(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
2013 年 4 月 4 日(04.04.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/047197 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 5/14 (2006.01) *G06F 3/041* (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) *H01B 1/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/073263

(22) 国際出願日: 2012 年 9 月 12 日(12.09.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-215055 2011 年 9 月 29 日(29.09.2011) JP
特願 2012-166533 2012 年 7 月 27 日(27.07.2012) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社(FUJIFILM Corporation) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 舟窪 健(FUNAKUBO, Takeshi) [JP/JP]; 〒2588577 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 Kanagawa (JP). 山本 健一(YAMAMOTO, Kenichi) [JP/JP]; 〒2588577 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 Kanagawa (JP). 宮城島 規(MIYAGISHIMA, Nori) [JP/JP]; 〒2588577 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 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 松浦 憲三(MATSUURA, Kenzo); 〒1630223 東京都新宿区西新宿二丁目６番１号 新宿住友ビル２３階 私書箱第１７６号 新都心国際特許事務所 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

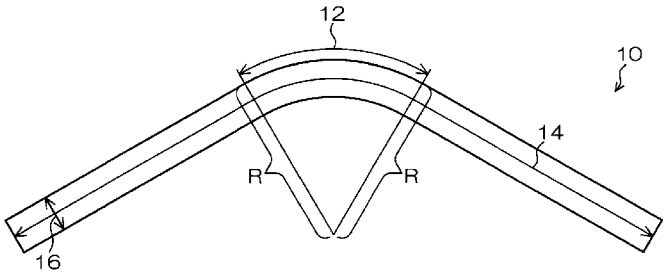
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: TRANSPARENT CONDUCTIVE COATING FILM, TRANSPARENT CONDUCTIVE INK, AND TOUCH PANEL USING TRANSPARENT CONDUCTIVE COATING FILM OR TRANSPARENT CONDUCTIVE INK

(54) 発明の名称 : 透明導電性塗布膜、透明導電性インク、及びそれらを用いたタッチパネル

［図1］



(57) **Abstract**: A transparent conductive coating film or a transparent conductive ink, which contains at least metal nanowires, is configured such that the ratio of bent nanowires among the metal nanowires is 10% or less. The transparent conductive coating film is configured so as to have a surface resistivity of 150 Ω/□ or less and a haze value of 1.0% or less. The transparent conductive ink is configured so that the conductivity in the transparent conductive ink is 1 mS/cm or less.

(57) 要約: 少なくとも金属ナノワイヤーを含有する透明導電性塗布膜、透明導電性インクにおいて、前記金属ナノワイヤーのうち折れ曲がっているワイヤーの割合が１０％以下であるようにする。そして、透明導電性塗布膜においては、表面抵抗が１５０Ω／□以下、ヘイズ値が１．０％以下であるようにする。透明導電性インクにおいては、透明導電性インク中の伝導度が１ｍＳ／ｃｍ以下であるようにする。

WO 2013/047197 A1

明　細　書

発明の名称 ：

透明導電性塗布膜、透明導電性インク、及びそれらを用いたタッチパネル

技術分野

[0001] 本発明は透明導電性塗布膜、透明導電性インク、及びそれらを用いたタッチパネルに関し、特に、少なくとも金属ナノワイヤーを含有する透明導電性塗布膜、透明導電性インクに関する。

背景技術

[0002] 従来より、金属ナノワイヤーを用いた透明導電性塗布膜について種々の検討が試みられている。

[0003] 金属ナノワイヤーは、その材質が曲がりやすい金属であること、更にその形状において太さが数ｎｍから数１００ｎｍと細く、アスペクト比（繊維の長さ／太さ）が高く応力が集中しやすいことより、全体的にバナナ状の緩い曲率を持つこと、更に局所での折れ曲がりを持つことが知られている。

[0004] 例えば、特許文献１の［００１４］には、分岐したナノワイヤーの他に剛性が低く、湾曲したり折れ曲がったりしたワイヤーが存在することが示されている。

[0005] また、金属ナノワイヤーは、その比表面積が高いため、凝集を起こしやすく、凝集を起こさずに分散させることが困難である。球状のナノ粒子においては、分散剤の存在下でミルや超音波等の強力な分散を行うことができるが、金属ナノワイヤーにおいては、強いエネルギーの掛かる分散を行うとワイヤーに強い応力がかかり、ワイヤーが折れ曲がってしまうという問題がある。

[0006] そこで、特許文献２には、カーボンナノファイバーについてであるが、カーボンナノファイバーの折れ曲がりを防止するために、加圧処理を行い、エラストマー中で混練を行うことによって分岐や折れ曲がりの少ないカーボンナノファイバーが得られることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００９－７０６６０号公報

特許文献2：特開２０１１－８４８４４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献２では、カーボンナノファイバーに対しては分岐や折れ曲がりの少ないものが得られるが、金属ナノワイヤーは強度が低いため、金属ナノワイヤー分散液調製における脱塩、分散処理工程時のせん断や塗布膜形成後の加圧処理によってワイヤーに応力がかかることで、折れ曲がりが多く発生してしまう。このように、剛性の低い金属ナノワイヤーは、その材質と形状的な特徴のため折れ曲がりや湾曲が生じてしまう。この折れ曲がったワイヤーが多いほど表面抵抗とヘイズ値を両立した透明導電膜を得ることが難しいことがわかってきた。さらにその傾向はワイヤー径が細いほど顕著である。

[0009] 金属ナノワイヤーを用いた透明導電性塗布膜は、不透明な微粒子である金属ナノワイヤーが存在するために、高い導電性を維持しつつ透過率を高くしたりヘイズ値を下げたりすることが困難であるという問題があった。ワイヤー径を細くすることでヘイズ値を下げることが期待できるが、ワイヤー径ダウンに伴い折れ曲がったワイヤー率が増加してしまうため、高い導電率と低ヘイズの両立が困難であった。

[0010] 本発明はこのような新たに見出した課題に対してなされたもので、高い導電性を維持しつつ従来よりも透過率を高く、ヘイズ値を下げることのできる透明導電性塗布膜、透明導電性インク、及びそれらを用いたタッチパネル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

[0011] 本発明は、前記目的を達成するために、少なくとも金属ナノワイヤーを含

有する透明導電性塗布膜において、金属ナノワイヤーのうち折れ曲がっているワイヤーの割合が１０％以下であり、表面抵抗が１５０Ω／□以下、ヘイズ値が１．０％以下であることを特徴とする。

[0012] また、本発明は、前記目的を達成するために、少なくとも金属ナノワイヤーを含有する透明導電性インクにおいて、金属ナノワイヤーのうち折れ曲がっているワイヤーの割合が１０％以下であり、且つ、伝導度が１ｍＳ／ｃｍ以下であることを特徴とする。

[0013] このように、金属ナノワイヤーのうち折れ曲がっているワイヤーの割合を１０％以下とすることで、高い導電性を維持しつつ透過率を高くしヘイズ値を下げることができる。

[0014] なお、本発明で云う「折れ曲がっているワイヤー」とは、自然に湾曲したワイヤーではなく、一つのワイヤーの1箇所あるいは複数箇所が、当該ワイヤーの他の部分と異なる曲率を持って変形した粒子を言う。具体的には、前記他の部分と異なる曲率を持って変形した部分に対して外接円を仮定し、該外接円の半径（曲率半径）が１５０ｎｍより小さく曲がっているワイヤーを折れ曲がったワイヤーと定義する。曲率が連続的に変化しながら折れ曲がっている場合には、その曲率半径の最も小さい部分を曲率半径とする。

[0015] なお、折れ曲がりの少ない金属ナノワイヤーによって、低抵抗でヘイズの低い透明導電膜が得られる明確な理由は分かっていないが、折れ曲がり部では金属原子の配列が急激に変化しているため、フォノンや電子の散乱挙動が大きく変化しているためと考えている。金属ナノワイヤーの成長のメカニズム上、ワイヤー成長におけるワイヤーが折れ曲がって成長するとは考え難く、折れ曲がったワイヤーは、成長の途中もしくは、ワイヤー形成後から透明導電膜を作成する過程でワイヤーに局部的な応力が掛かることによって起こると考えている。ワイヤーの折れ曲がりは、ワイヤーの成長工程以降の工程において如何なる段階でも起こりえるが、特にワイヤーの脱塩、分散工程において起こることが多い。これは、各工程、特に脱塩と分散の工程においてワイヤーに応力が掛かっているためと考えている。

[0016] 本発明の透明導電性塗布膜において、折れ曲がっているワイヤーの割合は、２．５％以下であることが好ましい。

[0017] 本発明の透明導電性塗布膜において、透過率が９２％以上である透明導電性塗布膜を提供することができる。また、本発明の透明導電性塗布膜において、ヘイズ値が０．６％以下である透明導電性塗布膜を提供することができる。

[0018] 本発明の透明導電性塗布膜において、金属ナノワイヤーのアスペクト比が数平均で２０以上であることが好ましい。そして、本発明の透明導電性塗布膜において、金属ナノワイヤーの長軸径が数平均で１μｍ以上であることが好ましい。また、本発明の透明導電性塗布膜において、金属ナノワイヤーの短軸径が数平均で５０ｎｍ以下であることが好ましく、３０ｎｍ以下であることがより好ましく、２０ｎｍ以下であることがさらに好ましい。

[0019] 細いワイヤーを使用する目的としては高い透過率と低いヘイズを実現することが挙げられるが、通常の太いワイヤーと同様に取り扱うと折れ曲がりが生じて、透過率やヘイズが悪化してしまい、細いワイヤーを使用するメリットが無くなる。よって、金属ナノワイヤーが上記のように細い金属ナノワイヤーの場合に、本発明は特に有効である。

[0020] 折れ曲がっているワイヤーの比率が２．５％以下の場合は、太いワイヤーでは実現できないレベルの高導電性、高透過率、低ヘイズを実現でき、２．５％より大きく１０％以下では太いワイヤーよりも透過率、ヘイズの点で優位性が保てるが、１０％より多く折れ曲がったワイヤーが含まれると折れ曲がりが無い太いワイヤーと同等かそれ以下の特性となってしまうため、１０％以下の折れ曲がりワイヤー比率が必要で有り、２．５％以下が好ましい。

[0021] 本発明の透明導電性インクにおいて、透明導電性インク中のＢｒ含量が、インク中の金属ナノワイヤー固形分含量当たり、５０００ｐｐｍ以下であることが好ましい。

[0022] そして、本発明において、金属ナノワイヤー分散液調製における精製工程が限外ろ過方式であり、限外ろ過で用いる送液ポンプがチューブポンプ、モ

ーノポンプ、ダイヤフラムポンプ、ロータリーポンプの何れかであることが好ましい。

[0023] また、本発明の透明導電性塗布膜、透明導電性インクによれば、高い導電性を維持しつつ透過率を高くしヘイズ値を下げることができるので、好適にタッチパネルに用いることができる。

発明の効果

[0024] 本発明に係る透明導電性塗布膜、透明導電性インクによれば、高い導電性を維持しつつ従来よりも透過率を高くしたりヘイズ値を下げたりすることのできる透明導電性塗布膜、透明導電性インクを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]「折れ曲がっているワイヤー」を示す説明図である。

[図2]実施例を示す表図である。

発明を実施するための形態

[0026] （導電性インク、導電膜、及びそれらの製造方法）

本発明の透明導電性インク及び透明導電性塗布膜は、少なくとも金属ナノワイヤーを含有する透明導電性インク及び透明導電性塗布膜において、金属ナノワイヤーのうち折れ曲がっているワイヤーの割合が１０％以下である。好ましくは、折れ曲がっているワイヤーの割合は、２．５％以下である。

[0027] なお、図１に示すように、「折れ曲がっているワイヤー１０」とは、ワイヤーの外接１２の曲率半径が小さい粒子を言う。具体的には、外接の曲率半径Ｒが１５０ｎｍより小さく曲がっているワイヤーが１０％以下と少ないことが特徴である。曲率が連続的に変化しながら折れ曲がっている場合には、その曲率半径の最も小さい部分を曲率半径とする。

[0028] 折れ曲がっているワイヤーは、インクにおける透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）観察、塗布膜における走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）観察等の通常の手段で測定することができるが、折れ曲がったワイヤーは塗布までの過程において絡まったりして凝集し易く、固まって存在する場合が多いので、分散した領域のみのＴＥＭ、及びＳＥＭ写真において粒子を観察するだけでは正確な割

合を求めることができない。何枚かのＴＥＭ、及びＳＥＭ写真を観察し、折れ曲がった粒子がほとんど無かったとしても、まれに存在する粒子の凝集体中には高い割合で折れ曲がり粒子が存在する。よって凝集した領域を含めた全ての粒子について多くの粒子を観察する必要が有る。そのため、１００００本以上の粒子について折れ曲がりの有無を観察し、折れ曲がった粒子／全粒子の割合を数えることによって正確な折れ曲がり粒子の割合を求めることができる。

[0029] 本発明の透明導電性インク及び透明導電性塗布膜は、以下に記載の製造方法により製造される。

[0030] ＜＜金属ナノワイヤー分散液＞＞

前記金属ナノワイヤー分散液は、金属ナノワイヤーを含み、溶媒、分散剤、更に必要に応じてその他の成分を含有してなるものであり、導電性インクとも呼ぶ。

[0031] ー金属ナノワイヤーー

本発明において、金属ナノワイヤーとは、短軸径（直径）が５０ｎｍ以下であり、かつ平均長軸径（長さ）が１μｍ以上である粒子を示すものとする。

[0032] 金属ナノワイヤーが細い金属ナノワイヤーの場合には折れ曲がりが生じやすく、本発明は特に有効である。

[0033] 前記金属ナノワイヤーの平均短軸径は５０ｎｍ以下が好ましく、３０ｎｍ以下がより好ましく、２０ｎｍ以下がさらに好ましい。なお、前記短軸径は５ｎｍ以上とすることで対酸化性を持たせることが出来るため、好ましい。また、前記平均短軸径が５０ｎｍ以下とすることで、金属ナノワイヤー起因の散乱を抑制し、透明性を高くすることが出来るため、好ましい。

[0034] 前記金属ナノワイヤーの平均長軸径は、１μｍ以上が好ましく、５μｍ以上がより好ましい。なお、金属ナノワイヤーの長軸径は１ｍｍ以下とすることで、製造過程で凝集物が生じにくく出来るため、好ましい。また、前記平均長軸径を１μｍ以上とすることでワイヤー同士がネットワークを形成しや

すくなって導電性を高めやすいため好ましい。

[0035] ここで、前記金属ナノワイヤーの平均短軸径及び平均長軸径は、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、本発明においては、金属ナノワイヤーの短軸径及び長軸径は、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）により３００個の金属ナノワイヤーを観察し、その平均値から求めたものである。

[0036] 本発明においては、短軸径が５０ｎｍ以下でありかつ長軸径が１μｍ以上である金属ナノワイヤーが、全金属粒子中に金属量で５０質量％以上含まれており、６０質量％以上が好ましく、７５質量％以上がより好ましい。

[0037] 前記短軸径が５０ｎｍ以下であり長軸径が１μｍ以上である金属ナノワイヤーの割合（以下、「適切ワイヤー化率」と称することもある）を５０質量％以上とすることで、電導に寄与する金属の割合を高め、特定の金属粒子に電圧が集中することを抑制できるため耐久性を改善しやすく好ましい。また、金属ナノワイヤーは球形などのプラズモン吸収が強い金属粒子よりも透明度を高めやすく好ましい。

[0038] ここで、前記適切ワイヤー化率は、例えば金属ナノワイヤーが銀ナノワイヤーである場合には、銀ナノワイヤー水分散液をろ過して銀ナノワイヤーとそれ以外の粒子を分離し、ＩＣＰ発光分析装置を用いて、ろ紙に残っている銀（Ａｇ）量と、ろ紙を透過したＡｇ量とを各々測定することで、適切ワイヤー化率を求めることができる。ろ紙に残っている金属ナノワイヤーを透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）で観察し、３００個の金属ナノワイヤーの短軸径を観察し、その分布を調べることにより、短軸径が５０ｎｍ以下でありかつ長軸径が１μｍ以上である金属ナノワイヤーであることを確認する。なお、ろ紙は、ＴＥＭ像で短軸径が５０ｎｍ以下であり、かつ長軸径が１μｍ以上である金属ナノワイヤー以外の粒子の最長軸を計測し、その最長軸の５倍以上でありかつワイヤー長軸の最短長の１／２以下の径のものを用いることが好ましい。

[0039] 本発明の金属ナノワイヤーの短軸径（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。

[0040] 前記変動係数が、４０％を超えると、短軸径の短いワイヤーに電圧が集中してしまうためか、耐久性が悪化することがある。

[0041] 前記金属ナノワイヤーの短軸径の変動係数は、例えば透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）像から３００個のナノワイヤーの短軸径を計測し、その標準偏差と平均値を計算することにより、求めることができる（短軸径の変動係数＝短軸径の標準偏差/短軸径の平均値）。

[0042] 本発明の金属ナノワイヤーの形状としては、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をとることができるが、高い透明性が必要とされる用途では、円柱状や断面の多角形の角が丸まっている断面形状であることが好ましい。

[0043] 前記金属ナノワイヤーの断面形状は、基材上に金属ナノワイヤー水分散液を塗布、乾燥し、膜の断面を透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）で観察することにより調べることができる。

[0044] 前記金属ナノワイヤーにおける金属としては、特に制限はなく、いかなる金属であってもよく、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、合金として用いることも可能である。これらの中でも、金属又は金属化合物から形成されるものが好ましく、金属から形成されるものがより好ましい。

[0045] 前記金属としては、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、タンテル、チタン、ビスマス、アンチモン、鉛、又はこれらの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、錫及びこれらの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。

[0046] 前記金属ナノワイヤーの前記金属ナノワイヤー分散液における含有量は、０．１質量％～９９質量％が好ましく、０．３質量％～９５質量％がより好

ましい。

[0047] ＜＜金属ナノワイヤーの製造方法＞＞

前記金属ナノワイヤーの製造方法としては、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（１）ポリオール法（米国特許出願公開第２００５／００５６１１８号明細書、米国特許出願公開第２００７／００７４３１６号明細書参照）、（２）少なくともハロゲン化合物、及び還元剤を含む水溶媒中に、金属錯体溶液を添加して加熱する工程と、好ましくは脱塩処理工程とを含む金属ナノワイヤーの製造方法、などが挙げられる。これらの中でも、前記（２）の金属ナノワイヤーの製造方法が特に好ましい。

[0048] ＜＜前記（２）の金属ナノワイヤーの製造方法＞＞

前記（２）の金属ナノワイヤーの製造方法は、少なくともハロゲン化合物、及び還元剤を含む水溶媒中に、金属錯体溶液を添加して加熱する工程と、好ましくは脱塩処理工程とを含み、更に必要に応じてその他の工程を含んでなる。

[0049] －金属錯体－

前記金属錯体としては、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、銀錯体が特に好ましい。前記銀錯体の配位子としては、例えばNO_3^-、CN^-、SCN^-、SO_3^{2-}、チオウレア、アンモニアなどが挙げられる。これらについては、“The Theory of the Photographic Process 4th Edition” Macmillan Publishing、T.H.James著の記載を参照することができる。これらの中でも、硝酸銀、銀アンモニア錯体が特に好ましい。

[0050] 前記金属錯体の添加は、分散剤とハロゲン化合物の後に添加することが好ましい。ワイヤー核を高い確率で形成できるためか、本発明における適切な短軸径や長軸径の金属ナノワイヤーの割合を高める効果がある。

[0051] 前記溶媒としては、親水性溶媒が好ましく、該親水性溶媒としては、例えば水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトン等のケトン類;テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類

、などが挙げられる。

[0052] 加熱温度は、１５０℃以下が好ましく、２０℃以上１３０℃以下がより好ましく、３０℃以上１００℃以下が更に好ましく、４０℃以上９０℃以下が特に好ましい。必要であれば、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。

[0053] 前記加熱温度が、１５０℃以下とすることで、ナノワイヤーの断面の角を丸く出来、塗布膜評価での透過率を高めやすくなるため好ましい。また、前記加熱温度を20℃以上とすることで、ワイヤーの長さを適切な範囲に調節でき分散安定性を良く出来るため好ましい。

[0054] －還元剤－

前記加熱の際には還元剤を添加して行うことが好ましい。該還元剤としては、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、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム等の水素化ホウ素金属塩；水素化アルミニウムリチウム、水素化アルミニウムカリウム、水素化アルミニウムセシウム、水素化アルミニウムベリリウム、水素化アルミニウムマグネシウム、水素化アルミニウムカルシウム等の水素化アルミニウム塩；亜硫酸ナトリウム、ヒドラジン化合物、デキストリン、ハイドロキノン、ヒドロキシルアミン、クエン酸又はその塩、コハク酸又はその塩、アスコルビン酸又はその塩等；ジエチルアミノエタノール、エタノールアミン、プロパノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノプロパノール等のアルカノールアミン；プロピルアミン、ブチルアミン、ジプロピレンアミン、エチレンジアミン、トリエチレンペンタミン等の脂肪族アミン；ピペリジン、ピロリジン、Ｎメチルピロリジン、モルホリン等のヘテロ環式アミン；アニリン、Ｎ－メチルアニリン、トルイジン、アニシジン、フェネチジン等の芳香族アミン；ベンジルアミン、キシレンジアミン、Ｎ－メチルベンジルアミン等のアラルキルアミン；メタノール、エタノール、２－プロパノール等のアルコール；エチレングリコール、グルタチオン、有機酸類（クエ

ン酸、リンゴ酸、酒石酸等）、還元糖類（グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、スクロース、マルトース、ラフィノース、スタキオース等）、糖アルコール類（ソルビトール等）などが挙げられる。これらの中でも、還元糖類、還元糖類の誘導体としての糖アルコール類が特に好ましい。なお、還元剤種によっては機能として分散剤としても働く場合があり、同様に好ましく用いることができる。

[0055] 前記還元剤の添加のタイミングは、分散剤の添加前でも添加後でもよく、ハロゲン化合物の添加前でも添加後でもよい。

[0056] －ハロゲン化合物－

本発明の金属ナノワイヤー製造の際にはハロゲン化合物を添加して行うことが好ましい。

[0057] 前記ハロゲン化合物としては、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、臭化カリウム、塩化カリウム、ヨウ化カリウムなどのアルカリハライドや下記の分散剤と兼用できる物質が好ましい。ハロゲン化合物の添加タイミングは、分散剤の添加前でも添加後でもよく、還元剤の添加前でも添加後でもよい。

[0058] なお、ハロゲン化合物種によっては、分散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。

[0059] 前記ハロゲン化合物の代替としてハロゲン化金属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金属微粒子を共に使用してもよい。

[0060] ハロゲン化合物、又はハロゲン化金属微粒子は分散剤として機能するものもあり好ましく使用される。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リド（ＨＴＡＣ）などが挙げられる。

[0061] －分散剤－

前記金属ナノワイヤー製造の際には分散剤を添加して行うことが好ましい

。なお、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ーの形状を変化させることができる。前記分散剤を添加する段階は、粒子調製する前に添加し、分散ポリマー存在下で添加してもよいし、粒子調整後に分散状態の制御のために添加しても構わない。分散剤の添加を二段階以上に分けるときには、その量は必要とするワイヤーの長さにより変更する必要がある。これは核となる金属粒子量の制御によるワイヤーの長さに起因しているためと考えられる。

[0062] 前記分散剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば第４級アルキルアンモニウム塩等のイオン性界面活性剤；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類、などが挙げられる。これらの中でも、浸漬時に洗浄することが容易であるため第４級アルキルアンモニウム塩が特に好ましい。

[0063] 前記第４級アルキルアンモニウム塩としては、例えばヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド（ＨＴＡＢ）、ヘキサ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（ＳＴＡＢ）、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、テトラデシルトリメチルアンモニウムブロミド、テトラデシルトリメチ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。これらの中でも、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド（ＨＴＡＢ）が特に好ましい。

[0064] 前記高分子類としては、例えば保護コロイド性のあるポリマーでゼラチン、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（ＰＶＰ）、ポリビニルピロリドン共重合体、などが挙げられる。

[0065] 前記分散剤として使用可能な構造については、例えば「顔料の事典」（伊藤征司郎編、株式会社朝書院発行、２０００年）の記載を参照できる。

[0066] －分散溶媒－

前記金属ナノワイヤー分散液における分散溶媒としては、主として水が用いられ、水と混和する有機溶媒を８０容量％以下の割合で併用することができる。

[0067] 前記有機溶媒としては、例えば、沸点が５０℃～２５０℃、より好ましくは５５℃～２００℃のアルコール系化合物が好適に用いられる。このようなアルコール系化合物を併用することにより、塗布工程での塗り付け良化、乾燥負荷の低減をすることができる。

[0068] 前記アルコール系化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えばメタノール、エタノール、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、ポリエチレングリコール２００、ポリエチレングリコール３００、グリセリン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１－エトキシ－２－プロパノール、エタノールアミン、ジエタノールアミン、２－（２－アミノエトキシ）エタノール、２－ジメチルアミノイソプロパノール、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。

[0069] －脱塩処理－

前記脱塩処理は、金属ナノワイヤーを形成した後、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。

[0070] この脱塩処理や以下に述べる分散溶媒による分散処理の際に、金属ワイヤーに応力がかかりやすく折れ曲がり易い。

[0071] 金属ナノワイヤーの成長のメカニズム上、ワイヤー成長におけるワイヤーが折れ曲がって成長するとは考え難く、折れ曲がったワイヤーは、成長の途中もしくは、ワイヤー形成後から透明導電膜を作成する過程でワイヤーに局

部的な応力が掛かることによって起こると考えられる。

[0072] ワイヤーの折れ曲がりは、ワイヤーの成長工程以降の工程において如何なる段階でも起こりえるが、特にワイヤーの脱塩、分散工程において起こることが多い。これは、各工程、特に脱塩と分散の工程においてワイヤーに応力が掛かっているためと考えられる。

[0073] したがって、本発明の少なくとも金属ナノワイヤーを含有する透明導電性インク、及び透明導電性塗布膜は、金属ナノワイヤーのうち折れ曲がっているワイヤーの割合が１０％以下であり、好ましくは、折れ曲がっているワイヤーの割合は、２．５％以下であるが、折れ曲がっているワイヤーを少なくするには、脱塩処理と分散処理において、ワイヤーに応力が掛からないようにすることが必要である。

[0074] 前記金属ナノワイヤー分散液中の、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、ハロゲン化物イオン等の無機イオンは、前記脱塩処理、及び分散処理により決定されるが、脱塩が不十分であると分散液中に残存した無機イオンが、導電性部材を作成した際の耐久性の悪化要因となることがあるため、無機イオンをなるべく含まないことが好ましい。

[0075] 前記金属ナノワイヤー分散液の電気伝導度は、前記脱塩処理、分散処理によって決定されるが、脱塩が不十分であると分散液中に残存した塩が、導電性部材を作成した際の耐久性の悪化要因となることがあるため、金属ナノワイヤー分散液の電気伝導度は、１ｍＳ／ｃｍ以下が好ましく、０．３ｍＳ／ｃｍ以下がより好ましい。

[0076] 前記金属ナノワイヤー分散液の２０℃における粘度は、０．５ｍＰａ・ｓ～１００ｍＰａ・ｓが好ましく、１ｍＰａ・ｓ～５０ｍＰａ・ｓがより好ましい。

[0077] －添加剤－

前記金属ナノワイヤー分散液には、必要に応じて、バインダー、各種の添加剤、例えば、界面活性剤、重合性化合物、酸化防止剤、硫化防止剤、腐食防止剤、粘度調整剤、防腐剤などを含有することができる。

[0078] 前記バインダーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えばゾルゲル硬化物、ゼラチン、ゼラチン誘導体、ガゼイン、寒天、でんぷん、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、デキストラン、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。

[0079] 前記バインダーの前記金属ナノワイヤー分散液における含有量は、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、銀１質量部に対し、０．０１質量部～１０質量部が好ましく、０．１質量部～５質量部がより好ましい。

[0080] 前記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、アゾール類が好適である。前記アゾール類としては、例えばベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、メルカプトベンゾチアゾール、メルカプトベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾテトラゾール、（２－ベンゾチアゾリルチオ）酢酸、３－（２－ベンゾチアゾリルチオ）プロピオン酸、及びこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、並びにアミン塩から選ばれる少なくとも１種が挙げられる。前記腐食防止剤を含有することで、優れた防錆効果を発揮することができる。

[0081] －基材－

前記金属ナノワイヤー分散液を塗布する基材としては、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、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基板；ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂等の合成樹脂製シート、フィルム又は基板；アルミニウム板、銅板、ニッケル板、ステンレス板等の金属基板；その他セラミック板、光電変換素子を有する半導体基板などを挙げることができる。これらの基板には所望により、シランカップリング剤等の薬品処理、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、真空蒸着などの前処理を行うことができる。

[0082] ＜＜金属ナノワイヤー含有膜作製工程＞＞

金属ナノワイヤー含有膜作製工程は、金属ナノワイヤー及び分散剤を含有する金属ナノワイヤー含有膜を作製する工程である。

[0083] この場合、前記金属ナノワイヤー含有膜の作製は、金属ナノワイヤー及び分散剤を含む金属ナノワイヤー分散液を基材上に塗布し、乾燥させて行われることが好ましい。

[0084] 金属ナノワイヤー分散液を塗布する方法は、例えば、スピンコート法、キャスト法、ロールコート法、フローコート法、プリント法、ディップコート法、流延製膜法、バーコート法、グラビア印刷法、ダイコート法などが挙げられる。

[0085] なお、金属ナノワイヤー分散液調製における精製工程は、限外ろ過方式であり、限外ろ過で用いる送液ポンプは、チューブポンプ、モーノポンプ、ダイヤフラムポンプ、ロータリーポンプの何れかであることが好ましい。

[0086] 限外濾過装置は、少なくとも精製の対象となる金属ナノワイヤー粗分散液が貯蔵されるタンクと、タンク内の金属ナノワイヤー粗分散液を濾液と濃縮液とに分離するフィルタと、タンク内の金属ナノワイヤー粗分散液を送液するためのポンプと、を有している。また、装置内を循環する液の温度制御のために、熱交換器を備えていてもよい。さらに、濾過条件をより正確に把握するために、フィルタの上流側と、フィルタと熱交換器との間にそれぞれ圧力計を備えていてもよい。

[0087] 前記フィルタの材質としては、使用する物に特に制限はなく、セルロース系、ポリエーテルスルホン酸系、及びＰＴＦＥ等から選択される高分子部材の中空糸膜を用いることもできるし、多孔質のセラミック膜を用いることもできる。

[0088] 前記フィルタのポアサイズは、塩を洗浄することができれば特に制限無く自由に選択することができ、金属ナノワイヤー合成時の低分子分散剤も除去することができるサイズであればより好ましく、混合工程で添加した高分子

分散剤の余剰分を除去することができるサイズであればより好ましく、金属ナノワイヤー合成工程で生じたワイヤ形状以外の副生成粒子(以下ノイズ粒子と表記する)を除去することのできるサイズであれば更に好ましい。具体的には、ポアサイズは４０オングストローム以上が好ましく、１００オングストローム以上がより好ましく、５００オングストローム以上が更に好ましい。また、ポアサイズが大きすぎると、金属ナノワイヤーがポアに詰まって凝集してしまうことがあるため、ポアサイズは５μｍ以下が好ましく、１μｍ以下がより好ましく、０．２５μｍ以下が更に好ましい。

[0089] 限外濾過による精製工程について説明する。精製対象となる金属ナノワイヤ粗分散液をタンクに投入し、送液ポンプを動作させ、装置内を循環させる。金属ナノワイヤ粗分散液がフィルタを通過する際に、フィルタ外に溶媒の一部が濾液として排出されるため、金属ナノワイヤ粗分散液はフィルタ通過前よりも濃縮されてタンクに戻る。適宜タンク内に未精製の金属ナノワイヤー粗分散液が追加供給されながら、前述した工程を繰り返すことによって、金属ナノワイヤー粗分散液の濃縮が行われる。

[0090] 金属ナノワイヤ粗分散液の濃縮終了後、タンクに洗浄溶媒を投入し、濃縮された金属ナノワイヤ粗分散液の洗浄を行う。洗浄溶媒を適宜供給しながら、フィルタからの濾液排出を繰り返すことで、金属ナノワイヤーの濃度の変動を抑えた状態で、金属ナノワイヤ粗分散液の洗浄と溶媒の置換を行うことができる。

[0091] 本態様における精製工程では、必要に応じてフィルタ部に圧力をかけ、濾過速度を調整することができる。このフィルタの上下での圧力の平均を濾過圧と定義する。濾過圧が高すぎると、フィルタに堆積した固形分が圧縮され、後述する逆洗でフィルタ面から固形分を除去しても再分散しないことがあるため、濾過圧は０．５ＭＰａ以下が好ましく、０．４ＭＰａ以下がより好ましく、０．２ＭＰａ以下が更に好ましい。また、濾過圧が低すぎると濾過流量が低くなり、工程時間が長くなるため、０．０１ＭＰａ以上が好ましく、０．０２ＭＰａ以上が好ましく、０．０３ＭＰａ以上が更に好ましい。

[0092] 本態様における精製工程では、フィルタへの固形分の堆積による濾過効率の低減を抑止するために、濃縮及び洗浄実施中に定期的に逆洗を行うことが望ましい。逆洗とは、濾液と接しているフィルタ面から分散液が接している面へ濾液を押し返す操作である。濾液を押し返すために、例えばエアなどのガスを用いて、濾液流路に濾液排出方向とは逆方向に濾液を加圧してもよい。濾液を押し返す圧力の大きさは、押し返すためにガスを使用する場合、前記濾過圧と濾液を押し返すためのガス圧との差で定義され、これを逆洗圧とする。逆洗圧は、フィルタに堆積した固形分をフィルタ面から除去することができれば特に制限はないが、圧力が低すぎるとフィルタに堆積した固形分を除去することができなくなるため、０．１ＭＰａ以上であることが好ましく、０．２ＭＰａ以上であることがより好ましく、０．３ＭＰａ以上であることが更に好ましい。また、圧力が高すぎると押し返すために使用したガスが分散液内に混入してしまい、循環流路内の流れを乱してしまうことがあるため、１０ＭＰａ以下が好ましく、５ＭＰａ以下であることがより好ましく、３ＭＰａ以下であることが更に好ましい。また、逆洗を実施する間隔としては、フィルタ面に堆積した固形分を除去することができれば特に制限はないが、間隔が広すぎるとフィルタ面から固形分を除去することができなくなるため、３０分間隔以下が好ましく、１５分間隔以下がより好ましく、１０分以下が更に好ましい。また、逆洗を実施している間は濾過が実施されないため、逆洗間隔が短すぎると、工程時間が長くなってしまうことから、１５秒以上が好ましく、１分以上がより好ましく、３分以上が更に好ましい。

[0093] 前記精製工程では、金属ナノワイヤー粗分散液を濃縮した後、洗浄液を添加することにより、金属濃度を過度に上昇させることなく分散液の精製を実施することができる。洗浄液としては、金属ナノワイヤが凝集しなければ特に制限無く用いることができる。特に、除去したい塩、金属ナノワイヤー合成時の低分子分散剤、混合工程で添加した余剰の高分子分散剤が溶解する洗浄液であることが好ましい。

[0094] 以上のようにして作製された透明導電性塗布膜の厚みは、０．０２μｍ～

１μｍが好ましく、０．０３μｍ～０．３μｍがより好ましい。

[0095] 本発明の導電膜の表面抵抗は、１５０Ω／□以下が好ましい。

[0096] ここで、前記表面抵抗は、例えば四端子法により測定することができる。

[0097] 本発明の透明導電性塗布膜の光透過率は、９２％以上が好ましい。本発明の透明導電性塗布膜のヘイズ値は、１．０％以下が好ましく、０．６％以下であることがより好ましい。

[0098] ここで、前記透過率は、例えば紫外可視分光光度計（ＵＶ２４００－ＰＣ、島津製作所製）により測定することができ、前記ヘイズ値は、例えばヘイズガードプラス（ガードナー社製）により測定することができる。

[0099] 本発明の透明導電性塗布膜は、透明性と導電性を大幅に向上させることができるので、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、有機又は無機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、表示素子、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、表示素子、集積型太陽電池が好ましく、タッチパネルが特に好ましい。

[0100] （タッチパネル）

本発明の透明導電性塗布膜をタッチパネルの透明導電体として使用した場合、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することができる。

[0101] 前記タッチパネルとしては、広く公知のタッチパネルが挙げられ、いわゆるタッチセンサー及びタッチパッドとして知られているものに対して、本発明の透明導電性塗布膜を適用することができる。

[0102] 前記タッチパネルとしては、前記透明導電性塗布膜を有する限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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が挙げられる。

実施例

[0103] （（実施例１））

＜＜銀ナノワイヤー分散液１＞＞

〔添加液Ｂ〕

硝酸銀 ２．６ｍｇをエチレングリコール１００ｍｌに溶かした。

[0104] 〔添加液Ｃ〕

硝酸銀 １７ｇをエチレングリコール１０００ｍｌに溶かした。

[0105] 〔添加液Ｄ〕

ＰＶＰ ５６ｇをエチレングリコール１０００ｍｌに溶かした。

[0106] Adv.Mater. 2002 14 833-837に書かれた方法を参考に以下の方法にて銀ナノワイヤー分散液１を合成した。

[0107] １７０℃で加熱したエチレングリコール溶液１０００ｍｌを攪拌しながら添加液Ｂ全量を７秒間で添加した。２時間後に攪拌を１００ｒｐｍにし、添加液Ｃ全量と添加液Ｄ全量を同時に１００分間かけて添加し、銀ナノワイヤー分散液１を得た。

[0108] ＜＜銀ナノワイヤー分散液２＞＞

予め、下記の添加液Ａ、Ｇ、及びＨを調製した。

[0109] 〔添加液Ａ〕

硝酸銀粉末０．９０ｇを純水１５０ｍＬ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３００ｍＬになるように純水を添加した。

[0110] 〔添加液Ｇ〕

グルコース粉末１．０ｇを２８０ｍＬの純水で溶解して、添加液Ｇを調製した。

[0111] 〔添加液Ｈ〕

ＨＴＡＢ（ヘキサデシルー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。

[0112] 次に、以下のようにして、銀ナノワイヤー分散液２を調製した。

[0113] 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／ｍｉｎ、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８５℃まで昇温した。その後、攪拌回転数を１０００ｒｐｍとし、５時間加熱した。

[0114] ＜＜銀ナノワイヤー分散液３＞＞

添加する添加液Ａの硝酸銀濃度を２倍にして添加する以外は銀ナノワイヤー分散液２と同様にして銀ナノワイヤー分散液３を得た。

[0115] ＜＜銀ナノワイヤー分散液４＞＞

銀ナノワイヤー分散液３において、８５℃に昇温した後の攪拌回転数を１０００ｒｐｍではなく１００ｒｐｍに落とした以外は銀ナノワイヤー分散液２と同様にして銀ナノワイヤー分散液４を得た。

[0116] ＜＜銀ナノワイヤー分散液５＞＞

銀ナノワイヤー分散液２において、内温８５℃、攪拌回転数１０００ｒｐｍでの加熱時間を５時間から２時間に変更した以外は、銀ナノワイヤー分散液２と同様にして、銀ナノワイヤー分散液５を得た。

[0117] ［銀ナノワイヤーの平均短軸径（平均直径）及び平均長軸径］

透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ；日本電子株式会社製、ＪＥＭ－２０００ＦＸ）を用い、３００個の銀ナノワイヤーを観察し、銀ナノワイヤーの平均短軸径及び平均長軸径を求めた。

[0118] ＜＜サンプル液１の作成＞＞

銀ナノワイヤー分散液１を１００ｍｌ取り、日立製ＣＲ２１Ｇ遠心分離で６００００ｒｐｍ３０分の遠心分離を行い、上澄みを８０ｍｌ捨てた後、ＳＴＭ社の超音波分散機ＵＨ－３００を用いて超音波分散を５分行って分散した。ここにエタノールを８０ｍｌ加えるという遠心分離-上澄み除去-溶媒添加の操作を５回繰り返した後、遠心分離、上澄みを出来る限り除去し、超音波分散を行った。ここにエタノールではなくプロピレングリコールモノメチルエーテルを１００ｍｌ加え１０分間超音波分散を行い、サンプル液１を得

た。

[0119] ＜＜サンプル液２の作成＞＞

銀ナノワイヤー分散液１を銀ナノワイヤー分散液２に変更する以外はサンプル液１と同様にしてサンプル液２を作成した。

[0120] ＜＜サンプル液３の作成＞＞

銀ナノワイヤー分散液１を銀ナノワイヤー分散液３に変更する以外はサンプル液１と同様にしてサンプル液３を作成した。

[0121] ＜＜サンプル液４の作成＞＞

銀ナノワイヤー分散液３を１００ｍｌにソルスパース２４００ＳＣ（ゼネカ（株）製）の１％トルエン液４０ｍｌを加えて攪拌した。更にエタノール２００ｍｌを添加し１０分間攪拌を続けた。攪拌後に１６時間静置し、銀ナノワイヤーが抽出されたトルエン層のみを回収した。このトルエン溶液に更にエタノールを１００ｍｌ添加し、６０００ｒｐｍ３０分の遠心分離を行った。上澄みを出来る限り捨てた後にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを１００ｍｌ加え１０分間超音波分散を行い、サンプル液４を得た。

[0122] ＜＜サンプル液５の作成＞＞

銀ナノワイヤー分散液２を１０００ｍｌ取り、０．０２ｍｏｌ／ｌのポリビニルピロリドン（Ｋ－３０、和光純薬工業株式会社製）の水溶液を５００ｍｌ添加し、よく攪拌しながら等容量のエタノールを添加した。ろ過孔径０．２μｍ精密濾過膜ＵＮＡ６２０（旭化成株式会社製）、送液ポンプとしてイワキ製ＭＤＧＲ１５型ギヤポンプを用いて限外ろ過を行った。モジュールからの濾液が８００ｍｌになった時点で濃縮液にエタノール溶液を８００ｍＬ加える洗浄を連続して２回行った後、濃縮液が２００ｍｌになったらプロピレングリコールモノメチルエーテルを８００ｍＬ加える洗浄を４回行った。その後１００ｍｌまで濃縮を行いサンプル液５を得た。

[0123] ＜＜サンプル液６の作成＞＞

エタノール溶液を８００ｍｌ加える洗浄を２回行った後、プロピレングリ

コールモノメチルエーテルによる洗浄を行なわず、１００ｍｌまで濃縮を行う以外は、サンプル液５と同様にして、サンプル液６を得た。

[0124] ＜＜サンプル液７の作成＞＞

エタノールによる洗浄、プロピレングリコールモノメチルエーテルによる洗浄、及び濃縮を行わない銀ナノワイヤー分散液２そのものを、サンプル液７とした。

[0125] ＜＜サンプル液８の作成＞＞

限外ろ過時の送液ポンプを帝国電気製キャンドポンプ（Ｆ６０－３２１１Ｎ２ＢＬ）に変更する以外は、サンプル液５と同様にして、サンプル液８を得た。

[0126] ＜＜サンプル液９の作成＞＞

限外ろ過時の送液ポンプを日機装製３連式プランジャーポンプに変更する以外は、サンプル液５と同様にして、サンプル液９を得た。

[0127] ＜＜サンプル液１０の作成＞＞

限外ろ過時の送液ポンプを、イワキ製WM７２０型チュービングポンプに変更する以外は、サンプル液５と同様にして、サンプル液１０を得た。

[0128] ＜＜サンプル液１１の作成＞＞

プロピレングリコールモノメチルエーテルを８００ｍＬ加える洗浄を４回ではなく２回に変更する以外は、サンプル液１０と同様にして、サンプル液１１を得た。

[0129] ＜＜サンプル液１２の作成＞＞

銀ナノワイヤー分散液２を銀ナノワイヤー分散液５に変更する以外はサンプル液１０と同様にしてサンプル液１２を作成した。

[0130] ＜＜サンプル液１３の作成＞＞

銀ナノワイヤー分散液２を銀ナノワイヤー分散液３に変更する以外はサンプル液１０と同様にしてサンプル液１３を作成した。

[0131] ＜＜サンプル液１４の作成＞＞

銀ナノワイヤー分散液２を銀ナノワイヤー分散液４に変更する以外はサン

プル液１０と同様にしてサンプル液１４を作成した。

[0132] ＜＜サンプル液１５の作成＞＞

限外ろ過時の送液ポンプを兵神装備製モーノポンプ（ＮＬ２０）に変更する以外は、サンプル液１３と同様にして、サンプル液１５を得た。

[0133] ＜＜サンプル液１６の作成＞＞

限外ろ過時の送液ポンプをタクミナ製ダイヤフラムポンプ（ＴＰＬ１ＭＣ－０１４－６Ｔ６－ＣＷ－４－Ｓ）に変更する以外は、サンプル液１３と同様にして、サンプル液１６を得た。

[0134] ＜＜サンプル液１７の作成＞＞

限外ろ過時の送液ポンプを大同メタル製ロータリーポンプ（ＲＰＤＴＲ２１０ＣＯＭＴ２１２２４３）に変更する以外は、サンプル液１３と同様にして、サンプル液１７を得た。

[0135] ＜＜サンプル液１８の作成＞＞

銀ナノワイヤー分散液３を１０００ｍｌ取り、０．０２ｍｏｌ／ｌのポリビニルピロリドン（Ｋ－３０、和光純薬工業株式会社製）の水溶液を５００ｍｌ添加し、よく攪拌しながら等容量のエタノールを添加した。ろ過孔径０．２μｍ精密濾過膜ＵＮＡ６２０（旭化成株式会社製）、送液ポンプとしてイワキ製ＷＭ７２０型チュービングポンプを用いて限外ろ過を行った。モジュールからの濾液が８００ｍＬになった時点で濃縮液にエタノール溶液を８００ｍｌ加える洗浄を連続して２回行った後、濃縮液が２００ｍｌになったら水／１－プロパノール＝１／１（質量）溶液を８００ｍＬ加える洗浄を４回行った後そのまま１００ｍｌまで濃縮を行い、サンプル液１８を得た。

[0136] ＜＜透明導電性塗布膜の作成＞＞

上記サンプル液１～５、８～１８をＰＥＴ基材上に表面抵抗がほぼ同じになるようにバーの番手を調整してバーコート塗布した。サンプル液６、７については、ヘイズ値が３．０％を超えるまで塗布量を増やしたが、表面抵抗を１５０Ω／□以下に調整することはできなかった。

[0137] 透明導電性インク、及び塗布膜において、折れ曲がっているワイヤーの割

合、導電率、透過率、ヘイズ値を測定した。測定方法は以下の通りである。

[0138] ＜折れ曲がっているワイヤーの割合＞

インクについては、メッシュに滴下したインクをＴＥＭ（日本電子株式会社製、ＪＥＭ－２０００ＦＸ）で観察し、１００００本のワイヤーについて折れ曲がっているワイヤーの割合を数えた。

[0139] 塗布膜については、塗布膜をＳＥＭ（日立製作所製、Ｓ－５２００）で観察し、１００００本のワイヤーについて折れ曲がっているワイヤーの割合を数えた。

[0140] 折れ曲がっているワイヤーの割合は、インクと塗布膜でほぼ同じであった。

[0141] ＜ヘイズ・光透過率の測定＞

形成後の導電層（又は被転写体に転写した導電層）を、ガードナー社製ヘイズガードプラスを用いて、Ｃ光源下のＣＩＥ視感度関数ｙについて、測定角０°で測定した。

[0142] ＜表面抵抗の測定＞

形成後の導電層（又は被転写体に転写した導電層）を、表面抵抗計（三菱化学株式会社製、Ｌｏｒｅｓｔａ－ＧＰ　ＭＣＰ－Ｔ６００）を用いて、表面抵抗を測定した。

[0143] パターニングサンプルの抵抗値は、実際の微細パターンの導電部を測定するのは難しいため、実パターンと同サンプル中に評価用パターン（１００ｍｍ□）を入れておき、導電部の抵抗を測定した。これを５箇所で実施し、平均値を求めた。

[0144] ＜湿熱耐久性＞

パターン化導電性部材を、８５℃／８５％ＲＨ（相対湿度）の環境下に１２０時間暴露し、暴露前の抵抗値をＲ０、暴露後の抵抗値をＲとして、下記のランク付けを行った。なお、ランクの数字は大きいほど性能が良いことを示しており、ランク３以上では実用上問題の無いレベルである。

[0145] 〔評価基準〕

５：　Ｒ/ＲＯが１．１以下、０．９以上

４：　Ｒ/ＲＯが１．２以下、０．８以上

３：　Ｒ/ＲＯが１．３以下、０．７以上

２：　Ｒ/ＲＯが１．５以下、０．７以上

１：　Ｒ/ＲＯが１．５以上、または０．７以下

得られた結果を図２の表に示す。

[0146] 図２の表の結果から分かるように、少なくとも金属ナノワイヤーを含有する透明導電性塗布膜において、前記金属ナノワイヤーのうち折れ曲がっているワイヤーの割合が１０％以下であることで、高い導電性を維持しつつ透過率を高くしヘイズ値を下げることができることが分かる。そして、金属ナノワイヤーのうち折れ曲がっているワイヤーの割合が１０％以下であり、且つ導電性インク中の伝道度が、１ｍＳ／ｃｍ以下であることで、表面抵抗が１５０Ω／□以下、ヘイズが１．０％以下、透過率が９２％以上である透明導電性塗布膜を得ることができることが分かる。

[0147] （（実施例２））

＜＜導電層転写材料＞＞

＜＜クッション層の作製＞＞

基材としての平均厚み３０μｍのポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム上に、下記組成のクッション層用塗布液を塗布し、乾燥させて、平均厚み１０μｍのクッション層を形成した。

[0148] －クッション層用塗布液の組成－

・メチルメタクリレート／２－エチルヘキシルアクリレート／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体（共重合組成比（モル比）＝５５／３０／１０／５、重量平均分子量＝１０万、ガラス転移温度（Ｔｇ）＝７０℃）・・・６．０質量部

・スチレン／アクリル酸共重合体（共重合組成比（モル比）＝６５／３５、重量平均分子量＝１万、ガラス転移温度（Ｔｇ）＝１００℃）・・・１４．０質量部

・ＢＰＥ－５００（新中村化学株式会社製）・・・９．０質量部

・メガファックＦ－７８０－Ｆ（大日本インキ化学工業株式会社製）・・０．５質量部

・メタノール・・・１０．０質量部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート・・・５．０質量部

・メチルエチルケトン・・・５５．５質量部

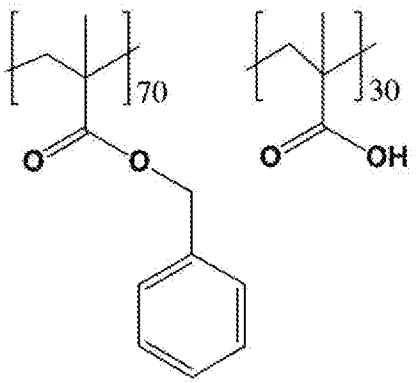
＜＜導電層の作製＞＞

－バインダー（Ａ－１）の合成－

共重合体を構成するモノマー成分として、７．７９ｇのメタクリル酸および３７．２１ｇのベンジルメタクリレートを使用し、ラジカル重合開始剤として０．５ｇのアゾビスイソブチロニトリルを使用し、これらを５５．００ｇのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）中において重合反応させることにより下記構造を有するバインダー（Ａ－１）のＰＧＭＥＡ溶液（固形分濃度：４０質量％）を得た。なお、重合温度は、温度６０℃乃至１００℃に調整した。

[0149] 分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）を用いて測定した結果、ポリスチレン換算による重量平均分子量（Ｍｗ）は３０，０００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は２．２１であった。

[0150] [化1]



[0151] －ネガ型導電層用組成物の調製－

上記バインダー（Ａ－１）０．２４１質量部、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ（日本化薬株式会社製）０．２５２質量部、ＩＲＧＡＣＵＲＥ３７９（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製）０．０２５２質量部、架橋剤としてのＥＨＰＥ－３１５０（ダイセル化学株式会社製）０．０２３７質量部、メガファックＦ７８１Ｆ（ＤＩＣ株式会社製）０．０００３質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）０．９６１１質量部、及び１－メトキシ－２－プロパノール（ＭＦＧ）４４．３質量部、前記銀ナノワイヤーのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート分散液（サンプル液１～１７）を加え、攪拌し、ネガ型導電層用組成物を調製した。

[0152] －導電層の形成－

得られたネガ型導電層用組成物を、表面抵抗がほぼ同じになるように、前記クッション層を形成したフィルム上に塗布し、乾燥させて、平均厚み０．１μｍの導電層を形成した。以上により、導電層転写材料を作製した。

[0153] ここで、導電層における金属ナノワイヤー以外の成分の含有量Ａと、金属ナノワイヤーの含有量Ｂとの質量比（Ａ／Ｂ）が０．６であった。

[0154] ＜パターニング処理＞

被転写体（厚み０．７ｍｍのガラス基板）に、各導電層転写材料の導電層及びクッション層を転写した後、以下の方法により、ラインアンドスペース(以下、Ｌ／Ｓという)＝１００μｍ／１００μｍのストライプ状パターンを作製した。なお、クッション層は、シャワー現像により除去される。

[0155] 〔パターニング条件〕

マスク上から、高圧水銀灯ｉ線（３６５ｎｍ）を１００ｍＪ／ｃｍ^2（照度２０ｍＷ／ｃｍ２）露光を行った。露光後の基板を、純水５，０００ｇに炭酸水素ナトリウム５ｇと炭酸ナトリウム２．５ｇを溶解した現像液でシャワー現像３０秒間を行った。シャワー圧は０．０４ＭＰａ、ストライプパターンが出現するまでの時間は１５秒間であった。次に、純水のシャワーでリンスした。

[0156] 実施例１のサンプル液を上記導電層に入れた場合にも同様に本発明の折れ曲がりの少ないナノワイヤーは透過率が高く低ヘイズな効果が得られた。

[0157] （（実施例３））

＜ゾルゲルマトリックス導電層材料＞

＜＜ＰＥＴ基板の作製＞＞

基材としての平均厚み１２５μｍのポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム表面を１Ｊ／ｍ^{2}のコロナ放電処理を施した後、下記組成の接着用溶液１を塗布し１２０℃で２分乾燥させ、厚さが０．１１μｍの接着層１を形成した。次に、前述の第一の接着層を付与したＰＥＴ基板に、１Ｊ／ｍ^{2}のコロナ放電処理を施した。その後このＰＥＴ基板に下記組成の接着用溶液２を塗布し１７０℃で１分間乾燥させ、厚さが０．５μｍの接着層２を形成した。次に、前述の第一及び第二の接着層を付与したＰＥＴ基板に、下記組成の接着用溶液３を塗布し、１２０℃で１分間乾燥させて、平均厚み１ｎｍの接着層３を形成した。

[0158] 下記の配合で接着用溶液１、２および３を調製した。

[0159] －接着用溶液１－

・タケラック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

（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ＢＬ、固形分濃度４３％、三洋化成工業（株）製）

・水 ９４．４部

－接着用溶液２－

・テトラエトキシシラン ５．０部

（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

（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

（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

（スノーテックスＯ、平均粒子径１０ｎｍから２０ｎｍ、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、三洋化成工業（株）製）

・界面活性剤　０．２部

（サンデットＢＬ、固形分濃度４３％、三洋化成工業（株）製）

上記接着用溶液２は、以下のようにして調製した。

[0160] 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、テトラメトキシシランを、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、接着用塗布液２とした。

[0161] －接着用溶液３－

・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　０．０２部

・蒸留水　９９．８部

接着用溶液３は、以下の方法で調製した。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に水を加え、１時間攪拌し、接着用溶液３とした。

[0162] ＜＜導電性層の作製＞＞

前記接着層３まで形成した基材表面を１J／ｍ２のコロナ放電処理を施した後、下記組成の導電性層塗布液を前記基板に塗布し、１２０℃で１分乾燥させ、厚さが０．０４μｍの導電性層を形成し、実施例３の導電性部材を得た。

[0163] ー導電性層塗布液の調製ー

下記組成のアルコキシド化合物の溶液を６０℃で１時間撹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部と前記実施例１で得られた「サンプル液１８」１６．５６部を混合し、さらに蒸留水で希釈して導電性層形成用塗布液を得た。

ーアルコキシド化合物の溶液ー

・テトラエトキシシラン（化合物（ＩＩ））　５．０部

（ＫＢＥ－０４、信越化学工業（株）製）

・１%酢酸水溶液　１０．０部

・蒸留水　４．０部

＜パターニング＞

上記で得られた導電性部材について、以下の方法によりパターニング処理を行った。スクリーン印刷は、ミノグループ社製ＷＨＴ－３型とスキージＮｏ．４イエローを使用した。パターニングを形成するための銀ナノワイヤーの溶解液はＣＰ－４８Ｓ－Ａ液と、ＣＰ－４８Ｓ－Ｂ液（いずれも、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、ヒドロキシメ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＝５０μｍ／５０μｍ）を用いた。上記パターニング処理を行い、導電性領域と非導電性領域とを含む導電性層を形成した。

[0164] 実施例３の導電層でも同様に本発明の折れ曲がりの少ないナノワイヤーは透過率が高く、低ヘイズな効果が得られた。

符号の説明

[0165] １０…ワイヤー、１２…外接、１４…長軸径、１６…短軸径、Ｒ…外接の曲率半径

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも金属ナノワイヤーを含有する透明導電性塗布膜において、

前記金属ナノワイヤーのうち折れ曲がっているワイヤーの割合が１０％以下であり、表面抵抗が１５０Ω／□以下、ヘイズ値が１．０％以下である透明導電性塗布膜。

[請求項2] 前記折れ曲がっているワイヤーの割合が２．５％以下である請求項１に記載の透明導電性塗布膜。

[請求項3] 透過率が９２％以上である請求項１又は２に記載の透明導電性塗布膜。

[請求項4] ヘイズ値が０．６％以下である請求項１～３の何れか１つに記載の透明導電性塗布膜。

[請求項5] 前記金属ナノワイヤーのアスペクト比が数平均で２０以上である請求項１～４の何れか１つに記載の透明導電性塗布膜。

[請求項6] 前記金属ナノワイヤーの長軸径が数平均で１μｍ以上である請求項１～５の何れか１つに記載の透明導電性塗布膜。

[請求項7] 前記金属ナノワイヤーの短軸径が数平均で５０ｎｍ以下である請求項１～６の何れか１つに記載の透明導電性塗布膜。

[請求項8] 前記金属ナノワイヤーの短軸径が数平均で３０ｎｍ以下である請求項１～７の何れか１つに記載の透明導電性塗布膜。

[請求項9] 前記金属ナノワイヤーの短軸径が数平均で２０ｎｍ以下である請求項１～８の何れか１つに記載の透明導電性塗布膜。

[請求項10] 金属ナノワイヤー分散液調製における精製工程が限外ろ過方式であり、限外ろ過で用いる送液ポンプがチューブポンプ、モーノポンプ、ダイヤフラムポンプ、ロータリーポンプの何れかである金属ナノワイヤー分散液を塗布して塗膜を形成して作成した、請求項１～９の何れか１つに記載の透明導電性塗布膜。

[請求項11] 少なくとも金属ナノワイヤーを含有する透明導電性インクにおいて

、

前記金属ナノワイヤーのうち折れ曲がっているワイヤーの割合が１０％以下であり、且つ、伝導度が１ｍＳ／ｃｍ以下である透明導電性インク。

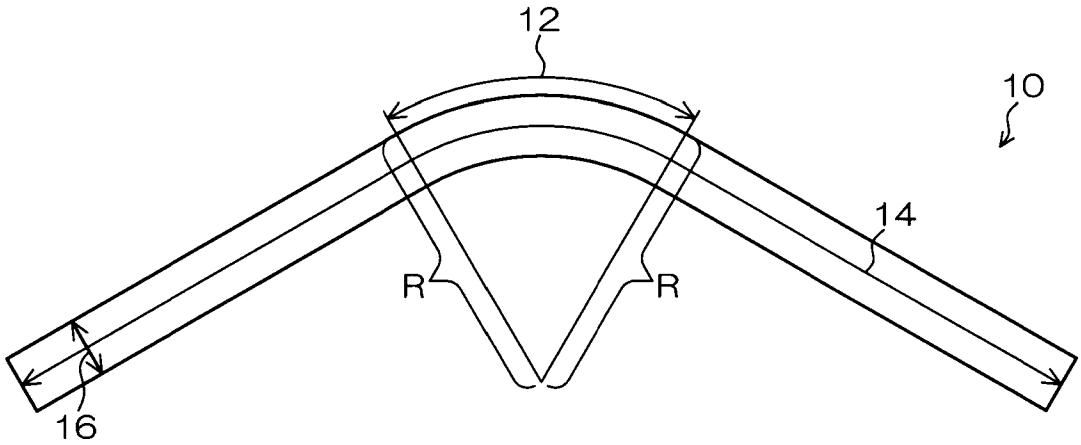
[請求項12] 前記透明導電性インク中のＢｒ含量が、インク中の金属ナノワイヤー固形分含量当たり、５０００ｐｐｍ以下である請求項１１に記載の透明導電性インク。

[請求項13] 金属ナノワイヤー分散液調製における精製工程が限外ろ過方式であり、限外ろ過で用いる送液ポンプがチューブポンプ、モーノポンプ、ダイヤフラムポンプ、ロータリーポンプの何れかである金属ナノワイヤー分散液で作成した、請求項１１又は１２に記載の透明導電性インク。

[請求項14] 請求項１～１０の何れか１つに記載の透明導電性塗布膜を用いたタッチパネル。

[請求項15] 請求項１１～１３の何れか１つに記載の透明導電性インクを用いて作成するタッチパネル。

[図1]



[図2]

サンプル液番号	Ag合成液番号	形状			回転 rpm	処理方法	折れたワイヤー割合/%	分散液伝導度 mS/cm	分散液中の金属ワイヤー固形分あたりのBr量 (mg/kg)	導電率 Ω/□	透過率 %	ヘイズ %	湿熱耐久性
		短径/nm	長径/μm	アスペクト比									
1	1	70	10	140	1000	遠心分離	18	0.23	2470	107	88	1.32	5
2	2	25	10	140	1000	遠心分離	29	0.23	2325	109	88	1.20	5
3	3	17	8	140	1000	遠心分離	32	0.22	2105	103	89	1.10	5
4	3	17	8	475	1000	抽出	37	0.28	2485	104	88	1.12	5
5	2	25	10	300	1000	限外ろ過（ギヤポンプ）	17	0.24	2210	105	91	1.02	5
6	2	25	8	475	1000	限外ろ過（ギヤポンプ）	4.5	4.20	>10000	2300	83	3.12	1
7	2	25	8	475	1000	なし	0.8	81.0	>10000	9600	80	5.20	1
8	2	25	8	300	1000	限外ろ過（キャンドポンプ）	20	0.25	2280	105	91	1.05	5
9	2	25	8	300	1000	限外ろ過（プランジャーポンプ）	12	0.20	2340	105	91	0.95	5
10	2	25	8	300	1000	限外ろ過（チューブポンプ）	2.2	0.20	2497	104	93	0.51	5
11	2	25	8	300	1000	限外ろ過（チューブポンプ）	1.5	0.95	4500	103	92	0.88	4
12	5	25	2	80	1000	限外ろ過（チューブポンプ）	2.3	0.21	2533	108	92	0.73	5
13	3	17	8	475	1000	限外ろ過（チューブポンプ）	2.5	0.23	2360	105	95	0.28	5
14	4	17	8	475	100	限外ろ過（チューブポンプ）	1.8	0.20	2280	107	96	0.22	5
15	3	17	8	300	1000	限外ろ過（モーノポンプ）	2.3	0.19	2198	106	95	0.27	5
16	3	17	8	300	1000	限外ろ過（ダイヤフラムポンプ）	2.0	0.21	2602	105	96	0.24	5
17	3	17	8	300	1000	限外ろ過（ローターリーポンプ）	2.5	0.24	2550	107	95	0.28	5
18	3	17	8	300	1000	限外ろ過（チューブポンプ）	2.2	0.23	2350	104	95	0.26	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/073263

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01B5/14(2006.01)i, *B82Y30/00*(2011.01)i, *G06F3/041*(2006.01)i, *H01B1/00*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01B5/14, B82Y30/00, G06F3/041, H01B1/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2011/001961 A1 (DIC Corp.), 06 January 2011 (06.01.2011), entire text; all drawings & JP 4737348 B & EP 2450915 A1 & CN 102576582 A & TW 201120919 A & KR 10-2012-0036870 A	1-9,14 10-13,15
Y	WO 2009/107694 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 03 September 2009 (03.09.2009), claims 1 to 5; paragraph [0041] & TW 200946266 A	10,13
Y	JP 2011-151014 A (Fujifilm Corp.), 04 August 2011 (04.08.2011), paragraph [0063] & WO 2011/078305 A1 & CN 102667969 A	10,13

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 November, 2012 (16.11.12)	27 November, 2012 (27.11.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/073263

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/134536 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 25 November 2010 (25.11.2010), paragraph [0056] (Family: none)	11-13,15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０７３２６３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B5/14(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, G06F3/041(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B5/14, B82Y30/00, G06F3/041, H01B1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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
X Y	WO 2011/001961 A1（ＤＩＣ株式会社）2011.01.06, 全文、全図 & JP 4737348 B & EP 2450915 A1 & CN 102576582 A & TW 201120919 A & KR 10-2012-0036870 A	1-9,14 10-13,15
Y	WO 2009/107694 A1（株式会社クラレ）2009.09.03, 請求項１～５、段落【００４１】 & TW 200946266 A	10,13
Y	JP 2011-151014 A（富士フイルム株式会社）2011.08.04, 段落【００６３】 & WO 2011/078305 A1 & CN 102667969 A	10,13

☑　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 １６．１１．２０１２	国際調査報告の発送日 ２７．１１．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　３２３９ ▲辻▼　弘輔 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	WO 2010/134536 A1（コニカミノルタホールディングス株式会社）2010.11.25, 段落【００５６】（ファミリーなし）	11-13,15