

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-210955

(P2015-210955A)

(43) 公開日 平成27年11月24日(2015.11.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B 13/00 Z	4 G 1 4 6
CO 1 B 31/02 (2006.01)	CO 1 B 31/02 1 O 1 F	5 G 3 0 7
HO 1 B 5/14 (2006.01)	HO 1 B 5/14 Z NMA	5 G 3 2 3
	HO 1 B 13/00 5 O 3 B	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2014-91828 (P2014-91828)	(71) 出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(22) 出願日	平成26年4月25日 (2014.4.25)	(71) 出願人	504145342 国立大学法人九州大学 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
		(74) 代理人	100147485 弁理士 杉村 憲司
		(74) 代理人	100150360 弁理士 寺嶋 勇太
		(74) 代理人	100175477 弁理士 高橋 林太郎
		(72) 発明者	藤田 克彦 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電膜の製造方法、並びに、導電膜、導電性フィルム、太陽電池用電極および太陽電池

(57) 【要約】

【課題】導電性および信頼性に優れた導電膜を製造することが可能な導電膜の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】平均直径(A_v)と直径の標準偏差()が、関係式： $0.60 > 3 / A_v > 0.20$ を満たすカーボンナノチューブを含有する膜と、p型ドーパントと、を接触させる工程、を備える導電膜の製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均直径（ A_v ）と直径の標準偏差（ σ ）が、関係式： $0.60 > 3 \sigma / A_v > 0.20$ を満たすカーボンナノチューブを含有する膜と、p型ドーパントと、を接触させる工程、を備える導電膜の製造方法。

【請求項 2】

前記 p 型ドーパントが、三塩化金および塩化金酸の少なくとも一方を含む、請求項 1 に記載の導電膜の製造方法。

【請求項 3】

前記カーボンナノチューブの平均長さが、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 10mm 以下である、請求項 1 または 2 に記載の導電膜の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の導電膜の製造方法により製造される導電膜。

【請求項 5】

基材フィルムと、前記基材フィルム上の導電膜とを備え、前記導電膜が請求項 4 に記載の導電膜である、導電性フィルム。

【請求項 6】

表面抵抗率が $0.01 \Omega/\square$ 以上 $10^4 \Omega/\square$ 以下である、請求項 5 に記載の導電性フィルム。

【請求項 7】

請求項 4 に記載の導電膜、または請求項 5 もしくは 6 に記載の導電性フィルムを用いた、太陽電池用電極。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の太陽電池用電極を備える、太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電膜の製造方法に関し、特に、カーボンナノチューブを含有する導電膜の製造方法に関するものである。また、本発明は、当該導電膜の製造方法を用いて製造した導電膜、並びに、当該導電膜を備える導電性フィルム、当該導電膜又は当該導電性フィルムを用いた太陽電池用電極および太陽電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、導電性などの様々な特性に優れたカーボン材料として、カーボンナノチューブ（以下、「CNT」と称することがある。）が注目されており、CNTを用いることで各種製品の性能を向上させる技術が提案されている。具体的には、例えば太陽電池に使用される導電膜に関し、CNTを配合することで導電膜の導電性を向上させる技術が提案されている。そして近年、太陽電池などの製品のさらなる高性能化が進められており、これらの材料としての導電膜の製造の際に、CNTを含有する膜（以下、「CNT含有膜」と称することがある。）にドーピング処理を施すことで、導電膜の導電性を向上させる技術が検討されている。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、基材上に形成された、親水基が導入されたカーボンナノチューブと分散剤とを含む未処理導電層に、所定濃度の塩化金酸水溶液を所定時間接触させることで、得られる導電体の表面抵抗値を低下させる技術が提案されている。

また、特許文献 2 には、酸化剤および有機溶剤を含む酸化剤水溶液で、カーボンナノチューブフィルムをドーピング処理することで、導電性を向上させる技術が提案されている。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2013-45695号公報

【特許文献2】特開2008-297196号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記従来技術を用いて得られる導電膜は、導電性が未だ十分ではなく、また、信頼性（保存安定性）についても満足のものではなかった。

従って、上記従来技術の導電膜の製造方法には、導電膜の導電性および信頼性を更に向上するという点において未だに改善の余地があった。

10

【0006】

そこで、本発明は、導電性および信頼性に優れた導電膜を製造することが可能な導電膜の製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、導電性と信頼性とに優れた導電膜、並びに、当該導電膜を備える導電性フィルム、当該導電膜又は当該導電性フィルムを用いた太陽電池用電極および太陽電池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】

【0007】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った。そして、本発明者らは、平均直径と直径の標準偏差とが特定の関係式を満たすカーボンナノチューブを含有する膜に、特定のドーパントを用いてドーピング処理を施すことで、高い導電性を有するのみならず、信頼性に優れた導電膜を製造することができることを見出し、本発明を完成させた。

20

【0008】

即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の導電膜の製造方法は、平均直径（ A_v ）と直径の標準偏差（ σ ）が、関係式： $0.60 > 3 \sigma / A_v > 0.20$ を満たすカーボンナノチューブを含有する膜と、p型ドーパントとを接触させる工程を備えることを特徴とする。このように、 $3 \sigma / A_v$ が0.20超0.60未満のCNTを含む薄膜をp型ドーパントと接触させることで、導電性および信頼性に優れた導電膜を製造することができる。

30

なお、本発明において、「カーボンナノチューブの平均直径（ A_v ）」および「カーボンナノチューブの直径の標準偏差（ σ ：標本標準偏差）」は、それぞれ、透過型電子顕微鏡を用いて無作為に選択したカーボンナノチューブ100本の直径（外径）を測定して求めることができる。

【0009】

ここで、本発明の導電膜の製造方法では、前記p型ドーパントが、三塩化金および塩化金酸の少なくとも一方を含むことが好ましい。p型ドーパントとして三塩化金および塩化金酸の少なくとも一方を用いれば、得られる導電膜の導電性および信頼性を更に向上させることができるからである。

40

【0010】

また、本発明の導電膜の製造方法では、前記カーボンナノチューブの平均長さが、0.1 μm 以上10 mm以下であることが好ましい。平均長さが0.1 μm 以上10 mm以下であるCNTを導電膜の形成に用いれば、得られる導電膜の導電性および信頼性を更に向上させることができるからである。

なお、本発明において、「カーボンナノチューブの平均長さ」は、透過型電子顕微鏡を用いて無作為に選択したカーボンナノチューブ100本の長さを測定して求めることができる。

【0011】

そして、本発明の導電膜は、上述した導電膜の製造方法の何れかにより製造されること

50

を特徴とし、導電性および信頼性に優れている。

【0012】

更に、本発明の導電性フィルムは、基材フィルムと、前記基材フィルム上の導電膜とを備え、前記導電膜が上述した導電膜であることを特徴とする。本発明の導電性フィルムは、本発明の導電膜を備えるため導電性および信頼性に優れている。

また、本発明の導電性フィルムは、表面抵抗率が $0.01 /$ 以上 $10^4 /$ 以下であることが好ましい。

【0013】

加えて、本発明の太陽電池用電極は、本発明の導電膜または本発明の導電性フィルムを用いて形成することを特徴とし、本発明の太陽電池は、本発明の太陽電池用電極を備えることを特徴とする。

10

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、導電性および信頼性に優れた導電膜を製造することが可能な導電膜の製造方法を提供することができる。

また、本発明によれば、導電性と信頼性とに優れた導電膜、並びに、当該導電膜を用いた導電性フィルム、当該導電膜又は当該導電性フィルムを用いた太陽電池用電極および太陽電池を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

20

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明の導電膜の製造方法は、CNTを含有した、導電性および信頼性に優れた導電膜を製造する際に用いることができる。そして、本発明の導電膜の製造方法を用いて製造した導電膜、当該導電膜を備える導電性フィルムは、特に限定されることなく、太陽電池用電極および太陽電池などの各種製品に用いることができる。

【0016】

(導電膜の製造方法)

本発明の導電膜の製造方法は、平均直径 (A_v) と直径の標準偏差 () が、関係式： $0.60 > 3 / A_v > 0.20$ を満たすカーボンナノチューブを含有する膜と、p型ドーパントと、を接触させる工程を備えることを大きな特徴の一つとする。そして、本発明の導電膜の製造方法によれば、導電性および信頼性に優れた導電膜を製造することができる。

30

【0017】

<カーボンナノチューブ含有膜>

本発明に用いるCNT含有膜は、少なくともCNTを含有する膜である。以下、CNT含有膜に含まれるCNT、任意の添加剤、および、CNT含有膜の形成方法について詳述する。

【0018】

[カーボンナノチューブ]

CNTとしては、平均直径 (A_v) に対する、直径の標準偏差 () に3を乗じた値 () の比 ($3 / A_v$) が 0.20 超 0.60 未満のCNTを用いる。そして、 $3 / A_v$ が 0.25 超のCNTを用いることがより好ましく、 $3 / A_v$ が 0.50 超のCNTを用いることが更に好ましい。 $3 / A_v$ が 0.20 超 0.60 未満のCNTを使用すれば、CNTの分散性が高まり、CNTの配合量が少量であっても、導電膜の導電性および信頼性を十分に高めることができる。従って、所望の導電性および信頼性を有する導電膜を得るために必要なCNTの配合量を低減して、導電性、信頼性および透明性に優れた透明導電膜を得ることができる。

40

なお、CNTの平均直径 (A_v) および標準偏差 () は、CNTの製造方法や製造条件を変更することにより調整してもよいし、異なる製法で得られたCNTを複数種類組み合わせることにより調整してもよい。

50

【0019】

そして、本発明において、CNTとしては、前述のようにして測定した直径を横軸に、その頻度を縦軸に取ってプロットし、ガウシアンで近似した際に、正規分布を取るものが通常使用される。

【0020】

また、CNTは、特に限定されることなく、単層カーボンナノチューブおよび/または多層カーボンナノチューブを用いることができるが、CNTは、単層から5層までのカーボンナノチューブであることが好ましく、単層カーボンナノチューブであることがより好ましい。単層カーボンナノチューブを使用すれば、多層カーボンナノチューブを使用した場合と比較し、導電膜の導電性および信頼性を向上させることができる。

10

【0021】

更に、CNTは、ラマン分光法を用いて評価した際に、Radial Breathing Mode (RBM) のピークを有することが好ましい。なお、三層以上の多層カーボンナノチューブのラマンスペクトルには、RBMが存在しない。

【0022】

また、CNTは、ラマンスペクトルにおけるDバンドピーク強度に対するGバンドピーク強度の比(G/D比)が1以上20以下であることが好ましい。G/D比が1以上20以下であれば、CNTの配合量が少量であっても、導電膜の導電性および信頼性を十分に高めることができる。従って、所望の導電性および信頼性を有する導電膜を得るために必要なCNTの配合量を低減して、導電性、信頼性および透明性に優れる透明導電膜を得ることができる。

20

【0023】

更に、CNTの平均直径(Av)は、0.5nm以上であることが好ましく、1nm以上であることが更に好ましく、15nm以下であることが好ましく、10nm以下であることが更に好ましい。CNTの平均直径(Av)が0.5nm以上であれば、CNTの凝集を抑制してCNT含有膜中でのCNTの分散性を高め、導電性および信頼性に優れる導電膜を得ることができる。また、CNTの平均直径(Av)が15nm以下であれば、導電性および信頼性に優れる導電膜を得ることができる。

【0024】

また、CNTの平均長さは、0.1μm以上であることが好ましく、10μm以上であることがより好ましく、10mm以下であることが好ましく、1mm以下であることがより好ましい。CNTの平均長さが0.1μm以上10mm以下であれば、CNT含有膜中でのCNTの分散性を高め、導電性および信頼性に優れる導電膜を得ることができる。

30

【0025】

更に、CNTの比表面積は、1000m²/g以上であることが好ましく、2500m²/g以下であることが好ましい。CNTが主として未開口のものにあつては、比表面積が600m²/g以上であることが好ましく、800m²/g以上であることがより好ましく、1200m²/g以下であることが好ましい。また、CNTが主として開口したものにあっては、比表面積が1300m²/g以上であることが好ましい。CNTの比表面積が1000m²/g以上であれば、導電膜の導電性および信頼性を十分に向上させることができる。また、CNTの比表面積が2500m²/g以下であれば、CNTの凝集を抑制してCNT含有膜中でのCNTの分散性を高め、導電性および信頼性に優れる導電膜を得ることができる。

40

なお、本発明において、「比表面積」とは、BET法を用いて測定した窒素吸着比表面積を指す。

【0026】

また、CNTの質量密度は、0.002g/cm³以上0.2g/cm³以下であることが好ましい。質量密度が0.2g/cm³以下であれば、CNT同士の結びつきが弱くなるので、CNTを均質に分散させ、導電性および信頼性に優れる導電膜を得ることができる。また、質量密度が0.002g/cm³以上であれば、CNTの一体性を向上させ、

50

バラけることを抑制できるため取り扱いが容易になる。

【0027】

更に、CNTは、複数の微小孔を有することが好ましい。CNTは、中でも、孔径が2nmよりも小さいマイクロ孔を有するのが好ましく、その存在量としては、マイクロ孔容積で、好ましくは0.40mL/g以上、より好ましくは0.43mL/g以上、更に好ましくは0.45mL/g以上であり、上限としては、通常、0.65mL/g程度である。CNTが上記のようなマイクロ孔を有することで、CNTの凝集が抑制され、CNT含有膜中でのCNTの分散性が高まり、導電性および信頼性に優れた導電膜を効率的に得ることができる。なお、マイクロ孔容積は、例えば、CNTの調製方法および調製条件を適宜変更することで調整することができる。

ここで、「マイクロ孔容積(Vp)」は、CNTの液体窒素温度(77K)での窒素吸着等温線を測定し、相対圧 $P/P_0 = 0.19$ における窒素吸着量をVとして、式(I)： $V_p = (V / 22414) \times (M / \rho)$ より算出することができる。なお、Pは吸着平衡時の測定圧力、P0は測定時の液体窒素の飽和蒸気圧であり、式(I)中、Mは吸着質(窒素)の分子量28.010、 ρ は吸着質(窒素)の77Kにおける密度0.808g/cm³である。マイクロ孔容積は、例えば、「BELSORP(登録商標)-mini」〔日本ベル(株)製〕を使用して容易に求めることができる。

【0028】

なお、上述した性状を有するCNTは、例えば、表面にCNT製造用触媒層を有する基材(以下、「CNT製造用基材」ということがある。)上に、原料化合物およびキャリアガスを供給して、化学的気相成長法(CVD法)によりCNTを合成する際に、系内に微量の酸化剤(触媒賦活物質)を存在させることで、CNT製造用触媒層の触媒活性を飛躍的に向上させるという方法(スーパーグロース法;国際公開第2006/011655号参照)において、基材表面への触媒層の形成をウェットプロセスにより行い、アセチレンを主成分とする原料ガス(例えば、アセチレンを50体積%以上含むガス)を用いることにより、効率的に製造することができる。なお、以下では、スーパーグロース法により得られるカーボンナノチューブを「SGCNT」と称することができる。

【0029】

[任意の添加剤]

任意の添加剤としては、形成する導電膜の用途に応じて、カルボキシメチルセルロース又はその塩などの分散剤、充填材、安定化剤、着色剤、電荷調整剤、滑剤、金属ナノ粒子などの既知の添加剤を用いることができる。

ここで、分散剤は、CNTの分散液中での分散を促進させるために用いられるものである。CNTの分散性を高め、得られる導電膜の導電性および信頼性をバランス良く向上させる観点から、CNT含有膜におけるCNTの配合量に対する分散剤の配合量の比(分散剤/CNT)の値は質量基準で、通常、0~20、好ましくは0.01~10、より好ましくは0.05~5、特に好ましくは0.1~2である。

【0030】

[カーボンナノチューブ含有膜の形成方法]

CNT含有膜を作製する方法は特に限定されず、公知の膜形成方法を使用することができる。例えば、CNT含有膜は、上述のCNTおよび任意の添加剤を分散媒に分散及び/又は溶解させてなるCNT分散液を用いて、以下の(i)、(ii)の方法を用いて形成することができる。

(i) CNT分散液を基材フィルム上に塗布し、塗布したCNT分散液から分散媒を除去し、基材フィルム上に積層されたCNT含有膜を得る方法。

(ii) CNT分散液を剥離用支持体上に塗布し、塗布したCNT分散液から分散媒を除去して支持体付きCNT含有膜を形成後、任意に得られた支持体付きCNT含有膜から剥離用支持体を剥離することでCNT含有膜を得る方法。

そして、上述のCNT含有膜の形成方法(i)又は(ii)を経て形成されたCNT含有膜は、通常、CNTと、任意の添加剤とをCNT分散液と同様の比率で含有している。

10

20

30

40

50

【0031】

[[分散媒]]

CNT分散液の分散媒としては、特に限定されることなく、例えば、水；メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、アミルアルコールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系極性有機溶媒；トルエン、キシレン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、パラジクロロベンゼンなどの芳香族炭化水素類；などが挙げられる。これらは1種類のみを単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。そしてこれらの中でも水が好ましい。

10

【0032】

[[CNT分散液の調製]]

CNT分散液は、上述したCNT、分散媒および任意の添加剤を既知の混合分散機（例えば、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、ロールミル、ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、ジェットミル、超音波装置、アトライター、デゾルバー、ペイントシェーカー等）を用いて混合することにより、製造することができる。

CNT分散液中のCNTの含有量は、特に限定されないが、好ましくは0.001~10質量%である。

20

【0033】

[[CNT含有膜の形成方法(i)]]

CNT含有膜を形成する際にCNT分散液を塗布する基材フィルムとしては、特に限定されることなく、製造する導電膜の用途に応じて既知の基材フィルムを用いることができる。具体的には、例えば得られた導電膜を透明導電膜として使用する場合には、基材フィルムとしては、樹脂基材、ガラス基材などを挙げることができる。樹脂基材としては、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）などのポリエステル、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、アラミド、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ乳酸、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、脂環式アクリル樹脂、シクロオレフィン樹脂、トリアセチルセルロースなどよりなる基材を挙げることができる。ガラス基材としては、通常のソーダガラスよりなる基材を挙げることができる。これらの基材フィルムの中でも、導電性および信頼性を向上させる観点から、ガラス基材が好ましく、ソーダガラスよりなる基材がより好ましい。

30

【0034】

そして基材フィルムは、UV照射による処理、コロナ放電照射による処理またはオゾンによる処理や、シランカップリング剤、アクリル樹脂またはウレタン樹脂の塗布による処理など、公知の方法に従って、その表面が処理されたものであってもよい。基材フィルムの表面をそのようにして処理することで、導電膜との接着性やCNT分散液の濡れ性などを制御することができる。また、例えば、上述した樹脂基材、ガラス基材の上に、ハードコート層、ガスバリア層、粘着剤層および本発明の方法で形成するものとは別の導電層（導電膜）等を有してなるものであってもよい。基材フィルムの厚みは、用途に応じて適宜決定すればよいが、通常、10~10000μmである。

40

また、基材フィルム上に導電膜を形成して、そのまま透明性を有する導電性フィルムとして使用する場合は、基材フィルムの光線透過率（測定波長：500nm）は、好ましくは60%以上である。

なお、基材フィルムの光線透過率（測定波長：500nm）は、例えば分光光度計（日本分光社製 V-570）を用いて測定することができる。

【0035】

CNT分散液を基材フィルム上に塗布する方法としては、公知の塗布方法を採用できる。具体的には、塗布方法としては、キャスト法、ディッピング法、ロールコート法、グラ

50

ピアコート法、ナイフコート法、エアナイフコート法、ロールナイフコート法、ダイコート法、スクリーン印刷法、スプレーコート法、グラビアオフセット法等を用いることができる。

【0036】

基材フィルム上に塗布したCNT分散液から分散媒を除去する方法としては、公知の乾燥方法を採用できる。乾燥方法としては、熱風乾燥法、真空乾燥法、熱ロール乾燥法、赤外線照射法等が挙げられる。乾燥温度は、特に限定されないが、通常、室温～200、乾燥時間は、特に限定されないが、通常、0.1～150分である。

分散媒の除去後に得られるCNT含有膜の厚みは、特に限定されないが、通常、100nmから1mmである。また、CNT含有膜中に含まれるカーボンナノチューブの含有量は、特に限定されないが、通常、 $0.1 \times 10^{-6} \sim 15 \text{ mg/cm}^2$ である。

10

【0037】

[[CNT含有膜の形成方法(ii)]]

CNT含有膜を形成する際にCNT分散液を塗布する剥離用支持体としては、その上にCNT含有膜や導電膜を十分に固定することができ、かつ、薄膜剥離方法を用いて、CNT含有膜又は導電膜を剥離用支持体から剥離することができるものであれば特に限定されない。例えば、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）シート、PET（ポリエチレンテレフタレート）シート等の合成樹脂シートや、ニトロセルロース等からなるメンブレンフィルター等が挙げられる。

剥離用支持体の厚みは、適宜決定すればよいが、通常、10～10000μmである。

20

【0038】

剥離用支持体上に得られたCNT含有膜は、公知の薄膜剥離方法を利用することにより、剥離用支持体から剥離することができる。例えば、剥離用支持体が所定の溶媒に溶解するものである場合、剥離用支持体付きCNT含有膜をその溶媒に浸漬させることで、CNT含有膜単独で取り出すことができる。

なお、この剥離用支持体からの剥離は、上述のようにCNT含有膜の段階で行ってもよいし、ドーピング処理後、本発明の導電膜を形成した後に行ってもよい。

【0039】

CNT分散液を剥離用支持体上に塗布する方法、および剥離用支持体上に塗布したCNT分散液から分散媒を除去する方法としては、[[CNT含有膜の形成方法(i)]]の項で上述した方法を採用することができる。

30

【0040】

なお、CNT含有膜は、通常、一層からなるが、CNT分散液の塗布と分散媒の除去を適宜繰り返し、二層以上の複数層としてもよい。また、CNT含有膜を得、公知の方法に従って、該膜から適宜分散剤を洗浄除去してもよい。

【0041】

<p型ドーパント>

p型ドーパントとしては、特に限定されることなく、例えば、ハロゲンオキソ酸系化合物、硫黄オキソ酸系化合物、金属ハロゲン化物、セリウムアンモニウム系化合物、窒素オキソ酸系化合物、金属オキソ酸系化合物、ベンゾキノン系化合物、テトラシアノキノジメタン系化合物、 O_3 および H_2O_2 などを挙げることができる。

40

ハロゲンオキソ酸系化合物としては、ヨージルベンゼン；2-ヨードキシ安息香酸；デス-マーチンベルヨージナン；次亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸ナトリウム、塩素酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、塩素酸銀、過塩素酸銀などのハロゲンオキソ酸および/またはその塩が挙げられる。

硫黄オキソ酸系化合物としては、ジメチルスルホキシド(DMSO)、 H_2SO_4 、 $KHSO_5$ 、 $KHSO_4$ 、 K_2SO_4 、 FSO_3H 、 CF_3SO_3H 、 $NH(CF_3SO_3H)$ 、 $AgN(CF_3SO_3H)$ などが挙げられる。

金属ハロゲン化物としては、 $FeCl_3$ 、 $MoCl_5$ 、 WCl_5 、 $SnCl_4$ 、 MoF_5 、 RuF_5 、 $TaBr_5$ 、 SnI_4 、 $HAuCl_4$ 、 $AuCl_3$ などが挙げられる。

50

セリウムアンモニウム系化合物としては、 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ などが挙げられる。

窒素オキソ酸系化合物としては、硝酸およびその塩、窒素二酸化物系あるいは窒素酸化物系化合物を使用でき、具体的には、 NaNO_2 、 AgNO_3 、 NO_2F 、 NO_2Cl 、 N_2O_5 、 NO_2BF_4 、 CH_3NO_2 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 、 CH_3ONO 、 $\text{NO}(\text{SbCl}_6)$ 、 NOBF_4 、 NOClO_4 、 NOSO_4H 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ 、 NOCl 、 NOF 、 NOBr などが挙げられる。

金属オキソ酸系化合物としては、金属オキソ酸およびその塩、金属酸化物を使用でき、具体的には、 KMnO_4 、 BaMnO_4 、 OsO_4 などが挙げられる。

ベンゾキノ系化合物としては、ベンゾキノ、テトラクロロベンゾキノ、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノ等のジクロロジシアノベンゾキノなどが挙げられる。

テトラシアノキノジメタン系化合物としては、テトラシアノキノジメタン、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン、2,5-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、ビス(テトラブチルアンモニウム)テトラシアノジフェノキノジメタニド、2,5-ジメトキシ-7,7,8,8-テトラシアノナフト-2,6-キノジメタン、テトラシアノエチレン、11,11,12,12-テトラシアノナフト-2,6-キノジメタン、2-フルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、2,5-ジフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、テトラチアフルオバレン-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン混合物などが挙げられる。

これら p 型ドーパントは、1種類のみを単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0042】

そしてこれらの中でも、導電膜の導電性を更に高める観点からは、金属ハロゲン化物が好ましく、金のハロゲン化物がより好ましく、三塩化金(AuCl_3)、塩化金酸(HAuCl_4)が更に好ましく、三塩化金(AuCl_3)が特に好ましい。

【0043】

<カーボンナノチューブ含有膜と p 型ドーパントの接触方法>

CNT含有膜と p 型ドーパントを接触させる方法は、特に限定されないが、(1)CNT含有膜を、p 型ドーパントを媒体に分散又は溶解させてなる p 型ドーパント含有液中に浸漬する方法や、(2)CNT含有膜上に、p 型ドーパント含有液を塗布する方法、が挙げられる。これらの浸漬又は塗布後、CNT含有膜に付着した p 型ドーパント含有液から媒体を除去することで、本発明の導電膜を形成することができる。

なお、CNT含有膜と p 型ドーパントの接触の際、CNT含有膜は、基材フィルム又は剥離用支持体上に積層された状態でもよいし、剥離用支持体から剥離された自立膜の状態であってもよい。

【0044】

そして、CNT含有膜と p 型ドーパントを接触させる方法としては、上述した(2)の方法が好ましい。以下、(2)の方法を用いた場合を例に挙げ、カーボンナノチューブ含有膜と p 型ドーパントの接触方法について詳述する。

【0045】

p 型ドーパントを分散又は溶解させる媒体として、特に限定されることなく、例えば、CNT分散液の分散媒として挙げたものを使用することができる。これらは1種類のみを単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。これらの中でもエタノールが好ましい。

そしてこれらの媒体に、既知の方法で p 型ドーパントを分散又は溶解させ、p 型ドーパント含有液を調製することができる。

【0046】

また、p 型ドーパント含有液をCNT含有膜上に塗布する方法、CNT含有膜上に塗布した p 型ドーパント含有液から媒体を除去する方法としては、それぞれ<カーボンナノチ

10

20

30

40

50

ューブ含有膜>の項で、CNT分散液を塗布する方法、CNT分散液から分散媒を除去する方法として、上述したものを使用することができる。なお、特に限定されないが、p型ドーパント含有液をCNT含有膜上に塗布する工程、CNT含有膜上に塗布したp型ドーパント含有液から媒体を除去する工程、得られた導電膜の保管は、不活性ガス中や真空中で行っても良い。不活性ガス中などで行うことでドーパント種の失活などを低減できることがある。

【0047】

ここで、p型ドーパントをCNT含有膜上にドーピングする量(ドーピング量)は、特に限定されないが、CNT含有膜の単位面積基準で、好ましくは 0.0001 mg/cm^2 以上、より好ましくは 0.001 mg/cm^2 以上、さらに好ましくは 0.005 mg/cm^2 以上であり、好ましくは 1 mg/cm^2 以下、より好ましくは 0.5 mg/cm^2 以下、さらに好ましくは 0.1 mg/cm^2 以下である。p型ドーパントのドーピング量を上述の範囲内とすることで、得られる導電膜の導電性および信頼性を更に優れたものとすることができる。

10

【0048】

このようにしてカーボンナノチューブ含有膜とp型ドーパントとを接触させ、必要に応じて媒体を除去することで、基材フィルム上に積層された導電膜(導電性フィルム)、剥離用支持体上に積層された導電膜(支持体付き導電膜)、又は、自立膜である導電膜を得ることができる。

【0049】

なお、以上の本発明の導電膜の製造方法では、CNT含有膜を用意し、当該膜とp型ドーパントとを接触させることにより所望の導電膜を得るが、上述のCNT分散液にp型ドーパントを添加し、p型ドーパント含有CNT分散液を得、[カーボンナノチューブ含有膜の形成方法]の項に記載の前記(i)または(ii)の方法に準じてp型ドーパント含有CNT含有膜を形成することにより、当該膜からなる導電膜を得ることもできる。かかる導電膜も、本発明の導電膜と同様、導電性と信頼性とに優れる。かかる導電膜の製造方法の好適態様は、上述した、本発明の導電膜の製造方法に準じ、また、得られる導電膜は、本発明の導電膜と同様に用いることができる。

20

【0050】

(導電膜)

本発明の導電膜は、上述した導電膜の製造方法を用いて製造することを大きな特徴の一つとする。本発明の導電膜は、優れた導電性および信頼性を有している。

30

【0051】

(導電性フィルム)

本発明の導電性フィルムは、基材フィルムと、前記基材フィルム上に上述した導電膜を備えるため、優れた導電性および信頼性を有している。そして、(導電膜の製造方法)の項で上述したとおり、基材フィルム上にCNT含有膜を形成し、該CNT含有膜をp型ドーパントと接触させることで、基材フィルム上に導電膜が積層した本発明の導電性フィルムを得ることができる。また、本発明の導電性フィルムは、剥離用支持体上の導電膜を、基材フィルムに転写することで得ることもできるし、自立膜である導電膜を、基材フィルムに貼り付けることで得ることもできる。

40

【0052】

本発明の導電性フィルムは、表面抵抗率が、好ましくは $10^4 /$ 以下、より好ましくは $5 \times 10^3 /$ 以下、特に好ましくは $2 \times 10^3 /$ 以下であり、下限は特に限定されないが、通常 $0.01 /$ 以上である。なお、本発明において導電性フィルムの表面抵抗率は、本明細書の実施例に記載の方法で測定することができる。

【0053】

そして本発明の導電膜、および該導電膜を備える導電性フィルムは、優れた導電性および信頼性を有しているため、帯電防止フィルム、電子ペーパー、調光フィルム、タッチパネルや太陽電池に好適に用いられ、特に太陽電池用電極に用いられることが好ましい。

50

【 0 0 5 4 】

(太陽電池用電極及び太陽電池)

本発明の太陽電池用電極は、本発明の導電膜又は導電性フィルムを用いて得られるものである。本発明の太陽電池用電極は、本発明の導電膜又は導電性フィルムを用いるものであるため、変換効率が高く、耐久性に優れる。

【 0 0 5 5 】

ここで、太陽電池としては、例えば、シリコン系太陽電池、化合物系太陽電池、有機系太陽電池などが挙げられる。本発明の太陽電池用電極は、これらの太陽電池の電極として用いられるものである。

【 0 0 5 6 】

本発明の太陽電池用電極について、有機系太陽電池の一種である色素増感型太陽電池を例にとり説明する。色素増感型太陽電池は、通常、光電極、電解質層、対向電極がこの順に並んでなる構造を有する。

光電極は、光を受けることで、外部の回路に電子を放出し得る電極である。光電極は、通常、基材上に導電膜が形成されてなる光電極基板と、この光電極基板上に形成された多孔質半導体微粒子層と、この多孔質半導体微粒子層の表面に増感色素が吸着されて形成された増感色素層とを有する。

電解質層は、光電極と対向電極とを分離するとともに、電荷移動を効率よく行うための層である。

対向電極は、外部の回路から入ってきた電子を電解質層に効率よく渡すための電極である。対向電極は、通常、基材上に導電膜が形成されてなる対向電極基板と、この対向電極基板上に形成された触媒層とを有する。

本発明の導電膜は、例えば、上述の光電極基板や対向電極基板の導電膜として好適に用いられ、本発明の導電性フィルムは、例えば、上述の光電極基板や対向電極基板として好適に用いられる。

【 0 0 5 7 】

そして本発明の太陽電池は、上述した本発明の太陽電池用電極を備えるものである。本発明の太陽電池は、本発明の太陽電池用電極を備えるものであれば、特に限定されない。例えば、半導体基板の種類により、単結晶シリコン型太陽電池、多結晶シリコン型太陽電池、微結晶シリコン型太陽電池、多結晶型シリコン系太陽電池等の結晶シリコン系太陽電池；アモルファスシリコン型太陽電池；GaAs系太陽電池、CIS系太陽電池、CdTe系太陽電池などの化合物系太陽電池；色素増感型太陽電池、有機薄膜型太陽電池などの有機系太陽電池；などに分類されるものが挙げられる。

また、本発明の太陽電池は、太陽を光源とするものに限定されず、例えば屋内照明を光源とするものであってもよい。

本発明の太陽電池は、本発明の太陽電池用電極を備えるものであるため、変換効率が高い。このような特性が特に活かされることから、本発明の太陽電池は、携帯型太陽電池や屋内用太陽電池として好ましく用いられる。

【 実施例 】

【 0 0 5 8 】

以下、本発明について実施例に基づき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。

なお、実施例および比較例において表面抵抗率は以下の方法で測定した。導電性および信頼性を評価する手法として、以下の方法を使用した。

< 表面抵抗率 >

抵抗率計（三菱化学アナリティック社製、製品名「ロレスタ（登録商標）- GP MCP - T 6 1 0」）を使用し、JIS K 7 1 9 4 に準拠した方法で以下のように測定した。

具体的には、四端子法を用いて、温度 2 5 、湿度 2 0 % R H の環境で、対象の表面抵抗率（シート抵抗）を測定した。

< 導電性 >

10

20

30

40

50

ドーピング前（ドーパントとの接触前）の、CNT含有膜と基材フィルムとの積層体（ドーピング前の積層体）の表面抵抗率と、ドーピング後（ドーパントとの接触、そして乾燥の後）の導電性フィルム（ドーピング後の導電性フィルム）の表面抵抗率を測定し、導電性を評価した。

<信頼性>

ドーピング後の導電性フィルムを温度25℃、湿度20%RHの環境で500時間保管した後の当該導電性フィルム（保管後の導電性フィルム）の表面抵抗率を測定し、信頼性を評価した。

【0059】

（実施例1）

<カーボンナノチューブの合成>

国際公開第2006/011655号の記載に従って、スーパーグローブ法によってSGCNTを得た。

得られたSGCNTは、BET比表面積が $800\text{ m}^2/\text{g}$ 、質量密度が 0.03 g/cm^3 、マイクロ孔容積が 0.44 mL/g であった。また、透過型電子顕微鏡を用い、無作為に100本のSGCNTの直径を測定した結果、平均直径(Av)が3.3nm、直径の標本標準偏差(σ)に3を乗じた値(3σ)が1.9nm、(3σ/Av)が0.58、平均長さが100μmであった。また、得られたSGCNTは、主に単層CNTにより構成されていた。

<カーボンナノチューブ含有膜の形成>

容量50mLのサンプル瓶に上述のカーボンナノチューブ(SGCNT)0.005gと、分散剤としてカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩(CMC-Na; ダイセル化学社製、製品名「CMCダイセル(品番1130)」)0.005gとを量りとり、純水10gを加えたのち、バス型超音波分散機で30分間処理することでCNT分散液(CNT濃度0.05質量%)を得た。

そして、基材フィルムとしてのPETフィルム(東洋紡社製、「コスモシャイン(登録商標)」、品番A4100、易接着層有り)上に、上記のCNT分散液を、スプレーコート法を用いて塗布した。PETフィルム上のCNT分散液を80℃で乾燥して、CNT含有膜を形成した。このCNT含有膜とPETフィルムの積層体(ドーピング前の積層体)の表面抵抗率を測定した。

<p型ドーパントのエタノール溶液の調製>

p型ドーパントとしての三塩化金(AuCl₃; 和光純薬製)のエタノール溶液(三塩化金の濃度0.02質量%)を調製した。

<導電膜および導電性フィルムの作製>

そしてPETフィルム上に形成したCNT含有膜の更に上に、上述の三塩化金(AuCl₃)のエタノール溶液を、三塩化金のドーピング量が 0.01 mg/cm^2 となるようにキャスト法を用いて塗布し、その後80℃で乾燥し、PETフィルム上に導電膜を備える導電性フィルムを作製した。上記に従って、得られた導電性フィルム(ドーピング後の導電性フィルム)の表面抵抗率、および保管後の導電性フィルムの表面抵抗率を測定した。結果を表1に示す。

【0060】

（実施例2）

基材フィルムとしてPETフィルムに替えてソーダガラス(アズワン社製「アズラボスライドガラス」、型番10127101P、厚み:1.0~1.2mm)を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、積層体、導電膜および導電性フィルムを作製し、表面抵抗率を測定した。結果を表1に示す。

【0061】

（実施例3）

CNT含有膜を形成する際にCMC-Naを使用しなかったこと以外は、実施例2と同様にして、積層体、導電膜および導電性フィルムを作製し、表面抵抗率を測定した。結果

10

20

30

40

50

を表 1 に示す。

【 0 0 6 2 】

(実施例 4)

p 型ドーパントとして三塩化金に替えて塩化金酸四水和物 ($\text{H Au Cl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; 和光純薬製) を使用したこと以外は、実施例 2 と同様にして、積層体、導電膜および導電性フィルムを作製し、表面抵抗率を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 3 】

(実施例 5)

p 型ドーパントとして三塩化金に替えてテトラフルオロテトラシアノキノジメタン ($\text{F}_4\text{T CN Q}$; 純度 > 98.0% (昇華精製品)、東京化成工業製) を使用したこと以外は、実施例 2 と同様にして、積層体、導電膜および導電性フィルムを作製し、表面抵抗率を測定した。結果を表 1 に示す。

10

【 0 0 6 4 】

(実施例 6)

p 型ドーパントとして三塩化金に替えて硝酸銀 (A g N O_3 ; 和光純薬製) を使用したこと以外は、実施例 2 と同様にして、積層体、導電膜および導電性フィルムを作製し、表面抵抗率を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 5 】

(比較例 1)

実施例 2 と同様にして積層体を作製し、表面抵抗率を測定した。また、p 型ドーパントを CNT 含有膜に接触させず、前記積層体を導電性フィルムとみなし、同様に、表面抵抗率を測定した。結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 6 6 】

(比較例 2)

p 型ドーパントである三塩化金に替えて n 型ドーパントである炭酸セシウム ($\text{C s}_2\text{C O}_3$; 純度 99.999%、高純度化学研究所製) を使用したこと以外は、実施例 2 と同様にして、積層体、導電膜および導電性フィルムを作製し、表面抵抗率を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 7 】

(比較例 3)

S G CNT に替えて、多層であって $0.60 > 3 / A v > 0.20$ を満たさない CNT である V G C F - H (平均直径 ($A v$) = 150 nm; 昭和電工製) を使用し、かつ CNT 含有膜を形成する際に C M C - N a を使用しなかったこと以外は、実施例 2 と同様にして、積層体、導電膜および導電性フィルムを作製したが、表面抵抗率が大きすぎて測定することができなかった。

30

【 0 0 6 8 】

【 表 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 1	比較例 2	比較例 3
基材フィルム	PET	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス
CNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	VGCF-H
分散剤	CMC-Na	CMC-Na	-	CMC-Na	CMC-Na	CMC-Na	CMC-Na	CMC-Na	-
ドーパント	AuCl ₃	AuCl ₃	AuCl ₃	HAuCl ₄	F ₄ TCNQ	AgNO ₃	-	Cs ₂ CO ₃	AuCl ₃
ドーピング量 (mg/cm ²)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	-	0.01	0.01
ドーピング前の積層体	3760	3760	5100	3760	3760	3760	3760	3760	-
ドーピング後の導電性フィルム	940	720	969	1278	2707	2068	3760	13536	-
保管後の導電性フィルム	1320	1130	2040	1880	3380	3010	4140	15790	-

10

20

30

40

【 0 0 6 9 】

表 1 より、実施例 1 ~ 6 で得られた導電性フィルムは、ドーピング処理を施していない比較例 1 のものおよび n 型ドーパントを用いた比較例 2 のものに比し、表面抵抗率が低く、導電性に優れており、また、保管後においても低い表面抵抗率を維持しており、信頼性

50

に優れることが分かる。また、実施例 2 ~ 6 より、p 型ドーパントの種類を変更することで、導電性フィルムの導電性および信頼性を向上させ得ることが分かる。さらに、実施例 1 および 2 より、基材フィルムの種類を変更することで、ドーピング後の導電性フィルムの導電性および信頼性を向上させ得ることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0070】

本発明によれば、導電性および信頼性に優れる導電膜を製造することが可能な導電膜の製造方法を提供することができる。

本発明によれば、導電性と信頼性とに優れる導電膜、並びに、当該導電膜を用いた導電性フィルム、当該導電膜又は当該導電性フィルムを用いた太陽電池用電極および太陽電池を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 深町 悟
福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 児島 清茂
東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内

(72)発明者 吉原 明彦
東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内

Fターム(参考) 4G146 AA11 AA12 AB07 AB08 AC03A AC03B AC04B AC08B AC20A AC22B
AD22 AD23 AD24 BA12 BA48 BC09 BC22 CB17 CB34 CB35
5G307 FA01 FA02 FB03 FC10
5G323 BA05 BB02 BB06