

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5599462号
(P5599462)

(45) 発行日 平成26年10月1日(2014. 10. 1)

(24) 登録日 平成26年8月22日(2014. 8. 22)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 B 5/14 (2006. 01)	H O 1 B 5/14 A
B 3 2 B 7/02 (2006. 01)	B 3 2 B 7/02 1 O 4
H O 1 B 13/00 (2006. 01)	H O 1 B 13/00 5 O 3 B
C O 8 J 7/04 (2006. 01)	C O 8 J 7/04 C F D D

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2012-520582 (P2012-520582)	(73) 特許権者	507224587
(86) (22) 出願日	平成22年3月19日(2010. 3. 19)		ケアストリーム ヘルス インク
(65) 公表番号	特表2012-533847 (P2012-533847A)		アメリカ合衆国 ニューヨーク ロチェス
(43) 公表日	平成24年12月27日(2012. 12. 27)		ター ペローナ ストリート 150
(86) 国際出願番号	PCT/US2010/000822	(74) 代理人	110001210
(87) 国際公開番号	W02011/008227		特許業務法人 Y K I 国際特許事務所
(87) 国際公開日	平成23年1月20日(2011. 1. 20)	(72) 発明者	ゾウ チャオフェン
審査請求日	平成25年3月1日(2013. 3. 1)		アメリカ合衆国 ミネソタ メイプルウッ
(31) 優先権主張番号	61/226, 366		ド イースト キング アヴェニュー 2
(32) 優先日	平成21年7月17日(2009. 7. 17)		432
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	エッカート カリッサ
			アメリカ合衆国 ミネソタ ブレイン バ
			ターン ストリート ノースイースト 1
			2096

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水溶性バインダを含む透明導電フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゼラチンおよび架橋剤を含む透明水溶性ポリマ内に分散された銀ナノワイヤのランダムネットワークを含み、前記架橋剤がビニルスルフォンを含み、前記ゼラチンが前記架橋剤により架橋されている、透明導電フィルム。

【請求項 2】

透明導電物品であって、

被覆された透明ポリエチレン・テレフタレート支持体と、

500 / s q 以下の表面抵抗率をもたらすのに十分な量で、ゼラチン・バインダおよび架橋剤内に分散された20～3300のアスペクト比、および350nm～1100nmの全スペクトル範囲にわたって少なくとも70%の透過率を有する銀ナノワイヤのランダムネットワークを含む透明導電フィルムと、

を含み、

前記透明ポリエチレン・テレフタレート支持体は、前記透明導電フィルムにより被覆されており、

前記架橋剤がビニルスルフォンを含み、前記ゼラチンが前記架橋剤により架橋されている、透明導電物品。

【請求項 3】

透明導電物品の形成の方法であって、

500 / s q 以下の表面抵抗率をもたらすのに十分な量でゼラチン・バインダおよび

10

20

架橋剤内に分散された500～1000のアスペクト比、および350nm～1100nmの全スペクトル範囲にわたって少なくとも70%の透過率を有する銀ナノワイヤの分散体を調製すること、

透明ポリエチレン・テレフタレート支持体上に前記分散体を被覆すること、

前記支持体上のコーティングを乾燥し、それによって銀ナノワイヤのランダムネットワークを形成すること、

を含み、

前記架橋剤がビニルスルフォンを含み、前記ゼラチンが前記架橋剤により架橋されている、方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、銀ナノワイヤのランダムネットワークおよび水溶性ポリマを含む電気透明導電フィルム、およびこれらのフィルムを製造および使用する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

透明導電フィルム(TCF)は、タッチパネルディスプレイ、液晶ディスプレイ、EL照明、有機発光ダイオード装置、および太陽電池などの用途において、近年、広範囲で使用されている。インジウムスズ酸化物(ITO)系透明導電フィルムが、その高い導電性、透明性、および比較的良好な安定性により、最近までほとんどの用途に一般的に好まれる透明導体であった。しかし、インジウムスズ酸化物系透明導電フィルムは、特にそれがフレキシブル基板上に堆積される場合には、インジウムのコストが高く、複雑で高価な真空蒸着装置および工程が必要であり、インジウムスズ酸化物の特有の脆性および割れる傾向によって限界があった。

20

【0003】

透明導電フィルムの特性を測定するための最も重要なパラメータのうちの2つは、全光透過率(%T)および膜面導電率である。光透過率が高くなると、ディスプレイ用途において画質が明瞭になり、照明および太陽エネルギー変換用途において効率が上がる。電力消費量を最小化することができるように、より低い抵抗率が、大部分の透明導電フィルムの用途に非常に望ましい。従って、透明導電フィルムのT/R比がより高ければ、透明導電フィルムはより良好である。

30

$T/R \text{ 比} = (\text{全透過率} \%) / (\text{膜面抵抗率})$

【0004】

米国特許出願公開第2006/0257638A1号は、カーボンナノチューブ(CNT)および塩化ビニル樹脂バインダを含む透明導電フィルムについて記載している。その結果生じる透明導電フィルムは、 $3 \times 10^{-9} \sim 7.05$ の範囲のT/R比を有していた。

【0005】

米国特許出願公開第2007/0074316A1号および同第2008/0286447A1号は、透明導電フィルムについて記載しており、基板上に銀ナノワイヤを堆積し、露出ナノワイヤ・ネットワークを形成し、続いて、銀ナノワイヤ・ネットワークをポリママトリクス材料で上塗りして透明導電フィルムを形成する。ポリアクリル酸塩やカルボキシル・アルキル・セルロース・ポリマなどのポリマ材料が、マトリックスのための有用な材料として示唆される。

40

【0006】

米国特許出願公開第2008/0292979号は、銀ナノワイヤを含む透明導電フィルム、または銀ナノワイヤおよびカーボンナノチューブの混合物について記載している。透明導電ネットワークが、バインダなしで、または写真品質画像組成で形成されている。透明導電フィルムは、ガラスおよびポリエチレン・テレフタレート(PET)支持体の両方の上に被覆された。

50

【 0 0 0 7 】

米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 1 3 0 4 3 3 A 1 号は、銀ナノワイヤのコーティングから形成されて、ネットワークを形成し、続いてウレタン・アクリレート・バインダの層で上塗りする透明導電フィルムについて記載している。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 2 5 7 6 3 8 号明細書

【 特許文献 2 】 米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 0 7 4 3 1 6 号明細書

【 特許文献 3 】 米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 2 8 6 4 4 7 号明細書

【 特許文献 4 】 米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 2 9 2 9 7 9 号明細書

【 特許文献 5 】 米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 1 3 0 4 3 3 号明細書

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

水性溶媒からの銀ナノワイヤの水溶性ポリマ分散体を被覆することによって、1工程で透明導電フィルムを調製することができることが望ましい。ポリマは、水溶液に容易に溶解できるべきであり、水溶液中で銀ナノワイヤの分散を促進することができ、銀ナノワイヤの存在下で強く耐久性のあるフィルムを形成することができる。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

本発明は、透明水溶性ポリマ内に分散された銀ナノワイヤのランダムネットワークを含む透明導電フィルムを提供する。

【 0 0 1 1 】

本発明は、また、透明導電物品であって、被覆された透明支持体と、水溶性ポリマ内に分散された銀ナノワイヤのランダムネットワークを含む透明導電フィルムと、を含む透明導電物品を提供する。

【 0 0 1 2 】

本発明は、さらに、透明導電物品の形成のための方法であって、水溶性ポリマの溶液内に銀ナノワイヤの分散体を調製すること、分散体を透明支持体上に被覆すること、支持体のコーティングを乾燥し、それによって銀ナノワイヤのランダムネットワークを形成すること、を含む、方法を提供する。

【 0 0 1 3 】

本発明は、さらに、透明導電物品の形成のための方法であって、水溶性ポリマの溶液内に銀ナノワイヤの分散体を調製すること、分散体を被覆、乾燥し、それによって銀ナノワイヤのランダムネットワークを形成すること、を含む、方法を提供する。

【 0 0 1 4 】

本発明は、また、透明導電物品であって、被覆された透明支持体と、少なくとも1つの水溶性ポリマおよび架橋剤を含むキャリア層と、ゼラチンまたは水溶性ポリマ内に分散された銀ナノワイヤのランダムネットワークを含む透明導電フィルムと、を含む透明導電物品を提供する。

【 0 0 1 5 】

本発明は、さらに、透明導電物品の形成の方法であって、ゼラチンまたはポリビニルアルコール・ポリマの溶液内に銀ナノワイヤの分散体を調製すること、2つ以上の水溶性ポリマの単一相混合物を含むキャリア層調合物を調製すること、透明支持体上にキャリア層調合物を被覆すること、キャリア層上にセルロース・エステル・ポリマの溶液内の銀ナノワイヤの分散体を被覆すること、支持体上のコーティングを乾燥し、それによって銀ナノワイヤのランダムネットワークを形成すること、を含む、方法を提供する。

【 0 0 1 6 】

本発明の他の態様、長所、および利点は、本出願で提供される詳細な説明、実施例、お

10

20

30

40

50

よび請求の範囲から明らかとなる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】実施例5に記載するようにポリマ・バインダとして水分散ポリウレタン S a n c u r e 8 4 3 を使用して被覆された透明導電フィルムの顕微鏡写真である。

【図2】実施例2に記載するようにバインダとしてポリビニルアルコールを使用する透明導電フィルムの顕微鏡写真である。

【図3】実施例7に記載するようにバインダとしてゼラチンを使用する透明導電フィルムの顕微鏡写真である。

【図4】実施例12に記載するように2層構造においてバインダとしてポリビニルアルコールを使用する透明導電フィルムの顕微鏡写真である。

10

【発明を実施するための形態】

【0018】

2009年7月17日にC h a o f e n g Z o u の名前で出願された、「水溶性バインダを含むナノワイヤ系透明導電フィルム」と表題をつけられた仮出願第61/226,366号から優先権が請求され、参照により本明細書に組み込まれる。

【0019】

<定義>

用語「導電層」または「導電フィルム」は、水溶性ポリマ・バインダ内に分散された銀ナノワイヤを含むネットワーク層を表す。

20

【0020】

用語「導電性」は、電気的な導電性を表す。

【0021】

用語「物品」は、支持体上の「導電層」または「導電フィルム」のコーティングを表す。

【0022】

用語「コーティング重量」、「コート重量」、および「被覆率」は同意語であり、通常、 g/m^2 または mol/m^2 などの単位面積当たりの重量またはモルで表される。

【0023】

用語「透明」は、相当量の散乱や吸収なしで可視光線を透過することができることを意味する。

30

【0024】

「ヘイズ」は、すべての方向に光を均一に拡散する広角散乱である。それは、平均して2.5度より高く入射ビームから外れる透過光線の割合である。ヘイズはコントラストを低減し、乳白色または濁った外観をもたらす。ヘイズ番号が低いほど、材料はかすみが少ない。

【0025】

用語「水性溶媒」は、水が液体成分として均一溶液中に最も大きな割合で存在することを意味する。

【0026】

用語「水溶性」は、溶質が水とともに均一溶液を形成する、または水が主成分である溶媒混合物を形成することを意味する。

40

【0027】

用語「1つ(a)」または「1つ(an)」は、その成分(例えば、本明細書に記載された防食剤、ナノワイヤ、およびポリマ)の「少なくとも1つ」を表す。従って、用語「銀ナノワイヤのランダムネットワーク」は、コーティング内の1以上のネットワークを表すことができる。

【0028】

さらに、この文献で言及される全ての出版物、特許、および特許文献は、参照により個別に組み込まれるように、参照によりそれらの全体が明細書に組み込まれるものとする。

50

【 0 0 2 9 】

< 銀ナノワイヤ >

銀ナノワイヤは、導電フィルム、および導電フィルムを使用して調製される物品に、導電率を付与する本質的な成分である。透明導電フィルムの導電率は、a) 単一のナノワイヤの導電性、b) 端子間のナノワイヤの数、およびc) ナノワイヤ間の接続性によって主として制御される。あるナノワイヤ濃度（パーコレーションしきい値とも表す）より下で、端子間の導電性は0であり、ナノワイヤが遠く離れて間隔をあけるので提供される連続的な電流路がないからである。この濃度より上で、使用できる少なくとも1つの電流路がある。より多くの電流路が提供されると、層の全抵抗は減少する。しかし、より多くの電流路が提供されると、導電フィルムの光透過率の割合は、ナノワイヤによる光吸収および散乱により減少する。また、導電フィルム内の銀ナノワイヤの量が増加すると、透明フィルムのヘイズは、銀ナノワイヤによる光散乱により増加する。同様の効果が、導電フィルムを使用して調製した透明物品で生じる。

10

【 0 0 3 0 】

1つの実施形態では、銀ナノワイヤは約20～約3300のアスペクト比（長さ／幅）を有する。他の実施形態では、銀ナノワイヤは、約500～1000のアスペクト比（長さ／幅）を有する。約5μm～約100μm（マイクロメートル）の長さおよび約30nm～約200nmの幅を有する銀ナノワイヤは有用である。約50nm～約120nmの幅および約15μm～約100μmの長さを有する銀ナノワイヤは、また、透明導電ネットワーク・フィルムの構成に役立つ。

20

【 0 0 3 1 】

銀ナノワイヤは、当該技術分野で公知の方法によって調製することができる。特に、銀ナノワイヤは、多価アルコール（例えば、エチレングリコールまたはプロピレングリコール）およびポリ（ビニルピロリドン）の存在下で銀塩（例えば、硝酸銀）の溶液相還元によって合成することができる。均一のサイズの銀ナノワイヤの大規模製造は、例えば、Ducamp - Sanguesa, C. et al. J. of Solid State Chemistry, (1992), 100, 272～280; Xia, Y. et al., Chem. Mater. (2002), 14, 4736～4745; および Xia, Y. et al., Nanoletters (2003) 3(7), 955～960に記載された方法によって調製することができる。

30

【 0 0 3 2 】

< 水溶性バインダ >

透明導電フィルムのための実際の製造工程については、コーティング溶液内に銀ナノワイヤなどの導電性成分とポリマ・バインダとの両方を有することが望ましく、重要である。水溶性ポリマ・バインダ溶液は、銀ナノワイヤの分散を促進するための分散剤として、および銀ナノワイヤの堆積がコーティング工程の間に全然生じないように銀ナノワイヤ・コーティング分散体を安定させるための粘性剤として2重の役割を果たす。これは、コーティング工程を単純化し、ワンパス・コーティングを可能にし、第1のコーティング露出銀ナノワイヤの現在使用されている方法が、透明導電フィルムを形成するために続いてポリマで過剰に被覆される弱く脆弱なフィルムを形成することを回避する。水溶液からのコーティングは、環境のため利益になり、製造中に揮発性有機化合物の放出を低減する。

40

【 0 0 3 3 】

透明導電フィルムが各種装置の用途に役立つためには、透明導電フィルムのバインダが、光学的に透明で可撓性で、さらに高い機械的強度、硬度、および良好な熱的安定性、良好な光安定性を有することも重要である。

【 0 0 3 4 】

さらに、重合体コーティング溶液中で銀ナノワイヤを分散、安定させるために、高い酸素含有量を有するポリマ・バインダの使用は有利である。水酸基やカルボキシレート基などの酸素含有基は、銀ナノワイヤ表面へ結合のための強い親和性を有しており、水性溶媒中の分散および安定を促進する。

50

【 0 0 3 5 】

銀ナノワイヤ系透明導体のためのバインダとしてポリビニルアルコールまたはゼラチンなどの水溶性ポリマの使用は、フィルム透過率と導電率との両方が非常に改善された優れた透明導電フィルムをもたらす。ポリウレタン・ポリマ・バインダの水分散体を使用して調製した同様の透明導電フィルムは、望ましくない透過率および導電率を示す。ポリビニルアルコールまたはゼラチン・ポリマ・バインダを使用して調製した透明導電フィルムは、また、ポリマ架橋剤をポリマ溶液に添加する場合には、優れた透明度、優れた引っかかり抵抗性、優れた硬度を示す。本発明によって調製した透明導電フィルムは約 3 5 0 n m ~ 約 1 1 0 0 n m の全スペクトル範囲にわたって少なくとも 7 0 % の透過率、および 5 0 0 / s q 以下の表面抵抗率をもたらす。

10

【 0 0 3 6 】

銀ナノワイヤおよび水溶性ポリマ・バインダを含む透明導電物品は、また、優れた透明度、高い引っかかり抵抗性、および硬度を示す。さらに、これらのポリマ・バインダを使用して調製した透明導電フィルムは、支持されたポリエステルをゼラチン副層であらかじめ被覆する場合には、ポリエチレン・テレフタレート (P E T) 支持体上に良好に接着する。

【 0 0 3 7 】

水溶性ポリマ・バインダは、乾燥透明導電フィルムの約 4 0 ~ 約 9 5 重量 % で存在する。好ましくは、それらは、乾燥フィルムの約 6 0 ~ 約 8 5 重量 % で存在する。

【 0 0 3 8 】

いくつかの構成では、ゼラチンまたはポリビニルアルコール・ポリマ・バインダの 5 0 重量 % 以下が、1 以上のさらなるポリマと取り替えることができる。これらのポリマは、ゼラチンまたはポリビニルアルコール・ポリマ・バインダと互換性があるべきである。互換によって、ポリマが、乾燥時に透明単一相混合物を形成することが意味される。さらなる 1 つのポリマまたは複数のポリマは、支持体への接着性を促進する、硬度および引っかかり抵抗性を改善するなどのさらなる利点をもたらすことができる。水溶性アクリル系ポリマは、さらなるポリマとして特に好ましい。そのようなポリマの例は、ポリアクリル酸ポリアクリルアミド、およびその共重合体である。上記のように、すべてのポリマの合計重量 % は、乾燥透明導電フィルムの約 5 0 ~ 約 9 5 重量 % である。好ましくは、すべてのポリマの全重量は、乾燥フィルムの約 7 0 ~ 約 8 5 重量 % である。

20

30

【 0 0 3 9 】

< 導電フィルムのコーティング >

透明導電層用の水性コーティング調合物は、様々な成分を水中で 1 以上のポリマ・バインダと混合することによって、またはメタノール、エタノール、プロパノール、またはアセトンなどの少量の水混和性溶媒と混合することによって調製することができる。銀ナノワイヤを含む透明フィルムは、線巻きロッドコーティング、浸漬コーティング、エア・ナイフ・コーティング、カーテン・コーティング、スライド・コーティング、スロット・ダイ・コーティング、ロール・コーティング、グラビア・コーティング、または押出コーティングなどの様々なコーティング手順を使用して水性溶媒調合物を被覆することによって調製することができる。界面活性剤および他のコーティング助剤は、コーティング調合物に含めることができる。

40

【 0 0 4 0 】

透明導電コーティングの有用なドライ・コーティング厚さは、約 0 . 0 5 ~ 約 2 . 0 μ m、好ましくは約 0 . 2 ~ 約 1 . 0 μ m である。

【 0 0 4 1 】

被覆および乾燥の際、透明導電フィルムは、1 , 0 0 0 / s q 未満、好ましくは 5 0 0 / s q 未満の表面抵抗率を有するべきである。

【 0 0 4 2 】

被覆および乾燥の際、透明導電フィルムは、できるだけ高い % 透過率を有するべきである。少なくとも 7 0 % の透過率が有用である。少なくとも 8 0 %、さらに少なくとも 9 0

50

%の透過率はさらに有用である。

【0043】

少なくとも80%の透過率および500 / sq以下の表面抵抗率を含むフィルムはより有用である。

【0044】

銀ナノワイヤが、少なくとも70%の透過率、500 / sq以下の表面抵抗率をもたらし、約20～約3300のアスペクト比を有するのに十分な量で存在し、約30 mg / m²～約120 mg / m²の量で存在する導電フィルムも有用である。

【0045】

約350 nm～約1100 nmの全スペクトル範囲にわたって少なくとも85%の透過率および500 / sq以下の表面抵抗率を有する導電フィルムが特に好ましい。

10

【0046】

銀ナノワイヤおよび水溶性ポリマ・バインダを含む透明導電フィルムは、また、優れた透明度、高い引っかかり抵抗性、および硬度を示す。

【0047】

必要に応じて、透明導電フィルムの引っかかり抵抗性および硬度が、架橋剤を使用することによって改善されて、ゼラチンまたはポリビニルアルコール・ポリマ・バインダを架橋することができる。コハク酸、マレイン酸またはホウ酸などのアルデヒドまたはポリカルボン酸は、ポリビニルアルコール・バインダ用の典型的な架橋剤である。ビニルスルホンは、ゼラチン・バインダ用の典型的な架橋剤である。ビニルスルホンの代表例は、ビス(ビニルスルホニル)-メタン(BVSM)、ビス(ビニルスルホニルメチル)エーテル(BVSE)、およびビス(ビニルスルホニル-エチル)エーテル(BSEE)である。

20

【0048】

<透明支持体>

1つの実施形態では、導体材料は支持体上に被覆される。支持体は硬質または可撓性であってもよい。

【0049】

適切な硬質基板としては、例えば、ガラス、アクリル、ポリカーボネート等が挙げられる。

【0050】

導体材料が可撓性支持体上に被覆される場合には、支持体は、任意の所望の厚さを有し、1以上のポリマ材料を含む可撓性透明ポリマ・フィルムであることが好ましい。支持体は、導電層の被覆および乾燥の間に寸法安定性を示し、かつ上地層との適切な接着性を有することが必要とされる。そのような支持体を作製するための有用なポリマ材料としては、ポリエステル[ポリ(エチレン・テレフタレート)(PET)およびポリ(エチレン・ナフタレート)(PEN)など]、セルロース・アセテート、および他のセルロース・エステル、ポリビニル・アセタール、ポリオレフィン、ポリカーボネート、およびポリスチレンが挙げられる。好ましい支持体は、ポリエステルやポリカーボネートなどの良好な熱安定性を有するポリマを含む。支持体材料は、収縮を低減し、かつ寸法安定性を促進するために処理またはアニールしてもよい。それらは、また、水系ポリマ・コーティング層の接着性を向上するために処理してもよい。透明多層支持体も使用することができる。

30

40

【0051】

<支持体上への導電フィルムのコーティング>

透明導電物品は、線巻きロッドコーティング、浸漬コーティング、エア・ナイフ・コーティング、カーテン・コーティング、スライド・コーティング、スロット・ダイ・コーティング、ロール・コーティング、グラビア・コーティング、または押出コーティングなどの様々なコーティング手順を使用して、透明支持体上に上記水性溶媒系調合物を被覆することによって調製することができる。

【0052】

または、透明導電物品は、透明支持体上に上記のように調製した透明導電フィルムを積

50

層することによって調製することができる。

【0053】

いくつかの実施形態では、2つ以上の水溶性ポリマの単一相混合物を含む「キャリア」層調合物を支持体上に直接適用し、それによって支持体と銀ナノワイヤ層との間に位置してもよい。キャリア層は、銀ナノワイヤを含む透明ポリマ層への支持体の接着を促進する役目をする。キャリア層調合物は、連続してまたは同時に透明導電銀ナノワイヤ層調合物の適用によって適用することができる。コーティングはすべて支持体上に同時に適用することが好ましい。キャリア層は、多くの場合、「接着促進層」、「中間層(interlayer)」、または「中間層(intermediate layer)」と呼ばれる。ここで使用されるように、これらの用語は同意語である。

10

【0054】

上記のように、1つの実施形態では、銀ナノワイヤのコーティング重量は、約20 mg/m² ~ 約500 mg/m²である。他の実施形態では、銀ナノワイヤのコーティング重量は、約20 mg/m² ~ 約200 mg/m²である。銀ナノワイヤが約30 mg/m² ~ 約120 mg/m²で被覆される実施形態も意図される。

【0055】

被覆および乾燥の際、透明導電物品は、1,000 /sq未満、好ましくは500 /sq未満の表面抵抗率を有するべきである。

【0056】

同様に、透明支持体への被覆および乾燥の際、透明導電物品は、できるだけ高い光透過率を有するべきである。少なくとも70%の透過率が有用である。少なくとも80%、さらに少なくとも90%の透過率がさらに有用である。

20

【0057】

少なくとも85%の透過率および500 /sq以下の表面抵抗率を含む物品が特に好ましい。

【実施例】

【0058】

本発明の実行を説明するために次の実施例を提供し、本発明はそれによって限定されることを意味しない。

【0059】

30

<実験および実施例のための材料および方法>

次の実施例で使用される材料はすべて、別段の定めがない限り、Aldrich Chemical社(ウィスコンシン州、ミルウォーキー)などの標準の商用ソースから容易に入手可能である。別段表されていない限り、すべての割合は重量による。次のさらなる方法および材料を使用した。

【0060】

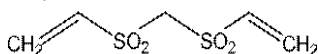
すべてのコーティング重量は、別段の定めがない限り、乾燥フィルムを表す。

【0061】

BVSMは、ビス(ビニルスルホニル)メタンを表わし、Eastman Kodak(ニューヨーク州、ロチェスター)から得られ、以下に示す構造を有する。

40

【化1】



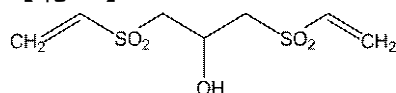
【0062】

Larostat 264Aは、BASF(ニュージャージー州、フォーハムパーク)から入手可能な硫酸エチル系カチオン第4級塩である。

【0063】

P-382(VS-1)は、米国特許第6,143,487号に記載されており、以下に示す構造を有する。

【化 2】



【 0 0 6 4 】

Gel 30 は、標準ゼラチンであり、Eastman Gelatin (ニューヨーク州、ロチェスター) から得られた。

【 0 0 6 5 】

Gel - PB は、フタル化ゼラチンであり、Eastman Gelatin (ニューヨーク州、ロチェスター) から得られた。

10

【 0 0 6 6 】

Marble gel は、Eastman Gelatin (ニューヨーク州、ロチェスター) から得られた。

【 0 0 6 7 】

PET は、ポリエチレン・テレフタレートであり、銀ナノワイヤ/ポリマ・コーティング用の支持体である。用語である支持体および基板は、本明細書において交換可能に使用される。

【 0 0 6 8 】

PVA - 1 は、89,000 ~ 98,000 の分子量を有するポリビニルアルコール (99% 加水分解) である。それは、Aldrich Chemical 社 (ウィスコンシン州、ミルウォーキー) から得られた。

20

【 0 0 6 9 】

PVA - 2 は、Elvanol 52 - 22 であり、DuPont 社 (デラウェア州、ウィルミントン) から入手可能な中間粘性の部分的に加水分解されたポリビニルアルコールである。

【 0 0 7 0 】

PVA - 3 は、Celvol 523 であり、Celanese Chemicals (テキサス州、ダラス) から入手可能なポリビニルアルコール樹脂である。

【 0 0 7 1 】

マイヤー棒は、1/2 インチ直径タイプの 303 ステンレス鋼コーティングロッドであり、R.D. Specialities 社 (ニューヨーク州、ウェブスター) から入手可能である。

30

【 0 0 7 2 】

Sancure 843 および Sancure 898 は、Lubrizol Advanced Materials 社 (オハイオ州、クリーヴランド) から入手可能な脂肪族水性ウレタン・ポリマ分散体である。

【 0 0 7 3 】

銀ナノワイヤは、Seashell Technologies, LLC (カリフォルニア州、ラホヤ) から得られた。それらは、実施例 1 ~ 6 用のサンプルの調製に使用された。

40

【 0 0 7 4 】

銀ナノワイヤは、Korte, K.E.; Skrabalak, S.E.; Xia, Y.; J. Materials Chem., 18, 437 ~ 441 (2008) の手順に従って調製した。それらは、実施例 7 ~ 12 用のサンプルの調製に使用された。

【 0 0 7 5 】

Zonyl (登録商標) FE - 300 は、DuPont Chemical Solutions Enterprise (デラウェア州、ウィルミントン) から入手可能な汎用非イオンフッ素系界面活性剤である。

【 0 0 7 6 】

[抵抗率の測定]

50

表面抵抗率は、Electronic Design To Market社（オハイオ州、トリード）から入手可能なR - C H E KモデルRC2175表面抵抗率計を使用して測定した。

【0077】

[透過率パーセントの測定]

透過率(%)は、BYK - Gardner（メリーランド州、コロンビア）から入手可能なHaze - gard Plus Hazemeterを使用して、従来の手段によってASTM D1003に従って測定した。一貫した透過率測定を提供するために、各実施例のサンプルのすべては、同じロットの支持体に被覆した。

【0078】

[接着性の測定]

ASTM D3359 - 92Aに従って行う「クロス・ハッチ」接着テストを使用してサンプルを評価した。被覆フィルムは、クロス・ハッチ・パターンで、カミソリ刀で切断し、1インチ(2.54cm)の広い片の市販の3Mタイプ610半透明粘着テープをパターン上に置き、その後、素早く外した。フィルム上に残されたコーティング量は、接着量である。接着テスト評価は0~5であり、0はコーティングの完全除去を称し、5はコーティングのどれも除去されていないことを表す。「3」以上の評価が許容可能であると考えられる。3Mタイプ610半透明粘着テープが、3M社（ミネソタ州、メープルウッド）から得られた。

【0079】

[透明導電コーティングの調製]

(透明導電フィルムの調製；実施例1、4、5および6)

ポリマ・プレミックス溶液0.5gに、表2に以下に示すように、脱イオン水0.4g、銀ナノワイヤ分散体を含む2 - プロパノール(5.09%銀ナノワイヤ)0.10g、およびZonyl FS - 300の0.01gを添加した。

【0080】

分散体を10分間ローラー・ミキサー上で混合して、均一分散体を得た。10マイヤー棒を使用して、7ミル(178μm)の透明ポリエチレン・テレフタレート支持体上に分散体を被覆した。結果生じるコーティングを、220°F(104℃)で10分間オーブン中で乾燥して、テストに適切な透明フィルムを得た。

【0081】

サンプルを、上記のように、表面抵抗率、%透過率、および支持体への接着性に関してテストした。

【0082】

(透明導電フィルムの調製；実施例2および3)

ポリマ・プレミックス溶液0.5gに、表2に以下に示すように、脱イオン水0.3g、銀ナノワイヤ分散体を含む2 - プロパノール(5.09%銀ナノワイヤ)0.10gを添加した。

【0083】

分散体を、5分間リスト攪拌機上で混合して均一分散体を得た。11マイヤー棒を使用して、7ミル(178μm)の透明ゲル下塗りポリエチレン・テレフタレート支持体上に分散体を被覆した。結果生じるコーティングを、210°F(98.9℃)で5分間オーブン中で乾燥して、テストに適切な透明フィルムを得た。

【0084】

サンプルを、上記のように、表面抵抗率、%透過率、および支持体への接着性に関してテストした。

【0085】

結果が、表1に以下に示されており、ポリビニルアルコールまたはゼラチンから被覆された透明導電フィルムが、同様に調製したが、水分散ポリウレタン・バインダを使用する透明導電フィルムよりはるかに低い抵抗率を有することを説明する。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 6 】

実施例 2 および 5 において調製したフィルムのサンプルの写真を得た。

【 0 0 8 7 】

図 1 は、実施例 5 に記載するように、バインダとして水分散ポリウレタンを使用して被覆した透明導電フィルムの顕微鏡写真である。顕微鏡写真は、ポリママトリクス中の銀ナノワイヤの凝集を示し、より劣った導電性を含むコーティングをもたらす。

【 0 0 8 8 】

図 2 は、実施例 2 に記載するようにバインダとしてポリビニルアルコールを使用して被覆した透明導電フィルムの顕微鏡写真である。顕微鏡写真は、ポリビニルアルコール・バインダ内に分散された相互接続した銀ナノワイヤの均一のネットワークを示す。このサンプルは、良好な導電性、良好な透明性、および P E T 支持体に対する良好な接着性を有する。銀ナノワイヤは、良好なパーコレーション・ネットワークの形成および良好な導電性をもたらすポリビニルアルコール・ポリマ・バインダ中で十分に分散される。

【 0 0 8 9 】

【 表 1 】

表 1

実施例	ポリマ	銀ナノワイヤ 寸法	抵抗率 (Ω/sq)	割合 透過率	T/R比	接着性
PET支持体	-	-	非導電性	88	-	-
1-発明	PVA-1	85nm/14.7 μm	70	83	1.19	0
2-発明	PVA-2	85nm/14.7 μm	310	84	0.19	5
3-発明	PVA-3	85nm/14.7 μm	250	83	0.33	5
4-発明	Gal-1	85nm/14.7 μm	40	84	2.10	0
5-非発明	PU-1	85nm/14.7 μm	700	83	0.12	0
6-非発明	PU-2	85nm/14.7 μm	800	84	0.11	0

【 0 0 9 0 】

【表 2】

表2

ポリマ・プレミックス	ポリマ(g)	脱イオン水	バイオサイド
PVA-1	Aldrich PVA (8g) (99%加水分解、90K)	192g	—
PVA-2	Elvanol (8g)	192g	—
PVA-3	Celvol 523 (8g)	192g	—
Gel-1	Gel-PB (8g)	192g	4-Cl-3, 5-ジメチ ルフェノール(0.04g)
PU-1	Sancure 843 (25g)	175g	—
PU-2	Sancure 898 (25g)	175g	—

【0091】

(透明導電フィルムの調製；実施例7、8および9)

表3に示すように調製した、50で溶解したゼラチン・プレミックス溶液0.4gに、脱イオン水0.7g、1% Larostat 264 Aを含む脱イオン水0.016g、1% BVSM (ゼラチン架橋剤)を含む水0.05g、銀ナノワイヤ分散体を含む2-プロパノール(5.5%銀ナノワイヤ)0.1gを添加した。

【0092】

結果生じた溶液を5分間リスト攪拌機上で混合して、均一分散体を得た。10マイヤー棒を使用して、4ミル(102 μm)の透明ゲル下塗りポリエチレン・テレフタレート支持体上に分散体を被覆した。結果生じるコーティングを205 °F(96.1)で5分間乾燥して、テストに適切な透明フィルムを得た。

【0093】

サンプルを、上記のように、表面抵抗率、%透過率、および支持体への接着性に関してテストした。

【0094】

(透明導電フィルムの調製；実施例10)

銀ナノワイヤ溶液に添加した1% BVSM溶液を1% P382溶液0.096gを含む脱イオン水と交換したこと以外、実施例7、8および9に関してこのフィルムを調製した。

【0095】

(透明導電フィルムの調製；実施例11)

ポリマ・プレミックス0.5gの溶液に、表3に示すように、脱イオン水0.3gおよび銀ナノワイヤ分散体を含む2-プロパノール(5.5%銀ナノワイヤ)0.1gを添加した。

【0096】

分散体を5分間リスト攪拌機上で混合して、均一分散体を得た。分散体を、11マイヤー棒を使用して、7ミル(178 μm)の透明ゲル下塗りポリエチレン・テレフタレート支持体上に被覆した。結果生じるコーティングを、205 °F(96.1)で5分間乾燥して、テストに適切な透明フィルムを得た。

【0097】

サンプルを、上記のように、表面抵抗率、%透過率、および支持体への接着性に関して

テストした。

【 0 0 9 8 】

(透明導電フィルムの調製 ; 実施例 1 2)

この導電フィルムを 2 層構造として調製した。第 1 のコーティング層を以下のように調製した。4 % ポリマ・プレミックス 5 g を、表 3 に示されるように調製し、脱イオン水 3 . 0 g および 3 0 % グリオキサルを含む水 0 . 1 5 g に添加した。溶液を、 1 0 マイヤー棒を使用して、4 ミル (1 0 2 μ m) の透明ゲル下塗りポリエチレン・テレフタレート支持体上に被覆した。結果生じるコーティングを、2 0 5 ° F (9 6 . 1) で 5 分間乾燥した。

【 0 0 9 9 】

下記手順を、銀ナノワイヤ・コーティング層を調製するために使用した。ポリマ・プレミックス 0 . 3 g の溶液に、表 3 に示すように、脱イオン水 0 . 6 5 g および銀ナノワイヤ分散体を含む 2 - プロパノール (5 . 5 % 銀ナノワイヤ) 0 . 1 g を添加した。

【 0 1 0 0 】

分散体を 5 分間リスト攪拌機上で混合して、均一分散体を得た。分散体を 1 1 マイヤー棒を使用して、グリオキサル / ポリマ・コーティングにわたって、4 ミル (1 0 2 μ m) の透明ゲル下塗りポリエチレン・テレフタレート支持体上に被覆した。結果生じるコーティングを、2 0 5 ° F (9 6 . 1) で 5 分間乾燥して、テストに適切な透明フィルムを得た。

【 0 1 0 1 】

サンプルを、上記のように、表面抵抗率、% 透過率、および支持体への接着性に関してテストした。非発明の実施例 5 および 6 からの結果が比較のために含まれている。

【 0 1 0 2 】

結果が、表 4 に示されており、ゼラチンまたはポリビニルアルコールから被覆された透明導電フィルムは、同様に調製されたが、水 / ポリウレタン分散バインダを使用する透明導電フィルムよりはるかに低い抵抗率を有することを説明する。

【 0 1 0 3 】

実施例 7 および 1 2 において調製したフィルムのサンプルの写真を得た。

【 0 1 0 4 】

図 3 は、実施例 7 に記載するように、バインダとしてゼラチンを使用する透明導電フィルムの顕微鏡写真である。顕微鏡写真は、ゼラチン・バインダ内に分散された相互接続した銀ナノワイヤの均一のネットワークを示す。サンプルは、下塗り P E T 支持体に対して良好な導電性、透明性、および接着性を有する。銀ナノワイヤは、ランダムネットワークの形成および良好な導電性をもたらすゼラチン・バインダ中で十分に分散される。

【 0 1 0 5 】

図 4 は、実施例 1 2 に記載するように、2 層構造でバインダとしてポリビニルアルコールを使用する透明導電フィルムの顕微鏡写真である。顕微鏡写真は、ポリビニルアルコール・バインダ内に分散された相互接続した銀ナノワイヤの均一のネットワークを示す。サンプルは、良好な導電性、良好な透明性、および下塗り P E T 支持体に対する良好な接着性を有する。銀ナノワイヤは、ランダムネットワークの形成および良好な導電性をもたらすポリビニルアルコール・バインダ中で十分に分散される。

【 0 1 0 6 】

10

20

30

40

【表 3】

表3 ポリマ・プレミックスの調製

ポリマ・プレミックス	ポリマ(g)	脱イオン水	バイオサイド	
Gel-1	Gel-PB (8g)	192g	4-Cl-3, 5-ジメチルフ エノール(0.04g)	10
Gel-2	Marble Gel (8g)	192g	4-Cl-3, 5-ジメチルフ エノール(0.04g)	
Gel-3	Gel 30 (8g)	192g	4-Cl-3, 5-ジメチルフ エノール(0.04g)	
PVA-1	Gohsefimer K-210(45g)	255g	—	20
PVA-2	Elvanol (8g)	192g	—	
PVA-3	Celvol 523 (8g)	192g	—	
PU-1	Sancure 843 (25g)	175g	—	
PU-2	Sancure 898 (25g)	175g	—	

【 0 1 0 7 】

【表 4】

表4

実施例	ポリマ	銀ナノワイヤ 寸法	抵抗率(Ω/sq)	割合 透過率	T/R 比	接着性
PET支持体	—	—	非導電性	—	—	—
7-発明	Gel-1	85nm/14.7 μm	86	88	1.02	5
8-発明	Gel-2	85nm/14.7 μm	119	88	0.74	5
9-発明	Gel-3	85nm/14.7 μm	86	88	1.03	5
10-発明	Gel-1	85nm/14.7 μm	185	89	0.48	5
11-発明	PVA-1	85nm/14.7 μm	241	86	0.36	5
12-発明	PVA-1	85nm/14.7 μm	64	86	1.36	5
5-非発明	PU-1	85nm/14.7 μm	700	83	0.12	0
6-非発明	PU-2	85nm/14.7 μm	800	84	0.11	0

【図 1】



FIGURE I

【図 3】

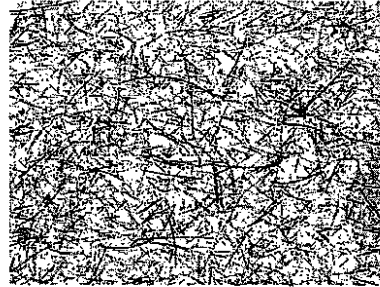


FIGURE III

【図 2】



FIGURE II

【図 4】

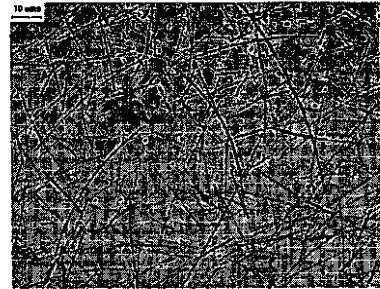


FIGURE IV

フロントページの続き

審査官 高木 康晴

- (56)参考文献 国際公開第2009/035059(WO, A1)
特表2009-505358(JP, A)
国際公開第2010/082428(WO, A1)
特開2010-267395(JP, A)
特表2010-507199(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|---------|
| H01B | 5 / 14 |
| B32B | 7 / 02 |
| C08J | 7 / 04 |
| H01B | 13 / 00 |