

(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 7 月 23 日(23.07.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/107603 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/12 (2006.01) *C08K 3/08* (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) *H01B 5/14* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01) *H01B 13/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/006276
- (22) 国際出願日: 2014 年 12 月 16 日(16.12.2014)
- (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 2014-004362 2014 年 1 月 14 日(14.01.2014) 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 1—2 ゲートシティ大崎イーストタワー 8 F 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 3 6 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: DISPERSION, TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM, INFORMATION-INPUT DEVICE, ELECTRONIC APPLIANCE, AND PROCESS FOR PRODUCING TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(54) 発明の名称: 分散液、透明導電膜、情報入力装置、電子機器、及び透明導電膜の製造方法

(57) Abstract: A dispersion of metal nanowires which has the high property of wetting substrates is provided without impairing the dispersibility of the metal nanowires and the performances of a transparent conductive film to be formed, such as transparency and electrical conductivity. Also provided are an even and thin transparent conductive film formed from the dispersion, an information-input device and an electronic appliance which include the transparent conductive film, and a process for producing the transparent conductive film. The dispersion comprises metal nanowires, an aqueous medium, and a transparent resin material, has an energy for wetting an alkali-free glass of 80 mJ/m² or less, a viscosity of 45 cP or less, and a ratio of the mass (X) of the transparent resin material to the mass (A) of the metal nanowires, X/A, of 1-5.

(57) 要約: 金属ナノワイヤーの分散性や、成膜される透明導電膜の透明性、導電性等の性能を損ねることなく、基材との濡れ性の高い金属ナノワイヤーの分散液を提供する。また、該分散液を成膜した均一で薄膜の透明導電膜、前記透明導電膜を用いた情報入力装置及び電子機器、並びに前記透明導電膜の製造方法を提供する。金属ナノワイヤーと、水系溶媒と、透明樹脂材料とを含み、無アルカリガラスとの濡れエネルギーが 80 mJ/m² 以下であり、粘度が 45 cP 以下であり、前記透明樹脂材料の質量 (X) と前記金属ナノワイヤーの質量 (A) との比率 (X/A) が 1~5 である分散液。



WO 2015/107603 A1

明 細 書

発明の名称：

分散液、透明導電膜、情報入力装置、電子機器、及び透明導電膜の製造方法

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2014-004362号（2014年1月14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、金属ナノワイヤーを含有する分散液、透明導電膜、前記透明導電膜を有する情報入力装置、前記透明導電膜を有する電子機器、及び前記透明導電膜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に記載の方法では、

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] 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て分散液を調製し、該分散液を基材上に塗布、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、金属ナノワイヤーの分散性を高めるため、前記液体としては水系溶媒が多く使用される。しかしながら、水系溶媒は、表面張力が高く、基材との濡れ性が低いため、基材への塗布時に塗布ハジキを生じやすい、という問題がある。これにより、透明導電膜の膜厚を薄くし、かつ、金属ナノワイヤーを膜内に均一に分布させることが困難となる。このような塗布ハジキの問題を低減する手段としては、基材表面に親水化処理を施す、親水性ポリマーを塗布する、又はシランカップリング剤若しくはチタンカップリング剤を塗布して加水分解する、等の基材表面を処理する手段が知られる（例えば、特許文献4参照）。

しかしながら、基材表面の処理ではなく、分散液自体の物性を変更して、分散液の基材との濡れ性を高める手段については知られていなかった。

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

特許文献4：特開2009-224183号公報

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、金属ナノワイヤーの分散性や、成膜される透明導電膜の透明性、導電性等の性能を損ねることなく、基材との濡れ性の高い金属ナノワイヤーの分散液を提供することを目的とする。また、該分散液を成膜した均一で薄膜の透明導電膜、該透明導電膜を用いた情報入力装置及び電子機器、並びに該透明導電膜の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 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> 金属ナノワイヤーと、水系溶媒と、透明樹脂材料とを含み、無アルカリガラスとの濡れエネルギーが 80 mJ/m^2 以下であり、粘度が 45 cP 以下であり、前記透明樹脂材料の質量(X)と前記金属ナノワイヤーの質量(A)との比率(X/A)が1~5である、ことを特徴とする分散液である。

該<1>に記載の分散液は、水系溶媒を溶剤として用いているため、金属ナノワイヤーの分散性が高く、一方で、無アルカリガラスとの濡れエネルギーが低いため、基材との濡れ性が高い。また、前記分散液は、濡れエネルギーと粘度の両方が低いため、基材上に薄膜で均一な透明導電膜を形成しやすい。さらに、透明樹脂材料と金属ナノワイヤーの質量比率を規定することで

、導電性と成膜しやすさとの両方を実現することを可能とした。

なお、ここでいう「粘度」とは、J I S K 7 1 1 7 に準拠して測定した値を指すものとする。

<2> 前記水系溶媒が、水であるか、又は、水と親水性有機溶媒とを質量比 1 : 1 ~ 2 0 : 1 の割合で含む混合溶媒である、前記<1>に記載の分散液である。

<3> 前記親水性有機溶媒が、炭素数 1 ~ 3 のアルコールの少なくとも 1 種を含む、前記<1>又は<2>に記載の分散液である。

<4> 前記水系溶媒の表面張力が 6 0 m N / m 以下である、前記<1>又は<2>に記載の分散液である。

なお、ここでいう「表面張力」とは、J I S K 6 7 6 8 に準拠して測定した値を指すものとする。

<5> 粘度が 1 0 c P ~ 3 0 c P である、前記<1>又は<2>に記載の分散液である。

<6> 前記透明樹脂材料の質量 (X) と前記金属ナノワイヤーの質量 (A) との比率 (X / A) が 1 ~ 3 である、前記<1>又は<2>に記載の分散液である。

[0011] <7> 前記<1>又は<2>に記載の分散液が透明基材上に成膜されて形成される、ことを特徴とする透明導電膜である。

該<7>に記載の透明導電膜においては、前記<1>又は<2>に記載の分散液を成膜して形成することで、薄膜で均一に形成され、導電性の高い透明導電膜とすることができる。

<8> 表面抵抗値 ($\Omega / \square$) の標準偏差が 2 0 未満である、前記<7>に記載の透明導電膜である。

<9>

膜厚が 1 5 0 n m 以下である、前記<7>に記載の透明導電膜である。

[0012] <10> 透明基材と、前記透明基材上に成膜された前記<7>に記載の透明導電膜と、を備えることを特徴とする情報入力装置である。

< 1 1 > 表示パネルと、前記表示パネル上に成膜された前記< 7 >に記載の透明導電膜と、を備えることを特徴とする電子機器である。

該< 1 0 >に記載の情報入力装置及び該< 1 1 >に記載の電子機器においては、薄膜で均一であり、かつ、導電性の高い透明導電膜を使用することで、軽量で、消費電力量の低いものとすることができる。

[0013] < 1 2 > 金属ナノワイヤーと、水系溶媒と、透明樹脂材料とを含む分散液を調製する工程と、透明基材上に前記分散液を成膜する工程とを含み、前記分散液の無アルカリガラスとの濡れエネルギーが 80 mJ/m^2 以下であり、粘度が 45 cP 以下であり、前記透明樹脂材料の質量（X）と前記金属ナノワイヤーの質量（A）との比率（ X/A ）が $1\sim 5$ である、ことを特徴とする透明導電膜の製造方法である。

該< 1 2 >に記載の透明導電膜の製造方法においては、薄膜で均一であり、かつ、導電性の高い透明導電膜を製造することができる。

発明の効果

[0014] 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、金属ナノワイヤーの分散性や、成膜される透明導電膜の透明性、導電性等の性能を損ねることなく、基材との濡れ性の高い金属ナノワイヤーの分散液を提供することができる。また、該分散液を成膜した均一で薄膜の透明導電膜、該透明導電膜を用いた情報入力装置及び電子機器、並びに前記透明導電膜の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]濡れエネルギーの測定原理を示す図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の分散液、透明導電膜、情報入力装置、電子機器、及び透明導電膜の製造方法について、構成要素ごとに説明する。なお、本発明における、粘度、濡れエネルギー、接触角、表面張力等のパラメータは、特に記載のない限り、 25°C での値を示すものとする。

[0017] （分散液）

本発明の分散液は、少なくとも、金属ナノワイヤーと、水系溶媒と、透明樹脂材料とを含み、さらに必要に応じてその他の成分を含む。また、本発明の分散液は、無アルカリガラスとの濡れエネルギーが 80 mJ/m^2 以下であり、粘度が 45 cP 以下であり、透明樹脂材料の質量（X）と金属ナノワイヤーの質量（A）との比率（X/A）が1～5である。

分散液の各種成分、物性及び製造方法について、以下に説明する。

[0018] <金属ナノワイヤー>

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、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、AgやCuが、導電性が高い点で、好ましい。

[0019] 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、1nm超500nm以下が好ましく、10nm～100nmがより好ましい。

前記金属ナノワイヤーの平均短軸径が、1nm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、500nm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（Haze）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。

[0020] 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、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 超且つ $1,000\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ま

しく、 $10\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ がより好ましい。

前記金属ナノワイヤーの平均長軸長が、 $1\mu\text{m}$ 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、 $1,000\mu\text{m}$ 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。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。

$$\text{長軸長} = \text{投影面積} / \text{投影径}$$

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。

[0021] 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。

[0022] 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（ $0.001\text{g}/\text{m}^2\sim 1.000\text{g}/\text{m}^2$ ）が得られないことがあり、10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。

[0023] <水系溶媒>

本発明において「水系溶媒」とは、水を主成分とする溶媒を指すものとする。前記水系溶媒は、水を主成分とする限り、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、水か、又は水と親水性有機溶媒とを質量比 1 : 1 ~ 20 : 1、特に 7 : 3 ~ 9 : 1 の割合で含む混合溶媒が好ましい。

前記水系溶媒の水と親水性有機溶媒との質量比において、水の質量割合が 95 % を超えると（親水性有機溶媒の質量を 1 とした場合の水の質量が 20 を超えると）、後述の分散液の濡れエネルギーを規定の範囲内とすることが困難となり、後述のように界面活性剤等の使用を要する。また、水の質量割合が 50 % 未満であると（親水性有機溶媒の質量を 1 とした場合の水の質量が 1 未満であると）、分散液中の金属ナノワイヤーの分散性が低くなる、という問題が生じ得る。一方、水と親水性有機溶媒との質量比が前記特に好ましい範囲内（7 : 3 ~ 9 : 1）であると、分散液の濡れエネルギーを十分に低下させ、かつ、金属ナノワイヤーの分散性を高めることができる。

[0024] 前記親水性有機溶媒としては、水と相溶性を有する有機溶媒である限り、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。これらの中でも、水との相溶性の観点から、SP 値が 9.5 以上、特に 11.0 以上のものが好ましい。これらの親水性有機溶媒は 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、炭素数 1 ~ 3 のアルコールの少なくとも 1 種を好適に使用できる。前記炭素数 1 ~ 3 のアルコールの中でも、水との相溶性、入手容易性、環境負荷等の点で、エタノールが好ましい。

[0025] 前記水系溶媒としては、有機溶媒を含有しない水のみを使用することもで

きる。その場合、水系溶媒の表面張力が、後述の好適な表面張力の範囲内となるよう、界面活性剤を添加することが好ましい。

前記界面活性剤としては、水と混合可能であり、かつ、水系溶媒の表面張力を好適な範囲内とし得るものである限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、T r i t o n X-100、T w e e n 80、などを好適に使用できる。

前記界面活性剤の濃度としては、水系溶媒の表面張力を後述の好適な表面張力の範囲内にし得る濃度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、前記界面活性剤としてT r i t o n X-100を使用する場合は、前記分散液中0.001質量%~0.05質量%が好ましい。

[0026] <<表面張力>>

前記水系溶媒の表面張力は、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、60mN/m以下が好ましく、50mN/m以下がより好ましい。前記水系溶媒の表面張力が前記好ましい範囲内及び前記より好ましい範囲内のいずれかであると、後述の分散液の濡れエネルギーを規定する範囲とすることが容易となる。なお、ここでいう「表面張力」とは、J I S K 6768に準拠して測定した値を指すものとする。

[0027] <透明樹脂材料（バインダー）>

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、塩化ビニルー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。

[0028] 前記透明樹脂材料の配合量は、前記金属ナノワイヤーの配合量に基づいて決定され、前記透明樹脂材料は、透明樹脂材料の質量（X）と金属ナノワイヤーの質量（A）との比率（ X/A ）が1～5となる量で配合される。前記比率（ X/A ）としては、1～5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、1～3が好ましく、2～3がより好ましい。前記比率（ X/A ）が、1未満であると、透明導電膜の安定した成膜が困難となり、5を超えると、金属ナノワイヤーのネットワークが十分に構築されず、十分な導電性が得られにくい。一方、前記比率（ X/A ）が前記好ましい範囲内及び前記より好ましい範囲内のいずれかであると、透明導電膜の安定した成膜と、高い導電性の両方を実現することができる。

[0029] <その他の成分>

前記その他の成分としては、特に制限なく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、分散剤、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。

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] <分散液の物性>

<<粘度>>

前記分散液の粘度としては、45 cP以下である限り、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、10 cP～30 cPが好ましく、10 cP～20 cPがより好ましい。前記分散液の粘度が45 cPを超えると、透明導電膜の薄膜で均一に形成することが困難となり、厚膜に形成した場合は、表面抵抗値が高くなりやすい。一方、前記分散液の粘度が、前記好ましい範囲内及び前記より好ましい範囲内のいずれかであると、透明基材上への塗布が容易で、かつ、透明導電膜を薄膜で均一に形成しやすい分散液とすることができる。

なお、ここでいう粘度とは、JIS K 7117に準拠して測定した値を指すものとする。

[0032] <<濡れエネルギー>>

本発明において「濡れエネルギー」とは、下記の原理により測定、算出される値を指すものとする。

図1に示すように、固体1の表面上の液滴2は、ある接触角 θ をもって静止する。このとき、固体1の表面張力を γ_{SV} 、液滴2の表面張力を γ_{LV} 、固液界面の界面張力を γ_{SL} とすると、Youngの式(1)が成り立つ。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad \cdots (1)$$

ここで、濡れエネルギー $W\alpha$ (J/m^2) とは、固体－液体の界面を、固体－気体、液体－気体の2つの界面に分割するのに必要な力であり、Dupreの式(2)で定義される。

$$W\alpha = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad \dots (2)$$

上記式(1)及び(2)より、Young-Dupreの式(3)が導かれる。

$$W\alpha = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad \dots (3)$$

したがって、濡れエネルギー $W\alpha$ は、液体の表面張力及び固体表面上の液滴の接触角 θ の測定値より算出することができる。

[0033] 本発明の分散液の濡れエネルギーは、分散液の表面張力 γ_{LV} 及び、無アルカリガラス表面上の分散液の液滴の接触角 θ を測定して算出するものとする。

本発明において「無アルカリガラス」とは、撥水コーティング等の処理がなされておらず、その表面に不純物を有しない、平面状の無垢ガラスを指すものとする。斯かる無アルカリガラスとしては、例えば、日本電気硝子社製、OA-10Gを使用することができる。本発明における「無アルカリガラス」は、さらに、前記無垢ガラスを洗浄し、表面にホコリ等の不純物を有しない状態とすることを要する。前記無垢ガラスの洗浄方法としては、ガラス表面の不純物を除去できる方法である限り、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、プラズマ洗浄、などが挙げられる。

なお、本発明の「無アルカリガラス」は、上記の材料、洗浄方法を用い、最終的に純水の液滴の接触角 θ が $64^\circ \sim 73^\circ$ となったものを使用する。

[0034] 前記分散液の濡れエネルギーとしては、 $80 \text{ mJ}/\text{m}^2$ 以下である限り、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、 $60 \text{ mJ}/\text{m}^2$ 以下が好ましく、 $50 \text{ mJ}/\text{m}^2$ 以下がより好ましい。前記分散液の濡れエネルギーが $80 \text{ mJ}/\text{m}^2$ を超えると、分散液を透明基材上に塗布する際に、塗布ハジキを生じ、均一に成膜することが困難となる。一方、前記分散液の濡れエネルギーが、前記好ましい範囲内及びより好ましい範囲内のいずれかであると、分散液を薄膜で均一に成膜しやすくなる。

[0035] (透明導電膜)

本発明の透明導電膜は、前記分散液が透明基材上に成膜されて形成される。

[0036] <透明基材>

前記透明導電膜は、透明基材上に形成される。本発明において「透明基材」とは、可視光に対して透過性を有する材料で構成された基材を指す。前記透明基材の材料としては、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、無機材料、プラスチック材料、などが挙げられる。前記透明基材としては、透明導電膜を有する透明電極に必要とされる膜厚を有する透明基材である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、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、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、などが挙げられる。

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 $5\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ 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。

[0037] <金属ナノワイヤー>

前記透明導電膜に使用される金属ナノワイヤーの材料、平均短軸径、平均長軸径については、前記分散液に使用される金属ナノワイヤーと同様である。

前記透明導電膜における前記金属ナノワイヤーの目付量は、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。

[0038] <透明導電膜の物性>

<<厚さ>>

前記透明導電膜の厚さとしては、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、 150 nm 以下が好ましく、 $30\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ がより好ましい。

前記透明導電膜の厚みが、 150 nm を超えると、表面抵抗値が上がり、十分な導電性が得られないことがある。一方、前記透明導電膜の厚みが、前記より好ましい範囲内であると、軽量で、かつ高い導電性を有する透明導電膜を形成し得る。

[0039] <<表面抵抗値（ $\Omega/\square$ ）>>

前記透明導電膜の表面抵抗値としては、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、 $20\Omega/\square \sim 200\Omega/\square$ が好ましく、 $50\Omega/\square \sim 150\Omega/\square$ がより好ましく、 $80\Omega/\square \sim 120\Omega/\square$ が特に好ましい。

前記表面抵抗値が $20\Omega/\square$ 未満であると、透明導電膜の透明性や電極非視認性が低下することがあり、 $200\Omega/\square$ を超えると、十分な導電性が得

られないことがある。一方、前記表面抵抗値が、前記より好ましい範囲内及び特に好ましい範囲内のいずれかであると、透明性、電極非視認性が高く、かつ、十分な導電性を有する透明導電膜を形成し得る。

[0040] <<表面抵抗値 ($\Omega/\square$) の標準偏差>>

前記透明導電膜の表面抵抗値 ($\Omega/\square$) の標準偏差としては、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、20未満が好ましく、10未満がより好ましく、5未満が特に好ましい。前記透明導電膜の表面抵抗値 ($\Omega/\square$) の標準偏差が20以上であると、透明導電膜内に局所的に表面抵抗値の高い部分を有することとなり、全体の表面抵抗値を下げ、一定以上の導電性を確保する必要が生じることがある。この場合、より多くの金属ナノワイヤーを使用して表面抵抗値を下げる必要が生じ、これにより、透明導電膜の透明性、電極非視認性が低下する虞がある。一方、透明導電膜の表面抵抗値 ($\Omega/\square$) の標準偏差が、前記好ましい範囲内、より好ましい範囲及び特に好ましい範囲内のいずれかであると、効率よく、高い透明性及び導電性を有する透明導電膜が得られる。

なお、本発明の透明導電膜の表面抵抗値の標準偏差は、透明導電膜表面上の任意の5箇所～30箇所（例えば、12箇所）における表面抵抗値について算出した値を指すものとする。

[0041] (透明導電膜の製造方法)

本発明の透明導電膜の製造方法は、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、その他の工程を含む。

[0042] <分散液調製工程>

前記分散液調製工程は、前記金属ナノワイヤーと、前記水系溶媒と、前記透明樹脂材料と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、混練、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。

[0043] <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、前記透明基材に付与して分散膜を形成する（透明基材上に前記分散液を成膜する）工程である。

前記分散液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。前記分散液の付与により、前記透明基材上に金属ナノワイヤーの分散膜が形成される。

[0044] <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。

[0045] <<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。

[0046] <<硬化工程>>

前記硬化工程は、前記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及び前記特に好ましい範囲内のいずれかであると、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。

[0047] (情報入力装置)

本発明の情報入力装置は、少なくとも、公知の透明基材と、本発明の透明導電膜とを備え、さらに必要に応じて、その他の公知の部材（例えば、特許第4893867号参照）を備える。

前記情報入力装置としては、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、特許第4893867号に示されるような、タッチパネル、などが挙げられる。

[0048] (電子機器)

本発明の電子機器は、少なくとも、公知の表示パネルと、本発明の透明導電膜とを備え、さらに必要に応じて、その他の公知の部材（例えば、特許第4893867号参照）を備える。

前記電子機器としては、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、特許第4893867号に示されるような、テレビ、デジタルカメラ、ノート型パーソナルコンピュータ、ビデオカメラ、携帯端末装置、などが挙げられる。

実施例

[0049] 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。

[0050] (比較例1)

＜銀ナノワイヤーインク（分散液）の調製＞

下記の配合にて、銀ナノワイヤーインクを調製した。

(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（透明樹脂材料）：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) 溶媒：水：配合量99.80質量部

[0051] ＜濡れエネルギーの測定＞

調製した銀ナノワイヤーインクの表面張力を、JIS K 6768に準拠して測定した。なお、分散液調製前の溶媒の表面張力についても、同様の方法で測定した。

次いで、前記銀ナノワイヤーインクの液滴の無アルカリガラスに対する接触角を測定した。無アルカリガラスとしては、日本電気硝子社製、OA-10G、厚さ0.7mmの無アルカリガラスを、プラズマ洗浄（ヤマト科学社製プラズマクリーナーV1000を使用）したものを使用した。前記銀ナノワイヤーインクの前記無アルカリガラスに対する接触角の測定は、JIS R 3257に準拠して実施した。

上記の方法で測定された表面張力 γ (mN/m) 及び接触角 θ (°) の値より、下記式を用いて濡れエネルギー W (mJ/m²) を算出した。

$$W [\text{mJ/m}^2] = \gamma [\text{mN/m}] (1 + \cos \theta)$$

[0052] ＜粘度の測定＞

調製した銀ナノワイヤーインクの粘度を、JIS K 7117に準拠して測定した。

[0053] ＜透明導電膜の形成＞

以下の手順で、透明導電膜を形成した。

基材としては、透明基材（PETフィルム（商品名：U34）：東レ株式会社製、膜厚 $125\mu\text{m}$ ）を使用した。

調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 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 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、銀ナノワイヤーインク中の溶媒を乾燥除去した。

その後、オーブン中で 120°C 、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 $1\text{m}/\text{分}$ で処理した。

[0054] <表面抵抗値の測定>

透明導電膜の表面に抵抗率計EC-80P（ナプソン社製）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、その平均値を表面抵抗値とした。測定結果を表1に示す。

12箇所の表面抵抗値について、標準偏差を算出し、以下の基準で評価を行った。

○・・・表面抵抗値の標準偏差が10未満

△・・・表面抵抗値の標準偏差が10以上20未満

×・・・表面抵抗値の標準偏差が20以上

[0055] （実施例1）

比較例1において、溶媒を、水：配合量99.80質量部とする代わりに、（i）水：配合量89.80質量部、（ii）エタノール：配合量10.00質量部としたこと以外は、比較例1と同様に、銀ナノワイヤーインクの調製及び透明導電膜の形成を行い、銀ナノワイヤーインクの濡れエネルギー及び粘度、並びに、透明導電膜の表面抵抗値を測定した。結果を表1に示す。

[0056] （実施例2）

実施例 1 において、溶媒を、(i) 水：配合量 89.80 質量部、(ii) エタノール：配合量 10.00 質量部とする代わりに、(i) 水：配合量 79.80 質量部、(ii) エタノール：配合量 20.00 質量部としたこと以外は、実施例 1 と同様に、銀ナノワイヤーインクの調製及び透明導電膜の形成を行い、銀ナノワイヤーインクの濡れエネルギー及び粘度、並びに、透明導電膜の表面抵抗値を測定した。結果を表 1 に示す。

[0057] (実施例 3)

実施例 1 において、溶媒を、(i) 水：配合量 89.80 質量部、(ii) エタノール：配合量 10.00 質量部とする代わりに、(i) 水：配合量 69.80 質量部、(ii) エタノール：配合量 30.00 質量部としたこと以外は、実施例 1 と同様に、銀ナノワイヤーインクの調製及び透明導電膜の形成を行い、銀ナノワイヤーインクの濡れエネルギー及び粘度、並びに、透明導電膜の表面抵抗値を測定した。結果を表 1 に示す。

[0058] (実施例 4)

実施例 1 において、増粘剤を未添加とし、溶媒を (i) 水：配合量 89.80 質量部、(ii) エタノール：配合量 10.00 質量部とし、バインダーの配合量を 0.15 質量部とする代わりに、増粘剤（東亜合成社製、A-20L）を 0.05 質量部添加し、溶媒を (i) 水：配合量 89.78 質量部、(ii) エタノール：配合量 10.00 質量部とし、バインダーの配合量を 0.13 質量部としたこと以外は、実施例 1 と同様に、銀ナノワイヤーインクの調製及び透明導電膜の形成を行い、銀ナノワイヤーインクの濡れエネルギー及び粘度、並びに、透明導電膜の表面抵抗値を測定した。結果を表 1 に示す。

[0059] (実施例 5)

実施例 4 において、増粘剤の配合量を 0.05 質量部とし、溶媒を (i) 水：配合量 89.78 質量部、(ii) エタノール：配合量 10.00 質量部とし、バインダーの配合量を 0.13 質量部とする代わりに、増粘剤の配合量を 0.10 質量部とし、溶媒を (i) 水：配合量 89.75 質量部、(

i i) エタノール：配合量 10.00 質量部とし、バインダーの配合量を 0.10 質量部としたこと以外は、実施例 4 と同様に、銀ナノワイヤーインクの調製及び透明導電膜の形成を行い、銀ナノワイヤーインクの濡れエネルギー及び粘度、並びに、透明導電膜の表面抵抗値を測定した。結果を表 1 に示す。

[0060] (実施例 6)

実施例 5 において、増粘剤の配合量を 0.10 質量部とし、溶媒を (i) 水：配合量 89.75 質量部、(i i) エタノール：配合量 10.00 質量部とする代わりに、増粘剤の配合量を 0.30 質量部とし、溶媒を (i) 水：配合量 89.55 質量部、(i i) エタノール：配合量 10.00 質量部としたこと以外は、実施例 5 と同様に、銀ナノワイヤーインクの調製及び透明導電膜の形成を行い、銀ナノワイヤーインクの濡れエネルギー及び粘度、並びに、透明導電膜の表面抵抗値を測定した。結果を表 1 に示す。

[0061] (比較例 2)

実施例 4 において、増粘剤の配合量を 0.05 質量部とし、溶媒を (i) 水：配合量 89.78 質量部、(i i) エタノール：配合量 10.00 質量部とし、バインダーの配合量を 0.13 質量部とする代わりに、増粘剤の配合量を 0.80 質量部とし、溶媒を (i) 水：配合量 89.10 質量部、(i i) エタノール：配合量 10.00 質量部とし、バインダーの配合量を 0.05 質量部としたこと以外は、実施例 4 と同様に、銀ナノワイヤーインクの調製及び透明導電膜の形成を行い、銀ナノワイヤーインクの濡れエネルギー及び粘度、並びに、透明導電膜の表面抵抗値を測定した。結果を表 1 に示す。

[0062] (比較例 3)

実施例 4 において、溶媒を (i) 水：配合量 89.78 質量部、(i i) エタノール：配合量 10.00 質量部とし、バインダーの配合量を 0.13 質量部とする代わりに、溶媒を (i) 水：配合量 89.88 質量部、(i i) エタノール：配合量 10.00 質量部とし、バインダーの配合量を 0.0

3質量部としたこと以外は、実施例4と同様に、銀ナノワイヤーインクの調製及び透明導電膜の形成を行い、銀ナノワイヤーインクの濡れエネルギー及び粘度、並びに、透明導電膜の表面抵抗値を測定した。結果を表1に示す。

[0063] (実施例7)

比較例3において、溶媒を(i)水：配合量89.88質量部、(ii)エタノール：配合量10.00質量部とし、バインダーの配合量を0.03質量部とする代わりに、溶媒を(i)水：配合量89.85質量部、(ii)エタノール：配合量10.00質量部とし、バインダーの配合量を0.05質量部としたこと以外は、比較例3と同様に、銀ナノワイヤーインクの調製及び透明導電膜の形成を行い、銀ナノワイヤーインクの濡れエネルギー及び粘度、並びに、透明導電膜の表面抵抗値を測定した。結果を表1に示す。

[0064] (実施例8)

比較例3において、溶媒を(i)水：配合量89.88質量部、(ii)エタノール：配合量10.00質量部とし、バインダーの配合量を0.03質量部とする代わりに、溶媒を(i)水：配合量89.65質量部、(ii)エタノール：配合量10.00質量部とし、バインダーの配合量を0.25質量部としたこと以外は、比較例3と同様に、銀ナノワイヤーインクの調製及び透明導電膜の形成を行い、銀ナノワイヤーインクの濡れエネルギー及び粘度、並びに、透明導電膜の表面抵抗値を測定した。結果を表1に示す。

[0065] (比較例4)

比較例3において、溶媒を(i)水：配合量89.88質量部、(ii)エタノール：配合量10.00質量部とし、バインダーの配合量を0.03質量部とする代わりに、溶媒を(i)水：配合量89.50質量部、(ii)エタノール：配合量10.00質量部とし、バインダーの配合量を0.40質量部としたこと以外は、比較例3と同様に、銀ナノワイヤーインクの調製及び透明導電膜の形成を行い、銀ナノワイヤーインクの濡れエネルギー及び粘度、並びに、透明導電膜の表面抵抗値を測定した。結果を表1に示す。

[0066] (実施例9)

比較例 1 において、界面活性剤を未添加とし、水の配合量を 99.80 質量部とする代わりに、界面活性剤（アルドリッチ社製、T r i t o n X-100）0.02 質量部を配合し、水の配合量を 99.78 質量部としたこと以外は、比較例 1 と同様に、銀ナノワイヤーインクの調製及び透明導電膜の形成を行い、銀ナノワイヤーインクの濡れエネルギー及び粘度、並びに、透明導電膜の表面抵抗値を測定した。結果を表 1 に示す。

[0067] [表1]

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例2	比較例3	実施例7	実施例8	比較例4	実施例9
銀ナノワイヤー	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
バインダー	0.15	0.15	0.15	0.15	0.13	0.10	0.10	0.05	0.03	0.05	0.25	0.40	0.15
増粘剤	-	-	-	-	0.05	0.10	0.30	0.80	0.05	0.05	0.05	0.05	-
界面活性剤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02
水	99.80	89.80	79.80	69.80	89.78	89.75	89.55	89.10	89.88	89.85	89.65	89.50	99.78
エタノール	-	10	20	30	10	10	10	10	10	10	10	10	-
表面張力(mN/m)	72.0	47.0	37.7	32.4	47.0	47.0	47.0	47.0	47.0	47.0	47.0	47.0	42.4
濡れエネルギー (mJ/m ²)	98	70	52	28	67	67	64	62	65	66	59	61	58
粘度(cP)	5	5	5	5	14	23	45	71	13	14	15	14	5
質量比(X/A)	3.0	3.0	3.0	3.0	2.5	2.0	2.0	1.0	0.5	1.0	5.0	8.0	3.0
厚み(設定値)(nm)	40	40	40	40	45	50	130	180	25	30	70	100	44
表面抵抗値(Ω/□)	238	101	94	106	96	104	90	643	197	112	118	465	115
表面抵抗値の標準偏差	x	○	○	○	○	○	△	x	x	○	○	x	○

[0068] 表1の実施例1～9の結果より、銀ナノワイヤーインク（分散液）の濡れエネルギーが 80 mJ/m^2 以下、粘度が 45 cP 以下、バインダーの質量（ X ）と銀ナノワイヤーの質量（ A ）との比率（ X/A ）が1～5のとき、表面抵抗値が $80\ \Omega/\square \sim 120\ \Omega/\square$ の範囲内となり、且つ、表面抵抗値の標準偏差が20未満となり、均一で、かつ高い導電性を有する透明導電膜が得られることが確認された。

産業上の利用可能性

[0069] 本発明の透明導電膜は、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

[0070] 1…固体、2…液滴

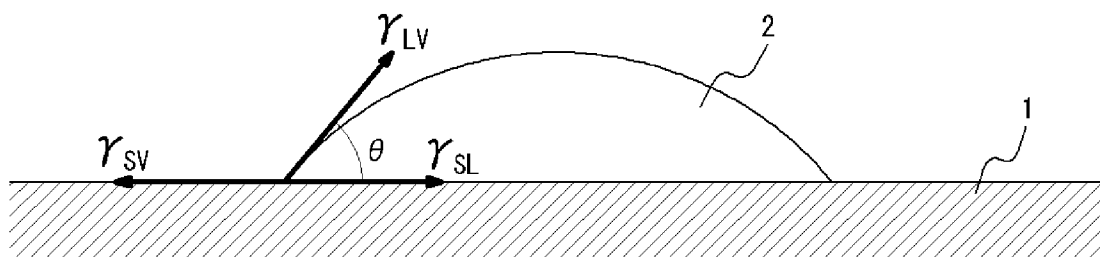
請求の範囲

- [請求項1] 金属ナノワイヤーと、水系溶媒と、透明樹脂材料とを含み、
無アルカリガラスとの濡れエネルギーが 80 mJ/m^2 以下であり、
、
粘度が 45 cP 以下であり、
前記透明樹脂材料の質量 (X) と前記金属ナノワイヤーの質量 (A) との比率 (X/A) が 1～5 である、ことを特徴とする分散液。
- [請求項2] 前記水系溶媒が、水であるか、又は、水と親水性有機溶媒とを質量比 1 : 1～20 : 1 の割合で含む混合溶媒である、請求項 1 に記載の分散液。
- [請求項3] 前記親水性有機溶媒が、炭素数 1～3 のアルコールの少なくとも 1 種を含む、請求項 1 又は 2 に記載の分散液。
- [請求項4] 前記水系溶媒の表面張力が 60 mN/m 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の分散液。
- [請求項5] 粘度が 10 cP ～ 30 cP である、請求項 1 又は 2 に記載の分散液。
。
- [請求項6] 前記透明樹脂材料の質量 (X) と前記金属ナノワイヤーの質量 (A) との比率 (X/A) が 1～3 である、請求項 1 又は 2 に記載の分散液。
- [請求項7] 請求項 1 又は 2 に記載の分散液が透明基材上に成膜されて形成される、ことを特徴とする透明導電膜。
- [請求項8] 表面抵抗値 ($\Omega/\square$) の標準偏差が 20 未満である、請求項 7 に記載の透明導電膜。
- [請求項9] 膜厚が 150 nm 以下である、請求項 7 に記載の透明導電膜。
- [請求項10] 透明基材と、
前記透明基材上に成膜された請求項 7 に記載の透明導電膜と、
を備えることを特徴とする情報入力装置。
- [請求項11] 表示パネルと、

前記表示パネル上に成膜された請求項 7 に記載の透明導電膜と、
を備えることを特徴とする電子機器。

- [請求項12] 金属ナノワイヤーと、水系溶媒と、透明樹脂材料とを含む分散液を調製する工程と、
透明基材上に前記分散液を成膜する工程とを含み、
前記分散液の無アルカリガラスとの濡れエネルギーが 80 mJ/m^2 以下であり、粘度が 45 cP 以下であり、
前記透明樹脂材料の質量 (X) と前記金属ナノワイヤーの質量 (A) との比率 (X/A) が 1～5 である、
ことを特徴とする透明導電膜の製造方法。

[図1]

FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/006276

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/12(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C08K3/08(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L101/12, B32B27/18, B82Y30/00, B82Y40/00, C08K3/08, H01B1/22, H01B5/14, H01B13/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 2013-196918 A (JNC Corp.), 30 September 2013 (30.09.2013), examples & US 2013/0251983 A1 & KR 10-2013-0107219 A	1-12
X	JP 2013-170210 A (JNC Corp.), 02 September 2013 (02.09.2013), paragraphs [0024], [0087], [0088] & US 2013/0216826 A1 & KR 10-2013-0096174 A	1-12
A	WO 2014/007333 A1 (Fujifilm Corp.), 09 January 2014 (09.01.2014), paragraphs [0009], [0110], [0111] & TW 201403439 A	1-12

☒ 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
04 March 2015 (04.03.15)

Date of mailing of the international search report
17 March 2015 (17.03.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/006276

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 2014-003298 A (Cambrios Technologies Corp.), 09 January 2014 (09.01.2014), paragraphs [0336], [0337] & JP 2010-507199 A & JP 5409369 B & JP 2010-525526 A & JP 2010-525527 A & JP 5498937 B & JP 2013-522814 A & US 2008/0143906 A1 & US 2010/0243295 A1 & US 2011/0088770 A1 & US 2011/0297642 A1 & US 2014/0338735 A & US 2008/0259262 A1 & US 2009/0321113 A1 & US 2009/0321364 A1 & US 2012/0033367 A1 & EP 2082436 A1 & EP 2147466 A1 & EP 2160765 A1 & EP 2477229 A2 & EP 2539943 A1 & WO 2008/046058 A2 & WO 2008/131304 A1 & WO 2009/017852 A2 & WO 2011/106438 A1 & CN 101589473 A & KR 10-2009-0112626 A & TW 200839794 A & CN 102324462 A & SG 175612 A & CN 101689568 A & KR 10-2010-0017128 A & KR 10-2010-0017129 A & CN 101971354 A & TW 200907519 A & TW 200924203 A & CN 103777417 A & HK 1134860 A & TW 201200467 A & SG 183399 A & CN 102834936 A & KR 10-2013-0048717 A	1-12
A	JP 2011-119142 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 16 June 2011 (16.06.2011), paragraphs [0043], [0045] (Family: none)	1-12
A	US 2013/0341071 A1 (Carestream Health, Inc.), 26 December 2013 (26.12.2013), example 3; claims & WO 2014/004194 A2	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L101/12(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C08K3/08(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L101/12, B32B27/18, B82Y30/00, B82Y40/00, C08K3/08, H01B1/22, H01B5/14, H01B13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 2013-196918 A（J N C株式会社）2013. 9. 30, 実施例 & US 2013/0251983 A1 & KR 10-2013-0107219 A	1-12
X	JP 2013-170210 A（J N C株式会社）2013. 9. 2, 段落【0 0 2 4】, 【0 0 8 7】, 【0 0 8 8】 & US 2013/0216826 A1 & KR 10-2013-0096174 A	1-12

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

0 4 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 3 . 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）

河野 隆一郎

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

4 J

3 7 0 8

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
A	WO 2014/007333 A1 (富士フイルム株式会社) 2014. 1. 9, 段落【0009】、【0110】、【0111】 & TW 201403439 A	1-12
A	JP 2014-003298 A (カンブリオス テクノロジーズ コーポレーション) 2014. 1. 9, 段落【0336】、【0337】 & JP 2010-507199 A & JP 5409369 B & JP 2010-525526 A & JP 2010-525527 A & JP 5498937 B & JP 2013-522814 A & US 2008/0143906 A1 & US 2010/0243295 A1 & US 2011/0088770 A1 & US 2011/0297642 A1 & US 2014/0338735 A & US 2008/0259262 A1 & US 2009/0321113 A1 & US 2009/0321364 A1 & US 2012/0033367 A1 & EP 2082436 A1 & EP 2147466 A1 & EP 2160765 A1 & EP 2477229 A2 & EP 2539943 A1 & WO 2008/046058 A2 & WO 2008/131304 A1 & WO 2009/017852 A2 & WO 2011/106438 A1 & CN 101589473 A & KR 10-2009-0112626 A & TW 200839794 A & CN 102324462 A & SG 175612 A & CN 101689568 A & KR 10-2010-0017128 A & KR 10-2010-0017129 A & CN 101971354 A & TW 200907519 A & TW 200924203 A & CN 103777417 A & HK 1134860 A & TW 201200467 A & SG 183399 A & CN 102834936 A & KR 10-2013-0048717 A	1-12
A	JP 2011-119142 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2011. 6. 16, 段落【0043】、【0045】 (ファミリーなし)	1-12
A	US 2013/0341071 A1 (Carestream Health, Inc.) 2013. 12. 26, Example 3, Claims & WO 2014/004194 A2	1-12