

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6212050号
(P6212050)

(45) 発行日 平成29年10月11日(2017.10.11)

(24) 登録日 平成29年9月22日(2017.9.22)

(51) Int.Cl.

F 1

H01B 5/14	(2006.01)	H01B	5/14	A
H01B 13/00	(2006.01)	H01B	13/00	503B
C01B 32/20	(2017.01)	C01B	32/20	
B32B 18/00	(2006.01)	B32B	18/00	Z
B32B 15/04	(2006.01)	B32B	15/04	B

請求項の数 2 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-549129 (P2014-549129)
 (86) (22) 出願日 平成24年12月12日 (2012.12.12)
 (65) 公表番号 特表2015-509260 (P2015-509260A)
 (43) 公表日 平成27年3月26日 (2015.3.26)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2012/069091
 (87) 國際公開番号 WO2013/096036
 (87) 國際公開日 平成25年6月27日 (2013.6.27)
 審査請求日 平成27年9月28日 (2015.9.28)
 (31) 優先権主張番号 61/579,320
 (32) 優先日 平成23年12月22日 (2011.12.22)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133
 -3427, セントポール, ポストオ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100110803
 弁理士 赤澤 太朗
 (74) 代理人 100135909
 弁理士 野村 和歌子
 (74) 代理人 100133042
 弁理士 佃 誠玄
 (74) 代理人 100157185
 弁理士 吉野 亮平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高い光透過を備えた導電性物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明導電性物品の製造方法であって、
 第1の基材を用意するステップと、
 導電性グリッドを前記基材上に形成して中間物品を用意するステップであって、前記グ
 リッドが1マイクロメートル以下の厚さを有する、ステップと、
 炭素粒子を含む乾燥組成物を前記中間物品に塗布するステップと、

前記中間物品上の前記乾燥組成物をバフがけして、前記グリッドの物理的完全性を維持
 しながら、前記グリッド及び前記基材を覆う透明炭素ナノ層を形成するステップと、

前記グリッド及び前記透明炭素ナノ層を前記第1の基材から第2の基材へ移すステップ
 と、を含み、

前記炭素ナノ層が、ナノ結晶炭素中に埋め込まれたグラファイトプレートレットを含む
 モルフォロジーを有し、前記第2の基材が、透明な可撓性フィルムを含む、方法。

【請求項 2】

前記第1の基材が、剥離ライナーを含む、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

この出願は、米国仮出願61/579320号(2011年12月22日に出願)に対

10

20

する優先権を主張する。なおこの文献の開示は、参照により全体として組み込まれている。

【0002】

(発明の分野)

本発明は概ね、可視光線に対する透過度が高い導電膜に関する。本発明はまた、関連物品、システム、及び方法に関する。

【背景技術】

【0003】

透明導電体が知られており、種々の応用例、例えばディスプレイ、タッチパネル、及び光起電システムに用いられている。透明導電体に対して最も一般的に用いられる材料は酸化インジウムスズ(ITO)である。10

【0004】

ITOは多くの応用例において透明導電体として許容できるものであるが、一部の応用例では、許容できるものでも最適なものでもない場合がある。場合によっては、ITOは、十分に高い光透過性及び/又は十分に高い導電率を得ることができない場合がある。場合によっては、ITO中のインジウムイオンが隣接構造へと移動する傾向が望ましくない場合がある。場合によっては、ITOがある程度の屈曲を受け、その結果、ITOの脆弱性が原因で導電率が低下し得る。場合によっては、ITOのコストは、供給が不安定なこと及び/又はインジウムに対する需要が増していることにより、望ましくないか又は法外に高い場合がある。20

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

発明者らは、可視波長上での高い光透過と組み合わせて高導電率(低電気抵抗率)を提供するように適応させることができる一群の物品を開発した。更に、これらの物品が、ITO及び/又は他の既知の透明導電体に対して優位であると考えられ得る関連特性を有することができる。例えば、開示された透明導電性物品を、シート抵抗値が500、100、50、25、又は10オーム/平方未満となる一方で、可視波長上での透過が少なくとも80%となるように適応させることができる。物品を繰り返し屈曲に関して堅固になるように適応させることができる。例えば、特定の程度の屈曲を特定の時間受けたときに、抵抗率が初期抵抗率の2倍以内に維持される。物品は、大量生産プロセスとの適合性がある。プロセスは例えば、柔軟なポリマー膜又は同様の基材を、任意にロールグッドの形態で、連続的又は半連続的な方法で、成膜ライン上のー連のステーションで処理するものである。30

【0006】

したがって、本出願において開示するのは、とりわけ、透明導電性物品であって、透明基材と、基材上に配置された導電性グリッドと、基材上に配置され、かつグリッドと接触している炭素ナノ層と、を備える透明導電性物品である。グリッドは、好ましくは厚さが1マイクロメートル以下であり、炭素ナノ層は、好ましくは厚さが50又は20ナノメートル以下である。また好ましくは、炭素ナノ層の形態には、ナノ結晶炭素中に埋め込まれたグラファイトプレートレットが含まれている。40

【0007】

場合によっては、物品は、空間的に平均化された光透過が550nmにおいて少なくとも80%であり、及び/又は空間的に平均化された光透過が、可視波長範囲400~700nm上で平均化したときに少なくとも80%であり、及び/又は空間的に平均化された光透過が、全可視波長範囲400~700nm上で少なくとも80%である。場合によっては、炭素ナノ層及びグリッドが、物品に500オーム/平方未満、又は100オーム/平方未満、又は50オーム/平方未満、若しくは25又は10オーム/平方未満さえのシート抵抗値をもたらす。

【0008】

10

20

30

40

50

物品は柔軟であってもよく、かつ炭素ナノ層及びグリッドは物品に初期シート抵抗値をもたらしてもよい。このような柔軟な物品に、次いで、実質的な屈曲、例えば、1 cmの曲げ直径によって特徴づけられる屈曲を施してもよい。このような屈曲を60秒間行なった後、代表的な透明導電性物品のシート抵抗値は実質的に増加しない。例えば、シート抵抗値は、このような屈曲後に、シート抵抗値の初期値の2倍を超えて増加することはない。

【0009】

場合によっては、グリッドは基材と炭素ナノ層との間に配置されている。別の場合では、炭素ナノ層が基材とグリッドとの間に配置されている。

【0010】

グリッドが、必要に応じて、例えば、規則的な繰り返しパターン、又は非反復パターン（例えば、ランダムパターン又はセミランダムパターン）で構成されていてもよい。グリッドの態様を、高い光透過及び低いシート抵抗値の所望の組み合わせを得るように適応させることができる。これに関連して、グリッドの1つの重要な設計パラメータは、パーセント開口面積であり、例えば、空間領域のうち、平面図で見たときに、グリッドの構成セグメント又は部分によって占有されていない比又は割合である。空間領域はグリッドの特徴寸法と比べて大きい。グリッドは、例えば、少なくとも90%のパーセント開口面積を有してもよい。場合によっては、グリッドは第1の導電性グリッドであってもよく、物品は更に、基材上に配置された第2の導電性グリッドを備えていてもよい。第1及び第2のグリッドは互いから電気的に絶縁されている。グリッドは、ITO以外の材料から構成されてよく、少なくとも 10^4 ジーメンス/メートルの導電率を有する。グリッド材料は、アルミニウム、銀、金、銅、ニッケル、チタン、クロム、インジウム、及びそれらの合金から選択された金属であってもよいし又はそれを含んでもよい。他のグリッド材料を用いることもできる。

10

【0011】

好ましくは、炭素ナノ層は電界拡散層として機能する。

【0012】

物品は、材料の比較的長くて比較的幅広のロールの形態であってもよい。例えば、物品は、少なくとも1メートル、又は少なくとも10メートル、又は少なくとも100メートルの第1の面内軸（例えばダウンウェブ方向）に沿った第1の寸法を有してもよい。物品はまた、少なくとも0.1メートル、又は少なくとも0.5メートル、又は少なくとも1メートルの第1の面内軸と直交する第2の面内軸（したがって第2の面内軸はクロスウェブ方向であってもよい）に沿った第2の寸法を有しもよい。

20

【0013】

透明導電性物品の製造方法についても開示する。該方法は、第1の基材を用意するステップと、導電性グリッドを基材上に形成して中間物品を用意するステップであって、グリッドが1マイクロメートル以下の厚さを有する、ステップと、炭素粒子を含む乾燥組成物を中間物品に塗布するステップと、中間物品上の乾燥組成物をバフ掛けして、グリッドの物理的完全性を維持しながら、グリッド及び基材を覆う透明炭素ナノ層を形成するステップと、を含んでよい。

30

【0014】

該方法では、第1の基材が透明な可撓性フィルムであってもよいし、又はそれを含んでもよい。炭素ナノ層が、50又は20nm以下の厚さを有してもよく、好ましくは、ナノ結晶炭素中に埋め込まれたグラファイトプレートレットを含むモルフォロジーを有してよい。

40

【0015】

場合によっては、第1の基材は剥離ライナーであってもよいし又はそれを含んでもよいし、該方法はグリッド及び透明炭素ナノ層を第1の基材から第2の基材へ移すステップを更に含んでもよい。第2の基材も、透明な可撓性フィルムであってもよいし又はそれを含んでよい。

50

【0016】

関連する方法、システム、及び物品についても論述される。

【0017】

本願のこれらの態様及び他の態様は、以下の詳細な説明から明らかとなろう。しかしながら、上記の概要は、いかなる場合においても特許請求される主題に対する限定として解釈されるべきではなく、手続において補正されうる添付のよいによってのみ定義されるものである。

【図面の簡単な説明】

【0018】

図中、同様の参照番号は同様の構成要素を示す。

10

【図1】炭素ナノ層を基材上に形成するためのバフコーティングプロセスを示す概略側面図又は断面図を集めたものである。

【図2】非常に薄い導電性グリッドを基材に適用して、かつ、次いで、バフコーティングプロセスを用いて、グリッドの物理的完全性を実質的に損なうとなく炭素ナノ層をパテーニングされた基材上に形成して、導電性物品を用意するプロセスを示す概略側面図又は断面図を集めたものである。

【図3 a】導電性物品、例えば図2のプロセスによって作られたものの部分を示す概略側面図又は断面図である。

【図3 b】導電性物品、例えば図2のプロセスによって作られたものの部分を示す概略側面図又は断面図である。

20

【図3 c】導電性物品、例えば図2のプロセスによって作られたものの部分を示す概略側面図又は断面図である。

【図4 a】開示された実施形態で用いてもよい例示的なグリッドデザインの平面図である。

【図4 b】開示された実施形態で用いてもよい例示的なグリッドデザインの平面図である。

【図4 c】開示された実施形態で用いてもよい例示的なグリッドデザインの平面図である。

【図4 d】開示された実施形態で用いてもよい例示的なグリッドデザインの平面図である。

30

【図4 e】開示された実施形態で用いてもよい例示的なグリッドデザインの平面図である。

【図5】図1又は2に示したバフかけプロセスによって作られた炭素ナノ層の走査型トンネル顕微鏡（STM）像であり、像によって、グラファイトプレートレットがナノ結晶炭素中に埋め込まれたモルフォロジーが明らかになっている。

【図6】炭素ナノ層をバフコーティングプロセスを用いて第1の導電性グリッドがコーティングされた基材上に形成し、次に炭素ナノ層及び導電性グリッドを第2の基材に移して代替的な導電性物品を用意するプロセスを示す概略側面図又は断面図を集めたものである。

【図7】本明細書で開示された導電性物品を含む液晶スイッチング装置の概略上面図又は平面図である。

40

【図7 a】図7の装置をライン7a - 7aに沿って見た概略側面図又は断面図である。

【図7 b】図7 aと同様の概略側面図又は断面図であるが、理想的な電気力線が導電性グリッドのセグメント又は部分と第2の電極との間に描かれており、炭素ナノ層は低導電率及び高シート抵抗値を有すると仮定されている。

【図7 c】図7 bと同様の概略側面図又は断面図であるが、炭素ナノ層が高導電率及び低シート抵抗値を有すると仮定されている。

【図7 d】図7のそれと同様の液晶スイッチング装置の概略上面図又は平面図であるが、2つの別個な導電性グリッドが設けられている。

【図8 a】図7及び7aの実施形態に対して計算された電界強度対位置のグラフであり、

50

図 8 a では変調周波数として 10 Hz が仮定されており、図 8 b では変調周波数として 100 Hz が仮定されており、図 8 c では変調周波数として 1000 Hz が仮定されている。

【図 8 b】図 7 及び 7 a の実施形態に対して計算された電界強度対位置のグラフであり、図 8 a では変調周波数として 10 Hz が仮定されており、図 8 b では変調周波数として 100 Hz が仮定されており、図 8 c では変調周波数として 1000 Hz が仮定されている。

【図 8 c】図 7 及び 7 a の実施形態に対して計算された電界強度対位置のグラフであり、図 8 a では変調周波数として 10 Hz が仮定されており、図 8 b では変調周波数として 100 Hz が仮定されており、図 8 c では変調周波数として 1000 Hz が仮定されている。

【図 9】シート抵抗値対透過率パーセントのグラフである。

【図 10】構成された 2 つの導電性物品に対する測定された透過率パーセント対光学波長のグラフである。

【図 11】透明導電体の概略側面図又は断面図であり、設計パラメータとして、導電性グリッドの隣接セグメント間のピッチ p 、これらのグリッドセグメントの幅 w 、及びグリッドセグメントの厚さ t が特定されている図である。

【図 12】シート抵抗値対透過率パーセントを示し、かつ比率 w / p 対透過率パーセントを示すハイブリッドグラフである。

【図 13】柔軟な導電性物品を屈曲させたときの概略図である。

【図 13 a】本明細書で開示された柔軟な導電性物品の測定抵抗値対 1 cm の曲げ直径によって特徴づけられる屈曲を受けた時間のグラフである。

【図 13 b】図 13 a と同様であるが、ITO を用いた透明導電体に対する測定抵抗値対屈曲を受けた時間のグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本明細書で使用する場合、「グラファイトプレートレット」とは、グラファイトカーボン材料であって、一次のレーザラマンスペクトルが、約 $1570 \sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ の中に位置する鋭くて強いバンド (G ピーク) と、約 $1320 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ の中に位置するより広くて弱いバンド (D ピーク) とを含む 2 つの吸収バンドを示すグラファイトカーボン材料を指す。

【0020】

本明細書で使用する場合、「ナノ結晶炭素」とは、グラファイトカーボン材料であって、一次のレーザラマンスペクトルが、約 1591 cm^{-1} と 1619 cm^{-1} の中にそれぞれ位置する一対の弱いバンド (G ピーク) と、約 $1320 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ の中に位置する鋭くて強いバンド (D ピーク) とを含む 2 つの吸収バンドを示すグラファイトカーボン材料を指す。

【0021】

図 1 に示すのは、炭素ナノ層を基材上に形成するためのバフコーティングプロセスを示す図を集めたものである。このプロセスのステップ 1.1 では、基材 110 を用意する。基材は硬くてもよいし又は柔軟であってもよいが、通常は少なくとも自立するための十分な機械的完全性を有している。例示的な実施形態では、基材 110 は、柔軟な透明ポリマー膜、例えばポリエチレンテレフタレート (PET) 若しくはポリエチレンナフタレート (PEN) であってもよいし又はそれらを含んでもよい。場合によっては、基材は、ガラスプレートの場合と同様に、非柔軟であってもよいし又は硬くてもよい。基材は、本質的に 1 つの材料層のみから構成されてもよく、又は多層構造を有してもよい。基材は、露出した主表面 110a を有し、その上に炭素ナノ層が形成される。

【0022】

ステップ 1.2 では、乾燥組成物 108 を表面 110a に塗布する。乾燥組成物 108 には、炭素粒子と追加的な構成要素、例えば高分子ミクロスフェア及び / 又は他のミクロ

10

20

30

40

50

スフェアとを含めることができる。炭素は、任意の形態又は種類の炭素であり得る。代表的な炭素には、導電性炭素、例えばグラファイト、カーボンブラック、ランプブラック、又は他の導電性炭素材料が含まれる。通常は、剥離可能炭素粒子（すなわち、剪断力が加わるとフレーク、薄片、シート、又は層に粉碎されるもの）を用いる。有用な剥離可能炭素粒子の例はH S A G 3 0 0 グラファイト粒子である。これは、ティムカルグラファイトアンドカーボン（Timcal Graphite and Carbon）（スイス、ボーディオ（B o d i o ））から入手可能である。他の有用な材料としては、S U P E R P及びE N S A C O（ティムカル）が挙げられるが、これらに限定されない。また炭素粒子は、カーボンナノチューブ（例えば、多層カーボンナノチューブ）とすることもできるし又はそれを含むこともできる。組成物108の炭素粒子は、モース硬度が0.4~3.0であってもよく、最大寸法が約100ミクロン未満であってもよい。

【0023】

乾燥組成物108と関連して、「乾燥した」の意味は、液体がないか又は実質的ないことである。したがって、組成物108を、液体又はペースト形態ではなく、固体粒子形態で与える。液体又はペーストで与えられる粒子ではなくて乾燥粒子を用いることは、最適の炭素ナノ層を得るために重要であると考えられる。

【0024】

ステップ1.3では、機械的バフ掛け装置106を用いて、表面110aに接する乾燥組成物108を軽くバフ掛けする。装置106のアプリケータパッドは、回転軸105の周りに高速軌道運動で動いて表面110aを軽く押圧することを、例えば、表面110aに垂直な圧力であって、ゼロよりも大きく約30g/cm²よりも小さい圧力で行なう。軌道を回るアプリケータパッドを、表面110aに平行な基材110の平面内で動かすこともできる。アプリケータパッドのこのような面内の動きを用いて、全表面110aの完全なバフ掛けを確実にしてもよい。基材110が、バフ掛け装置106を通過する材料のウェブである場合には、したがって、軌道を回るアプリケータパッドを、クロスウェブ及びダウンウェブの両方向に動くように作製することができる。このバフ掛けの運動は、単純な軌道運動又はランダムな軌道運動であり得る。典型的な軌道運動は、50~10,000回転/分の範囲である。

【0025】

市販の電動オービタルサンダー、例えばB O 4 9 0 0 V フィニッシングサンダー（Finishing Sander）（マキタ社（Makita, Inc.）から販売）を、バフ掛け装置106として用いてもよい。このような装置に対するアプリケータパッドを、粒子を表面に塗布するのに適切な任意の材料で作製してもよい。アプリケータパッドを、例えば、織布若しくは不織布又はセルロース系材料で作製してもよい。アプリケータパッドを、代替的に、独立気泡又は連続気泡発泡体材料で作製してもよい。別の場合では、アプリケータパッドを、ブラシ、又はナイロン若しくはポリウレタン剛毛を並べたもので作製してもよい。アプリケータパッドに剛毛、布地、発泡体、及び/又は他の構造が含まれていようといまいと、そのトポグラフィは通常、乾燥組成物の粒子をアプリケータパッドに詰めてアプリケータパッドよって運ぶことができるものである。

【0026】

これに関連して、乾燥組成物108を基材110の表面110aに塗布することを多数の方法で行なうことができる。1つのアプローチでは、組成物108を最初に表面110aに直接塗布することができ、そしてバフ掛け装置106のアプリケータパッドによって組成物108と表面110aとを接触させてもよい。別のアプローチでは、組成物108を最初にバフ掛け装置106のアプリケータパッドに塗布することができ、次に粒子が充填されたアプリケータパッドが表面110aに接触してもよい。更に別のアプローチでは、組成物108の一部を表面110aに直接塗布することができ、組成物108の別の一部をバフ掛け装置106のアプリケータパッドに塗布することができ、その後、粒子が充填されたアプリケータパッドによって、表面110aと組成物108の残りの部分とを接触させてもよい。これらの場合のすべてにおいて、乾燥組成物108が基材110の表面

110aに塗布されることが理解される。

【0027】

ステップ1.3のバフかけ動作を用いて、高品質の薄い炭素ナノ層114を基材110の表面110a上に形成することができる。これをステップ1.4に示す。バフかけされたナノ層114の厚さの制御を、バフかけ時間を制御することによって行なうことができる。一般的に、コーティング厚さは、ある一定の急速な初期増加の後にバフかけ時間とともに直線的に増加する。したがって、バフかけ動作が長いほど、コーティングは厚くなる。またナノ層114のコーティング厚さの制御を、バフかけ動作の間に用いる乾燥粉末組成物108の量を制御することによって行なうことができる。ナノ層114のシート抵抗値は広く変わる可能性があり、例えば、約1000オーム／平方から約 $10^{1\sim 2}$ オーム／平方まで、コーティングの厚さ及び品質に応じて変わる。例示的な実施形態では、ナノ層114を50、20、15、10、又は5ナノメートル厚さ以下となるように適応させることができ、好ましくは少なくとも0.5ナノメートル厚さにして、可視波長上でのその透過が適度に高くなるように、例えば、550nmにおいて又は可視波長範囲上で少なくとも50、60、70、又は80%となるようにする。通常、ナノ層114は単層グラフェンではなく、より複雑なモルフォロジーである。これについては、図5と関連して後述する。このようにして作製したナノ層114を、高い光透過及び比較的低いシート抵抗値を有するように適応させることができる。これについては以下で更に説明する。

【0028】

ステップ1.1～1.4の1つ、いくつか、又はすべてを、バッチプロセスを用いて、限定サイズの基材上で行なってもよい。代替的に、ステップの1つ、いくつか、又はすべてを大量生産プロセスの一部として行なってもよい。プロセスは、例えば、柔軟なポリマー膜又は同様の基材を、任意にロールグッドの形態で、連続的又は半連続的な方法で、成膜ライン上の1連のステーションで処理するものである。前記ロールグッドは、非常に大きくてよく、例えば、巻きが解かれたときの長さ又はダウンウェブ寸法が少なくとも1、10、又は100メートルであり、幅又はクロスウェブ寸法が少なくとも0.1、0.5、又は1メートルである。バフかけ装置及び乾燥組成物を用いて炭素ナノ層を形成することに関する更なる詳細が、米国特許第6,511,701号(ジビガルピチヤ(Divingalpitaya)ら)及び特許出願公開US 2010/0055569号(ジビガルピチヤら)に見られる。

【0029】

次に、図2を参照して、図1のそれと同様の概略図を集めたものであるが、非常に薄い導電性グリッドを基材にバフコーティングプロセス前に塗布するものが見られる。非常に薄いグリッドの性質が繊細で及び高速の回転式バフかけ装置を使用するにもかかわらず、バフコーティングプロセスによって、炭素ナノ層を、パターニングされた基材のすべての部分上に形成することが、グリッドの物理的完全性を実質的に損なうことなく成功できることが分かっている。

【0030】

ステップ2.1では、基材210として、主表面210aを有するものを設ける。基材210は、前述した基材110と同じであってもよいし又は同様であってもよい。

【0031】

ステップ2.2では、薄い導電性グリッド212を表面210a上に形成する。グリッド212を、任意の既知のパターニングプロセスを用いて形成してもよい。例えば、プリンティング、マスキング、エッチング、アブレーティング、フォトリソグラフィ、ソフトリソグラフィ、ミクロ接触プリンティング、電気メッキ、及び無電解メッキなどである。1つのアプローチでは、薄くて連続的でパターニングされていない金属又は他の導電性材料層を基材210上に堆積させ、それに続いて、導電層のほとんどをエッチングし、アブレーティングし、そうでなければ除去することで、導電層の残りの部分が、互いと相互接続する薄い導電性セグメント213を形成して、完成したグリッド212を形成することができる。代替的に、セグメント213をプリンティングプロセス又は他のパターニング

された堆積プロセスを介して形成することを、導電性材料をアブレーティング、エッティング、又は除去することなく行なってもよい。導電性グリッド 212 で用いるのに好ましい材料は、導電率が少なくとも 10^5 又は少なくとも 10^4 ジーメンス / メートルの材料である。代表的な材料は、例えば、アルミニウム、銀、金、銅、ニッケル、チタン、クロム、インジウム、及びそれらの任意の合金などの金属であるか又はそれらを含む。また他の有用な材料として、導電性ポリマー、例えばポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリフェニレンスルフィド、ポリアセチレン、及びポリエチレンジオキシチオフェンを挙げてもよい。グリッド 212 中で用いる材料は、好ましくは ITO 以外の材料である。グリッド 212 及びそのセグメント 213 の厚さは、最適の機械的特性、例えば柔軟性に対しては、好ましくは 1 マイクロメートル以下である。厚さを、場合によっては、1、又は 0.5、又は 0.25、又は 0.1 マイクロメートル未満にさえなるように適応させてもよい。10

【0032】

グリッドセグメント 213 それ自体は通常、実質的に不透明であるが、可視光線に対して部分的に透過性となるように十分に薄く作ることができる。しかしグリッド 212 は、全体として、グリッドに垂直に入射する光並びに斜角範囲にわたって入射する光に対して、導電性材料が存在しない空間が大きいために、高透過性である。これを、「パーセント開口面積」と呼ばれるパラメータを用いて定量化することができる。パーセント開口面積は、グリッドが配置された選択空間領域のうち、平面図で見たときに、グリッドの構成セグメント又は部分によって占有されていない比又は割合である。選択領域の位置又はサイズの小さい変化が、結果的にパーセント開口面積計算に対して最小の変化（もしあれば）のみをもたらすことを確実にするために、選択空間領域をグリッドの特性寸法と比べて大きくすべきである。グリッドは、例えば少なくとも 90 % のパーセント開口面積を有してもよい。グリッドデザインのすべての態様（例えば、パーセント開口面積、厚さ、パターンデザイン、及びパターンのピッチ又は他の特性寸法）を、光透過と導電率とのバランスを取るよう最適化してもよい。場合によっては、2つ又はそれ以上の別個の導電性グリッドが存在して、同じ基材上に配置されているが、互いの接触を回避するようにパターンニングされていて、互いに電気的に絶縁されていてもよい。20

【0033】

基材 210 の表面 210a 上に、完成した導電性グリッド 212 が取り付けられているものを、中間物品と考えることができる。ステップ 2.3 では、乾燥組成物 208 をこの中間物品に塗布し、その結果、乾燥組成物 208 は、グリッド 212 と、いずれかのグリッドセグメント 213 がないために露出する表面 210a 部分とに接觸する。乾燥組成物 208 は、図 1 の乾燥組成物 108 と同じとすることもできるし又は同様とすることもできる。組成物 208 には好ましくは剥離可能炭素粒子が含まれている。基材 110 に乾燥組成物 108 を塗布することについての前述の説明は、図 2 のステップ 2.2 に示した中間物品に乾燥組成物 208 を塗布することに等しく適用される。したがって、乾燥組成物 208 の中間物品への塗布は、中間物品に直接塗布することによって、アプリケータパッドに塗布することによって（ステップ 2.4 で後述する）、又は両方の組み合わせによって行なうことができる。30

【0034】

ステップ 2.4 では、機械的バフかけ装置 206 を用いて、ステップ 2.2 で形成した中間物品に接する（すなわち、グリッド 212 と表面 210a の露出部分とに接する）乾燥組成物 208 を軽くバフかけする。バフかけ装置 206 及びその動作は、図 1 のバフかけ装置 106 と同じであってもよいし又は同様であってもよい。こうして、装置 206 のアプリケータパッドが、回転軸 205 の周りに高速軌道運動で動いて中間物品を軽く押圧することを、例えば、表面 210a に垂直な圧力であって、ゼロよりも大きく約 30 g / cm² よりも小さい圧力で行なってもよい。40

【0035】

高速に動くアプリケータパッドによって、この場合もやはり高品質の薄い炭素ナノ層 2

50

14を形成できることが分かっている。これをステップ2.5の完成物品中に概略的に示す。図2の場合、ナノ層を、図1と同様に単純な平坦基材上に形成するのではなくて、薄くて繊細な導電性グリッド212を伴う中間物品上に形成する。これに関連して、発明者らは、驚くべきことに、ステップ2.4のバフがけ動作を、導電性グリッドに実質的な損傷を与えることなく行えることを見出している。こうして、グリッド（厚さは概ね光の波長程度）の物理的完全性がバフコーティングプロセスの全体にわたって実質的に維持される。通常、バフコーティングプロセスによって炭素ナノ層214が中間物品のすべての露出面上に形成されることが、ナノ層がグリッドセグメント213の上面及び側面と表面210aの露出部分とに実質的に適合するように行なわれる。炭素ナノ層を中間物品のすべての露出面上に形成することは、いくつかの点で、典型的なバフがけ装置アプリケータパッドの可変トポグラフィと一致している。パッドには、剛毛、布地、及び／又は他の表面構造であって、導電性グリッド212の厚さと比べて大きなものが含まれていてもよい。このような構造による粒子の運搬が、中間物品のすべての露出面に対するバフがけ動作の間に行なわれることが予想され得る。しかし、このような構造の高速の繰り返し動作によつて、非常に薄い導電性グリッド212が容易に摩耗して損傷するであろうことも予想され得る。発明者らはそうではないことを見出している。

【0036】

図1におけるナノ層114と同様に、ナノ層214の厚さの制御はバフがけ時間を制御することによって行なうことができる。一般的に、コーティング厚さは、ある一定の急速な初期増加の後にバフがけ時間とともに直線的に増加する。したがって、バフがけ動作が長いほど、コーティングは厚くなる。ナノ層214のコーティング厚さはまた、バフがけ動作の間に用いる乾燥粉末組成物208の量を制御することによって制御することもできる。ナノ層214の他の態様もナノ層114と同じか又は同様である。例えば、例示的な実施形態では、ナノ層214を、可視波長上でのその透過が適度に高くなるように、またそのシート抵抗値が適度に低くなるように、50、20、15、10、又は5ナノメートル厚さ以下で、かつ少なくとも0.5ナノメートル厚さとなるように適応させる。ナノ層114のシート抵抗値と同様に、ナノ層214のシート抵抗値は、単独で考えた場合、広く変わる可能性がある。しかし、ステップ2.5に示した完成した透明導電性物品の場合には、ナノ層214を、基材210とともに導電性グリッド212上に配置する。ナノ層214は更にグリッド要素213と物理的及び電気的接触を形成して、前記グリッド要素の間を広がる。多くの場合、グリッド212は、ナノ層214単独と比べて、実質的に高い導電率及び実質的に低いシート抵抗値を有する。したがって、グリッド212とナノ層214とを組み合わせることによって、ステップ2.5の完成物品では、多くの場合、導電率及びシート抵抗値は、グリッド212単独の場合のそれらに近い効果的な値となる。

【0037】

図1と同様に、ステップ2.1～2.5の1つ、いくつか、又はすべてを、バッチプロセスを用いて、限定サイズの基材上で行なってもよいし、又はそれらを、大量生産プロセスの一部として行なってもよい。プロセスは、例えば、柔軟なポリマー膜又は同様の基材を、任意にロールグッドの形態で、連続的又は半連続的な方法で、成膜ライン上の1連のステーションで処理するものである。前記ロールグッドは非常に大きくてよく、例えば、長さ又はダウンウェブ寸法が、巻きが解かれたときに、少なくとも1、10、又は100メートルであり、幅又はクロスウェブ寸法が少なくとも0.1、0.5、又は1メートルである。

【0038】

図3a～3cは、例えば図2のプロセスによって作られたような、導電性透明物品の部分を示す概略図である。図3a～3cに示す導電性透明物品の部分は、基材310と、基材310上に配置された導電性グリッド312と、基材310上及び導電性グリッド312上の両方に配置された炭素ナノ層314とを有している。物品及びその構成要素は、図2に関連して説明した完成した透明導電性物品及びその対応する構成要素と同じであつてもよいし又は同様であつてもよい。参照を目的として、図3a～3cにはデカルトx-y

10

20

30

40

50

- z 座標系が含まれており、x - y 面は基材 310 に略平行に方向づけられている。基材 310 は、図 2 の基材 210 と同じであってもよいし又は同様であってもよい。導電性グリッド 312 は、その相互接続されたグリッド要素 313 とともに、図 2 のグリッド 212 及びグリッド要素 213 とそれぞれと同じであってもよいし又は同様であってもよい。炭素ナノ層 314 は、炭素ナノ層 214 と同じであってもよいし又は同様であってもよい。

【 0039 】

発明者らは、バフがけプロセスによって設けられるナノ層によって、乾燥組成物が接触する中間物品部分の実質的にすべてがコーティングされることを見出している。したがって、図 3c では、ナノ層 314 は、主表面 310a の露出部分及びグリッド要素 313 の最上部だけでなく、グリッド要素 313 の側面上にも存在すると示している。グリッド要素の実質的にすべての露出面をコーティングすることによって、炭素ナノ層は、グリッド要素及び導電性グリッド自体を酸化又は腐食から保護することに役立つ。

【 0040 】

更に、炭素ナノ層は、導電性グリッドから切り離して単独で考えた場合に、そのシート抵抗値は通常は、単独で考えた導電性グリッドのそれよりも数桁高いという事実にもかかわらず、炭素ナノ層は、それにもかかわらず、著しい電界拡散効果をもたらすことができる。これについては以下で更に説明する。発明者らはまた、炭素ナノ層及びグリッドの組み合わせは、柔軟な基材上で用いたときに、物品の繰り返し屈曲に対して、特にITO と比べて、非常に堅固であることを見出している。この屈曲に対する安定性について以下で更に説明する。

【 0041 】

図 4a ~ 4e に、開示した実施形態で用いてもよい代表的な導電性グリッドデザインの平面図を示す。これらのグリッドはそれぞれ、x - y 面と平行に延びるとして描かれていて、図 3a ~ 3c での座標系の向きと一致している。しかし理解されるように、これは説明の便宜上行なっているものである。開示された透明導電性物品は、正確な平面の構成である必要はなく（しかし必要に応じてそうであってもよい）、しかし湾曲していること、曲線的であること、曲がっていること、又は必要に応じて他の任意の非平面形状とすることができる。

【 0042 】

図 4a では、導電性グリッド 412a は、グリッド要素 413a を並べて規則的に繰り返された正方形配列を形成したものからなる。図 4b では、導電性グリッド 412b は、グリッド要素 413b を並べて規則的に繰り返された六角形配列を形成したものからなる。図 4c では、導電性グリッド 412c は、グリッド要素 413c を並べて実質的に規則的に繰り返された円配列を形成したものからなる。図 4d では、導電性グリッド 412d は、グリッド要素 413d を並べて規則的に離間配置された平行ラインの組を形成したものからなる。図 4e では、導電性グリッド 412e は、グリッド要素 413e を並べてフラクタルパターンを形成したものからなる。少なくともグリッド 412a、412b、及び 412c の場合には、グリッド要素によって、x 及び y の両方向に繰り返された単位グリッド形状が形成されている。グリッド 412d では、グリッド要素によって、y 方向のみに繰り返された単位グリッド形状が形成されている。グリッド 412e では、グリッド要素によって、x 軸又は y 軸のいずれかに沿って一様かつ恒常に繰り返すことがない種々のサイズ及び形状の構造が形成されている。理解されるように、図示したパターンは典型的な目的のためであり、限定を意図するものではない。図示したパターンについて多数の変形例を作ることができる。例えば、グリッド 412a、412b、及び 412c のアスペクト比を変えて、矩形、細長い六角形、及び橢円形が規則的に繰り返された配列をそれぞれ得ることができる。グリッドは、規則的な繰り返しパターンを有する必要はなく、しかし不規則なパターン（例えば、ランダム又は擬似ランダムパターン）を有していてもよい。グリッドを、すべて同じ長さ及び線幅のグリッド要素から構成してもよいし（例えば、図 4a、4b、4c のように）、又は異なる長さ及び線幅のグリッド要素から構成し

10

20

30

40

50

てもよい(例えば図4eのように)。

【0043】

ここで導電性グリッドから炭素ナノ層に説明を移す。図1及び2のそれぞれと関連して図示及び説明したバフコーティングプロセスを用いて、均一な厚さで、高い透明性で(ナノ層の厚さが大きすぎないならば)、及び適切なシート抵抗値の高品質低成本炭素ナノ層を形成することができる。興味深いことに、バフコーティングプロセスによって形成された炭素ナノ層の特性モルフォロジーは、一方では単層グラフェンと異なり、他方ではナノ結晶炭素と異なっている。図5は、バフコーティングプロセスによって作製された典型的な炭素ナノ層の走査型トンネル顕微鏡(SSTM)像514である。像のスケールは、正方形像の各辺の長さが6マイクロメートルになるように設定されている。像から、グラファイトプレートレット514aがナノ結晶炭素514b中に埋め込まれているモルフォロジーが明らかである。10

【0044】

なお、図2のプロセスによって、図3cに示すような導電性グリッドが基材と炭素ナノ層との間に配置された物品が形成される。この構成の1つの効果(すでに前述)は、炭素ナノ層が、グリッドを酸化又は腐食から保護するのに役立つことである。

【0045】

代替的な構成は、炭素ナノ層を基材とグリッドとの間に配置したものである。この代替的な構成の透明導電性物品を作製する1つの方法は、図1に示したステップに従って、単に、本明細書の他の場所で開示したような好適な導電性グリッドを、層114の露出面(図1のステップ1.4を参照)上にプリントイング、マスキング、エッチング、などによって形成することである。図6に、代替的な構成の透明導電性物品を作製する異なる方法を示す。簡単に言えば、炭素ナノ層及び導電性グリッドを、第1の基材上に、図3cの従来の仕方で並べ、その後に第2の基材に移す。移す操作には、炭素ナノ層及び導電性グリッドの順序を第2の基材上で反対にする効果がある。20

【0046】

図6のステップ6.1では、基材610として主表面610aを有するものを用意する。基材610は、前述した基材210と同じであってもよいし又は同様であってもよい。しかし図6の場合では、基材610は透明である必要はなく、層、膜、又は他の構造であって、その後に形成される導電性グリッド及び炭素ナノ層の分離を可能にするものが、表面610a又はその付近に更に用意してもよい。このような分離構造は、例えば、シリコーン、ウレタン、又はフッ素化低エネルギー表面層であってもよいし又はそれを含んでもよい。30

【0047】

ステップ6.2では、薄い導電性グリッド612を表面610a上に形成する。グリッド612は、任意の既知のパターニングプロセスを用いて形成してもよく、前述したグリッド212と同じであってもよいし又は同様であってもよい。図6では、グリッド612を単に概略的に、すなわち均一な厚さの層として示しているが、理解されるように、グリッド612には実際には、別個のまばらに並べられたグリッドセグメントが含まれ、それらは大きな開口面積によって分離されている(例えば図2、3、及び4に示すように)。基材610の表面610a上に、完成したグリッド612が取り付けられているものを、中間物品であると考えることができる。40

【0048】

ステップ6.3では、乾燥組成物608をこの中間物品に塗布し、その結果、乾燥組成物608は、導電性グリッド612と、いずれかのグリッドセグメントがないために露出する表面610a部分とに接触する。乾燥組成物608を、図2の乾燥組成物208と同じとすることもできるし又は同様とすることもできる。組成物608には好ましくは剥離可能炭素粒子が含まれている。

【0049】

ステップ6.4では、機械的バフ掛け装置606を用いて、中間物品に接する、すなわ50

ち、グリッド 612 と表面 610a の露出部分とに接する乾燥組成物 608 を軽くバフがけする。研磨装置 606 及びその動作は、図 2 のバフがけ装置 206 と同じであってもよいし又は同様であってもよい。こうして、装置 606 のアプリケータパッドが、回転軸 605 の周りに高速軌道運動で動いて中間物品を軽く押圧することを、例えば、表面 610a に垂直な圧力であって、ゼロよりも大きく、約 30 g/cm^2 よりも小さい圧力で行なつてもよい。

【0050】

図 1 及び 2 の場合と同様に、高速に動くアプリケータパッドによって、この場合もやはり高品質の薄い炭素ナノ層 614（ステップ 6.5 の物品内に概略的に示す）が形成される。この物品を本明細書では仮物品と言う。ナノ層 614（前述したナノ層 214 と同じであってもよいし同様であってもよい）を中間物品（ステップ 6.2 参照）上に形成することを、ステップ 6.4 のバフがけ動作を用いて、導電性グリッド 612 に対して実質的な損傷を与えることなく行なう。10

【0051】

ステップ 6.6 では、第 2 の基材 620 を導入し（基材は、主表面 620a を有している）、ステップ 6.5 の仮物品の向きを、炭素ナノ層 614 と導電性グリッド 612 とが第 1 の基材 610 と第 2 の基材 620 との間に配置されるように設定する。第 2 の基材 620 は、前述した基材 210 と同じであってもよいし又は同様であってもよく、それぞれ好ましくは透明である。しかし、基材 620 の表面 620a 又はその付近に層、膜、又は他の構造を設けて、導電性グリッド 612 及び炭素ナノ層 614 の取り付けが容易になるようにしてもよい。このような取り付け構造は、例えば、接着剤層であってもよいし又はそれを含んでもよい。20

【0052】

ステップ 6.7 では、中間物品を第 2 の基材 620 に接合することを、炭素ナノ層 614 の露出面 614a を基材 620 の主表面 620a と接触させることによって行なう。

【0053】

ステップ 6.8 では、第 1 の基材 610 を構造の残りの部分から取り外す。これは、例えば、構造を機械的に剥がすことによって行なつてもよい。基材 610 を除去すると、ステップ 6.8 に図示する完成した透明導電性物品が得られる。ここでは、炭素ナノ層 614 は基材 620 上に配置され、導電性グリッド 612 も基材 620 上に配置され、炭素ナノ層は基材とグリッドとの間に配置されている。30

【0054】

図 1 及び 2 と同様に、ステップ 6.1 ~ 6.8 の 1 つ、いくつか、又はすべてを、バッチプロセスを用いて、限定サイズの基材上で行なつてもよいし、又はそれらを大量生産プロセスの一部として行なつてもよい。プロセスは、例えば、柔軟なポリマー膜又は同様の基材を、任意にロールグッドの形態で、連続的又は半連続的な方法で、成膜ライン上の 1 連のステーションで処理する。前記ロールグッドは非常に大きくて良く、例えば、長さ又はダウンウェブ寸法が、巻きが解かれたときに、少なくとも 1、10、又は 100 メートルであり、幅又はクロスウェブ寸法が少なくとも 0.1、0.5、又は 1 メートルである。40

【0055】

前述したように、炭素ナノ層は、導電性グリッドから切り離して単独で考えた場合に、そのシート抵抗値は通常は、単独で考えたグリッドのそれよりも数桁高いという事実にもかかわらず、炭素ナノ層は、それにもかかわらず、著しい電界拡散効果をもたらすことができる。次にこの電界拡散効果について、拡張領域透明電極を必要とする光学装置と関連して説明する。1つのこののような装置は液晶スイッチング装置である。液晶スイッチング装置では、液晶材料が前面及び背面電極の間に配置されている。電極は、互いに実質的に位置合わせされた拡張領域を有している。また電極は実質的に透明であるために、光は、装置が「オン」状態のときに、電極及び液晶材料を通過することができる。「オフ」状態では、液晶材料は強く散乱して、観察者が、実質上、電極の拡張領域を通る透過光を全く50

知覚しないようになっている。「オン」状態は、好適な電界が液晶材料に印加されることに対応していても良く、一方で「オフ」状態は、電界が液晶材料に印加されないことに対応していてもよい。液晶スイッチング装置は、たった1つのスイッチング可能領域（すなわち、前面及び背面電極対に付随する領域）を有していてもよいし、又は装置は、多数の実質的に同様のスイッチング可能領域（各領域は、独自の前面及び背面拡張領域透明電極を有し、それらは他の透明電極から電気的に絶縁されている）を有していてもよい。スイッチング可能領域は、行及び列に並べられて、例えば画素化ディスプレイを形成している。

【0056】

図7は、このような液晶スイッチング装置の概略上面図又は平面図である。装置は、透明導電性物品702を備えている。透明導電性物品702は、x-y面と略平行に広がっている。物品702によって前面電極が拡張領域715上に、導電性グリッド712aと炭素ナノ層との組み合わせを用いて設けられることは、前述の実施形態で述べた通りである。グリッド712aは、図2と関連して説明したグリッド212又は図3と関連して説明したグリッド312と同じであってもよいし又は同様であってもよい。グリッド712aは、実質的に直線状のグリッド要素713bを備えており、グリッド要素713b別のグリッド要素713aを介して互いに電気的に接続している。理解されるように、グリッド712aの櫛形デザインは単に多くの可能なものの1つであり、変更してもよいし、又は本明細書の他で述べた任意の他の好適な導電性グリッドパターンと交換してもよい。

【0057】

図7aに、図7のスイッチング装置の層状構造をライン7a-7aに沿って見たものを概略的に示す。この図では、透明導電性物品702を、その基材710、導電性グリッド712aのグリッド要素713b、及び炭素ナノ層714によって見ることができる。これらの構成要素は、前述の実施形態で説明した対応する基材、導電性グリッド、及び炭素ナノ層と同じであってもよいし又は同様であってもよい。炭素ナノ層714はx-y面内に広がって拡張領域715を占めている。物品702（前面透明導電性物品と言う場合がある）に対向して、基材720及び透明導電体724を備える背面又は後部透明導電性物品がある。本説明の目的上、透明導電体724は、炭素ナノ層714と同様にx-y面内に広がって拡張領域715を占めるITO層であると仮定する。導電体724は、高導電率及び低シート抵抗値を有していると仮定する。基材720は、基材710又は本明細書で説明した他の任意の基材と同じであってもよいし又は同様であってもよい。

【0058】

前面透明導電性物品702と背面透明導電性物品との間に挟まれているのは、高分子分散型液晶（PDL C）層730である。PDL C層730（任意の既知の構造であってもよい）は、x-y面内に広がって拡張領域715を占め、前述した活性な液晶スイッチング動作をもたらしている。すなわち、好適な電界がPDL C層730の任意の部分に印加されると、PDL C層のその部分は透明になって、光散乱はほとんどないかまったくない。他方では、PDL C層の電界が印加されない部分は大きく散乱して高いヘイズを示す。

【0059】

スイッチャブル電源（図示せず）が、前面透明導電性物品702の導電性グリッド712aと背面透明導電性物品の透明ITO導電体724とに接続されている。炭素ナノ層714が十分に導電性であるならば、電源から好適な電圧がグリッド712aとITO導電体724とにわたって印加されたときに、導電性グリッド/炭素ナノ層の組み合わせは、ITO導電体724によって形成された大面積背面電極に対向する单一の大面積前面電極のように振舞い、電気力線として、拡張領域715によって規定される（x, y）座標上で実質的に空間的に均一のものが形成される。図7cにこのような状況を示す。図7cは、図7aと実質的に同様であり、同様の参照数字は同様の要素を示す。図7cでは、炭素ナノ層を714”と標識して、ナノ層が十分に高い導電率及び十分に低いシート抵抗値を有する場合の炭素ナノ層714を表わしている。同様に、前面透明導電性物品を702”と標識して、ナノ層714が高導電性のナノ層714”である場合の前面透明導電性物品

10

20

30

40

50

702を表わしている。図7cでは、拡張領域715上で実質的に空間的に均一な電界を表わすための理想的な電気力線735'を示している。基準軸又は面717(図示したグリッド要素713bの中心に位置する)を、説明上、図7a、7b、及び7c内に設けて、x軸に沿った位置又は変位がはっきりと参照できるようにしている。

【0060】

図7bは、図7a及び7cと実質的に同様であり、同様の参照番号は同様の要素を示しているが、炭素ナノ層を714'と標識して、ナノ層の導電率が不十分でシート抵抗値が容認できないほどに高い場合の炭素ナノ層714を表している。同様に、図7bでは、前面透明導電性物品を702'と標識して、ナノ層714が不十分な導電性のナノ層714'である場合の前面透明導電性物品702を表わしている。図7bでは、電源から所定電圧が導電性グリッド712aとITO導電体724とにわたって印加されたときに、拡張領域715上に発生する空間的に不均一な電界を表わすための理想的な電気力線735'を示している。

【0061】

炭素ナノ層の電界拡散効果は、図7bの電気力線を図7cのそれと比べることによって容易に理解することができる。これらの図に示した実施形態間の唯一のデザインの違いは、炭素ナノ層の仮定した導電率又はシート抵抗値である。炭素ナノ層に十分に高い導電率(及び十分に低いシート抵抗値)を与えることによって、本来はx方向に沿って実質的に不均一の電気力線を実質的に均一なものにすることができる。電界の空間均一性又は不均一性は、液晶スイッチング装置の性能に対して直接的な効果がある。図7cの場合、PDL C層730は、適切な強電界735'に、拡張領域715内の実質的にすべての(x,y)位置でさらされる。したがって、装置によって光がすべての前記位置上で実質的に一様に送られて、グリッド要素713bが占有する小さい領域は無視される。対照的に、図7bの場合のPDL C層730は、適切な強電界735'に、グリッド要素713bに近い(x,y)位置のみでさらされる。グリッド要素間の拡張領域715の大きなスペースにおいて、電界強度は不十分であり、PDL C層は透明ではなく大きく散乱する。結果として、スイッチング装置の「オン」状態の場合に生じる拡張領域715上で空間的に平均化されたヘイズは、図7bの場合には非常に高い(すなわち、不十分である)が、図7cの場合には低い。

【0062】

図7dは、図7のそれと同様の液晶スイッチング装置の概略上面図又は平面図であるが、2つの別個な電気グリッドが設けられている。1つの実施形態では、前面の透明物品702dが図7の前面の透明物品702と同じであり、第2の導電性グリッド712bが、構成グリッド要素713c、713dとともに、また第2の炭素ナノ層(図示せず)との組み合わせで、背部基材720上のITO層724の代わりに用いられている。このような実施形態でもやはり、スイッチャブル光透過に対する拡張領域715dが規定されており、領域715dは、図7の拡張領域715と実質的に同じであってもよいし又は同様であってもよい。この実施形態の1つの変形例では、導電性グリッド712bをx軸に沿ってシフトして、細長いグリッド要素713dがそれぞれ、平面図において、導電性グリッド712aの対応するグリッド要素713bの背後に直接配置されるようにする。このようなデザインを用いれば、垂直入射光が装置のグリッド要素によって遮蔽されることを最小限に抑えることができる。

【0063】

図7dの別の説明では、ITO層724と背面基材720とを図7aの場合と同じ状態のままにすることができる、第2の導電性グリッド712bを上部基材710の同じ主表面に導電性グリッド713bとして塗布することができる。その場合、グリッド712a、712bを互いに電気的に絶縁することを、グリッド要素713dをグリッド要素713bに接続する導電性経路がなくなるほど行なってもよい。しかし、炭素ナノ層714がこの場合も全拡張領域715上に広がって、グリッド要素713b及びグリッド要素713dの両方と接触するならば、このような炭素ナノ層には要素713b、713dの電界を

10

20

30

40

50

結合する効果がある。

【0064】

図8a～8cは、図7及び7aの実施形態に対して計算された（モデリングされた）電界強度対位置のグラフである。これらのグラフによって、炭素ナノ層が適切な電界拡散器として機能するためにはどの程度導電的である必要があるかという質問に答える際の案内が得られる。グラフが示すのは、グリッド要素713bがそれぞれ、幅（x方向に沿って）が0.5mmであると仮定し、ピッチ（x方向に沿った中心間隔）が5.0mmであると仮定した実施形態に対してモデリングされたデータである。グリッド要素713a、713bは更に、アルミニウムからなると仮定した。炭素ナノ層714は厚さが20nmであると仮定し、導電率はモデルによって選択又は調整可能とした。PDL C層730は、厚さが3マイクロメートルであると仮定した。ITO層724は、電気的に接地された面であると仮定した。
10

【0065】

次に変調電圧を、モデルによってグリッド712aとITO層724との間に印加して、電界強度を、炭素ナノ層714に隣接する基準面内で、基準軸又は平面717に対して測定される位置xの関数として計算した。グリッド要素713bがx軸に沿って5mmごとに繰り返し配列されていることによる対称性を考慮して、計算を-2.5mm～+2.5mmの範囲の位置に対して行なった。このモデルでは、電界強度は変調周波数の関数である。したがって、複数の異なる変調周波数についてモデリングした。図8aでは変調周波数として10Hzを仮定し、図8bでは変調周波数として100Hzを仮定し、及び図8cでは変調周波数として1000Hzを仮定している。これらの周波数は、典型的な液晶スイッチング装置において生じ得る周波数を表していると考えた。
20

【0066】

次に図8a～8cに示したモデリング結果について説明する。図8aにおいて、曲線810a、812a、814a、及び816aは、炭素ナノ層714に対する導電率として、0.003、0.03、0.3、及び3ジーメンス/メートルをそれぞれ仮定している。図8bにおいて、曲線810b、812b、814b、816b、及び818bは、炭素ナノ層714に対する導電率として、0.003、0.03、0.3、3、及び30ジーメンス/メートルをそれぞれ仮定している。図8cにおいて、曲線810c、812c、814c、816c、818c、及び820cは、炭素ナノ層714に対する導電率として、0.003、0.03、0.3、3、30、及び300ジーメンス/メートルをそれぞれ仮定している。これらの結果から発明者らによる理解が確認される。すなわち、炭素ナノ層の導電率が低すぎる場合には、電界は、透明導電性物品における位置の関数として非常に不均一であり、導電性グリッド要素又はその付近で最も強く、これらの要素から離れた位置で最も弱いという理解である。また結果から、炭素ナノ層の導電率が十分に高ければ電界は実質的に均一であることも確認される。これらの結果から、炭素ナノ層の導電率が少なくとも約30ジーメンス/メートルであれば、ほとんどの場合に効果的な電界拡散が実質的に達成されると結論され得る。バフコーティングされた炭素ナノ層の厚さが20ナノメートルの場合、このことは、炭素ナノ層（何らグリッドが存在しない場合）に対するシート抵抗値が 2×10^6 オーム/平方未満であることに対応する。
30
40

【0067】

図7及び7aに図示したものと同様のいくつかの液晶スイッチング装置を、発明者らのモデリング結果を確認するように構成した。まず、シタラU.S.社(Citalla U.S.Inc.)（カリフォルニア州、サニーベール）から「V4」として市販されている、シャッターフィルム入手して開始構造として用いた。この製品構造では、2つの対向するPETフィルム（それぞれ透明ITO導電体を有する）と、フィルムの端における接続パッドとを用いている。これらの対向するフィルムの間に、PDL C層が挟まれている。次に上部フィルムを取り除くことを、構造から徐々に剥がすことによって行なって、PDL C層及び底部フィルム（及びその透明ITO導電体）を無傷な状態に保った。結果として得られた構造を、次いで、取り扱いを簡単にするために、大まかに3インチ×3イ
50

ンチ (7.62 cm × 7.62 cm) 部分まで削除した。底部フィルム上のITO層用の接続パッドを、一端において露出状態にした(パッドへの電気的接続を可能にするため)。次に種々の透明導電膜(以下の段落で説明する)を調製し、削除構造のPDL C層の露出面に手で積層して、種々の液晶スイッチング装置を形成した。各透明導電膜の調製には、削除構造に合うように膜を3インチ×3インチ(7.62 cm × 7.62 cm)片に切断することと、銀ペーストを一端に塗布して積層構造の最上面電極への電気的接続を容易にすることとが含まれる。

【0068】

第1の前記液晶スイッチング装置(ここでは「スイッチング装置1」と言う)の構造は、実質的に図7aに示したものであったが、透明導電性物品702の代わりに、後述する試料917Sと実質的に同様の透明導電性物品を用いた。すなわち、透明導電性物品では、図7の櫛形グリッドパターンではなく正方形グリッドパターンを用いた。第2の前記装置(ここでは「スイッチング装置2」と言う)では、透明導電性物品として、スイッチング装置1におけるそれと同様であるが、上部の透明導電性物品上の炭素ナノ層が完全に省略された透明導電性物品を用いた。第3の前記装置(ここでは「スイッチング装置3」と言う)では、透明導電性物品として、スイッチング装置1におけるそれと同様であるが、上部の透明導電性物品上の導電性グリッドが完全に省略され、一方で炭素ナノ層が保持された透明導電性物品を用いた。第4前記装置(ここでは「スイッチング装置4」と言う)では、上部の透明導電性物品としてPETフィルムを用いて、その上に均一(非パターニング)のITOコーティングを設け、導電性グリッドも炭素ナノ層も設けなかった。これらの4つのスイッチング装置を通る光散乱を、ヘイズガードプラス(Haze-Gard Plus)ヘイズメーター(BYKインスツルメンツ(BYK Instruments)(メリーランド州、コロンビア)から市販)を用いて測定した。

4つのスイッチング装置を、異なるレベルの印加電圧(0ボルト、50ボルト、及び75ボルト)を前面及び背面電極間に加えて試験した。スイッチング装置1の測定ヘイズ(グリッド要素が占有する領域及び中間領域上で空間的に平均化)は、0、50、及び75ボルトにおいてそれぞれ、99.6%、13.3%、及び9.85%であった。スイッチング装置2の測定ヘイズ(グリッド要素が占有する領域及び中間領域上で空間的に平均化)は、0、50、及び75ボルトにおいてそれぞれ、99.5%、95.2%、及び94.8%であった。スイッチング装置3の測定ヘイズ(炭素ナノ層によって占有された領域上で空間的に平均化)は、0、50、及び75ボルトにおいてそれぞれ、99.6%、99.6%、及び97.3%であった。スイッチング装置4の測定ヘイズ(グリッド要素が占有する領域及び中間領域上で空間的に平均化)は、0、50、及び75ボルトにおいてそれぞれ99.2%、9.97%及び8.47%であった。これらの結果によって、導電性グリッドに対する電界拡散層としての炭素ナノ層の機能が確認されている。

【0069】

炭素ナノ層を有する多数の物品を、図1及び2と関連して説明したバフコーティングプロセスを用いて作製して、試料の550 nmにおけるシート抵抗値及び透過率パーセントを測定した。基材(例えば、図1及び2における要素110及び210を参照)に対して、各試料では、50マイクロメートルの公称厚さを有する透明で柔軟なPETフィルムを用いた。このPETフィルムは単独で、コーティングが全く塗布されていない状態では、垂直入射可視光線に対する透過率パーセントが、前面及び背面の空気/ポリマー界面におけるフレネル反射に起因して、約90%である。この膜の異なる試料に、図1と関連して概略的に説明したプロセスに従って炭素ナノ層を設けた。これらの異なる試料のナノ層を、異なるコーティング厚さの範囲を有するように作製し、異なる乾燥組成物出発原料を用いた。データポイント910は、本明細書の他の場所で乾燥組成物として参照されたHSA G300材料を用いて作製された試料を表わしている。データポイント912は、TIMREX F10プライマリシンセティック(Primary Synthetic)グラファイト(ティムカルから入手可能)を乾燥組成物として用いて作製された試料を表わしている。データポイント914は、M850(アスペリーカーボンズ(Aisbury

10

20

30

40

50

Carbons) (ニュージャージー州、アズベリー (Asbury) から入手) を乾燥組成物として用いて作製された試料を表している。粒子には、平均サイズが約5ミクロンの結晶性フレークが含まれている。透過率パーセント軸及びシート抵抗値軸に沿ったこれらのデータポイントのすべてを含む全体分布は主に、基材上に形成された炭素ナノ層の厚さに関連する。例えば、透過が約27%のデータポイント912の場合、炭素ナノ層の厚さは約75nmであった。シート抵抗値が約 10^{12} オーム/平方の2つのデータポイント910の場合、炭素ナノ層の厚さの測定を透過電子顕微鏡法(TEM)を用いて行なったところ約3nmであった。

【0070】

データポイント910、912、及び914は、PET基材及びバフコーティングされた炭素ナノ層はあるが導電性グリッドはない試料に関する。データポイント917は、更に図2のプロセスによる金属グリッドと図3の物品とを備えた試料に関する。この試料(本明細書では「917S」と言う)では、柔軟なPETフィルムを基材として用いた。次に金属グリッドをこの膜上にプリントした。このグリッドを、ナノ銀フレキソインク(ピーケムアソシエイツ社(PChem Associates Inc.) (ペンシルベニア州、ベンサレム(Bensalem))から入手)を用いてプリントした。グリッドに対して用いたパターンは、図4aに概略的に示したように正方形アレイであった。ライン又はグリッドセグメントの幅は25マイクロメートルであり、ピッチはx及びyの両方向において1ミリメートルであった。パーセント開口面積は約97%であった。乾燥後、金属グリッドの厚さは約250nmであった。PETフィルムにこの金属グリッドをコーティングしたものを用いて次に、中間物品を形成し、これに乾燥組成物を塗布してバフがけして、炭素ナノ層を形成した。使用した乾燥組成物は、M850グラファイト及びマゼンタ顔料封入ミクロスフェア(MG-MP5518)(ラジアントカラーN.V.(Radiant Color N.V.) (ベルギー、ユーロパーク(Europark))から入手)の粉末混合物であった。この乾燥組成物を用いて、バフコーティングプロセスによって、厚さが10nmよりも小さく1nmよりも大きい炭素ナノ層を形成した。

【0071】

パーキンエルマーラムダ(Perkin Elmer Lambda)19分光光度計を用いて、結果として得られる試料917Sを次に透過率パーセントに対して、波長350~750nmの関数として測定した。図10に、測定された透過率パーセントを曲線1012で示す。図10には曲線1010も含まれている。曲線1010は、炭素ナノ層を金属グリッド上に形成する前の試料917Sの中間物品前駆品を表わしている。曲線1010及び1012を比べることによって、完成した試料の分光透過率に対する炭素ナノ層の効果が明らかである。なお、試料917Sが示す透過率パーセントは、実質的に全可視領域400~700nm上で少なくとも約80%であり、透過率パーセントは550nmにおいて80%よりも大きく、400~700nmの範囲上での平均透過率パーセントも80%より大きい。

【0072】

試料917Sのシート抵抗値を4つのプローブ接触抵抗値セットアップを用いて測定した。抵抗値を測定したところ11.8オーム/平方であった。また試料917Sの中間物品前駆品のシート抵抗値を、炭素ナノ層が形成される前に同様に測定し、実質的に同じ11.8オーム/平方であると測定された。

【0073】

したがって、図9におけるデータポイント917が表わすのは、シート抵抗値が11.8オーム/平方で、550nmにおける透過率パーセントが約81%である透明導電性物品試料917Sの測定された特徴である。

【0074】

未コーティング金属グリッド試料の測定シート抵抗値と、試料917Sからの情報と、データポイント910、912、及び914からの情報とを用いて、試料917Sと同様であるが導電性グリッドデザインが異なる透明導電性物品の適切な特徴をモデリング又は

10

20

30

40

50

予測することができる。こうするために、公開文献において知られているグラファイトの光学定数からの情報を用いるとともに薄膜光学計算を用いて、炭素ナノ層単独の場合の透過率パーセントとシート抵抗値との間の関数関連が得られる計算曲線 916 を作成することができる。この情報を補足するために、試料 917S に対して用いた正方形グリッドデザインの幾何学的側面を分析することができる。これに関連して図 11 を参照する。この図では、透明導電性物品 1102 は基材 1110 を有し、その上に金属グリッド 1102 及び炭素ナノ層（図示せず）が形成されている。グリッド 1102 はグリッド要素 1113 を有している。グリッド要素 1113 は、試料 917S のそれと同様の正方形グリッドパターンに関連して、厚さ「 t 」、幅「 w 」、及びピッチ「 p 」を特徴とすることができる。試料 917S の場合、前述したように、 $w = 25$ ミクロン、及び $p = 1$ mm である。
 このモデルを念頭において、シート抵抗値対透過率パーセントと共にパラメータ w/p （幅 w をピッチ p で割ったもの）と同じ透過率パーセントを、プロットすることができる。
 図 12 にこのようなプロットを示す。このグラフでは、データポイント 1210a 及び 1212a が表わすのは、試料 917S として、透過率パーセントが約 80 ~ 81% で、シート抵抗値が 11.8 オーム / 平方で、 w/p の値が 0.025 である試料 917S の特性である。ライン 1212（幾何学的原理を用いて計算することができる）では、比率 w/p を変えること（グリッドデザインにおける w 及び p の適切な選択による）によって、物品の透過率パーセントが、パーセント開口面積が w/p に基づいて大きくなるか又は小さくなる結果、どのように変化するかが示されている。他のソフトウェアを用いて、 w/p の所定の変更値を有する正方形グリッドのシート抵抗値をモデリングすることができる。
 この結果を、曲線 916 から得られる情報と組み合わせて、予測又は計算されるシート抵抗値を、透過率パーセントの関数として得ることができる。これを、図 12 に曲線 1210 として、図 9 に曲線 918 として示す。

【0075】

したがって、図 9 における曲線 918 は、試験試料 917S の金属グリッド設計パラメータを変更することによって作製できる透明導電性物品を表わしている。この曲線は設計空間 920 と部分的に重なり合うことが分かる。設計空間 920 は、望ましい範囲のシート抵抗値（100 オーム / 平方未満）及び透過率パーセント（少なくとも 80%）を表している。これは、視覚ディスプレイ応用例（例えば液晶ディスプレイ）にとって望ましいものと考えられる。

【0076】

使用目的によっては重要であると考えられ得る 1 つの特徴は、透明導電性物品が長期間の屈曲後にその抵抗値を保持できるということである。図 13 は、屈曲されつつある過程での透明導電性物品 1302 を概略的に例示する。この説明図では、物品 1302 を $y-z$ 面内で屈曲させているが、屈曲は垂直な $x-z$ 面内で行なってもよい。屈曲は、屈曲の間に物品が受ける屈曲の頻度、屈曲の持続時間、及び曲げ半径（又は曲げ直径）によって特徴づけられてもよい。

【0077】

透明導電性物品の試料が得られた。電気接点を、2 本の銅テープを約 3 インチ（7.62 cm）だけ試料の導電側で離して置いて形成し、これらのテープをデジタルマルチメーターセットに接続して抵抗値を測定した。試料を 2 本の指の間に保持して素早く屈曲させた（抵抗値を測定する間、約 1 回の前後屈曲サイクル / 秒）。屈曲は、試料の中心における最小曲げ直径が約 1 センチメートルであることに特徴づけられた。図 13a の曲線 1310 は、約 60 秒間の間のこの試験の結果を示している。図 13b における曲線 1312 は、実質的に同様の屈曲試験を、市販の透明導電性物品の試料に対して行なった結果を示す。市販の透明導電性物品は、すなわち、EL1500、ORGACON (AGFA より) であり、PET フィルムに ITO をコーティングしたものである。曲線 1310a は、試料の初期抵抗値（及び初期シート抵抗値）が屈曲試験の間及び後に実質的に維持されていることを示している。例えば、試料の抵抗値及びシート抵抗値は、屈曲を 60 秒行なった後にその初期値の 2 倍を超えて増加することはない。対照的に、曲線 1312 は、IT

10

20

30

40

50

○試料が抵抗値の不可逆的な増大を示して、60秒後に1600%を超えることを示している。

【0078】

特記しない限り、本明細書及び請求項で使用されている量、性質の測定などを表現する全ての数は、用語「約」により修飾されていると理解されるべきである。したがって、反することが示されない限り、本明細書及び請求項に記載の数値的パラメータは、本発明の教示を利用して当業者により得ることが求められる所望の性質に応じて変化する近似値である。均等論を請求項の範囲に適用することを制限しようとする試みとしてではなく、各数値パラメータは少なくとも、記録された有効数字の桁数を考慮して、又通常の四捨五入を適用することによって解釈されるべきである。本発明の広範な範囲を示す数値範囲及びパラメータは近似であるにも拘わらず、いかなる数値も本明細書で述べられる具体的な例で示される程度に、これらは妥当に可能な限り精確に報告される。しかしながら、いかなる数値も試験及び測定の限界に関連する誤差を含み得る。

【0079】

本発明の様々な修正及び変更は、本発明の範囲及び趣旨から逸脱せずに当該技術分野の当業者に明らかとであり、本発明は、ここに記載された例示的な実施形態に限定されないことが理解されるべきである。例えば、開示された透明導電性物品はまた反射防止コーティング及び/又は保護ハードコートを含んでよい。特に断りのない限り、ある開示された実施形態の特徴は、他のすべての開示された実施形態にも適用できることを前提とされたいまた、本明細書において参照された全ての米国特許、公開特許出願、並びに他の特許及び非特許文書は、それらが上述の開示に矛盾しない範囲において、参照によって全てが組み込まれることが理解されるべきである。

10

20

【図1】

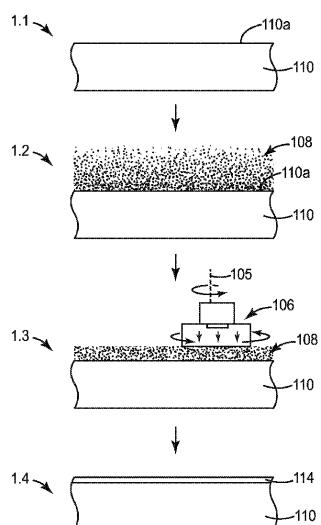


FIG. 1

【図2】

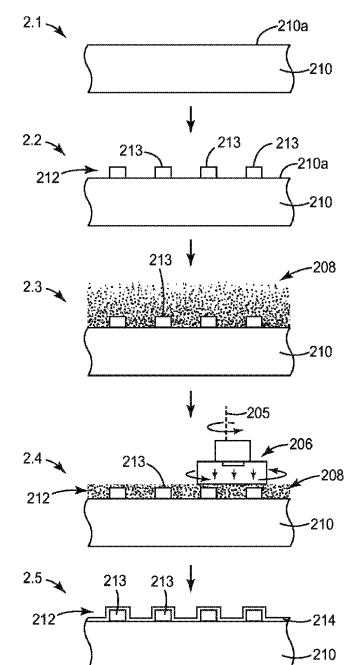


FIG. 2

【図3 a】

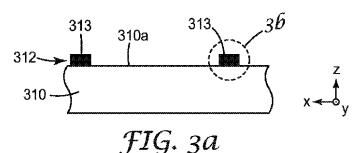


FIG. 3a

【図3 b】

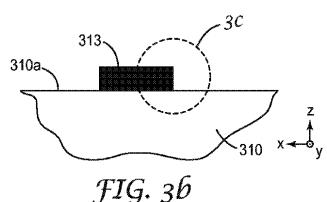


FIG. 3b

【図3 c】

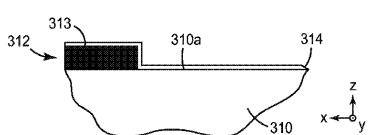


FIG. 3c

【図4 a】

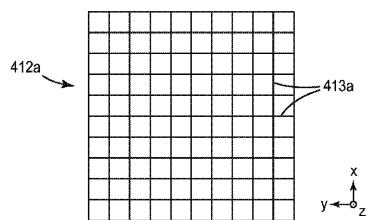


FIG. 4a

【図4 b】

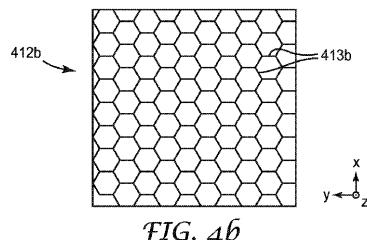


FIG. 4b

【図4 c】

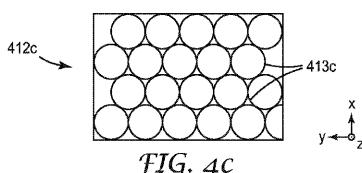


FIG. 4c

【図4 d】

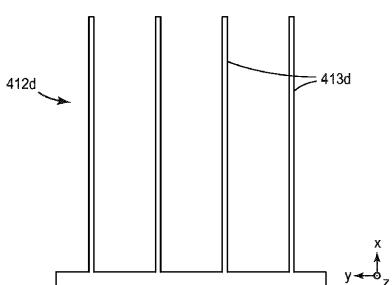


FIG. 4d

【図5】

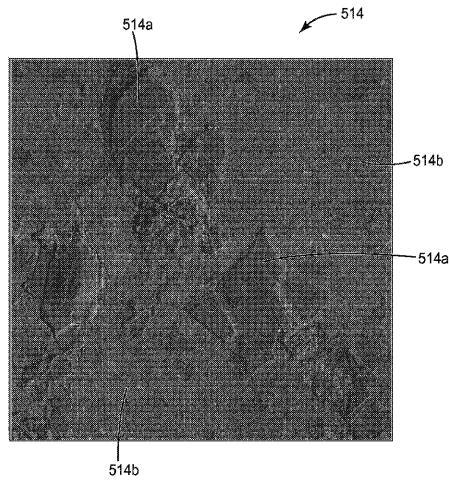


FIG. 5

【図4 e】

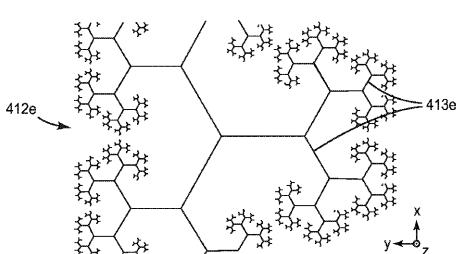
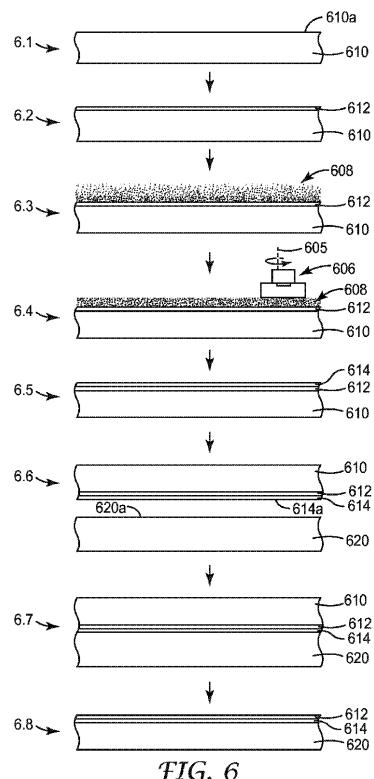
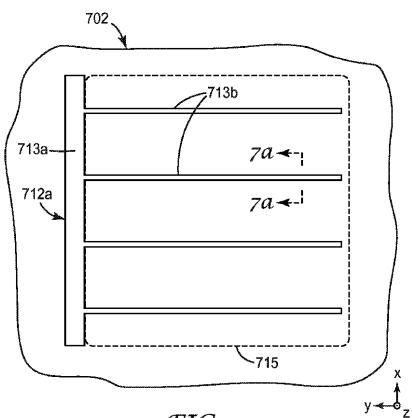


FIG. 4e

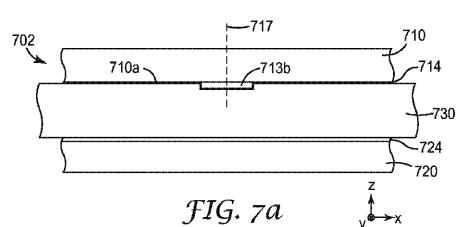
【図6】



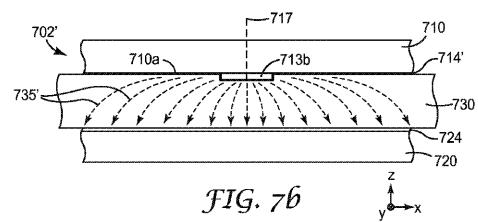
【図7】



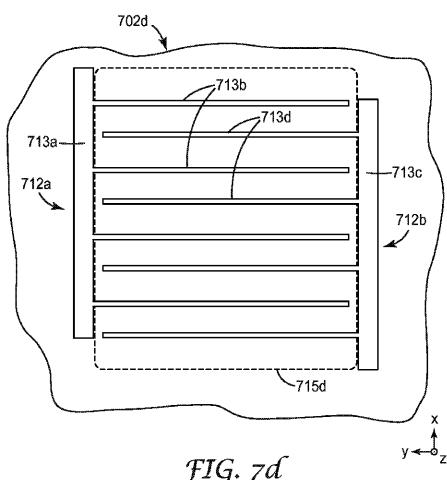
【図7 a】



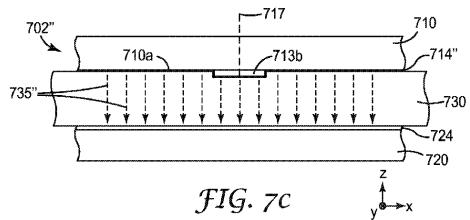
【図7 b】



【図7 d】



【図7 c】



【図 8 a】

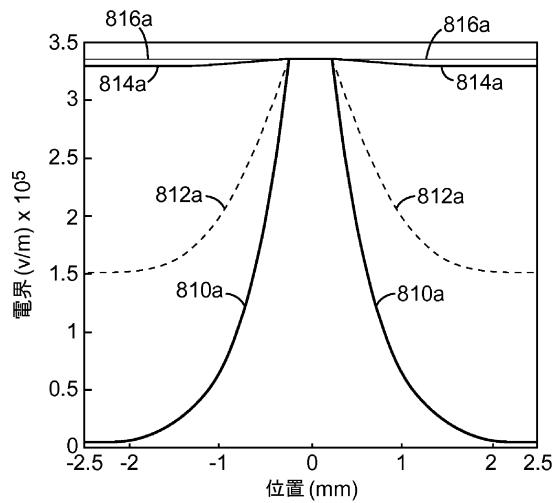


FIG. 8a

【図 8 b】

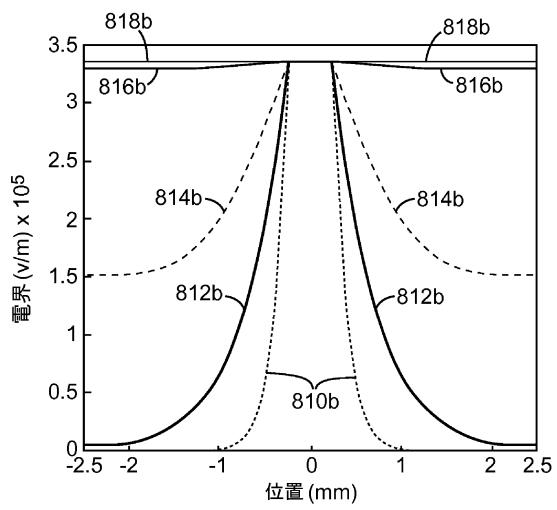


FIG. 8b

【図 8 c】

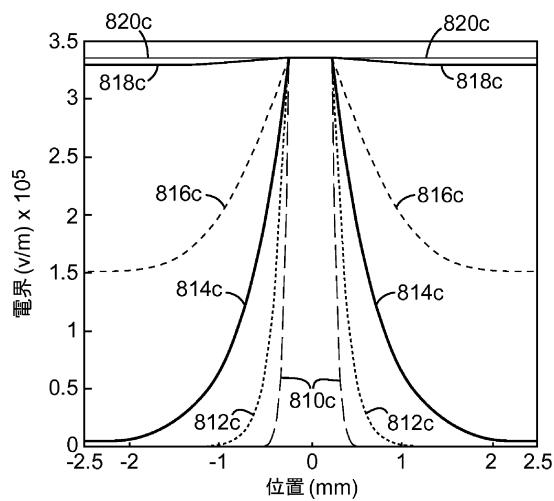


FIG. 8c

【図 9】

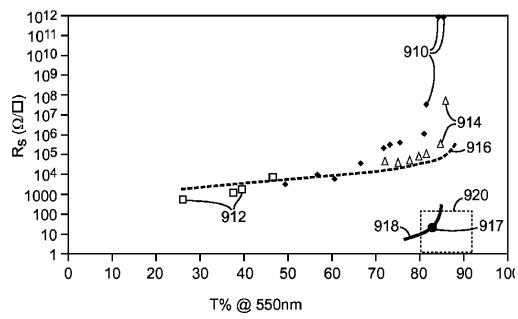


FIG. 9

【図 1 0】

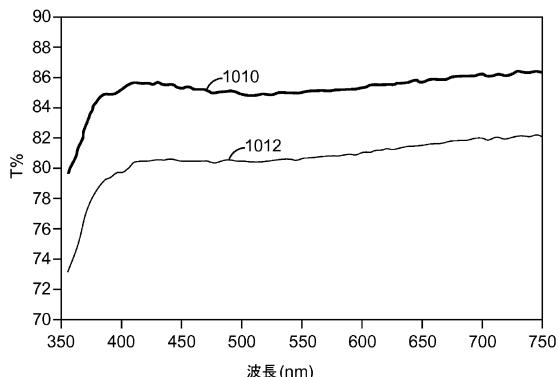


FIG. 10

【図 1 1】

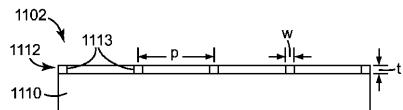


FIG. 11

【図 1 2】

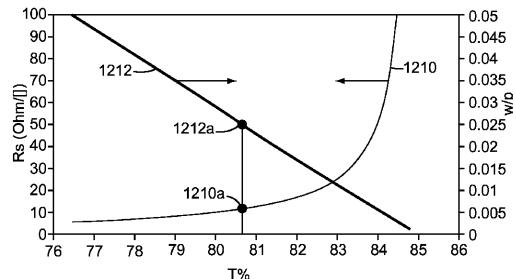


FIG. 12

【図 1 3】

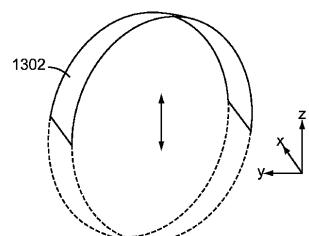


FIG. 13

【図 1 3 a】

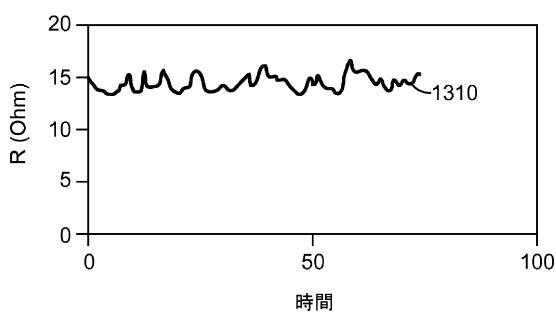


FIG. 13a

【図 1 3 b】

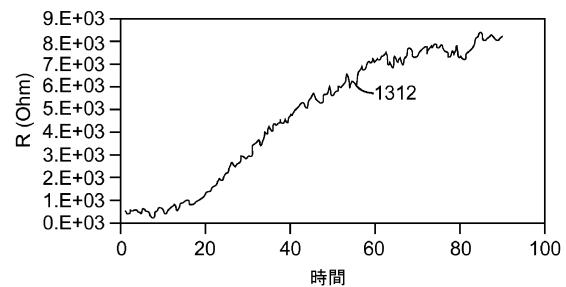


FIG. 13b

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 01B 5/14

B

- (72)発明者 ディヴィガルピティヤ, ランジス
カナダ, オンタリオ エヌ5ヴィー 3アール6, ロンドン, オックスフォード ストリー
ト イースト 1840
- (72)発明者 ペラライト, マーク ジェイ.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 バーツォルド, ジョン ピー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 コルバ, ゲイリー エー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 マズレック, ミエチスラフ エイチ.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

審査官 神野 将志

(56)参考文献 國際公開第2011/112589(WO, A1)
米国特許出願公開第2010/0055569(US, A1)
特開2011-021109(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01B 5/14、13/00

B 32B 15/04、18/00

C 01B 32/20