特許分類】

H 0 1 B 13/00 (2006.01)

C 0 1 B 32/194 (2017.01)

H 0 1 B 5/14 (2006.01)

H 0 1 B 1/02 (2006.01)

【F I】

H 0 1 B 13/00 5 0 3 B

H 0 1 B 13/00 5 0 1 Z

C 0 1 B 32/194 Z N M

H 0 1 B 5/14 A

H 0 1 B 1/02 Z

【手続補正書】

【提出日】令和3年8月17日(2021.8.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

グラフェンの扁平面同士を重ね合わせて接合した該グラフェンの集まりからなるグラフェン接合体の表面に、透明性を持つ金属からなる金属結合した金属微粒子の集まりを接合した構成からなる透明導電性フィルムを製造する製造方法は、

2枚の平行平板電極のうち一方の平行平板電極の表面に、鱗片状黒鉛粒子の集まりないしは塊状黒鉛粒子の集まりを平坦に引き詰め、該平行平板電極を、容器に充填されたメタノール中に浸漬させ、さらに、他方の平行平板電極を、前記一方の平行平板電極の上に重ね合わせ、前記鱗片状黒鉛粒子の集まりないしは前記塊状黒鉛粒子の集まりを介して、前記2枚の平行平板電極を離間させ、該離間させた2枚の平行平板電極を、前記メタノール中に浸漬させる、

この後、前記2枚の平行平板電極の間隙に直流の電位差を印加する、これによって、該電位差の大きさを前記2枚の平行平板電極の間隙の大きさで割った値に相当する電界が、前記鱗片状黒鉛粒子の集まりないしは前記塊状黒鉛粒子の集まりに印加され、該電界の印加によって、前記黒鉛粒子の全てに対し、黒鉛結晶からなる基底面の層間結合を破壊させるのに十分なクーロン力を、前記黒鉛粒子を形成する基底面の層間結合の担い手である全ての電子に同時に与えられ、これによって、前記鱗片状黒鉛粒子ないしは前記塊状黒鉛粒子を形成する基底面の層間結合の全てが同時に破壊され、前記2枚の平行平板電極の間隙に、前記基底面に相当するグラフェンの集まりが製造される、

この後、前記2枚の平行平板電極の間隙を拡大し、該2枚の平行平板電極を前記メタノール中で傾斜させ、さらに、前記容器に左右、前後、上下の3方向の振動加速度を繰り返し加え、前記グラフェンの集まりを、前記2枚の平行平板電極の間隙から前記メタノール中に移動させ、この後、前記容器から前記2枚の平行平板電極を取り出す、

さらに、前記容器に前後、左右、上下の3方向の振動加速度を繰り返し加え、前記グラフェンの扁平面同士がメタノールを介して重なり合った該グラフェンの集まりを、前記容器の底面に該底面の形状として形成する、

この後、前記容器を前記メタノールの沸点に昇温して該メタノールを気化させ、前記グラフェンの扁平面同士が重なり合った該グラフェンの集まりを、前記容器の底面に該底面の形状として形成する、

この後、前記グラフェンの集まりの上方の平面を均等に圧縮し、前記グラフェンの扁平面同士が重なり合った部位に摩擦熱を発生させ、該摩擦熱によって前記グラフェンの扁平面同士を接合し、該グラフェンの扁平面同士が重なり合って接合した該グラフェンの集まりからなるグラフェン接合体を、前記容器の底面に該底面の形状として形成し、さらに、前記容器に前後、左右、上下の3方向の振動加速度を繰り返し加え、この後、前記グラフェン接合体を前記容器から取り出す、

次に、可視光線の波長領域での屈折率が0.4以上で2.4以下である透明性の金属を熱分解で析出する金属化合物を、メタノールに分散し、該金属化合物が分子状態で前記メタノールに分散したメタノール分散液を作成し、

前記メタノールに溶解しないしは混和する第一の性質と、粘度が前記メタノールの粘度より高い第二の性質と、融点が20より低い第三の性質と、沸点が前記金属化合物の熱分解温度より低い第四の性質とを兼備する有機化合物を、前記メタノール分散液に混合し、該有機化合物が前記メタノール分散液と均等に混ざり合った混合液を作成する、

さらに、前記混合液を前記グラフェン接合体の表面に塗布ないしは印刷し、この後、該グラフェン接合体を熱処理して前記金属化合物を熱分解する、これによって、可視光線の波長領域での屈折率が0.4以上で2.4以下である透明性の金属からなる第一の特徴と、粒子の大きさが可視光線の波長より1桁小さい粒状の微粒子からなる第二の特徴を兼備する金属微粒子の集まりが、前記混合液を塗布ないしは印刷した前記グラフェン接合体の表面に一斉に析出し、該金属微粒子同士が互いに接触する部位で金属結合し、該金属結合した金属微粒子の集まりが、前記混合液を塗布ないしは印刷した前記グラフェン接合体の表面に形成される、

この後、前記グラフェン接合体の上方の平面を均等に圧縮し、前記金属結合した金属微粒子の集まりを塑性変形させるとともに、該塑性変形した金属微粒子の集まりが前記グラフェン接合体の表面と接触する部位に摩擦熱が発生し、該摩擦熱によって、前記塑性変形した金属微粒子の集まりが前記グラフェン接合体の表面に接合する、

これによって、グラフェンの扁平面同士を重ね合わせて接合した該グラフェンの集まりからなるグラフェン接合体の表面に、透明性を持つ金属からなる金属結合した金属微粒子の集まりを接合した構成からなる透明導電性フィルムが製造される、透明導電性フィルムの製造方法。

#### 【請求項2】

請求項1に記載した透明導電性フィルムを製造する製造方法は、

請求項1に記載した金属化合物が、熱分解でニッケルないしはアルミニウムを析出する金属化合物であり、該金属化合物を、請求項1に記載した金属化合物として用い、請求項1に記載した透明導電性フィルムを製造する製造方法に従って、該透明導電性フィルムを製造する、請求項1に記載した透明導電性フィルムを製造する製造方法。

#### 【請求項3】

請求項1に記載した透明導電性フィルムを製造する製造方法は、

請求項1に記載した金属化合物が、無機物の分子ないしは無機物のイオンからなる配位子が、金属イオンに配位結合した金属錯イオンを有する無機金属化合物からなる錯体であり、請求項1に記載した有機化合物が、カルボン酸エステル類、グリコール類ないしはグリコールエーテル類に属するいずれか一種類の有機化合物であり、これら2種類の物質を用い、請求項1に記載した透明導電性フィルムを製造する製造方法に従って、透明導電性フィルムを製造する、請求項1に記載した透明導電性フィルムを製造する製造方法。

#### 【請求項4】

請求項 1 に記載した透明導電性フィルムを製造する製造方法は、請求項 1 に記載した金属化合物が、カルボン酸におけるカルボキシル基を構成する酸素イオンが、金属イオンに共有結合する第一の特徴と、前記カルボン酸が飽和脂肪酸で構成される第二の特徴とを兼備するカルボン酸金属化合物であり、請求項 1 に記載した有機化合物が、カルボン酸エステル類、グリコール類ないしはグリコールエーテル類に属するいずれか一種類の有機化合物であり、これら 2 種類の物質を用い、請求項 1 に記載した透明導電性フィルムを製造する製造方法に従って、透明導電性フィルムを製造する、請求項 1 に記載した透明導電性フィルムを製造する製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】グラフェンの扁平面同士を重ね合わせて接合したグラフェン接合体の表面に、透明性の金属からなる金属結合した金属微粒子の集まりを接合した構成からなる透明導電性フィルムを製造する製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、グラフェンの扁平面同士を重ね合わせて接合した該グラフェンの集まりからなるグラフェン接合体の表面に、透明性の金属からなる金属結合した金属微粒子の集まりを接合した構成からなる透明導電性フィルムを製造する製造方法に関わる。

なお、グラフェンは、炭素原子が六角形からなる網目構造を二次元的に形成する炭素原子の集まりからなる単結晶材料である。このため、厚みが  $0.332 \text{ nm}$  からなり、可視光線の波長より 3 桁小さいため、可視光線を透過する透明性を持つ。また、熱伝導率は  $19.5 \text{ W/cm}$  で、金属の中で最も熱伝導率が高い銀の熱伝導率の 4.5 倍の熱伝導率を持つ。さらに、電気伝導率は  $7.5 \times 10^7 \text{ S/m}$  で、銀の電気伝導率の 1.2 倍の電気伝導率を持つ。従って、グラフェンの扁平面同士を重ね合わせて接合した該グラフェンの集まりからなるグラフェン接合体は、一定の面積をもち、グラフェンに準じる透明性と熱伝導性と電気伝導性とを兼備する透明導電性膜になる。

いっぽう、可視光線の波長領域での屈折率が 0.4 以上で 2.4 以下である透明性の金属からなる第一の特徴と、粒子の大きさが可視光線の波長より 1 桁小さい微粒子からなる第二の特徴とを兼備する金属微粒子が、互いに接触する部位で金属結合した金属微粒子の集まりは、可視光線の 7 割以上が金属微粒子の集まりに入射し、金属微粒子の集まりで可視光線が乱反射しないため、透明性を有し、これによって、透明性電極を構成する。この透明性電極は、透明性と金属に準じる熱伝導性と電気伝導性とを兼備する。

従って、本発明における透明導電性フィルムは、優れた透明性と熱伝導性と電気伝導性とを兼備する。これによって、透明導電性フィルムは、タッチパネル用透明導電性フィルム、フレキシブル回路基板、有機 EL の透明導電性フィルム、有機薄膜太陽電池の透明導電性フィルムやフレキシブル LED 導電性フィルムなどに幅広く適応できる。

【背景技術】

【0002】

透明導電性膜の製造は、導電性インクないしは導電性ペーストを透明基材に塗布する方法と、透明基材に物理的蒸着や化学的蒸着によって透明導電性膜を形成する方法とがある。例えば、特許文献 1 に、酸化錫、アンチモンドープ酸化錫ないしはリンドープ酸化錫からなる導電性酸化物微粒子とバインダ樹脂とからなる導電性ペーストを、基材に塗布ないしは印刷して、透明導電性膜を形成する技術が記載されている。

また、特許文献 2 に、透明プラスチック基材に、マグネトロンスパッタによって、金属酸化物層と酸化ケイ素層と酸化インジウム・スズ層とを積層した透明性導電薄膜を形成する

技術が記載されている。

#### 【0003】

しかし、透明基材に透明導電性膜を形成する従来の方法は、以下に説明する課題を持つ。最初に、導電性インクないしは導電性ペーストの塗布によって透明導電性膜を形成する課題を説明する。導電性インクないしは導電性ペーストは、いずれも導電性フィラーとして金属微粒子、金属粉末ないしは導電性金属酸化物微粒子を、合成樹脂のバインダと溶媒とからなるビヒクル中に分散させる。このため、導電性フィラーを用いることに起因する課題と、導電性フィラーをビヒクル中に分散させることに起因する課題とを持つ。

第一の課題は、導電性フィラーを用いることに起因する。つまり、塗布ないしは印刷したインクないしはペーストを熱処理して樹脂を硬化させ、硬化した樹脂が導電性フィラーを結合させて透明導電性膜を形成する。しかし、硬化した樹脂が、導電性フィラー同士を直接接合することを妨げ、透明導電性膜の電気抵抗が増大する。このため、透明導電性膜に電流を流すと発熱し、透明導電性膜の劣化と剥離が促進される。

第二の課題は、導電性フィラーの分散性に起因する。つまり、導電性フィラーのビヒクル中への分散性が悪いと、熱処理後に導電性フィラーが偏在する。この結果、前記と同様に、透明導電性膜の電気抵抗が増大する。いっぽう、導電性フィラーの分散性を高めるために、導電性フィラーに吸着させる有機化合物の量を増やすと、有機化合物が絶縁体であるため、熱処理後の透明導電性膜の電気抵抗が増大する。

第三の課題は、導電性フィラー同士の凝集に起因する。導電性フィラーが微細になるほど凝集しやすく、一旦フィラー同士の凝集が起こると、凝集は解除できない。この結果、ビヒクル中へのフィラーの分散性が悪化し、透明導電性膜の電気抵抗が増大する。

上記した課題は、導電性フィラーを用いること、また、導電性フィラーを分散させることに起因する原理的な課題であり、解決は難しい。従って、導電性インクないしは導電性ペーストを用いる以外の方法で、透明導電性膜を形成する技術が強く求められている。

#### 【0004】

次に、物理的蒸着ないしは化学的蒸着によって、透明導電性膜を形成する課題について説明する。ここでは、最も汎用的に行われているスパッタ法に絞って課題を説明するが、化学的蒸着に依る透明導電性膜の形成も類似した課題を持つ。

第一に、スパッタ法に依る透明導電性膜を形成する原理は、イオンを高速でターゲットに衝突させ、ターゲットを構成する原子を叩き出させ、叩き出た原子が透明性基板に突入し、原子が堆積されて透明導電性膜を形成する。ターゲットから叩き出された原子は、透明性基材に向けて直進するため、透明性基板の表面状態に応じてノジュールと呼ばれる突起などの欠陥が生じやすい。このため、アニール処理によって構造的な欠陥を修正する必要がある。このアニール処理によって、透明導電性膜を形成する費用が増大する。

第二に、ターゲットから原子が叩き出される際に、ターゲットに反跳粒子が生成され、反跳粒子が透明性基板に突入すると、透明導電性膜にダメージを与える。このため、マグネトロンスパッタ装置を用い、マグネトロンインピーダンスを下げることで放電電圧を下げ、反跳粒子によるダメージを緩和させる。しかし、透明性基板を昇温し、長時間放置することが必要になり、耐熱性に劣る、あるいは、昇温時に寸法安定性に劣る、安価な合成樹脂フィルムの透明フィルムに透明導電性膜を形成することが難しくなる。

第三に、真空チャンバーをいったん真空引きし、この後、スパッタリングを行う。真空引きの際に、透明性基材から水分や異物がガス化し、透明導電性膜の雰囲気中に放出され、低抵抗の透明導電性膜を形成させる障害になる。このため、予め透明性基材を十分に真空引きし、透明性基材の表面を真空洗浄する必要がある。この真空洗浄によって、透明導電性膜を形成する費用が増大する。

第四に、透明性基材に電極パターンを形成する場合は、透明導電性膜を形成した後にエッチング処理で透明導電性膜をパターンニングする。このため、エッチング液に対する耐薬品性を持つ透明性基材に限定される。また、透明導電性膜を形成する費用は、エッチング処理で増大する。

第五に、スパッタ法で形成した透明導電性膜は十分な導電率を持たないため、さらに熱処

理を伴うアニール処理が必要になる。このため、昇温した酸素ガスが存在しない雰囲気、一度形成した透明導電性膜を長時間放置してアニール処理を行なう。このアニール処理によって、透明性基材の材質が制限される。

第六に、スパッタ法では、ターゲットの中心の直下から一定の距離離れるほど、透明導電性膜の抵抗率が高くなる。このため大面積の透明導電性膜を作成するには不向きである。上記した課題は、スパッタ法に依る透明導電性膜の形成の原理に起因するため、解決には困難を伴う。従って、スパッタ法以外の方法で、透明導電性膜を形成する技術が強く求められている。

#### 【0005】

いっぽう、グラフェンは様々な方法で製造されるが、透明導電性膜として用いる場合は、一定の面積が必要になり、面積が広い透明導電性膜の製造ほど、製造費用が高価になる。例えば、特許文献3に、炭化ケイ素の単結晶を熱分解することでグラフェンを製造する方法が記載されている。つまり、炭化ケイ素を不活性雰囲気中で加熱し、表面を熱分解させる。この際、昇華温度が相対的に低いケイ素が優先的に昇華し、残存した炭素によってグラフェンが生成される。しかし、炭化ケイ素の単結晶が非常に高価な材料で、面積が広がるほど単結晶の結晶成長に費用を要する。さらに、1600 を超える高温で、かつ、真空度が高い雰囲気中でケイ素を昇華させるが、ケイ素が僅かでも残存する、あるいは炭素以外の不純物が存在する場合は、熱分解後の残渣物としてグラフェンが生成されない。このため、炭化ケイの単結晶の生成と、単結晶の熱分解処理に係わる費用は高価になる。

さらに、特許文献4に、シート状の単結晶のグラファイト化金属触媒に、炭素系物質を接触させ、還元性雰囲気中で熱処理することで、グラフェンを製造する方法が記載されている。第一に、単結晶のグラファイト化金属触媒を製造する製造コストは、炭化ケイ素の単結晶よりさらに高く、面積が広がるほど単結晶の製造費用が増大する。第二に、単結晶のグラファイト化金属触媒を炭素系物質に接触させる際に、炭素以外の不純物が残存ないしは生成された場合は、グラフェンが生成されない。第三に、水素ガスを含む窒素ガスがリッチな雰囲気中で、1000 を超える高温で、グラファイト化金属触媒を還元処理する方法は、熱処理費用が高価になる。

#### 【0006】

現在までのグラフェンの製造方法はいずれも、安価な製造方法ではない。さらに、透明導電性膜として用いるグラフェンは、一定の面積を持つ必要がある。しかしながら、面積が広がるほど、グラフェンの製造費用が高価になり、汎用的な透明導電性膜として用いることはできない。次に、製造したグラフェンが必ずしもグラフェンでない。つまり、グラフェンは、炭素原子が六角形からなる網目構造を二次元的に形成する炭素原子の集まりからなる単結晶材料であり、不純物が全くない雰囲気中で、あるいは、不純物が全く生成されない環境で、炭素原子のみの結晶成長ができなければ、グラフェンが生成されない。さらに、生成したグラフェンの厚みが極薄く、極軽量であるため、製造した生成物が、グラフェンであることを確認する方法が困難である。

このため、本発明者は、製造したグラフェンが全て完全なグラフェンで、かつ、極めて簡単な方法で大量のグラフェンを瞬時に製造する方法を見出した(特許文献5)。すなわち、黒鉛の単結晶のみからなり、黒鉛の結晶化が100%進み、さらに、最も安価な炭素材料である、黒鉛粒子から大量のグラフェンを瞬時に製造する技術である。つまり、天然の黒鉛結晶の塊を破碎し、該破碎した黒鉛結晶から鱗片状黒鉛粒子ないしは塊状黒鉛粒子の集まりを選別した黒鉛粒子の集まりを、2枚の平行平板電極の間隙に引き詰め、該2枚の平行平板電極に電界を印加し、該電界の印加によって黒鉛粒子を形成する全ての黒鉛結晶の層間結合を同時に破壊し、黒鉛結晶の基底面からなるグラフェンを大量に製造する方法である。この方法に依れば、鱗片状黒鉛粒子ないしは塊状黒鉛粒子の僅か1gから、 $1.62 \times 10^{13}$ 個に及ぶグラフェンの集まりが瞬時に得られる。しかしながら、黒鉛粒子から製造したグラフェンの面積は小さく、透明導電性膜として用いることができない。このため、グラフェンの扁平面同士が安価な方法で接合できれば、面積の広いグラフェン接合体が安価な透明導電性膜として用いることができる。従って、黒鉛粒子から製造した安

価なグラフェンを用い、グラフェンの扁平面同士を安価に接合する技術が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2015-220192号公報

【特許文献2】特開2011-065937号公報

【特許文献3】特開2015-110485号公報

【特許文献4】特開2009-143799号公報

【特許文献5】特許第6166860号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献5による方法で大量のグラフェンを瞬時に製造できるが、このグラフェンの集まりを用い、グラフェンの扁平面同士を接合したグラフェン接合体を製造する方法は未だに見出されていない。また、グラフェンは、炭素原子が六角形からなる網目構造を二次元的に形成する、単一の結晶子からなる極めて厚みが薄い物質であり、極めて軽量で、殆ど質量を持たない。このため、特許文献5における電界の印加によって、黒鉛粒子における黒鉛結晶の層間結合を同時に破壊して製造したグラフェンは、製造時と製造後において、極めて容易に飛散し、取り扱いが難しい素材である。

従って、透明導電性膜に適応できるグラフェンの扁平面同士を接合したグラフェン接合体を製造するに当たり、解決すべき課題として次の4つの課題がある。

第一に、液体が充填された容器内で、グラフェンの集まりを製造する。これによって、グラフェンの製造時と製造後において、液体中に析出したグラフェンは飛散しない。

第二に、前記した容器の底面に、グラフェンの扁平面同士を、前記した液体を介して重なり合わせる。これによって、液体を気化させると、扁平面同士が重なり合ったグラフェンの集まりが、容器の底面に形成される。なお、グラフェンの厚みが極めて薄く、厚みに対する表面積の比率であるアスペクト比は極めて大きい。また、グラフェンは厚みが極めて薄いため、殆ど質量を持たない。従って、これら2つの特徴を活かす方法によって、扁平面同士が重なり合ったグラフェンの集まりを、容器の底面に形成することができる。

第三に、グラフェンの扁平面同士が重なり合った部位を接合させ、扁平面同士が重なり合っただけのグラフェンの集まりからなるグラフェン接合体を、前記容器の底面に該底面の形状として形成する。なお、グラフェンは、破断強度が42N/mであり、鋼の100倍を超える強度を持つ強靱な素材である。従って、この特徴を活かす方法によって、扁平面同士が重なり合った部位が接合できる。この結果、グラフェン接合体の面積の制約と形状の制約がなくなり、グラフェン接合体を透明導電性膜として用いることができる。

第四に、上記した3つの工程における処理が何れも極めて簡単で、用いる材料が安価な材料である。これによって、安価な黒鉛粒子の集まりを用い、安価な方法でグラフェンの集まりを製造し、安価な方法でグラフェン接合体からなる透明導電性膜が製造できる。

グラフェン接合体を製造する上で、解決する課題は上記の4つの課題である。

さらに、前記したグラフェン接合体からなる透明導電膜の表面に、金属微粒子の集まりからなる透明電極を形成するに当たり、解決すべき課題として次の4つの課題がある。

第一に、金属微粒子になる原料を液相化する。これによって、金属微粒子の原料を塗料化することができ、グラフェン接合体の表面に、塗料を塗布ないしは印刷できる。このため、透明電極を形成する部位と透明電極の形状の制約がなくなる。

第二に、金属微粒子の集まりが透明性と導電性を持つ。従って、金属の材質が透明性をもち、かつ、金属微粒子の集まりの構造が透明性を持つことが必要になる。

第三に、金属微粒子の集まりを、グラフェン接合体の表面に接合する。つまり、前記したようにグラフェンは破断強度が極めて大きい強靱な素材である。この特徴を活かすことができれば、金属微粒子の集まりをグラフェン接合体の表面に接合できる。これによって、

グラフェン接合体からなる透明導電膜の表面に、金属微粒子の集まりからなる透明電極が形成できる。

第四に、金属微粒子の集まりをグラフェン接合体に接合する処理が何れも極めて簡単で、用いる材料が安価な材料である。これによって、安価なグラフェン接合体の表面に安価な方法で金属微粒子の集まりが接合でき、安価な透明導電性フィルムが製造でき、透明導電性フィルムは様々な用途に汎用的に使用できる。

グラフェン接合体の表面に、透明性の金属からなる金属結合した金属微粒子の集まりを接合するに当たり、解決すべき課題は上記の4つの課題である。

本発明に関わるグラフェンの扁平同士を重ね合わせて接合したグラフェン接合体の表面に、透明性の金属からなる金属結合した金属微粒子の集まりを接合した透明導電性フィルムを実現するに当たり、解決しようとする課題は上記8つの課題である。

なお、JIS（日本工業規格）の包装用語規格JIS Z 0104：2012によれば、厚さが0.25mm未満のプラスチックの膜状のものをプラスチックフィルムと呼び、厚さが0.25mm以上のプラスチックの薄い板状のものをプラスチックシートと呼んでいる。本発明におけるグラフェン接合体はナノレベルの厚みであり、グラフェン接合体の表面に、透明性の金属からなる金属結合した金属微粒子の集まりを接合した透明導電性基材を、透明導電性フィルムと記載した。

【課題を解決するための手段】

【0009】

グラフェンの扁平同士を重ね合わせて接合した該グラフェンの集まりからなるグラフェン接合体の表面に、透明性を持つ金属からなる金属結合した金属微粒子の集まりを接合した構成からなる透明導電性フィルムを製造する製造方法は、

2枚の平行平板電極のうち一方の平行平板電極の表面に、鱗片状黒鉛粒子の集まりないしは塊状黒鉛粒子の集まりを平坦に引き詰め、該平行平板電極を、容器に充填されたメタノール中に浸漬させ、さらに、他方の平行平板電極を前記一方の平行平板電極の上に重ね合わせ、前記鱗片状黒鉛粒子の集まりないしは前記塊状黒鉛粒子の集まりを介して、前記2枚の平行平板電極を離間させ、該離間させた2枚の平行平板電極を前記メタノール中に浸漬させる、

この後、前記2枚の平行平板電極の間隙に直流の電位差を印加する、これによって、該電位差の大きさを前記2枚の平行平板電極の間隙の大きさと割った値に相当する電界が、前記鱗片状黒鉛粒子の集まりないしは前記塊状黒鉛粒子の集まりに印加され、該電界の印加によって、前記黒鉛粒子の全てに対し、黒鉛結晶からなる基底面の層間結合を破壊させるのに十分なクーロン力を、前記黒鉛粒子を形成する基底面の層間結合の担い手である全ての電子に同時に与えられ、これによって、前記鱗片状黒鉛粒子ないしは前記塊状黒鉛粒子を形成する基底面の層間結合の全てが同時に破壊され、前記2枚の平行平板電極の間隙に、前記基底面に相当するグラフェンの集まりが製造される、

この後、前記2枚の平行平板電極の間隙を拡大し、該2枚の平行平板電極を前記メタノール中で傾斜させ、さらに、前記容器に左右、前後、上下の3方向の振動加速度を繰り返し加え、前記グラフェンの集まりを、前記2枚の平行平板電極の間隙から前記メタノール中に移動させ、この後、前記容器から前記2枚の平行平板電極を取り出す、

さらに、前記容器に前後、左右、上下の3方向の振動加速度を繰り返し加え、前記グラフェンの扁平同士がメタノールを介して重なり合った該グラフェンの集まりを、前記容器の底面に該底面の形状として形成する、

この後、前記容器を前記メタノールの沸点に昇温して該メタノールを気化させ、前記グラフェンの扁平同士が重なり合った該グラフェンの集まりを、前記容器の底面に該底面の形状として形成する、

この後、前記グラフェンの集まりの上方の平面を均等に圧縮し、前記グラフェンの扁平同士が重なり合った部位に摩擦熱を発生させ、該摩擦熱によって前記グラフェンの扁平同士を接合し、該グラフェンの扁平同士が重なり合って接合した該グラフェンの集まりからなるグラフェン接合体を、前記容器の底面に該底面の形状として形成し、さらに、前

記容器に前後、左右、上下の3方向の振動加速度を繰り返し加え、この後、前記グラフェン接合体を前記容器から取り出す、

次に、可視光線の波長領域での屈折率が0.4以上で2.4以下である透明性の金属を熱分解で析出する金属化合物を、メタノールに分散し、該金属化合物が分子状態で前記メタノールに分散したメタノール分散液を作成し、

前記メタノールに溶解しないしは混和する第一の性質と、粘度が前記メタノールの粘度より高い第二の性質と、融点が20より低い第三の性質と、沸点が前記金属化合物の熱分解温度より低い第四の性質とを兼備する有機化合物を、前記メタノール分散液に混合し、該有機化合物が前記メタノール分散液と均一に混ざり合った混合液を作成する、

さらに、前記混合液を前記グラフェン接合体の表面に塗布ないしは印刷し、この後、該グラフェン接合体を熱処理して前記金属化合物を熱分解する、これによって、可視光線の波長領域での屈折率が0.4以上で2.4以下である透明性の金属からなる第一の特徴と、粒子の大きさが可視光線の波長より1桁小さい粒状の微粒子からなる第二の特徴を兼備する金属微粒子の集まりが、前記混合液を塗布ないしは印刷した前記グラフェン接合体の表面に一斉に析出し、該金属微粒子同士が互いに接触する部位で金属結合し、該金属結合した金属微粒子の集まりが、前記混合液を塗布ないしは印刷した前記グラフェン接合体の表面に形成される、

この後、前記グラフェン接合体の上方の平面を均等に圧縮し、前記金属結合した金属微粒子の集まりを塑性変形させるとともに、該塑性変形した金属微粒子の集まりが前記グラフェン接合体の表面と接触する部位に摩擦熱が発生し、該摩擦熱によって、前記塑性変形した金属微粒子の集まりが前記グラフェン接合体の表面に接合する、

これによって、グラフェンの扁平面同士を重ね合わせて接合した該グラフェンの集まりからなるグラフェン接合体の表面に、透明性を持つ金属からなる金属結合した金属微粒子の集まりを接合した構成からなる透明導電性フィルムが製造される、透明導電性フィルムの製造方法。

#### 【0010】

本発明における透明導電性フィルムの製造方法は、第一に、グラフェンの扁平面同士を重ね合わせてグラフェン接合体を製造する。このグラフェン接合体の製造は、次の3つの工程からなる。

第一に、メタノール中で、黒鉛粒子の集まりからグラフェンの集まりを製造する。すなわち、2枚の平行平板電極の間隙に引き詰められた鱗片状黒鉛粒子の集まりないしは塊状黒鉛粒子の集まりを、絶縁体であるメタノール中に浸漬させ、2枚の平行平板電極間に直流の電位差を印加させる。これによって、電位差を2枚の平行平板電極の間隙の大きさと割った値に相当する電界が、鱗片状黒鉛粒子の集まりないしは塊状黒鉛粒子の集まりが存在する電極間隙に発生する。この電界は、前記した黒鉛粒子の全てに対し、黒鉛結晶からなる基底面の層間結合を破壊させるのに十分なクーロン力を、基底面の層間結合の担い手である全ての電子に同時に与える。これによって、電子は軌道上の拘束から解放され、全ての電子が軌道から離れて自由電子となる。つまり、電子に作用するクーロン力が、軌道の相互作用より大きな力として電子に与えられると、電子は軌道の拘束から解放されて自由電子になる。この結果、基底面の層間結合の担い手である全ての電子が、軌道上に存在しなくなり、黒鉛粒子の全てについて、黒鉛粒子を形成する黒鉛結晶からなる基底面の層間結合の全てが同時に破壊される。この結果、2枚の平行平板電極の間隙に、基底面の集まり、すなわちグラフェンの集まりが瞬時に製造される。製造されたグラフェンは、不純物のない黒鉛結晶のみからなる真性な物質であり、このグラフェンの集まりがメタノール中に析出する。なお、2枚の平行平板電極がメタノール中に浸漬しているため、2枚の平行平板電極の間隙に析出したグラフェンの集まりは飛散しない。これによって、8段落に記載したグラフェン接合体を製造する4つの課題のうち、第1の課題が解決された。

なお、絶縁体であるメタノール中に浸漬した2枚の平行平板電極間に、電位差を印加させると、2枚の平行平板電極の間隙に電界が発生する。すなわち、メタノールは比抵抗が3

M · cm 以上で、誘電率が 3.3 の絶縁体である。また、エタノールも誘電率が 2.4 からなる絶縁体である。なお、エタノールの電気導電率は  $7.5 \times 10^{-6} \text{ S/m}$  で、鱗片状黒鉛粒子の電気伝導度が  $43.9 \text{ S/m}$  である。従って、エタノールは、導電体である鱗片状黒鉛粒子に比べ、電気導電度が  $1.7 \times 10^7$  倍低い絶縁体である。

第二に、容器に前後、左右、上下の 3 方向の振動加速度を繰り返し加え、グラフェンの扁平面同士がメタノールを介して重なり合った該グラフェンの集まりを、容器の底面に該底面の形状として形成する。つまり、グラフェンの厚みが極めて薄いため、厚みに対する表面積の比率であるアスペクト比が極めて大きい。また、グラフェンは厚みが極めて薄いため、殆ど質量を持たない。こうした特徴を持つグラフェンの集まりが、メタノール中に浸漬した容器に 3 方向の振動加速度を加えると、扁平面を上にしてグラフェンがメタノール中を移動し、容器の底面全体にグラフェンが拡散するとともに、扁平面同士がメタノールを介して重なり合う。容器への加振を停止すると、扁平面同士がメタノールを介して重なり合ったグラフェンの集まりが、容器の底面に該底面の形状として形成される。この後、容器をメタノールの沸点に昇温し、メタノールを気化させると、扁平面同士が重なり合ったグラフェンの集まりが、容器の底面に該底面の形状として形成される。いっぽう、容器内のグラフェンの集まりは、黒鉛結晶の基底面として析出された後、メタノール中に浸漬されていたため、不純物のない真性な物質であり、メタノールが気化した後も、少なくとも扁平面同士が重なり合った部位は、不純物のない真性な物質であり続ける。なお、容器に加える振動加速度は、グラフェンが極めて軽量であるため、0.2 G 程度の振動加速度である。これによって、8 段落に記載したグラフェン接合体を製造する 4 つの課題のうち、第 2 の課題が解決された。なお、気化したメタノールは回収機で回収し、再利用する。

第三に、容器の底面に形成されたグラフェン接合体の上方の平面を均等に圧縮し、グラフェンの扁平面同士が重なり合った部位に摩擦熱を発生させ、該摩擦熱によってグラフェンの扁平面同士を接合し、グラフェンの扁平面同士が重なり合って接合した該グラフェンの集まりからなるグラフェン接合体を、容器の底面に該底面の形状として形成する。つまり、グラフェンは、破断強度が  $42 \text{ N/m}$  であり、鋼の 100 倍を超える強度を持つ強靱な素材である。このため、容器の底面に形成されたグラフェンの集まりの上方の平面に過大な圧縮応力を印加しても、グラフェンの扁平面は変形も破壊もしない。従って、グラフェンの集まりの上方の平面を均等に圧縮すると、加えられた圧縮応力が低減することなく、扁平面同士が重なり合った部位に圧縮応力が加わり、これによって、扁平面同士が重なり合った部位に摩擦熱が発生し、該摩擦熱によってグラフェンの扁平面同士が接合し、グラフェンの扁平面同士が重なり合って接合した該グラフェンの集まりからなるグラフェン接合体が、容器の底面に該底面の形状として形成される。なお、グラフェンの扁平面同士が重なり合った部位は、前記したように、不純物がなく、黒鉛結晶のみからなる真性な物質である。このグラフェンの扁平面同士を摩擦熱で接合したため、グラフェンの扁平面同士は強固に接合される。これによって、8 段落に記載したグラフェン接合体を製造する 4 つの課題のうち、第 3 の課題が解決された。

なお、グラフェン接合体は、グラフェンの扁平面同士が摩擦熱で接合され、グラフェンは一定の結合力で接合される。従って、グラフェン接合体が容器の底面に形成されている該容器に、左右、前後、上下の 3 方向の振動加速度を短時間加えると、該容器からグラフェン接合体が取り出せる。また、取り出したグラフェン接合体は、ハンドリングが可能になる。なお、容器に加える振動加速度は、グラフェン接合体が極めて軽量であるため、0.2 G 程度の振動加速度である。

ところで、グラフェン接合体を製造する際に用いるメタノールは、安価な工業用薬品である。また、黒鉛粒子も安価な工業用素材である。また、前記した 3 つの工程は極めて簡単な処理からなる。従って、本方法に依れば、安価な黒鉛粒子とメタノールとを用い、極めて簡単な 3 つの工程を連続して実施すると、グラフェンの扁平面同士が重なり合って接合したグラフェン接合体が、容器の底面に該底面の形状として形成される。これによって、8 段落に記載したグラフェン接合体を製造する 4 つの課題のうち第 4 の課題が解決され、すべての課題が解決された。

以上に説明した方法で製造したグラフェン接合体は、次の作用効果をもたらす。

第一に、グラフェン接合体が、容器の底面に該底面の形状として製造されるため、容器の底面の形状に応じて、グラフェン接合体の形状と面積とが自在に変えられる。このため、グラフェン接合体の面積の制約と形状の制約がなく、グラフェン接合体を透明導電性膜として用いることができる。また、グラフェン接合体は、グラフェンのみから構成されるため、グラフェンに準ずる性質を持ち、透明性と熱伝導性と電気導電性に優れる。このため、透明導電性膜の機能とともに、帯電防止機能と電磁波遮蔽機能と放熱機能とを兼備する。さらに、グラフェン接合体は、安価な材料を用い、安価な方法で製造される。このため、安価な透明導電性膜が製造される。

第二に、グラフェン接合体は、黒鉛結晶のみからなる真性な物質として析出した基底面同士を、摩擦熱で接合したため、基底面同士、つまり、グラフェン同士が強固に接合する。また、グラフェン同士が接合される間隙は、グラフェンの厚みに相当する  $0.332 \text{ nm}$  よりさらに狭い。このため、グラフェン同士の間隙に物質が侵入できない。さらに、グラフェン接合体は、融点が  $3000$  を超えるグラフェンのみで構成され、グラフェン接合体はグラフェンの耐熱性を持つ。また、グラフェンは、酸やアルカリにも侵食されない極めて安定した物質である。従って、グラフェン接合体からなる透明導電性膜は、どのような環境で使用されても経時変化しない。

第三に、グラフェン接合体の表面の凹凸は、グラフェンの厚みの  $0.332 \text{ nm}$  に過ぎず、完全な平面に近い。このため、グラフェン接合体の表面は、接触角が  $180$  度に近い超撥水性を示し、表面に撥水性と撥油性と防汚性とがもたらされる。

ここで、第一の処理において、2枚の平行平板電極の間隙に印加した電界によって、2枚の平行平板電極の間隙に引き詰められた黒鉛粒子を形成する黒鉛結晶からなる基底面の層間結合が、同時に破壊される現象を説明する。

黒鉛粒子における黒鉛結晶を形成する炭素原子は4つの価電子を持つ。このうちの3つの価電子は、基底面、すなわち、グラフェンを形成する電子である。この電子は、基底面上で隣り合う3つの炭素原子が持つ電子と互いに  $120$  度の角度をなして共有結合し、六角形の強固な網目構造を2次元的に形成する。残り一つの価電子は電子であり、基底面に垂直な方向に伸びる軌道上に存在する。この電子は、基底面に垂直な上下方向で隣り合う炭素原子が持つ電子と弱い結合力で結合し、この弱い結合力に基づいて基底面が層状に積層される。つまり基底面、すなわちグラフェンは、弱い結合力である軌道の相互作用によって互いに層状に結合されている。このため、黒鉛粒子は、黒鉛結晶からなる基底面で剥がれ易い性質、すなわち、機械的な異方性を持つ。この機械的な異方性は、黒鉛粒子の潤滑性として良く知られている。

こうした黒鉛粒子に電界を印加させると、全ての電子に電界によるクーロン力が作用する。電子に作用するクーロン力が、電子に作用している軌道の相互作用より大きな力として電子に作用すると、電子は軌道上の拘束から解放される。この結果、全ての電子が軌道から離れて自由電子となる。これによって、基底面の層間結合の担い手である全ての電子が軌道上にいなくなるため、基底面の層間結合の全てが同時に破壊される。すなわち、電子がクーロン力  $F$  によって基底面の層間距離  $b$  の距離を動く際に、電子は仕事  $W$  ( $W = b \cdot F$ ) を行う。この仕事  $W$  が、電子に作用する1原子当たりの軌道の相互作用の大きさである35ミリ電子ボルト(電子ボルトは電子が持つエネルギーの大きさを表す単位で、1電子ボルトは  $1.62 \times 10^{-19}$  ジュールに相当する)を超えると、電子は軌道の相互作用の拘束から解放されて自由電子になる。例えば、2枚の平行平板電極の間隙を  $100 \mu\text{m}$  で離間させ、この電極の間隙に  $10.6$  キロボルト以上の直流の電位差を印加させると、基底面の層間結合が瞬時に破壊される。このように、安価な黒鉛粒子の集まりに電界を印加するという極めて簡単な手段によって、大量のグラフェンが安価に製造できる。また、基底面の層間結合の全てが同時に破壊するため、得られる微細な物質は、確実に黒鉛結晶からなる基底面であるグラフェンである。

なお、ここで言う黒鉛粒子の集まりとは、 $1 \text{ g}$  から  $100 \text{ g}$  程度の比較的少量の黒鉛粒子

の集まりを言う。つまり、鱗片状黒鉛粒子ないしは塊状黒鉛粒子は、嵩密度が  $0.2 - 0.5 \text{ g/cm}^3$  で、粒子の大きさが  $1 - 300$  ミクロンの分布を持つ微細な粒子である。従って、黒鉛粒子の集まりを2枚の平行平板電極の間隙に引き詰めることは容易で、2枚の平行平板電極に電位差を印加することも容易である。2枚の平行平板電極の間隙に電位差を印加すると、黒鉛粒子が引き詰められた全ての領域に電界が発生する。この電界が、軌道の相互作用より大きなクーロン力として電子に作用し、電子は軌道上の拘束から解放され、自由電子になる。この結果、黒鉛粒子における基底面の層間結合の全てが同時に破壊され、2枚の平行平板電極の間隙に、グラフェンの集まりが製造される。ここで、懸濁体中に分散されるグラフェンの数を算術で求める。ここでは、全ての黒鉛粒子が、直径が  $25$  ミクロンの球から構成されると仮定し、黒鉛の真密度が  $2.25 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  であるから、黒鉛粒子の1個の重さは僅かに  $1.84 \times 10^{-8} \text{ g}$  になる。また、黒鉛粒子の厚みの平均値が  $10$  ミクロンと仮定すると、層間距離が  $3.354$  オングストロームであるので、 $10$  ミクロンの厚みを持つ鱗片状黒鉛粒子には  $297, 265$  個のグラフェンが積層されている。従って、基底面の層間結合を全て破壊することで、僅か1個の球状の黒鉛粒子から  $297, 265$  個のグラフェンの集まりが得られる。このため、球状の黒鉛粒子の僅か  $1 \text{ g}$  の集まりについて、基底面の層間結合の全てを破壊した際に、 $1.62 \times 10^{13}$  個からなるグラフェンの集まりが得られる。従って、本製造方法によって、僅かな量の黒鉛粒子の集まりから、莫大な数からなるグラフェンの集まりが得られる。

本発明における透明導電性フィルムの製造方法は、第二に、透明性を持つ金属からなる金属結合した金属微粒子の集まりを、グラフェン接合体に接合する。透明性を持つ金属からなる金属結合した金属微粒子の集まりを、グラフェン接合体に接合する方法は、次の5つの工程からなる。

第一に、可視光線の波長領域での屈折率が、 $0.4$  以上で  $2.4$  以下である透明性の金属を熱分解で析出する金属化合物をメタノールに分散し、金属化合物を分子状態でメタノールに分散し、金属微粒子の原料を液相化する。

第二に、前記した4つの性質を兼備する有機化合物をメタノール分散液に混合し、有機化合物がメタノール分散液と均一に混ざり合った混合液を作成する。

第三に、混合液をグラフェン接合体に塗布ないしは印刷し、混合液の粘度に応じた厚みで塗膜ないしは印刷膜を、グラフェン接合体に形成する。これによって、8段落に記載した金属微粒子の集まりをグラフェン接合体に接合する際に、解決すべき4つの課題のうち、第1の課題が解決された。また、有機化合物の粘度と混合液における有機化合物の濃度とに応じて、混合液の粘度が自在に変えられ、塗膜ないしは印刷膜の厚みは自在に変えられる。さらに、混合液の粘度を低減すれば、スクリーン印刷の際の印刷膜の形状と線幅の制約を受けない。また、塗膜ないしは印刷膜の形状と大きさとの制約がなく、グラフェン接合体に接合する金属微粒子の集まり、つまり、透明電極の形状と大きさとの制約はない。

第四に、塗膜ないしは印刷膜を熱処理して金属化合物を熱分解する。この際、昇温に順じて次の現象が起こる。最初に、メタノールの沸点に達すると、塗膜ないしは印刷膜からメタノールが気化する。この際、金属化合物はメタノールに分散するが有機化合物に分散しないため、金属化合物の微細結晶が有機化合物中に一斉に析出し、塗膜ないしは印刷膜は微細結晶が有機化合物に均一に析出した懸濁液になる。次に、有機化合物の沸点に達すると、塗膜ないしは印刷膜から有機化合物が気化する。気化した有機化合物は、回収して再利用する。この結果、塗膜ないしは印刷膜が金属化合物の微細結晶の集まりになる。なお、微細結晶の大きさは、金属化合物の熱分解で析出する  $40 - 60 \text{ nm}$  の金属微粒子の大きさに近い。さらに、金属化合物が熱分解する温度に達すると微細結晶が熱分解し、金属化合物の微細結晶が、無機物ないしは有機物と金属とに分解され、無機物ないしは有機物の気化した後に、 $40 - 60 \text{ nm}$  の大きさの粒状微粒子である第一の特徴と、可視光線の波長領域での屈折率が  $0.4$  以上で  $2.4$  以下である透明性の金属からなる第二の特徴とを兼備する金属微粒子の集まりが、塗膜ないしは印刷膜が形成されたグラフェン接合体に一斉に析出する。この金属微粒子は不純物を持たない活性状態で析出し、金属微粒子同士

が互いに接触する部位で金属結合し、金属結合した金属微粒子の集まりがグラフェン接合体に形成される。これによって、8段落に記載した金属微粒子の集まりをする際に、解決すべき4つの課題のうちの第2の課題が解決された。

第五に、金属結合した金属微粒子の集まりが形成されたグラフェン接合体の上方の平面を均等に圧縮し、金属結合した金属微粒子の集まりを塑性変形させるとともに、塑性変形した金属微粒子の集まりが、グラフェン接合体と接触する部位に摩擦熱を発生させ、該摩擦熱によって、塑性変形した金属微粒子の集まりがグラフェン接合体に接合される。これによって、金属結合した金属微粒子の集まりがグラフェン接合体に接合され、グラフェン接合体表面に、金属微粒子の集まりを接合した透明導電性フィルムが製造される。なお、金属微粒子は不純物がない真性な金属からなり、また、グラフェン接合体も不純物がない真性な物質であるため、金属微粒子は強固にグラフェン接合体に接合する。これによって、8段落に記載した金属微粒子の集まりをグラフェン接合体に接合する際に、解決すべき4つの課題のうちの第3の課題が解決された。

いっぽう、メタノールと熱分解で金属を析出する金属化合物と有機化合物とは、いずれも汎用的な工業用薬品である。また、前記した5つの工程は極めて簡単な処理からなる。従って、本方法に依れば、安価な工業用薬品を用い、極めて簡単な5つの工程を連続して実施すると、透明導電性フィルムが製造される。これによって、8段落に記載した金属微粒子の集まりをグラフェン接合体に接合する際に、解決すべき4つの課題のうちの第4の課題が解決され、全ての課題が解決された。

以上に説明したグラフェン接合体に接合した金属微粒子は、次の作用効果をもたらす。

第一に、熱分解で析出する金属微粒子の原料を塗料化したため、グラフェン接合体に接合させる金属微粒子の集まり、つまり、透明電極の大きさと形状の制約はない。また、塗料における粘度が自在に調整でき、塗料を塗布ないしは印刷する際の制約を受けない。

第二、金属微粒子は不純物がない真性な金属として析出する。いっぽう、グラフェン接合体を容器から取り出し、グラフェン接合体の表面に混合液を塗布するまでに、グラフェン接合体の表面に、水分子や水酸基や有機物などからなる低沸点の不純物が付着する場合がある。しかし、塗膜ないしは印刷膜からメタノール気化し、次いで金属化合物の熱分解物が気化する際に、これらの不純物が沸点の順番に気化し、グラフェン接合体は、容器に製造された際のように、不純物がない真性な物質に戻る。また、メタノールと金属化合物の熱分解物が気化する際に、塗膜ないしは印刷膜が形成された部位は、外部より相対的に陽圧になっているため、塗膜ないしは印刷膜が形成されたグラフェン接合体の表面に、不純物が侵入して再度吸着することはない。このため、真性な金属からなる金属微粒子の集まりは、真性な物質からなるグラフェン接合体に、強固に接合する。

第三に、可視光線の波長領域で、金属の屈折率が0.4以上で2.4以下であり、空気の屈折率1に近い場合、7割以上の可視光線が、金属結合した金属微粒子の集まりに入射する。また、金属微粒子の大きさが可視光線の波長より1桁小さいため、金属微粒子の集まりにおいて可視光線は散乱せず、高い透明性をもって金属微粒子の集まりを透過する。この結果、金属結合した金属微粒子の集まりは、透明電極を構成する。

第四に、安価な材料を用い、安価な方法で、金属結合した金属微粒子の集まりを、グラフェン接合体に接合でき、安価な透明電極がグラフェン接合体の表面に形成できる。

以上に説明したように、本製造方法に依れば、8段落に記載した8つの課題の全てを解決して、透明導電性フィルムが製造される。この結果、タッチパネル用透明導電性フィルム、フレキシブル回路基板、有機ELの透明導電性フィルム、有機薄膜太陽電池の透明導電性フィルムやフレキシブルLED導電性フィルムなど様々な用途に適応できる透明導電性フィルムが安価に製造できる。

なお、金属結合した金属微粒子の集まりにおける、可視光線の表面反射率と全光線透過率とは、下記の1段落で、また、金属微粒子の集まりにおける光の散乱は、下記の2段落で説明する。

【0011】

ここで、表面反射率と全光線透過率とを説明する。光が基材に入射する際に、空気と基材

との屈折率の差に応じて表面反射が生じる。従って、透明のガラスでも表面反射によるロスが発生し、全光線透過率は100%にならない。ちなみに、厚さが2mmのフロートガラスでは、可視光線の波長領域において全光線透過率は約90%である。基材に垂直に入射した光の表面における表面反射率Rは、基材の屈折率nと空気の屈折率mとからなる数式1によって算出される。また、全光線透過率Tは表面反射率Rからなる数式2によって算出される。従って、金属の屈折率が0.4の場合は、透明電極に入射する全光線透過率は67%になり、金属の屈折率が2.4の場合は、透明電極に入射する全光線透過率は69%となり、7割以上の可視光線が導電層に入射する。

数1

$$R = (n - m)^2 / (n + m)^2$$

数2

$$T = (1 - R)^2$$

【0012】

次に、光の散乱を説明する。可視光線が粒子の集まりに照射された際の光の散乱は、数式3に示すレイリー散乱式が適用できる。数式3におけるSは散乱の比率を意味する散乱係数で、 $\lambda$ は可視光線の波長で、Dは粒子径で、mは粒子の屈折率で、 $\pi$ は円周率である。従って、散乱係数Sの大きさは、可視光線の波長 $\lambda$ に対する粒子径Dの比率D/ $\lambda$ の4乗に依存し、また、粒子径Dの2乗と、屈折率mにも依存する。金属微粒子の大きさDが、可視光の波長 $\lambda$ より1桁小さいため、比率D/ $\lambda$ は小さく、また、粒子径Dも十分に小さい。さらに、金属の屈折率mが0.4以上で2.4以下の値である。従って、散乱係数Sは極めて小さく、金属微粒子の集まりでは、可視光線が散乱せず、金属微粒子の集まりは高い透明性を示す。

数3

$$S = 4 / 3 \cdot \pi^5 / \lambda^4 \cdot D^6 \{ (m^2 - 1) / (m^2 + 1) \}^2$$

【0013】

9段落に記載した透明導電性フィルムを製造する製造方法は、9段落に記載した金属化合物が、熱分解でニッケルないしはアルミニウムを析出する金属化合物であり、該金属化合物を、9段落に記載した金属化合物として用い、9段落に記載した透明導電性フィルムを製造する製造方法に従って、該透明導電性フィルムを製造する、9段落に記載した透明導電性フィルムを製造する製造方法。

【0014】

つまり、ニッケルないしはアルミニウムは、可視光線の波長領域(380 - 750 nm)での屈折率が0.4以上で2.4以下であり、7割以上の可視光線が前記した金属結合した金属微粒子の集まりに入射する。また、ニッケルないしはアルミニウムからなる微粒子の大きさが、可視光線の波長より1桁小さく、前記した金属結合した金属微粒子の集まりにおける可視光線の散乱係数Sは極めて小さく、金属結合した金属微粒子の集まりにおいて、可視光線は散乱せず、高い透明性を示す。これによって、金属結合した金属微粒子の集まりは、透明電極を形成する。

すなわち、ニッケルの屈折率は、380 nmで1.61、波長が長くなると共に増大し、539 nmで1.75、709 nmで2.21、729 nmで2.28、750 nmで2.34である。いっぽう、ニッケル微粒子の集まりの表面で、空気とニッケルとの屈折率の違いで光線が反射する。この際、光線の透過率は、380 nmで89%、539 nmで86%、709 nmで74%、729 nmで72%、750 nmで70%になる。また、ニッケル微粒子の大きさは、可視光線の波長より1桁小さい。従って、赤色の可視光線の成分の一部が、ニッケル微粒子の集まりの表面で反射されるが、ニッケル微粒子の集まりに入り込んだ光線は、散乱することなくニッケル微粒子の集まりを透過する。このため、ニッケル微粒子の集まりは透明性を示す。

また、アルミニウムの屈折率は、800 nmで最大の2.80で、波長が短くなるにつれ急減し、750 nmで2.40、708 nmで1.91、560 nmで空気の屈折率1に最も近づき、450 nmで0.620、380 nmで0.45となる。いっぽう、アルミ

ニウム微粒子の集まりの表面で、空気とアルミニウムとの屈折率の違いで光線が反射する。この際、光線の透過率は、750 nmで69%、708 nmで81%、560 nmで100%、450 nmで89%、380 nmで73%である。また、アルミニウム微粒子の大きさは、可視光線の波長より1桁小さい。このため、アルミニウム微粒子の集まりの表面で、赤色と紫色との可視光線の一部が反射されるが、アルミニウム微粒子の集まりに入り込んだ光は、散乱することなくアルミニウム微粒子の集まりを透過する。このため、アルミニウム微粒子の集まりは、透明性を示す。

以上に説明したように、金属がアルミニウムの場合は、赤色と紫色との可視光線を構成する光線の一部が、アルミニウム微粒子の集まりの表面で反射され、また、金属がニッケルの場合は、赤色の可視光線を構成する光線の一部が、ニッケル微粒子の集まりの表面で反射され、これらの光線に相当する色彩を放つが、金属微粒子の集まりは可視光線を散乱しないため透明性を持つ。

さらに、ニッケルないしはアルミニウムの微粒子の集まりは、微粒子の大きさと材質とに基づく次の作用効果をもたらされる。

第一に、表面が金属微粒子の大きさに基づく凹凸が形成される。表面の凹凸の全表面積は、表面を形成する金属微粒子の数が莫大な数であるため、莫大な広さの表面積を有し、いわゆるフラクタル面に近い面になる。このような表面に液滴が接触すると、液滴の表面張力によって金属微粒子の大きさの凹凸に液体が入り込めず、液滴の液面は莫大な数の微粒子の凸部と点接触で接する。この結果、表面は、接触角が180度に近い超撥水性を示し、表面に撥水性と撥油性と防汚性とがもたらされる。

第二に、ニッケルないしはアルミニウムに近い導電性と熱伝導性を持つ。このため、金属微粒子の集まりは、帯電防止機能と電磁波遮蔽機能と放熱機能とを兼備する。

#### 【0015】

9段落に記載した透明導電性フィルムを製造する製造方法は、

9段落に記載した金属化合物が、無機物の分子ないしは無機物のイオンからなる配位子が、金属イオンに配位結合した金属錯イオンを有する無機金属化合物からなる錯体であり、9段落に記載した有機化合物が、カルボン酸エステル類、グリコール類ないしはグリコールエーテル類に属するいずれか一種類の有機化合物であり、これら2種類の物質を用い、9段落に記載した透明導電性フィルムを製造する製造方法に従って、透明導電性フィルムを製造する、9段落に記載した透明導電性フィルムを製造する製造方法。

#### 【0016】

つまり、無機金属化合物からなる錯体は、還元雰囲気中の180 - 220 の比較的低い温度で熱分解が完了して金属を析出する。また、最も汎用的なアルコールであるメタノールに、10重量%に近い割合で分散する。このため、無機金属化合物からなる錯体は、9段落に記載した混合液を製造する際の原料になる。

すなわち、無機物の分子ないしは無機物のイオンからなる配位子が、金属イオンに配位結合した金属錯イオンを有する無機金属化合物からなる錯体を、還元雰囲気中で熱処理すると、配位結合部が最初に分断され、無機物と金属とに分解される。さらに昇温すると、無機物が気化熱を奪って気化し、すべての無機物の気化が完了した後に金属が析出する。つまり、錯体を構成するイオンの中で、分子の中央に位置する金属イオンが最も大きい。このため、金属イオンと配位子との距離が最も長い。従って、錯体を還元雰囲気中で熱処理すると、金属イオンが配位子と結合する配位結合部が最初に分断され、金属と無機物とに分解する。さらに温度が上がると、無機物が気化熱を奪って気化し、気化が完了した後に、金属が析出する。この際、無機物が低分子量であるため、無機物の分子量に応じた180 - 220 の低い温度で無機物の気化が完了する。このような錯体として、アンモニアNH<sub>3</sub>が配位子となって金属イオンに配位結合するアンミン金属錯イオンを有する無機金属化合物からなる錯体、塩素イオンCl<sup>-</sup>が、ないしは塩素イオンCl<sup>-</sup>とアンモニアNH<sub>3</sub>とが配位子となって金属イオンに配位結合するクロロ金属錯イオンを有する無機金属化合物からなる錯体、シアノ基CN<sup>-</sup>が配位子イオンとなって金属イオンに配位結合するシアノ金属錯イオンを有する無機金属化合物からなる錯体、臭素イオンBr<sup>-</sup>が配位子イオン

となって金属イオンに配位結合するプロモ金属錯イオンを有する無機金属化合物からなる錯体、沃素イオン $\text{I}^-$ が配位子イオンとなって金属イオンに配位結合するヨード金属錯イオンを有する無機金属化合物からなる錯体などがある。また、このような分子量が小さい無機金属化合物からなる錯体は、合成が容易で最も安価な金属錯イオンを有する金属錯体である。

また、カルボン酸エステル類、グリコール類ないしはグリコールエーテル類に、メタノールに溶解ないしは混和する第一の性質と、粘度がメタノールの粘度より高い第二の性質と、融点が $20^\circ\text{C}$ より低い第三の性質と、沸点が無機金属化合物からなる錯体の熱分解温度より低い第四の性質とを兼備する有機化合物がある。このような有機化合物は、いずれも汎用的な工業用薬品である。このため、このような有機化合物は、9段落に記載した混合液を製造する際の安価な原料になる。

従って、無機金属化合物からなる錯体のメタノール分散液に、前記した有機化合物のいずれか一種類を混合すると、錯体と有機化合物とが分子状態で均一に混ざり合って混合液が大量に製造される。これによって、安価な工業用薬品である無機金属化合物からなる錯体と、最も汎用的なアルコールであるメタノールと、汎用的な工業用薬品である有機化合物とを原料として用い、安価な費用で9段落に記載した混合液が製造される。

#### 【0017】

9段落に記載した透明導電性フィルムを製造する製造方法は、9段落に記載した金属化合物が、カルボン酸におけるカルボキシル基を構成する酸素イオンが、金属イオンに共有結合する第一の特徴と、前記カルボン酸が飽和脂肪酸で構成される第二の特徴とを兼備するカルボン酸金属化合物であり、9段落1に記載した有機化合物が、カルボン酸エステル類、グリコール類ないしはグリコールエーテル類に属するいずれか一種類の有機化合物であり、これら2種類の物質を用い、9段落に記載した透明導電性フィルムを製造する製造方法に従って、透明導電性フィルムを製造する、9段落に記載した透明導電性フィルムを製造する製造方法。

#### 【0018】

つまり、二つの特徴を持つカルボン酸金属化合物は、大気雰囲気での $290 - 430^\circ\text{C}$ で熱分解が完了し金属を析出する。また、最も汎用的なアルコールであるメタノールに対し、 $10$ 重量%に近い濃度で分散する。このため、カルボン酸金属化合物は、9段落に記載した混合液を製造する際の原料になる。なお、オクチル酸金属化合物の熱分解温度は、大気雰囲気での $290^\circ\text{C}$ であり、カルボン酸金属化合物の中で最も低い。いっぽう、窒素雰囲気でのオクチル酸金属化合物の熱分解温度は、大気雰囲気より $50^\circ\text{C}$ 高い $340^\circ\text{C}$ である。すなわち、カルボン酸のカルボキシル基を構成する酸素イオンが金属イオンに共有結合する第一の特徴と、カルボン酸が飽和脂肪酸からなる第二の特徴とを兼備するカルボン酸金属化合物においては、金属イオンが最も大きいイオンであり、カルボキシル基を構成する酸素イオンと金属イオンとの距離が、他のイオン同士の距離より長くなる。こうした分子構造上の特徴を持つカルボン酸金属化合物を大気雰囲気中で熱処理すると、カルボン酸の沸点を超えると、カルボキシル基を構成する酸素イオンと金属イオンとの結合部が最初に分断され、カルボン酸と金属とに分離する。さらに、カルボン酸が飽和脂肪酸から構成される場合は、炭素原子が水素原子に対して過剰となる不飽和構造を持たないため、カルボン酸の分子量と数とに応じて、カルボン酸が気化熱を奪って気化し、気化が完了すると金属が析出する。こうしたカルボン酸金属化合物として、オクチル酸金属化合物、ラウリン酸金属化合物、ステアリン酸金属化合物などがある。なお、オクチル酸の沸点は $228^\circ\text{C}$ であり、ラウリン酸の沸点は $296^\circ\text{C}$ であり、ステアリン酸の沸点は $361^\circ\text{C}$ である。従って、これらのカルボン酸金属化合物は、 $290 - 430^\circ\text{C}$ の大気雰囲気中で熱分解が完了する。また、メタノールに $10$ 重量%に近い割合で分散する。なお、窒素雰囲気でのカルボン酸金属化合物の熱分解は、 $50^\circ\text{C}$ 程度高温側にシフトする。

さらに、カルボン酸金属化合物は、容易に合成できる安価な工業用薬品である。すなわち、最も汎用的な有機酸であるカルボン酸を、強アルカリと反応させるとカルボン酸アルカリ金属化合物が生成され、カルボン酸アルカリ金属化合物を無機金属化合物と反応させる

と、カルボン酸金属化合物が合成される。従って、有機金属化合物の中で最も安価な有機金属化合物である。このため、16段落で説明した無機金属化合物からなる錯体より熱処理温度が高いが、錯体より安価な金属化合物である。

また、カルボン酸エステル類、グリコール類ないしはグリコールエーテル類に、メタノールに溶解しないしは混和する第一の性質と、粘度がメタノールの粘度より高い第二の性質と、融点が20より低い第三の性質と、沸点がカルボン酸金属化合物の熱分解温度より低い第四の性質とを兼備する有機化合物がある。このような有機化合物は、汎用的な工業用薬品である。このため、このような有機化合物は、9段落に記載した混合液を製造する際の安価な原料になる。

従って、カルボン酸金属化合物のメタノール分散液に、有機化合物のいずれか一種類を混合すると、カルボン酸金属化合物と有機化合物とが分子状態で均一に混ざり合っ、混合液が大量に製造される。これによって、安価な工業用薬品であるカルボン酸金属化合物と、最も汎用的なアルコールであるメタノールと、汎用的な工業用薬品である有機化合物とを原料として用い、安価な費用で9段落に記載した混合液が製造される。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】グラフェンの扁平面同士が重なり合ったグラフェン接合体の側面の一部を拡大し、模式的に表した図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

実施形態1

本実施形態は、第一にメタノールに溶解しないしは混和し、第二にメタノールより粘度が高く、第三に融点が20より低く、第四に無機金属化合物からなる錯体とオクチル酸金属化合物のどちらか一方が熱分解する温度より沸点が低い、これら4つの性質を兼備する有機化合物に関する実施形態である。

つまり、有機化合物の沸点が、無機金属化合物からなる錯体が熱分解する180 - 220前後より低ければ、有機化合物は無機金属化合物からなる錯体のメタノール分散液と共に混合液を構成する。有機化合物の沸点が、オクチル酸金属化合物が熱分解する290より低ければ、オクチル酸金属化合物のメタノール分散液と共に混合液を構成する。このため、有機化合物は混合液における粘度を調整する調整剤になる。こうした4つの性質を持つ有機化合物は、カルボン酸エステル類、グリコール類、ないしは、グリコールエーテル類に属する有機化合物に多くが存在する。

【0021】

カルボン酸エステル類は、飽和カルボン酸とのエステル類と、不飽和カルボン酸とのエステル類と、芳香族カルボン酸とのエステル類との3種類からなる。

飽和カルボン酸の中で分子量が小さい酢酸エステル類に、融点が20より低く、メタノールに溶解し、メタノールの4倍の粘性を持ち、沸点が182である酢酸メチルシクロヘキシルが存在する。従って、酢酸メチルシクロヘキシルより分子量が小さい酢酸エステル類に、融点が20より低く、メタノールに溶解し、メタノールより粘度が高く、沸点が180より低い酢酸エステルが存在する。

また、飽和脂肪酸の中で分子量が大きいラウリン酸とメタノールとのエステルに、ラウリン酸メチルがある。ラウリン酸メチルは、融点が20より低く、メタノールに溶解し、メタノールの4.4倍の粘度を持ち、沸点が262である。従って、酢酸メチルシクロヘキシルより分子量が大きく、かつ、ラウリン酸メチルより分子量が小さい飽和脂肪酸エステル類に、メタノールに溶解し、メタノールより粘度が高く、沸点が290より低いエステル類が存在する。

いっぽう、分子量が小さい不飽和カルボン酸であるアクリル酸エステル類に、粘度がメタノールの2倍で沸点が148のアクリル酸ブチル、粘度がメタノールの2倍で沸点が214のアクリル酸2-エチルヘキシルなどがある。いずれも融点が20より低く、メタノールに溶解する。

## 【 0 0 2 2 】

グリコール類に、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールがある。エチレングリコールは、融点が20より低く、メタノールに溶解し、粘度がメタノールの3.6倍と高く、沸点が197の液状モノマーである。ジエチレングリコールは、融点が20より低く、メタノールに溶解し、粘度がメタノールの6.1倍と高く、沸点が244の液状モノマーである。プロピレングリコールは、融点が20より低く、メタノールと混和し、粘度がメタノールの8.2倍と高く、沸点が188の液状モノマーである。ジプロピレングリコールは、メタノールと混和し、粘度がメタノールの12.7倍と高く、沸点が232の液状モノマーである。トリプロピレングリコールは、メタノールと混和し、粘度がメタノールの9.7倍と高く、沸点が265の液状モノマーである。なお、こうした液状モノマーには、光や熱によって重合反応を起こさせない重合禁止剤ないしは重合防止剤が添加されているため、昇温によって重合反応が起きない。

## 【 0 0 2 3 】

グリコールエーテル類は、エチレングリコール系エーテルと、プロピレングリコール系エーテルと、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールの末端の水素をアルキル基で置換したジアルキルグリコールエーテルがある。

エチレングリコール系エーテルの中で、融点が20より低く、メタノールに溶解し、無機金属化合物からなる錯体の熱分解温度より沸点が低いグリコールエーテル類に、粘度がメタノールの3倍で沸点が125のメチルグリコール、粘度がメタノールの5倍で沸点が142のイソプロピルグリコール、粘度がメタノールの6倍で沸点が171のブチルグリコール、粘度がメタノールの5倍で沸点が161のイソブチルグリコール、粘度がメタノールの4倍で沸点が159のアリルグリコール、粘度がメタノールの6.6倍で沸点が194のメチルジグリコール、粘度がメタノールの8.8倍で沸点が208のヘキシルグリコールが存在する。

また、エチレングリコール系エーテルの中で、融点が20より低く、メタノールに溶解し、オクチル酸金属化合物の熱分解温度より沸点が低いグリコールエーテル類に、粘度がメタノールの12.7倍で沸点が249のメチルトリグリコール、粘度がメタノールの8.3倍で沸点が207のイソプロピルジグリコール、粘度がメタノールの1.1倍で沸点が231のブチルジグリコール、粘度がメタノールの13.7倍で沸点が271のブチルトリグリコール、粘度がメタノールの8.8倍で沸点が220のイソブチルジグリコール、粘度がメタノールの14.6倍で沸点が259のヘキシルジグリコール、粘度がメタノールの12.9倍で沸点が229の2-エチルヘキシルグリコール、粘度がメタノールの17.6倍で沸点が272の2-エチルヘキシルジグリコール、粘度がメタノールの5.2倍で沸点が245のフェニルグリコール、粘度がメタノールの20倍で沸点が256のベンジルグリコールが存在する。なお、粘度がメタノールの3.3倍で沸点が302のベンジルジグリコールは、メタノールに溶解しオクチル酸金属化合物の熱分解温度より沸点が高い。

次に、プロピレングリコール系エーテルの中で、融点が20より低く、メタノールに溶解し、無機金属化合物からなる錯体の熱分解温度より沸点が低いグリコールエーテル類に、粘度がメタノールの3.2倍で沸点が121のメチルプロピレングリコール、粘度がメタノールの2.2倍で沸点が146のメチルプロピレングリコールアセテート、粘度がメタノールの4.7倍で沸点が150のプロピルプロピレングリコール、粘度がメタノールの5.8倍で沸点が170のブチルプロピレンジグリコール、粘度がメタノールの6.9倍で沸点が187のメチルプロピレンジグリコールが存在する。

また、プロピレングリコール系エーテルの中で、融点が20より低く、メタノールに溶解し、オクチル酸金属化合物の熱分解温度より沸点が低いグリコールエーテル類に、粘度がメタノールの18.3倍で沸点が212のプロピルプロピレンジグリコール、粘度がメタノールの12.5倍で沸点が231のブチルプロピレンジグリコール、粘度がメタノールの39.3倍で沸点が243のフェニルプロピレングリコール、粘度がメタノール

ルの13.9倍で沸点が274 のブチルプロピレントリグリコールが存在する。最後に、ジアルキルグリコールエーテルの中で、融点が20 より低く、メタノールに溶解し、無機金属化合物からなる錯体の熱分解温度より沸点が低いグリコールエーテル類に、粘度がメタノールの1.9倍で、沸点が85 のジメチルグリコール、粘度がメタノールの3.4倍で、沸点が162 のジメチルジグリコール、粘度がメタノールの1.9倍で、沸点が171 のジメチルポロピレンジグリコール、粘度がメタノールの2.1倍で、沸点が176 のメチルエチルジグリコール、粘度がメタノールの2.4倍で、沸点が189 のジエチルジグリコールが存在する。

また、ジアルキルグリコールエーテルの中で、融点が20 より低く、メタノールに溶解し、オクチル酸金属化合物の熱分解温度より沸点が低いグリコールエーテル類に、粘度がメタノールの6.4倍で沸点が216 のジメチルトリグリコール、粘度がメタノールの4.1倍で沸点が255 のジブチルジグリコールが存在する。

以上に説明したように、カルボン酸エステル類、グリコール類、グリコールエーテル類の中で、20段落に説明した4つの性質を兼備する多くの有機化合物が存在する。

#### 【0024】

##### 実施形態2

本実施形態は、16段落で説明した無機金属化合物からなる錯体の実施形態であり、低温で熱分解して金属を析出する金属化合物として、無機物の分子ないしはイオンからなる配位子が、金属イオンに配位結合した金属錯イオンを有する金属錯体が適切であることを説明する。すなわち、金属錯体は無機物の分子量が小さいため、還元雰囲気での熱処理温度が相対的に低い温度で熱分解する。ここでは、金属をニッケルとし、熱分解でニッケルを析出するニッケル化合物について説明する。

最初にメタノールに分散するニッケル化合物を説明する。硫酸ニッケルと塩化ニッケルは水に溶解し、ニッケルイオンが溶解し、多くのニッケルイオンがニッケルの析出に参加できない。また、水酸化ニッケルと酸化ニッケルはメタノールに分散しない。このため、こうした分子量が低い無機ニッケル化合物は、ニッケルを析出する原料として適切でない。

次に熱分解でニッケルを析出するニッケル化合物を説明する。ニッケル化合物からニッケルが生成される化学反応の中で、最も簡単な処理による化学反応に熱分解反応がある。つまり、ニッケル化合物を昇温するだけで、ニッケル化合物が熱分解してニッケルが析出する。さらに、ニッケル化合物の熱分解温度が低ければ、熱処理温度が低いため、安価な費用で透明電極が形成できる。無機物からなる分子ないしはイオンが配位子となって、分子構造の中央に位置するニッケルイオンに配位結合したニッケル錯イオンを有する無機ニッケル錯体は、無機物の分子量が小さければ、還元雰囲気での熱分解する温度は、分子量がより大きい有機物が配位子を形成する有機ニッケル錯体が大気雰囲気での熱分解する温度より低い。このため、無機ニッケル錯体は、有機ニッケル錯体より相対的に高価な物質ではあるが、より低い温度でニッケルを析出するため、安価な費用で透明電極が形成できる。

すなわち、無機ニッケル錯体を構成する分子の中でニッケルイオンが最も大きい。ちなみに、ニッケル原子の共有結合半径は101 pmであり、一方、窒素原子の共有結合半径の71 pmであり、酸素原子の共有結合半径は66 pmである。このため、無機ニッケル錯体の分子構造においては、配位子がニッケルイオンに配位結合する配位結合部の距離が最も長い。従って、還元雰囲気での熱処理で、最初に配位結合部が分断され、ニッケルと無機物とに分断し、無機物の気化が完了した後にニッケルが析出する。

このような無機ニッケル錯体の中で、アンモニア $\text{NH}_3$ が配位子となってニッケルイオンに配位結合するアンミン錯体、塩素イオン $\text{Cl}^-$ が、ないしは、塩素イオン $\text{Cl}^-$ とアンモニア $\text{NH}_3$ とが配位子となってニッケルイオンに配位結合するクロロ錯体は、他のニッケル錯体に比べて相対的に合成が容易であるため、相対的に安価な製造費用で製造できる。また、こうした無機ニッケル錯体は、アンモニアガスや水素ガスなどの還元性雰囲気での熱処理すると、配位子の分子量が小さいため、200 より低い温度で配位結合部位が最初に分断され、この後、200 前後の温度でニッケルが析出する。さらに、メタノールに10重量%近くまで分散する。このようなニッケル錯イオンとして、例えば、ヘキサア

ンミンニッケルイオン  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$  があり、ニッケル錯体として、例えば、ヘキサアンミンニッケル塩化物  $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$  やヘキサアンミンニッケル硝酸塩  $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$  がある。

【0025】

### 実施形態3

本実施形態は、熱分解で金属を析出する第二の原料として、熱分解温度は前記した無機金属化合物からなる錯体より高いが錯体より安価な材料として、カルボン酸のカルボキシル基を構成する酸素イオンが金属イオンに共有結合する第一の特徴と、カルボン酸が飽和脂肪酸からなる第二の特徴とを兼備するカルボン酸金属化合物が適切であることを説明する。なお、カルボン酸金属化合物の中で、オクチル酸金属化合物の熱分解温度は、大気雰囲気気の290と最も低い。いっぽう、窒素雰囲気でのオクチル酸金属化合物の熱分解温度は、大気雰囲気より50高い340である。ここでは金属をアルミニウムとし、カルボン酸アルミニウム化合物について説明する。

前記したニッケル錯体と同様に、熱分解でアルミニウムを析出するアルミニウム化合物は、第一にメタノールに分散し、第二に熱分解でアルミニウムを析出するこれら2つの性質を兼備する必要がある。

最初に、メタノールに分散するアルミニウム化合物を説明する。塩化アルミニウムは水に溶解、水酸化アルミニウムと塩酸に加水分解する。また、水酸化アルミニウムはメタノールに分散しない。さらに、硫酸アルミニウムはメタノールに溶解し、アルミニウムイオンが溶出する。また、酸化アルミニウムは、メタノールに分散しない。このため、これらの分子量が小さい無機アルミニウム化合物は、メタノールに分散しない。

次に有機アルミニウム化合物は、熱分解でアルミニウムを析出する性質を持つ。有機アルミニウム化合物からアルミニウムが生成される化学反応の中で、最も簡単な化学反応に熱分解反応がある。つまり、有機アルミニウム化合物を昇温するだけで、アルミニウムが析出する。さらに、有機アルミニウム化合物の合成が容易であれば安価に製造できる。こうした性質を兼備する有機アルミニウム化合物に、カルボン酸アルミニウム化合物がある。

すなわち、カルボン酸アルミニウム化合物の組成式は、 $Al(COOR)_3$  で表わされる。Rは炭化水素で、この組成式は  $C_mH_n$  である（ここでmとnとは整数）。カルボン酸アルミニウム化合物を構成するイオンの中で、分子の中央に位置するアルミニウムイオン  $Al^{3+}$  が最も大きい。従って、アルミニウムイオン  $Al^{3+}$  とカルボキシル基を構成する酸素イオン  $O^-$  とが共有結合する場合は、アルミニウムイオン  $Al^{3+}$  と酸素イオン  $O^-$  との距離が最大になる。この理由は、アルミニウムイオン原子の共有結合半径は121 pmであり、酸素イオン原子の共有結合半径は66 pmであり、炭素原子の共有結合半径は73 pmであることによる。このため、アルミニウムイオンとカルボキシル基を構成する酸素イオンとが共有結合するカルボン酸アルミニウム化合物は、カルボン酸の沸点において、結合距離が最も長いアルミニウムイオンとカルボキシル基を構成する酸素イオンとの結合部が最初に分断され、アルミニウムとカルボン酸とに分離する。さらに昇温すると、カルボン酸が飽和脂肪酸であれば、カルボン酸が気化熱を奪って気化し、カルボン酸の気化が完了した後にアルミニウムが析出する。こうしたカルボン酸アルミニウム化合物として、オクチル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウムなどがある。このようなカルボン酸アルミニウム化合物の多くは、金属石鹸として市販されている安価な工業用薬品である。

さらに、飽和脂肪酸の沸点が低ければ、カルボン酸アルミニウム化合物は低い温度で熱分解し、アルミニウムが析出する熱処理費用が安価で済む。飽和脂肪酸を構成する炭化水素が長鎖構造である場合は、長鎖が長いほど、つまり、飽和脂肪酸の分子量が大きいほど、飽和脂肪酸の沸点が高い。ちなみに、分子量が200.3であるラウリン酸の大気圧での沸点は296であり、分子量が284.5であるステアリン酸の大気圧での沸点は361である。

さらに、飽和脂肪酸が分岐鎖構造を有する飽和脂肪酸である場合は、直鎖構造の飽和脂肪酸より鎖の長さが短く、沸点は低くなる。これによって、分岐鎖構造を有する飽和脂肪酸

からなるカルボン酸アルミニウム化合物は、相対的に低い温度で熱分解温度する。さらに、分岐鎖構造を有する飽和脂肪酸は極性を持つため、分岐鎖構造を有する飽和脂肪酸からなるカルボン酸アルミニウム化合物も極性を持ち、メタノールなどの極性を持つ有機溶剤に相対的に高い割合で分散する。このような分岐構造の飽和脂肪酸としてオクチル酸がある。オクチル酸の大気圧での沸点は228で、ラウリン酸より沸点が68低い。このため、アルミニウムを析出する原料として、熱分解温度が低いオクチル酸アルミニウムが望ましい。オクチル酸アルミニウムは、大気雰囲気において290で熱分解が完了してアルミニウムが析出し、メタノールに10重量%まで分散する。

また、カルボン酸アルミニウム化合物は合成が容易で、安価な有機アルミニウム化合物である。つまり、カルボン酸を水酸化ナトリウムなどの強アルカリ溶液中で反応させると、カルボン酸アルカリ金属化合物が生成される。このカルボン酸アルカリ金属化合物を、硫酸アルミニウムなどの無機アルミニウム化合物と反応させると、カルボン酸アルミニウム化合物が生成される。

以上に説明したように、オクチル酸アルミニウム  $Al(C_7H_{15}COO)_3$  は、熱分解温度が低いため、熱分解でアルミニウムを析出する原料として適している。

#### 【0026】

##### 実施例1

本実施例は、9段落に記載した製造方法に従って、グラフェンの扁平同士が重なり合っ

て接合したグラフェン接合体を、容器の底面に形成する実施例である。最初に、2リットルのメタノールを、1.2m×1.2mの底面をもち、底が浅い容器に

充填した。

次に、2枚の平行平板電極の間隙に電界が発生する電極の有効面積が、1m×1mである平行平板電極を用意し、2枚の平行平板電極を100μmの間隙で重ね合わせ、この間隙に黒鉛粒子を満遍なく引き詰める。なお、黒鉛粒子を粒径が25μmの球と仮定し、黒鉛粒子の厚みの平均値が10μmと仮定した場合、2枚の平行平板電極で作られる100μmの間隙に、黒鉛粒子を満遍なく引き詰めた場合、 $6.4 \times 10^7$ 個の黒鉛粒子が存在する。この黒鉛粒子の集まりに、10.6キロボルト以上の直流電圧を印加すると、全ての黒鉛粒子の基底面の層間結合が同時に破壊される。この際、 $1.9 \times 10^{13}$ 個のグラフェンの集まりが得られ、用いる黒鉛粒子の集まりは、僅かに1.18gである。

このため、電界が発生する電極の有効面積が1m×1mである平行平板電極の表面に、鱗片状黒鉛粒子（例えば、伊藤黒鉛工業株式会社のXD100）の5gを重ねて引き詰めた。この平行平板電極を、メタノールが充填された容器に浸漬し、さらに、もう一方の平行平板電極を前記の平行平板電極の上に重ね合わせ、2枚の平行平板電極を100μmの間隙で離間させ、12キロボルトの直流電圧を電極間に加えた。次に、2枚の平行平板電極の間隙を拡大し、さらに、2枚の平行平板電極をメタノール中で傾斜させ、0.2Gからなる3方向の振動加速度を容器に繰り返し加え、この後、容器から2枚の平行平板電極を取り出した。

さらに、再度、0.2Gからなる3方向の振動加速度を容器に繰り返し加えた。次に、容器を65に昇温し、メタノールを気化した。さらに、容器の底面に形成された試料の上方の平面に、1.2m×1.2mのアルミニウム板を載せ、さらに、アルミニウム板の上に50kgの重りを載せ、試料の上方の平面を均等に圧縮した。重りとアルミニウム板とを取り除いた後に、容器に0.2Gからなる3方向の振動加速度を加え、容器から試料を取り出した。取り出した試料の上に再度アルミニウム板を載せ、さらに、10kgの重りを載せたが、試料の状態は変わらなかった。

次に、試料の2つの平面と側面とを、電子顕微鏡を用いて観察と分析を行なった。電子顕微鏡は、JFEテクノロジー株式会社の極低加速電圧SEMを用いた。この装置は、100ボルトからの極低加速電圧による表面観察が可能で、試料に導電性の被膜を形成せずに直接試料の表面が観察できる特徴を持つ。最初に、試料の平面からの反射電子線の900-1000ボルトの間にある2次電子線を取り出して画像処理を行った。試料の平面に、極めて厚みが薄い段差が確認できた。次に、試料の側面からの反射電子線の900-1

000ボルトの間にある2次電子線を取り出して画像処理を行った。厚みが極めて薄い物質が、5層重なり合っていた。さらに、特性エックス線のエネルギーとその強度を画像処理した結果、炭素原子のみ存在し、試料は、グラフェンの扁平面同士が重なり合ったグラフェン接合体であることが確認できた。なお、容器からグラフェン接合体を取り出し、グラフェン接合体に10kgの重りを載せても、グラフェン接合体は破壊されなかったので、一定の接合力でグラフェンの扁平面同士が接合されている。図1に、グラフェンの扁平面同士が重なり合ったグラフェン接合体の側面の一部を拡大し、模式的に表した。1はグラフェンである。

次に、グラフェン接合体の平面の複数の部位に関わる光学性能を、光線透過率とヘイズ値とから調べた。分光光度計(株式会社島津製作所の製品UV-1280)に依る可視光線の波長領域(380-750nm)での光線透過率は、88-90%と高い値を持った。また、ヘイズメータ(スガ試験株式会社のヘイズメータHZ-V3)によるヘイズ値は1%未満であった。この結果、グラフェン接合体は高い透明性を持った。

【0027】

#### 実施例2

本実施例は、実施例1で作成したグラフェン接合体に、ニッケル微粒子の集まりからなる透明電極を形成する事例である。ニッケル微粒子の原料として、24段落に記載したヘキサアンミンニッケル硝酸塩 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ (例えば、三津和化学薬品株式会社の製品)を用いた。有機化合物は、23段落で説明した沸点が197で、融点が-12.6で、粘度が20で21mPa秒の性質を持つエチレングリコール(例えば、株式会社日本触媒の製品)を用いた。

最初に、ヘキサアンミンニッケル硝酸塩の29g(0.1モルに相当する)が、10重量%になるようにメタノールに分散し、この分散液にエチレングリコールが10重量%になるように混合して混合液を作成した。この混合液を、幅が3mmからなる塗膜を2mmの間隔で、実施例1で形成したグラフェン接合体の表面に印刷し、アンモニア雰囲気の中熱処理炉に配置し、20/分の昇温速度で210まで昇温して熱処理した。この後、グラフェン接合体の上方の平面に、1.2m×1.2mのアルミニウム板を載せ、さらに、アルミニウム板の上に20kgの重りを載せ、グラフェン接合体の上方の平面を均等に圧縮した。このグラフェン接合体を試料1として作成した。

最初に、試料1における塗膜を形成した複数の部位の光学性能を、光線透過率とヘイズ値とから調べた。分光光度計(株式会社島津製作所の製品UV-1280)に依る可視光線の波長領域(380-750nm)での光線透過率は、90-92%と高い値を持った。また、ヘイズメータ(スガ試験株式会社のヘイズメータHZ-V3)によるヘイズ値は2%未満であった。この結果、塗膜を形成した部位は高い透明性を持った。

次に、試料1における塗膜を形成した部位のグラフェン接合体との結合力を、JIS Z 0237に規定された粘着力の試験方法に基づいて測定した結果、200gの荷重に耐えた。このため、塗膜は、一定の結合力でグラフェン接合体に結合されていた。

また、試料1における塗膜を形成した部位の複数個所を、表面抵抗を表面抵抗計によって測定した(例えば、シムコジャパン株式会社の表面抵抗計ST-4)。表面抵抗値は $1 \times 10^3$ /であったため、金属に近い表面抵抗を有した。

さらに、試料1における塗膜が形成された表面を、実施例1と同様に、電子顕微鏡で観察した。最初に、塗膜が形成された部位の表面からの反射電子線について、900-1000ボルトの間にある2次電子線を取り出して画像処理を行った。表面は40-60nmの大きさの粒状微粒子の集まりが覆っていた。

次に、表面からの反射電子線について、900-1000ボルトの間にあるエネルギーを抽出して画像処理を行い、画像の濃淡で微粒子の材質を分析した。いずれの粒状微粒子にも濃淡が認められず、微粒子は単一原子から構成されていることが分かった。

さらに、表面からの特性エックス線のエネルギーとその強度を画像処理し、微粒子を構成する元素の種類を分析した。粒状微粒子はニッケル原子のみで構成されていたため、粒状微粒子は、ニッケルの粒状微粒子である。

以上の結果から、混合液の塗膜を熱処理した結果、ニッケルの粒状微粒子の集まりがグラフェン接合体に析出し、このグラフェン接合体の上方の平面を均等に圧縮すると、ニッケル微粒子の集まりが、一定の強度でグラフェン接合体に結合した。また、このニッケル微粒子の集まりは透明性を示した。

【 0 0 2 8 】

#### 実施例 3

本実施例は、実施例 1 で作成したグラフェン接合体に、アルミニウム微粒子の集まりからなる透明電極を形成する事例である。アルミニウム微粒子の原料は、25 段落で説明したオクチル酸アルミニウム A 1 (  $C_7H_{15}COO$  )<sub>3</sub> ( 例えば、ホープ製薬株式会社の製品 ) を用いた。オクチル酸アルミニウムの 46 g ( 0.1 モルに相当する ) を、10 重量 % になるようにメタノールに分散し、この分散液に、実施例 1 で用いたエチレングリコールが 10 重量 % になるように混合して混合液を作成した。この混合液を、幅が 3 mm からなる塗膜を 2 mm の間隔で、実施例 1 で形成したグラフェン接合体の表面に印刷し、大気雰囲気 290 °C まで昇温し、1 分間放置した。この後、グラフェン接合体の上方の平面に、1.2 m × 1.2 m のアルミニウム板を載せ、さらに、アルミニウム板の上に 15 kg の重りを載せ、グラフェン接合体の上方の平面を均等に圧縮した。このグラフェン接合体を試料 2 として作成した。

最初に、実施例 1 と同様に、試料 2 における塗膜を形成した部位の光学性能を、光線透過率とヘイズ値とから調べた。分光光度計に依る可視光線の波長領域での光線透過率は、90 - 92 % と高い値を持った。また、ヘイズメータによるヘイズ値は 2 % 未満であった。この結果、塗膜を形成した部位は高い透明性を持った。

次に、試料 2 における塗膜を形成した部位のグラフェン接合体との結合力を、実施例 2 と同様に、粘着力の試験方法に基づいて測定した結果、200 g の荷重に耐えた。このため、塗膜は、一定の結合力でグラフェン接合体に結合されていた。

また、試料 2 における塗膜を形成した部位の複数個所を、実施例 2 と同様に、表面抵抗を表面抵抗計によって測定した。表面抵抗値は  $1 \times 10^3 \Omega$  /  $\square$  であったため、金属に近い表面抵抗を有した。

さらに、試料 2 における塗膜が形成された表面を、実施例 2 と同様に、電子顕微鏡で観察した。40 - 60 nm からなるアルミニウムの粒状微粒子で、表面が覆われていた。

以上の結果から、混合液の塗膜を熱処理した結果、アルミニウムの粒状微粒子の集まりがグラフェン接合体に析出し、このグラフェン接合体の上方の平面を均等に圧縮すると、アルミニウム微粒子の集まりが、一定の強度でグラフェン接合体に結合した。また、このアルミニウム微粒子の集まりは透明性を示した。

【 符号の説明 】

【 0 0 2 9 】

1 グラフェン