

(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
2022年10月6日(06.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/210848 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 5/24 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01) *B01J 13/00* (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01) *C09D 7/62* (2018.01)
H01B 5/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/015854
- (22) 国際出願日: 2022年3月30日(30.03.2022)
- (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 2021-057036 2021年3月30日(30.03.2021) JP
- (71) 出願人: 日揮触媒化成株式会社 (JGC CATALYSTS AND CHEMICALS LTD.) [JP/JP]; 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川町 5 8 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 港 康佑(MINATO, Kosuke); 〒8080027 福岡県北九州市若松区北湊町 1 3 番 2 号 日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内 Fukuoka (JP). 荒金 宏忠(ARAKANE, Hirotada); 〒8080027 福岡県北九州市若松区北湊町 1 3 番 2 号 日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内 Fukuoka (JP). 村口 良(MURAGUCHI, Ryo); 〒8080027 福岡県
- 北九州市若松区北湊町 1 3 番 2 号 日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 奥町 哲行 (OKUMACHI Tetsuyuki); 〒2240021 神奈川県横浜市都筑区北山田 6 - 5 2 - 2 - 2 1 1 O X I A 総合知的財産事務所内 Kanagawa (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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,

(54) Title: DISPERSION OF CONDUCTIVE PARTICLES, PRODUCTION METHOD FOR SAME, COATING LIQUID FOR CONDUCTIVE FILM FORMATION, AND CONDUCTIVE FILM-COATED SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 導電粒子の分散液とその製造方法、導電膜形成用の塗布液及び導電被膜付基材

(57) Abstract: The present invention relates to a dispersion of conductive particles that contain antimony-doped tin oxide. The conductive particles include clusters of chain-like particles formed from linked primary particles. The dispersion includes 1-20 mass% of the conductive particles and, relative to the conductive particle content, 0.05%-0.5% by mass of a clustering agent. A particle size distribution found by analyzing the dispersion using a dynamic light scattering particle size analyzer has a volume average particle size of 10-50 nm, and the difference ($D_{84}-D_{16}$) between the particle size D_{16} at a cumulative volume of 16% from the small particle size side and the particle size D_{84} at a cumulative volume of 84% is 3-50 nm. Such conductive particles make it possible to achieve a low-resistance conductive film.

(57) 要約: 本発明はアンチモンドープ酸化スズを含有する導電粒子の分散液に関する。導電粒子は、一次粒子が連結して形成された鎖状粒子のクラスターを含んでおり、この分散液には、導電粒子が1~20質量%含まれているとともに、導電粒子の含有量に対して0.05%~0.5%の質量のクラスター形成剤が含まれている。この分散液を動的散乱式の粒度分布計で測定した粒子径分布において、体積平均の粒子径が10~50nmであり、体積基準で、粒子径の小さい側から累積して16%になるときの粒子径 D_{16} と84%になるときの粒子径 D_{84} との差($D_{84}-D_{16}$)が3~50nmである。このような導電粒子によれば、導電膜の低抵抗化を実現できる。

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

導電粒子の分散液とその製造方法、導電膜形成用の塗布液及び導電被膜付
基材

技術分野

[0001] 本発明は、導電性の鎖状粒子を含む分散液と、この分散液を用いて調製された導電膜形成用の塗布液及び導電被膜付基材に関する。

背景技術

[0002] 従来から、導電粒子を含む塗布液を用いて、基板上に導電膜が形成されている。透明な導電膜は表示装置、タッチパネル、太陽電池等に利用されている。導電膜の透明性と低抵抗を両立するために、鎖状導電粒子を含む塗布液が用いられている。例えば、特開2019-157026号公報（特許文献1）には、膜の強度を向上させるために、鎖状導電粒子と結合しやすいアルコキシランオリゴマーをバインダ成分として含む塗布液が知られている。

[0003] また、特開2006-339113号公報（特許文献2）には、鎖状粒子を用いて帯電防止及び電磁波遮蔽に優れた膜を得ることが知られている。特許文献2では、導電性の一次粒子の分散液をイオン交換処理した後でpHを調製して一次粒子を鎖状に配列させる工程と、アルコールを加えて有機珪素化合物を加水分解することにより一次粒子を連結させる工程により鎖状粒子が製造されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1の塗布液では、絶縁性のバインダ成分が徐々に鎖状導電粒子の表面を覆い、膜を形成した際に鎖状導電粒子間に絶縁性成分が存在する構造になるため、多数の導電パスが形成でき難くなる。すなわち、時間経過とともに導電性が低くなり、初期の塗布液によって形成された膜と同様の導電性が得られない、という課題があった。

[0005] さらに、近年では、導電膜の低抵抗化が求められており、特許文献1や特許文献2に開示された鎖状導電粒子では、低抵抗化と高硬度を両立することができなかった。

[0006] そこで、本発明の目的は、導電膜の低抵抗化を可能にする導電粒子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明はアンチモンドープ酸化スズ（ATO）を含んだ導電粒子の分散液に関する。導電粒子は、一次粒子が連結して形成された鎖状粒子のクラスターを含んでいる。分散液には、導電粒子が1～20質量%含まれているとともに、導電粒子の含有量に対して0.05%～0.5%の質量のクラスター形成剤が含まれている。この分散液を動的光散乱式の粒度分布計で測定した粒子径分布において、体積平均の粒子径が10～50nmであり、体積基準で、粒子径の小さい側から累積して16%になるときの粒子径 D_{16} と84%になるときの粒子径 D_{84} との差（ $D_{84}-D_{16}$ ）が3～50nmである。クラスター形成剤は鎖状粒子をクラスター化するために添加されている。クラスター形成剤として酸または高分子凝集剤が用いられる。

[0008] また、本発明による導電粒子の分散液の製造方法は、ATOを含有する一次粒子が連結した鎖状粒子の分散液を準備する工程と、この分散液中に一次粒子の状態で存在する質量と鎖状粒子の状態で存在する質量の和に対して、0.05%～0.5%の質量の分散剤を添加する工程と、を備えている。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明は、ATOを含有する導電粒子の分散液であり、導電粒子は、一次粒子が連結して形成された鎖状粒子のクラスターを含んでいる。この分散液には、導電粒子が1～20質量%含まれているとともに、導電粒子の含有量に対して0.05～0.5%の質量のクラスター形成剤が含まれている。この分散液を動的光散乱式の粒度分布計で粒子径分布を測定したとき、体積平均の粒子径が10～50nmであり、体積基準で、粒子径の小さい側から累積して16%になるときの粒子径 D_{16} と84%になるときの粒子径 D_{84} との差

($D_{84} - D_{16}$) が 3 ~ 50 nm である。なお、これ以降、この粒子径差 ($D_{84} - D_{16}$) を粒径分布の幅と称す。このとき、一次粒子の平均粒子径は 3 ~ 10 nm が好ましい。

[0010] 導電粒子が 20 質量%を超えると、適切な大きさのクラスターを形成することも、その大きさで安定的に存在させることも困難である。1 質量%未満では、導電粒子の量が少なすぎて実用的ではない。また、クラスターを形成させるためには、クラスター形成剤は導電粒子の含有量の 0.05% の以上の質量が必要であり、0.5%を超えると導電性が顕著に低下するおそれがある。

[0011] 鎖状粒子で形成されたクラスターがどのように存在しているかは、動的光散乱方式で測定された粒径分布から知ることができる。すなわち、クラスターが多く存在すると、体積平均粒子径が大きくなり、また粒子径分布も広くなる。体積平均粒子径と粒径分布の幅が前述の範囲にあれば、クラスターの存在による効果が得られる。例えば、導電パスが良好に形成されているため低抵抗が実現できる。このような分散液を用いた塗布液では、導電粒子が他成分（バインダなど）と接触（反応）する面積が少ないため、経時変化が抑制される。この塗布液により得られた膜は、クラスターのサイズが制御されているため、光散乱（ヘーズ）が抑制され、光学特性を損なうこともない。

[0012] さらに、導電粒子の含有量に対して 3 ~ 25% の質量のアルコキシシランを加えることにより、クラスターの構造が固定される。そのため、分散液に攪拌や超音波印加を行ってもクラスターが再分散し難くなる。アルコキシシランの量が少なすぎると、クラスターを固定化できないおそれがある。また、多すぎると、アルコキシシランがクラスターの表面を過剰に覆ってしまい、導電性が低下するおそれがある。アルコキシシランの添加量は、3 ~ 15% が好ましい。アルコキシシランは、一般に「 $R^1_n - Si(OR^2)_{4-n}$ 」〔式 1〕で表される。ここで、 R^1 および R^2 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 の非置換または置換炭化水素基であって、互いに同一でも異なってもよい。また、 n は 0 ~ 3 の整数である。アルコキシシランの具体例を表

1 に示す。

[0013] [表1]

アルコキシシラン	
n=0	テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類
n=1	メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ - $(\beta$ -グリシドキシエトキシ)プロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシまたはトリアシルオキシシラン類
n=2	ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルフェニルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のジアルコキシシランまたはジアシルシラン類
n=3	トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルエトキシシラン等のモノアルコキシシラン類

[0014] また、鎖状粒子は、ATOを成分として含む一次粒子が鎖状に3個以上連結した粒子である。粒子が分岐して連結した部分が存在していてもよい。すなわち、主鎖の部分で3個以上の一次粒子が連結した構造であり、分岐部が存在してもかまわない。一次粒子とは、単分散状態の無機粒子である。一次粒子の平均粒子径は3~10nmが好ましい。透過型電子顕微鏡(TEM)で撮影した画像から、任意の100個の一次粒子について粒子径を測定し、その平均値を一次粒子の平均粒子径とする。さらに、この画像から任意の粒子を50個選択し、各粒子の連結数を計測する。50個の粒子の連結数の平均値を平均連結数とした。平均連結数は3以上が好ましく、特に5以上が好ましい。一次粒子の平均連結数が少ないと、導電性の向上効果が十分に得られないおそれがある。平均粒子径が小さすぎると、結晶性が低く、一次粒子そのものの導電性が十分に得られないおそれがある。逆に、平均粒子径が大きすぎると、鎖状構造を発達させることが難しく、鎖状化したとしても導電パスが効果的に形成され難くなり、膜の導電性が十分に得られないおそれがある。一次粒子には、アンチモンや酸化錫以外の元素が、導電性を著しく阻害しない程度であれば含まれていてもよい。

[0015] 次に、導電粒子の分散液の製造方法を説明する。まず、ATOを含有する一次粒子が連結して形成された鎖状粒子の分散液を準備する。特開2006

− 3 3 9 1 1 3 号公報に開示された方法など、公知の方法を用いて鎖状粒子の分散液を調製することができる。この分散液に、導電粒子成分（分散液中に一次粒子として存在する導電粒子と鎖状粒子として存在する導電粒子の合計量）の 0.05%~0.5%の質量のクラスター形成剤を添加する。これにより、鎖状粒子のクラスターが形成される。分散液中の鎖状粒子の濃度、pH、温度、攪拌時間により、クラスターの構造を制御することができる。クラスター形成剤により鎖状粒子は二次元的、三次元的に連結して、立体的なクラスターを形成する。クラスター形成剤として、酸、高分子凝集剤を用いることができる。高分子凝集剤として、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、両性系、ポリアミン系、ジシアンジアミド系などの凝集剤が例示できる。クラスター形成剤の種類により、適切な添加量は異なる。酸として、ギ酸、酢酸、クエン酸、安息香酸などの有機酸、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ヨウ化水素酸、テトラフルオロホウ酸などの無機酸が例示できる。水に容易に溶解し、工業的に入手しやすい塩酸、硫酸、硝酸、リン酸が好ましい。

[0016] 〈塗布液〉

このような導電粒子の分散液にバインダ成分と溶剤を加えて、塗布液を調製する。すなわち、本発明の塗布液は、ATOを含有する導電粒子と、アルコキシシランオリゴマー（バインダ成分）と溶剤を含んでいる。導電粒子は一次粒子が連結して形成された鎖状粒子のクラスターを含んでいる。塗布液には、導電粒子の含有量の 0.05~0.5%の質量のクラスター形成剤と導電粒子の含有量の 25~300%のアルコキシシランオリゴマーが含まれている。この塗布液を動的光散乱式の粒度分布計で測定した粒子径分布において、体積平均の粒子径が 70~600 nm であり、体積基準で、粒子径の小さい側から累積して 16% になるときの粒子径 D_{16} と 84% になるときの粒子径 D_{84} との差 ($D_{84} - D_{16}$) が 60~800 nm である。導電粒子の分散液にバインダ成分や溶剤が加えられると、クラスター同士がさらにゆるく固められて、大きな構造体（フロキュレート）が形成される。そのため、動的光散乱方式による測定では、前述の分散液に比べ、体積平均粒子径や粒径

分布の幅が大きくなる。

[0017] ここで使用する溶剤は、塗布後に乾燥工程等によって除去できればよい。クラスターの構造制御を阻害しないアルコール、グリコール、グリコールエーテル類、ケトン等の親水性の有機溶剤が適している。具体的には、1-メトキシ-2-プロパノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトンが例示できる。

[0018] アルコキシシランオリゴマーの重量平均分子量は1000~20000が好ましい。アルコキシシランオリゴマーは、前述の「式1」で表されるアルコキシシランの加水分解重合体であり、ここでは、 n は0~2の整数である。 n が3の場合は、2分子間の結合しかできないため、オリゴマーを形成することができない。 n は小さいほど好ましく、 n が0のアルコキシシランを用いることが最も好ましい。このようなアルコキシシランを用いれば、クラスター同士の間に通電を難しくし、有機成分が少なくなり、高い導電性が得られる。

[0019] また、前述の通り、導電粒子の含有量の25~300%のアルコキシシランオリゴマーが塗布液中に存在する。すなわち、導電粒子とアルコキシシランオリゴマーの質量比は、80:20~25:75の範囲にある。アルコキシシランオリゴマーが少ないと、バインダ成分が少なくなり、十分な膜硬度が得られないおそれがある。また、多すぎると、塗布液中でクラスターを構成する粒子の表面との反応が過剰に進み、塗布液の保存安定性が低下するおそれがある。

[0020] 以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

実施例

[0021] [実施例1]

はじめに、ATO粒子（一次粒子）を含む水分散液を用意する（ATO粒子の平均粒子径5nm、固形分濃度20.0質量%、pH6.9）。この分散液にATO粒子の固形分量の40%に相当する質量の両性イオン交換樹脂

を加えて、25℃で2時間攪拌する。その後、金網を用いて両性イオン交換樹脂を分離する。これにより、ATO粒子が鎖状に連結し、鎖状粒子の水分散液が得られる。

[0022] この鎖状粒子の水分散液の固形分濃度が5質量%になるように、純水で希釈する。この水分散液100.0gに、クラスター形成剤として塩酸（濃度1.0質量%）を0.5g加え、25℃で5分間攪拌する。これにより、鎖状粒子がクラスターを形成し、本発明の導電粒子の分散液が得られる。

[0023] 〈塗布液〉

この導電粒子の分散液に、バインダ成分と溶剤を加えて塗布液を調製する。本実施例では、導電粒子の分散液60.3gを25℃で攪拌しながら純水を2.7g添加した。続いてソルミックスAP-11（エタノールを主溶剤とするアルコール混合溶剤）を17.0g添加した。5分間攪拌した後、バインダ成分20.0gを攪拌しながら添加した。さらに、25℃で15分間攪拌した後、濾過することにより、塗布液が得られる。ここでは、バインダ成分として、テトラメトキシシランを加水分解して得られた分子量4980のアルコキシシランオリゴマー（固形分濃度9.9質量）のエタノール分散品を使用した。

[0024] 〈膜付基材〉

この塗布液を、バーコーター法でガラス基板上に塗布し、80℃で1分間乾燥させた。さらに、130℃の乾燥機内で30分間加熱した。これにより、膜付基材を得た。

[0025] 導電粒子の分散液および塗布液の調製条件を表2、表3に示す。また、以下の各物性を測定した結果も同表に示す。なお、後述の実施例や比較例についても同様に行った。

[0026] （1）導電粒子の濃度、導電粒子量の測定

磁性ルツボに分散液を秤量し、1000℃で一定時間加熱し、加熱前後の重量比から導電粒子の固形分濃度を求めた。

[0027] 導電粒子の分散液にATO成分以外の固形分が含まれている場合には、誘

導結合プラズマ発光分光分析装置を用いて分散液を測定し、分散液中に含まれる各元素の存在量を求めて導電粒子量を特定することができる。

[0028] (2) 分散液中のクラスター形成剤の含有量

分散液に遠心分離を行い、導電粒子と上澄みを分離した。ICP発光分光分析装置を用いて、この上澄みに含まれる元素とその含有量を測定する。この結果と、予めクラスター形成剤を同様に分析して得たリファレンスとを対比し、上澄みに含まれるクラスター形成剤と含有量を特定した。

[0029] (3) 体積平均粒子径、粒径分布の幅

動的光散乱方式粒度分布計（MICROTRAC社製NANOTRAC Wave 2-UT151）を用いて分散液を測定し、分散液の平均粒子径と粒径分布の幅（粒子径差： $D_{84} - D_{16}$ ）を求めた。

[0030] (4) 鉛筆硬度

膜付基材の鉛筆硬度を、JIS S-6006で規定された鉛筆を用いて、表面性測定機（新東科学株式会社製 トライボギア）により測定した。測定機の操作マニュアルに従って各硬度の鉛筆で表面上を500gの荷重をかけて掃引した。掃引跡を確認し、傷が観察されなかった最も高い硬度の値を鉛筆硬度の値とした。

[0031] (5) 表面抵抗と保存安定性

調製直後の塗布液を用いて作製した膜付基材の表面抵抗を表面抵抗測定機（三菱化学アナリテック社製ハイレスターUX MCP-HT800）を用いて測定した。次に、この塗布液を水温40℃に調整した浴槽の中に24時間静置した。この加温処理後の塗布液を用いて、同様に膜付基材を作製し、表面抵抗を測定した。表面抵抗の変化率（加温処理後の塗布液による膜付基材の表面抵抗値／初期の塗布液による膜付基材の表面抵抗値）に基づいて、保存安定性を評価した。

[0032] 以下の説明では、実施例1と相違する点について記載する。

[0033] [実施例2]

本実施例では、クラスター形成剤としてポリ塩化アルミニウム（多木化学

社製 高塩基性塩化アルミニウムPAC#1000)を使用した。濃度が0.2質量%になるように純水で希釈し、これを5.0g添加した。

[0034] 〈塗布液〉

導電粒子の分散液63.0gに純水を添加せずに25℃で攪拌した。

[0035] [実施例3]

本実施例では、クラスター形成剤としてポリエチレンイミン(富士フィルム和光純薬社製 平均分子量600)を使用した。濃度が2.0%になるように純水で希釈し、これを0.8g添加した。

[0036] 〈塗布液〉

導電粒子の分散液60.5gに、純水の添加量を2.6gの純水を添加した。

[0037] [実施例4]

本実施例では、鎖状粒子の水分散液を、固形分濃度が10.0質量%になるように純水で希釈した。さらに塩酸(濃度1.0質量%)の添加量を1.0gとして、25℃で5分間攪拌する。さらに、クラスター構造を固定化させるためにテトラメトキシシランを添加した。ここでは、実施例1でバインダ成分として使用したアルコキシシランオリゴマーを4.9g添加し、25℃で1時間攪拌した。これ以外は実施例1と同様に導電粒子の分散液を調製した。

[0038] 〈塗布液〉

また、この分散液を32.3g、純水の添加量を30.7g、溶剤(AP-11)の添加量を18.6g、バインダ成分を18.4gとした。

[0039] [実施例5]

本実施例では、クラスター構造を固定化させるために添加するアルコキシシランオリゴマーの量を24.5gとした。これ以外は、実施例4と同様に導電粒子の分散液を調製した。

[0040] 〈塗布液〉

また、この分散液を38.0g、純水の添加量を25.0g、溶剤(AP

− 1 1) の添加量を 2 4 . 5 g、バインダ成分の添加量を 1 2 . 5 g とした。
。

[0041] [実施例 6]

本実施例では、鎖状粒子の水分散液を、固形分濃度が 2 0 . 0 質量% になるように純水で希釈した。この分散液 1 0 0 . 0 g に、クラスター形成剤として塩酸（濃度 1 . 0 質量%）を 1 . 0 g 加えた。

[0042] <塗布液>

導電粒子の分散液を 1 5 . 2 g、純水の添加量を 4 7 . 9 g とした。

[0043] [実施例 7]

本実施例では、鎖状粒子の水分散液を、固形分濃度が 1 5 . 0 質量% になるように純水で希釈した。この分散液 1 0 0 . 0 g に、クラスター形成剤として塩酸（濃度 1 . 0 質量%）を 1 . 5 g 加えた。

[0044] <塗布液>

導電粒子の分散液を 2 0 . 3 g、純水の添加量を 4 2 . 7 g とした。

[0045] [実施例 8]

本実施例では、鎖状粒子の水分散液を、固形分濃度が 1 0 . 0 質量% になるように純水で希釈した。この分散液 1 0 0 . 0 g に、クラスター形成剤として塩酸（濃度 1 . 0 質量%）を 1 . 0 g 加えた。

[0046] <塗布液>

導電粒子の分散液を 3 0 . 3 g、純水の添加量を 3 2 . 7 g とした。

[0047] [実施例 9]

本実施例では、鎖状粒子の水分散液を、固形分濃度が 1 0 . 0 質量% になるように純水で希釈した。この分散液 1 0 0 . 0 g に、クラスター形成剤としてリン酸（濃度 1 . 0 質量%）を 1 . 0 g 加えた。

[0048] <塗布液>

導電粒子の分散液を 3 0 . 3 g、純水の添加量を 3 2 . 7 g とした。

[0049] [実施例 1 0]

本実施例では、鎖状粒子の水分散液を、固形分濃度が 1 0 . 0 質量% にな

るように純水で希釈した。この分散液 100.0 g に、クラスター形成剤として硝酸（濃度 1.0 質量%）を 1.0 g 加えた。

[0050] 〈塗布液〉

導電粒子の分散液を 30.3 g、純水の添加量を 32.7 g とした。

[0051] [比較例 1]

本比較例では、鎖状粒子を調製せずに、ATO 粒子（一次粒子）に直接クラスター形成剤を加えた。すなわち、実施例 1 と同じ ATO 粒子の水分散液（固形分濃度 20.0 質量%）100.0 g に、クラスター形成剤として塩酸（濃度 1.0 質量%）を 5.0 g 加えたところ分散液が増粘し、ゲル状となった。そのため、導電粒子の分散液や塗布液を得ることができなかった。

[0052] [比較例 2]

本比較例では、実施例 1 と同様に鎖状粒子の水分散液を調製したものの、クラスター形成剤を用いなかった。この鎖状粒子の水分散液を 15.0 g、純水の添加量を 48.0 g として塗布液を調製した。

[0053] [比較例 3]

本比較例では、クラスター形成剤として塩酸（濃度 1.0 質量%）を 3.0 g 加えた。導電粒子の分散液を 61.5 g、純水の添加量を 1.5 g とした以外は、実施例 1 と同様に塗布液を調製したが、凝集が発生し、塗料として使用できなかった。

[0054] [比較例 4]

本比較例では、クラスター形成剤として実施例 2 と同じポリ塩化アルミニウムを純水で希釈し、濃度 5.0% としたものを 1.0 g 添加した。

[0055] 導電粒子の分散液を 60.6 g、純水の添加量を 2.4 g とした以外は、実施例 1 と同様に塗布液を調製したが、凝集が発生し、塗料として使用できなかった。

[0056] [比較例 5]

本比較例では、クラスター形成剤として実施例 3 と同じポリエチレンイミンを純水で希釈し、濃度 5.0% としたものを 1.0 g 添加した。

[0057] 導電粒子の分散液を60.6g、純水の添加量を2.4gとした以外は、実施例1と同様に塗布液を調製したが、凝集が発生し、塗料として使用できなかった。

[0058] [表2]

	導電粒子分散液の調整法												導電粒子分散液の物性				
	鎖状粒子の分散液			クラスター形成剤				クラスター化条件			クラスター構造の固定		導電粒子濃度 質量%	導電粒子に対する形成剤含有割合	体積平均 粒子径 (nm)	分布幅 D ₉₄ -D ₁₀ (nm)	
	質量 (g)	固形分濃度 質量%	導電粒子成分質量 (g)	種類	添加量 (g)	形成剤の濃度 質量%	形成剤成分量 (g)	PH	温度	攪拌時間	テトラメトキシシラン原料	固形分濃度 質量%					導電粒子に対する形成剤割合
実施例1	100.0	5.0	5.0	塩酸	0.5	1.0	0.005	3.4	25℃	5分	なし	-	-	4.9	0.10%	13.0	6.4
実施例2	100.0	5.0	5.0	PAC	5.0	0.2	0.01	3.2	25℃	5分	なし	-	-	4.0	0.20%	30.0	17.0
実施例3	100.0	5.0	5.0	PEI	0.8	2.0	0.015	3.7	25℃	5分	なし	-	-	4.8	0.30%	28.0	11.0
実施例4	100.0	10.0	10.0	塩酸	1.0	1.0	0.01	3.4	25℃	5分	⊗	10.0	5%	9.5	0.10%	11.7	5.2
実施例5	100.0	10.0	10.0	塩酸	1.0	1.0	0.01	3.4	25℃	5分	⊗	10.0	25%	9.5	0.10%	33.4	26.2
実施例6	100.0	20.0	20.0	塩酸	1.0	1.0	0.01	2.3	25℃	5分	なし	-	-	19.0	0.05%	18.9	22.0
実施例7	100.0	15.0	15.0	塩酸	1.5	1.0	0.015	2.1	25℃	5分	なし	-	-	14.0	0.10%	12.3	6.6
実施例8	100.0	10.0	10.0	塩酸	1.0	1.0	0.01	2.3	25℃	5分	なし	-	-	9.5	0.10%	10.4	4.6
実施例9	100.0	10.0	10.0	リン酸	1.0	1.0	0.01	2.4	25℃	5分	なし	-	-	9.5	0.10%	11.1	5.3
実施例10	100.0	10.0	10.0	硝酸	1.0	1.0	0.01	2.4	25℃	5分	なし	-	-	9.5	0.10%	12.3	5.0
比較例1	100*	20*	20*	塩酸	5.0	1.0	0.05	-	-	-	-	-	-	16.0	0.25%	-	-
比較例2	100.0	5.0	5.0	-	0	0.0	0	-	-	-	-	-	-	20.0	0%	8.7	1.4
比較例3	100.0	5.0	5.0	塩酸	3.0	1.0	0.03	3.2	25℃	5分	なし	-	-	4.3	0.60%	59.6	58.6
比較例4	100.0	5.0	5.0	PAC	1.0	5.0	0.05	3.0	25℃	5分	なし	-	-	4.8	1.00%	758	1210
比較例5	100.0	5.0	5.0	PEI	1.0	5.0	0.05	3.1	25℃	5分	なし	-	-	4.8	1.00%	120	550

*比較例1のみ「一次粒子の分散液」

⊗ テトラメトキシシラン

[0059] [表3]

	塗布液の調製						塗布液の物性		膜の物性			
	導電粒子分散液の質量 (g)	溶媒			バインタ成分		体積平均 粒子径 (nm)	分布幅 D ₉₄ -D ₁₀ (nm)	鉛筆 硬度	表面抵抗 (A) (Ω/□)	表面抵抗 (B) (Ω/□)	表面 抵抗比 (B/A)
		水 (g)	アルコール 混合溶剤 (g)	オリゴ マーの 原料	固形分 濃度 (質量%)	質量 (g)						
実施例1	60.3	2.7	17.0	⊗	10	20.0	81.1	62.2	4H	5.4E+07	5.0E+08	9.26
実施例2	63.0	0.0	17.0	⊗	10	20.0	463.8	712.8	4H	6.2E+07	9.2E+08	14.84
実施例3	60.5	2.6	17.0	⊗	10	20.0	389.9	325.8	4H	7.0E+07	1.0E+09	14.29
実施例4	32.3	30.7	18.6	⊗	10	18.4	274.2	73.4	4H	9.4E+07	3.2E+09	34.04
実施例5	38.0	25.0	24.5	⊗	10	12.5	511.4	710.8	4H	1.4E+08	1.9E+09	13.57
実施例6	15.2	47.9	17.0	⊗	10	20.0	337.6	468.4	4H	4.4E+07	1.7E+09	38.64
実施例7	20.3	42.7	17.0	⊗	10	20.0	270.6	370.2	4H	4.2E+07	1.5E+09	35.71
実施例8	30.3	32.7	17.0	⊗	10	20.0	88.8	67.2	4H	5.5E+07	1.8E+09	32.73
実施例9	30.3	32.7	17.0	⊗	10	20.0	91.7	64.4	4H	6.3E+07	5.1E+09	80.95
実施例10	30.3	32.7	17.0	⊗	10	20.0	85.2	116	4H	6.5E+07	5.7E+09	87.69
比較例1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例2	15.0	48.0	17.0	⊗	10	20.0	66.9	32.4	4H	5.0E+07	3.0E+10	600.00
比較例3	61.5	1.5	17.0	⊗	10	20.0	-	-	-	-	-	-
比較例4	60.6	2.4	17.0	⊗	10	20.0	-	-	-	-	-	-
比較例5	60.6	2.4	17.0	⊗	10	20.0	-	-	-	-	-	-

⊗: テトラメトキシシラン

請求の範囲

- [請求項1] アンチモンドープ酸化スズを含有する導電粒子の分散液であって、前記導電粒子は、一次粒子が連結して形成された鎖状粒子のクラスターを含み、
- 前記分散液には、前記導電粒子が1～20質量%含まれているとともに、前記導電粒子の含有量に対して0.05%～0.5%の質量のクラスター形成剤が含まれており、
- 当該分散液を動的光散乱式の粒度分布計で測定した粒子径分布において、体積平均の粒子径が10～50nmであり、体積基準で、粒子径の小さい側から累積して16%になるときの粒子径 D_{16} と84%になるときの粒子径 D_{84} との差($D_{84}-D_{16}$)が3～50nmである分散液。
- [請求項2] 前記クラスター形成剤が酸または高分子凝集剤である請求項1に記載の分散液。
- [請求項3] 前記導電粒子の含有量に対して3%～15%の質量のアルコキシシランが含まれることを特徴とする請求項1または2に記載の分散液。
- [請求項4] アンチモンドープ酸化スズを含有する一次粒子が連結した鎖状粒子の分散液を準備する工程と、
- 前記分散液に一次粒子の状態で存在する質量と鎖状粒子の状態で存在する質量の和に対して0.05%～0.5%の質量のクラスター形成剤を添加する工程と、を備えることを特徴とする導電粒子の分散液の製造方法。
- [請求項5] アンチモンドープ酸化スズを含有する導電粒子と、アルコキシシランオリゴマーと、溶剤を含む導電膜形成用の塗布液であって、
- 前記導電粒子は、一次粒子が連結して形成された鎖状粒子のクラスターを含んでおり、
- 当該塗布液には、前記導電粒子が1～20質量%含まれているとともに、前記導電粒子の含有量の0.05～0.5%の質量のクラスター

一形成剤と前記導電粒子の含有量の25～300%のアルコキシシランオリゴマーが含まれており、

当該塗布液を動的光散乱式の粒度分布計で測定した粒子径分布において、体積平均の粒子径が70～600nmであり、体積基準で、粒子径の小さい側から累積して16%になるときの粒子径 D_{16} と84%になるときの粒子径 D_{84} との差($D_{84} - D_{16}$)が60～800nmである塗布液。

[請求項6] 請求項5に記載の塗布液による膜が基材上に設けられたことを特徴とする導電被膜付基材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/015854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09D 5/24</i> (2006.01)i; <i>C09D 183/04</i> (2006.01)i; <i>H01B 1/22</i> (2006.01)i; <i>H01B 5/14</i> (2006.01)i; <i>H01B 13/00</i> (2006.01)i; <i>B01J 13/00</i> (2006.01)i; <i>C09D 7/62</i> (2018.01)i FI: B01J13/00 B; H01B1/22 A; H01B13/00 Z; C09D5/24; C09D183/04; C09D7/62; H01B5/14 A		
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) C09D5/24; C09D183/04; H01B1/22; H01B5/14; H01B13/00; B01J13/00; C09D7/62		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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 A	JP 6-234940 A (SUMITOMO CEMENT CO LTD) 23 August 1994 (1994-08-23) claims 1, 4, examples 1-3, paragraphs [0012], [0034], [0037]-[0038]	4 1-3, 5-6
A	JP 2019-157026 A (MAXELL HOLDINGS LTD) 19 September 2019 (2019-09-19) entire text	1-6
A	JP 2006-339113 A (CATALYSTS & CHEM IND CO LTD) 14 December 2006 (2006-12-14) entire text	1-6
A	JP 2005-305392 A (JSR CORP) 04 November 2005 (2005-11-04) entire text	1-6
A	JP 2014-58652 A (JGC CATALYSTS & CHEMICALS LTD) 03 April 2014 (2014-04-03) entire text	1-6
A	JP 2012-25793 A (JGC CATALYSTS & CHEMICALS LTD) 09 February 2012 (2012-02-09) entire text	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 01 June 2022		Date of mailing of the international search report 14 June 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/015854

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	6-234940	A	23 August 1994	US 5446339 A claims 2, 7, examples 6-8, table 2, column 5, lines 43-46	
				US 5681885 A	
				EP 585819 A1	
				DE 69309814 T2	
				KR 10-1994-0004701 A	
				CN 1090307 A	
JP	2019-157026	A	19 September 2019	US 2020/0409211 A1 entire text	
				WO 2019/176140 A1	
				EP 3766943 A1	
				TW 201939128 A	
				CN 111051448 A	
JP	2006-339113	A	14 December 2006	(Family: none)	
JP	2005-305392	A	04 November 2005	(Family: none)	
JP	2014-58652	A	03 April 2014	CN 103666007 A entire text	
				KR 10-2014-0037759 A	
				TW 201412904 A	
JP	2012-25793	A	09 February 2012	KR 10-2012-0010141 A entire text	
				CN 102408798 A	
				TW 201204773 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C09D 5/24(2006.01)i; C09D 183/04(2006.01)i; H01B 1/22(2006.01)i; H01B 5/14(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i; B01J 13/00(2006.01)i; C09D 7/62(2018.01)i</p> <p>FI: B01J13/00 B; H01B1/22 A; H01B13/00 Z; C09D5/24; C09D183/04; C09D7/62; H01B5/14 A</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C09D5/24; C09D183/04; H01B1/22; H01B5/14; H01B13/00; B01J13/00; C09D7/62</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年													
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年																						
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																						
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>JP 6-234940 A（住友セメント株式会社）23.08.1994（1994 - 08 - 23） 請求項1, 4, 実施例1-3, 段落0012, 0034, 0037-0038</td> <td>4 1-3, 5-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2019-157026 A（マクセルホールディングス株式会社）19.09.2019（2019 - 09 - 19） 全文</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2006-339113 A（触媒化成工業株式会社）14.12.2006（2006 - 12 - 14） 全文</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2005-305392 A（J S R株式会社）04.11.2005（2005 - 11 - 04） 全文</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-58652 A（日揮触媒化成株式会社）03.04.2014（2014 - 04 - 03） 全文</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-25793 A（日揮触媒化成株式会社）09.02.2012（2012 - 02 - 09） 全文</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>			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 A	JP 6-234940 A（住友セメント株式会社）23.08.1994（1994 - 08 - 23） 請求項1, 4, 実施例1-3, 段落0012, 0034, 0037-0038	4 1-3, 5-6	A	JP 2019-157026 A（マクセルホールディングス株式会社）19.09.2019（2019 - 09 - 19） 全文	1-6	A	JP 2006-339113 A（触媒化成工業株式会社）14.12.2006（2006 - 12 - 14） 全文	1-6	A	JP 2005-305392 A（J S R株式会社）04.11.2005（2005 - 11 - 04） 全文	1-6	A	JP 2014-58652 A（日揮触媒化成株式会社）03.04.2014（2014 - 04 - 03） 全文	1-6	A	JP 2012-25793 A（日揮触媒化成株式会社）09.02.2012（2012 - 02 - 09） 全文	1-6
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 A	JP 6-234940 A（住友セメント株式会社）23.08.1994（1994 - 08 - 23） 請求項1, 4, 実施例1-3, 段落0012, 0034, 0037-0038	4 1-3, 5-6																					
A	JP 2019-157026 A（マクセルホールディングス株式会社）19.09.2019（2019 - 09 - 19） 全文	1-6																					
A	JP 2006-339113 A（触媒化成工業株式会社）14.12.2006（2006 - 12 - 14） 全文	1-6																					
A	JP 2005-305392 A（J S R株式会社）04.11.2005（2005 - 11 - 04） 全文	1-6																					
A	JP 2014-58652 A（日揮触媒化成株式会社）03.04.2014（2014 - 04 - 03） 全文	1-6																					
A	JP 2012-25793 A（日揮触媒化成株式会社）09.02.2012（2012 - 02 - 09） 全文	1-6																					
<p>国際調査を完了した日</p> <p>01.06.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.06.2022</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>山本 悦司 4V 1200</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3480</p>																						

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/015854

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 6-234940 A	23.08.1994	US 5446339 A 請求項2, 7, 実施例6-8, 表 2, 第5欄43-46行 US 5681885 A EP 585819 A1 DE 69309814 T2 KR 10-1994-0004701 A CN 1090307 A	
JP 2019-157026 A	19.09.2019	US 2020/0409211 A1 全文 WO 2019/176140 A1 EP 3766943 A1 TW 201939128 A CN 111051448 A	
JP 2006-339113 A	14.12.2006	(ファミリーなし)	
JP 2005-305392 A	04.11.2005	(ファミリーなし)	
JP 2014-58652 A	03.04.2014	CN 103666007 A 全文 KR 10-2014-0037759 A TW 201412904 A	
JP 2012-25793 A	09.02.2012	KR 10-2012-0010141 A 全文 CN 102408798 A TW 201204773 A	