

(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 4 月 2 日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/046561 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 5/14 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
C01G 19/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/076039
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 30 日(30.09.2014)
- (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 2013-205140 2013 年 9 月 30 日(30.09.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 米澤 岳洋(YONEZAWA Takehiro); 〒3110102 茨城県那珂市向山 1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 山崎 和彦(YAMASAKI Kazuhiko); 〒3110102 茨城県那珂市向山 1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 竹之下 愛(TAKENOSHITA Ai); 〒3110102 茨城県那珂市向山 1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 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).

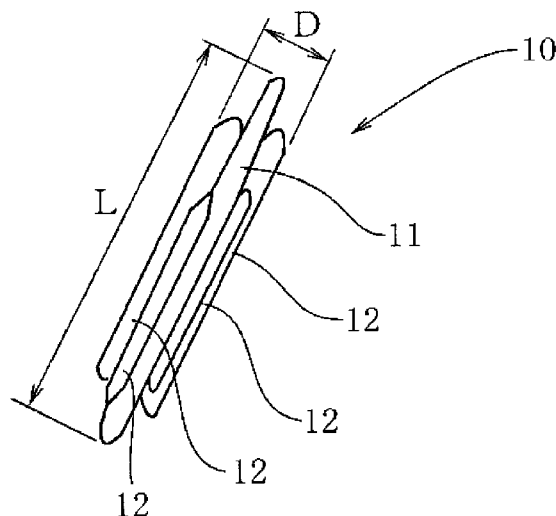
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SURFACE-TREATED ITO CONDUCTIVE FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 表面処理された ITO 導電膜及びその製造方法

[図1A]



(57) Abstract: This ITO conductive film is surface-treated with a surface treatment agent that is composed of a silicic acid ester having four alkoxy groups with two or less carbon atoms or an oligomer of this silicic acid ester, or alternatively surface-treated with a surface treatment agent that is composed of a silane coupling agent having two or more alkoxy groups with two or less carbon atoms and one or more alkyl groups that are selected from among alkyl groups having a terminal amino group or a terminal mercapto group, long-chain alkyl groups having six or more carbon atoms and alkyl groups partially substituted by a fluorine atom.

(57) 要約: この ITO 導電膜は、炭素数が 2 以下であるアルコキシ基を 4 つ有する珪酸エステル又はこの珪酸エステルのオリゴマー体からなる表面処理剤により、或いは炭素数が 2 以下であるアルコキシ基を 2 つ以上有し、かつアミノ基若しくはメルカプト基を末端基に有するアルキル基、炭素数が 6 以上である長鎖のアルキル基、又は一部がフッ素で置換

されたアルキル基のいずれか 1 種のアルキル基を 1 つ以上有するシランカップリング剤からなる表面処理剤により、表面処理される。

明 細 書

発明の名称： 表面処理されたITO導電膜及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高温高湿下において電気抵抗値の上昇を抑制し得る表面処理されたITO導電膜及びその製造方法に関する。本明細書において、ITOとはインジウム錫酸化物(Indium Tin Oxide)をいう。

本願は、2013年9月30日に、日本に出願された特願2013-205140号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] LCD(Liquid Crystal Display)やPDP(Plasma Display Panel)、有機EL(ElectroLuminescence)、タッチパネル等の表示装置には、透明電極が用いられている。この透明電極は、ITO等からなる透明導電材料によって構成されることが多い。このような透明電極は、通常スパッタリング法などで膜状に形成される（例えば、特許文献1参照）。しかしながらスパッタリング装置は高価であり、かつ、成膜の効率が悪く、また、その膜はひび割れし易い等の問題がある。このひび割れの起こりにくい屈曲性に優れたITO導電膜を形成する方法として、スパッタリング法に代わって、ITO導電膜形成用塗料を基板に塗布する方法が提案されている。しかしながら、塗布方式で得られた透明電極は、高温高湿下におかれると、雰囲気中の酸素や水分に起因して電気抵抗値が上昇する傾向にあり、これが信頼性を低下させる一因となっていた。

[0003] この問題を解決するために、塗布方式によるITO導電膜形成用塗料として、耐水性を有するITO粉末のような導電粉の表面を表面処理剤で処理してなる表面処理導電粉と硬化性化合物を含む透明導電材料（例えば、特許文献2参照）や、樹脂とITO粉末のような透明導電粒子とシリカ材料とシランカップリング剤とを含有する透明導電材料（例えば、特許文献3参照）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-315951号公報（段落[0002]）

特許文献2：特開2006-59772号公報（要約、請求項1）

特許文献3：特開2009-135044号公報（要約、請求項1）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記特許文献2及び3に示される透明導電材料により形成されたITO導電膜の透明電極は、高温高湿下であっても水分の影響による電気抵抗値の上昇を抑制することが可能である。

ここで示す従来の高温高湿下とは、例えば、温度60℃、湿度95%RH、750時間等である。

しかしながら、近年では、透明電極の用途が一層多岐にわたっており、従来にも増して厳しい条件下であっても、高温高湿下における透明電極の電気抵抗値の上昇を抑制できるITO導電膜が求められている。

[0006] 本発明の目的は、従来にも増して厳しい条件下であっても、高温高湿下における電気抵抗値の上昇を抑制可能な透明電極である表面処理されたITO導電膜及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の第1の観点は、炭素数が2以下であるアルコキシ基を4つ有する珪酸エステル又はこの珪酸エステルのオリゴマー体からなる表面処理剤により、或いは炭素数が2以下であるアルコキシ基を2つ以上有し、かつアミノ基若しくはメルカプト基を末端基に有するアルキル基、炭素数が6以上である長鎖のアルキル基、又は一部がフッ素で置換されたアルキル基のいずれか1種のアルキル基を1つ以上有するシランカップリング剤からなる表面処理剤により、表面処理されたITO導電膜である。

[0008] 本発明の第2の観点は、第1の観点に基づく発明であって、更に珪酸エス

テルが、炭素数が1のアルキル基を有するテトラメトキシシラン、又は炭素数が2のアルキル基を有するテトラエトキシシランである。

[0009] 本発明の第3の観点は、第1の観点に基づく発明であって、更にシランカップリング剤が、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、及びデシルトリメトキシシランからなる群より選択される何れか一つである。

[0010] 本発明の第4の観点は、第1ないし第3の観点のいずれか1つの観点に基づく表面処理剤を溶剤に溶解した表面処理液の蒸気を容器に入れたITO導電膜に気相暴露することによりITO導電膜の表面を処理するITO導電膜の製造方法であることを特徴とする。

[0011] 本発明の第5の観点は、第1ないし第3の観点のいずれか1つの観点に基づく表面処理剤を溶剤に溶解した表面処理液をITO導電膜の表面に塗布することによりITO導電膜の表面を処理するITO導電膜の製造方法であることを特徴とする。

[0012] 本発明の第6の観点は、第5の観点に基づく発明であって、前記表面処理液のITO導電膜の表面への塗布がスピンコート法又はディップコート法により行われるITO導電膜の製造方法である。

発明の効果

[0013] 元来、ITOの主たる構成要素である In_2O_3 は、Bixbyite構造をなし、蛍石構造から規則的に酸素が抜けた構造と表現できる。この構造はドーパントであるSnの量が増えるなどすると、格子間に酸素を取り込みやすい構造になっている。このためITO導電膜が高温高湿下におかれると、導電膜表面に吸着した水が導電膜を構成するITO粉末表面の酸素空孔や格子間に、 $-\text{OH}$ として結合し、キャリア電子をトラップすることから、ITO導電膜の導電性を低下させる。

[0014] 本発明の第1の観点のITO導電膜は、上述した特定の表面処理剤で処理される。表面処理剤が上記珪酸エステルの場合には、上記導電膜を構成するITO粉末表面の酸素空孔や格子間に珪酸エステルが結合することで、水に対する安定性が大幅に改善されると考えられる。また上記シランカップリング剤の場合には、上記導電膜を構成するITO粉末表面の酸素空孔や格子間にアミノ基若しくはメルカプト基などが結合することで、水に対する安定性が大幅に改善されると考えられる。また、ITOの表面には、既に粒子表面に-OHが存在する。即ち、ITO導電膜を構成する多結晶ITO粒子表面に-OHが存在する。この-OHに上記珪酸エステル又は上記シランカップリング剤が結合することによって、トラップされた電子が開放され、導電性が向上する効果も得られる。この結果、本発明の導電膜は、高温高湿下における電気抵抗値の上昇を抑制することができる。

[0015] 本発明の第2の観点のITO導電膜では、珪酸エステルとして、炭素数が1のアルキル基を有するテトラメトキシシラン、又は炭素数が2のアルキル基を有するテトラエトキシシランを選択する。これら珪酸エステルは、炭素数が小さいため、反応性が高くなる。この結果、珪酸エステルがITO表面に結合しやすい効果がある。

[0016] 本発明の第3の観点のITO導電膜では、シランカップリング剤として、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、及びデシルトリメトキシシランからなる群より選択される何れか一つを選択する。これらのシランカップリング剤は、末端基の持つ立体障害や極性のため、ITO表面にH₂Oが接近することを阻害する効果がある。

図面の簡単な説明

[0017] [図1A]本発明のITO粉末の多結晶ITO粒子の模式斜視図である。

[図1B]本発明のITO粉末の多結晶ITO粒子の模式断面図である。

[図2A]本発明の多結晶ITO粒子、ITO粉末の一形態をTEMによって撮像した10000倍の写真図である。

[図2B]本発明の多結晶ITO粒子、ITO粉末の一形態をTEMによって撮像した50000倍の写真図である。

発明を実施するための形態

[0018] 次に本発明を実施するための形態を図面に基いて説明する。

[0019] <ITO粉末>

図1A及び図1Bに、本発明のITO導電膜を形成するための材料であるITO粉末の一例を示す。本発明のITO導電膜はこのITO粉末によらず、他の方法で製造されるITO粉末により形成することができる。図1A及び図1Bに模式的に示されているように、このITO粉末は、多結晶ITO粒子10からなる。多結晶ITO粒子10は、棒状中心核11と複数の棒状体12からなり、棒状中心核11の長手方向に基本的に同じ向きに沿って棒状中心核11を囲むようにして棒状体12と一体的に形成されている。更に図2A及び図2Bの写真図に示すように、多結晶ITO粒子では、複数の短い棒状体が小枝のように観察され、これらの短い棒状体が棒状中心核の周囲を囲みながら互いに隣接し合いながら同様の方向に並んで棒状中心核に固着していることが観察される。なお、図2A及び図2Bに示すように複数の棒状体のそれぞれの径及び長さは必ずしも同一である必要はなく、その断面形状、表面形状も必ずしも同一である必要はない。

[0020] 図1Aで示される、上記多結晶ITO粒子10の棒状中心核12の長手方向の平均長さLは、0.2～5.0 μ m、好ましくは1.0～5.0 μ mの範囲にある。図1A及び図1Bで示される、多結晶ITO粒子10の前記長手方向に対して垂直な方向の断面における平均直径をDとすると、L/Dが2～20、好ましくは3～10の範囲にある。Lは0.2 μ m未満では、ITO導電膜を形成する基板面に対して垂直に立ち易くなり、ラグビーボールのように倒れやすい効果が得られない。Lが5.0 μ mを越えると、粒子同士のパッキングが悪くなる。またL/Dが2未満では異方性による導電性

向上の効果が得られず、20を越えると塗膜作製時に棒状粒子が破断し、短くなってしまふという不具合を生じる。

[0021] 上記多結晶ITO粒子は、上記の形状を持つため、例えば上記多結晶ITO粒子を用いて塗布型ITOフィルムを製造すると、樹脂フィルムに当該ITO粉末を含む塗料を塗布したときや、前記塗料の塗布面を加圧したときに、多結晶ITO粒子が塗布方向に沿って樹脂フィルム面に配向し易い。即ち、上記多結晶ITO粒子は樹脂フィルム面に転がって横たわり易い。また、上記ITO粒子は多結晶であるため、粒界で適度なずれが生じる。その結果、粒子間の空隙が充填され易くなり、多結晶ITO粒子間が密になる。従って、上記ITO粒子を用いて透明電極である導電膜を形成したときに、より導電膜の電気抵抗を下げ、良好な導電性が得られる。またそればかりでなく、多結晶ITO粒子間が充填される結果、当該ITO粉末を含む塗料を透明基板やフィルム上に塗布したとき塗布層が緻密組織になり、これにより薄膜太陽電池の受光面やオプティカルデバイスの透明電極である導電膜の光透過率を良好とし、かつヘーズを低下させることができる。

[0022] <ITO粉末の製造方法>

先ず、第1の工程として、スズ塩とインジウム塩とを所定の割合で秤量混合し、当該混合物を純水に溶解してスズ塩とインジウム塩との混合溶液とし、当該混合溶液とアルカリとを反応させて、スズ含有水酸化インジウムの懸濁液を生成させる。混合の方法としては、スズ塩とインジウム塩との混合水溶液へ、アンモニア等のアルカリを添加して反応させる方法が好ましい。スズ塩とインジウム塩との混合水溶液へ、アルカリを添加すると、異方性粒子が生成し易い上に、アルカリ添加の際の温度、添加速度及び／又は粒子濃度を制御することによって、生成する水酸化物粒子の大きさや軸比を制御できる。

[0023] 更に、この実施の形態では、所定周波数の超音波を混合中の上記反応液に照射する。この超音波の付与により、ITO棒状中心核の周囲にこのITO棒状中心核より短い複数のITO棒状体が、ITO棒状中心核の長手方向と

同様の向きに沿いかつ I T O 棒状中心核を囲むように一体的に形成された多結晶 I T O 粒子からなる I T O 粉末を製造することができる。超音波の周波数は 20 ~ 10000 kHz とする。周波数が、20 kHz 未満では超音波の攪拌効果が弱く、一方、10000 kHz を越えると超音波の出力が落ちて、十分な効果が得られない。周波数は更に 20 ~ 1000 kHz とすることが好ましい。

[0024] 超音波を上記の懸濁液に付与する所定時間は、周波数や中和液の容量等によって適宜調整する必要がある。例えば、超音波の周波数が 100 kHz のときで、反応液の容量が 1 L のときには超音波を照射しながら、アルカリを滴下する時間は、20 ~ 600 分が好ましい。超音波の付与時間は短すぎると、超音波照射の効果が十分に得られない不具合があり、長すぎると、粒子が長くなりすぎる不具合がある。超音波が反応液に均一に付与されるように、反応液の液面は超音波照射装置の液面（照射装置から反応器へ超音波を伝える媒体）と同一になるようにする。この超音波の付与によって、異方性 I T O 粒子の単体同士の凝集を防ぐと同時に、I T O 棒状中心核の周囲に中心核より短い複数の I T O 棒状体が、I T O 棒状中心核の長手方向と同様の向きに沿いかつ I T O 棒状中心核を囲むように固着された多結晶 I T O 粒子を得ることができる。

[0025] ここで、スズ及びインジウムの塩としては、塩酸塩、硫酸塩、又は硝酸塩などがあるが、一般的には塩酸塩が好ましい。また、アルカリとしては、アンモニア、苛性ソーダ、苛性カリ、又はそれらの炭酸塩が用いられるが、スズ含有水酸化インジウムのスラリー生成後における不純物を削減する観点からアンモニアを用いることが好ましい。

[0026] 生成したスズ含有水酸化インジウムのスラリーを前記懸濁液の固液分離により採集し、純水により不純物を洗浄することで、純度を高めたスズ含有水酸化インジウムのケーキが得られる。得られたケーキを、室温以上、望ましくは 80 °C 以上の温度で乾燥することにより、スズ含有水酸化インジウムの乾燥粉が得られる。

- [0027] スズ含有水酸化インジウム中において、スズは水酸化インジウムのインジウムと置換している場合もあるが、酸化スズ及び／又は水酸化スズとして水酸化インジウムと共沈している場合もあり、酸化スズ及び／又は水酸化スズとして水酸化インジウムと非晶質の混合体となっている場合もある。
- [0028] 上述したように、スズ含有水酸化インジウムの粒子径は、水酸化物を得る工程で決定される。具体的には、反応温度を40～90℃の範囲に、反応時間（全中和にかかる時間）を20～600分の範囲に、最終粒子濃度を0.01～3mol／リットルの範囲にそれぞれ制御することで所望の粒径を有するスズ含有水酸化インジウムを得ることができる。
- [0029] ここで、例えば多結晶ITO粒子の平均長さLが1μm、平均直径Dが0.2μmであるスズ含有水酸化インジウムの針状粒子を合成する場合には、反応温度を60℃、反応時間（全中和にかかる時間）を75分、最終粒子濃度を0.5mol／リットルとすれば良い。一方、上記スズ含有水酸化インジウムの針状粒子より平均長さの小さな粒子を製造する場合は、反応温度を低く設定するか、反応速度を短くするか又は粒子濃度を高くすればよい。なお、最終的に生成される多結晶ITO粒子のサイズは、当該スズ含有水酸化物のサイズによりほぼ決定される。即ち、当該スズ含有水酸化物はITO粒子へ変化する際、平均長さL及び平均直径D共に70～80％程度収縮する。
- [0030] 次に、第2の工程である、得られたスズ含有水酸化インジウムを焼成する工程について説明する。この焼成工程の目的は、スズ含有水酸化インジウムから、酸化物であるITOを生成させること及び得られるITOの結晶に酸素欠損を与えることである。従って、この焼成工程はITOの結晶に酸素欠損を与えるために不活性ガスと還元性ガスとを混合した弱還元雰囲気下で行われる。通常、弱還元雰囲気として、窒素やヘリウム、アルゴン等の不活性ガスに、水素や一酸化炭素、アンモニアガス、アルコールを混合した混合ガスが用いられる。混合ガスにおける各ガスの混合比率はITOの結晶に付与しようとする酸素欠損量により適宜決定される。但し混合ガスの還元力が強

すぎると、スズ含有水酸化インジウムは In_2O_3 、金属 In 等になってしまう。また、水素や一酸化炭素等の混合比率は、混合ガスが大気中で爆発限界を越えない程度の濃度にするのが望ましい。

[0031] 焼成工程では、初めに焼成が行われ、続いて還元処理が行われる。焼成では、スズ含有水酸化インジウムを脱水して酸化インジウムにする。焼成温度は $300\sim 1000^\circ\text{C}$ である。 300°C 以上で完全な酸化物を得ることができ、 1000°C 以下でITO粒子間同士の激しい焼結を回避できる。好ましい焼成温度は $350\sim 800^\circ\text{C}$ 以下である。焼成時間は0.1時間以上であればよいが、脱水反応が終了すれば、それ以上は不要である。雰囲気は大気とする。

[0032] 焼成後の還元処理は、好ましくは $200\sim 500^\circ\text{C}$ 未満の温度で上述した弱還元雰囲気下で行われる。 200°C 以上あれば酸素欠損を付与でき、 500°C 未満であれば、適当な還元力が得られるので絶縁性の In_2O_3 が生成されない。還元処理時間は0.5～5時間である。0.5時間未満では酸素欠損の形成が不十分であり、5時間を越えても優位な変化が見られない。以上の工程を経て、多結晶ITO粒子からなるITO粉末を得ることができる。このように不活性ガスにアルコールを混合した混合ガスで焼成したITO粉末では、粉末表面にOH基が多いことから、後述する表面処理剤である珪酸エステル又はシランカップリング剤がこのOH基と結合しやすいため、珪酸エステル又はシランカップリング剤による表面処理の効果がより高く、高温高湿下におけるITO導電膜の電気抵抗値の上昇をより一層抑制することができる。

[0033] <ITO導電膜形成用塗料の製造方法>

上記ITO粉末を、分散媒のアルコール系溶液100質量%に対して1～70質量%の割合となるように混合し、ミキサーで攪拌することにより、ITO導電膜形成用塗料を調製する。ITO粉末の分散媒としては、エタノール、2-ブタノール、1-プロパノール等のアルコール系溶液が例示される。ITO粉末はこのアルコール系溶液100質量%に対して1～70質量%

の範囲で添加混合するとよい。1質量%未満では導電膜に十分な厚さの膜を形成するのが困難となり、70質量%を越えると分散液の粘度が高く、塗布が困難となる。また必要に応じて上記ITO導電膜形成用塗料をホモジェナイザーやビーズミル粉砕機等に入れて、この塗料中のITO粉末を粉砕処理する。更に必要に応じて、抵抗を悪化させない範囲で、シリカゾルゲルやアクリル樹脂等のバインダを上記ITO導電膜形成用塗料に添加することができる。

[0034] <表面処理するまでのITO導電膜の製造方法>

表面処理するまでのITO導電膜は、例えば次のようにして製造される。予めITO導電膜を形成するための基材を作製しておく。この基材は、片面にポリウレタンが塗布されたポリエチレンテレフタレート（PET）等の第1のフィルムであって、この第1のフィルムのうちポリウレタンが塗布されていない面をガラス基板上に両面粘着テープ等を用いて貼付けて作製される。まず、ITO導電膜形成用塗料を、ガラス基板上に固定された基材上にバーコート法、ダイコート法、ドクターブレード法等により塗布した後に、乾燥させる。次にITO導電膜形成用塗料が塗布された基材をガラス基板から剥離し、基材のうちITO導電膜形成用塗料の塗布面にPET等の第2のフィルムを重ね合せ、この状態でロールプレス機にてロール圧力100～2000kg/cm、送り出し速度10～50cm/分の条件で圧力を加えた後に、第2のフィルムを剥離する。これによりフィルム上にITO導電膜が形成される。

[0035] <ITO導電膜の表面処理剤>

上記ITO導電膜は表面処理剤により表面処理される。ここで、表面処理剤としては、炭素数が2以下であるアルコキシ基を4つ有する珪酸エステル又はこの珪酸エステルのオリゴマー体からなる表面処理剤、或いは炭素数が2以下であるアルコキシ基を2つ以上有し、かつアミノ基（ $-R-NH_2$ 、 $-R-NHR$ 、 $-R-NR^1R^2$ ）若しくはメルカプト基（ $-R-SH$ ）を末端基に有するアルキル基、炭素数が6以上である長鎖のアルキル基、又は一部がフッ素

で置換されたアルキル基のいずれか1種のアルキル基を1つ以上有するシランカップリング剤からなる表面処理剤が用いられる。ここでR、R¹、R²はそれぞれアルキル基である。

前記珪酸エステル又は珪酸エステルのオリゴマー体からなる表面処理剤によれば、多結晶ITO導電膜表面に珪酸エステル又は珪酸エステルの加水分解体が結合した構成が得られる。また、前記シランカップリング剤からなる表面処理剤によれば、多結晶ITO導電膜表面基にアミノ基又はメルカプト基が結合した構成、若しくは多結晶ITO導電膜表面に（シランカップリング剤のアルコキシ基）又は（アルコキシ基の加水分解で生じたシラノール基）が結合した構成が得られる。多結晶ITO導電膜表面の水酸基と表面処理剤との結合構成は、ITO導電膜表面の-OHを介するものである。

[0036] 炭素数が2以下であるアルコキシ基を4つ有する珪酸エステルとしては、テトラメトキシシラン（炭素数1）、又はテトラエトキシシラン（炭素数2）が例示され、上記珪酸エステルのオリゴマーとしては、テトラメトキシシラン（炭素数1）の3～5量体、又はテトラエトキシシラン（炭素数2）の3～5量体が例示される。

[0037] また炭素数が2以下であるアルコキシ基を2つ以上有し、かつアミノ基若しくはメルカプト基を末端基に有するアルキル基を1つ以上有するシランカップリング剤としては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、又は3-メルカプトプロピルトリメトキシシランが例示される。

[0038] また炭素数が2以下であるアルコキシ基を2つ以上有し、かつ炭素数が6以上の長鎖のアルキル基を1つ以上有するシランカップリング剤としては、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン又はデシルトリメトキシシランが例示される。

[0039] 更に炭素数が2以下であるアルコキシ基を2つ以上有し、かつ一部にフッ素で置換されたアルキル基を1つ以上有するシランカップリング剤としては

、トリフルオロプロピルトリメトキシシランが例示される。なお、本発明の珪酸エステルは、ITO粒子表面に結合した後、 SiO_2 としてネットワークを組みやすい、複数のエステル結合を持つものが好ましい。

[0040] <ITO導電膜の表面処理方法（表面処理を含むITO導電膜の製造方法）>

（１）表面処理剤の気相暴露法

先ず、表面処理剤の濃度が10～100質量%となるようにこの表面処理剤を溶剤に溶解して表面処理液を作製する。この溶剤には、アルコール、ケトン、水又はこれらを含む混合溶媒を用いることができる。次いで、この表面処理液中で20～150℃に予熱した窒素ガスをバブリングすることにより、窒素ガスに表面処理剤を含ませる。内容積5Lのガラス製の容器に、上記の方法で作製したITOフィルムを入れ、表面処理剤の蒸気を含ませたガスを、0.1～5L／分で1～180分間流通させることにより、ITOフィルムの表面処理を行う。表面処理剤の濃度、ガス流量、流通時間、ガス温度がそれぞれ上記下限値未満では十分な表面処理効果が得られず、上記上限値を超えると、表面処理効果が得られないと同時に、表面処理液がITO膜表面に結露し易く、好ましくない。

[0041] （２）表面処理剤の塗布法

塗布法の代表例として、スピンコート法及びディップコート法を説明する。スピンコート法では、先ず、表面処理剤の濃度が0.1～10質量%となるようにこの表面処理剤を溶剤に溶解して表面処理液を作製する。この溶剤には、アルコール、ケトン、水又はこれらを含む混合溶媒を用いることができる。次いで、上記の方法で作製したITOフィルムを水平に配置して回転させ、その表面に上記表面処理液を滴下することにより、ITOフィルムの表面処理を行う。表面処理剤の濃度が上記下限値未満では表面処理効果が十分に得られず、上記上限値を超えると過剰な表面処理液がフィルム上に残留することで、ITO膜にムラが生じてしまうため、好ましくない。スピコートの回転速度は好ましくは100～5000rpmであるが、膜にムラが生

じない範囲であれば、この範囲に限定されない。

[0042] 次にディップコート法を説明する。まず、表面処理剤の濃度が0.01～10質量%となるようにこの表面処理剤を溶剤に溶解して表面処理液を作製する。この溶剤には、アルコール、ケトン、水又はこれらを含む混合溶媒を用いることができる。次いで、この表面処理液中に、上記の方法で作製したITOフィルムを0.1～60分間浸漬（ディッピング）した後、乾燥させることにより、ITOフィルムの表面処理を行う。表面処理剤の濃度が上記下限値未満では表面処理効果が十分に得られず、上記上限値を超えると過剰な表面処理液がフィルム上に残留し、これによりITO膜に処理ムラが生じてしまうため、好ましくない。乾燥には特に制限はないが、残液によりムラが生じやすいことから、エアガン等で残液を吹き飛ばすことが好ましい。なお、塗布法は、スピンコート法、ディップコート法に限らず、他のコーティング法も本発明に用いることができる。

[0043] ＜ITO導電膜の評価方法＞

上記のように表面処理された透明導電膜について、以下のようにして表面抵抗の評価を行った。即ち、上記のように表面処理された透明導電膜の予め定められた測定点につき、三菱油化製Lorestal MCP-T400を用いて表面の電気抵抗を測定し、その測定値を初期電気抵抗値とした。その後、85℃、相対湿度85%RHに制御された恒温恒湿槽内に、2000時間透明導電膜を保管した後に、初期抵抗測定時に定めた測定点において再度表面の電気抵抗の値を測定し、これを加湿後電気抵抗値とした。そして、下記式に基づいて変化率を算出した。なお、ここで相対湿度は大気圧下、温度85℃／湿度85%における相対湿度である。

$$\text{変化率} = [\text{加湿後電気抵抗値} / \text{初期電気抵抗値}]$$

実施例

[0044] 次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

[0045] ＜実施例1～12、比較例1～6＞

前述した方法で、多結晶ITO粒子の平均長さLが1μm、平均直径Dが

0. 2 μm であるスズ含有水酸化インジウムの針状粒子を作製した。この針状粒子の作製に際し、前述した超音波の周波数は34 kHzであり、その付与時間は60分であり、スズ及びインジウムの塩は塩酸塩であり、アルカリはアンモニアである。得られたケーキを110℃で乾燥した。焼成は窒素の不活性ガス雰囲気中で、600℃、3時間行った。焼成後の還元処理は、水素を3%添加した窒素ガス雰囲気中で、300℃、2時間行った。

[0046] こうして得られたITO粉末を、分散媒に対して25質量%の割合となるように添加混合し、超音波ホモジェナイザーで30分間攪拌して分散させることにより、ITO導電膜形成用塗料を調製した。このITO導電膜形成用塗料を、前述した透明導電膜の製造方法に従って、PETフィルム上に、バーコート法で成膜し、この膜にロール圧力700 kg/cm、送り出し速度30 cm/分で圧力を加えることで、PETフィルム上に形成されたITO導電膜を得た。

[0047] このようにして得られたITO導電膜を5 cm×5 cmの大きさに切り出して、表1に示す表面処理剤を用いて、前述した処理法で表面処理した。このとき、気相暴露法による表面処理は、ガラス製の容器に上記の方法で作製したITOフィルムを入れ、表面処理剤の蒸気を含ませたガスを、0.5 L/分で60分間流通させることにより行った。このガスは、80℃の予熱した窒素ガスを、表面処理液中でバブリングすることにより、窒素ガスに表面処理剤を含ませて得たものである。スピンコート法による表面処理は、表面処理剤の濃度が1質量%となるようにエタノールで希釈した表面処理液を、上記の方法で作製した5 cm角のITOフィルムに500 μl 滴下し、500 rpmで60秒間回転させることにより行った。ディップコート法（浸漬法）による表面処理は、表面処理剤の濃度が1質量%となるようにエタノールで希釈した表面処理液に、上記の方法で作製した5 cm角のITOフィルムを1分間浸漬した後に、エアガンで残液を吹き飛ばし、室温で乾燥させた。

[0048] <比較試験1及び評価>

実施例1～12及び比較例1～6の表面処理されたITO導電膜を前述し

た評価方法に基づいて、各膜毎に初期電気抵抗値と加湿後電気抵抗値を測定した。そのうえで、加湿後電気抵抗値を初期電気抵抗値で除して変化率を求めた。その結果を表1に示す。

[0049] [表1]

	表面処理剤	表面処理方法	初期抵抗値 (Ω/sq)	加湿後抵抗値 (Ω/sq)	変化率 (倍)
実施例 1	テトラメキシラン	気相暴露	313.1	1910	6.1
実施例 2	テトラメキシランの 3~5 量体	スピコート	340.4	2689	7.9
実施例 3	テトラエキシラン	浸漬	291.6	2245	7.7
実施例 4	テトラエキシランの 3~5 量体	スピコート	326.1	3163	9.7
実施例 5	N-2-(アミノエチル) -3-アミノプロピル トリメキシラン	浸漬	316.7	823	2.6
実施例 6	3-アミノプロピル トリメキシラン	浸漬	286.7	602	2.1
実施例 7	3-メルカプトプロピル メチルジメキシラン	浸漬	321.2	739	2.3
実施例 8	3-メルカプトプロピル トリメキシラン	浸漬	346.7	624	1.8
実施例 9	トリフルオロプロピル トリメキシラン	気相暴露	275.5	964	3.5
実施例 10	ヘキシルトリメキシラン	浸漬	330.6	1025	3.1
実施例 11	デシルトリメキシラン	スピコート	327.4	1473	4.5
実施例 12	ヘキシルトリエトキシラン	スピコート	322.5	1445	4.5
比較例 1	表面処理なし		295.6	14957	50.6
比較例 2	ビニルトリメキシラン	気相暴露	349.4	12233	30.2
比較例 3	p-スチルメキシラン	気相暴露	338.2	14204	42.0
比較例 4	ヘキサメチルジシラザン	スピコート	433.2	21313	49.2
比較例 5	フェニルトリメキシラン	浸漬	376.7	13712	36.4
比較例 6	ジメチルジメキシラン	浸漬	369.6	11014	29.8

[0050] 表1から明らかなように、表面処理なしのITO導電膜の比較例1では、加湿後電気抵抗値が $14957\ \Omega/\text{sq}$ (ohms per square)と大きくなり、初期電気抵抗値から加湿後電気抵抗値への変化率が50.6倍と大きくなった。これに対し、テトラメトキシシラン、テトラメトキシシランの3~5量体、テトラエトキシシラン及びテトラエトキシシランの3~5量体で表面処理したITO導電膜の実施例1~4では、加湿後電気抵抗値が $1910\sim 3163\ \Omega/\text{sq}$ と小さくなり、初期電気抵抗値から加湿後電気抵抗値への変化率が6.1~9.7倍と小さくなった。これにより炭素数が2以下であるアルコキシ基を4つ有する珪酸エステルからなる表面処理剤により、又はこれらの珪酸エステルのオリゴマー体からなる表面処理剤により、表面処理されたITO導電膜は、加湿後電気抵抗値が比較的低く、かつ高温高湿下であっても、電気抵抗値の上昇を十分に抑制できることが判った。

[0051] また、表1から明らかなように、アミノ基を末端基ではなく中央に有するヘキサメチルジシラザンで表面処理したITO導電膜の比較例4では、加湿後電気抵抗値が $21313\ \Omega/\text{sq}$ と大きくなり、初期電気抵抗値から加湿後電気抵抗値への変化率が49.2倍と大きくなった。これに対し、アミノ基を末端基に有するN-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、及び3-アミノプロピルトリメトキシシランで表面処理したITO導電膜の実施例5及び6では、加湿後電気抵抗値が $823\ \Omega/\text{sq}$ 及び $602\ \Omega/\text{sq}$ と小さくなり、初期電気抵抗値から加湿後電気抵抗値への変化率が2.6倍及び2.1倍と小さくなった。またメルカプト基を末端基に有する3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、及び3-メルカプトプロピルトリメトキシシランで表面処理したITO導電膜の実施例7及び8では、加湿後電気抵抗値が $739\ \Omega/\text{sq}$ 及び $624\ \Omega/\text{sq}$ と小さくなり、初期電気抵抗値から加湿後電気抵抗値への変化率が2.3倍及び1.8倍と小さくなった。これにより炭素数が2以下であるアルコキシ基を2つ以上有し、かつアミノ基若しくはメルカプト基を末端基に有するアルキル基を1つ以上有するシランカップリング剤からなる表面処理剤により、表面処理されたITO

O導電膜は、加湿後電気抵抗値が比較的低く、かつ高温高湿下であっても、電気抵抗値の上昇を十分に抑制できることが判った。

[0052] また、表1から明らかなように、炭素数が6以上である長鎖のアルキル基を有しないビニルトリメトキシシラン、p-スチリルメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、及びジメチルジメトキシシランで表面処理したITO導電膜の比較例2、3、5及び6では、加湿後電気抵抗値が $11014 \sim 14204 \Omega/\text{sq}$ と大きくなり、初期電気抵抗値から加湿後電気抵抗値への変化率が $29.8 \sim 42.0$ 倍と大きくなった。これに対し、炭素数が6以上である長鎖のアルキル基を有するヘキシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン及びヘキシルトリエトキシシランで表面処理したITO導電膜の実施例10、11及び12では、加湿後電気抵抗値が $1025 \sim 1473 \Omega/\text{sq}$ と小さくなり、初期電気抵抗値から加湿後電気抵抗値への変化率が $3.1 \sim 4.5$ 倍と小さくなった。これにより炭素数が2以下であるアルコキシ基を2つ以上有し、かつ炭素数が6以上である長鎖のアルキル基を1つ以上有するシランカップリング剤からなる表面処理剤により、表面処理されたITO導電膜は、加湿後電気抵抗値が比較的低く、かつ高温高湿下であっても、電気抵抗値の上昇を十分に抑制できることが判った。

[0053] 更に、表1から明らかなように、一部がフッ素で置換されたアルキル基を有するトリフルオロプロピルトリメトキシシランで表面処理したITO粉末を用いてITO導電膜を形成した実施例9では、加湿後電気抵抗値が $964 \Omega/\text{sq}$ と小さくなり、初期電気抵抗値から加湿後電気抵抗値への変化率が 3.5 倍と小さくなった。これにより炭素数が2以下であるアルコキシ基を2つ以上有し、かつ一部がフッ素で置換されたアルキル基を1つ以上有するシランカップリング剤からなる表面処理剤により、表面処理されたITO導電膜は、加湿後電気抵抗値が比較的低く、かつ高温高湿下であっても、電気抵抗値の上昇を十分に抑制できることが判った。

符号の説明

[0054] 10 多結晶ITO粒子

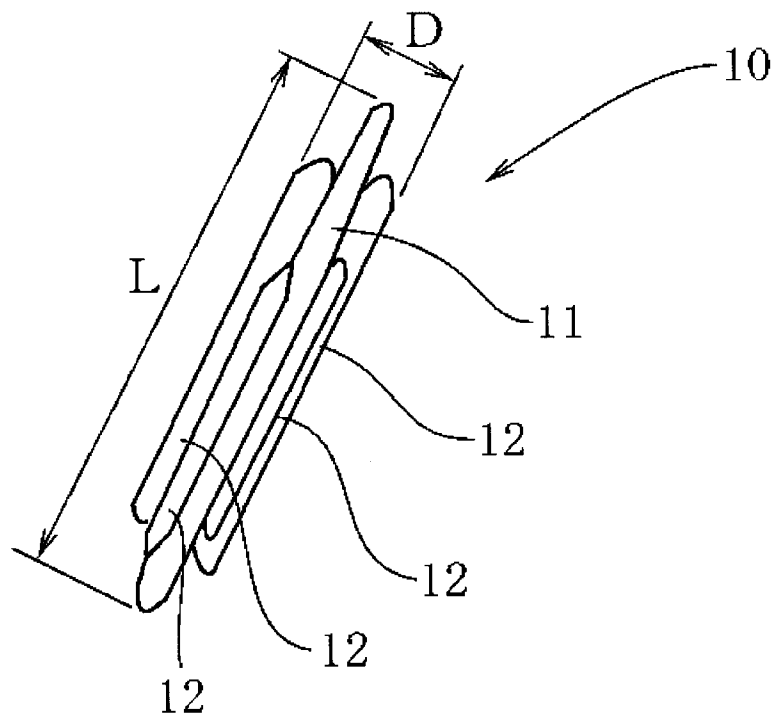
1 1 棒状中心核

1 2 棒状体

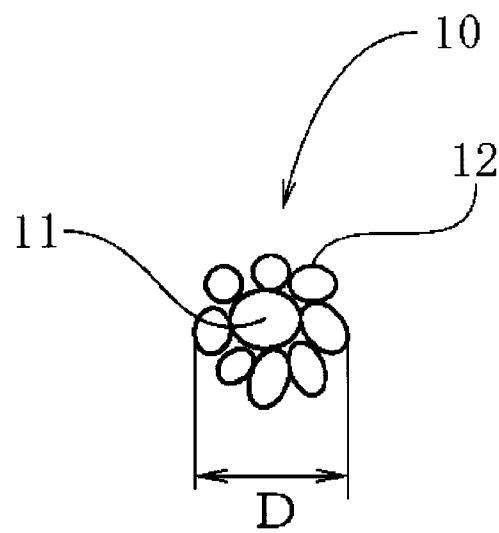
請求の範囲

- [請求項1] 炭素数が2以下であるアルコキシ基を4つ有する珪酸エステル又はこの珪酸エステルのオリゴマー体からなる表面処理剤により、或いは炭素数が2以下であるアルコキシ基を2つ以上有し、かつアミノ基若しくはメルカプト基を末端基に有するアルキル基、炭素数が6以上である長鎖のアルキル基、又は一部がフッ素で置換されたアルキル基のいずれか1種のアルキル基を1つ以上有するシランカップリング剤からなる表面処理剤により、表面処理されたITO導電膜。
- [請求項2] 前記珪酸エステルが、炭素数が1のアルキル基を有するテトラメトキシシラン、又は炭素数が2のアルキル基を有するテトラエトキシシランである請求項1に記載のITO導電膜。
- [請求項3] 前記シランカップリング剤が、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、及びデシルトリメトキシシランからなる群より選択される何れか一つである請求項1に記載のITO導電膜。
- [請求項4] 請求項1ないし3のいずれか1項に記載の表面処理剤を溶剤に溶解した表面処理液の蒸気を容器に入れたITO導電膜に気相暴露することによりITO導電膜の表面を処理するITO導電膜の製造方法。
- [請求項5] 請求項1ないし3のいずれか1項に記載の表面処理剤を溶剤に溶解した表面処理液をITO導電膜の表面に塗布することによりITO導電膜の表面を処理するITO導電膜の製造方法。
- [請求項6] 前記表面処理液のITO導電膜の表面への塗布がスピンコート法又はディップコート法により行われる請求項5に記載のITO導電膜の製造方法。

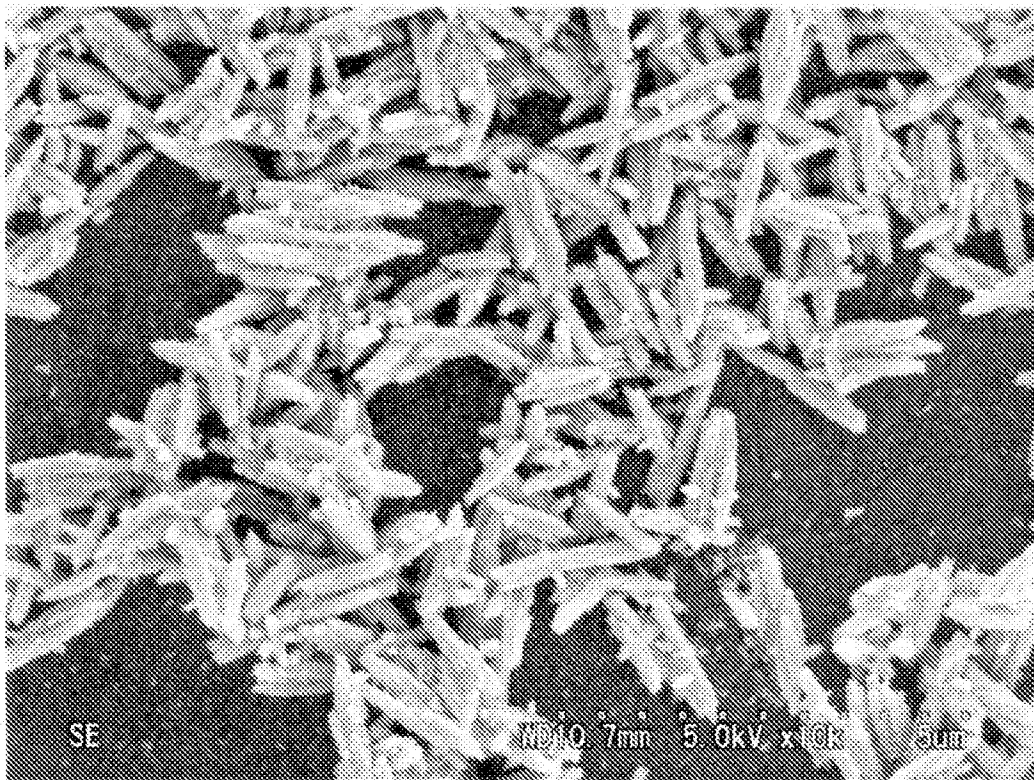
[図1A]



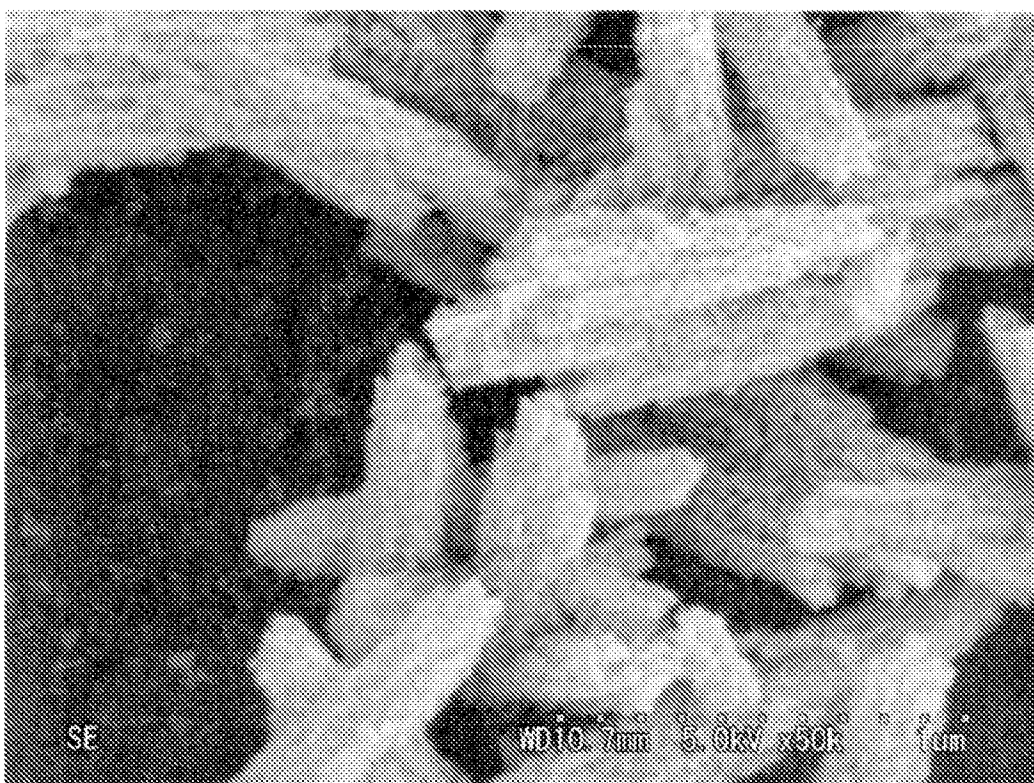
[図1B]



[図2A]



[図2B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/076039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B5/14(2006.01)i, C01G19/00(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, C01G19/00, 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	JP 8-165147 A (Mitsubishi Materials Corp.), 25 June 1996 (25.06.1996), paragraphs [0033], [0054], [0055] (Family: none)	1-6
X	JP 2005-166350 A (Ulvac, Inc.), 23 June 2005 (23.06.2005), claim 1; paragraphs [0040], [0041] (Family: none)	1-6
X	JP 9-263716 A (Mitsubishi Materials Corp.), 07 October 1997 (07.10.1997), claim 1; paragraphs [0014], [0030] (Family: none)	1-6

☒ 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
31 October, 2014 (31.10.14)

Date of mailing of the international search report
11 November, 2014 (11.11.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/076039

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-020951 A (Kaneka Corp.), 28 January 2010 (28.01.2010), claim 4 (Family: none)	1-6

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, C01G19/00(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, C01G19/00, 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	JP 8-165147 A（三菱マテリアル株式会社）1996. 06. 25, 0033, 0054, 0055 段落 （ファミリーなし）	1-6
X	JP 2005-166350 A（株式会社アルバック）2005. 06. 23, 請求項 1, 0040, 0041 段落 （ファミリーなし）	1-6

☒ 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

3 1 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 1 . 1 1 . 2 0 1 4

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）

赤樫 祐樹

4 X

3 4 3 8

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

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 9-263716 A (三菱マテリアル株式会社) 1997. 10. 07, 請求項 1, 0014, 0030 段落 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2010-020951 A (株式会社カネカ) 2010. 01. 28, 請求項 4 (ファミリーなし)	1-6