

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成29年9月21日(2017.9.21)

【公開番号】特開2016-126921(P2016-126921A)

【公開日】平成28年7月11日(2016.7.11)

【年通号数】公開・登録公報2016-041

【出願番号】特願2014-267334(P2014-267334)

【国際特許分類】

H 0 1 B 13/00 (2006.01)

H 0 1 B 5/14 (2006.01)

H 0 1 B 5/00 (2006.01)

B 3 2 B 7/02 (2006.01)

B 3 2 B 15/08 (2006.01)

B 3 2 B 37/06 (2006.01)

G 0 6 F 3/041 (2006.01)

G 0 6 F 3/044 (2006.01)

【F I】

H 0 1 B 13/00 5 0 3 B

H 0 1 B 5/14 A

H 0 1 B 5/00 F

B 3 2 B 7/02 1 0 4

B 3 2 B 15/08 D

B 3 2 B 31/26

G 0 6 F 3/041 4 0 0

G 0 6 F 3/041 4 9 5

G 0 6 F 3/041 6 6 0

G 0 6 F 3/044 1 2 0

【手続補正書】

【提出日】平成29年8月11日(2017.8.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明基材と一体となった透明導電性膜を製造する製造方法は、屈折率が2.0以下である金属が熱分解で析出する金属化合物をアルコールに分散してアルコール分散液を作成する第一の工程と、アルコールに溶解しないしは混和する第一の性質と、アルコールに溶解した溶解液ないしはアルコールに混和した混和液は、前記アルコールより高い粘度を有する第二の性質と、前記金属化合物が熱分解する温度より沸点が低い第三の性質とからなる、これら3つの性質を兼備する有機化合物を、前記第一の工程で作成したアルコール分散液に混合して混合液を作成する第二の工程と、粒子の大きさが可視光線の波長の十分の一以下からなる透明導電性微粒子の集まりを、前記第二の工程で作成した混合液に混合して懸濁液を作成する第三の工程と、透明基材の表面に、前記第三の工程で作成した懸濁液を塗布ないしは印刷する第四の工程と、第四の工程で作成した懸濁液が塗布ないしは印刷された透明基材を熱処理して前記金属化合物を熱分解する第五の工程とからなり、これら5つの工程を連続して実施する製造方法が、透明基材と一体となった透明導電性膜を製造する製

造方法である。

【請求項 2】

請求項 1 に記載した透明導電性膜の性質が付与される基材ないしは部品を製造する製造方法は、請求項 1 に記載した製造方法で製造した透明基材と一体となった透明導電性膜を、基材ないしは部品の上に載せて圧縮荷重を加え、前記透明導電性膜を前記基材ないしは前記部品と結合させる方法が、請求項 1 に記載した透明導電性膜の性質が付与される基材ないしは部品を製造する製造方法である。

【請求項 3】

請求項 1 に記載した透明導電性膜を製造する製造方法において、請求項 1 における透明導電性微粒子が、酸化インジウムにスズをドーピングした微粒子、酸化錫にアンチモンないしはリンをドーピングした微粒子、酸化亜鉛にアルミニウムないしはガリウムをドーピングした微粒子、ないしは、酸化チタンにニオブをドーピングした微粒子からなるこれら 4 種類の微粒子のうち、少なくとも 1 種類の微粒子で構成される透明導電性微粒子である、請求項 1 に記載した透明導電性膜を製造する製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載した透明導電性膜を製造する製造方法において、請求項 1 における透明基材が、合成樹脂の熱分解が開始する温度が、請求項 1 に記載した金属化合物が熱分解する温度より高い性質を持つ合成樹脂からなる透明フィルムである、請求項 1 に記載した透明導電性膜を製造する製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 に記載した透明導電性膜を製造する製造方法において、請求項 1 における金属化合物が、熱分解で銅を析出する銅化合物であり、請求項 1 における有機化合物が、前記銅化合物が熱分解する温度より沸点が低い性質を持つ有機化合物である、請求項 1 に記載した透明導電性膜を製造する製造方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載した透明導電性膜を製造する製造方法において、請求項 5 における銅化合物が、無機物の分子ないしはイオンからなる配位子が、銅イオンに配位結合した銅錯イオンを有する銅錯体である、請求項 5 に記載した透明導電性膜を製造する製造方法。

【請求項 7】

請求項 5 に記載した透明導電性膜を製造する製造方法において、請求項 5 における有機化合物が、カルボン酸エステル類、ないしは、グリコールエーテル類からなるいずれかの有機化合物である、請求項 5 に記載した透明導電性膜を製造する製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 に記載した透明導電性膜を製造する製造方法において、請求項 1 における金属化合物が、熱分解でアルミニウムを析出するアルミニウム化合物であり、請求項 1 における有機化合物が、前記アルミニウム化合物が熱分解する温度より沸点が低い性質を持つ有機化合物である、請求項 1 に記載した透明導電性膜を製造する製造方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載した透明導電性膜を製造する製造方法において、請求項 8 におけるアルミニウム化合物が、カルボキシ基を構成する酸素イオンがアルミニウムイオンに共有結合する第一の特徴と、飽和脂肪酸からなるカルボン酸で構成される第二の特徴とからなる、これら 2 つの特徴を兼備するカルボン酸アルミニウム化合物である、請求項 8 に記載した透明導電性膜を製造する製造方法。

【請求項 10】

請求項 8 に記載した透明導電性膜を製造する製造方法において、請求項 8 における有機化合物が、カルボン酸エステル類、グリコールエーテル類、ないしは、グリコール類からなるいずれかの有機化合物である、請求項 8 に記載した透明導電性膜を製造する製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】透明導電性膜を製造する製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明に係わる透明導電性膜を製造する製造方法は、金属微粒子によって結合された透明導電性微粒子の集まりからなる透明導電性膜が、透明基材と一体となって製造される透明導電性膜を製造する製造方法である。すなわち、金属が熱分解で析出する金属化合物をアルコールに分散し、この分散液を金属化合物が熱分解する温度より沸点が低い有機化合物に混合して混合液を作成する。さらに、粒子の大きさが可視光線の波長の $1/10$ 以下からなる透明導電性微粒子の集まりに、前記の混合液を混合して懸濁液を作成する。この懸濁液を透明基材の表面に塗布ないしは印刷し、この後、透明基材を熱処理して金属化合物を熱分解する。これによって、透明基材の表面と透明導電性微粒子の表面とに、可視光線の波長の $1/10$ に相当する大きさの金属微粒子が析出するとともに、金属微粒子同士が金属結合し、金属結合した金属微粒子の集まりが、透明基材の表面の凹凸に入り込んで表層を形成するとともに、透明導電性微粒子同士を結合する。この結果、金属微粒子によって結合された透明導電性微粒子の集まりからなる透明導電性膜が、透明基材と一体となって製造される。

【背景技術】

【0002】

近年、駅の券売機、銀行のATM、コンビニのPOSレジなど、これまで産業機器を中心に使われていたタッチパネルは、スマートフォンやカーナビ、デジタルカメラといった民生機器にも広く採用されるようになった。タッチパネルにおけるタッチ操作の検出方式には、抵抗膜方式、表面型静電容量方式、投影型静電容量方式、光学式、超音波方式の4種類があるが、抵抗膜方式と投影型静電容量方式とが現在の主流である。

抵抗膜方式は、透明導電性膜を形成したフィルムを、わずかな隙間を設けてガラスに貼り合わせた構造からなる。指でフィルム面を押すと、フィルムが下部のガラス面の電極膜と接触して電流が流れ、これによって電圧の変化がもたらされ、電圧変化を検知して、タッチ位置を検出する。感圧式であるためペン入力にも対応でき、構造がシンプルであるため、製造コストが安いという特徴を持つ。

いっぽう、静電容量方式は、指でパネルに触れると微弱な静電容量の変化が発生し、この静電容量の変化からタッチ位置を検出する方式で、表面型と投影型の2タイプがある。表面型静電容量方式は、パネルの4隅の電極からパネル全体に均一な電界を発生させる。指でパネルに触れると静電容量が変化し、4隅の電極にはタッチ位置までの距離に応じた微弱電流が発生し、この微弱電流からタッチ位置を検出する。表面型静電容量方式は大型パネルなどには採用されているが、複数のタッチ位置を同時検出するマルチタッチに対応できない。この短所をクリアしてマルチタッチを可能にしたのが投影型静電容量方式であり、パネルがX軸方向とY軸方向の電極パターンを形成した2枚の透明導電性膜を重ね合わせた構造を有する。パネルに指に触れると、格子状に並ぶ導電性膜の静電容量が同時変化し、これを測定することでタッチ位置を検出する。投影型は表面型より構造が複雑になるが高精度に位置検出ができ、さらに、画面上の写真を2本の指で拡大・縮小したり、回転させたりといったマルチタッチ操作にも対応できるため、スマートフォンやタブレットPCなどのモバイル機器に採用され、抵抗膜方式と並ぶタッチパネルの主流になった。

以上に説明したように、タッチパネルには多種多様な方式があるが、いずれの方式にも必要不可欠な部材に透明導電性膜がある。すでに実用化された透明導電性膜の多くは、スパッタ法により透明基材の表面にITO層（Indium Tin Oxideの略であり、酸化インジウムにスズをドーピングした可視光領域で透明な半導体材料）を成膜した技術である。

【0003】

しかしながら、透明基材の表面にITO膜をパターン化した際に、ITO膜のパターンが視認される場合がある。ITO膜の透明性を向上させるため、様々な取り組みがなされている。例えば、特許文献1に、膜中の酸素を少なくして製膜し、その後、大気中の酸素雰囲気下で加熱することにより、アモルファス膜から結晶膜へ転換させ、ITO膜の導電性を向上させ、ITO膜の膜厚を薄くし透明性を向上させる技術が提案されている。

さらに、タッチパネルの大画面化や応答速度の向上に対する要求の高まりとともに、従来のITO膜よりもより低抵抗のITO膜を備える透明導電性膜の需要が高まっている。しかしながら、従来のITO膜では、結晶化によっても十分に抵抗が低下せず、低抵抗化を実現するために、結晶化に長時間を要して生産性に劣るという問題があった。

このような問題を解決させる方法として、例えば、特許文献2には、透明基材の表面粗さ、スパッタ用ターゲットのインジウムとスズの比率、およびスパッタ時の到達真空度（水分圧）や基材温度を所定範囲とすることで、短時間の加熱によっても結晶化し、低抵抗化が可能なITO膜が形成される技術が提案されている。

【0004】

しかしながら、スパッタ法に依る透明導電性膜の形成では、以下に説明する様々な問題点や課題があり、これらの問題点や課題を解決するために新たな処理を加えると、成膜の製造コストがさらに増大する。このため、スパッタ法以外の簡単な製造方法で、透明導電性膜を安価に製造する技術が求められている。

スパッタ方式に依る成膜は、イオンを高速でターゲットに衝突させ、ターゲットを構成する原子が叩き出し、叩き出された原子が基板に突入し、原子が堆積されて成膜を形成する方法である。ターゲットから叩き出された原子は、透明基材に向けて直進するため、基材の表面に応じてノジュールと呼ばれる突起の発生などの欠陥が生じやすく、熱処理による結晶化（アニール）処理を行う必要がある。なお、ITOに代表される透明導電性物質からなるターゲットは、所定の大きさに結晶成長させるため、いずれも極めて高価な材料である。また、高電圧が印加された真空ベルジャー内での処理は、成膜の形成に量産性がなく、成膜の製造コストは高い。

また、スパッタ法に依る成膜では、ターゲットから原子が叩き出される際に、ターゲットに反跳粒子が生成され、この反跳粒子が基材に突入すると、成膜にダメージを与える。このため、マグネトロンスパッタ装置を用い、マグネトロニンプीडアンスを下げることで放電電圧を下げ、反跳粒子によるダメージを緩和させる必要がある。さらに、ターゲットがITOの場合は、透明基板を300℃近くまで昇温し、長時間放置することで、必要となる導電性膜が得られる。このため、耐熱性や寸法安定性に乏しい安価な合成樹脂の透明フィルムに成膜することが困難になる。

さらに、スパッタ法では、真空チャンバーをいったん真空引きし、この後スパッタリングを行う。真空引きの際に、透明基材から水分や異物がガス化し、成膜の雰囲気中に放出され、低抵抗の成膜を形成させる障害になる。このため、透明基材を十分に真空引きし、透明基材の表面を真空洗浄する必要がある。これによって成膜の製造コストが増大する。

また、透明基材に電極パターンを形成する場合は、透明基材にスパッタ法で透明導電性膜を形成した後に、エッチングによって電極パターンを形成する。このため、エッチング液に対する耐薬品性を持つ透明基材に限定される。また、電極パターンを形成する製造コストは、エッチング処理でさらに増大する。

さらに、スパッタ法で形成した透明導電膜は十分な導電率を持たないため、スパッタ法で成膜した後に、さらに熱処理を施し、透明導電物質の結晶化を進める必要がある。このため、酸素ガスが存在しない雰囲気からなる高温状態に、透明導電物質を長時間放置して結晶化を進める。これによって、透明導電膜が形成される透明基材の材質が限定され、また、透明基材の薄肉化が困難になる。このため、透明導電膜が形成された透明基材を、様々な基材や部品に一体化させることが困難になる。

また、スパッタ法では、ターゲット中心の直下から一定の距離以上離れた位置では、形成された透明導電膜の抵抗率が高くなる。このため大面積の電極基板を作成する場合は、正

方形、あるいは、正方形に近い長方形の電極基板を、基盤目に並べて大面積の電極板を作成する。この場合、各電極基板に給電する給電線が複雑な網状となり、配線が難しくなる。また、複雑な多層配線となり、製造コストがさらに高くなる。また、透明導電性膜の電位を均一にするため、電極基板内に多数の補助電極と導電路を形成する必要がある。しかし、補助電極や導電路の形成過程で、異物混入などの不良が発生しやすくなり、また、製造コストがさらに高くなる。

以上に説明したように、スパッタ法に依る透明導電性膜の形成には様々な問題点や課題が多くあり、スパッタ法以外の簡単な製造方法で、安価な透明導電性膜を形成する技術が強く求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2006-202756号公報

【特許文献2】特開2012-134085号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前記した透明導電性膜の製造に係わる課題は、いずれもスパッタ法に依る成膜形成の原理による。従って、新たな方法で透明導電性膜を製造しない限り、前記した課題を解決することはできない。従って、新たな製造方法で透明導電性膜を製造する製造要件が、本発明が解決しようとする課題になる。

第一の製造要件は、安価な製造コストで透明導電性膜が製造できる。これによって、タッチパネルの用途がさらに広がる。このため新たな製造方法は、第一に、高電圧を印加する、高温処理を伴う、薬品処理を伴う、高圧下での反応を伴う、真空度の高い雰囲気や高圧雰囲気での処理を伴うなど、特殊な環境下での反応や特殊な処理を伴わない。第二に、高価な材料を用いない。第三に、製造工程が短く、いずれの製造工程も簡単な処理で、製造工程を連続して実施することで、透明導電性膜が連続して製造される製造方法である。

第二の製造要件は、透明導電性膜を構成する透明導電性物質の材質と材料形態の制約がない。これによって、安価な透明導電性物質を原料として、透明導電性膜を製造することができる。なお、スパッタ法による透明導電性物質の原料は、所定の大きさに結晶成長させた透明導電性物質からなるターゲットであるため、ターゲットの製造コストは高い。なかんずく、希少金属であるインジウムの酸化物にスズをドーピングしたITOからなるターゲットは、極めて高価な材料である。

第三の製造要件は、透明導電性膜が形成される透明基材の材質上の制約がない。これによって、様々な透明基材に透明導電性膜が形成できる。例えば、高温処理や薬品処理を伴わなければ、安価な合成樹脂の透明フィルムが、透明基材として使用できる。

第四の製造要件は、透明導電性膜が形成される透明基材の大きさの制約がない。これによって、大きな面積を持つタッチパネルが製造できる。

第五の製造要件は、透明導電性膜を形成する際に、透明基材の事前処理が不要である。これによって、安価な製造コストで、透明基材に透明導電性膜が形成できる。例えば、透明基材の表面の洗浄や改質などの事前処理が一切不要である。

第六の製造要件は、透明導電性膜を形成した後に、さらに、再処理する必要がある。これによって、安価な製造コストで、透明導電性膜が形成できる。なお、スパッタ法に依る成膜は結晶度が低いため、成膜の導電性を増大させるために再度の熱処理が必要になる。

第七の製造要件は、透明基材の表面に、エッチングをせずに電極パターンが直接形成でき、パターンの形状や線幅などの制約がない。これによって、安価な製造コストで投影型静電容量方式のタッチパネルが製造でき、タッチパネルの用途はさらに広がる。

第八の製造要件は、透明導電性膜が形成された透明基材を、様々な基材や部品に簡単に接合ないしは結合することができる。これによって、様々な基材や部品に、透明性と導電性とを容易に付与することができ、タッチパネルの用途がさらに広がる。

以上に説明した8つの要件を満たして透明導電性膜が製造できれば、タッチパネルの用途はさらに広がる。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明における透明基材と一体となった透明導電性膜を製造する製造方法は、屈折率が2.0以下である金属が熱分解で析出する金属化合物をアルコールに分散してアルコール分散液を作成する第一の工程と、アルコールに溶解しないしは混和する第一の性質と、アルコールに溶解した溶解液ないしはアルコールに混和した混和液は、前記アルコールより高い粘度を有する第二の性質と、前記金属化合物が熱分解する温度より沸点が低い第三の性質とからなる、これら3つの性質を兼備する有機化合物を、前記第一の工程で作成したアルコール分散液に混合して混合液を作成する第二の工程と、粒子の大きさが可視光線の波長の十分の一以下からなる透明導電性微粒子の集まりを、前記第二の工程で作成した混合液に混合して懸濁液を作成する第三の工程と、透明基材の表面に、前記第三の工程で作成した懸濁液を塗布ないしは印刷する第四の工程と、第四の工程で作成した懸濁液が塗布ないしは印刷された透明基材を熱処理して前記金属化合物を熱分解する第五の工程とからなり、これら5つの工程を連続して実施する製造方法が、透明基材と一体となった透明導電性膜を製造する製造方法である。

【0008】

つまり、5つの工程を連続して実施する製造方法に依って、金属微粒子で結合された透明導電性微粒子の集まりからなる透明導電性膜が、透明基材と一体となって製造される。5つからなる工程は、第一にいずれも簡単な処理からなり、第二にアルコールと有機化合物とを気化させ、金属化合物を熱分解させるだけの熱負荷を加えるだけの工程であるため、透明基材と一体となった透明導電性膜が安価に製造できる。

すなわち、第一の工程は、金属化合物をアルコールに分散する工程であり、第二の工程は、アルコール分散液に有機化合物を混合する工程であり、第三の工程は、混合液に透明導電性微粒子を混合するだけの工程であり、いずれも原料の秤量と混合とからなる極めて簡単な処理からなる工程である。第四の工程は、懸濁液を塗布ないしは印刷するだけの工程である。第五の工程は、熱処理するだけの工程である。

以上に説明したように、極めて簡単な処理からなる5つの工程を連続して実施する製造方法に依って、透明基材と一体となった透明導電性膜が安価に製造できる。

つまり、本製造方法に従って作成した懸濁液を、透明基材に塗布ないしは印刷して熱処理すると、最初にアルコールが気化し、次に有機化合物が気化し、その後金属化合物が熱分解し、可視光線の波長(380-780nm)の1/10に相当する40-60nmの大きさの粒状の金属微粒子が、透明基材の表面と透明導電性微粒子の表面とに析出する。この際、金属微粒子は不純物を持たない活性状態にあるため、隣接する金属微粒子同士が金属結合し、金属結合した金属微粒子の集まりが、透明基材の表面の凹凸に入り込んで表層を形成するとともに、透明導電性微粒子を結合する。この結果、金属微粒子で結合された透明導電性微粒子の集まりからなる透明導電性膜が、透明基材と一体となって形成される。なお、析出した金属微粒子は、透明導電性微粒子より大きい微粒子である。

すなわち、熱分解で金属を析出する金属化合物をアルコールに分散すると、金属化合物はアルコール中に分子状態になって均一に分散する。なお、金属化合物を分散させる溶媒は、最も汎用的な有機溶剤であるアルコールが望ましい。また、金属化合物はアルコールに分子状態で分散するため、アルコールを気化させると、金属化合物の結晶が析出する。この現象は、砂糖水から水を気化させると砂糖の微細粉が析出する現象と類似している。いっぽう、金属化合物のアルコール分散液の粘度は、アルコールの粘度と同等である。従って、アルコール分散液に透明導電性微粒子を混合して懸濁液を作成しても、透明導電性微粒子が固体であるため、懸濁液の粘度は増大しない。このため、アルコールに溶解し、ないしは、アルコールに混和する性質と、アルコールに溶解した溶解液ないしはアルコールに混和した混和液が、アルコールより高い粘度を持つ性質とを兼備する有機化合物を、アルコール分散液に混合すると、混合液の粘度がアルコールより高まる。このような混合液

に透明導電性微粒子を混合して懸濁液を作成し、この懸濁液を透明基材に塗布ないしは印刷すると、懸濁液の粘度に応じた塗膜ないしは被膜が透明基材に形成される。つまり、塗膜ないしは被膜を形成するには、塗膜ないしは被膜の膜厚に応じた粘度が必要になる。このため、アルコール分散液に有機化合物を混合した。こうして製造した懸濁液においては、金属化合物が分子状態で均一に分散され、透明導電性微粒子も均一に分散される。なお、本製造方法で製造される透明導電性膜は、透明性を確保するために、塗膜ないしは被膜の膜厚は、ミクロンレベル以下の薄い膜厚からなる。従って、懸濁液の粘度は低い。

このような懸濁液を透明基材に塗布ないしは印刷すると、懸濁液の一部は透明基材の表面の凹凸に入り込み、透明基材の表面に塗膜ないしは被膜を形成する。この透明基材を熱処理すると、最初にアルコールが気化し、次に有機化合物が気化する。これによって、透明基材の表面の凹凸を含んだ表層と透明導電性微粒子の表面とに、金属化合物からなる薄い被膜が形成される。つまり、金属化合物からなる薄い被膜を、透明基材の表層と透明導電性微粒子の表面とに形成させるため、金属化合物をアルコール中に分子状態で均一に分散させた。この結果、全ての透明導電性微粒子の表面は、金属化合物の薄い被膜で覆われる。さらに昇温すると金属化合物が熱分解し、 $40-60\text{ nm}$ の大きさの粒状の金属微粒子の集まりが、透明基材の表層と透明導電性微粒子の表面とに析出する。析出した金属微粒子は不純物を持たない活性状態にあるため、隣接する金属微粒子同士が金属結合する。この結果、金属結合した金属微粒子の集まりが、透明基材の表面の凹凸に入り込んで表層を形成する。また、透明導電性微粒子は、金属微粒子によって結合される。

本製造方法に依って製造された透明基材と一体となった透明導電性膜は、2種類の微粒子の集まりで構成され、金属結合した金属微粒子の集まりに、透明導電性微粒子が分散された構造となる。なお、透明導電性膜の透明性を確保するため、析出する金属微粒子の数は、透明導電性微粒子の数より少なく、透明導電性微粒子の表面に離散的に析出した金属微粒子によって、透明導電性微粒子が結合される。このため、懸濁液における金属化合物のモル数は、懸濁液に混合した透明導電性微粒子のモル数より少ない。また、透明導電性微粒子は、金属結合した金属微粒子を介して結合されるため、従来の透明導電性膜、例えば、最も導電率が高いITOで構成された透明導電性膜より金属に近い導電性を持つ。これによって、従来の透明導電性膜より薄い膜でも必要な導電性を持ち、透明導電性膜の透明性が増大する。さらに、ITOより導電性が劣るがより安価な透明導電性微粒子を用いても、ITOで構成された従来の透明導電性膜より導電性は向上する。いっぽう、透明基材の表面の凹凸に入り込んだ金属微粒子の集まりが、アンカー効果を発揮するため、透明導電性膜は透明基材から離れない。さらに、金属結合した金属微粒子によって透明導電性微粒子が結合されるため、透明導電性微粒子の結合は破壊されない。このため、透明導電性膜が形成された透明基材はハンドリング性に富み、様々な用途に適応できる。

いっぽう、本製造方法で製造した透明導電性膜は、入射光に対して高い透過率を持つ。すなわち、透明導電性膜に光が入射すると、透明導電性膜の表面で空気の屈折率との差によって表面反射（フレネル反射とも言う）が生じる。透明導電性膜の表面が金属微粒子と透明導電性微粒子とで構成されるが、金属微粒子の大きさが透明導電性微粒子の大きさより大きいため、入射した光の多くは、金属の屈折率と空気の屈折率との差に応じた表面反射を起こす。表面反射率は、金属と空気との屈折率の差を両者の和で割った値の2乗になる。さらに、透明導電性膜の表面に入り込む光の透過率は入射光の全体を1とした場合、1から表面反射率を差し引いた値の2乗になる。本製造方法では、金属微粒子を構成する金属が2.0以下の空気に近い屈折率を持つため、入射光の透過率はガラスの透過率に近い値を持つ。なお表面反射と全光線透過率とに関する詳しい説明は下記の9段落で行う。

さらに、透明導電性膜の表面を透過した光は、2種類の微粒子の集まりからなる透明導電性膜に入り込んで光が散乱する。微粒子の集まりにおける光の散乱は、レイリー散乱式に基づいて散乱する。レイリー散乱係数は、入射光の波長に対する粒子の大きさの比率の4乗に大きく依存し、また、微粒子の大きさの2乗にも依存する。このため、透明導電性膜における散乱係数は極めて小さな値になり、透明導電性膜は高い透明性を示す。なお、レイリー散乱に関する詳しい説明は下記の10段落で行う。

つまり、透明導電性膜は、金属化合物の熱分解で析出した金属微粒子によって、透明導電性微粒子を結合させる構成とし、さらに、金属微粒子を構成する金属の屈折率を2.0以下とし、析出した金属微粒子の大きさを可視光線の波長の十分の一とし、透明導電性微粒子の大きさを可視光線の波長の十分の一以下とすることで、可視光線に対する高い透過率と、可視光線に対する高い透明性と、透明導電性微粒子の材質より高い導電性とからなる、これら3つの性質を兼備する透明導電性膜が、透明基材と一体になって製造できる。

いっぽう、本製造方法における透明基材と一体になった透明導電性膜の製造方法は、次に説明する様々な特徴を持つ。第一に、原材料の処理は金属化合物を熱分解する熱処理だけであり、200℃程度の低い温度で短時間に熱分解する金属化合物を用いれば、耐熱性が低い透明基材を用いることができる。このため、透明基材の材質の制約を受けない。

第二に、製造工程は、懸濁液を製造する工程と、懸濁液を透明基材に塗布ないしは印刷する工程と、透明基材を熱処理する工程とからなる、僅かに3つの簡単な処理工程からなる。これらの工程を連続して実施することで、大きな面積を持つ透明基材であっても、透明導電性膜が一体化された大量の透明基材が連続して製造できる。例えば、移動する透明基材に懸濁液を連続して塗布ないしは印刷し、この基材を連続して焼成炉を通過させ、この後、透明基材を必要な大きさに連続して切断すれば、著しく安価な製造コストで、透明導電性膜が一体化された大きな面積を持つ透明基材が連続して製造できる。

第三に、懸濁液の材料である金属化合物と有機化合物は、いずれも汎用的な工業用薬品である。さらに、透明導電性微粒子の材質に係わらず懸濁液が製造できる。このため、希少金属であるインジウムの酸化物を主成分とする高価なITOに限らず、ITOより安価な様々な材質からなる透明導電性微粒子を用いることができる。

第四に、透明基材に懸濁液を塗布ないしは印刷する手段で、透明導電性膜を形成するため、透明基材の表面の事前処理が不要になる。また、懸濁液における低沸点の有機化合物の濃度に応じて、懸濁液の粘度が自在に変えられ、塗布ないしは印刷された懸濁液の厚みが自在に変えられる。この結果、透明導電性膜の厚みは、自在に変えることができる。また、懸濁液を塗布ないしは印刷する透明基材の大きさの制約はない。さらに、懸濁液のスクリーン印刷によって、透明基材の表面に直接電極パターンが形成でき、懸濁液の粘度を低減すれば、電極パターンの形状と線幅との制約はない。

以上に説明したように本製造方法に依れば、6段落で説明した8つの要件のうち、第八の要件を除く7つの要件を満たして透明導電性膜が透明基材と一体になって製造できる。

【0009】

ここで、表面反射率と全光線透過率について説明する。光が基材に入射する際に、空気と基材との屈折率の差に応じて表面反射が生じる。従って、透明体のガラスにおいても表面反射によるロスが発生し、全光線透過率は100%にならない。ちなみに、最も一般的なフロートガラスの2mmの板厚では、可視光線の波長領域において全光線透過率は約90%である。基材に垂直に入射した光の表面における表面反射率Rは、基材の屈折率nと空気の屈折率mとからなる数式1によって算出される。また、全光線透過率Tは、表面反射率Rからなる数式2によって算出される。本発明における透明導電性膜の表面は、金属微粒子と透明導電性微粒子とで構成されるが、表面に突出した金属微粒子が透明導電性微粒子より大きいいため、入射した光の多くは、金属の屈折率と空気の屈折率との差に応じた表面反射を起こす。本発明における金属微粒子を構成する金属の屈折率は2.0以下である。例えば、金属の屈折率が1.5である場合は、表面反射率Rは4%になり、全光線透過率Tは92%になる。また、金属の屈折率が0.6である場合は、表面反射率Rは6%になり、全光線透過率Tは88%になり、いずれもフロートガラスに劣らぬ光線透過率を持つ。なお、一般的なガラスであるソーダ石灰ガラスの屈折率は、前記した金属の屈折率に近い1.51であり、表面反射率は4%になり、全光線透過率は92%になる。

式1

$$R = (n - m)^2 / (n + m)^2$$

式2

$$T = (1 - R)^2$$

【0010】

次に光の散乱について説明する。可視光線が媒質中に分散された粒子に照射された時に、粒子の大きさが可視光線の波長（380－780nm）より十分に小さい場合は、光の散乱は数式3に示すレイリー散乱式が適応できる。なお、数式3におけるSは散乱係数で、 λ は入射光の波長で、Dは粒子径で、mは媒質の屈折率に対する粒子の屈折率の比率である。本発明における透明導電性膜は、金属微粒子の集まりが媒質になり、この媒質中に透明導電性微粒子が分散された構造であるため、mは金属微粒子を構成する金属の屈折率に対する導電性微粒子の材質の屈折率の比率になる。また π は円周率である。数式3における散乱係数Sは、入射光の波長 λ に対する粒子径Dの比率 D/λ の4乗に大きく依存し、また、粒子径Dの2乗にも依存する。本発明における粒子径Dが入射光の波長 λ の1/10以下であるため、散乱係数Sは極めて小さな値になる。この結果、本発明における透明導電性膜は高い透明性を示す。

式3

$$S = 4/3 \cdot \pi^5 / \lambda^4 \cdot D^6 \{ (m^2 - 1) / (m^2 + 1) \}^2$$

【0011】

前記した透明導電性膜の性質が付与される基材ないしは部品を製造する製造方法は、前記した製造方法で製造した透明基材と一体となった透明導電性膜を、基材ないしは部品の上に載せて圧縮荷重を加え、前記透明導電性膜を前記基材ないしは前記部品と結合させる方法が、前記した透明導電性膜の性質が付与される基材ないしは部品を製造する製造方法である。

【0012】

つまり、前記した製造方法で製造した透明基材と一体となった透明導電性膜の表面は、金属微粒子で結合された透明導電性微粒子の集まりからなる微細な凹凸を有する。この凹凸は、圧着される基材ないしは部品の表面の凹凸より一桁大きさが小さい。また、透明導電性膜に圧縮応力を加えると、金属の展性によって、金属結合された金属微粒子の集まりが容易に塑性変形し、透明導電性微粒子の結合は破壊されない。従って、透明導電性膜が形成された透明基材を、異なる基材や異なる部品の上に載せて圧縮荷重を加えると、透明導電性膜が塑性変形して基材ないしは部品の表面の凹凸に食い込み、透明導電性膜が基材や部品と結合される。また、圧着された透明導電性膜は、アンカー効果で基材や部品からかい離しない。この結果、圧着という極めて簡単な手段で、異なる基材や異なる部品に透明導電性膜の性質が新たに付与される。

この結果、本製造方法に依って6段落で説明した第八の製造要件が満たされ、6段落で説明した8つの製造要件の全てが満たされることになる。

【0013】

前記した透明導電性膜を製造する製造方法は、前記した透明導電性膜を製造する製造方法における透明導電性微粒子が、酸化インジウムにスズをドーピングした微粒子、酸化錫にアンチモンないしはリンをドーピングした微粒子、酸化亜鉛にアルミニウムないしはガリウムをドーピングした微粒子、ないしは、酸化チタンにニオブをドーピングした微粒子からなるこれら4種類の微粒子のうち、少なくとも1種類の微粒子で構成される透明導電性微粒子である、前記した透明導電性膜を製造する製造方法である。

【0014】

つまり、前記した製造方法に依って製造した透明基材と一体となった透明導電性膜は、金属微粒子で結合された透明導電性微粒子の集まりからなるため、従来の透明導電性膜より導電率が高い。また、懸濁液を作成するにあたり、透明導電性微粒子の材質の制約がない。従って、透明導電性微粒子の材質は、希少金属のインジウムの酸化物にスズをドーピングした高価なITOに限らず、ITOより導電率に劣るがより安価な透明導電性物質からなる微粒子を用いることができる。このような透明導電性微粒子として、酸化錫にアンチモンないしはリンをドーピングした微粒子、酸化亜鉛にアルミニウムないしはガリウムをドーピングした微粒子、ないしは、酸化チタンにニオブをドーピングした微粒子などがある。従って、これら4種類の微粒子のうち、少なくとも1種類の微粒子を用い、透明導

電性微粒子を構成することができる。

以上に説明したように、本製造方法に依れば、I T Oに限らずI T Oより安価な透明導電性微粒子を用いることで、従来の透明導電性膜より安価な透明導電性膜が製造できる。

【0015】

前記した透明導電性膜を製造する製造方法は、前記した透明導電性膜を製造する製造方法における透明基材が、合成樹脂の熱分解が開始する温度が、前記した透明導電性膜を製造する製造方法における金属化合物が熱分解する温度より高い性質を持つ合成樹脂からなる透明フィルムである、前記した透明導電性膜を製造する製造方法である。

【0016】

つまり、本製造方法に依れば、合成樹脂が熱分解を開始する温度が、金属化合物が熱分解する温度より高いため、金属化合物を熱分解して金属微粒子を析出させた後においても、合成樹脂の性質は変わらない。従って、このような性質を持つ合成樹脂からなる透明フィルムは、前記した透明導電性膜を製造する製造方法における安価な透明基材として用いることができる。

すなわち、合成樹脂を昇温すると、所定の温度から合成樹脂における分子構造が徐々に断ち切られ、次第に低分子量の合成樹脂となって、合成樹脂の性質が不可逆変化する。このような合成樹脂における分子構造の変化が開始される温度は、合成樹脂の重量変化が始まる温度であり、熱重量分析（Thermogravimetry略してTG）によって測定される。従って、合成樹脂を高温にさらしても、合成樹脂の分子構造に変化がなければ、つまり、重量変化が起こらなければ、合成樹脂の性質は変わらない。

合成樹脂の重量変化が始まる大気雰囲気での温度は、例えば、ポリビニールアルコール樹脂が230℃で、ポリ塩化ビニール樹脂が250℃で、アクリル樹脂が300℃で、ポリアセテート樹脂が300℃で、ポリスチレン樹脂が320℃で、ポリプロピレン樹脂が380℃で、低密度ポリエチレン樹脂が400℃で、ポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂が440℃で、ポリエーテルサルフォン（PES）樹脂が480℃で、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）樹脂が480℃で、ポリカーボネート樹脂が500℃である。

従って、金属化合物が熱分解する温度が220℃以下であれば、ポリビニールアルコールフィルム、ポリ塩化ビニールフィルム、アクリルフィルム、ポリアセテートフィルムなどからなる透明フィルムを、透明基材として用いることができる。また、金属化合物が熱分解する温度が300℃以下であれば、無延伸ポリプロピレンフィルム、延伸ポリスチレンフィルム、PETフィルム、PESフィルム、PTFEフィルム、ポリカーボネートフィルムなどからなる透明フィルムを、透明基材として用いることができる。

以上に説明したように、本製造方法に依って、合成樹脂からなる安価な透明フィルムの表面に、透明導電性膜を形成することができる。

【0017】

前記した透明導電性膜を製造する製造方法は、前記した透明導電性膜を製造する製造方法における金属化合物が、熱分解で銅を析出する銅化合物であり、前記した透明導電性膜を製造する製造方法における有機化合物が、前記銅化合物が熱分解する温度より沸点が低い性質を持つ有機化合物である、前記した透明導電性膜を製造する製造方法である。

【0018】

つまり、前記した透明導電性膜を製造する製造方法において、銅化合物のアルコール分散液に、有機化合物を混合した混合液に、透明導電性微粒子の集まりを混合すると、懸濁液が作成される。この懸濁液を透明基材に塗布ないしは印刷し、この透明基材を熱処理すると、アルコールと有機化合物が気化した後に、銅化合物が熱分解し、銅微粒子で結合された透明導電性微粒子の集まりからなる透明導電性膜が、透明基材と一体となって形成される。

銅は空気の屈折率1に近い0.60の屈折率を持つ。このため、9段落で説明した表面反射率Rは6.25%であり、10段落で説明した全光線透過率Tは88%であり、2mの板厚のフロートガラスに近い全光線透過率を持つ。従って、透明性の高い透明導電性膜を

構成する金属微粒子の材質に適している。

また、銅は銀に次いで導電性が優れ、電気抵抗率 $1.68 \times 10^{-8} \Omega \text{m}$ であり、透明導電性物質の中で最も導電性に優れ、熱処理で十分に結晶成長させたITOの電気抵抗率 $2 \times 10^{-6} \Omega \text{m}$ より120倍も導電率が高い。従って、銅微粒子で結合された透明導電性微粒子の集まりからなる透明導電性膜は、従来の透明導電性膜より膜厚が薄くても、必要な導電性を持つ。これによって、透明導電性膜の透明性が増大し、また、他の基材や部品に圧着し易くなる。さらに、印刷における懸濁液の膜厚が薄くなるため、懸濁液の粘度は低い。このため、透明基材の表面に直接形成する電極パターンの形状と線幅との制約を受けない。

さらに銅は銀に次いで熱伝導性に優れ、熱伝導率が 401 W/mK であり、ITOの熱伝導率 3.05 W/mK より134倍も熱伝導性に優れる。このため、従来の透明導電性膜より熱伝導性に優れ蓄熱性に劣るため、従来の透明導電性膜より使用寿命は長くなる。

また、銅は鉄、アルミニウムに次ぐ汎用的な金属で、また、熱分解で銅を析出する銅化合物は容易に生成できる。また、展性に富んだ金属であるため、透明導電性膜が形成された透明基材を、他の基材や部品に圧着しやすい。

以上に説明したように、前記した透明導電性膜を製造する製造方法において、金属化合物のアルコール分散液に、有機化合物を混合した混合液が、金属化合物が、熱分解で銅を析出する銅化合物で構成され、有機化合物が、銅化合物が熱分解する温度より沸点が低い性質を持つ有機化合物で構成され、この混合液を用いることで、透明基材と一体となった透明導電性膜は様々な優れた作用効果をもたらす。

【0019】

前記した透明導電性膜を製造する製造方法は、前記した透明導電性膜を製造する製造方法における銅化合物は、無機物の分子ないしはイオンからなる配位子が、銅イオンに配位結合した銅錯イオンを有する銅錯体である、前記した透明導電性膜を製造する製造方法である。

【0020】

つまり、本製造方法における銅錯体は、 $180 - 220^\circ \text{C}$ の還元雰囲気にて5分から10分程度さらすことで熱分解して銅を析出する。従って、16段落で説明した様々な材質の合成樹脂からなる透明フィルムの表面に透明導電性膜が形成できる。

このような銅錯体として、アンモニア NH_3 が配位子となって銅イオンに配位結合するアンミン錯体、塩素イオン Cl^- が、ないしは塩素イオン Cl^- とアンモニア NH_3 とが配位子となって銅イオンに配位結合するクロロ錯体は、他の銅錯体に比べて合成が容易であり、銅錯体の中でも安価な製造費用で製造できる。こうした銅錯体は、配位子の分子量が小さいため、アンモニアガスや水素ガスなどの還元性雰囲気にて熱処理すると、配位結合部位が最初に分断され、 $180 - 220^\circ \text{C}$ の低い温度で熱分解が完了する。また、メタノールやn-ブタノールなどのアルコールに10重量%近くまで分散する性質を持つ。

すなわち、銅錯体をアルコールに分散し、この分散液に低沸点の有機化合物を混合し、この混合液に透明導電微粒子の集まりを混合して懸濁液を作成する。この懸濁液を、合成樹脂の透明フィルムの表面に塗布ないしは印刷し、透明フィルムを還元雰囲気にて熱処理する。アルコールと有機化合物とが気化した後に、 $180 - 220^\circ \text{C}$ に5分から10分程度さらすと銅錯体が熱分解し、大きさが $40 - 60 \text{ nm}$ からなる粒状の銅微粒子が析出し、隣接する銅微粒子同士が金属結合する。この結果、銅微粒子で結合された透明導電性微粒子の集まりからなる透明導電性膜が、透明フィルムと一体となって形成される。

以上に説明したように、本製造方法に依って、銅微粒子で結合された透明導電性微粒子の集まりからなる透明導電性膜が、透明フィルムと一体となって形成される。

【0021】

前記した透明導電性膜を製造する製造方法は、前記した透明導電性膜を製造する製造方法における有機化合物は、カルボン酸エステル類、ないしはグリコールエーテル類からなるいずれかの有機化合物である、前記した透明導電性膜を製造する製造方法である。

【0022】

つまり、本製造方法に依れば、銅化合物のアルコール分散液に、本製造方法におけるいずれかの有機化合物を混合すると、有機化合物の混合割合に応じて混合液の粘度が増大する。この混合液に透明導電性微粒子の集まりを混合すると、懸濁液が製造できる。この懸濁液を透明基材に塗布ないしは印刷すると、懸濁液の粘度に応じた膜厚からなる被膜が透明基材に形成される。この透明基材を熱処理すると、最初にアルコールが気化し、次いで有機化合物が気化し、さらに銅化合物が熱分解する。この結果、銅微粒子で結合された透明導電性微粒子の集まりからなる透明導電性膜が、透明基材と一体となって形成される。従って、本製造方法における有機化合物は、銅化合物が分散された懸濁液の粘度を調整する調整剤になる。

このような有機化合物として、カルボン酸エステル類、ないしは、グリコールエーテル類からなるいずれかの有機化合物の中で、比較的分子量が小さい有機化合物が、前記した銅化合物が熱分解する温度より沸点が低い性質を持つ。このような有機化合物は、いずれも汎用的な工業用薬品である。

以上に説明したように、本製造方法における有機化合物は、銅化合物が分散された懸濁液の粘度を調節する安価な調整剤になる。

【0023】

前記した透明導電性膜を製造する製造方法は、前記した透明導電性膜を製造する製造方法における金属化合物が、熱分解でアルミニウムを析出するアルミニウム化合物であり、前記した透明導電性膜を製造する製造方法における有機化合物が、前記アルミニウム化合物が熱分解する温度より沸点が低い性質を持つ有機化合物である、前記した透明導電性膜を製造する製造方法である。

【0024】

つまり、前記した透明導電性膜を製造する製造方法において、アルミニウム化合物のアルコール分散液に、有機化合物を混合した混合液に、透明導電性微粒子の集まりを混合して懸濁液を作成し、この懸濁液を透明基材に塗布ないしは印刷し、この透明基材を熱処理すると、アルコールと有機化合物が気化した後に、アルミニウム化合物が熱分解し、アルミニウム微粒子で結合された透明導電性微粒子の集まりからなる透明導電性膜が、透明基材と一体となって形成される。

アルミニウムは空気の屈折率1に近い1.48の屈折率を持つ。このため、9段落で説明した表面反射率Rは3.7%であり、10段落で説明した全光線透過率Tは93%であり、2mmの板厚のフロートガラスより高い全光線透過率を持つ。従って、透明性の高い透明導電性膜を構成する金属微粒子の材質に適している。

また、アルミニウムは銀、銅、金に次いで導電性が優れ、電気抵抗率が $2.82 \times 10^{-8} \Omega \text{m}$ であり、熱処理で十分に結晶成長させたITOの電気抵抗率 $2 \times 10^{-6} \Omega \text{m}$ より71倍も導電率が高い。従って、アルミニウム微粒子で結合された透明導電性微粒子の集まりからなる透明導電性膜は、従来の透明導電性膜より薄い膜厚でも必要な導電性を持つ。これによって、透明導電性膜は透明性を増し、また、他の基材や部品に圧着し易くなる。また、印刷における懸濁液の膜厚が薄く、懸濁液の粘度は低い。このため、透明基材の表面に直接形成する電極パターンの形状と線幅との制約を受けない。

さらに、アルミニウムは、銀、銅、金に次いで熱伝導性に優れ、熱伝導率が 237W/mK であり、ITOの熱伝導率 3.05W/mK より78倍も熱伝導性に優れる。このため、従来の透明導電性膜より熱伝導性に優れ蓄熱性に劣り、従来の透明導電性膜より使用寿命は長くなる。

また、アルミニウムは鉄に次ぐ汎用的な金属で、また、熱分解でアルミニウムを析出するアルミニウム化合物は容易に生成できる。また、展性に富んだ金属であるため、透明導電性膜が形成された透明基材を他の基材や部品に圧着しやすい。さらに、密度が 2.70g/cm^3 と小さく、合成樹脂の密度の2倍程度であり、軽量の透明導電性膜になる。

以上に説明したように、前記した透明導電性膜を製造する製造方法において、金属化合物のアルコール分散液に、有機化合物を混合した混合液が、金属化合物が、熱分解でアルミニウムを析出するアルミニウム化合物で構成され、有機化合物が、アルミニウム化合物が熱

分解する温度より沸点が低い性質を持つ有機化合物で構成され、この混合液を用いることで、透明基材と一体となった透明導電性膜は様々な優れた作用効果をもたらす。

【0025】

前記した透明導電性膜を製造する製造方法は、前記した透明導電性膜を製造する製造方法におけるアルミニウム化合物は、カルボキシル基を構成する酸素イオンがアルミニウムイオンに共有結合する第一の特徴と、飽和脂肪酸からなるカルボン酸で構成される第二の特徴とからなる、これら2つの特徴を兼備するカルボン酸アルミニウム化合物である、前記した透明導電性膜を製造する製造方法である。

【0026】

つまり、本製造方法におけるカルボン酸アルミニウム化合物は、 $290-400^{\circ}\text{C}$ の大気雰囲気中に1分程度さらすことで熱分解し、アルミニウムを析出する。従って、様々な材質からなるガラスの表面に透明導電性膜が形成できる。また16段落で説明した合成樹脂の中で、熱分解を開始する温度が、カルボン酸アルミニウム化合物の熱分解温度より高い性質を持つ合成樹脂からなる透明フィルムは、透明基材として用いることができる。

すなわち、カルボン酸アルミニウム化合物を構成するイオンの中で、アルミニウムイオンが最も大きい。従って、カルボキシル基を構成する酸素イオンがアルミニウムイオンと共有結合するカルボン酸アルミニウム化合物においては、カルボキシル基を構成する酸素イオンとアルミニウムイオンとの距離が、他のイオン同士の距離より長い。こうした特徴を持つカルボン酸アルミニウム化合物を大気雰囲気中で熱処理すると、カルボン酸の沸点を超える温度で、カルボキシル基を構成する酸素イオンとアルミニウムイオンとの結合部が分断されて、カルボン酸とアルミニウムとに分離する。さらに、カルボン酸が飽和脂肪酸から構成される場合は、炭素原子が水素原子に対して過剰となる不飽和構造を持たないため、カルボン酸が気化熱を奪って気化し、全てのカルボン酸が気化した後に、アルミニウムが析出する。こうしたカルボン酸アルミニウム化合物として、熱分解温度の低い順に、オクチル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウムなどのカルボン酸アルミニウム化合物が挙げられる。なお、不飽和脂肪酸からなるカルボン酸アルミニウム化合物は、飽和脂肪酸からなるカルボン酸金属化合物に比べて、炭素原子が水素原子に対して過剰になるため、熱分解によってアルミニウム酸化物が析出する。

さらに、前記したカルボン酸アルミニウム化合物は、容易に合成できる安価な工業用薬品である。すなわち、カルボン酸を強アルカリと反応させるとカルボン酸アルカリ金属化合物が生成される。この後、カルボン酸アルカリ金属化合物を無機アルミニウム化合物と反応させると、カルボン酸アルミニウム化合物が合成される。

このような性質を持つカルボン酸アルミニウム化合物をアルコールに分散し、この分散液にカルボン酸アルミニウム化合物が熱分解する温度より沸点が低い性質を持つ有機化合物を混合し、混合液に透明導電微粒子の集まりを混合して懸濁液を作成する。この懸濁液を、ガラスないしは合成樹脂の透明フィルムの表面に塗布ないしは印刷し、この後、ガラスないしは合成樹脂の透明フィルムを大気雰囲気中で熱処理する。アルコールと有機化合物とが気化した後に、 $290-400^{\circ}\text{C}$ に1分程度さらすと、カルボン酸アルミニウム化合物が熱分解し、大きさが $40-60\text{nm}$ からなる粒状のアルミニウム微粒子が析出し、隣接する粒状のアルミニウム微粒子同士が金属結合する。この結果、アルミニウム微粒子で結合された透明導電性微粒子の集まりからなる透明導電性膜が、ガラスないしは合成樹脂の透明フィルムと一体となって形成される。

以上に説明したように、本製造方法に依って、アルミニウム微粒子で結合された透明導電性微粒子の集まりからなる透明導電性膜が、ガラスないしは合成樹脂の透明フィルムに安価な透明導電性膜として形成できる。

【0027】

前記した透明導電性膜を製造する製造方法は、前記した透明導電性膜を製造する製造方法における有機化合物は、カルボン酸エステル類、グリコールエーテル類、ないしはグリコール類からなるいずれかの有機化合物である、前記した透明導電性膜を製造する製造方法である。

【0028】

つまり、本製造方法に依れば、アルミニウム化合物のアルコール分散液に、本製造方法におけるいずれかの有機化合物を混合すると、有機化合物の混合割合に応じて混合液の粘度が増大する。この混合液に透明導電性微粒子の集まりを混合すると懸濁液が製造できる。この懸濁液を透明基材に塗布ないしは印刷すると、懸濁液の粘度に応じた膜厚からなる被膜が透明基材に形成される。この透明基材を熱処理すると、最初にアルコールが気化し、次いで有機化合物が気化し、さらにアルミニウム化合物が熱分解する。この結果、アルミニウム微粒子で結合された透明導電性微粒子の集まりからなる透明導電性膜が、透明基材と一体となって形成される。従って、本製造方法における有機化合物は、アルミニウム化合物が分散された懸濁液の粘度を調整する調整剤になる。

このような有機化合物として、カルボン酸エステル類、ないしは、グリコールエーテル類からなるいずれかの有機化合物の中で、比較的分子量が大きい有機化合物が、前記したアルミニウム化合物が熱分解する温度より沸点が低い性質を持つ。つまり、22段落におけるカルボン酸エステル類、ないしは、グリコールエーテル類からなる有機化合物より、分子量が大きいため、沸点が高い。また、多くのグリコール類の沸点は、アルミニウム化合物が熱分解する温度より低い。このような有機化合物は、いずれも汎用的な工業用薬品である。

以上に説明したように、本製造方法における有機化合物は、アルミニウム化合物が分散された懸濁液の粘度を調節する安価な調整剤になる。

【0029】

(削除)

【0030】

(削除)

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】ATO微粒子の表面に離散的に析出した銅微粒子の結合によって、ATO微粒子が結合された透明導電性膜の一部を模式的に説明する図である。

【図2】図1に示した透明導電性膜が、アクリル樹脂フィルムに一体的に形成された状態を模式的に説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【0032】

実施形態1

本実施形態は、低温度で熱分解して銅を析出する銅化合物の実施形態であり、このような物質として、無機物の分子ないしはイオンからなる配位子が、銅イオンに配位結合した銅錯イオンを有する銅錯体が適切であることを説明する。すなわち、耐熱性が低い合成樹脂の透明フィルムに透明導電性膜を形成することができる、銅化合物の実施形態である。銅錯体は、第一に、アルコールに分散することで懸濁液が作成でき、第二に、透明基材に塗布ないしは印刷された懸濁液が熱処理された際に、透明基板の表面で銅錯体が熱分解し、銅微粒子の集まりを析出する、これら2つの性質を兼備する。

最初に、アルコールに分散する性質を持つ銅化合物を説明する。塩化銅、硫酸銅、硝酸銅などの無機銅化合物はアルコールに溶解し、銅イオンが溶出してしまい、多くの銅イオンが銅微粒子の析出に参加できなくなる。従って、銅化合物は溶剤に溶解せず、溶剤に分散する性質を持つことが必要になる。また、酸化銅、塩化銅、硫化銅などの無機銅化合物は、最も汎用的な溶剤であるアルコール類に分散しない。このため、これらの無機銅化合物は、アルコールに分散する性質を持つ銅化合物として適切でない。

次に、熱分解で銅を析出する性質を持つ銅化合物を説明する。銅化合物から銅が生成される化学反応の中で、最も簡単な処理による化学反応の一つに熱分解反応がある。つまり銅化合物を昇温するだけで、銅化合物が熱分解して銅が析出する。さらに、銅化合物の熱分解温度が低ければ、耐熱性が低い合成樹脂からなる透明フィルムに透明導電性膜が形成できる。無機物からなる分子ないしはイオンが配位子となって、分子構造の中央に位置する

銅イオンに配位結合した銅錯イオンを有する銅錯体は、無機物の分子量が小さければ、還元雰囲気での熱分解温度は、分子量がより大きい有機物が配位子を形成する有機銅化合物が大気雰囲気での熱分解する温度より低い。このため、このような銅錯体は、有機銅化合物より相対的に高価な物質ではあるが、より低い熱処理温度で銅微粒子の集まりを析出するため、廉価な合成樹脂からなる透明フィルムの表面に透明導電性膜が形成でき、結果として、透明導電性膜が形成された透明フィルムが安価に製造できる。

すなわち、銅錯体を構成する分子の中で銅イオンが最も大きい。ちなみに、銅原子の共有結合半径は $132 \pm 4 \text{ pm}$ であり、一方、窒素原子の共有結合半径の $71 \pm 1 \text{ pm}$ であり、酸素原子の共有結合半径は $66 \pm 2 \text{ pm}$ である。このため、銅錯体の分子構造においては、配位子が銅イオンに配位結合する配位結合部の距離が最も長い。従って、還元雰囲気での熱処理で、最初に配位結合部が分断され、銅と無機物とに分解し、無機物の気化が完了した後に銅が析出する。

このような性質を持つ銅錯体をアルコールに分散し、この分散液に沸点が低い有機化合物を溶解ないしは混和し、さらに、透明導電性微粒子の集まりを混合して懸濁液を作成する。この懸濁液を透明基材に塗布ないしは印刷して還元雰囲気中で昇温すると、最初にアルコールが気化し、次に有機化合物が気化する。これによって、透明基材の表面の凹凸を含んだ表層と透明導電性微粒子の表面とに、銅錯体の薄い被膜が形成される。さらに昇温すると、薄い被膜状の銅錯体の熱分解が始まり、銅錯体が銅と無機物とに分解され、さらに無機物の気化が完了した後に、銅は粒状微粒子を形成して熱分解反応を終える。この際、アルコールに分散した銅錯体のモル濃度に応じて銅の粒状微粒子の集まりが析出する。この銅微粒子は活性状態にあるため、互いに接触する接触点で金属結合する。この結果、銅微粒子で結合された透明導電性微粒子の集まりからなる透明導電性膜が、透明基材と一体となって形成される。

このような銅錯体の中で、アンモニア NH_3 が配位子となって銅イオンに配位結合するアンミン錯体、塩素イオン Cl^- が、ないしは、塩素イオン Cl^- とアンモニア NH_3 とが配位子となって銅イオンに配位結合するクロロ錯体は、他の銅錯体に比べて相対的に合成が容易であるため、相対的に安価な製造費用で製造できる。また、こうした銅錯体は、アンモニアガスや水素ガスなどの還元性雰囲気での熱処理すると、配位結合部位が最初に分断され、 200°C 程度の比較的低い温度で熱分解が完了する。さらに、メタノールや n -ブタノールなどのアルコールに 10 重量% 近くの分散濃度まで分散する。このような銅錯イオンとして、例えば、テトラアンミン銅錯イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、ないしはヘキサアンミン銅錯イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ があり、銅錯体として、例えば、テトラアンミン銅硝酸塩 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ 、ないしは、ヘキサアンミン銅硫酸塩 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ がある。

以上に説明したように、低温度で銅化合物が熱分解して銅を析出する材料として、無機物の分子ないしはイオンからなる配位子が、銅イオンに配位結合した銅錯イオンを有する銅錯体が適切である。これによって、耐熱性が低い合成樹脂からなる透明フィルムの表面に透明導電性膜が形成できる。

【0033】

実施形態 2

本実施形態は、熱分解温度は前記した銅錯体より高いが、銅錯体より安価な材料であり、熱分解でアルミニウムを析出するアルミニウム化合物の実施形態であり、このような物質として、カルボン酸アルミニウム化合物が適切であることを説明する。すなわち、最も汎用的な透明基材として、前記した合成樹脂の透明フィルム以外にガラスがある。従って、耐熱ガラスに透明導電性膜を形成することができれば、透明基材としてガラスが適切な用途に対し、安価な透明導電性被膜が形成できる。これによって、24 段落で説明したアルミニウム微粒子で構成された透明導電性膜が製造できる。なお、耐熱ガラスの最高使用温度 500°C 以上であり、カルボン酸アルミニウム化合物の熱分解温度より高く、透明基材として耐熱ガラスが使用できる。また、16 段落で説明した合成樹脂の熱分解が開始する温度が、カルボン酸アルミニウム化合物の熱分解温度より高ければ、透明基材として合成

樹脂の透明フィルムが使用できる。

前記した銅錯体と同様に、アルミニウム化合物は、第一にアルコールに分散し、第二に熱分解でアルミニウムを析出するこれら2つの性質を兼備する。

最初に、アルコールに分散するアルミニウム化合物を説明する。塩化アルミニウムは水に溶け、水酸化アルミニウムと塩酸に加水分解する。また、水酸化アルミニウムはアルコールに分散しない。さらに、硫酸アルミニウムはアルコールに溶解し、アルミニウムイオンが溶出する。また、酸化アルミニウムは、アルコールに分散しない。このため、これらの無機アルミニウム化合物は、アルコールに分散しない。なお、無機物からなる分子ないしはイオンが配位子となって、分子構造の中央に位置するアルミニウムイオンに配位結合したアルミニウム錯イオンを有するアルミニウム錯体は、熱分解で酸化アルミニウムを析出するため、熱分解でアルミニウムを析出する原料にならない。このため、無機アルミニウム化合物は、アルミニウムの原料にならない。

次に、有機アルミニウム化合物は、熱分解でアルミニウムを析出する性質を持つ。有機アルミニウム化合物からアルミニウムが生成される化学反応の中で、最も簡単な処理による化学反応の一つに熱分解反応がある。つまり、有機アルミニウム化合物を昇温するだけで、アルミニウムが析出する。さらに、有機アルミニウム化合物の合成が容易であれば、安価に製造できる。こうした性質を有する有機アルミニウム化合物にカルボン酸アルミニウム化合物がある。

つまり、カルボン酸アルミニウム化合物を構成するイオンの中で、最も大きいイオンはアルミニウムイオンである。従って、カルボン酸アルミニウム化合物におけるカルボキシル基を構成する酸素イオンが、アルミニウムイオンに共有結合すれば、アルミニウムイオンとカルボキシル基を構成する酸素イオンとの距離がイオン同士の距離の中で最も長い。こうした分子構造上の特徴を持つカルボン酸アルミニウム化合物を大気雰囲気中で昇温させると、カルボン酸アルミニウム化合物を構成するカルボン酸の沸点において、カルボン酸とアルミニウムとに分解する。さらに昇温すると、カルボン酸が飽和脂肪酸で構成されれば、カルボン酸が気化熱を奪って気化し、カルボン酸の気化が完了した後にアルミニウムが析出する。なお、還元雰囲気でのカルボン酸アルミニウム化合物の熱分解は、大気雰囲気での熱分解より高温側で進むため、大気雰囲気での熱分解のほうが熱処理費用は安価で済む。また、カルボン酸が不飽和脂肪酸であれば、炭素原子が水素原子に対して過剰になるため、不飽和脂肪酸からなるカルボン酸アルミニウム化合物が熱分解すると、アルミニウムの酸化物が析出する。さらに、カルボキシル基を構成する酸素イオンが配位子となってアルミニウムイオンに近づいて配位結合するカルボン酸アルミニウム化合物は、アルミニウムイオンと酸素イオンとの距離が短くなり、反対に、酸素イオンがアルミニウムイオンと反対側で結合するイオンとの距離が最も長くなる。このようなカルボン酸アルミニウム化合物の熱分解反応では、酸素イオンがアルミニウムイオンと反対側で結合するイオンとの結合部が最初に分断され、この結果、酸化アルミニウムが析出する。

またカルボン酸アルミニウム化合物は合成が容易で、安価な有機アルミニウム化合物である。つまり、カルボン酸を水酸化ナトリウムなどの強アルカリ溶液中で反応させると、カルボン酸アルカリ金属化合物が生成される。このカルボン酸アルカリ金属化合物を、硫酸アルミニウムなどの無機アルミニウム化合物と反応させると、カルボン酸アルミニウム化合物が生成される。以下に、カルボン酸アルミニウム化合物の実施形態を説明する。

カルボン酸アルミニウム化合物の組成式は、 $Al(COOR)_3$ で表わせられる。Rは炭化水素で、この組成式は C_mH_n である（ここでmとnとは整数）。カルボン酸アルミニウム化合物を構成するイオンの中で、分子の中央に位置するアルミニウムイオン Al^{3+} が最も大きい。従って、アルミニウムイオン Al^{3+} とカルボキシル基を構成する酸素イオン O^- とが共有結合する場合は、アルミニウムイオン Al^{3+} と酸素イオン O^- との距離が最大になる。この理由は、アルミニウムイオン原子の共有結合半径は 121 ± 4 pmであり、酸素イオン原子の共有結合半径は 66 ± 2 pmであり、炭素原子の共有結合半径は 73 pmであることによる。このため、アルミニウムイオンとカルボキシル基を構成する酸素イオンとが共有結合するカルボン酸アルミニウム化合物は、カルボン酸の沸点にお

いて、結合距離が最も長いアルミニウムイオンとカルボキシル基を構成する酸素イオンとの結合部が最初に分断され、アルミニウムとカルボン酸とに分離する。さらに昇温すると、カルボン酸が飽和脂肪酸であれば、カルボン酸が気化熱を奪って気化し、カルボン酸の気化が完了した後にアルミニウムが析出する。こうしたカルボン酸アルミニウム化合物として、オクチル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウムなどがある。このようなカルボン酸アルミニウム化合物の多くは、金属石鹸として市販されている安価な工業用薬品である。

さらに、飽和脂肪酸で構成されるカルボン酸アルミニウム化合物について、飽和脂肪酸の沸点が相対的に低ければ、カルボン酸アルミニウム化合物は相対的に低い温度で熱分解し、アルミニウムを析出させる熱処理費用が安価で済む。飽和脂肪酸を構成する炭化水素が長鎖構造である場合は、長鎖が長いほど、つまり、飽和脂肪酸の分子量が大きいほど、飽和脂肪酸の沸点が高くなる。ちなみに、分子量が200.3であるラウリン酸の大気圧での沸点は296℃であり、分子量が284.5であるステアリン酸の大気圧での沸点は361℃である。従って、分子量が相対的に小さい飽和脂肪酸からなるカルボン酸アルミニウム化合物は、熱分解温度が相対的に低くなるので、アルミニウムを析出する原料として望ましい。

また、飽和脂肪酸が分岐鎖構造を有する場合は、直鎖構造の飽和脂肪酸より鎖の長さが短く、沸点が相対的に低くなる。これによって、分岐鎖構造を有する飽和脂肪酸からなるカルボン酸アルミニウム化合物は、相対的に低い温度で熱分解温度する。さらに、分岐鎖構造を有する飽和脂肪酸は極性を持つため、分岐鎖構造を有する飽和脂肪酸からなるカルボン酸アルミニウム化合物も極性を持ち、アルコールなどの極性を持つ有機溶剤に相対的に高い割合で分散する。このような分岐構造の飽和脂肪酸としてオクチル酸がある。すなわち、オクチル酸は構造式が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$ で示され、 CH で $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$ と C_2H_5 とのアルカンに分岐され、 CH にカルボキシル基 COOH が結合する。オクチル酸の大気圧での沸点は228℃であり、前記したラウリン酸より沸点が68℃低い。このため、アルミニウムを析出する原料として、熱分解温度が低いオクチル酸アルミニウムが望ましい。オクチル酸アルミニウムは、大気雰囲気において290℃で熱分解が完了してアルミニウムが析出し、メタノールやn-ブタノールなどに10重量%まで分散する。

以上に説明したように、オクチル酸アルミニウムをアルミニウム微粒子の原料として用いることで、耐熱ガラスないしは合成樹脂の透明フィルムに安価な透明導電性膜を形成することができる。

【0034】

実施形態3

本実施形態は、第一にアルコールに溶解ないしは混和し、第二にアルコール溶解液ないしはアルコール混和液が、アルコールより高い粘度を有し、第三に銅錯体とカルボン酸アルミニウム化合物との少なくともどちらか一方の金属化合物が熱分解する温度より沸点が低い、これら3つの性質を兼備する有機化合物に関する実施形態である。つまり、有機化合物の沸点が、銅錯体が熱分解する温度より低ければ、有機化合物は銅錯体のアルコール分散液と共に懸濁液を構成し、有機化合物の沸点が、カルボン酸アルミニウム化合物が熱分解する温度より低ければ、カルボン酸アルミニウム化合物のアルコール分散液と共に懸濁液を構成し、有機化合物はこれら懸濁液における粘度を調整する調整剤になる。いっぽう、有機化合物の沸点が、銅錯体が熱分解する温度より高く、かつ、カルボン酸アルミニウム化合物が熱分解する温度より低ければ、有機化合物はカルボン酸アルミニウム化合物のアルコール分散液と共に懸濁液を構成する。ちなみに、銅錯体は180-220℃で、カルボン酸アルミニウム化合物は290-400℃で熱分解する。

前記した3つの性質を持つ有機化合物に、カルボン酸エステル類、グリコール類、ないしは、グリコールエーテル類がある。

カルボン酸エステル類は、カルボン酸とアルコールないしはフェノールとの縮合反応で得られ、酢酸エステル類、プロピオン酸エステル類、酪酸エステル類、ビバリン酸エステル

類、カプロン酸エステル類、カプリル酸エステル類、カプリン酸エステル類、ラウリン酸エステル類、ミリスチン酸エステル類、パルミチン酸エステル類、ステアリン酸エステル類などからなる飽和カルボン酸とのエステル類と、アクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、メタクリル酸エステル類、オレイン酸エステル類などからなる不飽和カルボン酸とのエステル類と、安息香酸エステル類、フタル酸エステル類などからなる芳香族カルボン酸とのエステル類など、膨大な数からなるカルボン酸エステル類がある。

さらに、飽和カルボン酸の中で分子量が小さい酢酸とアルコールないしはフェノールとのエステルである酢酸エステル類には、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸オクチル、酢酸ヘプチル、酢酸ベンジル、酢酸フェニル、酢酸ビニルなどの酢酸エステル類がある。酢酸メチルを除く酢酸エステル類は、メタノールより沸点が高く、*n*-ブタノールより沸点が低い。また、メタノールに溶解し、メタノール溶解液は、メタノールより粘度が高い。このため、銅錯体ないしはカルボン酸アルミニウム化合物をメタノールに分散し、この分散液に酢酸メチルを除く酢酸エステル類のいずれかを混合すれば、導電性ペーストが製造される。

例えば、酢酸ビニル(モノマー)はメタノールに溶解し、メタノールより高い粘性を持ち、沸点がメタノールの沸点より高い72.7℃である。従って、銅錯体ないしはカルボン酸アルミニウム化合物をメタノールに分散し、この分散液に酢酸ビニルを混合すると、混合した酢酸ビニルの量に応じて分散液の粘度が増大し懸濁液を構成する。なお酢酸ビニルは、ポリ酢酸ビニルの合成に用いる原料として用いられる汎用的な有機化合物である。

また、飽和脂肪酸の中で分子量が大きいラウリン酸とアルコールとのエステルに、ラウリン酸メチルがある。ラウリン酸メチルは*n*-ブタノールに溶解し、*n*-ブタノールより高い粘性を持ち、沸点は*n*-ブタノールの沸点より高く、銅錯体が熱分解する温度より高く、かつ、カルボン酸アルミニウム化合物が熱分解する温度より低い262℃である。従って、カルボン酸アルミニウム化合物を*n*-ブタノールに分散し、この分散液にラウリン酸メチルを混合すると、混合したラウリン酸メチルの量に応じて分散液の粘度が増大し、懸濁液を構成する。なお、ラウリン酸メチルは、合成繊維油剤、金属油剤、合成潤滑剤、合成樹脂用、化粧品用、界面活性剤の原料として用いられる汎用的な有機化合物である。

以上に、飽和脂肪酸とアルコールとの縮合反応で得られるエステル類について、分子量が小さい酢酸エステル類と、分子量が大きいラウリン酸エステル類について説明した。酢酸エステル類のように分子量が小さい飽和脂肪酸エステル類の多くは、メタノールに溶解し、メタノールより高い粘性を持ち、沸点がメタノールの沸点より高く、銅錯体が熱分解する温度より低い性質を持つため、銅錯体ないしはカルボン酸アルミニウム化合物を金属の原料とする懸濁液を構成する。また、ラウリン酸のように分子量が大きい飽和脂肪酸エステル類の多くは、*n*-ブタノールに溶解し、*n*-ブタノールより高い粘性を持ち、沸点が*n*-ブタノールの沸点より高く、銅錯体が熱分解する温度より高いが、カルボン酸アルミニウム化合物が熱分解する温度より低い性質を持つため、カルボン酸アルミニウム化合物をアルミニウムの原料とする懸濁液を構成する。

いっぽう、分子量が小さい不飽和カルボン酸であるアクリル酸とアルコールとの縮合反応で得られるアクリル酸エステル類に、沸点が80℃のアクリル酸メチル、沸点が100℃のアクリル酸エチル、沸点が132℃のアクリル酸イソブチル、沸点が148℃のアクリル酸ブチル、沸点が214℃のアクリル酸2-エチルヘキシルがある。アクリル酸メチルとアクリル酸エチルとは、メタノールに溶解し、メタノールより高い粘性を持ち、沸点はメタノールの沸点より高い。このため、銅錯体ないしはカルボン酸アルミニウム化合物をメタノールに分散し、この分散液にアクリル酸メチルないしはアクリル酸エチルを混合すると、懸濁液を構成する。また、アクリル酸ブチルとアクリル酸イソブチルとの沸点は、*n*-ブタノールの沸点より高く、銅錯体が熱分解される温度より低い。このため、銅錯体ないしはカルボン酸アルミニウム化合物を*n*-ブタノールに分散し、この分散液にアクリル酸ブチルないしはアクリル酸イソブチルを混合すると、懸濁液を構成する。

また、アクリル酸ブチルは*n*-ブタノールに溶解し、沸点が*n*-ブタノールの沸点より高い148℃である。従って、銅錯体ないしはカルボン酸アルミニウム化合物を*n*-ブタノ

ールに分散し、この分散液にアクリル酸ブチルを混合すると、混合したアクリル酸ブチルの量に応じて分散液の粘度が増大し、懸濁液を構成する。なお、アクリル酸ブチルは、繊維処理剤、粘接着剤、塗料、合成樹脂、アクリルゴム、エマルションの原料として使用される安価な有機化合物である。

また、アクリル酸より分子量が大きい不飽和カルボン酸であるクロトン酸およびメタクリル酸とのエステル類は、前記したアクリル酸エステル類と同様の性質を持つ。

いっぽう、グリコール類には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなどがある。

エチレングリコールは、メタノールおよびn-ブタノールに溶解し、沸点が197℃の液状モノマーである。さらに、ジエチレングリコールは、メタノールおよびn-ブタノールに溶解し、沸点が244℃の液状モノマーである。さらに、プロピレングリコールは、メタノールおよびn-ブタノールと混和し、沸点が188℃の液状モノマーである。さらに、ジプロピレングリコールは、メタノールおよびn-ブタノールと混和し、沸点が232℃の液状モノマーである。また、トリプロピレングリコールは、メタノールおよびn-ブタノールと混和し、沸点が265℃の液状モノマーである。このように、グリコール類の沸点は、銅錯体が熱分解する温度より高く、カルボン酸アルミニウム化合物の熱分解温度より低い。従って、カルボン酸アルミニウム化合物をアルミニウムの原料とする懸濁液を構成する。グリコール類は、樹脂の中間原料として用いるほか、溶剤としての性質に優れ、さらに湿潤作用、保湿作用、保存作用、乳化作用、高沸点、低凝固点などの特長を活かして、食品、医薬品、化粧品、熱媒、冷媒、不凍液などに幅広く用いられる汎用的な有機化合物である。

いっぽう、グリコールエーテル類は、エチレングリコール系エーテルと、プロピレングリコール系エーテルと、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールの末端の水素をアルキル基で置換したジアルキルグリコールエーテルがある。

エチレングリコール系エーテルは、メチルグリコール、メチルジグリコール、メチルトリグリコール、メチルポリグリコール、イソプロピルグリコール、イソプロピルジグリコール、ブチルグリコール、ブチルジグリコール、ブチルトリグリコール、イソブチルグリコール、イソブチルジグリコール、ヘキシルグリコール、ヘキシルジグリコール、2-エチルヘキシルグリコール、2-エチルヘキシルジグリコール、アリルグリコール、フェニルグリコール、フェニルジグリコール、ベンジルグリコール、ベンジルジグリコールなどがある。

このうち、沸点が125℃であるメチルグリコール、沸点が142℃であるイソプロピルグリコール、沸点が171℃であるブチルグリコール、沸点が161℃であるイソブチルグリコール、沸点が159℃であるアリルグリコールは、n-ブタノールに溶解し、n-ブタノールより高い粘性を持ち、沸点はn-ブタノールの沸点より高く、銅錯体が熱分解する温度より低い。このため、銅錯体ないしはカルボン酸アルミニウム化合物をn-ブタノールに分散し、この分散液にこれらのエチレングリコール系エーテルのいずれかを混合した混合液は、懸濁液を構成する。

また、前記した5種類のエチレングリコール系エーテルを除くエチレングリコール系エーテルは、n-ブタノールに溶解し、n-ブタノールより高い粘性を持ち、沸点はn-ブタノールの沸点より高く、銅錯体が熱分解される温度より高いが、カルボン酸アルミニウム化合物が熱分解する温度より低い。このため、カルボン酸アルミニウム化合物をn-ブタノールに分散し、この分散液にこれらのエチレングリコール系エーテルのいずれかを混合した混合液は、懸濁液を構成する。

また、ブチルトリグリコール(以下ではBTGと記す)は、n-ブタノールに溶解し、沸点はカルボン酸アルミニウム化合物が熱分解する温度より低い271℃である。従ってカルボン酸アルミニウム化合物をn-ブタノールに分散し、この分散液にBTGを混合すると、混合したBTGの量に応じて分散液の粘度が増大し、懸濁液を構成する。なおBTGは、塗料、インキ、染料、写真複写液、洗浄剤、電解液、ソリュブルオイル、作動油、プレ

ーキ液、冷媒、凍結防止剤などの原料として用いられる汎用的な有機化合物である。

また、プロピレングリコール系エーテルには、メチルプロピレングリコール、メチルプロピレンジグリコール、メチルプロピレントリグリコール、プロピルプロピレングリコール、プロピルプロピレンジグリコール、ブチルプロピレングリコール、ブチルプロピレンジグリコール、ブチルプロピレントリグリコール、フェニルプロピレングリコール、メチルプロピレングリコールアセテートなどがある。

このうち、沸点が121℃であるメチルプロピレングリコール、沸点が150℃であるプロピルプロピレングリコール、沸点が170℃であるブチルプロピレングリコール、沸点が146℃であるメチルプロピレングリコールアセテートは、*n*-ブタノールに溶解し*n*-ブタノールより高い粘性を持ち、沸点が*n*-ブタノールの沸点より高く、銅錯体が熱分解する温度より低い。このため、銅錯体ないしはカルボン酸アルミニウム化合物を*n*-ブタノールに分散し、この分散液にこれらのエチレングリコール系エーテルのいずれかを混合した混合液は、懸濁液を構成する。

また、前記した4種類のプロピレングリコール系エーテルを除くプロピレングリコール系エーテルは、*n*-ブタノールに溶解し、*n*-ブタノールより高い粘性を持ち、沸点は*n*-ブタノールの沸点より高く、銅錯体が熱分解される温度より高いが、カルボン酸アルミニウム化合物が熱分解する温度より低い。このため、カルボン酸アルミニウム化合物を*n*-ブタノールに分散し、この分散液にこれらのエチレングリコール系エーテルのいずれかを混合した混合液は、懸濁液を構成する。

さらに、ジアルキルグリコールエーテルには、ジメチルグリコール、ジメチルジグリコール、ジメチルトリグリコール、メチルエチルジグリコール、ジエチルジグリコール、ジブチルジグリコール、ジメチルプロピレンジグリコールなどがある。このうち、ジメチルグリコールは、メタノールに溶解し、メタノールより高い粘性を持ち、沸点がメタノールより高い85℃である。このため、銅錯体ないしはカルボン酸アルミニウム化合物をメタノールに分散し、この分散液にジメチルグリコールを混合した混合液は、懸濁液を構成する。また、沸点が162℃であるジメチルジグリコールと沸点が176℃であるジメチルプロピレンジグリコールとは、*n*-ブタノールに溶解し、*n*-ブタノールより高い粘性を持ち、沸点は*n*-ブタノールの沸点より高く、銅錯体が熱分解する温度より低い。このため、銅錯体ないしはカルボン酸アルミニウム化合物を*n*-ブタノールに分散し、この分散液にこれらのジアルキルグリコールエーテルを混合した混合液は、懸濁液を構成する。さらに、前記した3種類のジアルキルグリコールエーテルを除くジアルキルグリコールエーテルは、*n*-ブタノールに溶解し、*n*-ブタノールより高い粘性を持ち、沸点は*n*-ブタノールの沸点より高く、銅錯体が熱分解される温度より高いが、カルボン酸アルミニウム化合物が熱分解する温度より低い。このため、カルボン酸アルミニウム化合物を*n*-ブタノールに分散し、この分散液にこれらのジアルキルグリコールエーテルのいずれかを混合した混合液は、懸濁液を構成する。

なお、エチレングリコール系エーテルとプロピレングリコール系エーテルとは、塗料、インキ、染料、写真複写液、洗浄剤、電解液、ソリュブルオイル、作動油、ブレーキ液、冷媒、凍結防止剤などの原料として用いられる汎用的な有機化合物である。また、ジアルキルグリコールエーテルは、前記の用途に加え、反応溶剤、分離抽出剤、重合溶剤、分解防止及び安定剤、電池やコンデンサの電解液などの原料として用いられる汎用的な有機化合物である。

以上に説明したように、カルボン酸エステル類、グリコール類、ないしは、グリコールエーテル類の中で、冒頭に説明した3つの性質を兼備する有機化合物は、33段落で説明した銅錯体のアルコール分散液と共に懸濁液を構成し、また、34段落で説明したカルボン酸アルミニウム化合物のアルコール分散液と共に懸濁液を構成し、これら懸濁液における粘度を調整する調整剤になる。

【0035】

実施例1

本実施例は、合成樹脂の透明フィルムの表面に、銅微粒子で結合された透明導電性微粒子

の集まりからなる透明導電性膜を形成する実施例である。透明フィルムとしてアクリル樹脂の透明フィルム（例えば、三菱レイヨン株式会社の製品で品番HBS006）を用い、透明導電性微粒子として酸化錫にアンチモンをドーピングした微粒子（以下では、Antimony Tin Oxideを略してATOと記載する。例えば、SIGMA-ALDRICH株式会社の製品で品番549541）を用い、銅微粒子の原料としてテトラアンミン銅イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の硝酸塩であるテトラアンミン銅硝酸塩 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ （例えば、三津和化学薬品株式会社の製品）を用い、有機化合物として酢酸ビニル（モノマー）（例えば昭和電工株式会社の製品）を用いた。アクリル樹脂の透明フィルムの膜厚は $50\text{ }\mu\text{m}$ で、ATO微粒子の大きさは 50 nm より小さく、比表面積は $47\text{ m}^2/\text{g}$ である。なお、透明フィルムはアクリル樹脂に限定されず、16段落に挙げた材質の合成樹脂の透明フィルムが使用できる。また、透明導電性微粒子もATO微粒子に限らず、14段落に挙げた材質の透明導電性微粒子が使用できる。

最初に、テトラアンミン銅硝酸塩の0.2モルに相当する 51 g をメタノールに10重量%の割合で分散する。この分散液に、酢酸ビニル(モノマー)を5重量%の割合で混合する。この混合液を超音波バス(例えば、日本エマソン株式会社の超音波洗浄器Model 8800-J)に投入する。さらに、超音波バスにATO微粒子の 45.2 g （酸化錫の0.3モルに相当）を混合し、超音波バスを10分間稼働させ、超音波の球面波で混合液を攪拌し懸濁液を作成した。

次に、 $10\text{ cm}\times 10\text{ cm}$ のアクリル樹脂フィルムの表面に、懸濁液を $5\text{ }\mu\text{m}$ の厚みでスクリーン印刷した（印刷機は、例えばマイクロテック株式会社の製品MTVC-320）。さらに、アクリル樹脂フィルムを水素ガス雰囲気中で熱処理した。最初に 75°C に昇温してメタノールと酢酸ビニルとを気化した。次に、 200°C に5分間放置し、テトラアンミン銅硝酸塩を熱分解した。

前記の条件で製作した試料について、表面と切断した複数の断面との双方を電子顕微鏡で観察した。電子顕微鏡は、JFEテクノロジー株式会社が所有する極低加速電圧SEMを用いた。この装置は 100 V からの極低加速電圧による表面観察が可能で、さらに導電性の被膜を形成せずに直接試料の表面が観察できる。

最初に、試料の表面と複数の断面との様々な部位からの、反射電子線の $900-1000\text{ V}$ の間にある2次電子線を取り出して画像処理を行った。試料表面はいずれの部位も、2種類の微粒子が観察され、このうち、より大きい粒状の微粒子は、 $40-60\text{ nm}$ の大きさを持ち、表面に突出していた。試料断面は、いずれの部位も、2種類の微粒子の集まりが観察された。このうち、より小さい球状の微粒子は、 50 nm より小さい微粒子で、粒状微粒子で離散的に囲まれていた。なお2種類の微粒子の集まりは、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の厚みを形成していた。

次に、試料の表面と複数の断面との様々な部位からの反射電子線の $900-1000\text{ V}$ の間にあるエネルギーを抽出して画像処理を行い、画像の濃淡で微粒子の材質の違いを観察した。粒状微粒子には濃淡が認められず、同一の原子から構成されていた。いっぽう、球状微粒子には濃淡が認められた。

さらに、試料の表面と複数の断面との様々な部位からの特性X線のエネルギーとその強度を画像処理し、微粒子を構成する元素の種類を分析した。粒状微粒子は銅原子のみで構成されていたため、銅の粒状微粒子である。いっぽう、球状微粒子は、酸素原子と錫原子と極わずかなアンチモン原子で構成され、酸素原子は錫原子の2倍の量であった。このため、球状微粒子はATO微粒子である。

以上の観察結果から、ATO微粒子が銅微粒子で離散的に囲まれ、銅微粒子によってATO微粒子が結合されていることが分かった。

さらに、試料の全光線透過率をヘーズメータによって測定した（例えば、日本電色工業株式会社の分光ヘーズメータ型式NDH7000）。使用したアクリル樹脂の透明フィルムは、 380 nm 以上の可視光の波長領域で93%の全光線透過率を持つが、作成した試料では91%の全光線透過率を示した。

また、試料表面の表面抵抗値を表面抵抗計によって測定した（例えば、シムコジャパン株

式会社の表面抵抗計 S T - 4) 。表面抵抗値は、 $1 \times 10^3 \Omega / \square$ 未満であったため、試料は金属に近い表面抵抗を有する。

さらに、作成した透明導電性膜の透明フィルムへの結合力を、J I S - Z 0 2 3 7 に規定された粘着力の試験方法に基づいて測定した結果、5500 g の荷重に耐えた。このため、透明導電膜は十分なハンドリング性を有し、様々な基材や部品の表面に圧着することができる。

以上に説明した結果から、A T O 微粒子の表面に離散的に析出した銅微粒子が金属結合して A T O 微粒子を結合した透明導電性膜が、透明フィルムの表面に形成された。この透明導電性膜は、ガラスに近い全光線透過率を持ち、金属に近い導電性を持った。

以上の結果を、2 種類の微粒子の結合状態を図 1 に模式的に示した。1 は透明導電性膜で、2 は銅微粒子で、3 は A T O 微粒子である。また、透明フィルムの表面に透明導電性膜が形成された状態を図 2 に模式的に示した。4 は透明導電性膜で、5 はアクリル樹脂の透明フィルムである。

【0036】

実施例 2

本実施例は、合成樹脂の透明フィルムの表面に、アルミニウム微粒子で結合された透明導電性微粒子の集まりからなる透明導電性膜を形成する実施例である。透明フィルムとして P E T 樹脂の透明フィルム（例えば、帝人デュボンフィルム株式会社の製品で銘柄 K）を用い、透明導電性微粒子として実施例 1 における A T O 微粒子を用い、アルミニウム微粒子の原料として、オクチル酸アルミニウム A l (C ₇ H ₁₅ C O O) ₃（例えば、ホープ製薬株式会社の製品）を用い、有機化合物として実施例 1 における酢酸ビニル（モノマー）を用いた。P E T 樹脂フィルムの膜厚は 50 μ m である。なお、透明フィルムは P E T 樹脂に限定されず、16 段落に挙げた材質の合成樹脂の中で、オクチル酸アルミニウムが熱分解する 290 $^{\circ}$ C より高い温度で熱分解が始まる合成樹脂であれば使用できる。また、透明導電性微粒子も A T O 微粒子に限らず、14 段落に挙げた材質の透明導電性微粒子が使用できる。

最初に、オクチル酸アルミニウムの 0.2 モルに相当する 92 g をメタノールに 10 重量 % の割合で分散する。この分散液に、酢酸ビニル（モノマー）を 5 重量 % の割合で混合する。この混合液を実施例 1 で用いた超音波バスに投入する。さらに、超音波バスに A T O 微粒子の 45.2 g（酸化錫の 0.3 モルに相当）を混合し、超音波バスを 10 分間稼働させ、超音波の球面波で混合液を攪拌し懸濁液を作成した。

次に、10 cm $\times$ 10 cm の P E T 樹脂フィルムの表面に実施例 1 と同様に、懸濁液を 5 μ m の厚みでスクリーン印刷した。さらに、P E T 樹脂フィルムを大気雰囲気中で熱処理した。最初に 75 $^{\circ}$ C に昇温してメタノールと酢酸ビニルとを気化した。次に、290 $^{\circ}$ C に 1 分間放置し、オクチル酸アルミニウムを熱分解した。

前記の条件で製作した試料について、実施例 1 と同様に、表面と切断した複数の断面との双方を電子顕微鏡で観察した。

最初に、試料の表面と複数の断面との様々な部位からの反射電子線の 900 - 1000 V の間にある 2 次電子線を取り出して画像処理を行った。試料表面はいずれの部位も、2 種類の微粒子が観察され、このうちより大きい粒状の微粒子は、40 - 60 nm の大きさを持ち、表面に突出していた。試料断面はいずれの部位も、2 種類の微粒子の集まりが観察された。このうちより小さい球状の微粒子は、50 nm より小さい微粒子で、粒状微粒子で離散的に囲まれていた。なお、2 種類の微粒子の集まりは、0.5 μ m の厚みを形成していた。

次に、試料の表面と複数の断面との様々な部位からの反射電子線の 900 - 1000 V の間にあるエネルギーを抽出して画像処理を行い、画像の濃淡で微粒子の材質の違いを観察した。粒状微粒子には濃淡が認められず、同一の原子から構成されていた。いっぽう、球状微粒子には濃淡が認められた。

さらに、試料の表面と複数の断面との様々な部位からの特性 X 線のエネルギーとその強度を画像処理し、微粒子を構成する元素の種類を分析した。粒状微粒子はアルミニウム原子

のみで構成されていたため、アルミニウムの粒状微粒子である。いっぽう、球状微粒子は、酸素原子と錫原子と極わずかなアンチモン原子で構成され、酸素原子は錫原子の2倍の量であった。このため、球状微粒子はATO微粒子である。

以上の観察結果から、ATO微粒子がアルミニウム微粒子で離散的に囲まれ、アルミニウム微粒子によってATO微粒子が結合されていることが分かった。

さらに、試料の全光線透過率を、実施例1と同様に、ヘーズメータによって測定した。使用したアクリル樹脂の透明フィルムは、380nm以上の可視光の波長領域で93%の全光線透過率を持つが、作成した試料では91%の全光線透過率を示した。

また、試料表面の表面抵抗値を実施例1と同様に、表面抵抗計によって測定した。表面抵抗値は、 $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 未満であったため、試料は金属に近い表面抵抗を有する。

さらに、作成した透明導電性膜の透明フィルムへの結合力を、実施例と同様に、JIS-Z0237に規定された粘着力の試験方法に基づいて測定した結果、500gの荷重に耐えた。このため、透明導電膜は十分なハンドリング性を有し、様々な基材や部品の表面に圧着することができる。

以上の結果から、ATO微粒子の表面に離散的に析出したアルミニウム微粒子が金属結合してATO微粒子を結合した透明導電性膜が、透明フィルムの表面に形成された。この透明導電性膜は、ガラスに近い全光線透過率を持ち、金属に近い導電性を持った。

【0037】

透明基材に一体となった透明導電性膜の製造に係わる2つの実施例で説明したが、本発明に係わる透明基材に一体となった透明導電性膜の製造は、これら2つの実施例に限定されない。つまり、実施例1で説明した銅錯体と同様に、分子量が小さい無機物からなる分子ないしはイオンが配位子となって、金属イオンに配位結合した金属錯体を用いることで、銅微粒子に代わる金属微粒子によって、合成樹脂の透明フィルムに透明導電性膜が製造される。また、オクチル酸アルミニウムに代わるオクチル酸金属化合物を用いることで、アルミニウム微粒子に代わる金属微粒子によって、合成樹脂の透明フィルムに透明導電性膜が製造される。さらに、合成樹脂の熱分解が始まる温度が、金属錯体ないしはオクチル酸金属化合物が熱分解する温度より高い性質を持てば、様々な合成樹脂の透明フィルムを透明基材に用いることができる。

また、本発明に係わる透明基材に一体となった透明導電性膜の製造方法は、懸濁液を製造する工程と、懸濁液を透明基材に塗布ないしは印刷する工程と、透明基材を熱処理する工程とからなる僅かに3つの極めて簡単な処理工程からなる。このため、著しく安価に透明基材に一体となった透明導電性膜が製造できる。また、懸濁液を塗布ないしは印刷する透明基材の大きさに制約はない。

本発明における透明基材と一体になった透明導電性膜は、金属化合物の熱分解で析出した金属微粒子によって、透明導電性微粒子を結合させる構成とし、さらに、金属微粒子を構成する金属の屈折率を2.0以下とし、析出した金属微粒子の大きさを可視光線の波長の十分の一とし、透明導電性微粒子の大きさを可視光線の波長の十分の一以下とすることで、可視光線に対する高い透過率と、可視光線に対する高い透明性と、透明導電性微粒子の材質より高い導電性とからなる、これら3つの性質を兼備する透明導電性膜が、透明基材と一体になって製造できる。

【符号の説明】

【0038】

- | | | | | | | | |
|---|--------------|---|------|---|--------|---|--------|
| 1 | 透明導電性膜 | 2 | 銅微粒子 | 3 | ATO微粒子 | 4 | 透明導電性膜 |
| 5 | アクリル樹脂透明フィルム | | | | | | |