

(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
2014年2月13日(13.02.2014)

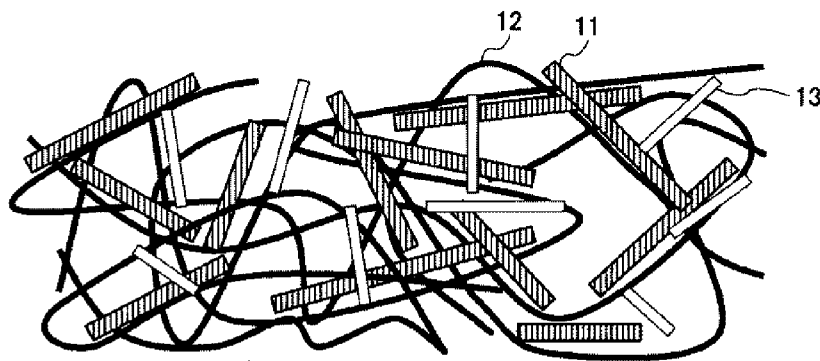


(10) 国際公開番号
WO 2014/024735 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/00 (2006.01) *H01B 5/14* (2006.01)
H01B 1/12 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
H01B 1/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/070637
- (22) 国際出願日: 2013年7月30日(30.07.2013)
- (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 2012-177489 2012年8月9日(09.08.2012) JP
- (71) 出願人: アルプス電気株式会社(ALPS ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1458501 東京都大田区雪谷大塚町1番7号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐々木 順彦(SASAKI, Yorihiro); 〒1458501 東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電気株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 由宗(SUZUKI, Yoshimune); 〒1458501 東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電気株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 野▲崎▼ 照夫(NOZAKI, Teruo); 〒1700013 東京都豊島区東池袋1-2-1-1 オーク池袋ビルディング3F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: INK COMPOSITION, INK-COMPOSITION PRODUCTION METHOD, TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM, AND TRANSPARENT-CONDUCTIVE-FILM PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: インク組成物、インク組成物の製造方法、透明導電膜及び透明導電膜の製造方法



(57) Abstract: [Problem] To provide: an ink composition with which screen printing can be used to form a transparent conductive film exhibiting excellent conductivity and transmittance; an ink-composition production method; a transparent conductive film; and a transparent-conductive-film production method. [Solution] This ink composition is characterized by being obtained by forming an ink from a solution obtained by mixing 100 parts by weight of a PEDOT/PSS aqueous solution, 300 or fewer parts by weight of a mixed alcohol, and a silane coupling agent. This ink composition is further characterized in that: the concentration of the PEDOT/PSS aqueous solution satisfies relational expression (1), namely $1.3 \text{ wt}\% \leq \text{PEDOT/PSS aqueous solution} < 3.5 \text{ wt}\%$; and the mixed alcohol includes a low-viscosity solvent and a high-viscosity alcohol. It is preferable that the low-viscosity solvent in this ink composition be a lower alcohol. Furthermore, it is preferable that the high-viscosity alcohol in this ink composition be glycol.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/024735 A1



【課題】スクリーン印刷方式による透明導電膜の形成が可能であり、しかも導電率及び透過率に優れた透明導電膜が得られるインク組成物、インク組成物の製造方法、透明導電膜及び透明導電膜の製造方法を提供すること。【解決手段】本発明のインク組成物は、PEDOT/PSS水溶液100重量部と、混合アルコール300重量部以下と、シランカップリング剤と、を混合した溶液をインク化してなり、PEDOT/PSS水溶液の濃度が下記関係式(1)を満たし、混合アルコールが低粘性溶媒と高粘性アルコールとを含むことを特徴とする。本発明のインク組成物においては、低粘性溶媒が低級アルコールであることが好ましい。また、本発明のインク組成物においては、高粘性アルコールがグリコールであることが好ましい。式(1) $1.3\text{重量}\% \leq \text{PEDOT/PSS水溶液} < 3.5\text{重量}\%$

明 細 書

発明の名称：

インク組成物、インク組成物の製造方法、透明導電膜及び透明導電膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、透明導電膜の製造に用いられるインク組成物、インク組成物の製造方法、透明導電膜及び透明導電膜の製造方法に関し、例えば、スクリーン印刷方式の透明導電膜の形成に好適に用いられるインク組成物、インク組成物の製造方法、透明導電膜及び透明導電膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 液晶ディスプレイ、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、プラズマディスプレイ、エレクトロクロミックディスプレイ、太陽電池、タッチパネルなどの分野では、透明導電膜が用いられている。透明導電膜の材料としては、ITO（インジウムスズ酸化物）などの導電性無機材料や、ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）／ポリスチレンスルホン酸（PSS）などの導電性有機材料が用いられている。この導電性有機材料を用いた透明導電膜としては、PEDOT／PSS水溶液を含むインク組成物を用いたものが提案されている（例えば、特許文献1参照）。特許文献1に記載のインク組成物においては、シランカップリング剤を含むことにより、耐摩耗性や耐湿性に優れ、且つ高導電性である塗布膜を形成することが可能となる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2005-145987号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、特許文献1に記載のインク組成物は、ウェットプロセスで成膜

される。このウェットプロセスにおいては、低コスト化が可能なスクリーン印刷方式を用いることが望ましい。このスクリーン印刷方式では、回転粘度計のコーン回転速度 5 r p m において、数 1 0 0 c p 以上の高粘度が要求される。一方で、特許文献 1 に記載のインク組成物は、インク組成物の粘度が低い（1 0 c p 以下）ことから、スクリーン印刷方式には適さない問題がある。

[0005] また、従来のインク組成物においては、電氣的に絶縁性の各種ポリマーバインダーを増粘剤として添加することにより、スクリーン印刷方式に適した高粘度に調整することは可能となる。しかしながら、従来のインク組成物においてスクリーン印刷方式に用いる場合には、インク組成物に各種ポリマーバインダーを多量に添加する必要があり、インク組成物から得られる透明導電膜の導電率が低下（比抵抗が増加）する。このため、面積抵抗を目標値に適合させるためには、膜厚を厚くすることが必要となり、膜厚の増大による透明導電膜の低下や、表示の視認性の低下及び透明導電膜の電極パターンが視認される問題があった。

[0006] 本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、スクリーン印刷方式による透明導電膜の形成が可能であり、しかも導電率及び透過率に優れた透明導電膜が得られるインク組成物、インク組成物の製造方法、透明導電膜及び透明導電膜の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明のインク組成物は、P E D O T / P S S 水溶液 1 0 0 重量部と、混合アルコール 3 0 0 重量部以下と、シランカップリング剤と、を混合した溶液をインク化してなり、前記 P E D O T / P S S 水溶液の濃度が下記関係式（1）を満たし、前記混合アルコールが低粘性溶媒と高粘性アルコールとを含むことを特徴とする。

式（1）

$$1.3 \text{ 重量} \% \leq \text{P E D O T / P S S 水溶液} < 3.5 \text{ 重量} \%$$

[0008] この構成によれば、低粘性溶媒と高粘性アルコールとを含む混合アルコー

ルを所定量含有することから、所定量のPEDOT/ PSS水溶液、所定量の混合アルコール及びシランカップリング剤を含む溶液の適切なゲル化を実現できる濃度範囲が低濃度側にシフトする。これにより、PEDOT/ PSS水溶液の濃度が上記式（１）を満たす範囲で適切なゲル化状態となるので、増粘剤としての各種ポリマーバインダーを添加することなく、インク組成物がスクリーン印刷に適した高粘度溶液となる。そして、非導電性の各種ポリマーバインダーを添加することなくスクリーン印刷が可能となるので、インク組成物から得られた透明導電膜の膜厚の増大を防ぐことが可能となると共に、絶縁抵抗の増大を防ぐことができる。この結果、絶縁抵抗値に優れた透明導電膜を実現することができる。

- [0009] 本発明のインク組成物においては、低粘性溶媒が低級アルコールであることが好ましい。
- [0010] 本発明のインク組成物においては、前記低粘性溶媒がメタノール、エタノール又はプロパノールであることが好ましい。
- [0011] 本発明のインク組成物においては、前記低粘性溶媒がグリコールモノアルキルエーテルであることが好ましい。
- [0012] 本発明のインク組成物においては、前記高粘性アルコールがグリコールであることが好ましい。
- [0013] 本発明のインク組成物においては、前記グリコールがプロピレングリコール又はブタンジオールであることが好ましい。
- [0014] 本発明のインク組成物においては、前記PEDOT/ PSS水溶液100重量部と、前記混合アルコール300重量部と、を含むことが好ましい。
- [0015] 本発明のインク組成物においては、前記低粘性溶媒と前記高粘性アルコールとの混合比（低粘性溶媒：高粘性アルコール）が4：1であることが好ましい。
- [0016] 本発明のインク組成物においては、前記PEDOT/ PSS水溶液の濃度が下記関係式（２）を満たし、前記混合アルコールが前記低粘性溶媒100重量部以上150重量部以下と前記高粘性アルコール200重量部以上15

0重量部以下とを含むことが好ましい。

式(2)

1. $3\text{重量}\% \leq \text{PEDOT} / \text{PSS水溶液} < 2.0\text{重量}\%$

[0017] 本発明のインク組成物においては、前記PEDOT/PSS水溶液の濃度が下記関係式(3)を満たし、前記混合アルコールが前記低粘性溶媒15重量部以上180重量部以下と前記高粘性アルコール285重量部以上120重量部以下とを含むことが好ましい。

式(3)

2. $0\text{重量}\% \leq \text{PEDOT} / \text{PSS水溶液} < 3.0\text{重量}\%$

[0018] 本発明のインク組成物においては、前記PEDOT/PSS水溶液の濃度が下記関係式(4)を満たし、前記混合アルコールが前記低粘性溶媒10重量部以上200重量部以下と前記高粘性アルコール290重量部以上100重量部以下とを含むことが好ましい。

式(4)

3. $0\text{重量}\% \leq \text{PEDOT} / \text{PSS水溶液} < 3.5\text{重量}\%$

[0019] 本発明のインク組成物においては、前記PEDOT/PSS水溶液の濃度が下記関係式(2)を満たし、前記混合アルコールが前記低粘性溶媒80重量部以上200重量部以下と前記高粘性アルコール20重量部以上50重量部以下とを含むことが好ましい。

式(2)

1. $3\text{重量}\% \leq \text{PEDOT} / \text{PSS水溶液} < 2.0\text{重量}\%$

[0020] 本発明のインク組成物においては、前記PEDOT/PSS水溶液の濃度が下記関係式(3)を満たし、前記混合アルコールが前記低粘性溶媒10重量部以上220重量部以下と前記高粘性アルコール2重量部以上55重量部以下とを含むことが好ましい。

式(3)

2. $0\text{重量}\% \leq \text{PEDOT} / \text{PSS水溶液} < 3.0\text{重量}\%$

[0021] 本発明のインク組成物においては、前記PEDOT/PSS水溶液の濃度

が下記関係式（４）を満たし、前記混合アルコールが前記低粘性溶媒５重量部以上２５０重量部以下と前記高粘性アルコール１重量部以上６５重量部以下とを含むことが好ましい。

式（４）

$$3.0 \text{ 重量}\% \leq \text{PEDOT} / \text{PSS 水溶液} < 3.5 \text{ 重量}\%$$

[0022] 本発明のインク組成物の製造方法は、上記インク組成物の製造方法であって、前記PEDOT/PSS水溶液と、前記混合アルコールと、前記シランカップリング剤と、を含む溶液を攪拌してゲル化するゲル化工程と、ゲル化した前記溶液をインク化してインク組成物を製造するインク化工程と、を含むことを特徴とする。

[0023] この方法によれば、バインダーポリマーなどの増粘剤を加えることなく、PEDOT/PSS水溶液と、混合アルコールと、シランカップリング剤と、を含む溶液が適切なゲル化状態となる。そして、ゲル化した溶液をインク化することにより、インク組成物の粘度を適度な範囲とすることができるので、スクリーン印刷方式に適したインク組成物を製造することができる。そして、このインク組成物は、絶縁性のポリマーバインダーを含まずに粘度を上げていることから、導電率が高い透明導電膜を製造することが可能となる。

[0024] 本発明の透明導電膜は、上記インク組成物を用いて形成されたことを特徴とする。

[0025] 本発明の透明導電膜の製造方法は、上記インク組成物の製造方法によって製造されたインク組成物を用いることを特徴とする。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、スクリーン印刷方式による透明導電膜の形成が可能であり、しかも導電率及び透過率に優れた透明導電膜が得られるインク組成物、インク組成物の製造方法、透明導電膜及び透明導電膜の製造方法を実現できる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本実施の形態に係るインク組成物の概念図である。

[図2]本実施の形態に係るインク組成物におけるPEDOT/ PSSの分子間の相互作用の説明図である。

[図3]本実施の形態に係る透明導電膜の赤外吸収スペクトルを示す図である。

[図4]本実施の形態に係る透明導電膜の製造工程の概略を示すフロー図である。

発明を実施するための形態

[0028] 透明導電膜の形成に用いる導電性有機材料としては、PEDOT/ PSS水溶液と、シランカップリング剤と、を含むインク組成物が挙げられる。このインク組成物は、絶縁性の各種ポリマーバインダーなどを加えて高粘度化することにより、製造コストに優れたスクリーン印刷による透明導電膜の形成が可能となる。一方で、絶縁性の各種ポリマーバインダーを添加した場合には、透明導電膜の膜厚を厚くする必要があり、透明導電膜の光の透過率の低下や透明導電膜による導電パターンの視認性の低下が問題となる。

[0029] 本発明者らは、所定量のPEDOT/ PSS水溶液と、所定量のシランカップリング剤と、所定量の混合アルコールと、を含む溶液においては、PEDOT/ PSS水溶液が低濃度の領域においても適切なゲル化が進行することを見出した。そして、本発明者らは、この適切にゲル化した溶液をインク化してインク組成物とすることにより、各種ポリマーバインダーなどの増粘剤を用いずに、スクリーン印刷方式の透明導電膜の形成に適し、しかも導電率及び光透過性に優れたインク組成物を実現できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0030] 以下、本発明の一実施の形態について、添付図面を参照して詳細に説明する。

本発明に係るインク組成物は、PEDOT/ PSS水溶液100重量部と、混合アルコール300重量部以下と、シランカップリング剤と、を混合した溶液をインク化してなり、前記PEDOT/ PSS水溶液の濃度が下記関係式(1)を満たし、前記混合アルコールが低粘性溶媒と高粘性アルコール

とを含む。

式（１）

$$1. \quad 3 \text{ 重量}\% \leq \text{PEDOT} / \text{PSS 水溶液} < 3.5 \text{ 重量}\%$$

[0031] 本発明に係るインク組成物によれば、低粘性溶媒と高粘性アルコールとを含む混合アルコールを所定量含有することから、所定量のPEDOT/PSS水溶液、所定量の混合アルコール及びシランカップリング剤を含む溶液の適切なゲル化の濃度範囲が低濃度側にシフトする。これにより、PEDOT/PSS水溶液の濃度が上記式（１）を満たす範囲で適切なゲル化状態となるので、増粘剤としての各種ポリマーバインダーを添加することなく、インク組成物がスクリーン印刷に適した高粘度溶液となる。そして、非導電性の各種ポリマーバインダーを添加することなくスクリーン印刷が可能となるので、インク組成物から得られた透明導電膜の膜厚の増大を防ぐことが可能となると共に、絶縁抵抗の増大を防ぐことができる。この結果、絶縁抵抗値に優れた透明導電膜を実現することができる。

[0032] なお、本発明に係るインク組成物において、「適切なゲル化状態」とは、所定量のPEDOT/PSS水溶液、所定量の混合アルコール及びシランカップリング剤を含む溶液がゲル化した状態及び高粘度溶液の状態のいずれも含むものとする。ゲル化した状態としては、溶液の一部がゲル化した状態であってもよく、溶液の全てがゲル化して固化した状態であってもよい。

[0033] 図１は、本発明に係るインク組成物の概念図である。本発明に係るインク組成物においては、導電性高分子化合物としてのPEDOT 11と的高分子電荷移動錯体としてのPSS 12との間にバインダーとしてのシランカップリング剤 13によって架橋結合（クロスリンク）が形成される。この架橋結合により、PEDOT 11とPSS 12とを含む導電性化合物の間にシランカップリング剤を介した３次元的なネットワークが形成されるので、インク組成物を用いて形成される透明導電膜の膜強度が向上する。

[0034] ここで、本発明に係るインク組成物においては、PEDOT/PSS水溶液が上記式（１）を満たすと共に、所定量の混合アルコールを含むことから

、PEDOT／PSSが適度に分散される共に、上記3次元的なネットワーク間に混合アルコール分子が侵入して適切なゲル化状態となる。この適切なゲル化状態により、インク組成物の粘度が適度に向上できるので、スクリーン印刷方式による透明導電膜の形成に必要な程度にインク組成物を高粘度化できる。これにより、透明導電膜の膜厚を増大させずに透明導電膜に必要な導電率を確保できるので、透明導電膜の透過率及び透明導電膜によって形成された導電パターンの視認性を低下させることが可能となる。

[0035] まず、本発明者らは、本発明に係るインク組成物の適切なゲル化状態の痕跡について詳細に調べた。図2は、本発明に係るインク組成物におけるPEDOT／PSSの分子間の相互作用の説明図であり、図3は、本発明に係る透明導電膜の赤外吸収スペクトルを示す図である。

[0036] 図2に示すように、本発明に係るインク組成物においては、PEDOT分子21とPSS分子22との間に硫黄原子を介した相互作用（図2の点線参照）が生じている。これはPSS分子22によるPEDOT分子21のドーピング状態を表し、PEDOT分子21に正電荷が供給され、これがホールキャリアのポーラロンやバイポーラロンとなる。図1に示したPSS12に沿ってPEDOT11が配置されている状態がこれに対応する。一方、高粘度溶液に出来る適切なゲル化の状態は、主にイオン性高分子のPSS分子22が所定の割合で添加される低粘性溶媒や高粘性アルコールの存在下で、クーロン相互作用による近距離秩序が形成されている状態である。

[0037] このようにして形成された近距離秩序により、図3のゲル化処理をする前のインク組成物を塗布して形成した透明導電膜の赤外吸収スペクトルを示す実線L1に対して、L2及びL3に示すように、ゲル化後に攪拌処理を行ったインク組成物を塗布して形成した透明導電膜の赤外吸収スペクトルにおいて、スルホン酸基に基づくピーク（ 1087 cm^{-1} 、 1203 cm^{-1} 、 1309 cm^{-1} 、 1523 cm^{-1} ）の強度が変化する。また、この近距離秩序は、インク組成物の攪拌処理の強度によって変化する。攪拌処理を強く行った場合（図3の実線L3）に対して、攪拌処理を弱く行った場合は、スルホン酸

基に基づくピークの強度が相対的に小さくなることが分かる。これらの結果から、本発明に係るインク組成物においては、攪拌処理の前後でゲル化が生じていることが分かる。

[0038] 次に、本実施の形態に係るインク組成物に用いられる材料について詳細に説明する。

[0039] PEDOT/PSS水溶液としては、上記式(1)に示す濃度範囲を満たすものであれば、本発明の効果を奏する範囲で各種PEDOT/PSS水溶液を用いることができる。このPEDOT/PSSとしては、市販品をそのまま用いてもよい。PEDOT/PSS水溶液の市販品としては、例えば、Clevios（登録商標：Heraeus社製）P、Clevios PH500、Clevios PH1000などが挙げられる。

[0040] シランカップリング剤としては、バインダーとして用いることができるものであれば、本発明の効果を奏する範囲で各種シランカップリング剤を用いることができる。シランカップリング剤としては、例えば、エポキシ基を含有するジアルコキシシランや、エポキシ基を含有するトリアルコキシシランなどを用いることができる。エポキシ基を含有するジエポキシシランとしては、例えば、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランなどを用いることができる。また、エポキシ基を含有するトリエポキシシランとしては、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

[0041] 混合アルコールとしては、低粘性溶媒と高粘性アルコールとを混合したものをを用いる。ここで、低粘性溶媒とは、粘性が2.5cP未満のものであり、高粘性アルコールとは、粘性が20cP以上ものである。低粘性溶媒としては、本発明の効果を奏する範囲であれば特に制限はない。

[0042] 混合アルコールは、PEDOT/PSS水溶液100重量部に対して、300重量部以下である。これにより、インク組成物を適切にゲル化させるこ

とが可能となる。また、混合アルコールは、PEDOT/PSS水溶液100重量部に対して、100重量部以上300重量部以下の範囲内であることが好ましい。

[0043] 低粘性溶媒としては、低級アルコールを用いることが好ましい。低級アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール又はプロパノールなどが好ましい。この低級アルコールを用いることにより、適切なゲル化状態を容易に得ることができる。なお、プロパノールとしては、1-プロパノールを用いてもよく、2-プロパノール（イソプロパノール）を用いてもよい。

[0044] また、低粘性溶媒としては、グリコールモノアルキルエーテルを用いることも好ましい。グリコールモノアルキルエーテルは、グリコールの一方の水酸基がエーテル化されたものであり、一方の水酸基が残存していることから、アルコールに近い特性を有するので、低級アルコールと同様の効果を得ることができる。グリコールモノアルキルエーテルとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）やジ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メチルエーテルなどが挙げられる。

[0045] 高粘性アルコールとしては、本発明の効果を奏する範囲であれば特に制限はない。高粘性アルコールとしては、例えば、各種ジオール化合物（各種グリコール）を用いることができる。これらの中でも、高粘性アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール又はジエチレングリコールを用いることが好ましく、プロピレングリコール又はブタンジオールであることがより好ましい。

[0046] また、本発明に係るインク組成物においては、本発明の効果を奏する範囲でエンハンサーとしての高粘性溶媒を用いてもよい。このような高粘性化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド（DMSO）などが挙げられる。

[0047] 次に、本発明者らは、インク組成物の組成とゲル化との関係について詳細に調べた。ここでは、下記表1を参照しながら、市販品のPEDOT/PSS

S水溶液（商品名：C l e v i o s（登録商標）P（濃度1．8重量％））を使用し、水による希釈や加熱濃縮によってP E D O T／P S Sの濃度を变化させた場合のP E D O T／P S S濃度及び混合アルコール（アルコールとグリコール）の組成と適切なゲル化状態との関係について説明する。なお、以下の例では、シランカップリング剤は、P E D O T／P S Sの固形分と等量用いている。また、混合アルコールとしては、低粘性溶媒としてのイソプロパノール（I P A）と高粘性アルコールとしてのプロピレングリコール（P G）との混合比（I P A：P G）を4：1として混合アルコールの量を変化させた場合と、P E D O T／P S S水溶液100重量部に対して混合アルコールの総量を300重量部として低粘性溶媒と高粘性アルコールとの組成比を変化させている。

[0048] [表1]

PEDOT/PSS(水溶液)		シランカップリング剤 (重量部)	混合アルコール(重量部)			
濃度(重量%)	重量部		組成比4:1		総量300重量部	
			低粘性溶媒	高粘性アルコール	低粘性溶媒	高粘性アルコール
1. 3未満	100	PEDOT/PSS 固形分と等量	適切にゲル化せず			
1. 3以上2. 0未満	100		80以上200以下	20以上50以下	100以上150以下	200以上150以下
2. 0以上3. 0未満	100		10以上220以下	2以上55以下	15以上180以下	285以上120以下
3. 0以上3. 5未満	100		5以上250以下	1以上65以下	10以上200以下	290以上100以下
3. 5以上	100		濃縮後回収不能			

[0049] 上記表1に示すように、本発明に係るインク組成物においては、用いるP E D O T／P S S水溶液の濃度を1．3重量％以上の範囲とすることにより、インク組成物を混合して適切にゲル化状態にすることが可能となる。また、用いるP E D O T／P S S水溶液の濃度を3．5以下とすることにより、溶液全体の固化を防ぐことが可能となり、インク組成物を濃縮して回収することが可能となる。

[0050] まず、混合アルコールの組成を低粘性溶媒（I P A）：高粘性アルコール（P G）＝4：1とした場合について説明する。この場合、P E D O T／P S S水溶液の濃度が大きくなるにつれて低粘性の低級アルコールの量を少なくしても適正なゲル化状態にすることが可能となる。この結果は、適正なゲル化状態になるためのイオン性高分子、主にP S Sの濃度が高い為、少量の低粘性の低級アルコールでも可能となると考えられる。

[0051] PEDOT/ PSS 水溶液の濃度が下記関係式 (2) を満たす場合には、混合アルコールが低粘性溶媒 100 重量部以上 150 重量部以下と高粘性アルコール 200 重量部以上 150 重量部以下とを含む範囲でゲル化させることができる。

式 (2)

$$1.3 \text{ 重量} \% \leq \text{PEDOT/ PSS 水溶液} < 2.0 \text{ 重量} \%$$

[0052] また、PEDOT/ PSS 水溶液の濃度が下記関係式 (3) を満たす場合には、混合アルコールが低粘性溶媒 15 重量部以上 180 重量部以下と高粘性アルコール 285 重量部以上 120 重量部以下とを含む範囲でゲル化させることができる。

式 (3)

$$2.0 \text{ 重量} \% \leq \text{PEDOT/ PSS 水溶液} < 3.0 \text{ 重量} \%$$

[0053] さらに、PEDOT/ PSS 水溶液の濃度が下記関係式 (4) を満たす場合には、混合アルコールが低粘性溶媒 10 重量部以上 200 重量部以下と高粘性アルコール 290 重量部以上 100 重量部以下とを含む範囲でゲル化させることができる。

式 (4)

$$3.0 \text{ 重量} \% \leq \text{PEDOT/ PSS 水溶液} < 3.5 \text{ 重量} \%$$

[0054] 次に、PEDOT/ PSS 水溶液 100 重量部に対して混合アルコール 300 重量部を用いた場合について説明する。この場合、用いる PEDOT/ PSS 水溶液の濃度が高くなるにつれて低粘性溶媒の割合を小さくしてもインク組成物を適正にゲル化状態にすることができる。この結果は、適正なゲル化状態になる為のイオン性高分子、主に PSS の濃度が高いため、少量の低粘性の低級アルコールでも可能となるためと考えられる。

[0055] PEDOT/ PSS 水溶液の濃度が下記関係式 (2) を満たす場合には、混合アルコールが低粘性溶媒 80 重量部以上 200 重量部以下と高粘性アルコール 20 重量部以上 50 重量部以下とを含む範囲で適正なゲル化状態にさせることが可能となる。

式 (2)

1. $3 \text{ 重量}\% \leq \text{PEDOT} / \text{PSS 水溶液} < 2.0 \text{ 重量}\%$

[0056] また、PEDOT/PSS水溶液の濃度が下記関係式(3)を満たす場合には、混合アルコールが低粘性溶媒10重量部以上220重量部以下と高粘性グリコール2重量部以上55重量部以下とを含む範囲で適正にゲル化状態にさせることが可能となる。

式 (3)

2. $0 \text{ 重量}\% \leq \text{PEDOT} / \text{PSS 水溶液} < 3.0 \text{ 重量}\%$

[0057] さらに、PEDOT/PSS水溶液の濃度が下記関係式(4)を満たす場合には、混合アルコールが低粘性溶媒5重量部以上250重量部以下と高粘性アルコール1重量部以上65重量部以下とを含む範囲で適正なゲル化状態にさせることが可能となる。

式 (4)

3. $0 \text{ 重量}\% \leq \text{PEDOT} / \text{PSS 水溶液} < 3.5 \text{ 重量}\%$

[0058] このように、本発明に係るインク組成物においては、PEDOT/PSS水溶液を上記関係式(1)を満たす範囲とすることにより、混合アルコールの組成及び総量に関して広い範囲でインク組成物を適正なゲル化状態にさせることが可能となる。これにより、非導電性の各種バインダーポリマーを用いることなく、インク組成物の粘度をスクリーン印刷に適した範囲にすることができるので、導電性及び透過率に優れた透明導電膜をえることが可能となる。

[0059] 次に、本発明に係るインク組成物の製造方法について説明する。図4は、本実施の形態に係る透明導電膜の製造工程の概略を示すフロー図である。本発明に係るインクの製造方法は、PEDOT/PSS水溶液と、混合アルコールと、シランカップリング剤と、を混合してゲル化するゲル化工程と、このゲルをインク化してインク組成物を製造するインク化工程と、を含む。

[0060] ゲル化工程においては、上述したPEDOT/PSS原液(PEDOT/PSSのみを含む水溶液)にエンハンサーとしてのDMSO(ジメチルスル

ホキシド)、PEDOT:PSSの固形分と等量のシランカップリング剤、及び所定の組成を有する混合アルコールを添加してPEDOT/PSS水溶液を調合する(ST1、ST2)。そして、このPEDOT/PSS水溶液を所定時間の攪拌・混合した後、攪拌を停止して数時間から1晩放置することにより混合溶液を適切なゲル化状態にさせる(ST3、ST4)。次に、インク化工程においては、ゲル化状態の溶液を約1時間攪拌してインク化し、インク組成物を製造する(ST5)。

[0061] 本発明に係るインク組成物の製造方法によれば、バインダーポリマーなどの増粘剤を加えることなく、ゲル化によりインク組成物の粘度を適度な範囲とすることができるので、スクリーン印刷に適した高粘度(100cp以上:攪拌速度5rpm)インク組成物を製造することができる。そして、このインク組成物は、絶縁性のポリマーバインダーを含まずに粘度を上げていることから、導電率が高い透明導電膜を製造することが可能となる。

[0062] 以上説明したように、上記実施の形態に係るインク組成物によれば、低粘性溶媒と高粘性アルコールとを含む混合アルコールを所定量含有することから、所定量のPEDOT/PSS水溶液、所定量の混合アルコール及びシランカップリング剤を含む溶液の適切なゲル化状態の濃度範囲が低濃度側にシフトするので、PEDOT/PSS水溶液の濃度が上記式(1)を満たす範囲で適切なゲル状態となる。この適切なゲル状態とすることにより、インク組成物の粘度がスクリーン印刷に適した範囲となるので、増粘剤としての各種ポリマーバインダーを添加する必要がない。これにより、スクリーン印刷やディスペンサーによる塗布に対応することが可能となる。また、高濃度バインダーの添加や高粘度溶媒を用いずにインク組成物を高粘度化できるので、インク組成物を用いて得られる透明導電膜の低抵抗化及び耐久性を向上できる。また、低温での焼成(例えば、110℃以下、20分)することが可能となる。

[0063] 次に、本発明の効果を明確にするために行った実施例について説明する。なお、本発明は、以下の実施例によって限定されるものではない。

[0064] 以下の実施例においては、本実施の形態に係るインク組成物及び比較例に係るインク組成物を作製し、作製したインク組成物の特性について評価した。また、作製したインク組成物を用いて透明導電膜を作製し、その物性について評価した。以下に、各種物性測定条件を示す。

[0065] (インク組成物のゲル化)

インク組成物の適正なゲル化状態は、粘度計にて測定した粘度により判断した。

[0066] (粘度の測定)

粘度は、コーン回転式粘度測定器（商品名レオメータ・粘度計、ハーケ社製）R o t o V i s c o 1を用いてコーン回転速度5 r p mの条件にて測定した。

[0067] (面積抵抗)

透明導電膜の面積抵抗は、透明導電膜の表面抵抗を4探針式面積抵抗計（三菱化学社製、L O R E S T A E P M C P - 1 3 6 0）を用いて測定した面積抵抗（シート抵抗値）を用いた。

[0068] (導電率)

導電率は、面積抵抗値と膜厚の積で求めた。膜厚は、接触式段差計（D E K T A K）を用いてスクリーン印刷パターンの段差部を測定した。

[0069] (全光線透過率) 及び (ヘイズ)

透明導電膜の全光線透過率及びヘイズは、ヘイズメータ（商品名H Z - 2、スガ試験機社製）を用いて測定した。全光線透過率は、J I S - K 7 3 6 1 - 1、また、ヘイズは、J I S - K 7 1 3 6に基づく計測を実施した。

[0070] まず、本発明者らは、シランカップリング剤を一定量とした条件でP E D O T 及び混合アルコール溶液の組成比とを変化させてインク組成物を作製し、作製したインク組成物を用いて得られた透明導電膜の物性について調べた（実施例1～実施例3、比較例1及び比較例2）。

[0071] <実施例1>

(インク組成物の調合)

PEDOT/PSS水溶液としては、固形分の濃度が1.8重量%の市販品（Clevis P、Heraeus社製）を用いた。このPEDOT/PSS水溶液にPEDOT/PSS固形分と等量のシランカップリング剤を添加した水溶液を調製した。この水溶液100重量部に、混合アルコール100重量部（イソプロパノール（80重量部）：プロピレングリコール（20重量部））及びエンハンサーとしてのジメチルスルホキシド（DMSO）10重量部を添加して22℃の条件下、1時間攪拌してインク組成物を作製した。次に、攪拌を停止して2間放置したところ、インク組成物が適正なゲル化状態となった。次に、ゲル化した溶液を22℃の条件下、1時間攪拌したインク化してインク組成物を作製し、作製したインク組成物の粘度を測定したところ、粘度は540 c pであった。結果を下記表2に示す。

[0072] （透明導電膜の作製）

市販のスクリーン印刷版（テترون材355メッシュ、メッシュ工業社製）を用いて、スクリーン印刷によりフィルム基材（PETフィルム：厚み100 μ m、100 mm四方）上にインク組成物を塗布して薄膜を形成した。スクリーン印刷の状態は、良好であった。

[0073] 次に、得られた薄膜を120℃で20分間ベークした。得られた透明導電膜は、膜厚が860 nmであり、面積抵抗が370 Ω /□であり、導電率が31 S/cmであり、全光線透過率が83.2%、ヘイズが1.0であった。結果を下記表3に示す。

[0074] <実施例2>

（インク組成物の調整）

ジメチルスルホキシドの添加量を15重量部とし、混合アルコールを200重量部（イソプロパノール（160重量部）：プロピレングリコール（40重量部））としたこと以外は、実施例1と同様にしてインク組成物を作製した。このインク組成物は、実施例1と同様に適正なゲル化状態にした。また、粘度は840 c pであった。結果を下記表2に示す。

[0075] （透明導電膜の作製）

実施例 1 と同様にしてスクリーン印刷により透明導電膜を作製した。スクリーン印刷の状態は、実施例 1 と同様に良好であった。得られた透明導電膜は、膜厚が 980 nm であり、面積抵抗が 261 $\Omega/\square$ であり、導電率が 39 S/cm であり、全光線透過率が 84.1%、ヘイズが 1.0 であった。結果を下記表 3 に示す。

[0076] <実施例 3>

(インク組成物の調整)

ジメチルスルホキシドの添加量を 17.5 重量部とし、混合アルコールを 250 重量部 (イソプロパノール (200 重量部) : プロピレングリコール (50 重量部)) としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてインク組成物を作製した。このインク組成物は、実施例 1 と同様にゲル化した。また、粘度は 580 cp であった。結果を下記表 2 に示す。

[0077] (透明導電膜の作製)

実施例 1 と同様にしてスクリーン印刷により透明導電膜を作製した。スクリーン印刷の状態は、実施例 1 と同様に良好であった。得られた透明導電膜は、膜厚が 890 nm であり、面積抵抗が 261 $\Omega/\square$ であり、導電率が 26 S/cm であり、全光線透過率が 80.2%、ヘイズが 1.2 であった。結果を下記表 3 に示す。

[0078] <比較例 1>

(インク組成物の調整)

ジメチルスルホキシドの添加量を 8.5 重量部とし、混合アルコールを 70 重量部 (イソプロパノール (56 重量部) : プロピレングリコール (16 重量部)) としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてインク組成物を作製した。このインク組成物は、実施例 1 とは異なりゲル化しなかった。また、粘度は 260 cp であった。結果を下記表 2 に示す。

[0079] (透明導電膜の作製)

実施例 1 と同様にしてスクリーン印刷により透明導電膜を作製した。比較例 1 のインク組成物は、粘度が低いことからスクリーン印刷時にインク組成

物の流れが大きく、透明導電膜の形状制御が不可能であった。得られた透明導電膜は、膜厚が300nmであり、面積抵抗は1100Ω/□であり、導電率が30S/cmであり、全光線透過率が86.5%、ヘイズが0.9であった。結果を下記表3に示す。

[0080] [表2]

	PEDOT/PSS(水溶液)		シランカップリング剤	DMSO(重量部)	混合アルコール(重量部)			ゲル化
	濃度(重量%)	(重量部)			全量	IPA	PG	
実施例1	1.8未満	100	1.8	10	100	80	20	○
実施例2	1.8未満	100	1.8	15	200	160	40	◎
実施例3	1.8未満	100	1.8	17.5	250	200	50	○
比較例1	1.8未満	100	1.8	8.5	70	56	14	×

[表3]

	スクリーン印刷の状態	膜厚(nm)	面積抵抗(Ω/□)	導電率(S/cm)	全光線透過率(%)	ヘイズ(%)
実施例1	○	860	370	31	83.2	1.0
実施例2	○	980	261	39	84.1	1.0
実施例3	○	890	420	26	80.2	1.2
比較例1	×	300	1100	30	86.5	0.9

[0081] 表2及び表3から分かるように、シランカップリング剤を含有し、所定量の混合アルコールを含む場合には、インク組成物の適正なゲル化状態の濃度範囲が低濃度にシフトして適正なゲル化状態になることが分かる（実施例1から実施例3）。そして、適正なゲル化状態のインク組成物を用いることによりスクリーン印刷が可能となり、良好な膜厚、面積抵抗、導電率、全光線透過率及びヘイズを有する透明導電膜が得られることが分かる。これに対して、混合アルコールの含有量が少なすぎる場合や多すぎる場合には、インク組成物が適正なゲル化状態にならず、スクリーン印刷が不良となることが分かる（比較例1）。また、混合アルコールの含有量が少なすぎる場合には、インク組成物の流れが大きく、透明導電膜の形状制御ができない状態となった（比較例1）。また、混合アルコールの含有が多すぎる場合には、透明導電膜の表面に凹凸が生じて梨地状態となり、部分的に連続な膜とはならなかった。このため、導電率が大幅に低下した。

[0082] 次に、本発明者らは、PEDOT/PSS水溶液の濃度、シランカップリ

ング剤の含有量、及び混合アルコールの含有量を変化させてインク組成物を作製し、作製したインク組成物を用いて得られた透明導電膜の物性について調べた（実施例4～実施例11、比較例3から比較例5）。また、市販のインク組成物を用いて透明導電膜を作製し、作製した透明導電膜の物性を調べた。

[0083] <実施例4>

（インク組成物の調整）

PEDOT/PSS水溶液の濃度を1.7重量%とし、シランカップリング剤を0.43重量部とし、ジメチルスルホキシドの添加量を20重量部とし、混合アルコールを300重量部（イソプロパノール（100重量部）：プロピレングリコール（200重量部））としたこと以外は、実施例1と同様にインク組成物を作製した。このインク組成物は、実施例1と同様に適切なゲル化状態となった。また、粘度は400cpであった。結果を下記表4に示す。

[0084] （透明導電膜の作製）

実施例1と同様にスクリーン印刷により透明導電膜を作製した。スクリーン印刷の状態は、実施例1と同様に良好であった。得られた透明導電膜は、膜厚が45nmであり、面積抵抗が750Ω/□であり、導電率が290S/cmであり、全光線透過率が87%であり、ヘイズが0.9であった。結果を下記表5に示す。

[0085] <実施例5>

（インク組成物の調整）

PEDOT/PSS水溶液の濃度を2.2重量%とし、シランカップリング剤を0.55重量部としたこと以外は、実施例4と同様にインク組成物を作製した。このインク組成物は、実施例4と同様に適正なゲル化状態となった。また、粘度は530cpであった。結果を下記表4に示す。

[0086] （透明導電膜の作製）

実施例1と同様にスクリーン印刷により透明導電膜を作製した。スク

リーン印刷の状態は、実施例 1 と同様に良好であった。得られた透明導電膜は、膜厚が 60 nm であり、面積抵抗が 343 $\Omega/\square$ であり、導電率が 490 S/cm であり、全光線透過率が 88% であり、ヘイズが 0.8 であった。結果を下記表 5 に示す。

[0087] <実施例 6>

(インク組成物の調整)

PEDOT/PSS 水溶液の濃度を 2.5 重量%とし、シランカップリング剤を 0.63 重量部とし、混合アルコールを 300 重量部（イソプロパノール（60 重量部）：プロピレングリコール（240 重量部））としたこと以外は、実施例 4 と同様にしてインク組成物を作製した。このインク組成物は、実施例 4 と同様に適正なゲル化状態となった。また、粘度は 600 cP であった。結果を下記表 4 に示す。

[0088] (透明導電膜の作製)

実施例 1 と同様にしてスクリーン印刷により透明導電膜を作製した。スクリーン印刷の状態は、実施例 1 と同様に良好であった。得られた透明導電膜は、膜厚が 75 nm であり、面積抵抗が 290 $\Omega/\square$ であり、導電率が 460 S/cm であり、全光線透過率が 88% であり、ヘイズが 0.8 であった。結果を下記表 5 に示す。

[0089] <実施例 7>

(インク組成物の調整)

PEDOT/PSS 水溶液の濃度を 2.5 重量%とし、シランカップリング剤を 0.63 重量部とし、混合アルコールを 300 重量部（イソプロパノール（50 重量部）：プロピレングリコール（250 重量部））としたこと以外は、実施例 4 と同様にしてインク組成物を作製した。このインク組成物は、実施例 1 と同様に適正なゲル化状態となった。また、粘度は 600 cP であった。結果を下記表 4 に示す。

[0090] (透明導電膜の作製)

実施例 1 と同様にしてスクリーン印刷により透明導電膜を作製した。スク

リーン印刷の状態は、実施例 1 と同様に良好であった。得られた透明導電膜は、膜厚が 72 nm であり、面積抵抗が 260 $\Omega/\square$ であり、導電率が 533 S/cm であり、全光線透過率が 88% であり、ヘイズが 0.8 であった。結果を下記表 5 に示す。

[0091] <実施例 8>

(インク組成物の調整)

PEDOT/PSS 水溶液の濃度を 2.6 重量%とし、シランカップリング剤を 0.65 重量部とし、混合アルコールを 300 重量部（イソプロパノール（130 重量部）：プロピレングリコール（170 重量部））としたこと以外は、実施例 4 と同様にしてインク組成物を作製した。このインク組成物は、実施例 1 と同様に適正なゲル化状態となった。また、粘度は 660 cp であった。結果を下記表 4 に示す。

[0092] (透明導電膜の作製)

実施例 1 と同様にしてスクリーン印刷により透明導電膜を作製した。スクリーン印刷の状態は、実施例 1 と同様に良好であった。得られた透明導電膜は、膜厚が 80 nm であり、面積抵抗が 250 $\Omega/\square$ であり、導電率が 500 S/cm であり、全光線透過率が 87% であり、ヘイズが 0.9 であった。結果を下記表 5 に示す。

[0093] <実施例 9>

(インク組成物の調整)

PEDOT/PSS 水溶液の濃度を 2.8 重量%とし、シランカップリング剤を 0.70 重量部とし、混合アルコールを 300 重量部（イソプロパノール（40 重量部）：プロピレングリコール（260 重量部））としたこと以外は、実施例 4 と同様にしてインク組成物を作製した。このインク組成物は、実施例 1 と同様に適正なゲル化状態となった。また、粘度は 790 cp であった。結果を下記表 4 に示す。

[0094] (透明導電膜の作製)

実施例 1 と同様にしてスクリーン印刷により透明導電膜を作製した。スク

リーン印刷の状態は、実施例 1 と同様に良好であった。得られた透明導電膜は、膜厚が 105 nm であり、面積抵抗が $210 \Omega/\square$ であり、導電率が $453 S/cm$ であり、全光線透過率が 86% であり、ヘイズが 0.9 であった。結果を下記表 5 に示す。

[0095] <実施例 10>

(インク組成物の調整)

PEDOT/PSS 水溶液の濃度を 2.9 重量%とし、シランカップリング剤を 0.73 重量部とし、混合アルコールを 300 重量部（イソプロパノール（140 重量部）：プロピレングリコール（160 重量部））としたこと以外は、実施例 4 と同様にしてインク組成物を作製した。このインク組成物は、実施例 1 と同様に適正なゲル化状態となった。また、粘度は 830 cP であった。結果を下記表 4 に示す。

[0096] (透明導電膜の作製)

実施例 1 と同様にしてスクリーン印刷により透明導電膜を作製した。スクリーン印刷の状態は、実施例 1 と同様に良好であった。得られた透明導電膜は、膜厚が 120 nm であり、面積抵抗が $205 \Omega/\square$ であり、導電率が $407 S/cm$ であり、全光線透過率が 85% であり、ヘイズが 1.0 であった。結果を下記表 5 に示す。

[0097] <実施例 11>

(インク組成物の調整)

PEDOT/PSS 水溶液の濃度を 3.3 重量%とし、シランカップリング剤を 0.83 重量部とし、混合アルコールを 300 重量部（イソプロパノール（100 重量部）：プロピレングリコール（200 重量部））としたこと以外は、実施例 4 と同様にしてインク組成物を作製した。このインク組成物は、実施例 1 と同様に適正なゲル化状態となった。また、粘度は 920 cP であった。結果を下記表 4 に示す。

[0098] (透明導電膜の作製)

実施例 1 と同様にしてスクリーン印刷により透明導電膜を作製した。スク

リーン印刷の状態は、実施例 1 と同様に良好であった。得られた透明導電膜は、膜厚が 135 nm であり、面積抵抗が 350 $\Omega/\square$ であり、導電率が 211 S/cm であり、全光線透過率が 84% であり、ヘイズが 1.2 であった。結果を下記表 5 に示す。

[0099] <実施例 12>

(インク組成物の調整)

混合アルコールを 300 重量部（プロピレングリコールモノメチルエーテル（50 重量部）：プロピレングリコール（250 重量部））としたこと以外は、実施例 7 と同様にしてインク組成物を作製した。このインク組成物は、実施例 1 と同様に適正なゲル化状態となった。また、粘度は 560 cP であった。結果を下記表 4 に示す。

[0100] (透明導電膜の作製)

実施例 1 と同様にしてスクリーン印刷により透明導電膜を作製した。スクリーン印刷の状態は、実施例 1 と同様に良好であった。得られた透明導電膜は、膜厚が 64 nm であり、面積抵抗が 300 $\Omega/\square$ であり、導電率が 520 S/cm であり、全光線透過率が 88% であり、ヘイズが 0.8 であった。結果を下記表 5 に示す。

[0101] <比較例 2>

(インク組成物の調整)

PEDOT/PSS 水溶液の濃度を 3.5 重量%とし、実施例 4 と同様にしてインク組成物の調製を試みたが、インク組成物が析出・固化し、その後の操作ができなかった。結果を下記表 6 及び下記表 7 に示す。

[0102] <比較例 3>

(インク組成物の調整)

PEDOT/PSS 水溶液の濃度を 1.1 重量%とし、シランカップリング剤を 0.3 重量部とし、混合アルコールを 300 重量部（イソプロパノール（50 重量部）：プロピレングリコール（350 重量部））としたこと以外は、実施例 4 と同様にしてインク組成物を作製した。このインク組成物は

、比較例 1 と同様に適正なゲル化状態にならなかった。また、粘度は 230 cp であった。結果を下記表 6 に示す。

[0103] (透明導電膜の作製)

実施例 1 と同様にしてスクリーン印刷により透明導電膜を作製した。スクリーン印刷の状態は、実施例 1 と同様に良好であった。得られた透明導電膜は、膜厚が 27 nm であり、面積抵抗が 1200 Ω /□であり、導電率が 309 S/cm であり、全光線透過率が 88% であり、ヘイズが 0.9 であった。結果を下記表 7 に示す。

[0104] <比較例 4>

(インク組成物の調整)

PEDOT/PSS 水溶液の濃度を 1.2 重量%とし、シランカップリング剤を 0.3 重量部とし、混合アルコールを 300 重量部（イソプロパノール（100 重量部）：プロピレングリコール（200 重量部））としたこと以外は、実施例 4 と同様にしてインク組成物を作製した。このインク組成物は、比較例 1 と同様に適正なゲル化状態にならなかった。また、粘度は 260 cp であった。結果を下記表 6 に示す。

[0105] (透明導電膜の作製)

実施例 1 と同様にしてスクリーン印刷により透明導電膜を作製した。スクリーン印刷の状態は、実施例 1 と同様に良好であった。得られた透明導電膜は、膜厚が 30 nm であり、面積抵抗が 1200 Ω /□であり、導電率が 278 S/cm であり、全光線透過率が 88% であり、ヘイズが 0.9 であった。結果を下記表 7 に示す。

[0106] [表4]

	PEDOT/PSS(水溶液)		シランカップリング剤 (重量部)	DMSO (重量部)	混合溶媒(重量部)			ゲル化	粘度(cp) 攪拌速度5rpm
	濃度(重量%)	重量部			IPA	PGME	BG		
実施例4	1.7	100	0.43	20	100	-	200	○	400
実施例5	2.2	100	0.55	20	100	-	200	◎	530
実施例6	2.5	100	0.63	20	60	-	240	◎	600
実施例7	2.5	100	0.63	20	50	-	250	◎	600
実施例8	2.6	100	0.65	20	130	-	170	◎	660
実施例9	2.8	100	0.70	20	40	-	260	◎	790
実施例10	2.9	100	0.73	20	140	-	160	◎	830
実施例11	3.3	100	0.83	20	100	-	200	○	920
実施例12	2.5	100	0.63	20	-	50	250	◎	560

[表5]

	スクリーン印刷の状態	膜厚 (nm)	面積抵抗 ($\Omega/\square$)	導電率 (S/cm)	全光線透過率 (%)	ヘイズ (%)
実施例4	○	45	750	290	87	0.9
実施例5	○	60	343	490	88	0.8
実施例6	○	75	290	460	88	0.8
実施例7	○	72	260	533	88	0.8
実施例8	○	80	250	500	87	0.9
実施例9	○	105	210	453	86	0.9
実施例10	○	120	205	407	85	1.0
実施例11	○	135	350	211	84	1.2
実施例12	○	64	300	520	88	0.8

[表6]

	PEDOT/PSS(水溶液)		シランカップリング剤 (重量部)	DMSO (重量部)	混合溶媒(重量部)		ゲル化	粘度(cP) 撹拌速度 5rpm
	濃度(重量%)	重量部			IPA	PG		
比較例2	3.5	100	不溶					
比較例3	1.1	100	0.3	20	50	350	×	230
比較例4	1.2	100	0.3	20	100	200	×	260

[表7]

	スクリーン印刷の状態	膜厚(nm)	面積抵抗($\Omega/\square$)	導電率(S/cm)	全光線透過率(%)	ヘイズ(%)
比較例2	—	—	—	—	—	—
比較例3	×	27	1200	309	88	0.9
比較例4	×	30	1200	278	88	0.9

[0107] 表4から表7から分かるように、PEDOT/PSS水溶液の濃度が所定範囲内にある場合には、シランカップリング剤の含有量や混合アルコールの組成を変化させた場合においても、広い範囲でゲル化が可能となることが分かる(実施例4から実施例12)。これに対して、表5及び表6から分かるように、PEDOT/PSS水溶液の濃度が高すぎる場合には、析出・固化しインク組成物として取り扱うことが不可能となり(比較例2)、PEDOT/PSS水溶液の濃度が低すぎる場合には、インク組成物の適正なゲル化状態が得られなくなることが分かる(比較例3及び比較例4)。

[0108] なお、本発明は上記実施の形態に限定されず、種々変更して実施することが可能である。上記実施の形態において、添付図面に図示されている大きさや形状などについては、これに限定されず、本発明の効果を発揮する範囲内で適宜変更することが可能である。その他、本発明の目的の範囲を逸脱しな

い限りにおいて適宜変更して実施することが可能である。

産業上の利用可能性

[0109] 本発明は、スクリーン印刷方式による透明導電膜の形成が可能であり、しかも導電率及び透過率に優れた透明導電膜が得られるインク組成物及びインク組成物の製造方法を実現できるという効果を有し、特に、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、プラズマディスプレイ、エレクトロクロミックディスプレイ、太陽電池、タッチパネル、電子ペーパー等に用いられる透明電極及び電磁波シールドなど、各種透明導電膜を用いたデバイスに適用可能である。

符号の説明

- [0110] 1 1 P E D O T
 1 2 P S S
 1 3 シランカップリング剤
 2 1 P E D O T 分子
 2 2 P S S 分子

請求の範囲

- [請求項1] PEDOT／PSS水溶液100重量部と、混合アルコール300重量部以下と、シランカップリング剤と、を混合した溶液をインク化してなり、前記PEDOT／PSS水溶液の濃度が下記関係式（1）を満たし、前記混合アルコールが低粘性溶媒と高粘性アルコールとを含むことを特徴とするインク組成物。
- 式（1）
1. $3 \text{ 重量}\% \leq \text{PEDOT} / \text{PSS 水溶液} < 3.5 \text{ 重量}\%$
- [請求項2] 前記低粘性溶媒が低級アルコールであることを特徴とする請求項1記載のインク組成物。
- [請求項3] 前記低級アルコールがメタノール、エタノール又はプロパノールであることを特徴とする請求項2記載のインク組成物。
- [請求項4] 前記低粘性溶媒がグリコールモノアルキルエーテルであることを特徴とする請求項1記載のインク組成物。
- [請求項5] 前記高粘性アルコールがグリコールであることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれかに記載のインク組成物。
- [請求項6] 前記グリコールがプロピレングリコール又はブタンジオールであることを特徴とする請求項5記載のインク組成物。
- [請求項7] 前記PEDOT／PSS水溶液100重量部と、前記混合アルコール300重量部と、を含むことを特徴とする請求項1から請求項6のいずれかに記載のインク組成物。
- [請求項8] 前記低粘性溶媒と前記高粘性アルコールとの混合比（低粘性溶媒：高粘性アルコール）が4：1であることを特徴とする請求項1から請求項6のいずれかに記載のインク組成物。
- [請求項9] 前記PEDOT／PSS水溶液の濃度が下記関係式（2）を満たし、前記混合アルコールが前記低粘性溶媒100重量部以上150重量部以下と前記高粘性アルコール200重量部以下150重量部以上とを含むことを特徴とする請求項7記載のインク組成物。

式 (2)

$$1. \quad 3 \text{ 重量} \% \leq \text{PEDOT} / \text{PSS 水溶液} < 2.0 \text{ 重量} \%$$

[請求項10] 前記 PEDOT / PSS 水溶液の濃度が下記関係式 (3) を満たし、前記混合アルコールが前記低粘性溶媒 15 重量部以上 180 重量部以下と前記高粘性アルコール 285 重量部以下 120 重量部以上とを含むことを特徴とする請求項 7 記載のインク組成物。

式 (3)

$$2. \quad 0 \text{ 重量} \% \leq \text{PEDOT} / \text{PSS 水溶液} < 3.0 \text{ 重量} \%$$

[請求項11] 前記 PEDOT / PSS 水溶液の濃度が下記関係式 (4) を満たし、前記混合アルコールが前記低粘性溶媒 10 重量部以上 200 重量部以下と前記高粘性アルコール 290 重量部以下 100 重量部以上とを含むことを特徴とする請求項 7 記載のインク組成物。

式 (4)

$$3. \quad 0 \text{ 重量} \% \leq \text{PEDOT} / \text{PSS 水溶液} < 3.5 \text{ 重量} \%$$

[請求項12] 前記 PEDOT / PSS 水溶液の濃度が下記関係式 (2) を満たし、前記混合アルコールが前記低粘性溶媒 80 重量部以上 200 重量部以下と前記高粘性アルコール 20 重量部以下 50 重量部以上とを含むことを特徴とする請求項 8 記載のインク組成物。

式 (2)

$$1. \quad 3 \text{ 重量} \% \leq \text{PEDOT} / \text{PSS 水溶液} < 2.0 \text{ 重量} \%$$

[請求項13] 前記 PEDOT / PSS 水溶液の濃度が下記関係式 (3) を満たし、前記混合アルコールが前記低粘性溶媒 10 重量部以上 220 重量部以下と前記高粘性アルコール 2 重量部以上 55 重量部以下とを含むことを特徴とする請求項 8 記載のインク組成物。

式 (3)

$$2. \quad 0 \text{ 重量} \% \leq \text{PEDOT} / \text{PSS 水溶液} < 3.0 \text{ 重量} \%$$

[請求項14] 前記 PEDOT / PSS 水溶液の濃度が下記関係式 (4) を満たし、前記混合アルコールが前記低粘性溶媒 5 重量部以上 250 重量部以

下と前記高粘性アルコール 1 重量部以上 6.5 重量部以下とを含むことを特徴とする請求項 8 記載のインク組成物。

式 (4)

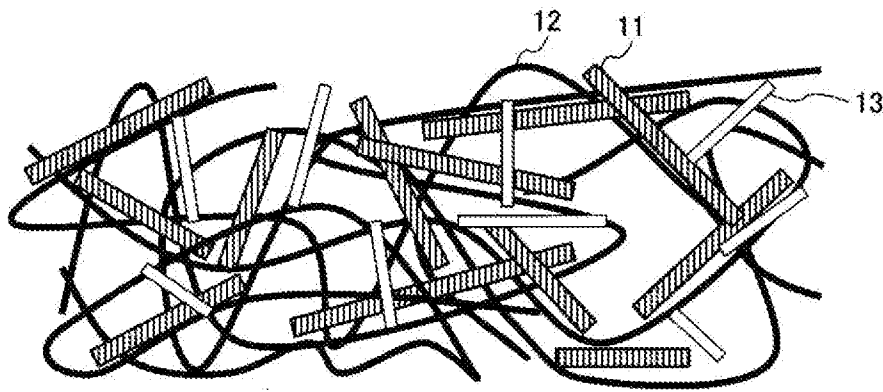
$3.0 \text{ 重量} \% \leq \text{PEDOT} / \text{PSS 水溶液} < 3.5 \text{ 重量} \%$

[請求項15] 請求項 1 から請求項 14 のいずれかに記載のインク組成物の製造方法であって、前記 PEDOT / PSS 水溶液と、前記混合アルコールと、前記シランカップリング剤と、を含む溶液を攪拌してゲル化するゲル化工程と、ゲル化した前記溶液をインク化してインク組成物を製造するインク化工程と、を含むことを特徴とするインク組成物の製造方法。

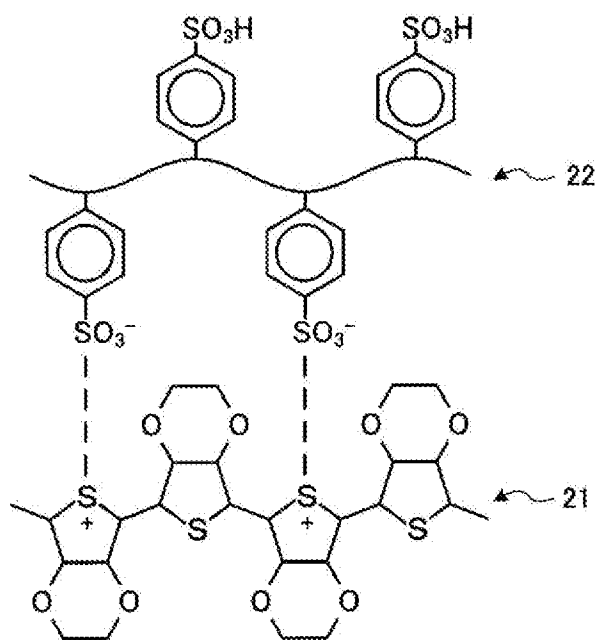
[請求項16] 請求項 1 から請求項 14 のいずれかに記載のインク組成物を用いて形成されたことを特徴とする透明導電膜。

[請求項17] 請求項 15 に記載のインク組成物の製造方法によって製造されたインク組成物を用いることを特徴とする透明導電膜の製造方法。

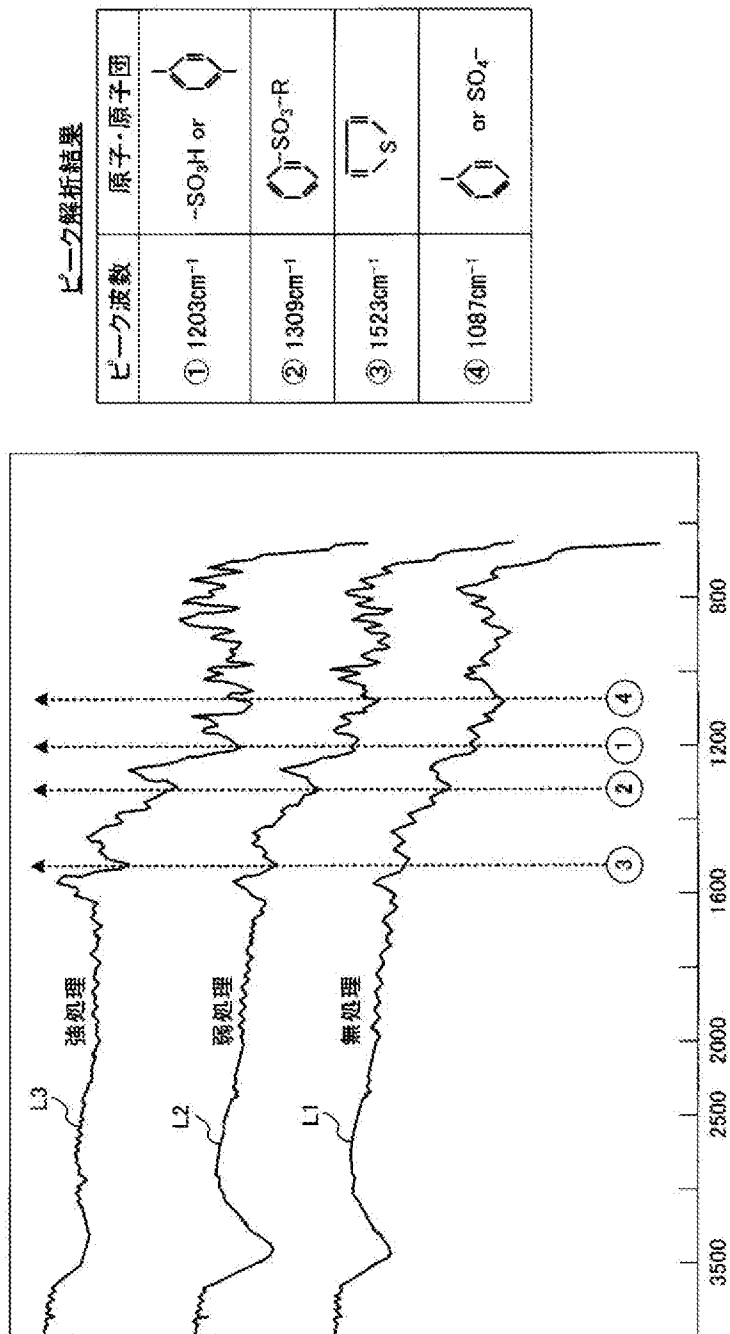
[図1]



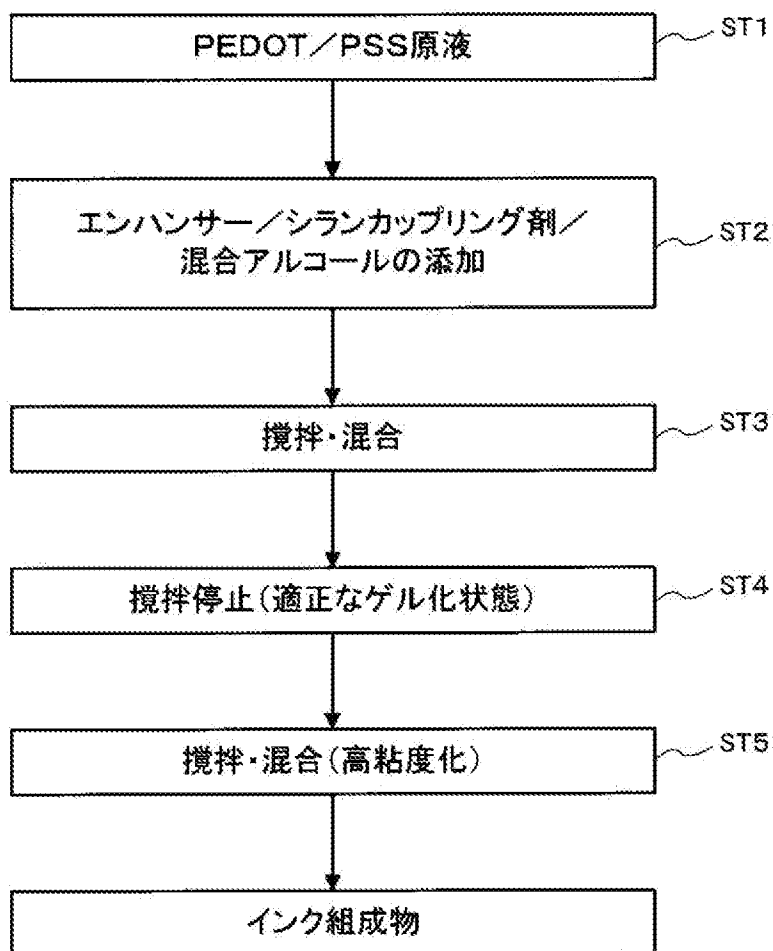
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070637

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/00(2006.01)i, H01B1/12(2006.01)i, H01B1/20(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D11/00, H01B1/12, H01B1/20, H01B5/14, H01B13/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	WO 2012/057257 A1 (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 03 May 2012 (03.05.2012), claims; paragraphs [0053], [0104]; examples & CN 103189931 A & SG 190020 A1 & TW 201222570 A	1-17
X	WO 2009/44894 A1 (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 09 April 2009 (09.04.2009), claims; paragraph [0061]; examples & JP 2009-93872 A & JP 5244361 B2 & JP 5094317 B2 & JP 5232462 B2 & US 2010/0252782 A1 & EP 2202754 B1 & EP 2400508 A1 & CN 101816046 A & TWI388636 B	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 September, 2013 (06.09.13)

Date of mailing of the international search report
17 September, 2013 (17.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070637

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-114066 A (Fujifilm Corp.), 20 May 2010 (20.05.2010), claims; paragraphs [0069] to [0080]; examples & US 2010/0085319 A1	1-17
A	JP 2010-146944 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), claims; paragraphs [0052] to [0054]; examples (Family: none)	1-17
A	JP 2009-170408 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 30 July 2009 (30.07.2009), claims; paragraphs [0045] to [0047]; examples (Family: none)	1-17
A	JP 2009-40969 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 26 February 2009 (26.02.2009), claims; paragraphs [0057], [0091]; examples (Family: none)	1-17
A	WO 2011/099474 A1 (Oji Paper Co., Ltd.), 18 August 2011 (18.08.2011), claims; paragraphs [0016], [0017], [0030]; examples & JP 5077492 B & US 2012/0298497 A1 & CN 102754055 A & TW 201205400 A & KR 10-2012-0116467 A	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D11/00(2006.01)i, H01B1/12(2006.01)i, H01B1/20(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D11/00, H01B1/12, H01B1/20, H01B5/14, H01B13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2012/057257 A1 (信越ポリマー株式会社) 2012.05.03, 特許請求の範囲, 【0053】, 【0104】, 実施例 & CN 103189931 A & SG 190020 A1 & TW 201222570 A	1-17
X	WO 2009/44894 A1 (信越ポリマー株式会社) 2009.04.09, 特許請求の範囲, 【0061】, 実施例 & JP 2009-93872 A & JP 5244361 B2 & JP 5094317 B2 & JP 5232462 B2 & US 2010/0252782 A1 & EP 2202754 B1 & EP 2400508 A1 & CN 101816046 A & TWI388636 B	1-17

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

服部 芙美

4 V

4 7 6 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-114066 A (富士フイルム株式会社) 2010.05.20, 特許請求の範囲, 【0069】 - 【0080】, 実施例 & US 2010/0085319 A1	1-17
A	JP 2010-146944 A (信越ポリマー株式会社) 2010.07.01, 特許請求の範囲, 【0052】 - 【0054】, 実施例 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2009-170408 A (信越ポリマー株式会社) 2009.07.30, 特許請求の範囲, 【0045】 - 【0047】, 実施例 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2009-40969 A (信越ポリマー株式会社) 2009.02.26, 特許請求の範囲, 【0057】, 【0091】, 実施例 (ファミリーなし)	1-17
A	WO 2011/099474 A1 (王子製紙株式会社) 2011.08.18, 特許請求の範囲, 【0016】, 【0017】, 【0030】, 実施例 & JP 5077492 B & US 2012/0298497 A1 & CN 102754055 A & TW 201205400 A & KR 10-2012-0116467 A	1-17