

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 9 月 8 日(08.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/149782 A1

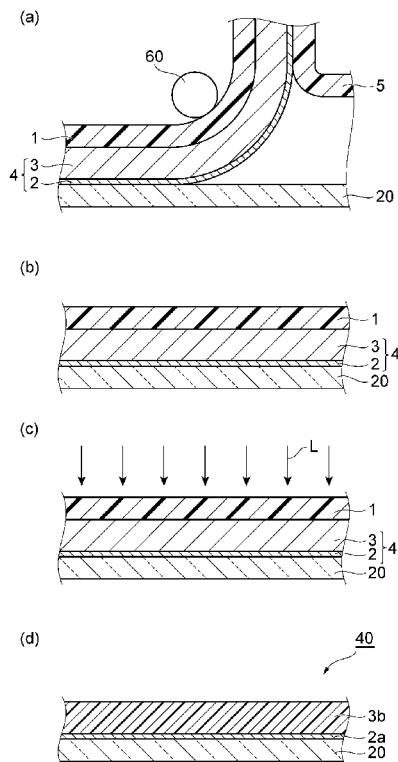
- (51) 国際特許分類:
H05B 3/86 (2006.01) *H05B 3/20* (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056873
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 4 日(04.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 南 征志(MINAMI Masashi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 山崎 宏(YAMAZAKI Hiroshi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 田中裕之(TANAKA Hiroyuki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: TRANSFER-TYPE CURABLE CONDUCTIVE FILM, METHOD FOR PRODUCING HEATER, AND HEATER

(54) 発明の名称: 転写型硬化性導電性フィルム、ヒーターの製造方法及びヒーター

[図3]



(57) Abstract: The present invention provides a transfer-type curable conductive film which is used for the purpose of forming a heating element, and which comprises a supporting film and a curable conductive layer that is provided on the supporting film and contains metal nanowires and a curable resin component.

(57) 要約: 本発明は、支持フィルムと、該支持フィルム上に設けられた、金属ナノワイヤー及び硬化性樹脂成分を含む硬化性導電性層とを備え、発熱体を形成するために用いられる転写型硬化性導電性フィルムを提供する。



ロツパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

転写型硬化性導電性フィルム、ヒーターの製造方法及びヒーター

技術分野

[0001] 本発明は、発熱体を形成するための転写型硬化性導電性フィルム、ヒーターの製造方法及びヒーターに関する。

背景技術

[0002] 霜取り又は曇り止め等の目的で、建物、車両等の窓ガラス及び車両用灯具の前面カバーなどに透明発熱体を取り付けることが行われている。透明発熱体は、視認性を確保するためにITOのような透明導電膜によって形成されたものが知られている。近年では、汎用性、コスト等を考慮してメッシュパターン金属細線で構成された透明発熱体が提案されている（下記特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第5425459号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記特許文献1に記載の透明発熱体であっても、視認性、発熱効率及び製造容易性の点において未だ充分ではなく、改善の余地がある。

[0005] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、十分な視認性と優れた発熱効率とを併せ持つ透明発熱体を容易に形成することができる転写型硬化性導電性フィルム及びそれを用いたヒーターの製造方法、並びに視認性及び発熱効率に優れたヒーターを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するために本発明は、支持フィルムと、該支持フィルム上

に設けられた、金属ナノワイヤー及び硬化性樹脂成分を含む硬化性導電性層とを備え、発熱体を形成するために用いられる転写型硬化性導電性フィルムを提供する。

[0007] 本発明の転写型硬化性導電性フィルムによれば、基材上に上記硬化性導電性層の上記支持フィルムとは反対側面をラミネートし、その後、硬化性導電性層を硬化することにより、基材上に十分な視認性と優れた発熱効率とを併せ持つ発熱体を容易に形成することができる。形成される発熱体においては、金属ナノワイヤーの密度を調整することで視認性及び発熱効率を高水準で両立する導電層を形成することができ、そのような導電層をフィルム状の樹脂硬化物によって基材上に充分固定することができる。

[0008] また、本発明の転写型硬化性導電性フィルムによれば、ラミネート後に支持フィルムを除去することが可能であり、薄膜でありながら耐久性に優れた発熱体の形成が可能となる。

[0009] 本発明の転写型硬化性導電性フィルムは、ガラス基材への直接ラミネートに用いられるものであり、支持フィルムが硬化性導電性層のラミネート後に除去されるものであってもよい。

[0010] この場合、薄膜でありながら耐久性に優れた発熱体をガラス基材上に設けることができる。

[0011] 本発明の転写型硬化性導電性フィルムにおいて、硬化性導電性層の支持フィルム側又は支持フィルムとは反対側に金属ナノワイヤーが偏在していてもよい。

[0012] また、硬化性導電性層が、硬化性樹脂成分が含まれる硬化性樹脂層と金属ナノワイヤーが含まれる導電層とを含む構造を有していてもよい。

[0013] 硬化性導電性層が上記構造を有する場合、硬化性樹脂層の厚みは1～40 μm であってもよい。

[0014] 硬化性導電性層が上記構造を有する場合、導電層の厚みは0.001～1 μm であってもよい。

[0015] 本発明の転写型硬化性導電性フィルムにおいて、上記硬化性導電性層が、

表面抵抗率 $5 \sim 200 \Omega/\square$ である面を有することが好ましい。硬化性導電性層がこのような面を有することにより、発熱効率により優れた発熱体の形成が可能となる。

[0016] 本明細書において表面抵抗率とは、任意の大きさの正方形の、相対する辺を電極とする二つの電極間の抵抗を意味する。

[0017] 本発明はまた、基材上に、上記本発明に係る転写型硬化性導電性フィルムを、硬化性導電性層の支持フィルムとは反対側面が接するようにラミネートする工程と、基材上にラミネートされた硬化性導電性層を硬化する工程とを備えるヒーターの製造方法を提供する。

[0018] 本発明の方法によれば、十分な視認性と優れた発熱効率とを併せ持つ透明発熱体を備えるヒーターを容易に製造することができる。

[0019] 本発明はまた、基材と、該基材上に設けられた発熱体とを備え、発熱体が、フィルム状の樹脂硬化物と、該樹脂硬化物の表面の少なくとも一部に設けられた、金属ナノワイヤーが含まれる導電層とを含むヒーターを提供する。

[0020] 発熱効率の観点から、上記導電層は、表面抵抗率が $5 \sim 200 \Omega/\square$ であることが好ましい。

[0021] 本発明のヒーターにおいて、上記樹脂硬化物の厚みが $1 \sim 40 \mu\text{m}$ であってもよい。

[0022] 本発明のヒーターにおいて、上記導電層の厚みが $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ であってもよい。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、十分な視認性と優れた発熱効率とを併せ持つ透明発熱体を容易に形成することができる転写型硬化性導電性フィルム及びそれを用いたヒーターの製造方法、並びに視認性及び発熱効率に優れたヒーターを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]転写型硬化性導電性フィルムの一実施形態を説明するための模式断面図である。

[図2]転写型硬化性導電性フィルムの作製方法の一例を示す模式断面図である。

[図3]ヒーターの製造方法の一実施形態を説明するための模式断面図である。

[図4]転写型硬化性導電性フィルムの別の実施形態を説明するための模式断面図である。

[図5]ヒーターの製造方法の別の実施形態を説明するための模式断面図である。

[図6]ヒーターの評価方法を説明するための図である。

[図7]ヒーターにおける表面温度と通電時間との関係を示す図であり、図7（a）は4 V印加時の温度変化を示し、図7（b）は12 V印加時の温度変化を示す。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、本明細書における「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート」又はそれに対応する「メタアクリレート」を意味する。同様に「（メタ）アクリル」とは、「アクリル」又はそれに対応する「メタアクリル」を意味し、「（メタ）アクリル酸」とは「アクリル酸」又は「メタアクリル酸」を意味し、「（メタ）アクリロイル」とは「アクリロイル」又はそれに対応する「メタアクリロイル」を意味する。また、「（メタ）アクリル酸アルキルエステル」とは「アクリル酸アルキルエステル」又はそれに対応する「メタアクリル酸アルキルエステル」を意味する。更に、「EO」はエチレンオキシドを示し、「EO変性」された化合物とはエチレンオキシド基のブロック構造を有する化合物を意味する。同様に、「PO」はプロピレンオキシドを示し、「PO変性」された化合物はプロピレンオキシド基のブロック構造を有する化合物を意味する。

[0026] 図1は、転写型硬化性導電性フィルムの一実施形態を説明するための模式断面図である。図1に示される転写型硬化性導電性フィルム10は、第1の支持フィルム1と、金属ナノワイヤー及び硬化性樹脂成分を含む硬化性導電

性層 4 と、第 2 の支持フィルム 5 とを有する。本実施形態に係る硬化性導電性層 4 は、第 1 の支持フィルム 1 上に設けられた硬化性樹脂成分が含まれる硬化性樹脂層 3 と、第 2 の支持フィルム 5 上に設けられた金属ナノワイヤーが含まれる導電層 2 との積層構造を有している。

[0027] 本明細書において、導電膜と硬化性樹脂層との境界は必ずしも明確になっている必要はない。導電膜は硬化性導電性層の面方向に導電性が得られるものであればよく、導電膜に硬化性導電性層が混じり合った態様であってもよい。例えば、導電膜中に硬化性樹脂成分が含浸されていたり、硬化性樹脂成分が導電膜の表面に存在していたりしてもよい。

[0028] また、硬化性導電性層は、支持フィルム 1 側又は支持フィルム 1 とは反対側（本実施形態においては第 2 の支持フィルム 5 側）に金属ナノワイヤーが偏在している構成を有していてもよい。

[0029] 第 1 の支持フィルム 1 及び第 2 の支持フィルム 5 としては、重合体フィルムを用いることができ、耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムが好ましい。このような重合体フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルム等が挙げられる。これらのうち、透明性及び耐熱性の観点から、ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。

[0030] 上記の重合体フィルムは、後に硬化性導電性層 4 からの剥離が容易となるよう、離型処理されたものであってもよい。

[0031] 支持フィルムの厚みは、機械的強度の観点から、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。支持フィルムの厚みを上記数値範囲とすることによって、例えば、導電層 2 を形成するために導電体分散液又は導電体溶液を塗工するとき、硬化性樹脂層 3 を形成するために硬化性樹脂組成物の溶液を塗工するとき、又は硬化性導電性層 4 から支持フィルムを剥離するとき、支持フィルムが破れることを防止することができる。また、支持フィルムを介して硬化性導電性層 4 に活性光線を照射して硬化させる場合に光硬化を十分に

進行させる観点から、支持フィルムの厚みは、 $300\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $200\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0032] 上記の観点から、支持フィルムの厚みは、 $5\sim 300\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10\sim 200\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $15\sim 100\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

[0033] 支持フィルムのヘーズ値は、光硬化を良好にする観点から、 $0.01\sim 5.0\%$ であることが好ましく、 $0.01\sim 3.0\%$ であることがより好ましく、 $0.01\sim 2.0\%$ であることが特に好ましく、 $0.01\sim 1.5\%$ であることが極めて好ましい。なお、ヘーズ値はJIS K 7105に準拠して測定することができ、例えば、NDH-1001DP（日本電色工業（株）製、商品名）等の市販の濁度計を用いることで測定することができる。

[0034] 導電層2は金属ナノワイヤーを含有する。このような導電層は、発熱効率と透明性とを高水準で両立することができる。

[0035] 本明細書においてナノワイヤーとは、繊維径が $1\sim 100\text{nm}$ 、繊維長が 200nm 以上の繊維状の物質を指す。

[0036] 金属ナノワイヤーとしては、金、銀、白金等の金属ナノワイヤーが挙げられ、金ナノワイヤー及び／又は銀ナノワイヤーを用いることが好ましく、導電層の発熱効率を容易に調整できる観点から、銀ナノワイヤーを用いることがより好ましい。

[0037] 上記の金属ナノワイヤーは、例えば、金属イオンを NaBH_4 等の還元剤で還元する方法、又はポリオール法により調製することができる。

[0038] 金属ナノワイヤーの繊維径は、 $1\text{nm}\sim 50\text{nm}$ であることが好ましく、 $2\text{nm}\sim 20\text{nm}$ であることがより好ましく、 $3\text{nm}\sim 10\text{nm}$ であることが特に好ましい。また、金属ナノワイヤーの繊維長は、 $1\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $2\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $3\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。繊維径及び繊維長は、走査型電子顕微鏡により測定することができる。

- [0039] 導電層2の厚さは、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.001\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.001\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $0.005\ \mu\text{m} \sim 0.1\ \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。導電層2の厚さが $1\ \mu\text{m}$ 以下であると、 $450 \sim 650\ \text{nm}$ の波長域での光透過率が高く、透明性に優れたものとなる。導電層2の厚さは、走査型電子顕微鏡写真によって測定される値を指す。
- [0040] 導電層2は、金属ナノワイヤー同士が接触してなる網目構造を有することが好ましい。このような網目構造を有する導電層2は、硬化性樹脂層3の第2の支持フィルム5側の表面に形成されていてもよいが、第2の支持フィルム5を剥離したときに露出する硬化性導電性層4の表面においてその面方向に導電性が得られるのであれば、導電層2に硬化性樹脂層3の一部が入り込む形態で形成されていてもよく、硬化性樹脂層3の第2の支持フィルム5側の表層に導電層2が含まれる形態で形成されていてもよい。これらの構造は、硬化性導電性層に金属ナノワイヤーを偏在させることでも設けることができる。
- [0041] 本実施形態においては、硬化性導電性層4が、表面抵抗率 $5 \sim 200\ \Omega/\square$ である面を有することが好ましく、 $5 \sim 175\ \Omega/\square$ である面を有することがより好ましく、 $5 \sim 150\ \Omega/\square$ である面を有することがさらに好ましく、 $5 \sim 100\ \Omega/\square$ である面を有することが特に好ましく、 $5 \sim 50\ \Omega/\square$ である面を有することが極めて好ましい。硬化性導電性層がこのような面を有することにより、発熱効率により優れた発熱体の形成が可能となる。
- [0042] 本実施形態においては、例えば、導電層2に含まれる金属ナノワイヤーの密度、金属種等を調整することにより、導電層2の表面抵抗率を上記範囲内とすることができる。また、金属ナノワイヤーの表面状態や金属ナノワイヤー同士の接点の状態を調整することでも、表面抵抗率を変動させることが可能である。
- [0043] 硬化性樹脂層3は硬化性樹脂成分を含む。
- [0044] 硬化性樹脂成分としては、光硬化性樹脂成分及び熱硬化性樹脂成分のいずれ

れも用いることができ、これらを組み合わせて用いてもよい。

[0045] 光硬化性樹脂成分としては、バインダーポリマー、エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物及び光重合開始剤を含有する組成物が挙げられる。

[0046] バインダーポリマーとしては、例えば、アクリル樹脂、スチレン樹脂、エポキシ樹脂、アミド樹脂、アミドエポキシ樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂、エステル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸の反応で得られるエポキシアクリレート樹脂、エポキシアクリレート樹脂と酸無水物の反応で得られる酸変性エポキシアクリレート樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0047] バインダーポリマーの重量平均分子量は、機械強度、成膜性及び塗膜性の観点から、5,000～300,000であることが好ましく、20,000～150,000であることがさらに好ましく、30,000～100,000であることが特に好ましい。なお、重量平均分子量の測定条件は本願明細書の実施例と同一の測定条件とする。

[0048] エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物としては、例えば、多価アルコールに α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、グリシジル基含有化合物に α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ウレタン結合を有する（メタ）アクリレート化合物等のウレタンモノマー、 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -（メタ）アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシエチル- β' -（メタ）アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシプロピル- β' -（メタ）アクリロイルオキシエチル- α -フタレート等のフタル酸系化合物、（メタ）アクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。

[0049] 上記多価アルコールに α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、2,2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリエトキシ）フェニル）プロパン、2,2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリプロポキシ）フェニル）プロパン、2,2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ）フェニル）プロパン等のビスフェノ

ールA系（メタ）アクリレート化合物、エチレン基の数が2～14であるポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレン基の数が2～14であるポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレン基の数が2～14であり、プロピレン基の数が2～14であるポリエチレンポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジエトキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンテトラエトキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンペンタエトキシトリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、プロピレン基の数が2～14であるポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0050] 上記ウレタンモノマーとしては、例えば、 β 位にヒドロキシル基を有する（メタ）アクリルモノマーとイソホロンジイソシアネート、2，6-トルエンジイソシアネート、2，4-トルエンジイソシアネート、1，6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物との付加反応物、トリス〔（メタ）アクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネート〕ヘキサメチレンイソシアヌレート、EO変性ウレタンジ（メタ）アクリレート、EO，PO変性ウレタンジ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0051] EO変性ウレタンジ（メタ）アクリレートとしては、例えば、「UA-11」（新中村化学工業（株）製、商品名）が挙げられる。また、EO，PO変性ウレタンジ（メタ）アクリレートとしては、例えば、「UA-13」（新中村化学工業（株）製、商品名）が挙げられる。

[0052] これらの化合物は単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

[0053] エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物の含有割合は、バインダーポリマー及びエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物の総量100質量部に対して、30～80質量部であることが好ましく、40～70質量部であることがより好ましい。光硬化性及び形成された導電層2上への塗工性に優れる点では、30質量部以上であることが好ましく、フィルムとして巻き取った場合の保管安定性に優れる点では、80質量部以下であることが好ましい。

[0054] 光重合開始剤としては、活性光線の照射によって硬化性樹脂層3を硬化させることができるものであれば、特に制限されないが、光硬化性に優れる観点からは、ラジカル重合開始剤を用いることが好ましい。例えば、ベンゾフェノン、N, N' -テトラメチル-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、N, N' -テトラエチル-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、4 -メトキシ-4' -ジメチルアミノベンゾフェノン、2 -ベンジル-2 -ジメチルアミノ-1 -（4 -モルホリノフェニル） -ブタノン-1、2 -メチル-1 -[4 -（メチルチオ）フェニル] -2 -モルフォリノ-プロパノン-1等の芳香族ケトン；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル化合物；ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン化合物；1, 2 -オクタンジオン-1 -[4 -（フェニルチオ）フェニル] -2 -（O -ベンゾイルオキシム）、1 -[9 -エチル-6 -（2 -メチルベンゾイル） -9 H -カルバゾール-3 -イル] エタノン1 -（O -アセチルオキシム）等のオキシムエステル化合物；2, 4, 6 -トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイド等のホスフィンオキサイド化合物；ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体；2 -（o -クロロフェニル） -4, 5 -ジフェニルイミダゾール二量体、2 -（o -クロロフェニル） -4, 5 -ジ（メトキシフェニル）イミダゾール二量体、2 -（o -フルオロフェニル） -4, 5 -ジフェニルイミダゾール二量体、2 -（o -メトキシフェニル） -4, 5 -ジフェニルイミダゾール二量体、2 -（p -メトキシフ

エニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾール二量体等の 2, 4, 5 - トリアリールイミダゾール二量体; 9 - フェニルアクリジン、1, 7 - ビス (9, 9' - アクリジニル) ヘプタン等のアクリジン誘導体; N - フェニルグリシン、N - フェニルグリシン誘導体、クマリン系化合物、オキサゾール系化合物などが挙げられる。

[0055] これらの中でも、透明性の見地からは、芳香族ケトン化合物、ホスフィンオキサイド化合物又はオキシムエステル化合物を含有することが好ましく、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - ホスフィンオキサイド、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタノン - 1、又は 1, 2 - オクタジオン - 1 - [4 - (フェニルチオ) フェニル] - 2 - (O - ベンゾイルオキシム) を含有することが好ましい。

[0056] 光重合開始剤の含有割合は、(a) バインダーポリマー及び(b) エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物の総量 100 質量部に対して、0.1 ~ 20 質量部であることが好ましく、1 ~ 10 質量部であることがより好ましく、1 ~ 5 質量部であることが特に好ましい。光感度に優れる点では、0.1 質量部以上であることが好ましく、硬化性樹脂層 3 の内部の光硬化性に優れる点では、20 質量部以下であることが好ましい。

[0057] 上記組成物には、必要に応じて、各種添加剤を含有させることができる。添加剤としては、p - トルエンスルホンアミド等の可塑剤、充填剤、消泡剤、難燃剤、安定剤、密着性付与剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、イメージング剤、熱架橋剤などを、単独で又は 2 種類以上を組み合わせる含有させることができる。

[0058] 熱硬化性樹脂成分としては、例えばラジカル重合性化合物及びラジカル重合開始剤を含む組成物、エポキシ樹脂及び潜在性硬化剤を含有する組成物等が挙げられる。

[0059] ラジカル重合性化合物としては、特に制限はなく、公知のものを使用することができる。また、ラジカル重合性化合物は、モノマー、オリゴマーのいずれの状態でも使用することができ、モノマーとオリゴマーとを混合して用

いてもよい。

[0060] ラジカル重合性化合物として具体的には、エポキシ（メタ）アクリレートオリゴマー、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、ポリエーテル（メタ）アクリレートオリゴマー、ポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマー等のオリゴマー、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコールジ（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、ジシクロペンテニロキシエチル（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸変性2官能（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸変性3官能（メタ）アクリレート、ビスフェノールフルオレンジグリシジルエーテルのグリシジル基に（メタ）アクリル酸を付加させたエポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールフルオレンジグリシジルエーテルのグリシジル基にエチレングリコール及び／又はプロピレングリコールを付加させた化合物に（メタ）アクリロイルオキシ基を導入した化合物などが挙げられる。また、光重合性化合物として前述した化合物を用いることができる。これらの化合物は、1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0061] 組成物におけるラジカル重合性化合物の含有量は、組成物の固形分全量を基準として、15～70質量%であることが好ましく、25～60質量%であることがより好ましい。

[0062] ラジカル重合開始剤としては、従来から知られている過酸化物及びアゾ化合物等の公知の化合物を用いることができる。安定性、反応性、相溶性の観点からは、ラジカル重合開始剤としては、1分間半減期温度が90～175℃であり、かつ分子量が180～1,000である過酸化物を用いることが好ましい。ここで、「1分間半減期温度」とは、半減期が1分となる温度をいい、「半減期」とは、化合物の濃度が初期値の半分に減少するまでの時間をいう。

[0063] ラジカル重合開始剤として、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチ

ルパーオキシネオデカノエート、ジ（４－ｔ－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジ（２－エチルヘキシル）パーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカノエート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ジラウロイルパーオキサイド、１－シクロヘキシル－１－メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ブチルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、２，５－ジメチル－２，５－ジ（２－エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ヘキシルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシネオヘプタノエート、ｔ－アミルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ジ－ｔ－ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ｔ－アミルパーオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサノエート、３－ヒドロキシ－１，１－ジメチルブチルパーオキシネオデカノエート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－アミルパーオキシネオデカノエート、ｔ－アミルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、３－メチルベンゾイルパーオキサイド、４－メチルベンゾイルパーオキサイド、ジ（３－メチルベンゾイル）パーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、ジ（４－メチルベンゾイル）パーオキサイド、２，２’－アゾビス－２，４－ジメチルバレロニトリル、１，１’－アゾビス（１－アセトキシ－１－フェニルエタン）、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、ジメチル－２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、４，４’－アゾビス（４－シアノバレリン酸）、１，１’－アゾビス（１－シクロヘキサンカルボニトリル）、ｔ－ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシマレイン酸、ｔ－ブチルパーオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシラウレート、２，５－ジメチル－２，５－ジ（３－メチルベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルパーオキシ－

2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジブチルパーオキシトリメチルアジペート、t-アミルパーオキシノルマルオクトエート、t-アミルパーオキシイソノナノエート、t-アミルパーオキシベンゾエート等が挙げられる。これらの化合物は、1種を単独で用いる他に、2種以上の化合物を混合して用いてもよい。

[0064] 組成物におけるラジカル重合開始剤の含有量は、組成物の固形分全量を基準として、0.1～50質量%であることが好ましく、1～30質量%であることがより好ましい。

[0065] エポキシ樹脂としては、例えば、エピクロルヒドリンと、ビスフェノールA、F又はAD等とから誘導されるビスフェノール型エポキシ樹脂；エピクロルヒドリンと、フェノールノボラック又はクレゾールノボラックとから誘導されるエポキシノボラック樹脂；ナフタレン環を含んだ骨格を有するナフタレン系エポキシ樹脂；グリシジルアミン、グリシジルエーテル、ビフェニル、脂環式等の1分子内に2個以上のグリシジル基を有する各種のエポキシ化合物などが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。これらのエポキシ樹脂は、不純物イオン(Na^+ 、 Cl^- 等)や、加水分解性塩素等を300ppm以下に低減した高純度品を用いることがエレクトロマイグレーション防止のために好ましい。

[0066] 潜在性硬化剤としては、例えば、イミダゾール系硬化剤、ヒドラジド系硬化剤、三フッ化ホウ素-アミン錯体、スルホニウム塩、アミンイミド、ジアミノマレオニトリル、メラミン及びその誘導体、ポリアミンの塩、ジシアンジアミド等、及びこれらの変性物などが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらはアニオン又はカチオン重合性の触媒型硬化剤であり、速硬化性を得やすく、また化学当量的な考慮が少なくてよいことから好ましい。潜在性硬化剤としては、上記のものの以外に、ポリアミン類、ポリメルカプタン、ポリフェノール、酸無水物等

の重付加型の硬化剤を用いることもできる。また、重付加型硬化剤と触媒型硬化剤との併用も可能である。

[0067] アニオン重合型の触媒型硬化剤としては、第3アミン類及びイミダゾール類が好ましい。カチオン重合型の触媒型硬化剤としては、脂肪族スルホニウム塩等が好ましい。またエネルギー線照射によりエポキシ樹脂を硬化させる場合は、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩等の感光性オニウム塩を使用することにより光硬化性を付与することも可能である。これらの硬化剤は速硬化性という特徴を有することから好ましい。

[0068] 上記組成物には熱可塑性樹脂を更に含有させることができる。熱可塑性樹脂としては、特に制限は無く公知のものを使用することができる。このような熱可塑性樹脂としては、フェノキシ樹脂類、ポリ（メタ）アクリレート類、ポリイミド類、ポリアミド類、ポリウレタン類、ポリエステル類、ポリエステルウレタン類、ポリビニルブチラル類等を用いることができる。これらの中でも、熱可塑性樹脂としては、フェノキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステルウレタン樹脂、ブチラル樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂を用いることが好ましい。またバインダーポリマーとして前述した樹脂を用いることができる。これらは1種を単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。

[0069] 熱可塑性樹脂の分子量については特に制限はないが、機械強度、成膜性及び塗膜性の観点から、重量平均分子量としては、5,000～150,000が好ましく、10,000～80,000が特に好ましい。

[0070] 組成物における熱可塑性樹脂の含有量は、組成物の固形分全量を基準として、5～80質量%であることが好ましく、15～70質量%であることがより好ましい。

[0071] 硬化性樹脂層3の厚みは、用途により異なるが、色調（視認性）及び透過率の観点から、乾燥後の厚みで1～200 μ mであることが好ましく、1～100 μ mであることがより好ましく、1～40 μ mであることがさらに好ましく、1～15 μ mであることが特に好ましく、1～10 μ mであること

が極めて好ましい。硬化性樹脂層 3 の厚みは、走査型電子顕微鏡により測定することができる。

[0072] 硬化性導電性層 4 は、第 1 の支持フィルム 1 上に形成された硬化性樹脂層 3 と、第 2 の支持フィルム 5 上に形成された導電層 2 とを貼り合わせて硬化性導電性層 4 を形成する方法、第 2 の支持フィルム 5 上に導電層 2 を形成し、次いで導電層 2 上に硬化性樹脂層 3 を形成する方法、又は、第 1 の支持フィルム 1 上に硬化性樹脂層 3 を形成し、次いで硬化性樹脂層 3 上に導電層 2 を形成する方法により設けることができる。図 2 は、転写型硬化性導電性フィルムの製造方法の一例を示す模式断面図である。図 2 に示す製造方法においては、導電層 2 を第 2 の支持フィルム 5 上に形成し、別途、硬化性樹脂層 3 を第 1 の支持フィルム 1 上に形成する。このようにして得られる 2 つのフィルムを、導電層 2 と硬化性樹脂層 3 とが密着するようにローラ 50 によりラミネートすることで、転写型硬化性導電性フィルムを製造することができる。

[0073] 導電層 2 は、例えば、上述した金属ナノワイヤーを水及び／又は有機溶剤と、必要に応じて界面活性剤等の分散安定剤などを加えた金属ナノワイヤー分散液を、第 2 の支持フィルム 5 上に塗工した後、乾燥することにより形成することができる。また、硬化性樹脂層 3 は、必要に応じて、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N，N－ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤又はこれらの混合溶剤に溶解した、固形分 10～60 質量％程度の上記硬化性樹脂組成物の溶液を、第 1 の支持フィルム 1 上又は第 2 の支持フィルム 5 上に形成された導電層 2 上に塗工した後、乾燥することにより形成できる。

[0074] 塗工は、公知の方法で行うことができる。例えば、ロールコート法、コンマコート法、グラビアコート法、エアナイフコート法、ダイコート法、バーコート法、スプレーコート法等が挙げられる。塗工後、有機溶剤等を除去するための乾燥は、30～150℃で1～30分間程度、熱風対流式乾燥機

等で行うことができる。

[0075] 本実施形態の転写型硬化性導電性フィルム 10 において、硬化性導電性層 4（例えば、上記導電層 2 及び上記硬化性樹脂層 3 の積層体）は、450～650 nm の波長域における最小光透過率が 70% 以上であることが好ましく、80% 以上であることがより好ましく、85% 以上であることが更に好ましい。

[0076] 図 3 は、本実施形態に係るヒーターの製造方法を説明するための模式断面図である。本実施形態の方法は、上述した転写型硬化性導電性フィルム 10 を、第 2 の支持フィルム 5 をはく離し、基材 20 上に硬化性導電性層 4 の第 1 の支持フィルム 1 とは反対側（本実施形態においては導電層 2）が密着するようにローラ 60 によりラミネートする工程（以下、「ラミネート工程」ともいう。）（図 3（a）及び（b））と、基材上の硬化性導電性層を硬化する工程（以下、「硬化工程」ともいう。）とを備える（図 3（c）及び（d））。本実施形態における硬化工程では、光硬化性樹脂成分が含まれる硬化性導電性層 4（硬化性樹脂層 3）に活性光線 L を照射する態様を示しているが、硬化性導電性層 4（硬化性樹脂層 3）が熱硬化性樹脂成分を含む場合には、加熱、又は加熱及び加圧により硬化を行うことができる。

[0077] 基材 20 としては、例えば車両のガラス、窓ガラス、車両用ランプのレンズ及び前面カバー、樹脂製の基材等があげられる。樹脂製の基材としては、例えばポリエチレンテレフタレート、シクロオレフィンポリマー、ポリ乳酸、ポリカーボネート製の樹脂基板、等が挙げられる。これらの基材は表面に易接着処理が施されてあってもよい。

[0078] ラミネート工程は、例えば、転写型硬化性導電性フィルム 10 の第 2 の支持フィルム 5 を除去した後、加熱しながら導電層 2 側をガラス等の基材 20 に圧着して積層する方法により行われる。なお、この作業は、密着性及び追従性の見地から減圧下で積層することが好ましい。転写型硬化性導電性フィルム 10 の積層は、導電層 2 並びに硬化性樹脂層 3 及び／又は基材 20 を 70～130℃に加熱することが好ましく、これらの条件には特に制限はない。

。また、導電層 2 及び硬化性樹脂層 3 を上記のように 70～130℃に加熱すれば、予め基材 20 を予熱処理することは必要ではないが、積層性をさらに向上させるために基材 20 の予熱処理を行うこともできる。

[0079] 転写型硬化性導電性フィルム 10 の積層は、圧着圧力が、0.1～1.0 MPa 程度（1～10 kgf/cm² 程度）であることが好ましく、0.2～0.8 MPa であることがより好ましい。

[0080] 活性光線の光源としては、公知の光源が用いられる。活性光線 L の露光量は、使用する装置、硬化性樹脂成分等によって異なるが、好ましくは 5～1000 mJ/cm² であり、より好ましくは 10～200 mJ/cm² である。なお、パターンが形成されたマスクを介して活性光線を照射し、現像することで、樹脂硬化物をパターン状に形成することもできる。

[0081] 硬化性樹脂層 3 上の第 1 の支持フィルム 1 が活性光線 L に対して透明である場合には、第 1 の支持フィルム 1 を通して活性光線 L を照射することができ、第 1 の支持フィルム 1 が遮光性である場合には、第 1 の支持フィルム 1 を除去した後に硬化性樹脂層に活性光線を照射することができる。

[0082] 硬化性導電性層 4（硬化性樹脂層 3）が熱硬化性樹脂成分を含む場合、加熱温度は特に限定されないが、含有する金属ナノワイヤーの耐熱性の観点から、100～170℃の温度であることが好ましい。圧力は、基材に損傷を与えない範囲であれば特に限定されないが、0.1～10 MPa であることが好ましい。

[0083] 上述した工程を経て、基材 20 と、該基材 20 上に設けられた発熱体とを備えるヒーター 40 を得ることができる。本実施形態のヒーター 40 は、発熱体が、フィルム状の樹脂硬化物 3b と、該樹脂硬化物 3b の基材 20 側の表面に設けられた金属ナノワイヤーが含まれる導電層 2a とを含む。

[0084] 本実施形態においては、転写型硬化性導電性フィルム 10 を、基材 20 に導電層 2 が密着するようにラミネートする、所謂フェースダウン方式によって発熱体を形成している。この場合、基材上に設けられた電極と導電層 2a との電氣的接続が容易であるとともに、樹脂硬化物 3b が保護膜として機能

することができる。

[0085] 発熱効率の観点から、上記導電層は、表面抵抗率が $5 \sim 200 \Omega/\square$ であることが好ましく、 $5 \sim 175 \Omega/\square$ であることがより好ましく、 $5 \sim 150 \Omega/\square$ であることがさらに好ましく、 $5 \sim 100 \Omega/\square$ であることが特に好ましく、 $5 \sim 50 \Omega/\square$ であることが極めて好ましい。特に、印加電圧が $4 \sim 12 \text{ V}$ である場合、導電層の表面抵抗率が $5 \sim 50 \Omega/\square$ であれば、高い発熱効率を得ることができ、短時間で温度を上昇させることが可能となる。

[0086] 本実施形態のヒーターにおいて、上記樹脂硬化物の厚みは、色調（視認性）及び透過率の観点から、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1 \sim 40 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ であることが特に好ましく、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが極めて好ましい。

上記導電層の厚みは、同様の観点から、 $1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.001 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.001 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $0.005 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

[0087] 本発明の転写型硬化性導電性フィルム、ヒーターの製造方法及びヒーターは、上述した実施形態に限定されず、種々の変更が可能である。

[0088] 図4は、転写型硬化性導電性フィルムの別の実施形態を説明するための模式断面図である。図4に示される転写型硬化性導電性フィルム12は、第1の支持フィルム1上に、導電層2及び硬化性樹脂層3がこの順に設けられており、基材に硬化性樹脂層3が密着するようにラミネートし、硬化性導電層4を形成するように用いられる。

[0089] 転写型硬化性導電性フィルム12は、硬化性樹脂層3上に更に第2の支持フィルムを備えていてもよく、転写型硬化性導電性フィルム10と同様の方法で作製することができる。

[0090] 図5は、転写型硬化性導電性フィルム12を用いたヒーターの製造方法を

説明するための模式断面図である。

[0091] 本実施形態の方法は、転写型硬化性導電性フィルム 12 を、硬化性樹脂層 3 上に更に第 2 の支持フィルムが設けられている場合は第 2 の支持フィルムをはく離し、基材 20 上に硬化性導電性層 4 の第 1 の支持フィルム 1 とは反対側（本実施形態においては硬化性樹脂層 3）が密着するようにラミネートする工程（図 5（a））と、基材上の硬化性導電性層を硬化する工程（以下、「硬化工程」ともいう。）とを備える（図 5（b）及び（c））。

[0092] 本実施形態におけるラミネート工程及び硬化工程は、上述した転写型硬化性導電性フィルム 10 を用いる方法と同様に行うことができる。

[0093] 本実施形態においては、転写型硬化性導電性フィルム 12 を、基材 20 に硬化性樹脂層 3 が密着するようにラミネートする、所謂フェースアップ方式によって発熱体を形成している。この場合、基材上にフィルム状の樹脂硬化物 3b を介して導電層 2a が設けられることで、凹凸のある基材にも追従しやすく、浮きや剥がれを抑制することができる。

[0094] これらの本実施形態に係るヒーターは、車両のデフロスタ（霜取り装置）、レンズ及び発光・表示装置の曇り止め装置として有用である。

[0095] 本実施形態の転写型硬化性導電性フィルムは、ガラス基材への直接ラミネートに用いられるものであり、支持フィルムが硬化性導電性層のラミネート後に除去されるものであってもよい。この場合、薄膜でありながら耐久性に優れた発熱体をガラス基材上に設けることができる。また、本実施形態の転写型硬化性導電性フィルムにおいては、硬化性樹脂層の表面に導電層が設けられていてもよい。

実施例

[0096] 以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

[0097] <銀ナノワイヤー分散液 1 の調製>

[ポリオール法による銀ナノワイヤーの調製]

2000 mL の 3 口フラスコに、エチレングリコール 500 mL を入れ、

窒素雰囲気下、マグネチックスターラーで攪拌しながらオイルバスにより 160℃まで加熱した。ここに、別途用意した PtCl_2 2 mg を 50 mL のエチレングリコールに溶解した溶液を滴下した。4～5分後、 AgNO_3 5 g をエチレングリコール 300 mL に溶解した溶液と、重量平均分子量が 80,000 のポリビニルピロリドン（和光純薬工業（株）製）5 g をエチレングリコール 150 mL に溶解した溶液とを、それぞれの滴下ロートから 1 分間で同時に滴下し、その後 160℃で 60 分間攪拌した。

[0098] 上記反応溶液が 30℃以下になるまで放置してから、アセトンで 10 倍に希釈し、遠心分離機により 2000 回転／分で 20 分間遠心分離し、上澄み液をデカンテーションした。沈殿物にアセトンを加え攪拌後に上記と同様の条件で遠心分離し、アセトンでデカンテーションした。その後、蒸留水を用いて同様に 2 回遠心分離して、銀ナノワイヤーを得た。得られた銀ナノワイヤーを光学顕微鏡で観察したところ、繊維径は約 40 nm で、繊維長は約 4 μm であった。

[0099] [銀ナノワイヤー分散液の調製]

純水に、上記で得られた銀ナノワイヤーを 0.052 質量%、及び、ドデシルペンタエチレングリコールを 0.1 質量%の濃度となるように分散し、銀ナノワイヤー分散液 1 を得た。

[0100] <銀ナノワイヤー分散液 2 及び 3 の調製>

銀ナノワイヤーの濃度をそれぞれ 0.032 質量%及び 0.024 質量%としたこと以外は、銀ナノワイヤー分散液 1 の調製と同様にして、銀ナノワイヤー分散液 2 及び 3 をそれぞれ得た。

[0101] <硬化性樹脂組成物の溶液（X）の調製>

[アクリル樹脂の合成]

攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えたフラスコに、メチルセロソルブとトルエンとの混合液（メチルセロソルブ／トルエン＝3／2（質量比）、以下、「溶液 s」という）400 g を加え、窒素ガスを吹き込みながら攪拌して、80℃まで加熱した。一方、単量体とし

てメタクリル酸100g、メタクリル酸メチル250g、アクリル酸エチル100g及びスチレン50gと、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.8gとを混合した溶液（以下、「溶液a」という）を用意した。次に、80℃に加熱された溶液sに、溶液aを4時間かけて滴下した後、80℃で攪拌しながら2時間保温した。さらに、100gの溶液sにアゾビスイソブチロニトリル1.2gを溶解した溶液を、10分かけてフラスコ内の溶液aに滴下した。そして、滴下後の溶液を攪拌しながら80℃で3時間保温した後、30分間かけて90℃に加熱した。90℃で2時間保温した後、冷却してバインダーポリマー溶液を得た。このバインダーポリマー溶液に、アセトンを加えて不揮発成分（固形分）が50質量%になるように調製し、（A）成分としてのバインダーポリマー溶液を得た。得られたバインダーポリマーの重量平均分子量はGPCによる標準ポリスチレン換算で67,000であった。これをアクリルポリマーAとした。なお、重量平均分子量を測定したGPCの測定条件は下記の通りである。

[0102] [GPC測定条件]

機種：日立L6000（（株）日立製作所製）

検出：L3300RI（（株）日立製作所製）

カラム：Gel pack GL-R440 + GL-R450 + GL-R400M（日立化成（株）製）

カラム仕様：直径10.7mm × 300mm

溶媒：THF（テトラヒドロフラン）

試料濃度：NV（不揮発分濃度）50質量%の樹脂溶液を120mg採取、5mLのTHFに溶解

注入量：200μL

圧力：4.9MPa

流量：2.05mL/min

[0103] [硬化性樹脂組成物の溶液（X）の調製]

表1に示す材料を同表に示す配合量（単位：質量部）で配合し、硬化性樹

脂組成物の溶液（X）を調製した。

[0104] [表1]

		配合量（質量部）
(a)	アクリルポリマーA	120（固形分63）
(b)	TMP TA	37
(c)	Irgacure TPO	10
その他	PM-21	0.25
	Additive 8032	0.07
	AW-500	0.1
	MEK	140

[0105] 表1中の各成分を下記に示す。アクリルポリマーA：メタクリル酸／メタクリル酸メチル／アクリル酸エチル＝12／58／30（モル比）の共重合体（重量平均分子量67,000）のMFG及びT L S溶液、TMP TA：トリメチロールプロパントリアクリレート（新中村化学工業株式会社、商品名）、Irgacure TPO：2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド（BASF社製、商品名）、PM-21：光重合性不飽和結合を含むリン酸エステル化合物（日本化薬株式会社製、商品名「KAYAMER PM-21」）、Additive 8032：オクタメチルシクロテトラシロキサン（東レ・ダウコーニング株式会社製、商品名）、AW-500：フェノール系重合禁止剤（2,2'-メチレンビス（4-エチル-6-tertブチルフェノール）、川口化学工業株式会社、商品名「アンテージW500」）。

[0106]（実施例1）

<転写型感光性導電性フィルムの作製>

上記銀ナノワイヤー分散液1を、支持フィルムとして用意した厚み50 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム、帝人（株）製、商品名：G2-50）上に72.3 g/m²で均一に塗布し、100℃の熱風対流式乾燥機で10分間乾燥し、室温（25℃）において1 MPaの線圧

で加圧することにより、支持フィルム上に銀ナノワイヤーを含有する導電層を形成した。なお、加圧の際は、導電層の支持フィルムとは反対側の面を、金属ローラを用いて、保護フィルム等を介さずに直接加圧した。なお、走査型電子顕微鏡写真により測定したところ、導電層の乾燥後の膜厚は、約0.1 μm であった。

[0107] 次に、上記硬化性樹脂組成物の溶液（X）を、支持フィルムとして別途用意した厚み16 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム、帝人株式会社製、商品名：G2-16）上に均一に塗布し、100℃の熱風対流式乾燥機で10分間乾燥して支持フィルム上に硬化性樹脂層を形成した。なお、走査型電子顕微鏡により測定したところ、硬化性樹脂層の乾燥後の膜厚は5 μm であった。

[0108] 以上のようにして得られた、導電層を形成したPETフィルムと硬化性樹脂層を形成したPETフィルムとを、導電層と硬化性樹脂層とが向かい合うように配置し、110℃、0.4 MPaの条件でラミネートすることにより、転写型感光性導電性フィルムを作製した。

[0109] <ヒーターの作製>

大きさ50 mm×50 mm、厚み1 mmのポリカーボネート基板（MR-58U、三菱ガス化学社製）上に実施例1で得られた転写型感光性導電性フィルムの硬化性樹脂層側の支持フィルム（厚み16 μm のPETフィルム）をはく離しながら硬化性樹脂層とポリカーボネート基板とが密着するように、110℃、0.4 MPaの条件でラミネートした。ラミネート後、基板を冷却し、基板の温度が23℃になった時点で、導電層上の支持フィルム（厚み50 μm のPETフィルム）側から超高圧水銀灯を有する露光機（（株）オーク製作所製、商品名：EXP-2805）を用いて、1000 mJ/cm²の露光量で導電層及び硬化性樹脂層に光照射した。

[0110] 露光後、室温（23℃）で15分間放置し、続いて、導電層上の支持フィルムであるPETフィルムをはく離することで、銀ナノワイヤーを含有する導電膜を備える発熱体をポリカーボネート基板上に形成し、ヒーターを得た。

。

[0111] (実施例 2 ～ 5)

銀ナノワイヤー分散液 2 又は 3 を用い、その塗布量を、表 2 に示すように調整したこと以外は、実施例 1 と同様にして、表面抵抗率の異なる転写型感光性導電性フィルム及びヒーターをそれぞれ作製した。なお表面抵抗率の調整のために、銀ナノワイヤー分散液塗布時に、バーコーター又はアプリケーションナーを使用し、銀ナノワイヤー分散液の塗布量を調整した。

[0112] [ヒーターの評価]

上記で得られたヒーターについて、下記の表面抵抗率の測定、発熱試験、及び光学特性の測定を行った。

[0113] [表面抵抗率の測定]

非接触型表面抵抗計（ナプソン（株）製、EC-80P）を用い、大きさ 20 mm φ の測定プローブを導電層側から当て、ポリカーボネート基板上に形成した導電層の表面抵抗率を測定した。

[0114] [発熱試験]

図 6 に示されるように、上記で得られたヒーターの、ポリカーボネート基板 101 上に樹脂硬化物を介して設けられた導電層 102 の両端 50 mm × 5 mm の部分に銀ペースト（3350C、スリーボンド社製）を塗布し、80℃で10分間乾燥することにより電極 103 をそれぞれ設け、試験用ヒーター 105 を作製した。

[0115] 試験用ヒーターに安定化電源（PMC-250-0.25A、KIKUSUI 社製）を接続し、表面温度計（IT-330、HORIBA 社製）を用いて表面温度を測定した。4 V 及び 12 V の電圧を印加した結果をそれぞれ表 2、表 3 及び図 7 に示す。なお、図 7 は、ヒーターにおける表面温度と通電時間との関係を示すグラフであり、図 7（a）は 4 V 印加時の温度変化を示し、図 7（b）は 12 V 印加時の温度変化を示す。

[0116] [光学特性の測定]

分光測色計 CM-5（コニカミノルタ社製）及びヘーズメーター NDH-

5000（日本電飾社製）を用いて、450～650 nmの波長域における最小光透過率、ヘーズ、 L^* 、 a^* 、及び b^* を測定した。なお、参考例1として、ポリカーボネート基板のみを測定した結果も示す。

[0117]

[表2]

ヒーター	銀ナノワイヤ 一分散液の 濃度 (質量%)	銀ナノワイヤ 一分散液の 塗布量 (g/m^2)	表面抵抗 ($\Omega/\square$)	表面温度 ($^{\circ}\text{C}$)						印加条件		
				通電前	1分後	3分後	5分後	7分後	10分後	電流 I (A)	電圧 V (V)	V/I (Ω)
実施例 1	0.052 [分散液 1]	72.3	15.22	22.0	30.2	32.5	34.1	35.5	35.0	0.251	4	15.94
実施例 2	0.032 [分散液 2]	49.7	37.17	24.0	27.0	29.0	30.7	31.3	31.4	0.090	4	44.44
実施例 3	0.032 [分散液 2]	38.7	55.25	24.3	28.7	29.6	30.5	30.5	30.7	0.075	4	53.33
実施例 4	0.024 [分散液 3]	31.3	96.27	25.1	28.4	28.8	27.8	28.0	28.2	0.053	4	75.47
実施例 5	0.024 [分散液 3]	23.9	170.5	24.1	25.0	26.2	26.5	26.5	26.7	0.022	4	181.82

[0118] [表3]

ヒーター	表面抵抗 ($\Omega/\square$)	表面温度 (°C)						印加条件		
		通電前	1分後	3分後	5分後	7分後	10分後	電流 I (A)	電圧 V (V)	V/I (Ω)
実施例 2	37.17	23.5	51.0	64.4	66.9	67.3	67.4	0.252	12	47.62
実施例 3	55.25	24.0	53.0	63.6	66.1	69.0	69.3	0.196	12	61.22
実施例 4	96.27	23.2	52.0	62.4	65.4	68.2	68.6	0.164	12	73.17
実施例 5	170.5	25.1	37.4	42.8	42.5	42.5	42.5	0.065	12	184.62

[0119] [表4]

ヒーター	光学特性				
	光透過率 (%)	ヘーズ	L*	a*	b*
実施例 1	86.00	2.29	94.45	-0.95	2.37
実施例 2	88.71	0.98	95.52	-0.53	1.24
実施例 3	89.65	0.70	95.94	-0.31	1.23
実施例 4	89.88	0.61	96.04	-0.36	0.88
実施例 5	90.31	0.43	96.20	-0.23	0.78
参考例 1 [ポリカーボネート 基板のみ]	90.80	0.20	96.38	-0.15	0.43

産業上の利用可能性

[0120] 本発明によれば、十分な視認性と優れた発熱効率とを併せ持つ透明発熱体を容易に形成することができる転写型硬化性導電性フィルム及びそれを用いたヒーターの製造方法、並びに視認性及び発熱効率に優れたヒーターを提供することができる。

符号の説明

[0121] 1…第1の支持フィルム、2…導電層、2a…導電層、3…硬化性樹脂層、3b…フィルム状樹脂硬化物、4…硬化性導電性層、5…第2の支持フィルム、10, 12…転写型硬化性導電性フィルム、20…基材、40, 42…ヒーター、50, 60…ローラ。

請求の範囲

- [請求項1] 支持フィルムと、該支持フィルム上に設けられた、金属ナノワイヤー及び硬化性樹脂成分を含む硬化性導電性層と、を備え、発熱体を形成するために用いられる、転写型硬化性導電性フィルム。
- [請求項2] ガラス基材への直接ラミネートに用いられ、
前記支持フィルムは前記硬化性導電性層のラミネート後に除去されるものである、請求項1に記載の転写型硬化性導電性フィルム。
- [請求項3] 前記硬化性導電性層の前記支持フィルム側又は前記支持フィルムとは反対側に前記金属ナノワイヤーが偏在している、請求項1又は2に記載の転写型硬化性導電性フィルム。
- [請求項4] 前記硬化性導電性層が、前記硬化性樹脂成分が含まれる硬化性樹脂層と、前記金属ナノワイヤーが含まれる導電層と、を含む構造を有している、請求項1又は2に記載の転写型硬化性導電性フィルム。
- [請求項5] 前記硬化性樹脂層の厚みが $1 \sim 40 \mu\text{m}$ である、請求項4に記載の転写型硬化性導電性フィルム。
- [請求項6] 前記導電層の厚みが $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ である、請求項4又は5に記載の転写型硬化性導電性フィルム。
- [請求項7] 前記硬化性導電性層が、表面抵抗率 $5 \sim 200 \Omega/\square$ である面を有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の転写型硬化性導電性フィルム。
- [請求項8] 基材上に、請求項1～7にいずれか一項に記載の転写型硬化性導電性フィルムを、前記硬化性導電性層の前記支持フィルムとは反対側面が接するようにラミネートする工程と、
前記基材上にラミネートされた前記硬化性導電性層を硬化する工程と、
を備える、ヒーターの製造方法。
- [請求項9] 基材と、該基材上に設けられた発熱体と、を備え、
前記発熱体が、フィルム状の樹脂硬化物と、該樹脂硬化物の表面の

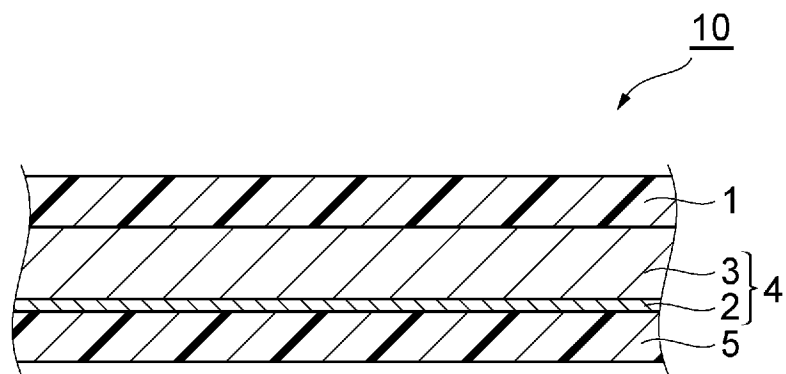
少なくとも一部に設けられた、金属ナノワイヤーが含まれる導電層と、を含む、ヒーター。

[請求項10] 前記導電層の表面抵抗率が $5 \sim 200 \Omega/\square$ である、請求項9に記載のヒーター。

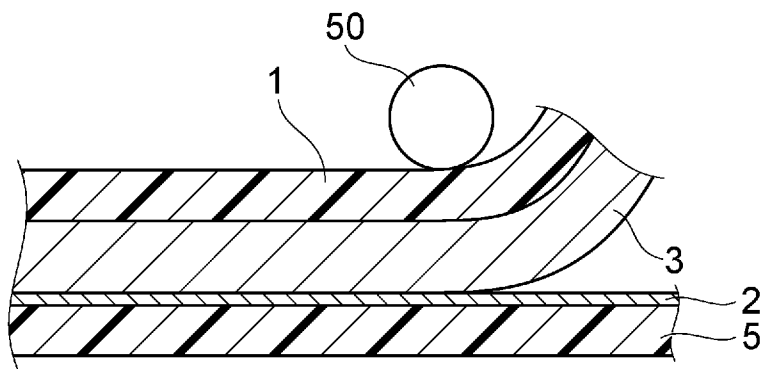
[請求項11] 前記樹脂硬化物の厚みが $1 \sim 40 \mu\text{m}$ である、請求項9又は10に記載のヒーター。

[請求項12] 前記導電層の厚みが $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ である、請求項9～11のいずれか一項に記載のヒーター。

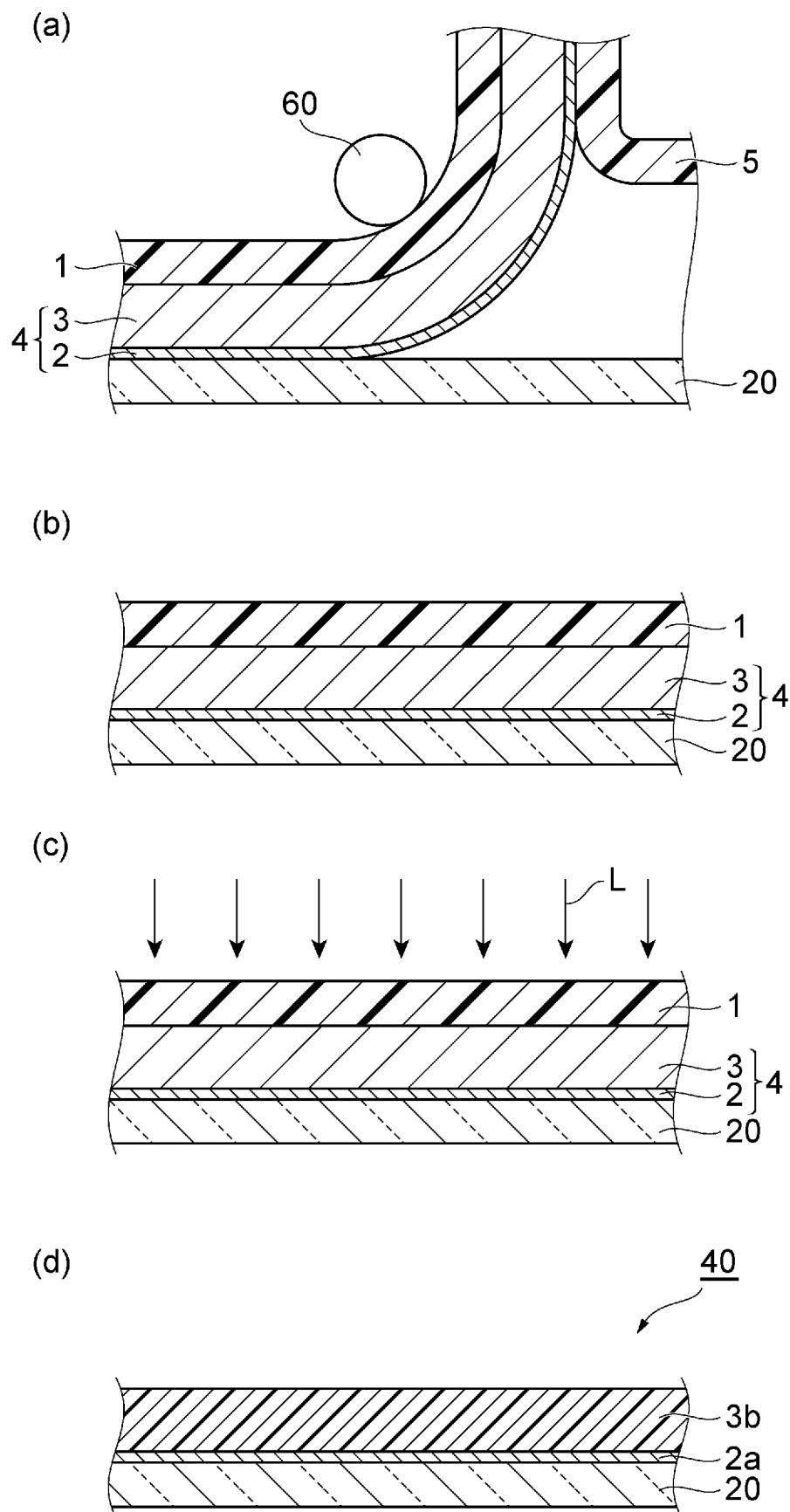
[図1]



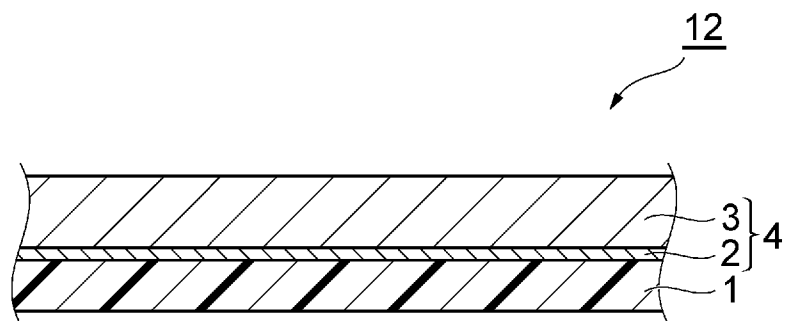
[図2]



[図3]

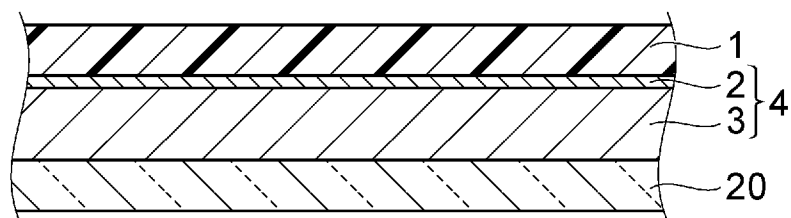


[図4]

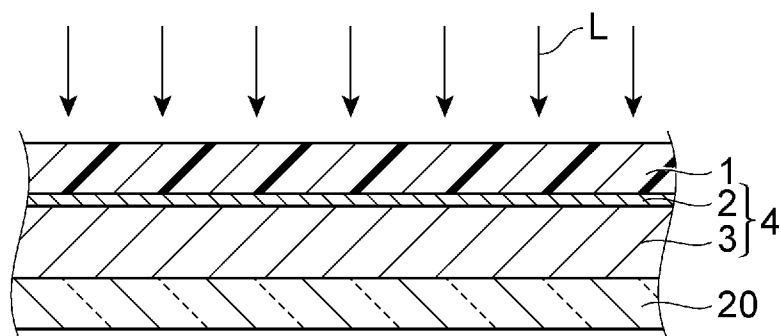


[図5]

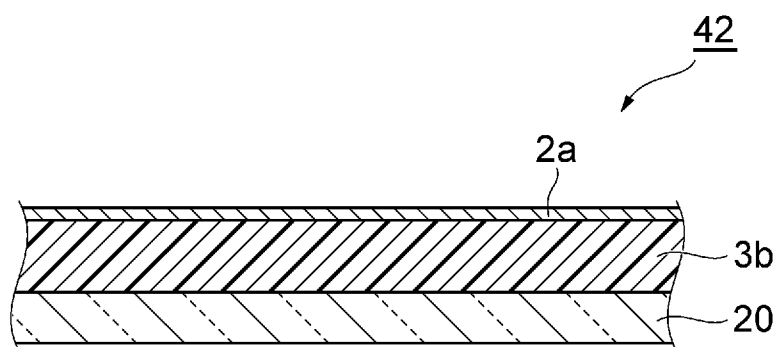
(a)



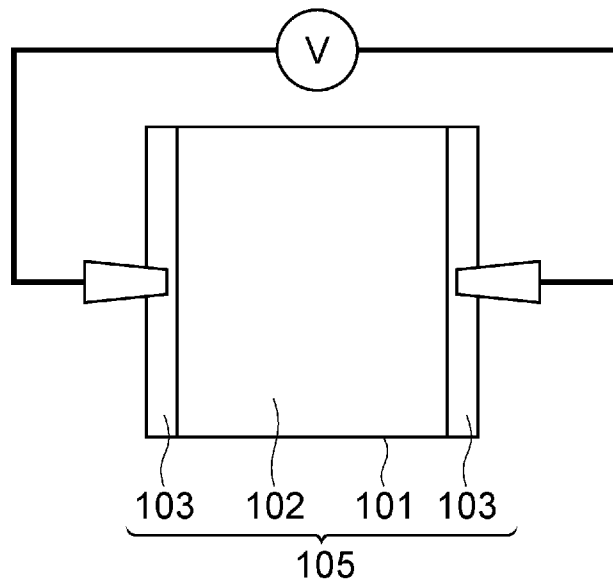
(b)



(c)

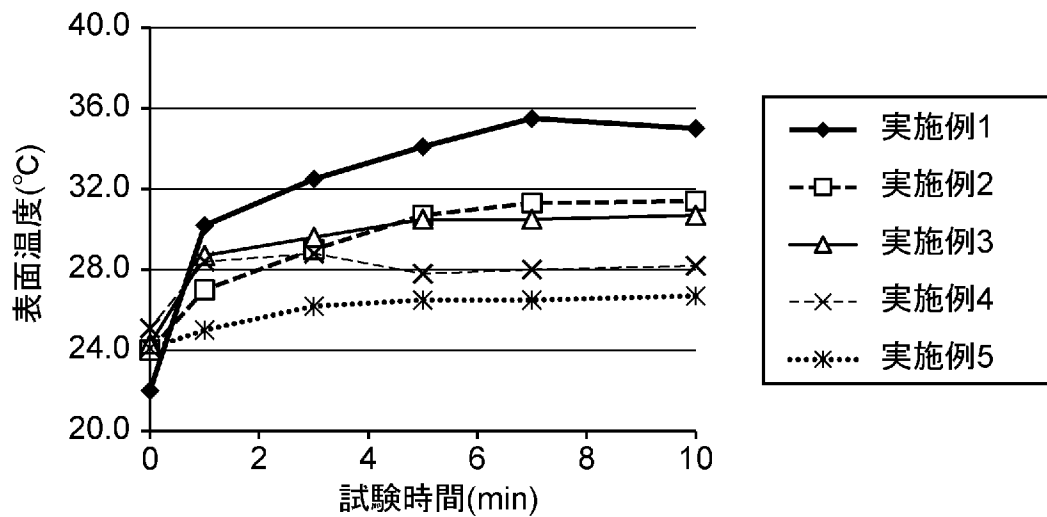


[図6]

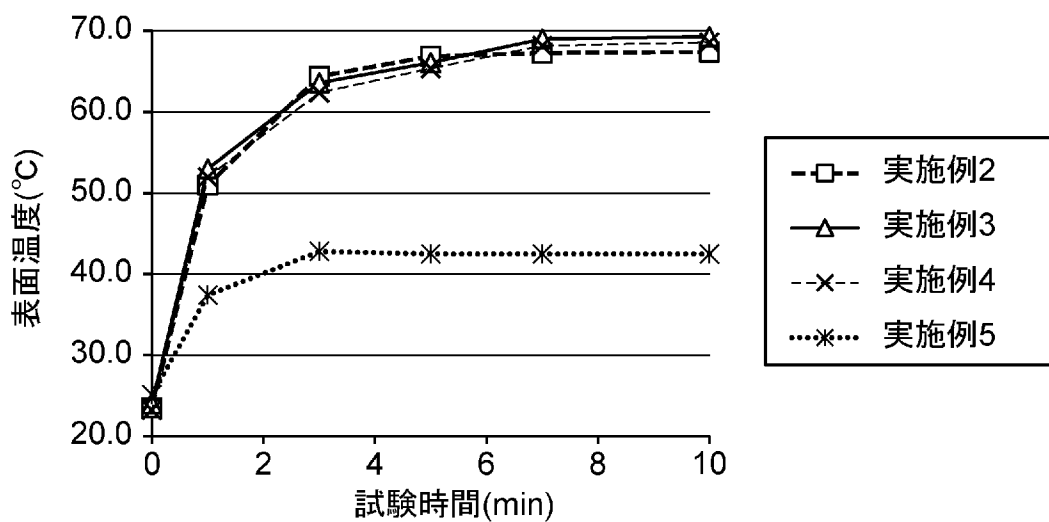


[図7]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B3/86(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H05B3/20(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B3/86, H01B5/14, H05B3/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-221858 A (Chiyoda Gravure Corp.), 12 November 2012 (12.11.2012), paragraphs [0018] to [0037] (Family: none)	1-6, 8, 9, 11, 12
Y	WO 2015/189890 A1 (Mitsuko BABA), 17 December 2015 (17.12.2015), paragraph [0048] (Family: none)	1-12
Y	JP 3176262 U (Fujimori Kogyo Co., Ltd.), 14 June 2012 (14.06.2012), claims; paragraphs [0019] to [0026], [0046] to [0061] (Family: none)	1, 5-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 May 2016 (27.05.16)

Date of mailing of the international search report
07 June 2016 (07.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056873

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-12424 A (Toray Industries, Inc.), 17 January 2013 (17.01.2013), claims; paragraphs [0002], [0004], [0009] to [0019], [0058] to [0083] (Family: none)	1-12
X Y	JP 2010-103041 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 06 May 2010 (06.05.2010), claims; paragraphs [0016] to [0051] (Family: none)	1, 2, 9 5, 6, 11, 12
Y	JP 2010-3667 A (Fujifilm Corp.), 07 January 2010 (07.01.2010), paragraphs [0156], [0160] to [0162] & US 2011/0089160 A1 paragraphs [0210], [0214] to [0216] & WO 2009/142150 A1 & EP 2286992 A1	5, 6, 11, 12
A	JP 2013-171750 A (Toray Industries, Inc.), 02 September 2013 (02.09.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H05B3/86(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H05B3/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H05B3/86, H01B5/14, H05B3/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-221858 A（株式会社千代田グラビヤ）2012.11.12, [0018]-[0037]（ファミリーなし）	1-6, 8, 9, 11, 12
Y	WO 2015/189890 A1（馬場 美津子）2015.12.17, 段落 0048（ファミ リーなし）	1-12
Y	JP 3176262 U（藤森工業株式会社）2012.06.14, 実用新案登録請求 の範囲, [0019]-[0026], [0046]-[0061]（ファミリーなし）	1, 5-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.05.2016

国際調査報告の発送日

07.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

宮崎 賢司

3 L

3 2 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3337

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2013-12424 A (東レ株式会社) 2013.01.17, 特許請求の範囲, [0002], [0004], [0009]-[0019], [0058]-[0083] (ファミリーなし)	1 - 1 2
X	JP 2010-103041 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010.05.06, 特許請求の範囲, [0016]-[0051] (ファミリーなし)	1, 2, 9
Y		5, 6, 1 1, 1 2
Y	JP 2010-3667 A (富士フイルム株式会社) 2010.01.07, [0156][0160]-[0162] & US 2011/0089160 A1, [0210][0214]-[0216] & WO 2009/142150 A1 & EP 2286992 A1	5, 6, 1 1, 1 2
A	JP 2013-171750 A (東レ株式会社) 2013.09.02, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 1 2