

(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
2001年7月5日 (05.07.2001)

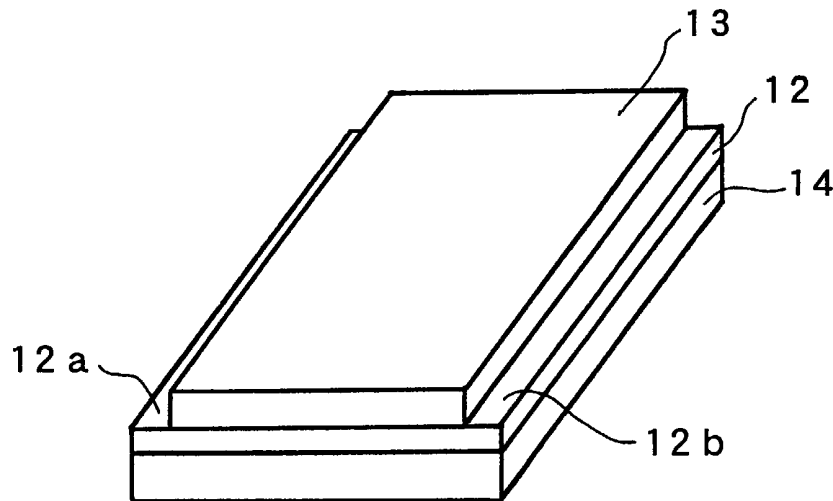
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/48764 A1

- (51) 国際特許分類: H01B 5/14, 13/00, B32B 7/02 (72) 発明者: 飯島忠良 (IJIMA, Tadayoshi); 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/09214
- (22) 国際出願日: 2000年12月25日 (25.12.2000) (74) 代理人: 弁理士 岡田正広 (OKADA, Masahiro); 〒540-0010 大阪府大阪市中央区材木町1番6号 第12新興ビル10階 Osaka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, KR.
- (30) 優先権データ: 添付公開書類:
特願平 11/372786 — 国際調査報告書
1999年12月28日 (28.12.1999) JP
特願2000/145575 2000年5月17日 (17.05.2000) JP
特願2000/147400 2000年5月19日 (19.05.2000) JP
- (71) 出願人: ティーディーケイ株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: 透明導電膜及びその製造方法



(57) Abstract: A transparent conductive film formed by a coating method and being low in resistance value and small in scattering, and a production method thereof. The transparent conductive film includes a compression layer (12) of conductive fine particles obtained by compressing a conductive fine particles-containing layer formed on a support (14) by coating, wherein the compression layer of conductive fine particles contains resin at compressing, the content of the resin in volume being up to 73 per 100 in volume of the conductive fine particles, and is impregnated with a transparent matter after compressing. The conductive fine particles-containing layer is formed by applying to the support a dispersion liquid containing conductive fine particles and resin and using the resin having a volume (before dispersion) of up to 73 per 100 in volume of the conductive fine particles, and then drying the resultant layer.

[続葉有]



WO 01/48764 A1



(57) 要約:

塗布法による抵抗値が低く散乱の少ない透明導電膜、及びその製造方法を提供する。

支持体(14)上に塗布により形成された導電性微粒子含有層を圧縮することにより得られる導電性微粒子の圧縮層(12)を含む透明導電膜であって、前記導電性微粒子の圧縮層は圧縮時において樹脂を含み、前記樹脂の含有量は、体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、73以下の体積であり、圧縮後に透明物質が含浸されている透明導電膜。前記導電性微粒子含有層は、導電性微粒子と樹脂とを含む分散液であって、分散前の体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、73以下の体積の前記樹脂が用いられた分散液を支持体上に塗布、乾燥して形成される。

明 細 書

透明導電膜及びその製造方法

技術分野

本発明は、透明導電膜及びその製造方法に関する。

透明導電膜は、エレクトロルミネッセンスパネル電極、エレクトロクロミック素子電極、液晶電極、透明面発熱体、タッチパネルのような透明電極として用いることができるほか、透明な電磁波遮蔽膜として用いることができる。

とりわけ、本発明の透明導電膜は、透明面発熱体やタッチパネルのように散乱の少ないことが要求される用途に適する。

背景技術

現在、透明導電膜は主にスパッタリング法によって製造されている。スパッタリング法は種々の方式があるが、例えば、真空中で直流または高周波放電で発生した不活性ガスイオンをターゲット表面に加速衝突させ、ターゲットを構成する原子を表面から叩き出し、基板表面に沈着させ膜を形成する方法である。

スパッタリング法は、ある程度大きな面積のものでも、表面電気抵抗の低い導電膜を形成できる点で優れている。しかし、装置が大掛かりで成膜速度が遅いという欠点がある。今後さらに導電膜の大面積化が進められると、さらに装置が大きくなる。このことは、技術的には制御の精度を高めなくてはならないなどの問題が発生し、別の観点では製造コストが大きくなるという問題が発生する。また、成膜速度の遅さを補うためにターゲット数を増やして速度を上げているが、これも装置を大きく

する要因となっており問題である。

塗布法による透明導電膜の製造も試みられている。従来の塗布法では、導電性微粒子がバインダー溶液中に分散された導電性塗料を基板上に塗布して、乾燥し、硬化させ、導電膜を形成する。塗布法では、大面積の導電膜を容易に形成しやすく、装置が簡便で生産性が高く、スパッタリング法よりも低コストで導電膜を製造できるという長所がある。塗布法では、導電性微粒子同士が接触することにより電気経路を形成し導電性が発現される。しかしながら、従来の塗布法で作製された導電膜は接触が不十分で、得られる導電膜の電気抵抗値が高い（導電性に劣る）という欠点があり、その用途が限られてしまう。

従来の塗布法による透明導電膜の製造として、例えば、日本国特開平9-109259号公報(1997)には、導電性粉末とバインダー樹脂とからなる塗料を転写用プラスチックフィルム上に塗布、乾燥し、導電層を形成する第1工程、導電層表面を平滑面に加圧（5～100kg/cm²）、加熱（70～180℃）処理する第2工程、この導電層をプラスチックフィルムもしくはシート上に積層し、熱圧着させる第3工程からなる製造方法が開示されている。

この方法では、バインダー樹脂を大量に用いている（無機質導電性粉末の場合には、バインダー100重量部に対して、導電性粉末100～500重量部、有機質導電性粉末の場合には、バインダー100重量部に対して、導電性粉末0.1～30重量部）ため、電気抵抗値の低い透明導電膜は得られない。すなわち、バインダーが最も少ない場合であっても、無機質導電性粉末500重量部に対してバインダー100重量部であり、これは、同号公報に開示のバインダーの密度から体積に換算すると、導電性粉末100に対してバインダー110程度の量である。

例えば、日本国特開平8-199096号公報(1996)には、錫ドーブ

酸化インジウム（ITO）粉末、溶媒、カップリング剤、金属の有機酸塩もしくは無機酸塩からなる、バインダーを含まない導電膜形成用塗料をガラス板に塗布し、300℃以上の温度で焼成する方法が開示されている。この方法では、バインダーを用いていないので、導電膜の電気抵抗値は低くなる。しかし、300℃以上の温度での焼成工程を行う必要があるため、樹脂フィルムのような支持体上に導電膜を形成することは困難である。すなわち、樹脂フィルムは高温によって、溶融したり、炭化したり、燃焼してしまう。樹脂フィルムの種類によるが、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムでは130℃の温度が限界であろう。

日本国特許2994764号公報(1999)には、ITOの超微粒子粉を樹脂と共に溶剤中に分散させて成るペーストを樹脂フィルム上に塗布し、乾燥し、その後、スチールロールによって圧延処理を施すことからなる透明導電膜の製造法が開示されている。

日本国特開平7-235220号公報(1995)には、ITO等の導電性微粒子を含み、バインダーを含まない分散液をガラス基板上に塗布し、ゆっくりと乾燥し、得られたITO膜上にシリカゾルからなるオーバーコート液を塗布し、次いで乾燥あるいは乾燥に続く焼成を行う方法が開示されている。同号公報によれば、シリカゾルからなるオーバーコート塗膜を乾燥させて硬化収縮させ、その際の硬化収縮応力によって、ITO膜中のITO微粒子同士を強固に接触させる。ITO微粒子同士の接触が不十分であれば、導電膜の電気抵抗は高い。大きな硬化収縮応力を得るため、オーバーコート塗膜を150～180℃の高温で乾燥処理する必要がある。しかし、支持体が樹脂フィルムである場合には、このような高温により樹脂フィルムが変形してしまう。

また、同号公報によれば、シリカゾルからなるオーバーコートは、導

電膜とガラス基板との結合にも寄与する。すなわち、シリカゾルからなるオーバーコートによって導電膜の強度が得られる。しかし、オーバーコート液の塗布、硬化収縮を行わなければ、導電膜の電気抵抗が高い上に、膜の強度も低い。さらに、導電膜の光学特性を向上させ、表面抵抗を小さくするため、導電性微粒子の分散液をガラス基板上に塗布した後の乾燥をゆっくりと行う必要がある。シリカゾルからなるオーバーコート膜は、その膜厚が厚いとクラックが入ってしまう欠点がある。

塗布法以外のものとしては、日本国特開平6-13785号公報(1994)に、導電性物質(金属又は合金)粉体より構成された骨格構造の空隙の少なくとも一部、好ましくは空隙の全部に樹脂が充填された粉体圧縮層と、その下側の樹脂層とからなる導電性皮膜が開示されている。その製法について、板材に皮膜を形成する場合を例にとり説明する。同号公報によれば、まず、樹脂、粉体物質(金属又は合金)及び被処理部材である板材を皮膜形成媒体(直径数mmのスチールボール)とともに容器内で振動又は攪拌すると、被処理部材表面に樹脂層が形成される。続いて、粉体物質がこの樹脂層の粘着力により樹脂層に捕捉・固定される。更に振動又は攪拌を受けている皮膜形成媒体が、振動又は攪拌を受けている粉体物質に打撃力を与え、粉体圧縮層が作られる。粉体圧縮層の固定効果を得るために、かなりの量の樹脂が必要とされる。また、製法は塗布法に比べ、煩雑である。

塗布法以外のものとしては、日本国特開平9-107195号公報(1997)に、導電性短繊維をPVCなどのフィルム上にふりかけて堆積させ、これを加圧処理して、導電性繊維-樹脂一体化層を形成する方法が開示されている。導電性短繊維とは、ポリエチレンテレフタレートなどの短繊維にニッケルメッキなどを被着処理したものである。加圧操作は、樹脂マトリックス層が熱可塑性を示す温度条件下で行うことが好ましく、

175℃、20kg/cm² という高温・低圧条件が開示されている。

このような背景から、大面積の導電膜を容易に形成しやすく、装置が簡便で生産性が高く、低コストで導電膜を製造できるという塗布法の利点を生かしつつ、電気抵抗値の低い透明導電膜が得られる方法の開発が望まれる。

発明の開示

発明の目的

そこで、本発明の目的は、塗布法による抵抗値が低く散乱の少ない透明導電膜を提供すること、及び塗布法にて、抵抗値が低く散乱の少ない膜が得られる透明導電膜の製造方法を提供することにある。さらには、高温の加熱操作を必要とせず膜を形成でき、均質で厚みむらのない膜が得られる透明導電膜の製造方法、膜の大面積化にも対応できる透明導電膜の製造方法を提供することにある。

発明の概要

従来、塗布法において、バインダー樹脂を大量に用いなければ導電膜を成膜できず、あるいは、バインダー樹脂を用いない場合には、導電性物質を高温で焼結させなければ導電膜が得られないと考えられていた。

ところが、本発明者は鋭意検討した結果、驚くべきことに、バインダーとしての役割を担わせるため樹脂を大量に用いることなく、かつ高温で焼成することもなく、圧縮によって機械的強度があり且つ抵抗値が低く散乱の少ない透明導電膜が得られることを見だし、本発明に到達した。

本発明は、支持体上に塗布により形成された導電性微粒子含有層を圧縮することにより得られる導電性微粒子の圧縮層を含む透明導電膜であ

って、前記導電性微粒子の圧縮層は圧縮時において樹脂を含み、前記樹脂の含有量は、体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、73以下の体積であり、かつ前記導電性微粒子の圧縮層には圧縮後において透明物質が含浸されている、透明導電膜である。

前記導電性微粒子の圧縮層は、圧縮時において、体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、55以下の体積の前記樹脂を含むことが好ましい。

前記導電性微粒子含有層は、導電性微粒子と樹脂とを含む分散液であって、分散前の体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、73以下の体積の前記樹脂が用いられた分散液を支持体上に塗布、乾燥して形成される。

前記導電性微粒子の分散液は、分散前の体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、55以下の体積の前記樹脂が用いられたものであることがより好ましい。

前記透明導電膜において、前記支持体が樹脂製フィルムであることが好ましい。

また、本発明は、導電性微粒子と樹脂とを含む分散液であって、分散前の体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、73以下の体積の前記樹脂が用いられた分散液を支持体上に塗布、乾燥し、導電性微粒子含有層を形成し、その後、前記導電性微粒子含有層を圧縮し、導電性微粒子の圧縮層を形成し、さらに、得られた導電性微粒子の圧縮層に透明物質を含浸させることを含む、透明導電膜の製造方法である。

前記方法において、前記導電性微粒子含有層を44 N/mm²以上の圧縮力で圧縮することが好ましい。

前記方法において、前記導電性微粒子含有層を前記支持体に変形しな

い温度で圧縮することが好ましい。

前記方法において、前記導電性微粒子含有層をロールプレス機を用いて圧縮することが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、実施例における90度ピール試験を説明するための図である。

図2は、実施例で用いたマスキングフィルムの概略を示す平面図である。

図3は、実施例で作製された本発明の透明導電膜の一例の概略を示す平面図である。

図4は、実施例で作製された本発明の透明導電膜の一例の概略を示す斜視図である。

発明を実施するための形態

本発明において、導電性微粒子と樹脂とを含む分散液を導電性塗料として用いる。導電性微粒子としては、導電膜の透明性を損なうものでなければ特に限定されることなく、無機質の導電性微粒子や有機質の導電性微粒子のいずれをも用いることができる。通常、無機質の導電性微粒子を用いると良い。

本発明において、透明とは可視光を透過することを意味する。光の散乱度合いについては、導電膜の用途により要求されるレベルが異なる。本発明では、一般に半透明といわれるような散乱のあるものも含まれる。しかしながら、透明物質を導電性微粒子の圧縮層に含浸させることにより、本発明の導電膜は光の散乱度合いが非常に軽減され透明性に優れ、すなわち、ヘイズ値が小さい。

無機質の導電性微粒子としては、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、

酸化カドミウム等があり、アンチモンドープ酸化錫（ATO）、フッ素ドープ酸化錫（FTO）、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、アルミニウムドープ酸化亜鉛（AZO）等の微粒子が好ましい。更にITOがより優れた導電性が得られる点で好ましい。あるいは、ATO、ITO等の無機材料を硫酸バリウム等の透明性を有する微粒子の表面にコーティングしたものをを用いることもできる。これら微粒子の粒子径は、導電膜の用途に応じて必要とされる散乱の度合いにより異なり、また、粒子の形状により一概には言えないが、一般に $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5\ \text{nm}\sim 50\ \text{nm}$ がより好ましい。

本発明において樹脂としては、特に限定されることなく、透明性に優れた熱可塑性樹脂またはゴム弾性を有するポリマーを、1種または2種以上を混合して用いることができる。樹脂の例としては、フッ素系ポリマー、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエチレン、ポリプロピレン、SBR、ポリブタジエン、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。

フッ素系ポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、フッ化ビニリデン-三フッ化エチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体等が挙げられる。また主鎖の水素をアルキル基で置換した含フッ素系ポリマーも用いることができる。樹脂の密度が大きいものほど、大きな重量を用いても、体積がより小さく、本発明の要件を満たしやすい。

本発明において、樹脂は、分散前の体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、73以下の体積の範囲内で用いられる。樹

脂は、導電膜の散乱を少なくする作用があるが、一方で、導電膜の電気抵抗値を高くしてしまう。それは、絶縁性の樹脂によって導電性微粒子同士の接触が阻害され、樹脂量が多い場合には微粒子同士が接触しないため、微粒子相互間の電子移動が阻害されるからである。従って、導電性微粒子相互間の導電性の確保を考慮して、樹脂は、前記の体積範囲内で用いられる。

この範囲内の樹脂量であれば、圧縮工程における圧縮圧力を大きくすると、導電膜の電気抵抗値が減少する。これは、圧縮圧力を大きくする程、導電性微粒子同士がより接触することを意味すると考えられる。この場合、樹脂は少量であるので、導電性微粒子の圧縮層において、導電性微粒子の空隙に樹脂のほとんどが存在するものと考えられる。しかし、さらに多量の樹脂を用いると、圧縮工程における圧縮圧力を大きくすると、逆に導電膜の電気抵抗値が増加する傾向が見られる。これは、樹脂が多量であるので、圧縮圧力を大きくする程、導電性微粒子相互間にも樹脂が押し込まれてしまい、導電性微粒子同士が離れるような挙動になるためと考えられる。

本発明において、導電性の点からすると、樹脂は、分散前の体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、55以下の体積の範囲内で用いられることが好ましく、37以下の体積の範囲内で用いられることがより好ましく、18.5未満の体積の範囲内で用いられることが更に好ましい。

本発明においては、導電性微粒子の圧縮層を形成した後、透明物質を前記圧縮層に含浸させるので、導電膜の散乱が非常に軽減される。

本発明において、前記導電性微粒子の体積及び前記樹脂の体積とは、みかけの体積ではなく、真体積である。真体積は、JIS Z 8807に基づきピクノメーターのような機器を使用して密度を求め、使用す

る材料の重量を密度で割って求められる。このように、樹脂の使用量を重量ではなく体積で規定するのは、圧縮後に得られる導電膜において、導電性微粒子に対して樹脂がどのようにして存在するのか、を考えた場合に、より現実を反映するからである。

導電性微粒子及び樹脂を分散する液体としては、樹脂が溶解するものであれば特に限定されることなく、既知の各種溶剤を使用することができる。例えば、溶剤として、ヘキサン等の飽和炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン（NMP）、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、エチレンクロライド、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素等を挙げることができる。これらのなかでも、極性を有する溶剤が好ましく、メタノール、エタノール等のアルコール類、NMP等のアミド類が好適である。これら溶剤は、単独でも2種以上の混合したものでも使用することができる。また、導電性微粒子の分散性向上のために分散剤を用いても良い。

また、溶剤として、水も使用可能である。水を用いる場合には、支持体が親水性のものである必要がある。樹脂フィルムは通常疎水性であるため水をはじきやすく、均一な膜が得られにくい。支持体が樹脂フィルムの場合には、水にアルコールを混合するとか、あるいは支持体の表面を親水性にする必要がある。また、樹脂の溶解性も考慮した方がよい。

用いる溶剤の量は、特に制限されず、導電性微粒子の分散液が後述する塗布方法に適した粘度を有するようにすればよい。例えば、導電性微

粒子100重量部に対して、溶剤100～100,000重量部程度である。導電性微粒子と溶剤の種類に応じて適宜選択するとよい。一般的には、前記微粒子の粒径が小さくなるほど比表面積が大きくなり、粘度が高くなりやすい。比表面積が大きい微粒子を用いる場合は、溶剤の量を多くして、固形分濃度を下げればよい。また、塗膜厚みが薄い場合も、溶剤の量を多くして、固形分濃度の低い塗布液を用いるとよい。

導電性微粒子の液体中への分散は、公知の分散手法により行うとよい。例えば、サンドグラインダーミル法により分散する。分散に際しては、微粒子の凝集をほぐすために、ジルコニアビーズ等のメディアを用いることも好ましい。また、分散の際に、ゴミ等の不純物の混入が起こらないように注意する。

前記導電性微粒子の分散液には、導電性を低下させない範囲内で、各種の添加剤を配合してもよい。例えば、紫外線吸収剤、界面活性剤、分散剤等の添加剤である。

支持体としては、特に限定されることなく、樹脂フィルム、ガラス、セラミックス等の各種のものを用いることができる。しかしながら、ガラス、セラミックス等では、後工程の圧縮の際に割れる可能性が高いため、その点を考慮する必要がある。

従って、支持体として、圧縮工程の圧縮力を大きくしても割れることがない樹脂フィルムが好適である。樹脂フィルムは、次に述べるように、導電性微粒子層の該フィルムへの密着性が良い点でも好ましく、また軽量化を求められている用途にも好適である。本発明では、高温での加圧工程や、焼成工程がないので、樹脂フィルムを支持体として用いることができる。

樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステルフィルム、ポリエチレンやポリプロピレン等のポ

リオレフィンフィルム、ポリカーボネートフィルム、アクリルフィルム、ノルボルネンフィルム（J S R（株）製、アートンなど）等が挙げられる。

P E Tフィルムのような樹脂フィルムでは、乾燥後の圧縮工程の際に、P E Tフィルムに接している導電性微粒子の一部がP E Tフィルムに埋め込まれるような感じとなり、導電性微粒子層がP E Tフィルムに良く密着される。

ガラスなどの硬いものや、樹脂フィルムであってもフィルム表面が硬いものでは、導電性微粒子が埋め込まれないため微粒子層と支持体の密着性がとれない。その場合は、ガラス面や、硬いフィルム表面上に柔らかい樹脂層を予め形成しておき、導電性微粒子を塗布、乾燥、圧縮することが好ましい。圧縮後に、柔らかい樹脂層を熱や紫外線などで硬化させてもよい。柔らかい樹脂層は、導電性微粒子を分散した液に溶解しない方がよい。溶解すると毛管現象で、前記樹脂を含む溶液が導電性微粒子の周りにきてしまい、結果として、得られる導電膜の電気抵抗値が上昇する。

前記導電性微粒子の分散液を前記支持体上に塗布、乾燥し、導電性微粒子含有層を形成する。

前記支持体上への前記導電性微粒子の分散液の塗布は、特に限定されることなく、公知の方法により行うことができる。例えば、1000 c p s以上の高粘度の分散液の塗布は、ブレード法、ナイフ法などの塗布法によって行うことができる。500 c p s未満の低粘度の分散液の塗布は、バーコート法、キスコート法、スクイズ法などの塗布法によって行うことができ、又は噴霧、吹き付けなどにより、支持体上へ分散液を付着させることも可能である。さらに、分散液の粘度によらず、リバースロール法、ダイレクトロール法、エクストルージョンノズル法、カ

ーテン法、グラビアロール法、ディップ法などの塗布法を用いることも可能である。

乾燥温度は分散に用いた液体の種類によるが、10～150℃程度が好ましい。10℃未満では空気中の水分の結露が起こりやすく、150℃を越えると樹脂フィルム支持体に変形する。また、乾燥の際に、不純物が導電性微粒子の表面に付着しないように注意する。

塗布、乾燥後の導電性微粒子含有層の厚みは、次工程の圧縮条件や最終導電膜の用途にもよるが、0.1～10μm程度とすればよい。

このように、導電性微粒子を液に分散させて塗布し、乾燥すると、均一な膜を作成しやすい。導電性微粒子の分散液を塗布して乾燥させると、分散液中に従来のように多量のバインダー樹脂が存在しなくても、すなわち本発明のように樹脂が特定量以下の少ない量であっても、微粒子は膜を形成する。多量のバインダー樹脂が存在しなくても膜となる理由は必ずしも明確ではないが、乾燥させて液が少なくなってくると毛管力のため、微粒子が集まってくる。さらに微粒子であるということは比表面積が大きく凝集力も強いので、膜となるのではないかと考えている。しかし、この段階での膜の強度は弱い。また、導電膜としては抵抗値が高く、抵抗値のばらつきも大きい。

次に、形成された導電性微粒子含有層を圧縮し、導電性微粒子の圧縮層を得る。圧縮することにより、電気抵抗の低下と膜の強度を向上させる。すなわち、圧縮することで導電性微粒子相互間の接触点が増え接触面が増加する。このため、電気抵抗は下がり、塗膜強度が上がる。微粒子は元々凝集しやすい性質があるので圧縮することで強固な膜となる。また、圧縮することでヘイズが良くなる。

圧縮は44N/mm²以上の圧縮力で行うことが好ましい。44N/mm²未満の低圧であれば、導電性微粒子含有層を十分に圧縮すること

ができず、導電性に優れた導電膜が得られにくい。183 N/mm²以上の圧縮力がより好ましい。圧縮力が高いほど、より導電性に優れた膜が得られ、また、導電膜の強度が向上し、導電膜と支持体との密着性も強固となる。圧縮力を高くするほど装置の耐圧を上げなくてはならないので、一般には1000 N/mm²までの圧縮力が適当である。

また、圧縮を前記支持体に変形しない温度で行うことが好ましい。例えば、前記支持体が樹脂フィルムの場合、前記樹脂のガラス転移温度（二次転移温度）以下の温度範囲となる。

圧縮は、特に限定されることなく、シートプレス、ロールプレス等により行うことができるが、ロールプレス機を用いて行うことが好ましい。ロールプレスは、ロールとロールの間に圧縮すべきフィルムを挟んで圧縮し、ロールを回転させる方法である。ロールプレスは均一に高圧がかけられ、シートプレスよりも生産性が良く好適である。

ロールプレス機のロール温度は生産性の点から常温（人間が作業しやすい環境）が好ましい。加温した雰囲気やロールを加温した圧縮（ホットプレス）では、圧縮圧力を強くすると樹脂フィルムが伸びてしまうなどの不具合が生じる。加温下で樹脂フィルムが伸びないようにするため、圧縮圧力を弱くすると、塗膜の機械的強度が低下し、電気抵抗が上昇する。ロールプレス機で連続圧縮した場合に、発熱によりロール温度が上昇しないように温度調節することも好ましい。

微粒子表面の水分の付着をできるだけ少なくしたいというような理由がある場合に、雰囲気の相対湿度を下げるために、加温した雰囲気としてもよいが、温度範囲はフィルムが容易に伸びてしまわない範囲内である。一般には樹脂フィルムのガラス転移温度（二次転移温度）以下の温度範囲となる。湿度の変動を考慮して、要求される湿度になる温度より少し高めの温度にすればよい。

なお、樹脂フィルムのガラス転移温度は、動的粘弾性を測定して求められ、主分散の力学的損失がピークとなる温度を指す。例えば、PETフィルムについて見ると、そのガラス転移温度はおよそ110℃前後である。

ロールプレス機のロールは、強い圧力がかけられることから金属ロールが好適である。また、ロール表面が柔らかいと、圧縮時に導電性微粒子がロールに転写することがあるので、ロール表面をハードクロムやセラミック溶射膜、TiNなどのイオンプレーティングにより得た膜、DLC（ダイヤモンドライクカーボン）等の硬質膜で処理することが好ましい。

このようにして、導電性微粒子の圧縮層が形成される。導電性微粒子圧縮層の膜厚は、用途にもよるが、0.05～10μm程度とすればよく、0.1～5μmが好ましく、0.1～3μmが更に好ましく、0.1～2μmが最も好ましい。前記導電性微粒子の圧縮層は、分散液作成の際に用いられた導電性微粒子と樹脂との体積比に応じて、導電性微粒子の体積を100としたとき、73以下の体積の樹脂を含む。

また、10μm程度の厚い圧縮層を得るために、導電性微粒子の分散液の塗布、乾燥、圧縮の一連の操作を繰り返し行っても良い。さらに、本発明において、支持体の両面に導電膜を形成することも勿論可能である。

このようにして得られる透明導電膜は、優れた導電性を示し、従来のような多量のバインダー樹脂を用いずに作成したにもかかわらず実用上十分な膜強度を有し、支持体との密着性にも優れる。

次に、得られた導電性微粒子の圧縮層に透明物質を含浸させる。

得られた導電性微粒子の圧縮層は、多孔質の膜なので光の散乱を生じ

ることがある。前記圧縮層に透明物質を含浸させることにより、光の散乱を減らすことができる。すなわち、電気抵抗の低い導電性微粒子の圧縮層を形成した後に圧縮層の間隙に透明物質を含浸させるので、得られる導電膜の電気抵抗は低く且つ光の散乱は少ない。

本発明において、透明物質を含浸させるとは、多孔質の導電性微粒子の圧縮層の間隙に透明物質（あるいはその前駆体）を含む含浸液をしみ込ませ、その後適切な方法でしみ込ませた透明物質を固化させることである。あるいは、導電膜の用途によっては、含浸された液体がそのまま存在してもよい。

含浸させる透明物質として、特に限定されることなく、有機ポリマー、有機ポリマーの中間体、オリゴマー、モノマーなどの物質が挙げられる。具体的には、フッ素ポリマー、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエチレン、ポリプロピレン、SBR、ポリブタジエン、ポリエチレンオキシド、ポリエステル、ポリウレタン等の有機ポリマーが挙げられる。これらの有機ポリマーの前駆体（モノマー、オリゴマー）を含浸させ、含浸後に紫外線処理や熱処理を行うことによってこれらの有機ポリマーに変換してもよい。

また、含浸時点で液状にできるものであれば、無機物やガラス等を用いることもできる。含浸液が高温になる場合には、支持体として高温の影響を受けにくいものを用いるとよい。

支持体として樹脂フィルムを用いた場合には、含浸させる透明物質として、支持体樹脂フィルムに影響を及ぼさない程度の低温で成膜可能な無機物も使用可能である。例えば、過酸化チタン、過酸化タングステン等を用いることもできる。過酸化チタンを水に溶解した含浸液を圧縮層

上に塗布し、水を乾燥し、100℃程度で熱処理して酸化チタンとする。ゾルーゲル法により、金属アルコキシドの溶液を塗布して、100℃程度で熱処理して金属酸化物としても良い。ポリシラザンを用いても良い。また、シリコンオイルのような液体を含浸させてもよい。

含浸させる透明物質には、必ずしも硬化収縮の性質は必要ではなく、幅広い透明物質から選択可能である。

支持体としてセラミックスを用いた場合には、溶融したガラスを含浸させてもよい。

含浸液は、透明物質又はその前駆体を適切な溶媒に溶解して得ることができる。この溶媒としては、特に限定されることなく、公知の各種液体を使用することができる。例えば、ヘキサン等の飽和炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン（NMP）、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、エチレンクロライド、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、水等が挙げられる。含浸しやすいように、含浸液の粘度を調整することが好ましい。

また、透明物質又はその前駆体が、モノマーやオリゴマーのように液体のものであれば、溶媒に溶解することなく、透明物質又はその前駆体をそのまま含浸液として用いることも可能である。あるいは、含浸しやすいように、適切な溶媒で希釈して含浸液としてもよい。

含浸液には、各種の添加剤を配合してもよい。例えば、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、着色剤等の添加剤である。

透明物質の含浸は、導電性微粒子の圧縮層の表面に前記含浸液を塗布して、あるいは前記含浸液に圧縮層を浸漬する等の方法で行うことができる。圧縮層は多孔質なので、含浸液は毛管力により間隙に入り込む。

前記導電性微粒子の圧縮層上への前記含浸液の塗布は、特に限定されることなく、公知の方法により行うことができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョンノズル法、カーテン法、グラビアロール法、バーコート法、ディップ法、キスコート法、スクイズ法などの塗布法によって行うことができる。また、噴霧、吹き付けなどにより、前記圧縮層上へ含浸液を付着させ、しみ込ませることも可能である。

前記含浸液を前記圧縮層の間隙にしみ込ませた後、適切な方法でしみ込ませた透明物質を固化させる。例えば、含浸後に溶媒を乾燥し透明物質を固化させる方法、含浸後に溶剤を乾燥し、有機ポリマー及び／又はモノマー及び／又はオリゴマーを紫外線処理や熱処理して硬化させる方法、含浸後に金属過酸化物又は金属アルコキンドを100℃程度までの温度で熱処理して金属酸化物とする方法などを適用すればよい。用いた透明物質に応じて、適切な方法を採用する。

前記導電性微粒子の圧縮層上への前記含浸液の塗布量は、導電膜の用途に応じて適宜選択される。例えば、導電膜の表面全体を電氣的に接触可能な状態としたい場合には、前記圧縮層の間隙を満たす程度の塗布量とするとよい。前記圧縮層の間隙を満たす以上の塗布量として、含浸と同時に、前記圧縮層上へ透明物質の保護層を形成してもよい。この場合、保護層の厚みは、一般には0.1 μm～100 μm程度である。保護層の厚みによって、含浸液の塗布量を選択するとよい。

また、導電膜表面の所望の部分（通常は端部）に導通部を残しておきたい場合には、マスキング処理等により、前記保護層が形成されない部

分を確保してもよい。あるいは、保護層形成後に、保護層の一部を除去してもよい。

このような透明物質の含浸によって、前記導電性微粒子の圧縮層表面の光の散乱が減少する。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

まず、CRT電磁波遮蔽用途の透明導電膜を得るために、導電性微粒子としてATO微粒子を用いた例を挙げる。

[実施例1]

1. 導電性微粒子の圧縮層の形成

樹脂としてポリフッ化ビニリデン〔PVDF：密度 1.8 g/cm^3 （以下の実施例、比較例も同様）〕を用いた。N-メチルピロリドン（NMP）990重量部にPVDF10重量部を溶解して、樹脂溶液とした。一次粒径 $10\sim 30\text{ nm}$ のATO微粒子（密度 6.6 g/cm^3 ：石原産業（株）製）100重量部に、前記樹脂溶液1重量部とNMP399重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗液を $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚のPETフィルム上に、バーコーターを用いて塗布し乾燥した（ 100°C 、3分間）。得られたフィルムを、以降において、圧縮前ATOフィルム（A1）と称する。ATO含有塗膜の厚みは $1.7\text{ }\mu\text{m}$ であった。

まず、圧縮圧力の確認のための予備実験を行った。

一對の直径 140 mm の金属ロール（ロール表面にハードクロムめっき処理が施されたもの）を備えるロールプレス機を用いて、ロールを回

転させず且つ前記ロールの加熱を行わないで、室温（23℃）にて前記圧縮前ATOフィルム（A1）を挟み圧縮した。この時、フィルム幅方向の単位長さ当たりの圧力は660N/mmであった。次に、圧力を解放し、圧縮された部分のフィルム長手方向の長さを調べたら1.9mmであった。この結果から、単位面積あたりに347N/mm²の圧力で圧縮したことになる。

次に、予備実験に使用したものと同様の前記圧縮前ATOフィルム（A1）を金属ロール間に挟み前記条件で圧縮し、ロールを回転させ5m/分の送り速度で圧縮した。このようにして、圧縮されたATOフィルム（B1）を得た。圧縮後のATO塗膜の厚みは1.0μmであった。

（含浸前の電気抵抗及びヘイズ）

導電膜が形成されたフィルム（B1）を50mm×50mmの大きさに切断した。対角の位置にある角の2点にテスターをあてて電気抵抗を測定したところ、80kΩであった。また、ヘイズメーター（TC-H3 DPK型：東京電色技術センター製）を用いてヘイズを測定したところ、10%であった。

（90度ピール試験）

導電膜の支持体フィルムとの密着性及び導電膜の強度を評価するため、90度ピール試験を行った。図1を参照して説明する。

導電膜が形成された試験サンプル(1)における支持体フィルム(1b)の導電膜(1a)が形成された面とは反対側の面に両面テープ(2)を貼った。これを大きさ25mm×100mmに切り出した。試験サンプル(1)をステンレス板(3)に貼った。試験サンプル(1)が剥がれないように、サンプル(1)の両端部（25mm辺）にセロハン粘着テープ（幅12mm、

日東電工製、No. 29) (4) を貼った。(図1 (a))。

試験サンプル(1) の導電膜(1a)面にセロハン粘着テープ(幅12mm、日東電工製、No. 29) (5) をサンプル(1) の長辺と平行になるように貼った。セロハンテープ(5) とサンプル(1) との貼付の長さは50mmであった。セロハンテープ(5) の貼付されていない端をチャック(6) に取り付け、セロハンテープ(5) の貼付面と非貼付面(5a)との成す角が90度になるようにセットした。セロハンテープ(5) を、100mm/分の速度で引っ張って剥がした。このときテープ(5) を剥がす速度と試験サンプル(1) を貼り付けたステンレス板(3) が同じ速度で移動するようし、セロハンテープ(5) の非貼付面(5a)と試験サンプル(1) 面とが常に90度となるようにした(図1 (b))。試験後、塗膜の状態を調べた。

○：塗膜が破壊されておらず、且つPETフィルムからの剥離も起こっていないもの

×：塗膜が破壊されており、塗膜の一部がセロハンテープに付着しているもの

上記90度ピール試験の結果、実施例1のフィルム(B1)では、塗膜が破壊されておらず、且つPETフィルムからの剥離もなかった。

2. 透明物質の含浸

(マスキングフィルムの作製)

5 μ m厚のPETフィルムをロールプレス機に挟み、幅方向の単位長さ当たりの圧力を50N/mmとして、ロールを回転させ5m/分の送り速度で圧縮した。この操作によりPETフィルムを帯電させた。図2に示すように、帯電したPETフィルムの幅方向のほぼ中央部に、幅方向(w_1)40mm×長手方向(l_1)60mmの長方形の穴(11a)を

あけた。以下で、これをマスキングフィルム(11)として用いた。

(透明物質の含浸)

含浸物質としてアクリル樹脂(OKW-005、大成化工(株)製、固形分濃度50重量%)を用いた。

上記1. で得られたATOフィルム(B1)のATO圧縮層面に、上記帯電したPETフィルム(11)を付け、マスキングした。マスキングされたATOフィルム(B1)に、前記の含浸液をバーコーターを用いて塗布し、マスキングフィルム(11)を取り除き、60℃の温風を送って乾燥した。図3に示すように、ATO圧縮層(12)にアクリル樹脂が含浸されると同時に、ATO圧縮層(12)上に6μm厚みの保護層(13)が形成された。このようにして、透明物質が含浸されたATOフィルム(C1)を得た。

(含浸後の電気抵抗及びヘイズ)

含浸処理されたATOフィルム(C1)を、図3において破線で示すようにATO圧縮層(12)面が露出された両端部(12a)(12b)が含まれるように、幅方向(w_2)50mm×長手方向(l_2)50mmの大きさに切断した。このようにして、図4に示すような本発明の透明導電膜サンプルを得た(図4において、支持体(14))。保護層(13)の形成されていない対角の位置にある角の2点にテスターをあてて電気抵抗を測定したところ、80kΩであった。含浸処理された部分(13)のヘイズを測定したところ、2%であった。

[実施例2]

実施例1において、単位面積当たりの圧力を183N/mm²に変更

して圧縮した以外は実施例1と同様にして、圧縮されたATOフィルム（B2）を得た。圧縮後のATO塗膜の厚みは $1.0\ \mu\text{m}$ であった。圧縮されたATOフィルム（B2）の電気抵抗は $130\ \text{k}\Omega$ で、ヘイズは11%であった。90度ピール試験の結果、塗膜が破壊されておらず、且つPETフィルムからの剝離もなかった。実施例1と同様にして、含浸処理を行い、含浸されたATOフィルム（C2）を得た。ATOフィルム（C2）の電気抵抗は $130\ \text{k}\Omega$ で、ヘイズは2%であった。

[比較例1]

実施例1において、圧縮を行わなかった。すなわち、実施例1の圧縮前ATOフィルム（A1）につき、物性試験を行った。圧縮処理されていないATOフィルム（A1）の電気抵抗は $6500\ \text{k}\Omega$ で、ヘイズは29%であった。90度ピール試験の結果、塗膜の剝離が発生した。含浸処理を行った。

[実施例3]

樹脂として、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）を用いた。NMP 900重量部にPVDF 100重量部を溶解して、樹脂溶液とした。実施例1で用いたのと同じATO微粒子100重量部に、前記樹脂溶液10重量部とNMP 395重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗液を $50\ \mu\text{m}$ 厚のPETフィルム上に、バーコーターを用いて塗布し乾燥した（ 100°C 、3分間）。この圧縮前ATOフィルム（A3）のATO含有塗膜の厚みは $1.7\ \mu\text{m}$ であった。

以後、実施例1と同様の操作（圧縮圧力： $347\ \text{N}/\text{mm}^2$ ）を行い、圧縮されたATOフィルム（B3）を得た。圧縮後のATO塗膜の厚み

は1.0 μm であった。圧縮されたATOフィルム（B3）の電気抵抗は95 k Ω で、ヘイズは10%であった。90度ピール試験の結果、塗膜が破壊されておらず、且つPETフィルムからの剝離もなかった。

実施例1と同様にして、含浸処理を行い、含浸されたATOフィルム（C3）を得た。ATOフィルム（C3）の電気抵抗は95 k Ω で、ヘイズは2%であった。

[実施例4]

実施例3において、単位面積当たりの圧力を183 N/mm²に変更して圧縮した以外は実施例3と同様にして、圧縮されたATOフィルム（B4）を得た。圧縮後のATO塗膜の厚みは1.0 μm であった。実施例3と同様にして、含浸処理を行い、含浸されたATOフィルム（C4）を得た。

[比較例2]

実施例3において、圧縮を行わなかった。すなわち、実施例3の圧縮前ATOフィルム（A3）につき、物性試験を行った。含浸処理を行った。

以下の実施例5～16、比較例3～14は、塗布液作成に用いるATO微粒子（実施例1で用いたのと同じもの）に対するPVDFの量比を変えた例である。

[実施例5～6、比較例3]

NMP 900重量部にPVDF 100重量部を溶解して、樹脂溶液とした。ATO微粒子100重量部に、前記樹脂溶液25重量部とNMP 388重量部を加え、実施例1と同様に分散した。得られた塗液を用い

て、実施例1～2、比較例1とそれぞれ同様にして、ATOフィルムを得た（実施例5：圧力347N/mm²、実施例6：圧力183N/mm²、比較例3：圧縮せず）。さらに、ATOフィルムにつき実施例1と同様にして、含浸処理を行い、含浸されたATOフィルムを得た。

[実施例7～8、比較例4]

NMP900重量部にPVDF100重量部を溶解して、樹脂溶液とした。ATO微粒子100重量部に、前記樹脂溶液50重量部とNMP375重量部を加え、実施例1と同様に分散した。得られた塗液を用いて、実施例1～2、比較例1とそれぞれ同様にして、ATOフィルムを得た（実施例7：圧力347N/mm²、実施例8：圧力183N/mm²、比較例4：圧縮せず）。さらに、ATOフィルムにつき実施例1と同様にして、含浸処理を行い、含浸されたATOフィルムを得た。

[実施例9～10、比較例5]

NMP900重量部にPVDF100重量部を溶解して、樹脂溶液とした。ATO微粒子100重量部に、前記樹脂溶液75重量部とNMP363重量部を加え、実施例1と同様に分散した。得られた塗液を用いて、実施例1～2、比較例1とそれぞれ同様にして、ATOフィルムを得た（実施例9：圧力347N/mm²、実施例10：圧力183N/mm²、比較例5：圧縮せず）。さらに、ATOフィルムにつき実施例1と同様にして、含浸処理を行い、含浸されたATOフィルムを得た。

[実施例11～12、比較例6]

NMP900重量部にPVDF100重量部を溶解して、樹脂溶液とした。ATO微粒子100重量部に、前記樹脂溶液100重量部とNM

P 3 5 0 重量部を加え、実施例 1 と同様に分散した。得られた塗液を用いて、実施例 1 ～ 2、比較例 1 とそれぞれ同様に、ATO フィルムを得た（実施例 1 1：圧力 3 4 7 N/mm²、実施例 1 2：圧力 1 8 3 N/mm²、比較例 6：圧縮せず）。さらに、ATO フィルムにつき実施例 1 と同様に、含浸処理を行い、含浸された ATO フィルムを得た。

[実施例 1 3 ～ 1 4、比較例 7]

NMP 9 0 0 重量部に PVDF 1 0 0 重量部を溶解して、樹脂溶液とした。ATO 微粒子 1 0 0 重量部に、前記樹脂溶液 1 5 0 重量部と NMP 3 2 5 重量部を加え、実施例 1 と同様に分散した。得られた塗液を用いて、実施例 1 ～ 2、比較例 1 とそれぞれ同様に、ATO フィルムを得た（実施例 1 3：圧力 3 4 7 N/mm²、実施例 1 4：圧力 1 8 3 N/mm²、比較例 7：圧縮せず）。さらに、ATO フィルムにつき実施例 1 と同様に、含浸処理を行い、含浸された ATO フィルムを得た。

[実施例 1 5 ～ 1 6、比較例 8]

NMP 9 0 0 重量部に PVDF 1 0 0 重量部を溶解して、樹脂溶液とした。ATO 微粒子 1 0 0 重量部に、前記樹脂溶液 2 0 0 重量部と NMP 3 0 0 重量部を加え、実施例 1 と同様に分散した。得られた塗液を用いて、実施例 1 ～ 2、比較例 1 とそれぞれ同様に、ATO フィルムを得た（実施例 1 5：圧力 3 4 7 N/mm²、実施例 1 6：圧力 1 8 3 N/mm²、比較例 8：圧縮せず）。さらに、ATO フィルムにつき実施例 1 と同様に、含浸処理を行い、含浸された ATO フィルムを得た。

[比較例 9～11]

NMP 900 重量部に PVDF 100 重量部を溶解して、樹脂溶液とした。ATO 微粒子 100 重量部に、前記樹脂溶液 400 重量部と NMP 200 重量部を加え、実施例 1 と同様に分散した。得られた塗液を用いて、実施例 1～2、比較例 1 とそれぞれ同様にして、ATO フィルムを得た（比較例 9：圧力 347 N/mm^2 、比較例 10：圧力 183 N/mm^2 、比較例 11：圧縮せず）。さらに、ATO フィルムにつき実施例 1 と同様にして、含浸処理を行い、含浸された ATO フィルムを得た。

[比較例 12～14]

NMP 900 重量部に PVDF 100 重量部を溶解して、樹脂溶液とした。ATO 微粒子 100 重量部に、前記樹脂溶液 1000 重量部と NMP 900 重量部を加え、実施例 1 と同様に分散した。得られた塗液を用いて、実施例 1～2、比較例 1 とそれぞれ同様にして、ATO フィルムを得た（比較例 12：圧力 347 N/mm^2 、比較例 13：圧力 183 N/mm^2 、比較例 14：圧縮せず）。さらに、ATO フィルムにつき実施例 1 と同様にして、含浸処理を行い、含浸された ATO フィルムを得た。

[実施例 17～18]

実施例 17～18 は、エレクトロルミネッセンスパネル電極用途の透明導電膜を得るために、導電性微粒子として、ATO よりもより低い電気抵抗の得られる ITO 微粒子を用いた例である。

NMP 900 重量部に PVDF 100 重量部を溶解して、樹脂溶液と

した。一次粒径が10～30 nmのITO微粒子（密度6.9 g/cm³、同和鉱業（株）製）100重量部に、前記樹脂溶液50重量部とNMP 375重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗液を50 μm厚のPETフィルム上に、バーコーターを用いて塗布し乾燥した（100℃、3分間）。得られたフィルムを、圧縮前ITOフィルム（A17）と称する。

実施例1と同様にして、前記圧縮前ITOフィルム（A17）を単位面積当たりの圧力347 N/mm²（実施例17）、183 N/mm²（実施例18）、5 m/分の送り速度で圧縮し、圧縮されたITOフィルム（B17、B18）をそれぞれ得た。圧縮後のITO塗膜の厚みはいずれも1.0 μmであった。さらに、実施例1と同様にして、含浸処理を行い、含浸されたITOフィルム（C17、C18）をそれぞれ得た。

表 1

	樹脂/導電性微粒子 重量比	導電性微粒子 体積比	圧力 (N/mm ²)	導電層厚 (μm)	含浸前			含浸後		
					電気抵抗値 (kΩ)	ヘイス (%)	90度 ピール試験	電気抵抗値 (kΩ)	ヘイス (%)	ヘイス (%)
実施例 1	0.01/100	0.037/100	347	1.0	80	10	○	80	2	2
実施例 2	0.01/100	0.037/100	183	1.0	130	11	○	130	2	2
比較例 1	0.01/100	0.037/100	—	1.7	6500	29	×	5400	4	4
実施例 3	1/100	3.7/100	347	1.0	95	10	○	95	2	2
実施例 4	1/100	3.7/100	183	1.0	140	10	○	140	2	2
比較例 2	1/100	3.7/100	—	1.7	6400	28	×	5400	4	4
実施例 5	2.5/100	9.3/100	347	1.0	108	7	○	108	2	2
実施例 6	2.5/100	9.3/100	183	1.0	159	9	○	159	2	2
比較例 3	2.5/100	9.3/100	—	1.6	6300	27	×	5400	4	4
実施例 7	5/100	18.5/100	347	1.0	121	4	○	121	2	2
実施例 8	5/100	18.5/100	183	1.0	184	7	○	184	2	2
比較例 4	5/100	18.5/100	—	1.4	6200	25	×	5400	4	4
実施例 9	7.5/100	28/100	347	1.0	130	3	○	130	2	2
実施例 10	7.5/100	28/100	183	1.0	194	6	○	194	2	2
比較例 5	7.5/100	28/100	—	1.3	5900	18	×	5400	3	3
実施例 11	10/100	37/100	347	1.0	135	3	○	135	2	2
実施例 12	10/100	37/100	183	1.0	200	5	○	200	2	2
比較例 6	10/100	37/100	—	1.3	5400	13	×	5300	3	3

表 2

	樹脂/導電性微粒子 重量比	導電性微粒子 体積比	圧力 (N/mm ²)	導電層厚 (μm)	含浸前			含浸後		
					電気抵抗値 (kΩ)	ハイス (%)	90度 ピール試験	電気抵抗値 (kΩ)	ハイス (%)	ハイス (%)
実施例 13	15/100	55/100	347	1.0	190	3	○	190	2	2
実施例 14	15/100	55/100	183	1.0	250	4	○	250	2	2
比較例 7	15/100	55/100	—	1.2	5000	14	×	5000	3	3
実施例 15	20/100	73/100	347	1.0	270	4	○	270	2	2
実施例 16	20/100	73/100	183	1.0	370	4	○	370	2	2
比較例 8	20/100	73/100	—	1.2	3300	17	○	3300	3	3
比較例 9	40/100	147/100	347	1.0	900	11	○	900	2	2
比較例 10	40/100	147/100	183	1.0	1000	13	○	1000	2	2
比較例 11	40/100	147/100	—	1.2	1200	27	○	1200	4	4
比較例 12	100/100	367/100	347	1.0	7200	35	○	7200	4	4
比較例 13	100/100	367/100	183	1.0	6800	35	○	6800	4	4
比較例 14	100/100	367/100	—	1.2	3600	41	○	3600	4	4
実施例 17	5/100	19/100	347	1.0	6	3	○	6	1	1
実施例 18	5/100	19/100	183	1.0	8	4	○	8	1	1

実施例1～18及び比較例1～14の測定結果を表1及び2に示す。

実施例1～18の導電性フィルムはいずれも、電気抵抗値が低く、ヘイズも小さく、導電膜と支持体フィルムとの密着性及び導電膜強度にも優れていた。また、実施例1～18の導電性フィルムにおいては、含浸処理後の導電膜と支持体フィルムとの密着性及び導電膜強度は、含浸前と変わらなかった。

このように、樹脂／導電性微粒子の体積比が73/100以下であれば、圧縮することにより、電気抵抗値が低くなり、含浸処理前のヘイズも良好となった。含浸処理前のヘイズについては、樹脂／導電性微粒子の体積比が18/100～73/100の範囲のものが特に良好であった。含浸処理によって、ヘイズが向上した。

プレス圧が高いほど電気抵抗値がより低くなり、導電膜と支持体フィルムとの密着性及び導電膜強度も強固となり、セロハンテープの粘着剤が導電面に残ってしまうほどであった。

樹脂を樹脂／導電性微粒子の体積比で18.5/100～37/100の範囲で用いた場合、得られた導電膜は電気抵抗値がほぼ近い値のものであった。ところが、樹脂を体積比で18.5/100よりも少ない範囲で用いた場合、樹脂量を少なくするにしたがって電気抵抗値が著しく下がるといって顕著な傾向があった。

これに対して、比較例9～11では、樹脂／導電性微粒子の体積比で147/100の樹脂を用いたので、圧縮工程を行っても電気抵抗値が高く、かつ圧縮工程を行わなかった場合の電気抵抗値の低下度合いは僅かであった。

比較例12～14では、樹脂／導電性微粒子の体積比で367/100の樹脂を用いたので、圧縮工程を行うことにより、逆に電気抵抗値は高くなった。

導電性微粒子としては、ATOよりもITOの方がより優れた導電性が得られた。また、実施例1～18の導電性フィルムはいずれも、可視光透過率の点においても透明性にも優れていた。

産業上の利用分野

本発明によれば、導電性塗料を支持体に塗布後、圧縮し、その後透明物質を含浸するという簡便な操作で透明導電膜が得られる。本発明による透明導電膜は、導電性に優れ、透明性にも非常に優れる。さらに、導電膜と支持体との密着性も強固であり、長期間使用することが可能である。

また、本発明の方法によれば、導電膜の大面积化にも対応でき、装置が簡便で生産性が高く、低コストで導電膜を製造できる。

請 求 の 範 囲

1. 支持体上に塗布により形成された導電性微粒子含有層を圧縮することにより得られる導電性微粒子の圧縮層を含む透明導電膜であって、

前記導電性微粒子の圧縮層は圧縮時において樹脂を含み、前記樹脂の含有量は、体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、73以下の体積であり、かつ

前記導電性微粒子の圧縮層には圧縮後において透明物質が含浸されている、透明導電膜。

2. 前記導電性微粒子含有層は、

導電性微粒子と樹脂とを含む分散液であって、分散前の体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、73以下の体積の前記樹脂が用いられた分散液を支持体上に塗布、乾燥して形成されたものである、請求の範囲第1項に記載の透明導電膜。

3. 前記支持体が樹脂製フィルムである、請求の範囲第1項に記載の透明導電膜。

4. 導電性微粒子と樹脂とを含む分散液であって、分散前の体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、73以下の体積の前記樹脂が用いられた分散液を支持体上に塗布、乾燥し、導電性微粒子含有層を形成し、その後、前記導電性微粒子含有層を圧縮し、導電性微粒子の圧縮層を形成し、さらに、得られた導電性微粒子の圧縮層に透明物質を含浸させることを含む、透明導電膜の製造方法。

5. 前記導電性微粒子含有層を 44 N/mm^2 以上の圧縮力で圧縮する、請求の範囲第4項に記載の透明導電膜の製造方法。

6. 前記導電性微粒子含有層を前記支持体に変形しない温度で圧縮する、請求の範囲第4項に記載の透明導電膜の製造方法。

7. 前記導電性微粒子含有層をロールプレス機を用いて圧縮する、請求の範囲第4項に記載の透明導電膜の製造方法。

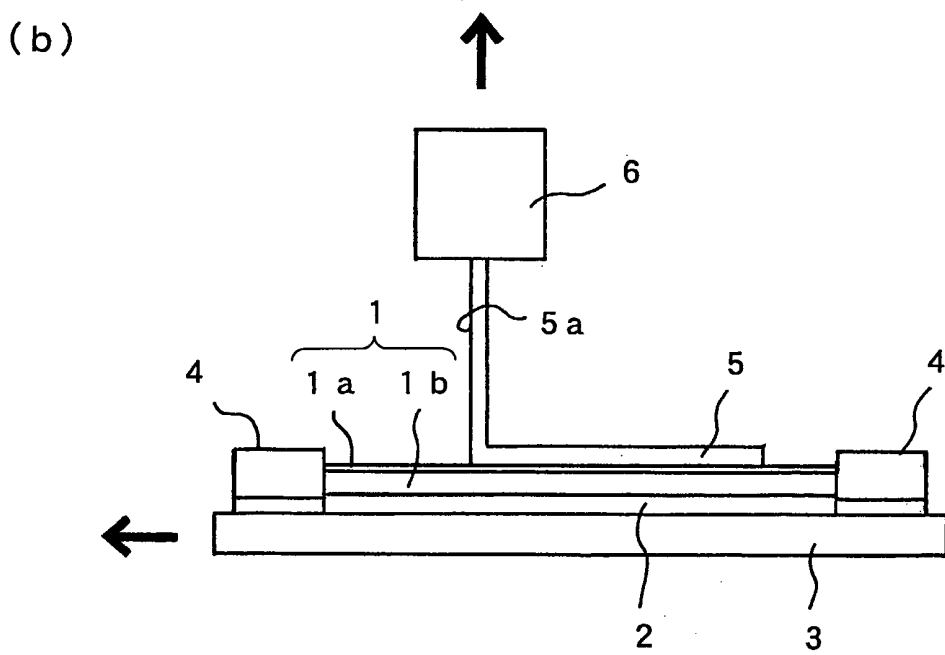
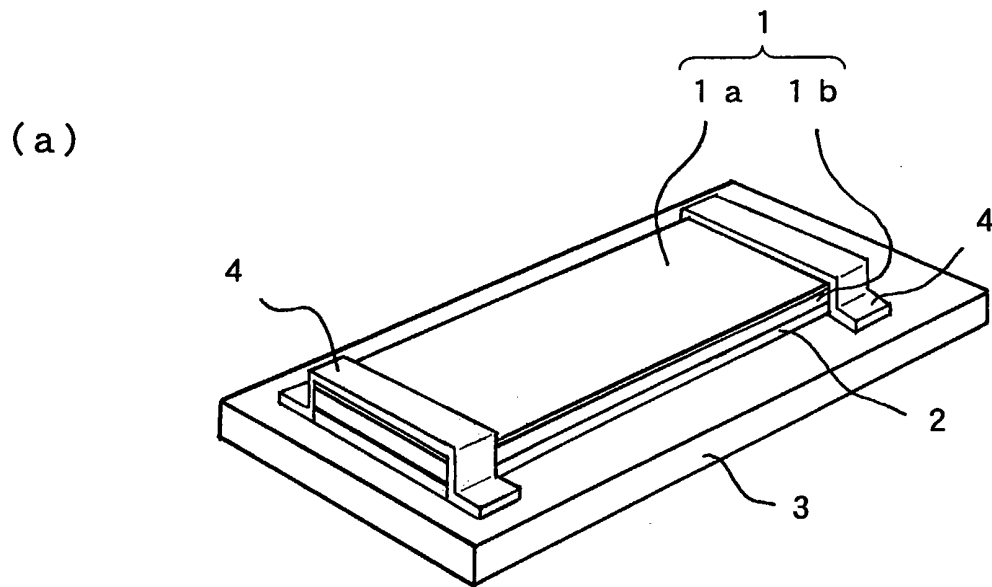


図 1

図 2

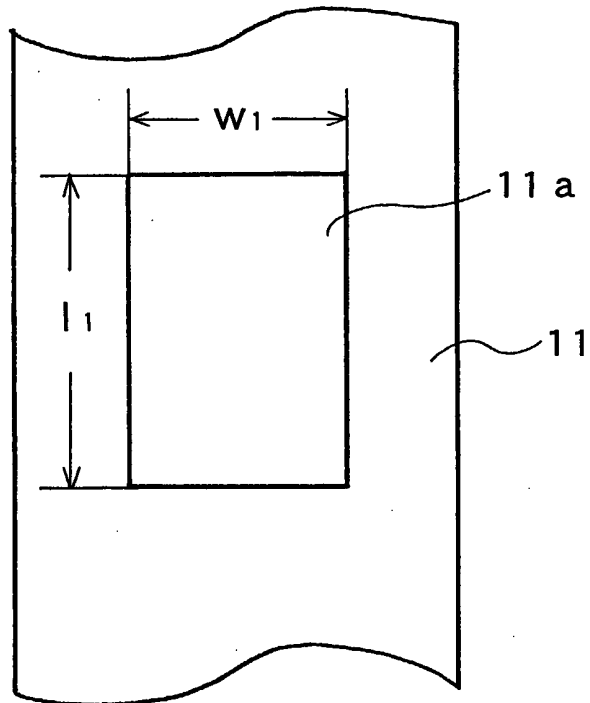


図 3

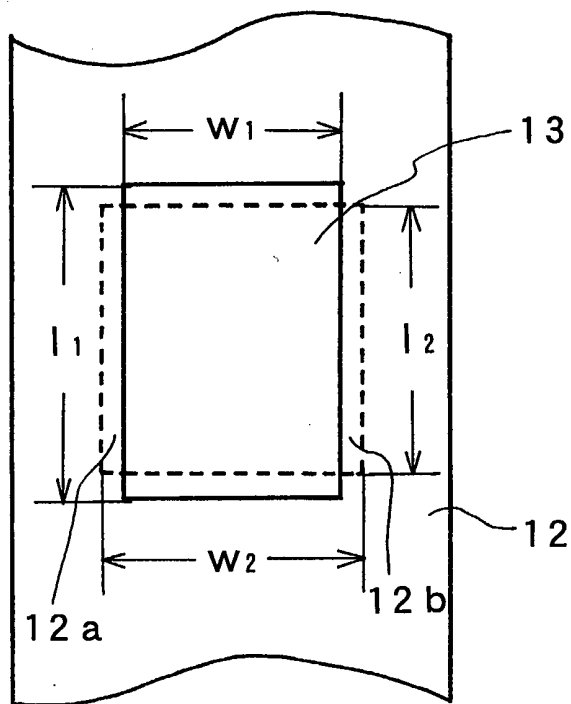
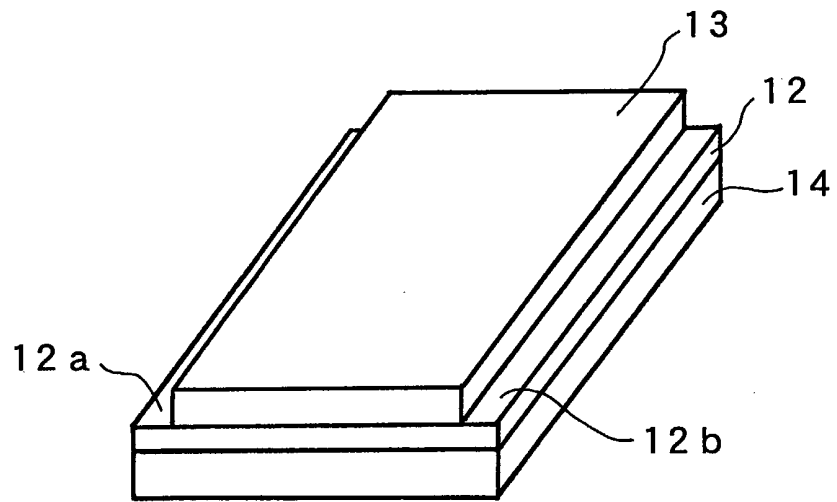


図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/09214

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01B 5/14, H01B13/00 503, B32B 7/02 104

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)

Int.Cl⁷ H01B 5/14, H01B13/00 503, B32B 7/02 104

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS
DIALOG (WPI/L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 4-237908, A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. & Tohoku Kako K.K.), 26 August, 1992 (26.08.92), Claims; Par. Nos. [0001] to [0019]; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1~7
Y	JP, 8-165147, A (Mitsubishi Materials Corporation), 25 June, 1996 (25.06.96), Par. Nos. [0010] to [0028] (Family: none)	1~7
Y	JP, 59-177813, A (Tsutsunaka Plastic Kogyo K.K.), 08 October, 1984 (08.10.84), Claims; page 1, lower left column, line 14 to page 4, lower right column, line 16; Figs. 1~4 (Family: none)	1~4, 6~7

 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 document 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
05 April, 2001 (05.04.01)Date of mailing of the international search report
17 April, 2001 (17.04.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl⁷ H01B 5/14, H01B13/00 503, B32B 7/02 104</p>											
<p>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 (IPC)) Int. Cl⁷ H01B 5/14, H01B13/00 503, B32B 7/02 104</p>											
<p>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 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年</p>											
<p>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) JOIS DIALOG (WPI/L)</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP, 4-237908, A (住友金属鉱山株式会社&東北化工株式会社), 26. 8月. 1992 (26. 08. 92), 特許請求の範囲、【0001】～【0019】、及び、【図1】～【図4】 (ファミリーなし)</td> <td>1～7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP, 8-165147, A (三菱マテリアル株式会社), 25. 6月. 1996 (25. 06. 96), 【0010】～【0028】 (ファミリーなし)</td> <td>1～7</td> </tr> </tbody> </table>			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 請求の範囲の番号	Y	JP, 4-237908, A (住友金属鉱山株式会社&東北化工株式会社), 26. 8月. 1992 (26. 08. 92), 特許請求の範囲、【0001】～【0019】、及び、【図1】～【図4】 (ファミリーなし)	1～7	Y	JP, 8-165147, A (三菱マテリアル株式会社), 25. 6月. 1996 (25. 06. 96), 【0010】～【0028】 (ファミリーなし)	1～7
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 請求の範囲の番号									
Y	JP, 4-237908, A (住友金属鉱山株式会社&東北化工株式会社), 26. 8月. 1992 (26. 08. 92), 特許請求の範囲、【0001】～【0019】、及び、【図1】～【図4】 (ファミリーなし)	1～7									
Y	JP, 8-165147, A (三菱マテリアル株式会社), 25. 6月. 1996 (25. 06. 96), 【0010】～【0028】 (ファミリーなし)	1～7									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<p>* 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</p>											
<p>国際調査を完了した日 05. 04. 01</p>	<p>国際調査報告の発送日 17.04.01</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員) 小川 進</p>	<p>4X 8414 印</p>									
<p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>											

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 請求の範囲の番号
Y	JP, 59-177813, A (筒中プラスチック工業株式会社), 8. 10月. 1984 (08. 10. 84), 特許請求の範囲、第1頁左下欄第14行~第4頁右下欄第16行、及び第1~4図 (ファミリーなし)	1~4, 6~7