

(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
2015年5月28日(28.05.2015)



(10) 国際公開番号

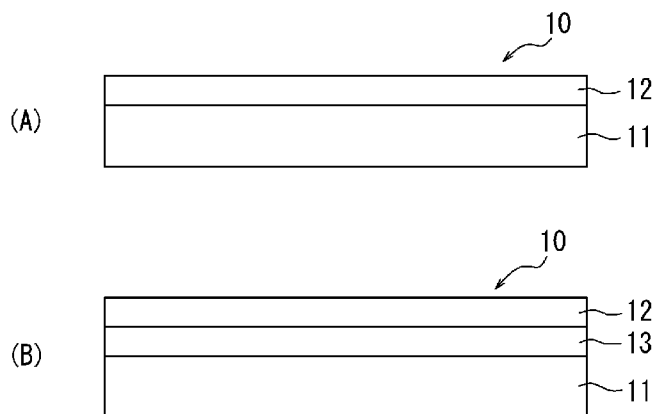
WO 2015/075876 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 5/14 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/005511
- (22) 国際出願日: 2014年10月30日(30.10.2014)
- (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 2013-240134 2013年11月20日(20.11.2013) JP
- (71) 出願人: デクセリアルズ株式会社(DEXERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目1番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 井上 純一(INOUE, Junichi); 〒1410032 東京都品川区大崎1-1-2 ゲートシティ大崎イーストタワー8F デクセリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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, 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, 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: TRANSPARENT CONDUCTOR AND METHOD FOR PRODUCING TRANSPARENT CONDUCTOR

(54) 発明の名称: 透明導電体及び透明導電体の製造方法

FIG. 1



(57) Abstract: Provided is a transparent conductor provided with a transparent conductive film using a metal nanowire and having isotropic conductivity. A first transparent conductor provided with a substrate and a transparent conductive film provided on the substrate, wherein the substrate comprises an optically isotropic material, and the transparent conductive film contains a metal nanowire and exhibits a surface resistance ratio (TD/MD) of the TD direction to the MD direction of no less than 0.6 and less than 1.5. A second transparent conductor provided with a substrate, an intermediate layer provided on the substrate, and a transparent conductive film provided on the intermediate layer, wherein the intermediate layer comprises an optically isotropic material, and the transparent conductive film contains a metal nanowire and exhibits a surface resistance ratio (TD/MD) of the TD direction to the MD direction of no less than 0.6 and less than 1.5.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/075876 A1



等方導電性を有する、金属ナノワイヤーを用いた透明導電膜を備えた透明導電体を提供する。第1の透明導電体は、基材と、該基材上に設けられた透明導電膜と、を備えた透明導電体であって、前記基材が光学等方性材料からなり、前記透明導電膜は、金属ナノワイヤーを含み、TD方向とMD方向における表面抵抗値の比(TD/MD)が0.6以上1.5未満である。第2の透明導電体は、基材と、該基材上に設けられた中間層と、該中間層上に設けられた透明導電膜と、を備えた透明導電体であって、前記中間層が光学等方性材料からなり、前記透明導電膜は、金属ナノワイヤーを含み、TD方向とMD方向における表面抵抗値の比(TD/MD)が0.6以上1.5未満である。

明 細 書

発明の名称：透明導電体及び透明導電体の製造方法

関連出願へのクロスリファレンス

[0001] 本出願は、日本国特許出願 2013-240134 号（2013 年 11 月 20 日出願）の優先権を主張するものであり、当該出願の開示全体を、ここに参照のために取り込む。

技術分野

[0002] 本発明は、透明導電体及び透明導電体の製造方法に関する。

背景技術

[0003] 表示パネルの表示面に設けられる透明導電体、さらには表示パネルの表示面側に配置される情報入力装置の透明導電体等、光透過性が要求される透明導電体には、表面の透明導電膜にインジウムスズ酸化物（ITO）のような金属酸化物が用いられてきた。しかしながら、金属酸化物を用いた透明導電膜は、真空環境下においてスパッタ成膜されるため製造コストがかかるものであり、また曲げやたわみなどの変形によって割れや剥離が発生し易いものであった。

[0004] そこで、金属酸化物を用いた透明導電膜に代えて、塗布や印刷による成膜が可能で、しかも曲げやたわみに対する耐性も高い透明導電膜として、金属ナノワイヤーを配した透明導電膜が検討されている。このような透明導電膜は、レアメタルであるインジウムを使わない次世代の透明導電膜としても注目されている（例えば、特許文献 1 及び 2、並びに非特許文献 1 参照）。

[0005] 上記のような金属ナノワイヤーを用いた透明導電膜を製造するのに好適な方法が、特許文献 3 に開示されている。この特許文献 3 に記載の方法は、基材上に複数の金属ナノワイヤーを投入して（金属ナノワイヤーは液体中に分散されている）、該液体を乾燥することにより、基体上に金属ナノワイヤーネットワーク層（複数の金属ナノワイヤーが網状につながった層）を形成するようにしている。また、この特許文献 3 では、基体上に複数の金属ナノワ

イヤーを投入して、金属ナノワイヤーを液体中に分散させ、該液体を乾燥することにより、基体上に金属ナノワイヤーネットワーク層を形成し、該金属ナノワイヤーネットワーク層上にマトリクス材を投入し、該マトリクス材を硬化してマトリクスとすることで、前記マトリクスと該マトリクスに埋め込まれた金属ナノワイヤーを含む導電層を形成するようにしている。また、特許文献3には、ロール・トゥ・ロール工程にて行うことが記載されている。この場合、基体は、回転リールにより、搬送経路に沿って搬送され、金属ナノワイヤーの投入は、第1投入部において移動経路に沿って行われ、マトリクス材の投入は、第2投入部において移動経路に沿って行われる。

[0006] しかしながら、特許文献3に記載されるような、金属ナノワイヤーを液体中に分散させ、該液体を乾燥させることで透明導電膜を形成する製造方法においては、形成された膜の導電性は、異方性が高くなる傾向があり、例えば、図2に示す形状の透明導電体（基材と透明導電膜の積層体）においては、製造時の搬送方向（MD方向）及びこれに垂直な幅方向（TD方向）の導電性が異なる傾向がある、という問題が残されていた。タッチパネル等に使用される透明導電体としては、その表面があらゆる方向においても導電性を有すること、すなわち、等方導電性を有することが望まれる。そのため、金属ナノワイヤーを用いた透明導電膜について、製造容易性、耐屈曲性ととともに、さらに、等方導電性を備えることも望まれる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特表2010-507199号公報

特許文献2：特表2010-525526号公報

特許文献3：米国特許出願公開第2007/0074316号明細書

非特許文献

[0008] 非特許文献1：「ACS Nano」2010年, Vol. 4, Iss. 5, p. 2955-2963

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、等方導電性を有する、金属ナノワイヤーを用いた透明導電膜を備えた透明導電体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

- [0010] 本発明者は、前記目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、透明導電体の製造において、光学的等方性の透明基材上、又は透明基材上に設けた光学等方性の中間層（下地）上に透明導電膜を形成することにより、等方導電性の透明導電膜を備えた透明導電体を製造できることを見出し、本発明の完成に至った。

- [0011] 本発明は、本発明者らによる前記知見に基づくものであり、前記課題を解決するための手段は以下の通りである。即ち、

＜1＞ 基材と、該基材上に設けられた透明導電膜と、を備えた透明導電体であって、前記基材が光学等方性材料からなり、前記透明導電膜は、金属ナノワイヤーを含み、TD方向とMD方向における表面抵抗値の比（TD／MD）が0.6以上1.5未満である、ことを特徴とする、透明導電体である。

該＜1＞に記載の透明導電体は、光学等方性材料からなる基材上に透明導電膜を設けることで得られ、該透明導電膜が、その表面抵抗値に方向依存性がなく、等方導電性を有する。

なお、図2に示すように、本発明において「MD方向」とは透明導電体の製造時の基材の搬送方向を示し、「TD方向」とは基材の搬送方向と直交する方向（基材の幅方向）を示す。

＜2＞ 基材と、該基材上に設けられた中間層と、該中間層上に設けられた透明導電膜と、を備えた透明導電体であって、前記中間層が光学等方性材料からなり、前記透明導電膜は、金属ナノワイヤーを含み、TD方向とMD方向における表面抵抗値の比（TD／MD）が0.6以上1.5未満である

、ことを特徴とする、透明導電体である。

該＜2＞に記載の透明導電体は、基材上に光学等方性材料からなる中間層を設け、該中間層上に透明導電膜を設けることで得られ、該透明導電膜が、その表面抵抗値に方向依存性がなく、等方導電性を有する。

＜3＞ 前記光学等方性材料の波長550nmにおけるリタレーション値が30nm以下である、前記＜1＞又は＜2＞に記載の透明導電膜の製造方法である。

なお、本発明において「リタレーション値」とは、回転検光子法を用いることによって得られる値を指すものとする。

＜4＞ 前記金属ナノワイヤーの長さが1μm～100μmである、前記＜1＞から＜3＞のいずれかに記載の透明導電体である。

＜5＞ 前記＜1＞から＜4＞のいずれかに記載の透明導電体を製造する透明導電体の製造方法であって、金属ナノワイヤーと透明樹脂材料とを含む分散液を調製する工程と、前記分散液を光学等方性材料上に付与して分散膜を形成する工程と、前記分散膜を乾燥及び硬化して透明導電膜を形成する工程と、を含むことを特徴とする透明導電体の製造方法である。

該＜5＞に記載の透明導電体の製造方法によれば、金属ナノワイヤーを含む透明導電膜が光学等方性材料上に形成され、これにより、等方導電性の透明導電膜を備えた透明導電体の製造が可能である。

＜6＞ 前記分散液の粘度が、1cP以上50cP以下である、前記＜5＞に記載の透明導電体の製造方法である。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、等方導電性を有する、金属ナノワイヤーを用いた透明導電膜を備えた透明導電体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、本発明の透明導電体の第1実施形態（A）及び第2実施形態（B）の例を示す図である。

[図2]図2は、本発明の透明導電体における基材の搬送方向（MD方向）及び該搬送方向と直交する方向（基材の幅方向）（TD方向）を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0014]（透明導電体）

本発明の透明導電体は、光学等方性材料からなる基材と、該基材上に設けられた透明導電膜とを備えた透明導電体、又は、基材と、該基材上に設けられた光学等方性材料からなる中間層と、該中間層上に設けられた透明導電膜とを備えた透明導電体である。

前記透明導電膜は、金属ナノワイヤーを含み、さらに、必要に応じて、透明樹脂材料（バインダー）、溶剤、分散剤、その他の成分を含有してなる。

[0015] 本発明の透明導電体は、光学等方性材料上に金属ナノワイヤーを含む透明導電膜が形成されることにより、その表面が等方導電性を有し、表面のTD方向（幅方向）、MD方向（搬送方向）の表面抵抗値の比（ TD/MD ）が、0.6以上1.5未満となる。このような等方導電性の透明導電膜を形成できる原理としては、次のことが考えられる。

光学等方性材料は、その表面の分子配向に偏りがなく、ランダムであることが知られる。この光学等方性材料上に金属ナノワイヤーの分散液を配することで、偏った相互作用を生じることなく、該光学等方性材料上に金属ナノワイヤーがランダムに分散され、異方性のないランダムな金属ナノワイヤーネットワークを構築するものと推測される。なお、ここでいう「金属ナノワイヤーネットワーク」とは、複数の金属ナノワイヤーが互いに網状に連結されて形成されたネットワーク構造を意味する。

[0016] 本発明の透明導電体において、光学等方性材料からなる基材を使用した形態を第1実施形態とし、任意の基材上に光学等方性材料からなる中間層を配した形態を第2実施形態とする。

[0017] <第1実施形態>

本発明の第1実施形態は、光学等方性材料からなる基材を使用し、中間層

等を設けることなく、基材上に直接透明導電膜を形成する。図1（A）に本発明の第1実施形態の透明導電体の図を示す。本発明の第1実施形態は、光学等方性材料からなる基材11上に透明導電膜12を設けてなる透明導電体10である。

[0018] <<基材>>

前記基材としては、光学等方性材料からなる基材である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、透明導電膜を備えた透明電極に必要とされる膜厚を有しており、例えばフレキシブルな屈曲性を実現できる程度に薄膜化されたフィルム状（シート状）の基材、又は適度の屈曲性と剛性を実現できる程度の膜厚を有する基板状の基材が好ましい。

前記光学等方性材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、環状オレフィンコポリマー（COC）、シクロオレフィンポリマー（COP）、ノルボルネン樹脂、トリアセチルセルロース（TAC）、ポリカーボネート（PC）、ポリエーテルサルホン（PES）、ガラス、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、ノルボルネン樹脂、トリアセチルセルロースが、耐屈曲性、耐熱性等に優れる点で、好ましく、トリアセチルセルロースが、基材コストが低い点で、さらに好ましい。

前記基材として市販される製品を使用することも可能である。前記市販される製品としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、日本ゼオン株式会社製のゼオノア（登録商標）、ゼオネックス（登録商標）；JSR株式会社製のアートン（登録商標）；などが挙げられる。

前記基材の膜厚としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、その生産性の観点から $5\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ が好ましい。

本発明における「光学等方性」とは、複屈折が小さいことを示し、例えば、波長 550nm におけるリタレーション値が 30nm 以下であることを示

す。

前記基材の波長 550 nm におけるリタレーション値としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、30 nm 以下が好ましく、10 nm 以下がより好ましく、5 nm 以下が特に好ましい。

前記基材の波長 550 nm におけるリタレーション値が、30 nm 超であると、基材の光学等方性が失われることがある。一方、前記基材の波長 550 nm におけるリタレーション値が、前記より好ましい範囲内又は前記特に好ましい範囲内であると、該基材を組み込んだ表示装置における視野角特性の点で有利である。具体的には、見る角度による表示色の色調変化、コントラスト低下が少ない点で有利である。

なお、前記リタレーションとしては、例えば、回転検光子法や、セナルモン法等の種々楕円偏光解析にて測定することが可能なものであるが、本発明における「リタレーション値」は、回転検光子法を用いて得られる値を示すものとする。

[0019] <<透明導電膜>>

ー分散液ー

本発明の第 1 実施形態において、前記透明導電膜は、金属ナノワイヤーを含む前記分散液を光学等方性材料からなる前記基材上に付与、乾燥及び硬化することで形成される。前記分散液の各種成分及び製造方法について、以下に説明する。

[0020] ー金属ナノワイヤーー

前記金属ナノワイヤーは、金属を用いて構成されたものであって、nm オーダーの径を有する微細なワイヤーである。

前記金属ナノワイヤーの構成元素としては、金属元素である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、Ag、Au、Ni、Cu、Pd、Pt、Rh、Ir、Ru、Os、Fe、Co、Sn、Al、Ti、Zn、Nb、In、W、Mo、Cr、Fe、V、Ta、などが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用し

てもよい。

これらの中でも、A gやC uが、導電性が高い点で、好ましい。

[0021] 前記金属ナノワイヤーの平均短軸径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1 nm超500 nm以下が好ましく、10 nm～100 nmがより好ましい。

前記金属ナノワイヤーの平均短軸径が、1 nm以下であると、金属ナノワイヤーの導電率が劣化して、該金属ナノワイヤーを含む透明導電膜が導電膜として機能しにくいことがあり、500 nmを超えると、前記金属ナノワイヤーを含む透明導電膜の全光線透過率やヘイズ（H a z e）が劣化することがある。一方、前記金属ナノワイヤーの平均短軸径が前記より好ましい範囲内であると、前記金属ナノワイヤーを含む透明導電膜の導電性が高く、且つ透明性が高い点で有利である。

[0022] 前記金属ナノワイヤーの平均長軸長としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1 μm超1,000 μm以下が好ましく、10 μm～300 μmがより好ましい。

前記金属ナノワイヤーの平均長軸長が、1 μm以下であると、金属ナノワイヤー同士がつながりにくく、該金属ナノワイヤーを含む透明導電膜が導電膜として機能しにくいことがあり、1,000 μmを超えると、前記金属ナノワイヤーを含む透明導電膜の全光線透過率やヘイズ（H a z e）が劣化したり、透明導電膜を形成する際に用いる分散液における金属ナノワイヤーの分散性が劣化することがある。一方、前記金属ナノワイヤーの平均長軸長が前記より好ましい範囲内であると、前記金属ナノワイヤーを含む透明導電膜の導電性が高く、且つ透明性が高い点で有利である。

なお、金属ナノワイヤーの平均短軸径及び平均長軸長は、走査型電子顕微鏡により測定可能な、数平均短軸径及び数平均長軸長である。より具体的には、金属ナノワイヤーを少なくとも100本以上測定し、電子顕微鏡写真から画像解析装置を用いて、それぞれのナノワイヤーの投影径及び投影面積を算出する。そして、この投影径を、短軸径とした。また、下記式に基づき、

長軸長を算出した。

長軸長＝投影面積／投影径

平均短軸径は、短軸径の算術平均値とした。平均長軸長は、長軸長の算術平均値とした。

[0023] さらに、前記金属ナノワイヤーは、金属ナノ粒子が数珠状に繋がってワイヤー形状を有しているものでもよい。この場合、前記金属ナノワイヤーの長さは限定されない。

[0024] 前記金属ナノワイヤーの目付量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.001\text{ g/m}^2 \sim 1.000\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.003\text{ g/m}^2 \sim 0.3\text{ g/m}^2$ がより好ましい。

前記金属ナノワイヤーの目付量が、 0.001 g/m^2 未満であると、金属ナノワイヤーが十分に金属ナノワイヤー層中に存在せず、透明導電膜の導電性が劣化することがあり、 1.000 g/m^2 を超えると、透明導電膜の全光線透過率やヘイズ（H a z e）が劣化することがある。一方、前記金属ナノワイヤーの目付量が前記より好ましい範囲内であると、透明導電膜の導電性が高く、且つ透明性が高い点で有利である。

[0025] 前記分散液中の金属ナノワイヤーの配合量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記分散液の質量を100質量部とした場合、0.01質量部～10.00質量部が好ましい。

前記金属ナノワイヤーの配合量が、0.01質量部未満であると、最終的に得られる透明導電膜において金属ナノワイヤーに十分な目付量（ $0.001\text{ g/m}^2 \sim 1.000\text{ g/m}^2$ ）が得られないことがあり、10.00質量部を超えると、金属ナノワイヤーの分散性が劣化することがある。

[0026] ー透明樹脂材料（バインダー）ー

前記透明樹脂材料（バインダー）は、前記金属ナノワイヤーを分散させるものである。

前記透明樹脂材料（バインダー）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、既知の透明な、天然高分子樹脂、合成

高分子樹脂、などが挙げられ、熱可塑性樹脂であってもよく、また、熱、光、電子線、放射線で硬化する熱（光）硬化性樹脂であってもよい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記熱可塑性樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリメチルメタクリレート、ニトロセルロース、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、フッ化ビニリデン、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、などが挙げられる。

前記熱（光）硬化性樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メラミンアクリレート、ウレタンアクリレート、イソシアネート、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル変性シリケート等のシリコン樹脂、アジド基やジアジリン基などの感光基を主鎖及び側鎖の少なくともいずれかに導入したポリマー、などが挙げられる。

[0027] ー ー 溶 剤 ー ー

前記溶剤としては、金属ナノワイヤーを分散させるものである限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール等のアルコール；シクロヘキサノン、シクロペンタノン、アノン等のケトン；*N,N*-ジメチルホルムアミド（DMF）等のアミド；ジメチルスルホキシド（DMSO）等のスルフィド；などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0028] 前記分散液を用いて形成される分散膜の乾燥ムラやクラックを抑えるため、分散液には、さらに高沸点溶剤を添加してもよい。これにより、分散液からの溶剤の蒸発速度をコントロールすることができる。

前記高沸点溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ブチルセロソルブ、ジアセトンアルコール、ブチトリ

グリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールイソプロピルエーテル、トリプロピレングリコールイソプロピルエーテル、メチルグリコール、などが挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0029] ー分散剤ー

前記分散剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリビニルピロリドン（PVP）；ポリエチレンイミン等のアミノ基含有化合物；スルホ基（スルホン酸塩含む）、スルホニル基、スルホンアミド基、カルボン酸基（カルボン酸塩含む）、アミド基、リン酸基（リン酸塩、リン酸エステル含む）、フォスフィノ基、シラノール基、エポキシ基、イソシアネート基、シアノ基、ビニル基、チオール基、カルビノール基等の官能基を有する化合物で金属に吸着可能なもの；などが挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記分散剤を、前記金属ナノワイヤーの表面に吸着させてもよい。これにより、前記金属ナノワイヤーの分散性を向上させることができる。

[0030] 前記分散剤を前記分散液に対して添加する場合は、最終的に得られる透明導電膜の導電性が劣化しない程度の添加量にすることが好ましい。これにより、前記分散剤を、透明導電膜の導電性が劣化しない程度の量で金属ナノワイヤーに吸着させることができる。

[0031] ーその他の成分ー

前記その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択する

ことができ、例えば、界面活性剤、粘度調整剤、硬化促進触媒、可塑性、酸化防止剤や硫化防止剤等の安定剤、などを添加することができる。

[0032] ー透明導電膜の厚みー

上記の分散液を基材上に付与して形成された透明導電膜の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.1\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ が好ましく、 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ がより好ましく、 $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ が特に好ましい。

前記透明導電膜の厚みが、 $0.1\mu\text{m}$ 未満であると、十分な導電性が得られないことがあり、 $500\mu\text{m}$ を超えると、十分な金属ナノワイヤーのネットワークを形成しないことに加え、透明性が悪化することがある。一方、前記透明導電膜の厚みが、前記より好ましい範囲内又は前記特に好ましい範囲内であると、金属ナノワイヤーのネットワーク形成の点で有利である。

[0033] ー透明導電膜の等方導電性ー

基材上に形成された透明導電膜のTD方向（幅方向）とMD方向（搬送方向）における表面抵抗値の比（TD/MD）としては、 0.6 以上 1.5 未満である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 0.8 以上 1.2 未満が好ましく、 0.9 以上 1.1 未満が特に好ましい。

前記表面抵抗値の比が、 0.6 未満であると、TD方向の導電性が悪くなってしまい、 1.5 以上であると、MD方向の導電性が悪くなってしまう。一方、前記表面抵抗値の比が、前記好ましい範囲内、前記より好ましい範囲内又は前記特に好ましい範囲内であると、表面抵抗の異方性が緩和し等方性を有する点で有利である。つまり面内導電性の点で有利である。

[0034] <第2実施形態>

本発明の第2実施形態は、基材上に光学等方性材料からなる中間層を設け、該中間層上に透明導電膜を形成した透明導電体である。図1（B）に本発明の第2実施形態の透明導電体の図を示す。本発明の第2実施形態は、基材11上に中間層13を有し、該中間層13上に透明導電膜12を設けてなる

透明導電体 10 である。

[0035] <<基材>>

前記基材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、無機材料、プラスチック材料等の可視光に対して透過性を有する材料で構成された透明基材が好ましい。前記透明基材は、透明導電膜を有する透明電極に必要とされる膜厚を有しており、例えばフレキシブルな屈曲性を実現できる程度に薄膜化されたフィルム状（シート状）の基材、又は適度の屈曲性と剛性を実現できる程度の膜厚を有する基板状の基材であることとする。

前記無機材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、石英、サファイア、ガラス、などが挙げられる。

前記プラスチック材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トリアセチルセルロース（TAC）、ポリエステル（PET）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリイミド（PI）、ポリアミド（PA）、アラミド、ポリエチレン（PE）、ポリアクリレート、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリプロピレン（PP）、ジアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂（PMMA）、ポリカーボネート（PC）、エポキシ樹脂、尿素樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、シクロオレフィンポリマー（COP）、などの公知の高分子材料が挙げられる。斯かるプラスチック材料を用いて透明基材を構成した場合、生産性の観点から透明基材の膜厚を $5\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ とすることが好ましいが、この範囲に特に限定されるものではない。

第2実施形態における基材は、第1実施形態における基材と比して、光学等方性であることを要しないため、他の所望の物性や、コスト等を考慮して広く選択することができる。

[0036] <<中間層>>

本発明の透明導電体の第2実施形態は、基材と透明導電膜との間に光学等

方性材料からなる中間層が設けられる。該中間層は、例えば、中間層形成成分及び溶剤を含む中間層形成用溶液を、スピンコート等により基材上に付与し、前記溶剤を乾燥させ、中間層形成成分を硬化することにより形成される。光学等方性材料からなる中間層は、光学等方性材料からなる基材と比して、比較的安価であり、かつ、製造が容易である、という利点を有する。

[0037] ー中間層形成成分ー

前記中間層形成成分としては、最終製品において光学等方性となる材料である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、可視光に対して透過性を有する透明な層を形成するものが好ましい。

前記中間層形成成分の具体例としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、光硬化性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化樹脂、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記光硬化性樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アクリル樹脂、ビニール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、アクリル樹脂が、透明性が高く、耐屈曲性に優れる点で、好ましい。

また、前記熱硬化性樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、エポキシ樹脂、アミノ樹脂、ウレタン樹脂、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、エポキシ樹脂が、硬化収縮が少ないことにより寸法安定性が高い点で、好ましい。

前記中間層形成用溶液中における中間層形成成分の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、wet コーティングで成膜するため、0.1質量%～20.0質量%が好ましく、0.5質量

%～10.0質量%がより好ましい。

前記中間層形成成分の含有量が、0.1質量%未満であると、厚膜塗工が必要なために均一な膜の作製が困難となることがあり、20.0質量%を超えると、所望の薄膜作製が困難となることがある。一方、前記中間層形成成分の含有量が、前記より好ましい範囲内であると、塗膜時の作業性の点で有利である。

[0038] ー溶剤ー

前記中間層形成用溶液を構成する溶剤としては、前記中間層形成成分を溶解又は分散可能なものである限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール等のアルコール；シクロヘキサノン、シクロペンタノン、アノン、メチルエチルケトン、ジメチルケトン等のケトン；N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）等のアミド；ジメチルスルホキシド（DMSO）等のスルフィド；などが挙げられる。

[0039] ー中間層の物性ー

前記中間層溶液を基材上に付与して形成された中間層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.001 μ m～10 μ mが好ましく、0.005 μ m～5 μ mがより好ましく、0.01 μ m～1 μ mが特に好ましい。

前記中間層の厚みが、0.001 μ m未満であると、透明導電膜の等方導電性を得られないことがあり、10 μ mを超えると、透明導電膜の全光線透過率が悪化することがある。一方、前記透明導電膜の厚みが、前記より好ましい範囲内又は前記特に好ましい範囲内であると、透明導電膜を等方導電性とする効果が得られやすく、かつ製造も容易である点で有利である。

前記中間層は光学等方性であることを要する。

前記中間層の波長550nmにおけるリタレーション値としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、30nm以下が好ま

しく、10 nm以下がより好ましく、5 nm以下が特に好ましい。

前記中間層の波長550 nmにおけるリタレーション値が、30 nm超であると、中間層の光学等方性が失われることがある。一方、前記中間層の波長550 nmにおけるリタレーション値が、前記より好ましい範囲内又は前記特に好ましい範囲内であると、視野角特性の点で有利である。

[0040] <<透明導電膜>>

本発明の第2実施形態における透明導電膜は、基材上ではなく、中間層上に形成されること以外は、構成、物性等いずれも本発明の第1実施形態における透明導電膜と同様である。

[0041] (透明導電体の製造方法)

本発明の透明導電体の製造方法は、少なくとも、分散液調製工程と、分散膜形成工程と、透明導電膜形成工程と、を含み、さらに、必要に応じて適宜選択した、中間層形成工程等のその他の工程を含む。

本発明の透明導電体の製造は、前記第1実施形態においては、金属ナノワイヤー分散液を調製し、準備した基材上へ該分散液を付与する工程から開始され、一方、前記第2実施形態においては、中間層形成用溶液を調製し、基材上に前記中間層形成用溶液を付与する工程から開始される。

[0042] 前記透明導電膜は、金属ナノワイヤーを含む分散液を調製し（分散液調製工程）、前記調製された分散液を光学等方性材料からなる基材又は中間層上に付与して分散膜を形成し（分散膜形成工程）、前記分散膜の乾燥処理及び硬化処理を行うことで形成される（透明導電膜形成工程）。

[0043] <分散液調製工程>

前記分散液調製工程は、前述した金属ナノワイヤー、各種配合成分を含む分散液を調製する工程である。前記分散液の分散手法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、攪拌、超音波分散、ビーズ分散、混錬、ホモジナイザー処理、加圧分散処理、などが好適に挙げられる。

[0044] 前記分散液の粘度は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することが

できるが、1 c P 以上 50 c P 以下が好ましく、10 c P 以上 40 c P 以下がより好ましく、20 c P 以上 30 c P 以下が特に好ましい。

前記分散液の粘度が、1 c P 未満であると、透明導電膜の抵抗分布が悪化することがあり、50 c P を超えると、塗工性が悪くなることがある。一方、前記分散液の粘度が前記より好ましい範囲内又は前記特に好ましい範囲であると、所望の厚さを有する透明導電膜をより容易に製造することができる点で有利である。

[0045] <分散膜形成工程>

前記分散膜形成工程は、前記調製された分散液を、光学等方性材料からなる基材又は中間層上に付与して分散膜を形成する工程である。

前記付与の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スピンコートによる塗布、ワイヤーバーによる塗布、アプリケーションャーによる塗布、スリットダイによる塗布、などが挙げられる。前記付与により、前記基材又は中間層上に金属ナノワイヤーの分散膜が形成される。

[0046] <透明導電膜形成工程>

前記透明導電膜形成工程は、前記分散膜を、乾燥処理（乾燥工程）及び硬化処理（硬化工程）することで透明導電膜を形成する工程である。

[0047] <<乾燥工程>>

前記乾燥工程は、前記分散膜中の溶剤を乾燥除去する工程である。前記乾燥の手法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ドライヤーの熱風による乾燥、ホットプレート乾燥、オープン乾燥、IR 乾燥、などが挙げられる。

[0048] <<硬化工程>>

前記硬化工程は、透明樹脂材料の硬化を行う工程である。前記硬化の手段としては、特に制限はなく、透明樹脂材料の種類や、所望の物性等の目的に応じて適宜選択することができ、例えば、加熱処理、紫外線照射、加圧処理、などが挙げられる。以下、熱硬化性樹脂を用いた場合の加熱硬化処理につ

いて説明する。

前記加熱硬化処理における加熱温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、60℃～140℃が好ましく、80℃～120℃がより好ましい。

前記加熱硬化処理における加熱温度が、60℃未満であると、乾燥に要する時間が長くなり作業性が悪化することがあり、140℃を超えると、基材のガラス転移温度（ T_g ）の兼ね合いで基材が歪曲することがある。一方、前記加熱硬化処理における加熱温度が、前記より好ましい範囲内であると、金属ナノワイヤーのネットワーク形成の点で有利である。

前記加熱硬化処理における加熱時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1分間～30分間が好ましく、2分間～10分間がより好ましく、約5分間が特に好ましい。

前記加熱硬化処理における加熱時間が、1分間未満であると、乾燥が不十分なことがあり、30分間を超えると、作業性が悪化することがある。一方、前記加熱硬化処理における加熱時間が、前記より好ましい範囲内又は前記特に好ましい時間であると、金属ナノワイヤーのネットワーク形成および作業性の点で有利である。

[0049] <中間層形成工程>

本発明の透明導電体の第2実施形態の製造においては、基材上に中間層を形成する中間層形成工程を要する。前記中間層形成工程は、前記中間層形成用溶液を調製する工程（中間層形成用溶液調製工程）、前記中間層形成用溶液を基材上に付与する工程（中間層形成用溶液付与工程）、及び中間層を光硬化又は熱硬化により硬化させる工程（中間層硬化工程）を含む。

[0050] <<中間層形成用溶液調製工程>>

前記中間層形成用溶液調製工程は、前記中間層形成用溶液を調製する工程である。前記中間層形成用溶液調製工程において、前述の中間層形成成分及び溶剤を混合し、中間層形成用溶液を調製する。

[0051] <<中間層形成用溶液付与工程>>

前記中間層形成用溶液付与工程は、前記中間層形成用溶液を基材上に付与する工程である。前記付与の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スピコートによる塗工、ワイヤーバーによる塗工、アプリケーションによる塗工、スリットダイによる塗工、スプレーによる塗工などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよい、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、スピコートによる塗工が、塗工起因の塗料配向性及び作業性で優れる点で、好ましい。

前記中間層形成用溶液をスピコートを用いて塗工する場合における塗工（回転）速度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、500rpm/30秒間～5,000rpm/30秒間が好ましい。前記塗工速度が前記好ましい範囲内であると、形成される中間層のリタデーション値をより低くする、すなわち、より光学等方性とすることができる。

[0052] <<中間層硬化工程>>

前記中間層硬化工程は、乾燥させた前記中間層を、その中間層形成成分の特性に合わせて光硬化又は熱硬化により硬化させる工程である。中間層形成成分が、光硬化性樹脂であれば、適した波長の光を照射し、熱硬化性樹脂であれば、オーブンや加熱ロールによる熱処理を行う。

実施例

[0053] 次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

[0054] （実施例1）

<銀ナノワイヤーインク（分散液）の作製>

下記の配合にて、銀ナノワイヤーインクを作製した。

（1）金属ナノワイヤー：銀ナノワイヤー（Seashell Technology社製、AgNW-25、平均径25nm、平均長さ23μm）：
配合量0.05質量部

(2) バインダー：ヒドロキシプロピルメチルセルロース（アルドリッチ社製、2%水溶液の20℃における粘度80cP～120cP（文献値））：配合量0.15質量部

(3) 溶剤：(i) 水：配合量89.80質量部、(ii) エタノール：配合量10.00質量部

[0055] <銀ナノワイヤー透明導電体の作製>

以下の手順で、銀ナノワイヤー透明導電体を作製した。

基材としては、光学等方性の透明基材（ノルボルネン樹脂フィルム（商品名：ゼオノア（登録商標）フィルム）：日本ゼオン株式会社製、型番ZF14、膜厚100μm）を使用した。

作製した銀ナノワイヤーインク（分散液）を、ワイヤーバー（番手10）で上記基材上に塗布して銀ナノワイヤー分散膜を形成した。ここで、銀ナノワイヤーの目付量を約0.01g/m²とした。

次いで、大気中において、塗布面にドライヤーで熱風をあて、銀ナノワイヤー分散膜中の溶剤を乾燥除去した。

その後、オーブン中で120℃5分間の加熱硬化処理を行った。

その後、円柱状のプレスロール及びバックロールを備えるカレンダー処理装置を使用して、加圧処理を行った。プレスロール、バックロール共にスチールロールを用いて、加重4.0kN、搬送速度1m/分で処理した。

[0056] <抵抗値の測定>

銀ナノワイヤー透明導電膜の表面に抵抗率計EC-80P（ナプソン株式会社製）の測定プローブを接触させ、測定を行った。測定は任意の12箇所で行い、その平均値を抵抗値とした。測定結果を表1に示す。

[0057] <線電極の作製>

透明導電膜のエッチング処理により、TD方向、MD方向のそれぞれに幅5mm、長さ50mmの線電極を作製した。

[0058] <線電極の抵抗値の測定>

前記線電極の両端に銀ペーストAF6100を添付し、90℃30分間焼

成した後、電極抵抗測定器「F l u k e社製、1 1 7 TRUE RMS MULTIMETER」を用いて抵抗値を測定した。測定結果を表1に示す。

[0059] <等方導電性の評価>

T D方向とM D方向の抵抗値の比（T D／M D）を算出し、以下の評価基準に基づき、等方導電性の評価を行った。評価結果を表1に示す。

○：T D／M Dが0.6以上1.5未満

×：T D／M Dが0.6未満又は1.5以上

[0060] <リタレーション値の測定>

基材及び後述の中間層のリタレーションは、R E T S－1 0 0を用いて測定し、測定波長5 5 0 n mの値をリタレーション値とした。中間層のリタレーションは、ガラス（等方性基材）上に中間層を製膜した後に測定した。

[0061] （実施例2）

実施例1において、光学等方性の透明基材として、ノルボルネン樹脂フィルムを使用する代わりに、T A Cフィルム（トリアセチルセルローズ、パナック株式会社製、型番F T－8 0 S Z、膜厚8 0 μ m）を使用したこと以外は、実施例1と同様に、銀ナノワイヤー透明導電体を作製し、抵抗値を測定し、線電極を作製し、線電極の抵抗値を測定し、等方導電性を評価し、リタレーション値を測定した。結果を表1に示す。

[0062] （比較例1）

実施例1において、透明基材として、光学等方性のノルボルネン樹脂フィルムを使用する代わりに、光学異方性のP E Tフィルム（ポリエチレンテレフタレート、東レ株式会社製、型番U 3 4、膜厚1 2 5 μ m）を使用したこと以外は、実施例1と同様に、銀ナノワイヤー透明導電体を作製し、抵抗値を測定し、線電極を作製し、線電極の抵抗値を測定し、等方導電性を評価し、リタレーション値を測定した。結果を表1に示す。

[0063] （比較例2）

比較例1において、銀ナノワイヤーインクの塗工方法として、ワイヤーバ

ーを使用する代わりに、スピンコート装置（500rpm、30秒間）を使用したこと以外は、比較例1と同様に、銀ナノワイヤー透明導電体を作製し、抵抗値を測定し、線電極を作製し、線電極の抵抗値を測定し、等方導電性を評価し、リタデーション値を測定した。結果を表1に示す。

[0064]（実施例3）

比較例1において、銀ナノワイヤーインクを基材上に塗工する代わりに、銀ナノワイヤーインクを塗工する前工程として、以下の手順で光学等方性中間層を製膜し、銀ナノワイヤーインクを光学等方性中間層上に塗工したこと以外は、比較例1と同様に、銀ナノワイヤー透明導電体を作製し、抵抗値を測定し、線電極を作製し、線電極の抵抗値を測定し、等方導電性を評価し、リタデーション値を測定した。結果を表1に示す。

[0065] ＜光学等方性中間層形成用溶液の作製＞

下記の配合にて、光学等方性中間層形成用溶液を作製した。

（1）バインダー：ペンタエリスリトールトリアクリレート（製品名：アロニックスM305、東亜合成株式会社製）：配合量1.50質量部

（2）硬化剤：2-メチルー1-（4-メチルチオフェニル）-2-モルフォリノプロパン-1-オン（製品名：イルガキュア907、チバケミカル社製）：配合量0.05質量部

（3）溶剤：メチルエチルケトン：配合量98.45質量部

[0066] ＜光学等方性中間層の形成＞

以下の手順で、光学等方性中間層を形成した。

基材としては、光学異方性のPET（ポリエチレンテレフタレート、東レ株式会社製、型番U34、膜厚125μm）を使用した。

作製した光学等方性中間層形成用溶液を、スピンコート装置を用いて、1,000rpm、30秒間の塗工条件にて基材上に塗工し、製膜した。その後、オーブン中で80℃5分間の加熱硬化処理を行った。さらに、メタルハイドライドランプを用いて、窒素雰囲気下にて積算光量1,000J/cm²の紫外線を照射してバインダーを硬化させ光学等方性中間層を形成した。

[0067] (実施例4)

実施例3において、銀ナノワイヤーインクの塗工方法として、ワイヤーバーを使用する代わりに、スピンコート装置（500rpm、30秒間）を使用した以外は、実施例3と同様に、銀ナノワイヤー透明導電体を作製し、抵抗値を測定し、線電極を作製し、線電極の抵抗値を測定し、等方導電性を評価し、リタデーション値を測定した。結果を表1に示す。

[0068] (実施例5)

実施例4において、光学等方性中間層の製膜条件として、スピンコート装置の塗工条件を、1,000rpm、30秒間とする代わりに、500rpm、30秒間としたこと以外は、実施例4と同様に、銀ナノワイヤー透明導電体を作製し、抵抗値を測定し、線電極を作製し、線電極の抵抗値を測定し、等方導電性を評価し、リタデーション値を測定した。結果を表1に示す。

[0069] (実施例6)

実施例4において、光学等方性中間層の製膜条件として、スピンコート装置の塗工条件を、1,000rpm、30秒間とする代わりに、2,500rpm、30秒間としたこと以外は、実施例4と同様に、銀ナノワイヤー透明導電体を作製し、抵抗値を測定し、線電極を作製し、線電極の抵抗値を測定し、等方導電性を評価し、リタデーション値を測定した。結果を表1に示す。

[0070] (実施例7)

比較例1において、銀ナノワイヤーインクを基材上に塗工する代わりに、銀ナノワイヤーインクを塗工する前工程として、以下の手順で光学等方性中間層を製膜し、銀ナノワイヤーインクを光学等方性中間層上に塗工したこと以外は、比較例1と同様に、銀ナノワイヤー透明導電体を作製し、抵抗値を測定し、線電極を作製し、線電極の抵抗値を測定し、等方導電性を評価し、リタデーション値を測定した。結果を表1に示す。

[0071] <光学等方性中間層溶液の作製>

下記の配合にて、光学等方性中間層形成用溶液を作製した。

(1) バインダー：ペンタエリスリトールトリアクリレート（製品名：アロニックスM305、東亜合成株式会社製）：配合量1.50質量部

(2) 硬化剤：ヘキサメチレンジイソシアネート（製品名：デュラネートTPA-100、旭化成ケミカルズ株式会社製）：配合量0.25質量部

(3) 溶剤：メチルエチルケトン：配合量98.25質量部

[0072] <光学等方性中間層の作製>

以下の手順で、光学等方性中間層を作製した。

基材としては、光学異方性のPET（ポリエチレンテレフタレート、東レ株式会社製、型番U34、膜厚125 μ m）を使用した。

作製した光学等方性中間層溶液を、スピンコート装置を用いて、2,500rpm、30秒間の塗工条件にて基材上に塗工し、製膜した。その後、オーブン中で80℃60分間の加熱硬化処理を行った。

[0073] （比較例3）

実施例4において、銀ナノワイヤーインクを塗工する前工程として、光学等方性中間層を形成する代わりに、以下に示す中間層形成用溶液を用いて中間層を形成したこと以外は、実施例4と同様に、銀ナノワイヤー透明導電体を作製し、抵抗値を測定し、線電極を作製し、線電極の抵抗値を測定し、等方導電性を評価し、リタデーション値を測定した。結果を表1に示す。

<中間層形成用溶液の作製>

下記の配合にて、中間層形成用溶液を作製した。

(1) バインダー：位相差材料溶液（RMS03-013C、メルク社製、液晶30質量%）：液晶相当量18質量%

(2) 溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）

RMS03-013C（液晶30質量%）を、液晶質量が18質量%となるように、PGMEAを用いて希釈した。

[0074] （比較例4）

比較例3において、中間層の形成を、スピンコート装置を用いて、1,0

00rpm、30秒間の塗工条件にて実施する代わりに、1,600rpm、30秒間の塗工条件にて実施したこと以外は、比較例3と同様に、銀ナノワイヤー透明導電体を作製し、抵抗値を測定し、線電極を作製し、線電極の抵抗値を測定し、等方導電性を評価し、リタデーション値を測定した。結果を表1に示す。

[0075] (比較例5)

比較例3において、中間層の形成を、スピコート装置を用いて、1,000rpm、30秒間の塗工条件にて実施する代わりに、3,200rpm、30秒間の塗工条件にて実施したこと以外は、比較例3と同様に、銀ナノワイヤー透明導電体を作製し、抵抗値を測定し、線電極を作製し、線電極の抵抗値を測定し、等方導電性を評価し、リタデーション値を測定した。結果を表1に示す。

[0076] (実施例8)

比較例3において、中間層の形成を、スピコート装置を用いて、1,000rpm、30秒間の塗工条件にて実施する代わりに、3,800rpm、30秒間の塗工条件にて実施したこと以外は、比較例3と同様に、銀ナノワイヤー透明導電体を作製し、抵抗値を測定し、線電極を作製し、線電極の抵抗値を測定し、等方導電性を評価し、リタデーション値を測定した。結果を表1に示す。

[0077]

[表1]

基材	フィルム Re[μm]	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例3	比較例4	比較例5	実施例8
		ゼオノア 3	IAC 3	PEI >100	PEI >100	PEI >100	PEI >100	PEI >100	PEI >100	PEI >100	PEI >100	PEI >100	PEI >100	PEI >100
中間層	形成用溶液	—	—	—	—	M305/1.5wt% Alコート 1,000rpm	M305/1.5wt% Alコート 1,000rpm	M305/1.5wt% Alコート 500rpm	M305/1.5wt% Alコート 2,500rpm	M305/1.5wt% Alコート 2,500rpm	液晶/18wt% Alコート 1,000rpm	液晶/18wt% Alコート 1,600rpm	液晶/18wt% Alコート 3,200rpm	液晶/18wt% Alコート 3,800rpm
	製膜方法	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	膜厚[μm]	—	—	—	—	0.03	0.03	0.06	0.01	0.01	0.25	0.22	0.08	0.05
線ナノワイヤ- 透明導電膜	Re[μm]	—	—	—	—	8	10	14	7	6	131	108	38	26
	分散液	実施例1記載の銀ナノワイヤ-インク												
	製膜方法	ワイヤ-パ- 20	ワイヤ-パ- 23	ワイヤ-パ- 22	Alコート 500rpm	ワイヤ-パ- 20	Alコート 500rpm	Alコート 500rpm	Alコート 500rpm	Alコート 500rpm	Alコート 500rpm	Alコート 500rpm	Alコート 500rpm	Alコート 500rpm
抵抗値 [k Ω]	膜厚[μm]	90	60	70	80	90	80	80	80	85	85	90	85	90
	TD	0.93	0.73	0.97	1.06	1.33	1.40	1.23	1.79	1.24	1.42	1.38	1.48	1.66
	MD	0.92	0.96	0.84	0.51	1.27	1.22	1.17	1.89	1.43	0.69	0.71	0.88	1.22
導電膜の等方導電性	抵抗値の比率(TD/MD)	1.0	0.8	1.8	2.1	1.0	1.1	1.1	0.9	0.9	2.1	1.9	1.7	1.4
	導電膜の等方導電性	○	○	×	×	○	○	○	○	○	×	×	×	○

Re:リタデーション値

[0078] 表 1 から、銀ナノワイヤーを含む透明導電膜を直接形成した基材又は中間層のリタデーション値が 30 nm 以下の透明導電体において、良好な等方導電性が得られることが分かった。

また、中間層として液晶溶液を用いた場合（実施例 8）においても、スピコート塗工時の回転数を高めることにより形成される中間層のリタデーション値を低くすることができ、この場合、良好な等方導電性が得られることが判明した。したがって、本願発明の等方導電性の透明導電体は、基材又は中間層に特定の材質を使用することで達成されるものではなく、材質によらず、光学等方性の基材又は中間層を使用することにより達成可能であることが判明した。

産業上の利用可能性

[0079] 本発明の透明導電体は、ノートパソコン、スマートフォン等の電子機器に用いられているインジウムスズ酸化物（ITO）等の金属酸化物を用いた透明導電体の代替物として、好適に利用可能である。

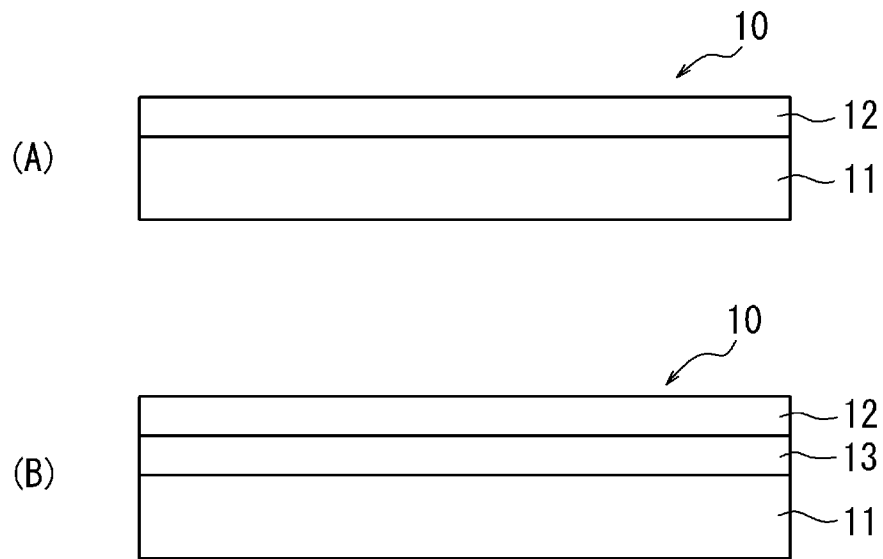
符号の説明

- [0080] 10 透明導電体
- 11 基材
- 12 透明導電膜
- 13 中間層

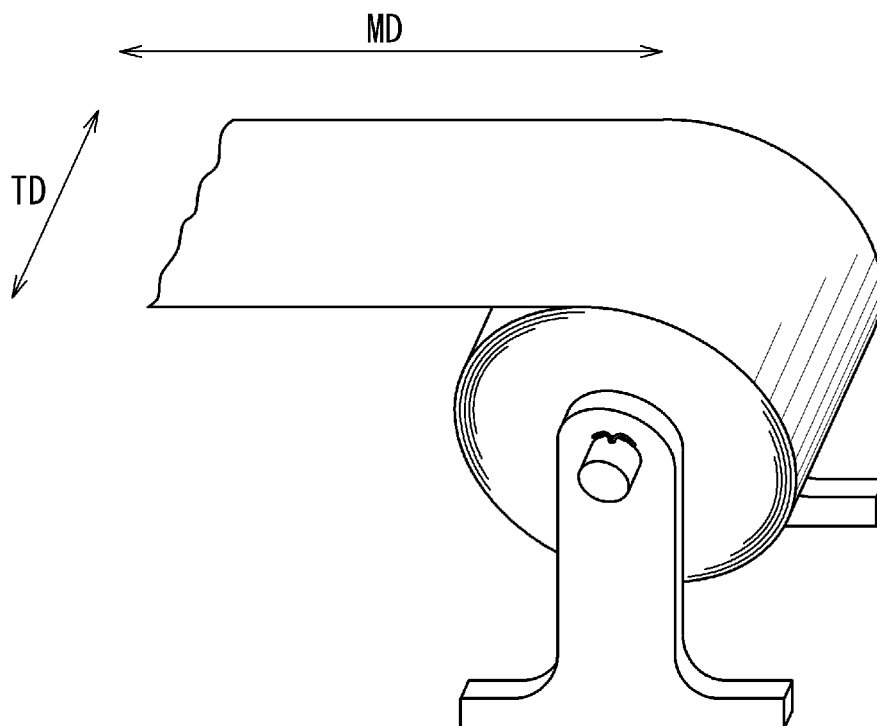
請求の範囲

- [請求項1] 基材と、該基材上に設けられた透明導電膜と、を備えた透明導電体であって、
前記基材が光学等方性材料からなり、
前記透明導電膜は、金属ナノワイヤーを含み、TD方向とMD方向における表面抵抗値の比（TD／MD）が0.6以上1.5未満である、ことを特徴とする、透明導電体。
- [請求項2] 基材と、該基材上に設けられた中間層と、該中間層上に設けられた透明導電膜と、を備えた透明導電体であって、
前記中間層が光学等方性材料からなり、
前記透明導電膜は、金属ナノワイヤーを含み、TD方向とMD方向における表面抵抗値の比（TD／MD）が0.6以上1.5未満である、ことを特徴とする、透明導電体。
- [請求項3] 前記光学等方性材料の波長550nmにおけるリタレーション値が30nm以下である、請求項1または2に記載の透明導電体。
- [請求項4] 前記金属ナノワイヤーの長さが1μm～100μmである、請求項1または2に記載の透明導電体。
- [請求項5] 請求項1または2に記載の透明導電体を製造する透明導電体の製造方法であって、
金属ナノワイヤーと透明樹脂材料とを含む分散液を調製する工程と、
前記分散液を光学等方性材料上に付与して分散膜を形成する工程と、
前記分散膜を乾燥及び硬化して透明導電膜を形成する工程と、を含む、ことを特徴とする、透明導電体の製造方法。
- [請求項6] 前記分散液の粘度が、1cP以上50cP以下である、請求項5に記載の透明導電体の製造方法。

[図1]

FIG. 1

[図2]

FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/005511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B5/14(2006.01)i, B32B7/02(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)

H01B5/14, B32B7/02, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 Y A	JP 2013-161404 A (Konica Minolta, Inc.), 19 August 2013 (19.08.2013), paragraphs [0055], [0310] to [0321] (Family: none)	1, 3-5 6 2
Y	WO 2013/121556 A1 (Okura Industrial Co., Ltd., Cambrios Technologies Corp.), 22 August 2013 (22.08.2013), paragraphs [0006] to [0007], [0010] to [0011], [0025] to [0032] & TW 201334955 A & CN 104094365 A	1, 3-6
Y	JP 2013-16312 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 24 January 2013 (24.01.2013), paragraphs [0003] to [0006], [0194], [0211] to [0220] (Family: none)	1, 3-6

☒ 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
25 December 2014 (25.12.14)

Date of mailing of the international search report
13 January 2015 (13.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/005511

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-209431 A (Teijin Ltd.), 04 August 2005 (04.08.2005), paragraphs [0049] to [0060] (Family: none)	1, 3-6
Y	JP 2011-90879 A (Fujifilm Corp.), 06 May 2011 (06.05.2011), paragraphs [0038], [0112] to [0120] (Family: none)	6
Y	WO 2010/018733 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 18 February 2010 (18.02.2010), paragraphs [0083] to [0090] & JP 5397376 B	6
A	JP 2011-198642 A (Panasonic Electric Works Co., Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), paragraphs [0028] to [0065]; fig. 1 (Family: none)	1-6
P, X P, A	WO 2014/069624 A1 (Nitto Denko Corp.), 08 May 2014 (08.05.2014), paragraphs [0069] to [0076]; fig. 1 & JP 2014-112510 A	1, 3-6 2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B5/14(2006.01)i, B32B7/02(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. H01B5/14, B32B7/02, 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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 Y A	JP 2013-161404 A（コニカミノルタ株式会社） 2013.08.19, 段落【0055】、【0310】－【0321】 （ファミリーなし）	1, 3-5 6 2
Y	WO 2013/121556 A1（大倉工業株式会社、カンブリオス テクノロジーズ コーポレーション） 2013.08.22, 段落[0006]-[0007]、[0010]-[0011]、[0025]-[0032] & TW 201334955 A & CN 104094365 A	1, 3-6

☒ 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

2 5 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 1 . 2 0 1 5

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）

佐藤 知絵

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

4 4 9 2

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
Y	JP 2013-16312 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2013.01.24, 段落【0003】－【0006】、【0194】、 【0211】－【0220】 (ファミリーなし)	1, 3-6
Y	JP 2005-209431 A (帝人株式会社) 2005.08.04, 段落【0049】－【0060】 (ファミリーなし)	1, 3-6
Y	JP 2011-90879 A (富士フイルム株式会社) 2011.05.06, 段落【0038】、【0112】－【0120】 (ファミリーなし)	6
Y	WO 2010/018733 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010.02.18, 段落[0083]-[0090] & JP 5397376 B	6
A	JP 2011-198642 A (パナソニック電工株式会社) 2011.10.06, 段落【0028】－【0065】、図1 (ファミリーなし)	1-6
P, X P, A	WO 2014/069624 A1 (日東電工株式会社) 2014.05.08, 段落[0069]-[0076]、図1 & JP 2014-112510 A	1, 3-6 2