

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6356453号
(P6356453)

(45) 発行日 平成30年7月11日 (2018. 7. 11)

(24) 登録日 平成30年6月22日 (2018. 6. 22)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 27/18 (2006. 01)

B 3 2 B 27/18 J

B 3 2 B 7/02 (2006. 01)

B 3 2 B 7/02 I O 3

H O 1 B 17/60 (2006. 01)

H O 1 B 17/60 C

H O 1 B 3/40 (2006. 01)

H O 1 B 17/60 K

H O 1 B 3/44 (2006. 01)

H O 1 B 17/60 Z

請求項の数 6 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-62375 (P2014-62375)
 (22) 出願日 平成26年3月25日 (2014. 3. 25)
 (65) 公開番号 特開2014-208469 (P2014-208469A)
 (43) 公開日 平成26年11月6日 (2014. 11. 6)
 審査請求日 平成29年2月15日 (2017. 2. 15)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-74106 (P2013-74106)
 (32) 優先日 平成25年3月29日 (2013. 3. 29)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002004
 昭和電工株式会社
 東京都港区芝大門1丁目13番9号
 (74) 代理人 100102716
 弁理士 在原 元司
 (74) 代理人 100122275
 弁理士 竹居 信利
 (72) 発明者 内田 博
 千葉県市原市八幡海岸通5-1 昭和電工
 株式会社内

審査官 久保田 葵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電パターン形成用基板、透明導電パターン形成基板及び透明導電パターン形成基板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属ナノワイヤを含む透明導電パターンが形成された基板を製造するための透明導電パターン形成用基板であって、表面に T g が 2 0 0 以下の非晶性の熱可塑性樹脂または T g が 2 0 0 以下の硬化性樹脂プレポリマーで光照射により三次元架橋構造となる硬化性樹脂よりなる透明樹脂層が形成されており、前記透明樹脂層が環状ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂、エチレンビニルアルコール共重合樹脂のいずれかにより構成されていることを特徴とする透明導電パターン形成用基板。

【請求項 2】

上記基板がガラス、ポリイミド、結晶性を有し融点が 2 0 0 以上の熱可塑性樹脂または T g が 2 0 0 以上の熱硬化性樹脂により構成されている請求項 1 に記載の透明導電パターン形成用基板。

【請求項 3】

基板表面に形成され、T g が 2 0 0 以下の非晶性の熱可塑性樹脂または、光焼成前には三次元架橋していない硬化性樹脂プレポリマーが光照射により三次元架橋された硬化性樹脂よりなる透明樹脂層と、

前記透明樹脂層上に所定のパターン形状で堆積され、かつ外周で接合された交差部を有する金属ナノワイヤを含む透明導電パターンと、

を備え、前記透明樹脂層が環状ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹

脂、ポリビニルブチラール樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂、エチレンビニルアルコール共重合樹脂のいずれかにより構成されている透明導電パターン形成基板。

【請求項 4】

上記基板がガラス、ポリイミド、結晶性を有し融点が 200 以上の熱可塑性樹脂または Tg が 200 以上の熱硬化性樹脂により構成されている請求項 3 に記載の透明導電パターン形成基板。

【請求項 5】

基板表面に Tg が 200 以下の非晶性の熱可塑性樹脂または光焼成前には三次元架橋していない硬化性樹脂プレポリマーよりなる透明樹脂層を形成し、

前記透明樹脂層上に金属ナノワイヤを所定のパターン形状に堆積し、

前記堆積された金属ナノワイヤに、パルス幅が 20 マイクロ秒から 50 ミリ秒であるパルス光を照射して前記金属ナノワイヤの外周交差部を接合し、前記透明樹脂層が環状ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂、エチレンビニルアルコール共重合樹脂のいずれかにより構成されていることを特徴とする透明導電パターン形成基板の製造方法。

【請求項 6】

前記パルス光をフラッシュランプを備える光源から照射する請求項 5 に記載の透明導電パターン形成基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明導電パターン形成用基板、透明導電パターン形成基板及び透明導電パターン形成基板の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

透明導電膜は、液晶ディスプレイ (LCD)、プラズマディスプレイパネル (PDP)、有機エレクトロルミネッセンス (OLED)、太陽電池 (PV) およびタッチパネル (TP) の透明電極、帯電防止 (ESD) フィルムならびに電磁波遮蔽 (EMI) フィルム等の種々の分野で使用されており、(1) 低い表面抵抗、(2) 高い光線透過率、(3) 高い信頼性が要求される。

【0003】

例えば、LCD の透明電極に対しては、表面抵抗が $10 \sim 300 \text{ } \Omega/\square$ の範囲内にあり、光線透過率が可視光域で 85 % 以上であることが要求されている。さらに好ましい範囲は、表面抵抗が $20 \sim 100 \text{ } \Omega/\square$ 、光線透過率が 90 % 以上である。OLED の透明電極に対しては、表面抵抗が $10 \sim 100 \text{ } \Omega/\square$ の範囲内にあり、光線透過率が可視光域で 80 % 以上であることが要求されている。さらに好ましい範囲は、表面抵抗が $10 \sim 50 \text{ } \Omega/\square$ 、光線透過率が 85 % 以上である。PV の透明電極に対しては、表面抵抗が $5 \sim 100 \text{ } \Omega/\square$ の範囲内にあり、光線透過率が可視光域で 70 % 以上であることが要求されている。さらに好ましい範囲は、表面抵抗が $5 \sim 20 \text{ } \Omega/\square$ 、光線透過率が 70 % 以上である。TP の電極に対しては、表面抵抗が $100 \sim 1000 \text{ } \Omega/\square$ の範囲内にあり、光線透過率が可視光域で 85 % 以上であることが要求されている。さらに好ましくは、表面抵抗が $150 \sim 500 \text{ } \Omega/\square$ の範囲内にあり、光線透過率が可視光域で 90 % 以上である。ESD フィルムに対しては、表面抵抗が $500 \sim 10000 \text{ } \Omega/\square$ の範囲内にあり、光線透過率が可視光域で 90 % 以上であることが要求されている。さらに好ましくは、表面抵抗が $1000 \sim 5000 \text{ } \Omega/\square$ の範囲内にあり、光線透過率が可視光域で 95 % 以上である。

【0004】

上記透明電極に用いられる透明導電膜には、従来、ITO (酸化インジウム錫) が用いられてきた。しかし、ITO に用いられるインジウムはレアメタルであるため、近年は供給及び価格の安定化が課題となっている。また、ITO の製膜には、高真空を必要とする

10

20

30

40

50

スパッタリング法や蒸着法等が用いられているため、真空製造装置が必要となり、製造時間が長くなる上コストも高くなる。更に、ITOは曲げ等の物理的な応力によってクラックが発生し壊れ易いため、フレキシブル性を具備した基板に対して適用することが困難である。そのため、これらの問題点を解消したITO代替材料の探索が進められている。

【0005】

そこで、「ITO代替材料」の中でも、真空製造装置の使用が不要である塗布製膜可能な材料として、例えば、(i)ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホン酸)(PEDOT:PSS)(たとえば特許文献1参照)等の高分子系導電材料並びに(ii)金属ナノワイヤを含有する導電性材料(たとえば特許文献2および非特許文献1参照)及び(iii)カーボンナノチューブを含有する導電性材料(たとえば特許文献3参照)等の導電性成分を含有する導電性材料が報告されている。

10

【0006】

これらの中でも(ii)の金属ナノワイヤを含有した導電性材料は、低表面抵抗かつ高光線透過率を示すことが報告されており(たとえば特許文献2および非特許文献1参照)、更に、フレキシブル性も有しているため、「ITO代替材料」として好適である。

【0007】

ここで、透明導電膜は、透明電極として使用するために用途に応じたパターン形成を必要とする。金属ナノワイヤを含有した導電性材料にパターンを形成する方法として、非特許文献1、特許文献2、特許文献4にフォトリソグラフィー法が開示されている。

【0008】

20

しかし、上記フォトリソグラフィー法では、遮光マスクを使用したパターン形成工程、現像工程等が必要であり、製造工程が複雑であった。また、現像工程により銀ナノワイヤ等の金属ナノワイヤの一部が除去されるので、金属ナノワイヤを無駄に消費してしまう上に、現像液の廃液処理が必要となる場合もあった。

【0009】

そこで、金属ナノワイヤをインクジェット印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷のような印刷法により、直接パターン形成することが望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

30

【特許文献1】特開2004-59666号公報

【特許文献2】特表2009-505358号公報

【特許文献3】特開2003-100147号公報

【特許文献4】特開2012-9383号公報

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】Shih-Hsiang Lai, Chun-Yao Ou, Chia-Hao Tsai, Bor-Chuan Chuang, Ming-Ying Ma, and Shuo-Wei Liang; SID Symposium Digest of Technical Papers, Vol. 39, Issue 1, pp. 1200-1202 (2008)

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかし、金属ナノワイヤを含有する導電性インクを使用してガラス基板、ポリイミドのような高耐熱性(熱硬化)樹脂基板あるいは二軸延伸ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム等の結晶性を有する熱可塑性樹脂基板(フィルム)にパターン印刷する場合には、金属ナノワイヤの基板への接着性が十分に確保できなかった。

【0013】

本発明の目的は、ガラス基板、高耐熱性(熱硬化性)樹脂基板あるいは結晶性を有する熱可塑性樹脂基板等への金属ナノワイヤ層の接着性を確保できる透明導電パターン形成用基板、透明導電パターン形成基板及び透明導電パターン形成基板の製造方法を提供するこ

50

とにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記目的を達成するために、本発明の一実施形態は、金属ナノワイヤを含む透明導電パターンが形成された基板を製造するための透明導電パターン形成用基板であって、表面にTgが200以下の非晶性の熱可塑性樹脂またはTgが200以下の硬化性樹脂プレポリマーで光照射により三次元架橋構造となる硬化性樹脂よりなる透明樹脂層が形成されている。

【0015】

また、本発明の他の実施形態は、透明導電パターン形成基板であって、基板表面に形成され、Tgが200以下の非晶性の熱可塑性樹脂または、光焼成前には三次元架橋していない硬化性樹脂プレポリマーが光照射により三次元架橋された硬化性樹脂よりなる透明樹脂層と、前記透明樹脂層上に所定のパターン形状で堆積され、かつ外周で接合された交差部を有する金属ナノワイヤを含む透明導電パターンと、を備える。

【0016】

上記透明樹脂層は、環状ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂、エチレンビニルアルコール共重合樹脂、アクリル樹脂のいずれかにより構成されている。上記基板がガラス、ポリイミド、結晶性を有する（融点が200以上の）熱可塑性樹脂基板あるいはTgが200以上の熱硬化性樹脂により構成されている。

【0017】

また、本発明のさらに他の実施形態は、透明導電パターン形成基板の製造方法であって、基板表面にTgが200以下の非晶性の熱可塑性樹脂または光焼成前には三次元架橋していない硬化性樹脂プレポリマーよりなる透明樹脂層を形成し、前記透明樹脂層上に金属ナノワイヤを所定のパターン形状に堆積し、前記堆積された金属ナノワイヤに、パルス幅が20マイクロ秒から50ミリ秒であるパルス光を照射して前記金属ナノワイヤの外周交差部を接合する。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、ガラス基板、高耐熱性樹脂基板あるいは結晶性を有する熱可塑性樹脂基板等への金属ナノワイヤ層の接着性を確保できる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】実施形態にかかる透明導電パターンが形成された基板の断面図である。

【図2】パルス光の定義を説明するための図である。

【図3】実施例で作製した銀ナノワイヤのSEM像を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明を実施するための形態（以下、実施形態という）を、図面に従って説明する。

【0021】

図1には、実施形態にかかる透明導電パターンが形成された基板の断面図が示される。図1において、透明導電パターンは、基板10の表面に形成された透明樹脂層12上に、所定のパターン形状に堆積され、かつ外周で接合された交差部を有する金属ナノワイヤを含む透明導電パターン14が積層されたものである。また、透明樹脂層12は、金属ナノワイヤを含む透明導電パターン14との接着性を付与するための層である。なお、表面に透明樹脂層12が形成された基板10を透明導電パターン形成用基板ととらえてもよい。本明細書において「透明導電パターン形成用基板」とは基板表面に透明導電パターンが形成されていない（形成前）基板を意味し、「透明導電パターン形成基板」とは基板表面に透明導電パターンが形成された（形成後）基板を意味する。

【0022】

基板10の材料としては、例えばガラスまたはポリイミド、結晶性を有する（融点が200以上の）熱可塑性樹脂（二軸延伸ポリエチレンテレフタレート等）基板あるいはTgが200以上の熱硬化性樹脂が挙げられる。基板10は、高い光線透過率と低いヘイズ値を有することが好ましいことからガラスまたは透明なTgが200以上の熱硬化性樹脂であることがより好ましい。また、基板10には、更に、TFT素子等の回路が形成されていてもよく、カラーフィルター等の機能性材料が形成されていてもよい。また基板10は種々の機能を持つ複数の基材からなる積層構造を有するものでもよい。

【0023】

透明樹脂層12を構成する樹脂の性質としては、光学的に透明であること、溶剤乾燥後にタックフリー（非粘着性）に近くなること（少なくともスクリーン印刷やグラビアオフセット印刷ができること）、光照射によりAgナノワイヤ等の金属ナノワイヤとの密着性を確保できること等が挙げられる。本明細書において「光学的に透明」とは、全光線透過率が80%以上であり、ヘイズ値が10%以下であるものを意味する。透明樹脂層が光照射時に発生する熱を吸収することにより軟化する透明樹脂層を用いることにより、光照射によりAgナノワイヤ等の金属ナノワイヤとの密着性を確保することができる。そのため、上記樹脂はTg（ガラス転移温度）が200以下である非晶性の熱可塑性樹脂またはTgが200以下であり、光焼成前には三次元架橋していない硬化性樹脂プレポリマーで光照射により三次元架橋構造となる硬化性樹脂であり、Tgは160以下であることがより好ましく、130以下であることがさらに好ましい。Tgが200以下であっても結晶性を有する熱可塑性樹脂または光照射前に既に三次元架橋している硬化性樹脂を用いた場合、光焼成時に軟化が十分起こらずAgナノワイヤ等の金属ナノワイヤとの密着性を十分確保することができない。一方、タックフリーのものであればTgの下限値は特にないが、-50以上であることが好ましく、0以上であることがより好ましい。光照射前は前記タックフリーに近い状態であり、かつTgが200以下の硬化性樹脂プレポリマーであり、光照射により硬化し、Tgが200以上になり耐溶剤性を向上するものであると更に好ましい。なお、上記プレポリマーとは、熱または光により三次元架橋構造となる硬化性樹脂前駆体（組成物）を意味し、例えばジアリルフタレート（DAP）プレポリマー、ウレタンアクリレートプレポリマー等が挙げられる。

【0024】

上記熱可塑性樹脂の具体例としては、環状ポリオレフィン樹脂（シクロオレフィンコポリマー（COC）、シクロオレフィンポリマー（COP））、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂（フェノキシタイプ）、ポリビニルブチラル樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂、エチレンビニルアルコール共重合樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。

【0025】

透明樹脂層12の厚さは、0.2~10μm、より好ましくは0.5~2μmが好ましい。また、透明樹脂層12は、基板10の表面の全面に形成してもよいし、金属ナノワイヤを含む透明導電パターン14の形状に合わせて、同じパターンで形成してもよい。

【0026】

金属ナノワイヤを含む透明導電パターン14は、後述する分散媒中に金属ナノワイヤを分散した導電性インクを用いて、グラビア印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷、フレキソ印刷、ドロップコート等により、基板10の表面に形成された透明樹脂層12上に所定の形状にパターン印刷を行い、パルス光を照射することにより形成される。なお、パターン印刷には、透明樹脂層12の全面にベタ塗りすることを含む。また、透明導電パターン14は、金属ナノワイヤにより構成されるが、金属ナノワイヤの代わりに、または金属ナノワイヤとともに金属ナノチューブを使用してもよい。上記パターン印刷後、風乾、加熱処理等により乾燥して透明樹脂層12上に金属ナノワイヤ及び/または金属ナノチューブを堆積し、堆積された金属ナノワイヤ及び/または金属ナノチューブにパルス光を照射すると、金属ナノワイヤ及び/または金属ナノチューブの交差する外周部が接合され、透明且つ導電性の透明導電パターン14が構成される。この際透明樹脂層12が軟化し

、金属ナノワイヤ及び/または金属ナノチューブの少なくとも一部が透明樹脂層 1 2 に食いこむことにより密着性が向上する。

【0027】

なお、図 1 に示されるように、本実施形態にかかる透明導電パターンは、透明樹脂層 1 2 上に金属ナノワイヤを含む透明導電パターン 1 4 が積層された 2 層構造となっているが、これには限定されず、適宜な機能を有する層、例えば耐熱層をさらに含み、3 層構造または 4 層以上の構造としてもよい。耐熱性の高くない材料（二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム等）を基板材料として適用する場合基板への熱ダメージを抑制する耐熱層を基板表面に設けることが好ましい。耐熱層としては例えばガラス転移温度（ T_g ）が 200 以上である樹脂層を適用できる。

10

【0028】

上記分散媒としては、金属ナノワイヤを良好に分散する観点から、水、エタノール、イソプロピルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール（PGME）、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、ジブロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジブロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリブロピレングリコール、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テルピネオール、ジヒドロテルピネオール、ジヒドロテルピニルモノアセテート、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、エチルラクテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジブチルエーテル、オクタン、トルエンが好ましく、テルピネオールが特に好ましい。これらの溶媒は単独で用いても、2 種以上を混合して用いてもよい。

20

【0029】

上記透明導電パターン 1 4 を構成する金属ナノワイヤまたは金属ナノチューブとは、径の太さがナノメートルオーダーのサイズである金属であり、金属ナノワイヤはワイヤ状、金属ナノチューブはポーラスあるいはノンポーラスのチューブ状の形状を有する導電性材料である。本明細書において、「ワイヤ状」と「チューブ状」はいずれも線状であるが、前者は中央が中空ではないもの、後者は中央が中空であることを意図する。性状は、柔軟であってもよく、剛直であってもよい。金属ナノワイヤまたは金属ナノチューブは、いずれかを用いてもよく、両者を混合したものを用いてもよい。

30

【0030】

金属ナノワイヤまたは金属ナノチューブを構成する金属の種類としては、金、銀、白金、銅、ニッケル、鉄、コバルト、亜鉛、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、カドミウム、オスミウム、イリジウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種およびこれら金属を組み合わせた合金等が挙げられる。低い表面抵抗かつ高い全光線透過率を有する塗膜を得るためには、金、銀および銅のいずれかを少なくとも 1 種含むことが好ましい。これらの金属は導電性が高いため、所定の表面抵抗を得る際に、面に占める金属の密度を減らすことができるので、高い全光線透過率を実現できる。

40

【0031】

これらの金属の中でも、金または銀の少なくとも 1 種を含むことがより好ましい。最適な態様としては、銀のナノワイヤが挙げられる。

【0032】

透明導電層 1 4 を構成する金属ナノワイヤおよび金属ナノチューブの径の太さ、長軸の長さおよびアスペクト比は一定の分布を有することが好ましい。この分布は、本実施形態にかかる透明導電パターンの全光線透過率を高くかつ表面抵抗を低くするように選択される。具体的には、金属ナノワイヤおよび金属ナノチューブの径の太さの平均は、1 ~ 50

50

0 nmが好ましく、5 ~ 200 nmがより好ましく、5 ~ 100 nmがさらに好ましく、10 ~ 50 nmが特に好ましい。また、金属ナノワイヤおよび金属ナノチューブの長軸の長さの平均は、1 ~ 100 μm が好ましく、1 ~ 50 μm がより好ましく、2 ~ 50 μm がさらに好ましく、5 ~ 30 μm が特に好ましい。金属ナノワイヤおよび金属ナノチューブは、径の太さの平均および長軸の長さの平均が上記範囲を満たすとともに、アスペクト比の平均が5より大きいことが好ましく、10以上であることがより好ましく、100以上であることがさらに好ましく、200以上であることが特に好ましい。ここで、アスペクト比は、金属ナノワイヤおよび金属ナノチューブの平均的な径（直径）をb、長軸の平均的な長さをaと近似した場合、 a/b で求められる値である。a及びbは、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて測定できる。

10

【0033】

金属ナノワイヤの製造方法としては、公知の製造方法を用いることができる。例えば、銀ナノワイヤは、ポリオール（Poly-ol）法を用いて、ポリビニルピロリドン存在下で硝酸銀を還元することによって合成することができる（Chem. Mater., 2002, 14, 4736参照）。金ナノワイヤも同様に、ポリビニルピロリドン存在下で塩化金酸水和物を還元することによって合成することができる（J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 1733参照）。銀ナノワイヤおよび金ナノワイヤの大規模な合成および精製の技術に関しては国際公開公報WO2008/073143号パンフレットと国際公開第2008/046058号パンフレットに詳細な記述がある。ポーラス構造を有する金ナノチューブは、銀ナノワイヤを鋳型にして、塩化金酸溶液を還元することにより合成することができる。ここで、鋳型に用いた銀ナノワイヤは塩化金酸との酸化還元反応により溶液中に溶け出し、結果としてポーラス構造を有する金ナノチューブができる。（J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 3892 - 3901参照）。以後本明細書において「金属ナノワイヤ」とは「金属ナノワイヤ」と「金属ナノチューブ」を総称する。

20

【0034】

本実施形態において、上記導電性インク中の金属ナノワイヤの含有量は、金属ナノワイヤの良好な分散性並びに得られる透明導電パターン14の良好なパターン形成性、高い導電性及び良好な光学特性の観点から、導電性インク総質量に対して、金属ナノワイヤが0.01 ~ 10質量%の量であり、より好ましくは0.05 ~ 2質量%の量である。金属ナノワイヤが0.01質量%未満であると、所望の導電性を確保するには、透明導電膜層を非常に厚く印刷する必要があり印刷の難易度が高くなる上に、乾燥時にパターンが維持し難くなる。また、10質量%を超えると所望の透明度を確保するには、非常に薄く印刷する必要があり、この系も印刷が難しくなる。

30

【0035】

以上のようにして得られた透明導電パターンの表面抵抗および全光線透過率は、透明導電パターン14の膜厚、及び導電性インク中の金属ナノワイヤの濃度の調整により、所望の値とすることができる。

【0036】

一般に膜厚が厚いほど、表面抵抗および全光線透過率は低くなる。また、分散媒中の金属ナノワイヤの濃度が高いほど、表面抵抗および全光線透過率は低くなる。

40

【0037】

上記のようにして得られた塗膜は、表面抵抗の値が5 ~ 1000 / \square であり、かつ全光線透過率が80%以上であることが好ましく、表面抵抗の値が10 ~ 200 / \square であり、かつ全光線透過率が90%以上であることがより好ましい。

【0038】

本実施形態にかかる導電性インクは、印刷パターンを乾燥するだけでもある程度表面抵抗が低くなるが、より効率的に低くするために、パルス光を照射する。

【0039】

本明細書中において「パルス光」とは、光照射期間（照射時間）が短時間の光であり、

50

光照射を複数回繰り返す場合は図2に示すように、第一の光照射期間（on）と第二の光照射期間（on）との間に光が照射されない期間（照射間隔（off））を有する光照射を意味する。図2ではパルス光の光強度が一定であるように示しているが、1回の光照射期間（on）内で光強度が変化してもよい。上記パルス光は、キセノンフラッシュランプ等のフラッシュランプを備える光源から照射される。このような光源を使用して、上記基板に堆積された金属ナノワイヤにパルス光を照射する。n回繰り返し照射する場合は、図2における1サイクル（on + off）をn回反復する。なお、繰り返し照射する場合には、次パルス光照射を行う際に、基板10を室温付近まで冷却できるようにするため基板10側から冷却することが好ましい。

【0040】

また、上記パルス光としては、1 pm ~ 1 mの波長範囲の電磁波を使用することができ、好ましくは10 nm ~ 1000 μmの波長範囲の電磁波（遠紫外から遠赤外まで）、さらに好ましくは100 nm ~ 2000 nmの波長範囲の電磁波を使用することができる。このような電磁波の例としては、ガンマ線、X線、紫外線、可視光、赤外線、マイクロ波、マイクロ波より長波長側の電波等が挙げられる。なお、熱エネルギーへの変換を考えた場合には、あまりに波長が短い場合には、パターン印刷を行う基板10（樹脂基板）、透明樹脂層12等へのダメージが大きく好ましくない。また、波長が長すぎる場合には効率的に吸収して発熱することが出来ないのが好ましくない。従って、波長の範囲としては、前述の波長の中でも特に紫外から赤外の範囲が好ましく、より好ましくは100 ~ 2000 nmの範囲の波長である。

【0041】

パルス光の1回の照射時間（on）は、光強度にもよるが、20マイクロ秒 ~ 50ミリ秒の範囲が好ましい。20マイクロ秒よりも短いと金属ナノワイヤの焼結が進まず、導電膜の性能向上の効果が低くなる。また、50ミリ秒よりも長いと光劣化、熱劣化により基板10、透明樹脂層12へ悪影響を及ぼすことがあり、また金属ナノワイヤが吹き飛びやすくなる。より好ましくは40マイクロ秒 ~ 10ミリ秒である。上記理由により、本実施形態では連続光ではなくパルス光を用いる。パルス光の照射は単発で実施しても効果はあるが、上記の通り繰り返し実施することもできる。繰り返し実施する場合照射間隔（off）は20マイクロ秒 ~ 5秒、より好ましくは2ミリ秒 ~ 2秒の範囲とすることが好ましい。20マイクロ秒よりも短いと、連続光に近くになってしまい、一回の照射後に放冷される間も無く照射されるので、基板10が加熱され温度が高くなって劣化する可能性がある。また、5秒よりも長いとプロセス時間が長くなるので量産には好ましくない。

【0042】

本実施形態にかかる透明導電パターンを製造する場合は、分散媒中に金属ナノワイヤを分散した導電性インクを用いて基板10の透明樹脂層12上に任意の形状のパターンを印刷し、風乾、加熱処理等により乾燥させた後、このパターンにキセノン式のパルス式照射ランプ等を用いて、パルス幅（on）が20マイクロ秒 ~ 50ミリ秒、より好ましくは40マイクロ秒 ~ 10ミリ秒であるパルス光を照射して金属ナノワイヤ相互の外周交差部を接合する。ここで、接合とは、金属ナノワイヤ同士の外周交差部において、ナノワイヤまたはナノチューブの材料（金属）がパルス光を吸収し、内部発熱が起こり交差部分がより強固に接続されることであり、このために表面抵抗が下がるものと思われる。この接合により、交差部分でのナノワイヤ間の接続面積が増え表面抵抗を下げるができる。このように、パルス光を照射して金属ナノワイヤの交点を接合することにより、金属ナノワイヤが網目状となった導電層が形成される。このため、透明導電パターンの導電性を向上でき、その表面抵抗値は、5 ~ 1000 / となる。なお、金属ナノワイヤが形成する網目は、間隔を空けずに密集している状態では好ましくない。間隔を空けないと光の透過率が低下するからである。

【0043】

また、パルス光照射後は、透明導電パターンの上部に保護フィルムを貼付し透明導電パターンを保護することが好ましい。保護フィルムにより透明導電パターン14を被覆する

10

20

30

40

50

ことにより透明導電パターン 14 の基板 10 からの剥離を抑制できる。保護フィルムの材質に特に制限はないが、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、セルロース樹脂、ビニルアルコール樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、シクロオレフィン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ABS樹脂等の熱可塑性樹脂、光硬化性樹脂および熱硬化性樹脂などの公知のコーティング材料を用いることができる。保護フィルムの膜厚は、1 μm 以上 188 μm 以下が好ましく、5 μm 以上 100 μm 以下が好ましい。

【実施例】

【0044】

以下、本発明の実施例を具体的に説明する。なお、以下の実施例は、本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

【0045】

< 銀ナノワイヤの作製 >

ポリビニルピロリドン K-90 ((株) 日本触媒社製) (0.049 g)、 AgNO_3 (0.052 g) および FeCl_3 (0.04 mg) を、エチレングリコール (12.5 ml) に溶解し、150 で 1 時間加熱反応した。得られた析出物を遠心分離により単離し、析出物を乾燥して目的の銀ナノワイヤを得た。図 3 (a)、(b) に、得られた銀ナノワイヤの SEM 像を示す。使用した SEM は、日立ハイテク株式会社製 FE-SEM S-5200 である。

【0046】

図 3 (a)、(b) からわかるように、銀ナノワイヤは線状であり、その線状のワイヤの直径は約 70 nm、長さは 10 ~ 20 μm 程度であり、線状に成長しているものが全体の約 95 % 以上を占めた。なお、残りは粒状であった。

【0047】

上記エチレングリコール、ポリビニルピロリドン K-90、 AgNO_3 、 FeCl_3 は和光純薬工業株式会社製である。

【0048】

また、銀ナノワイヤの長さおよび直径は、SEM (日立ハイテク株式会社製 FE-SEM S-5200) で任意に 100 本の銀ナノワイヤを測定し、その平均値を求めた。

【0049】

< ガラス基板へのコーティング方法 >

20 cm 角で 0.7 mm 厚のガラス板 (日本電気硝子 (株) 製 OA-10GF、事前に 0.1 N NaOH アルカリ液で浸漬処理後、純水洗浄したもの) に、シクロオレフィンポリマーであるゼオノア 1020R (日本ゼオン (株) 製) をキシレンに 5 質量 % で溶解したものを、バーコーターで 5 μm 厚で塗布し、150 の高温槽で 2 時間乾燥した (実施例 1)。

【0050】

また、ゼオノアの代わりにポリカーボネート樹脂パンライト AD5503 (帝人化成製) を塩化メチレンに 2 質量 % 溶解したもの (実施例 2)、エチレンビニルアルコール共重合体クラレエパールレジン F101A をジメチルスルフォキシドに 5 質量 % 溶解したもの (実施例 3)、高分子型エポキシ樹脂 (フェノキシ樹脂) jER1256 (三菱化学 (株) 製) を γ -ブチロラクトンに 10 質量 % 溶解したもの (実施例 4)、スミカエクスル PES3600P をジメチルスルフォキシドに 5 質量 % 溶解したもの (比較例 1) を用いて上記と同様にバーコーターで塗布した。なお、比較例 2 として、前記樹脂をコーティングしないガラス基板も準備した。

【0051】

< 透明導電パターンの作製 >

上記銀ナノワイヤをエタノールに分散し (0.25 質量 %)、この溶液を前記樹脂をコーティングした 20 cm 角のガラス基板及び前記樹脂をコーティングしない 20 cm 角のガラス基板上にドロップコートにより 3 滴塗布し、6 時間風乾することにより、上記銀ナ

10

20

30

40

50

ノワイヤをガラス基板上に堆積した。

【 0 0 5 2 】

次に、ガラス基板上に堆積した銀ナノワイヤに対して、NovaCentrix社製のキセノン照射装置Pulse Forge 3300を使用し、パルス光を照射して透明導電パターンを作製した。パルス光の照射条件（光源の駆動電圧（V）、照射時間（msec）、照射回数、照射間隔を表1の実施例1～4及び比較例1、2に示す。なお、表中のTgはNETZSCH-Geraetebau GmbH 製DSC 204 F1 Phoenix/-Sensorを用いて、室温から300℃までを10℃/分の昇温速度の条件で測定を行った。なお、Tgが100℃以下のものは測定開始温度を-50℃とした。

【 0 0 5 3 】

10

<透明導電パターンの表面抵抗値及び密着性の評価>

表1の実施例1～4及び比較例1、2の条件でパルス光を照射する前後の銀ナノワイヤの堆積層について、三菱化学株式会社製LORESTA-GP MCP-T610 4探針法表面抵抗率、体積抵抗率測定装置を使用して表面抵抗値を測定した。なお、TgはJIS K 7121に準じて補外ガラス転移開始温度を求めた。

【 0 0 5 4 】

また、密着性の評価としてカプトン粘着テープを用いて以下のように剥離試験を行った。

使用テープ：寺岡製作所製 No.650S #25 25mm幅

試験方法：上記テープを50mmの長さで切り出し、幅25mm、長さが25mmになるように透明導電パターンに接着させ、残りのテープ部分（剥がししろ）より粘着テープを剥離した。剥離後、テープが被着していた堆積層形成部分で、前記LORESTAを用いて表面抵抗を測定した。

20

【 0 0 5 5 】

測定結果を表1に示す。は剥離試験前とほぼ同等の表面抵抗であったもの。×は剥離試験後は表面抵抗が無限大になり、透明導電パターンがほぼ剥離していたものである。

【 0 0 5 6 】

【 表 1 】

	コーティング樹脂	Tg	照射条件				表面抵抗値		カプトンテープ剥離試験	
			電圧	時間	回数	照射間隔	照射前	照射後	照射前	照射後
V		μ sec		μ sec		Ω / □		照射前 照射後		
実施例1	ゼオノア1020R	134	600	60	3	200	—	120	×	○
実施例2	パンライトAD5503	153	600	60	5	200	—	150	×	○
実施例3	クラレエバールレジンF101A	53	600	60	2	200	—	130	○	○
実施例4	JE1256	98	600	60	3	200	—	110	○	○
比較例1	スミカエクスセルPES 3600P	225	600	60	3	200	—	105	×	×
比較例2	none		600	60	3	200	—	100	×	×

10

20

30

40

【 0 0 5 7 】

表1に示されるように、表面抵抗値は、すべてほぼ同等で、剥離試験の結果も、実施例

50

1～4の方が比較例1、2より良好であった。

【0058】

実施例5、比較例3

以下のようにベースフィルム（基板）、コーティング層（耐熱層）、接着層（透明樹脂層）の3層構造からなる透明導電パターン形成用基板を作製した。

【0059】

<コーティング層（耐熱層）用コーティング液の調製>

KAYARAD UX-5000（5官能ウレタンアクリレート、日本化薬（株）製）40質量部、KAYARAD DPHA（ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物、日本化薬（株）製）60質量部、Irgacure 184（1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、チバジャパン（株）製）2質量部を混合して、コーティング液とした。

10

【0060】

また、別途KAYARAD UX-5000（日本化薬（株）製）40質量部、KAYARAD DPHA（日本化薬（株）製）60質量部、AIBN（アゾイソブチロニトリル）0.02質量部を混合し、ガラス板中で40 - 1hr、60 - 3hr、120 - 1hrかけて硬化した硬化物のガラス転移温度が259であることを確認した。なお、ガラス転移温度は以下の条件で測定を行った。

【0061】

<ガラス転移温度（Tg）>

20

熱機械測定（TMA）により測定した。エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製TMA/SS6100熱機械的分析装置を使用し、温度範囲-10～300、昇温速度5/分、荷重20.0mNの条件で9×9×3mmの試験片を用いて測定を行った。得られた膨張曲線における転移に基づく変曲点前後の直線領域で各々引いた2本の直線の外挿線の交点の温度をガラス転移温度とした。

【0062】

上記コーティング液を、ベースフィルムであるルミラー125T60（株）東レ製二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム）にコーティングし、高圧水銀UVランプにより100mj/cm²を照射して硬化させた。これにより、硬化後5μmの厚みの耐熱層を形成した（2層基板：比較例3）。

30

【0063】

この耐熱層上にエチレンビニルアルコール共重合体クラレエパールレジンF101Aをジメチルスルフォキシドに5質量%溶解したものをバーコーターで塗布し、溶媒を乾燥し接着層を塗布した（3層（接着層/耐熱層/ベースフィルム）の透明導電パターン形成用基板：実施例5）。

【0064】

<透明導電パターンの作製>

上記銀ナノワイヤをエタノールに分散し（0.25質量%）、この分散液をベースフィルムであるルミラー125T60上にコーティング層を塗布して形成した2層（耐熱層/ベースフィルム）基板（比較例3）、及びコーティング層、接着層を順次塗布して形成した3層（接着層/耐熱層/ベースフィルム）基板（実施例5）の接着層上にドロップコートにより3滴塗布し、6時間風乾することにより、上記銀ナノワイヤを各基板上に堆積した。また、上記分散液をベースフィルムであるルミラー125T60上に直接堆積した（比較例4）。堆積した銀ナノワイヤに対して、実施例1～4、比較例1、2と同様にパルス光を照射して透明導電パターンを作製した。

40

【0065】

表2にパルス光を照射する前後の銀ナノワイヤの堆積層について、三菱化学株式会社製LORESTA-GP MCP-T610 4探針法表面抵抗率、体積抵抗率測定装置を使用して表面抵抗値を測定した結果を示す。また、密着性の評価として、実施例1～4、比較例1、2と同様にカプトンテープによる剥離試験の測定結果も併せて表2に示す。

50

はカプトンテープにより剥離せず、剥離試験前とほぼ同等の表面抵抗であったもの。×は剥離試験後は表面抵抗が無限大になり、透明導電パターンがほぼ剥離していたものである。

【 0 0 6 6 】

【表 2】

	基板構成	照射条件				表面抵抗値		カプトンテープ 剥離試験	
		電圧	時間	回数	照射間隔	照射前	照射後		
		V	μ sec		μ sec	Ω / □			
比較例3	2層基板	600	60	3	200	—	110	×	×
比較例4	単層基板	600	60	3	200	—	110	×	×
実施例5	3層基板	600	60	3	200	—	110	○	○

10

20

30

40

【 0 0 6 7 】

表 2 に示されるように、表面抵抗値は、すべてほぼ同等であり、剥離試験の結果は、実施例 5 の方が比較例 3、4 より良好であった。なお、比較例 4 では光照射により基板の濁りが生じる（ヘーズ値が上昇する）不具合も発生した。

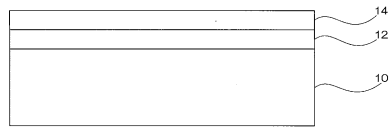
【符号の説明】

【 0 0 6 8 】

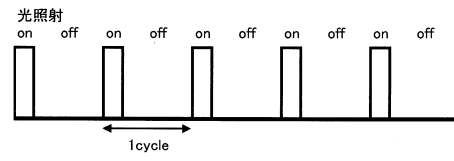
1 0 基板、1 2 透明樹脂層、1 4 透明導電パターン。

50

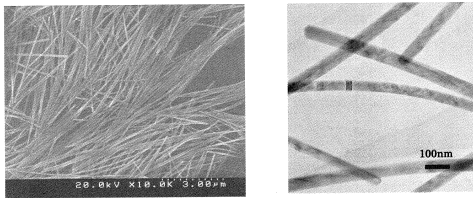
【図 1】



【図 2】



【図 3】



(a)

(b)

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
H 0 1 B	5/14	(2006.01)	H 0 1 B	3/40	C
H 0 1 B	13/00	(2006.01)	H 0 1 B	3/44	A
H 0 5 K	1/09	(2006.01)	H 0 1 B	3/44	M
H 0 5 K	3/12	(2006.01)	H 0 1 B	3/44	Z
			H 0 1 B	5/14	A
			H 0 1 B	5/14	B
			H 0 1 B	13/00	5 0 3 B
			H 0 1 B	13/00	5 0 3 D
			B 3 2 B	7/02	1 0 4
			H 0 5 K	1/09	A
			H 0 5 K	3/12	6 1 0 G
			H 0 5 K	3/12	6 1 0 B

- (56)参考文献 特表 2 0 1 2 - 5 2 7 0 7 1 (J P , A)
 特開 2 0 0 9 - 1 2 9 6 0 7 (J P , A)
 特開 2 0 1 4 - 1 3 3 3 5 6 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 7 / 0 2 2 2 2 6 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 9 - 0 9 4 0 3 3 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 1 1 8 6 1 7 (U S , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
 H 0 1 B 3 / 1 6 - 5 / 1 6、1 3 / 0 0 - 1 3 / 0 1 6
 1 3 / 3 4、1 7 / 5 6 - 1 9 / 0 4
 H 0 5 K 1 / 0 9、1 / 1 6、3 / 1 0 - 3 / 2 6、3 / 3 8