



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105158949 B

(45)授权公告日 2019.08.16

(21)申请号 201510540802.6

(22)申请日 2014.10.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105158949 A

(43)申请公布日 2015.12.16

(30)优先权数据
2013-215513 2013.10.16 JP

(62)分案原申请数据
201480002725.2 2014.10.15

(73)专利权人 日立化成株式会社
地址 日本东京

(72)发明人 海老原雅彦 太田绘美子
村上泰治

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 王灵菇 白丽

(51)Int.Cl.
G02F 1/1333(2006.01)
G06F 3/041(2006.01)

(56)对比文件
US 2013251983 A1,2013.09.26,
CN 103210350 A,2013.07.17,
WO 2013118875 A1,2013.08.15,
CN 103314402 A,2013.09.18,
JP 2011198642 A,2011.10.06,

审查员 张贝

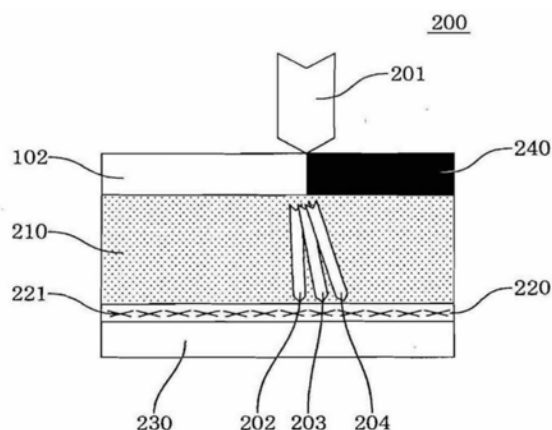
权利要求书2页 说明书25页 附图10页

(54)发明名称

层叠体

(57)摘要

本发明涉及一种层叠体,其含有基板(230)、导电性纤维(221)和树脂层,其中,在所述层叠体中,接受300小时来自氙灯的照射强度为 $60\text{W}/\text{m}^2$ (波长 $300\text{nm}\sim 400\text{nm}$ 的分光放射照度的累计值)的照射后的电阻升高率为20%以下。



1. 一种层叠体,其包含基板、含有金属纤维的导电膜和含有金属络合物的树脂层,其中,所述树脂层是感光性树脂层的固化树脂层。
2. 根据权利要求1所述的层叠体,其中,所述层叠体具有遮蔽部。
3. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,所述金属纤维是银纤维。
4. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,所述金属纤维的至少一部分包含在所述树脂层中。
5. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,所述金属纤维形成网络结构。
6. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,所述金属纤维的纤维径为1nm~50nm。
7. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,所述金属纤维的纤维径为2nm~20nm。
8. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,所述金属纤维的纤维径为3nm~10nm。
9. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,所述金属纤维的纤维长为1 μ m~100 μ m。
10. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,所述金属纤维的纤维长为2 μ m~50 μ m。
11. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,所述金属纤维的纤维长为3 μ m~10 μ m。
12. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,所述金属络合物的金属是铝、钛或锆。
13. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,所述导电膜的厚度为1 μ m以下。
14. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,所述导电膜的厚度为1nm~0.5 μ m。
15. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,所述导电膜的厚度为5nm~0.1 μ m。
16. 一种感光性导电膜,其具备支撑膜、设置在所述支撑膜上的含有金属纤维的导电膜和感光性树脂层,其中,所述感光性树脂层含有粘合剂聚合物、光聚合性化合物、光聚合引发剂和金属络合物。
17. 根据权利要求16所述的感光性导电膜,其中,所述金属络合物的金属是铝、钛或锆。
18. 根据权利要求16或17所述的感光性导电膜,其中,所述感光性树脂层进一步含有胺添加剂。
19. 根据权利要求18所述的感光性导电膜,其中,所述胺添加剂是含有氨基的硅烷化合物。
20. 根据权利要求16或17所述的感光性导电膜,其中,所述感光性树脂层进一步含有紫外线吸收剂。
21. 根据权利要求16或17所述的感光性导电膜,其中,所述金属纤维是银纤维。
22. 根据权利要求16或17所述的感光性导电膜,其中,所述金属纤维的纤维径为1nm~50nm。
23. 根据权利要求16或17所述的感光性导电膜,其中,所述金属纤维形成网络结构。
24. 根据权利要求16或17所述的感光性导电膜,其中,所述金属纤维的纤维径为2nm~20nm。
25. 根据权利要求16或17所述的感光性导电膜,其中,所述金属纤维的纤维径为3nm~10nm。
26. 根据权利要求16或17所述的感光性导电膜,其中,所述金属纤维的纤维长为1 μ m~100 μ m。
27. 根据权利要求16或17所述的感光性导电膜,其中,所述金属纤维的纤维长为2 μ m~50 μ m。

28. 根据权利要求16或17所述的感光性导电膜,其中,所述金属纤维的纤维长为 $3\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。
29. 根据权利要求16或17所述的感光性导电膜,其中,所述导电膜的厚度为 $1\mu\text{m}$ 以下。
30. 根据权利要求16或17所述的感光性导电膜,其中,所述导电膜的厚度为 $1\text{nm}\sim 0.5\mu\text{m}$ 。
31. 根据权利要求16或17所述的感光性导电膜,其中,所述导电膜的厚度为 $5\text{nm}\sim 0.1\mu\text{m}$ 。
32. 根据权利要求16或17所述的感光性导电膜,其中,所述粘合剂聚合物具有羧基。
33. 根据权利要求32所述的感光性导电膜,其中,所述羧基的比例以具有羧基的聚合性单体相对于用于制造所述粘合剂聚合物的全部聚合性单体的比例计为 $10\sim 50$ 质量%。
34. 根据权利要求32所述的感光性导电膜,其中,所述羧基的比例以具有羧基的聚合性单体相对于用于制造所述粘合剂聚合物的全部聚合性单体的比例计为 $12\sim 40$ 质量%。
35. 根据权利要求32所述的感光性导电膜,其中,所述羧基的比例以具有羧基的聚合性单体相对于用于制造所述粘合剂聚合物的全部聚合性单体的比例计为 $15\sim 30$ 质量%。
36. 根据权利要求16或17所述的感光性导电膜,其中,所述粘合剂聚合物的重均分子量为 $5000\sim 300000$ 。
37. 根据权利要求16或17所述的感光性导电膜,其中,所述粘合剂聚合物的重均分子量为 $20000\sim 150000$ 。
38. 根据权利要求16或17所述的感光性导电膜,其中,所述粘合剂聚合物的重均分子量为 $30000\sim 100000$ 。
39. 根据权利要求16或17所述的感光性导电膜,其中,所述光聚合性化合物的含有比例相对于粘合剂聚合物和光聚合性化合物的总量 100 质量%为 $30\sim 80$ 质量%。
40. 根据权利要求16或17所述的感光性导电膜,其中,所述光聚合性化合物的含有比例相对于粘合剂聚合物和光聚合性化合物的总量 100 质量%为 $40\sim 70$ 质量%。
41. 根据权利要求16或17所述的感光性导电膜,其中,所述光聚合引发剂是脲酯化合物。
42. 根据权利要求16或17所述的感光性导电膜,其中,所述感光性树脂层的干燥后的厚度为 $1\sim 50\mu\text{m}$ 。
43. 一种导电图案的制造方法,其具备下述工序:
将权利要求16~42中任一项所述的感光性导电膜的感光性树脂层配置于基板上,然后对所述感光性树脂层按照图案形状来照射活性光线的曝光工序,和
通过除去所述感光性树脂层的未曝光部而形成导电图案的显影工序。
44. 一种触摸面板传感器,其具备权利要求1~15中任一项所述的层叠体。

层叠体

[0001] 本申请是申请日为2014年10月15日、优先权日为2013年10月16日、申请号为201480002725.2、发明名称为“含有导电性纤维的层叠体、感光性导电膜、导电图案的制造方法、导电图案基板以及触摸面板”的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及含有导电性纤维的层叠体、感光性导电膜、导电图案的制造方法、导电图案基板以及触摸面板。

背景技术

[0003] 计算机、电视机等大型电子设备、车载导航系统、手机、电子词典等小型电子设备、OA设备、FA设备等显示设备等中使用液晶显示元件或触摸面板。这些液晶显示元件和触摸面板需要透明电极材料。作为透明电极材料,ITO(氧化铟锡)、氧化铟或氧化锡由于显示高的透光率,因而是最适合的,作为液晶显示元件用基板等的电极成为了主流。

[0004] 触摸面板已经有各种方式得到了实用化,近年来,静电容量方式的触摸面板的利用正在推进。对于静电容量方式触摸面板而言,指尖(导体)一接触到触摸输入面,指尖与导电膜之间就发生静电容量结合,形成电容器。因此,静电容量方式触摸面板是通过捕捉指尖的接触位置的电荷变化,来检测出其坐标。

[0005] 特别是,投影型静电容量方式的触摸面板由于能够实现指尖的多点检测,所以具备能够进行复杂指示这样的良好的操作性,由于其优异的操作性,所以正用作手机或便携式音乐播放器等小型的具有显示装置的设备的显示面上的输入装置。

[0006] 一般来说,对于投影型静电容量方式的触摸面板而言,为了显现由X轴和Y轴构成的二维坐标,多个X电极和与所述X电极正交的多个Y电极形成了2层结构。电极使用透明电极材料。

[0007] 以往,透明电极材料使用ITO、氧化铟和氧化锡等,但最近,正尝试着使用它们的替代材料来形成透明的导电图案。例如,在下述专利文献1中,提出了一种基于感光性导电膜的导电图案的形成方法,所述感光性导电膜具有包含导电性纤维的感光层。通过使用该技术,能够在各种基板上通过光刻工序直接简便地形成导电图案。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:国际专利公开第2010/021224号公报

发明内容

[0011] 但是,在如专利文献1中公开的感光性导电膜那样,使用导电性纤维作为透明电极材料来形成传感器电极(导电图案)的情况下,如果长时间暴露于太阳光或氙灯等光中,则存在着触摸面板变得不能正常工作的耐候性的问题。

[0012] 本发明的目的是提供一种即使在太阳光或氙灯等的光照射下,也能够正常工作的

触摸面板、具备可构成该触摸面板的导电图案的层叠体、导电图案的制造方法以及感光性导电膜。

[0013] 本发明者们为了解决上述问题而进行了深入研究,结果发现,触摸面板的工作不良是由于光照射下导电图案的电阻升高或断线,从而发明了抑制光照射下导电图案的电阻升高或断线的方法。

[0014] 根据本发明,提供以下的层叠体、感光性导电膜和触摸面板等。

[0015] 1、一种层叠体,其含有基板、导电性纤维和树脂层,其中,在所述层叠体中,接受300小时来自氙灯的照射强度为 $60\text{W}/\text{m}^2$ (波长为 $300\text{nm}\sim 400\text{nm}$ 的分光放射照度的累计值)的照射后的电阻升高率为20%以下。

[0016] 2、根据1所述的层叠体,其中,所述层叠体具有遮蔽部。

[0017] 3、根据1或2所述的层叠体,其中,所述导电性纤维是银纤维。

[0018] 4、一种感光性导电膜,其具有支撑膜、和设置在所述支撑膜上的包含导电性纤维的感光层,其中,所述感光层含有粘合剂聚合物、光聚合性化合物、光聚合引发剂和金属添加剂。

[0019] 5、根据4所述的感光性导电膜,其中,所述金属添加剂是金属粒子、金属氧化物粒子或金属络合物。

[0020] 6、根据4或5所述的感光性导电膜,其中,所述金属添加剂的金属是铝、钛或锆。

[0021] 7、根据4~6中任一项所述的感光性导电膜,其中,所述感光层进一步含有胺添加剂。

[0022] 8、根据7所述的感光性导电膜,其中,所述胺添加剂是含有氨基的硅烷化合物。

[0023] 9、根据4~8中任一项所述的感光性导电膜,其中,所述感光层进一步含有紫外线吸收剂。

[0024] 10、根据4~9中任一项所述的感光性导电膜,其中,所述导电性纤维是银纤维。

[0025] 11、一种导电图案的制造方法,其具备下述工序:

[0026] 将4~10中任一项所述的感光性导电膜的感光层配置于基板上,然后对所述感光层按照图案形状来照射活性光线的曝光工序,和

[0027] 通过除去所述感光层的未曝光部而形成导电图案的显影工序。

[0028] 12、一种导电图案基板,其具有基板、和在所述基板上通过11所述的导电图案的制造方法制造的导电图案。

[0029] 13、一种触摸面板传感器,其具有1~3中任一项所述的层叠体或12所述的导电图案基板。

[0030] 发明效果

[0031] 根据本发明,可以提供一种即使在太阳光或氙灯等的光照射下,也能够正常工作的触摸面板、具有可构成该触摸面板的导电图案的层叠体、导电图案的制造方法以及感光性导电膜。

附图说明

[0032] 图1是表示遮蔽部边界处的断线的机理的图。

[0033] 图2是表示感光性导电膜的一个实施方式的示意截面图。

- [0034] 图3是表示感光性导电膜的一个实施方式的部分切口立体图。
- [0035] 图4是用于说明使用了感光性导电膜的导电图案形成方法的一个实施方式的示意截面图。
- [0036] 图5是用于说明使用了感光性导电膜的导电图案的形成方法的另一个实施方式的示意截面图。
- [0037] 图6是表示静电容量式的触摸面板传感器的一个例子的示意上表面图。
- [0038] 图7是用于说明图6所示的触摸面板传感器的制造方法的一个例子的示意图。
- [0039] 图8是沿着图6所示的a-a'线的部分截面图。
- [0040] 图9是沿着图6所示的b-b'线的部分截面图。
- [0041] 图10是实施例1中制作的耐光性试验用的外接贴合型试样的平面图。
- [0042] 图11是实施例1中制作的耐光性试验用的外接贴合型试样的截面图。
- [0043] 图12是实施例11和12中制作的耐光性试验用的盖板玻璃一体型试样的平面图。
- [0044] 图13是实施例11和12中制作的耐光性试验用的盖板玻璃一体型试样的截面图。
- [0045] 图14是实施例1中为了触摸面板驱动评价而制作的具有与FPC连接的导电图案的PET膜基板的平面图。
- [0046] 图15是实施例1中制作的触摸面板驱动评价用的外接贴合型试样的截面图。
- [0047] 图16是实施例1中制作的触摸面板驱动评价用的外接贴合型试样的平面图。
- [0048] 图17是表示实施例1中制作的触摸面板驱动评价用的装置的图。
- [0049] 图18是实施例11和12中制作的触摸面板驱动评价用的盖板玻璃一体型试样的截面图。
- [0050] 图19是实施例11和12中制作的触摸面板驱动评价用的盖板玻璃一体型试样的平面图。

具体实施方式

[0051] 以下,对本发明优选的实施方式进行详细说明。此外,本说明书中的“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯”和与之对应的“甲基丙烯酸酯”。同样地,“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸”和“甲基丙烯酸”,“(甲基)丙烯酸基”是指“丙烯酸基”和“甲基丙烯酸基”。另外,使用“~”表示的数值范围是指包含“~”的前后记载的数值分别作为最小值和最大值的范围。

[0052] 本发明者们研究了光照射引起的触摸面板的工作不良的原因,确认了工作不良是由于导电图案的电阻升高或断线而引起的,进而具体地确认了作为透明电极材料使用的银纳米线的切断是工作不良的原因。

[0053] 因此,详细研究了光照射后的传感电极,结果清楚了,传感电极的电阻升高或断线是按照下述2个机理发生的。即,(i)紫外光引起的银纳米线的劣化,和(ii)可见光引起的银纳米线的劣化。

[0054] (i)紫外光引起的银纳米线的劣化机理如下所述。首先,导电图案中所含的树脂组合物在紫外光的作用下发生分解,最终生成酸(醋酸等)。该酸使银纳米线腐蚀或劣化。酸引起的银纳米线的劣化是传感电极的电阻升高或断线的原因。

[0055] (ii)可见光引起的银纳米线的劣化机理如下所述。银纳米线吸收可见光,银纳米线离子化而扩散至导电图案的树脂组合物中。由于银纳米线离子化而扩散至树脂中,所以

银纳米线变细,最终断线,传感电极的电阻升高或断线。

[0056] 可见光引起的银纳米线的劣化在紫外光和可见光同时照射银纳米线的条件下不易进行,在紫外光被遮蔽而只有可见光照射银纳米线的条件下,劣化容易进行。

[0057] 本发明者们通过研究因光照射而发生了电阻升高或断线的传感电极,查明了传感电极的断线部位大致分为2个部位。即,(1)可视区域和(2)遮蔽部边界。特别是智能手机和平板电脑的情况,遮蔽部边界是指装饰印刷部等的遮蔽部与可视区域的边界。本发明者们的大量研究结果查明,(1)可视区域的断线主要是因为上述的(i)紫外光引起的银纳米线的劣化而发生的。另外还发现,(2)遮蔽部边界处的断线主要是因为上述的(ii)可见光下的劣化而发生的。

[0058] 使用图1来说明(2)遮蔽部边界处的断线的机理。图1中,102表示触摸画面、200表示触摸面板、201表示光或太阳光、202表示紫外光、203表示可见光、204表示红外光、210表示OCA(光学透明粘合剂, optically clear adhesive)、220表示传感电极、221表示银纳米线、230表示基材、240表示遮蔽部(装饰印刷部)。

[0059] 首先,照射到遮蔽部240和可视区域102的边界的光201在遮蔽部边界处发生衍射。由于衍射的大小根据光的波长的不同而不同,所以在光从遮蔽部边界到照射到传感电极的银纳米线之前,被分光成紫外光202、可见光203和红外光204。即,在遮蔽部边界处的传感电极上,因分光而局部存在紫外光202和可见光203分别照射的部分。因此,由于分光会导致形成只有可见光203照射银纳米线221的状态,所以基于上述(ii)的机理(可见光引起的银纳米线的劣化),银纳米线劣化,发生传感电极的电阻升高或断线。

[0060] 本发明者们基于上述认识发现,在含有导电图案和树脂层的层叠体中,当接受了300小时来自氙灯的照射强度为 $60\text{W}/\text{m}^2$ (波长为 $300\text{nm}\sim 400\text{nm}$ 的分光放射照度的累计值)的照射的部分的电阻升高率为20%以下时,能够有效地抑制断线,从而完成了本发明。进而,还发现了将电阻升高率抑制为20%以下的具体的方法。

[0061] 本发明的层叠体包含基板、导电性纤维和树脂层,其接受了300小时来自氙灯的照射强度为 $60\text{W}/\text{m}^2$ (波长为 $300\text{nm}\sim 400\text{nm}$ 的分光放射照度的累计值)的照射的部分的电阻升高率为20%以下。层叠体具有遮蔽部时,遮蔽部的端部处的电阻升高率也为20%以下。电阻升高率如实施例中记载的那样,使用外接贴合型样品或盖板玻璃一体型试样来测定。

[0062] 这样的层叠体可以使用以下的感光性导电膜来制造。

[0063] 例如,使用下述感光性导电膜:在支撑膜上具有包含导电性纤维的感光层,上述感光层除了含有粘合剂聚合物、光聚合性化合物、光聚合引发剂之外,还含有金属添加剂。

[0064] 具体地,在基板上层压(转印)上述感光性导电膜,按照图案形状来照射活性光线以进行曝光,除去感光层的未曝光部,从而形成导电图案。其结果是,可以得到在基板上设置有导电图案的层叠体。例如,如图4(c)、5(d)所示那样,导电图案含有树脂层和导电性纤维。按照基板、树脂层、导电性纤维的顺序配置。

[0065] 通过含有金属添加剂,可以大幅抑制可见光引起的银纳米线的劣化或断线。推测这是因为银纳米线吸收可见光而获得的能量通过转移至金属添加剂,由此可以抑制银纳米线的粒子化、在树脂中的扩散。

[0066] 另外,固化树脂层通过含有金属添加剂,可以抑制紫外光引起的劣化或断线。推测这是因为固化树脂层因紫外光而分解所产生的酸与金属添加剂反应,由此酸引起的银纳米

线的劣化被抑制。

[0067] 另外,感光性导电膜还可以含有胺添加剂。胺添加剂也具有提高耐光性的作用。推测这是因为树脂层因紫外光而分解所产生的酸与胺反应,将酸中和,由此酸引起的银纳米线的劣化被抑制。

[0068] 以下,对本发明进行详细说明。

[0069] <感光性导电膜>

[0070] 本发明的感光性导电膜由支撑膜、和设置在上述支撑膜上的包含导电性纤维的感光层构成。感光性导电膜的一个实施方式如图2所示。感光性导电膜10由支撑膜1和感光层4构成,感光层4由导电膜2和感光性树脂层3构成。此外,感光性导电膜可以如图2所示那样,含有导电性纤维的导电膜2与设置在上述导电膜2上的感光性树脂层3的边界明确地区分,但导电膜2与感光性树脂层3的边界不必明确也可以。导电膜只要是能够在感光层的面向上获得导电性即可,也可以是在导电膜中混合了感光性树脂层的形态。例如,也可以是在导电膜中含浸有构成感光性树脂层的组合物,或者构成感光性树脂层的组合物存在于导电膜的表面。

[0071] 本发明的感光层含有粘合剂聚合物、光聚合性化合物、光聚合引发剂、金属添加剂。此外,还可以含有胺添加剂。需要说明的是,本发明中,胺添加剂不含金属。金属添加剂和胺添加剂可以添加到导电膜和感光性树脂层的任一者中或两者中。

[0072] 以下,对构成感光性导电膜10的支撑膜1、导电膜2和感光性树脂层3分别详细说明。

[0073] 作为支撑膜1,可以列举出聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚碳酸酯膜等具有耐热性和耐溶剂性的聚合物膜。其中,从透明性、耐热性的观点出发,优选聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。此外,这些聚合物膜由于在后面要从感光层4上除去,所以优选不实施会使除去变得不可能的表面处理,优选不是会使除去变得不可能的材质。

[0074] 另外,支撑膜1的厚度优选为5~300 μm ,更优选为10~200 μm ,特别优选为15~100 μm 。从机械强度降低、并且在为了形成导电膜2而涂布导电性分散液或为了形成感光性树脂层3而涂布感光性树脂组合物的工序、或在将曝光后的感光性树脂层3显影之前剥离支撑膜的工序中防止支撑膜破裂的观点出发,支撑膜1的厚度优选为5 μm 以上,更优选为10 μm 以上,进一步优选为15 μm 以上。另外,从使隔着支撑膜对感光性树脂层照射活性光线后的图案的分辨率优异的角度出发,支撑膜1的厚度优选为300 μm 以下,更优选为200 μm 以下,进一步优选为100 μm 以下。

[0075] 从能够使感度和分辨率变得良好的观点出发,支撑膜1的雾度值优选为0.01~5.0%,更优选为0.01~3.0%,进一步优选为0.01~2.0%,特别优选为0.01~1.0%。此外,雾度值可以根据JIS K7375(2008年制定)来测定。另外,也可以使用NDH-1001DP(日本电色工业株式会社制,商品名)等市售的浊度计等来测定。

[0076] 导电膜2中,作为导电性纤维,可以列举出金、银、铜、铂等金属纤维或碳纳米管等碳纤维等,本发明中使用含有银纳米线的导电性纤维时能发挥效果。

[0077] 图3是表示感光性导电膜的一个实施方式的部分切口立体图。导电膜2如图3所示,优选具有导电性纤维彼此接触而形成的网络结构。具有这样的网络结构的导电膜2可以形成于感光性树脂层3的支撑膜1一侧的表面,但只要是在剥离支撑膜1时露出的感光层4的表

面可在其面方向上获得导电性,则也可以形成为感光性树脂层3的一部分进入到导电膜2中的形态,也可以形成为感光性树脂层3的支撑膜1一侧的表层含有导电膜2的形态。

[0078] 上述的含有银纳米线的导电性纤维例如可以通过将银离子用 NaBH_4 等还原剂还原的方法、或多元醇法来制备。

[0079] 导电性纤维的纤维径优选为 $1\text{nm}\sim 50\text{nm}$,更优选为 $2\text{nm}\sim 20\text{nm}$,进一步优选为 $3\text{nm}\sim 10\text{nm}$ 。另外,导电性纤维的纤维长优选为 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$,更优选为 $2\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$,进一步优选为 $3\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。纤维径和纤维长可以用扫描型电子显微镜来测定。

[0080] 另外,在上述导电膜2中,可以与导电性纤维一起使用有机导电体。作为有机导电体,可以无特别限制地使用,但优选使用噻吩衍生物、苯胺衍生物的聚合物等有机导电体。

[0081] 具体地,可以使用聚乙烯二氧噻吩、聚己基噻吩或聚苯胺、聚乙烯基吡咯烷酮等。

[0082] 导电膜2的厚度根据使用本发明的感光性导电膜形成的导电图案的用途和/或所要求的导电性的不同而不同,但优选为 $1\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1\text{nm}\sim 0.5\mu\text{m}$,进一步优选为 $5\text{nm}\sim 0.1\mu\text{m}$ 。导电膜2的厚度为 $1\mu\text{m}$ 以下时,在 $450\sim 650\text{nm}$ 的波长范围内的透光率高,图案形成性也优异,特别适合于透明电极的制作。其中,导电膜2的厚度是指用扫描型电子显微镜测定的值。

[0083] 导电膜2例如可以通过在支撑膜1上涂布对上述的导电性纤维、有机导电体添加水和/或有机溶剂以及表面活性剂等分散稳定剂等而得到的导电性分散液,然后进行干燥来形成。干燥后,支撑膜1上形成的导电膜2根据需要可以被层压。

[0084] 涂布可以使用辊涂法、逗点刮刀式涂布法、凹版涂布法、气刀涂布法、模涂法、棒涂法、喷雾涂布法等公知的方法来进行。另外,干燥可以在 $30\sim 150^\circ\text{C}$ 下用热风对流式干燥机等进行 $1\sim 30$ 分钟左右。在导电膜2中,导电性纤维、有机导电体可以与表面活性剂和/或分散稳定剂共存。

[0085] 上述导电性分散液中根据需要还可以添加金属添加剂、胺添加剂。由此,可以使含有通过涂布和干燥导电性分散液而形成的导电膜的导电图案中含有金属添加剂、胺添加剂。

[0086] 作为感光性树脂层3,可以列举出由含有(A)粘合剂聚合物、(B)光聚合性化合物、(C)光聚合引发剂的感光性树脂组合物形成的感光性树脂层。上述感光性树脂组合物可以含有(D)金属添加剂和/或(E)胺添加剂。

[0087] 作为(A)粘合剂聚合物,可以列举出丙烯酸树脂、苯乙烯树脂、环氧树脂、酰胺树脂、酰胺环氧树脂、醇酸树脂、酚醛树脂、酯树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂与(甲基)丙烯酸反应而得到的环氧丙烯酸酯树脂、环氧丙烯酸酯树脂与酸酐反应而得到的酸改性环氧丙烯酸酯树脂等。这些树脂可以单独使用,或2种以上组合后使用。

[0088] 上述中,从碱显影性和成膜性优异的观点出发,优选使用丙烯酸树脂,该丙烯酸树脂当具有来自(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸烷基酯的单体单元作为结构单元时,更优选。这里,“丙烯酸树脂”是指主要含有来自具有(甲基)丙烯酸基的聚合性单体的单体单元的聚合物。

[0089] 上述丙烯酸树脂可以使用将具有(甲基)丙烯酸基的聚合性单体自由基聚合而制造的树脂。

[0090] 作为上述具有(甲基)丙烯酸基的聚合性单体,可以列举出二丙酮丙烯酰胺等丙烯

酰胺；(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基烷基酯、(甲基)丙烯酸四氢呋喃酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3-四氟丙酯等(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸、 α -溴代(甲基)丙烯酸、 α -氯代(甲基)丙烯酸、 β -呋喃基(甲基)丙烯酸、 β -苯乙烯基(甲基)丙烯酸等(甲基)丙烯酸等。

[0091] 另外,上述丙烯酸树脂中,除了上述那样的具有(甲基)丙烯酸基的聚合性单体之外,还可以共聚有苯乙烯衍生物、丙烯腈、乙烯基正丁基醚等乙烯基醇的酯类、马来酸、马来酸酐、马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酸单异丙酯等马来酸单酯、富马酸、肉桂酸、 α -氰基肉桂酸、衣康酸、巴豆酸等中的1种或2种以上的聚合性单体。

[0092] 作为上述(甲基)丙烯酸烷基酯,可以列举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯。它们可以单独使用、或2种以上组合后使用。

[0093] 另外,从使碱显影性更加良好的观点出发,(A)粘合剂聚合物优选具有羧基。作为具有羧基的聚合性单体,可以列举出上述那样的(甲基)丙烯酸。

[0094] 关于(A)粘合剂聚合物所具有的羧基的比例,以具有羧基的聚合性单体相对于使用的全部聚合性单体的比例计,优选为10~50质量%,更优选为12~40质量%,进一步优选为15~30质量%,特别优选为15~25质量%。从碱显影性优异的角度出发,优选为10质量%以上,从耐碱性优异的角度出发,优选为50质量%以下。

[0095] 从实现机械强度和碱显影性的均衡的观点出发,(A)粘合剂聚合物的重均分子量优选为5000~300000,更优选为20000~150000,进一步优选为30000~100000。从耐显影液性的角度出发,重均分子量优选为5000以上。另外,从显影时间的观点出发,优选为300000以下。其中,本发明中的重均分子量是通过凝胶渗透色谱法(GPC)来测定,并通过使用标准聚苯乙烯制作的标准曲线换算而得到的值。

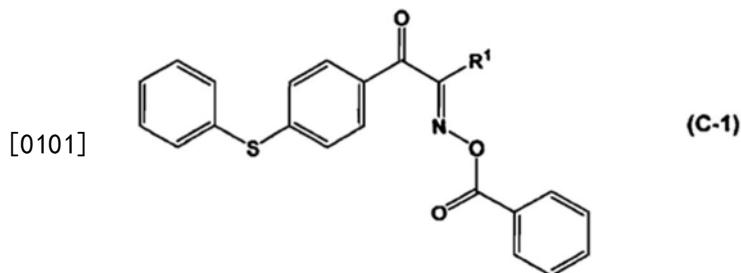
[0096] 下面,对(B)光聚合性化合物进行说明。光聚合性化合物优选具有烯键式不饱和键。

[0097] 作为具有烯键式不饱和键的光聚合性化合物,可以列举出2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基聚丙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基聚丙氧基)苯基)丙烷等双酚A二(甲基)丙烯酸酯化合物;聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙烯聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯;三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三乙氧基三(甲基)丙烯酸酯等三羟甲基丙烷(甲基)丙烯酸酯;四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯等四羟甲基甲烷(甲基)丙烯酸酯;二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等二季戊四醇(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯单体等。

[0098] (B)光聚合性化合物的含有比例相对于粘合剂聚合物和光聚合性化合物的总量100质量%优选为30~80质量%,更优选为40~70质量%。从光固化性和转印的导电膜(导电膜和感光性树脂层)的涂膜性优异的角度出发,优选为30质量%以上,从以膜形式卷取时的保管稳定性优异的角度出发,优选为80质量%以下。

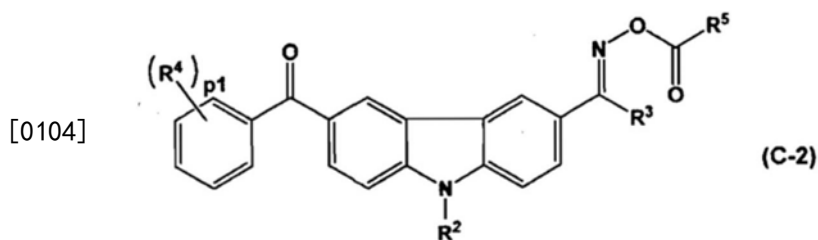
[0099] 下面对(C)光聚合引发剂进行说明。作为光聚合引发剂,只要选择所使用的曝光机的光波长与表现功能所需的波长相吻合的光聚合引发剂,就没有特别限制,可以列举出二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲酮(米蚩酮)、N,N'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲酮、4-甲氧基-4'-二甲基氨基二苯甲酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1,2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代-丙酮-1等芳香族酮;苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻苯基醚等苯偶姻醚化合物;苯偶姻、甲基苯偶姻、乙基苯偶姻等苯偶姻化合物;1,2-辛二酮-1-[4-(苯硫基)苯基]-2-(0-苯甲酰肼)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]乙酮-1-(0-乙酰肼)等肼酯化合物;苯偶酰二甲缩酮等苯偶酰衍生物;2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(邻氯苯基)-4,5-二(甲氧基苯基)咪唑二聚体、2-(邻氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(邻甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(对甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体等2,4,5-三芳基咪唑二聚体;9-苯基吡啶、1,7-双(9,9'-吡啶基)庚烷等吡啶衍生物;N-苯基甘氨酸、N-苯基甘氨酸衍生物、噁唑系化合物等。

[0100] 其中,从透明性和10 μm 以下的图案形成能力出发,优选肼酯化合物。作为肼酯化合物,可以列举出下述通式(C-1)和通式(C-2)表示的化合物。从快速固化性、透明性的观点出发,优选下述通式(C-1)表示的化合物。



[0102] 上述通式(C-1)中,R¹表示碳数为1~12的烷基或碳数为3~20的环烷基。其中,优选碳数为3~9的烷基。

[0103] 需要说明的是,只要不影响本发明的效果,上述通式(C-1)中的芳香环上也可以具有取代基。作为取代基,可以列举出氢原子或碳数为1~12的烷基。



[0105] 上述通式(C-2)中,R²表示氢原子或碳数为1~12的烷基,R³表示碳数为1~12的烷基或碳数为3~20的环烷基,R⁴表示碳数为1~12的烷基,R⁵表示碳数为1~20的烷基或芳基。p₁表示0~3的整数。其中,当p₁为2以上时,多个R⁴分别可以相同,也可以不同。另外,咪唑上在不影响本发明效果的范围内还可以具有取代基。作为取代基,可以列举出氢原子或碳数为1~12的烷基。

[0106] 上述通式(C-2)中,R²或R⁴优选为碳数为1~12的烷基、更优选为碳数为1~8的烷基,进一步优选为碳数为1~4的烷基。

[0107] 上述通式(C-2)中,R³优选为碳数为1~8的烷基或碳数为4~15的环烷基,更优选

为碳数为1~4的烷基或碳数为4~10的环烷基,特别优选为甲基、乙基。

[0108] 上述通式(C-2)中, R^5 优选为碳数为1~12的烷基或碳数为6~16的芳基,更优选为碳数为1~8的烷基或碳数为6~14的芳基,进一步优选为碳数为1~4的烷基或碳数为6~12的芳基。

[0109] 作为上述通式(C-1)表示的化合物,可以列举出1,2-辛二酮、1-[4-(苯硫基)苯基,2-(0-苯甲酰肼)]等。作为上述通式(C-2)表示的化合物,可以列举出乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-,1-(0-乙酰肼)等。1,2-辛二酮、1-[4-(苯硫基)苯基,2-(0-苯甲酰肼)]可以作为IRGACURE OXE 01(BASF株式会社制,商品名)来获得。另外,乙酮、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-,1-(0-乙酰肼)可以作为IRGACURE OXE 02(BASF株式会社制,商品名)从商业途径获得。它们可以单独使用,也可以2种以上组合后使用。

[0110] 上述通式(1)中,特别优选1,2-辛二酮、1-[4-(苯硫基)苯基,2-(0-苯甲酰肼)]。

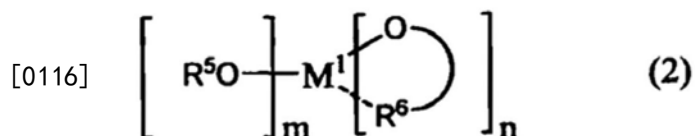
[0111] 光聚合引发剂的含有比例相对于粘合剂聚合物和光聚合性化合物的总量100质量份优选为0.1~20质量份,更优选为1~10质量份,特别优选为1~5质量份。从使光感度优异的角度出发,优选为0.1质量份以上,从使光固化性优异的角度出发,优选为20质量份以下。

[0112] 下面对(D)金属添加剂进行说明。金属添加剂是含有金属的添加剂,作为金属添加剂,没有特别限制,但从感光性导电膜的透明性的角度出发,优选金属粒子、金属氧化物粒子、金属络合物。透明性如果差的话,则在用感光性导电膜形成导电图案时,曝光时光会发生散射,或光不能到达底部,发生导电图案的形成不良。

[0113] 作为金属氧化物粒子,可以列举出氧化铝粒子、氧化钛粒子、氧化锆粒子等。作为金属氧化物,没有特别限制,但从感光性导电膜的透明性的角度出发,一次粒径优选为100nm以下。另外,金属氧化物粒子中,从获得的容易性、价格和能够有效抑制可见光引起的银纳米线的劣化的角度出发,特别优选氧化钛粒子。

[0114] 从在感光性树脂中的溶解性的观点出发,本发明中的(D)金属添加剂优选金属络合物。通过使感光性导电膜中含有金属配体,可以大幅抑制可见光引起的银纳米线的劣化或断线。

[0115] 金属络合物优选下述通式(2)表示的化合物。



[0117] 在式(2)中, M^1 是铝、钛或锆的金属原子,从感光性导电膜的未固化物的稳定性的观点出发,优选钛。另外,从感光性导电膜的透明性的观点出发,优选锆、铝。使用钛时,会着色成黄色,而锆、铝不易着色,透明性高。

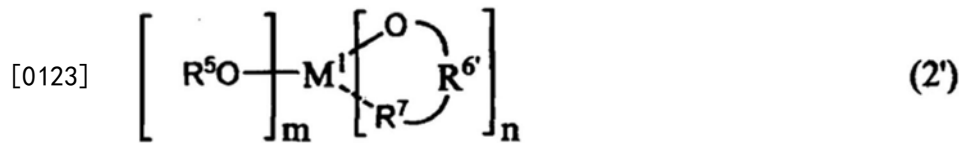
[0118] m 是0~4的整数, n 是0~4的整数, m 与 n 之和是3或4(当 M^1 是铝时为3,是钛或锆时为4,以下同样)。

[0119] 从稳定性的观点出发, m 优选为0~2, n 优选为1~4。

[0120] R^5 分别独立地表示碳数为1~18(优选碳数为1~8,更优选碳数为1~6)的烷基。碳数为1~18的烷基具体地可以列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、正己基、正庚基、正癸基、正十二烷基等。从保存稳定性的观点出发,优选异丙基。

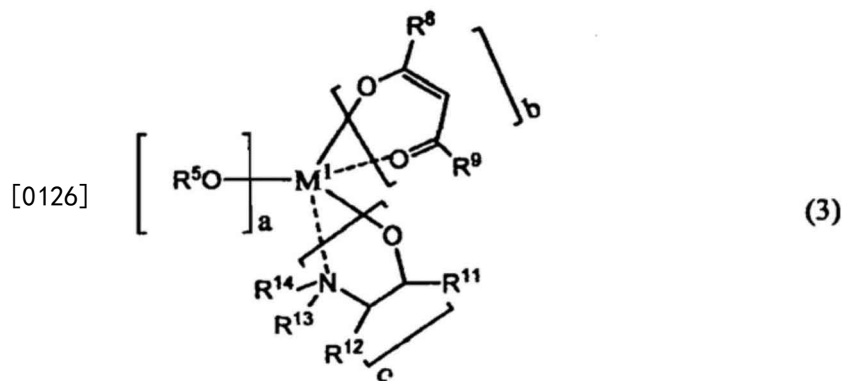
[0121] R^6 分别独立地为1价的有机基团,上述1价的有机基团具有1个以上的选自氧原子、氮原子的可与 M^1 配位结合的原子。优选具有1个以上的选自羟基、羰基和氨基的可与 M^1 配位结合的基团。

[0122] 式(2)表示的金属络合物优选为下述式(2')表示的金属络合物。



[0124] (式中, M^1 、 R^5 、 m 和 n 的定义与式(2)相同。 R^6' 分别独立地为碳数为1~6的2价的有机基团, R^7 分别独立地为选自羟基、含有羰基的基团(优选碳数为2~9(优选碳数为2~7)的烷基羰基)和氨基的基团。)

[0125] 从获得容易性出发,式(2)表示的金属络合物优选为下述式(3)表示的金属络合物。



[0127] 式(3)中, M^1 是选自铝、钛和锆中的金属原子。

[0128] a 为0~4的整数, b 为0~4的整数, c 为0~4的整数, a 、 b 与 c 之和为3或4。

[0129] 从获得容易性的观点出发, a 优选为0~2, b 优选为1~4, c 优选为0~2。另外, a 与 b 之和、 a 与 c 之和或 b 优选为3或4。

[0130] 式(3)的 R^5 的定义与式(2)的 R^5 相同。

[0131] R^8 和 R^9 分别独立地为氢原子、羟基、碳数为1~18(优选碳数为1~8、更优选碳数为1~6)的烷基、碳数为1~18(优选碳数为1~8、更优选碳数为1~6)的烷基醇残基(烷氧基)或碳数为1~18(优选碳数为1~8、更优选碳数为1~6)的氨基烷基。

[0132] 作为 R^8 和 R^9 的具体例子,可以列举出氢原子、羟基、甲基、乙基、正丙基、2-丙基、正丁基、正己基、甲基醇残基、乙基醇残基、正丙基醇残基、2-丙基醇残基、正丁基醇残基、正己基醇残基、氨基甲基、氨基乙基、氨基丙基、氨基丁基、氨基己基等,从获得容易性的观点出发,优选为甲基。

[0133] R^{11} ~ R^{14} 是氢原子、羟基、碳数为1~18(优选碳数为1~8、更优选碳数为1~6)的烷基或碳数为1~18(优选碳数为1~8、更优选碳数为1~6)的羟基烷基。具体地,可以列举出氢原子、羟基、甲基、乙基、正丙基、2-丙基、正丁基、正己基、正庚基、正癸基、正十二烷基、羟基甲基、羟基乙基、羟基丙基、羟基丁基、羟基戊基等。

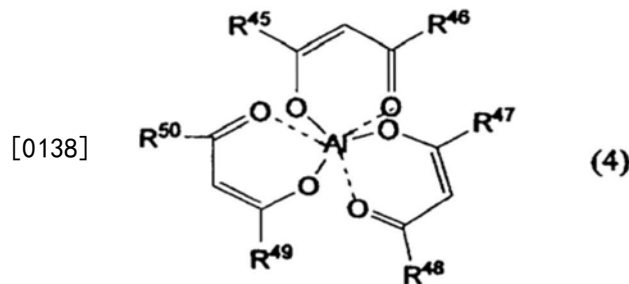
[0134] 作为(D)成分的金属添加剂中,作为式(2)的金属络合物中 M^1 为钛的化合物的具体例子,可以列举出二异丙氧基双(乙酰丙酮)钛、四乙酰丙酮钛、二2-乙基己氧基双(2-乙基-

3-羟基己氧基) 钛、二异丙氧基双(乙基乙酰丙酮) 钛、二异丙氧基双(三乙醇胺) 钛、乳酸钛铵盐、乳酸钛。

[0135] 作为(D)成分的金属添加剂中,作为式(2)的金属络合物中 M^1 为锆的化合物的具体例子,可以列举出单丁氧基三乙酰丙酮锆、二丁氧基双乙酰丙酮锆、三丁氧基乙酰丙酮锆、四乙酰丙酮锆、丁氧基三乙基乙酰乙酸锆、二丁氧基双乙基乙酰乙酸锆、三丁氧基单乙基乙酰乙酸锆、四乙基乳酸锆、二丁氧基双乙基乳酸锆、双乙酰丙酮双乙基乙酰丙酮锆、单乙酰丙酮三乙基乙酰丙酮锆、单乙酰丙酮双乙基乙酰丙酮丁氧基锆、双乙酰丙酮双乙基乳酸锆等。

[0136] 作为(D)成分的金属添加剂中,作为式(2)的金属络合物中 M^1 为铝的化合物的具体例子,可以列举出乙基乙酰乙酸铝二异丙酯、三(乙基乙酰乙酸)铝、三(乙酰丙酮)铝、烷基乙酰乙酸铝二异丙酯、双乙基乙酰乙酸铝单乙酰丙酮。

[0137] 作为(D)成分的金属添加剂中,作为铝络合物的具体例子,可以列举出下述通式(4)表示的化合物(铝配体)。



[0139] (式中, $R^{45} \sim R^{50}$ 分别独立地为氢原子或1价的有机基团。)

[0140] 作为 $R^{45} \sim R^{50}$ 的1价的有机基团,可以列举出碳数为1~20(优选碳数为1~8、更优选碳数为1~6)的烷基、碳数为1~20(优选碳数为1~8、更优选碳数为1~6)的烷氧基。3个配位基可以相同也可以不同。

[0141] 作为式(4)表示的化合物,可以列举出三(乙基乙酰乙酸)铝、三(乙酰丙酮)铝、双乙基乙酰乙酸铝单乙酰丙酮等,优选三(乙酰丙酮)铝、双乙基乙酰乙酸铝单乙酰丙酮等。

[0142] 这些金属络合物、金属粒子、金属氧化物粒子可以单独使用,也可以2种以上组合后使用。

[0143] 特别是从感光性导电膜的未固化物稳定性的角度出发,作为(D)成分的金属添加剂优选为三乙醇胺钛、二异丙氧基双(乙酰丙酮)钛、四乙酰丙酮钛、四乙酰丙酮锆或三乙酰丙酮铝,更优选为三乙醇胺钛、二异丙氧基双(乙酰丙酮)钛或四乙酰丙酮钛。另外,从特别是提高感光性导电膜的透明性的观点出发,优选四乙酰丙酮锆。

[0144] (D)成分金属添加剂的含有比例相对于(A)粘合剂聚合物和(B)光聚合性化合物的总量100质量%优选为0.01~20质量份,更优选为0.1~10质量份,特别优选为0.2~5质量份。为了充分抑制光照射时银纳米线的劣化,优选为0.01质量份以上,从感光性导电膜的未固化物的稳定性和感光性导电膜的透明性的观点出发,优选为20质量份以下。

[0145] 作为使感光层中含有(D)成分金属添加剂的方法,通常是在感光性树脂组合物中预先进行内部添加的方法,但本发明并不限于内部添加。作为使感光层中含有(D)金属添加剂的其它方法,例如有在导电性纤维分散液中将(D)金属添加剂进行内部添加的方法;在使支撑膜上形成的导电膜与含有(D)成分金属添加剂的液体接触(例如浸渍)后,重新干燥而

形成导电膜的方法等。

[0146] 下面,对(E)胺添加剂进行说明。

[0147] (E)胺添加剂是具有非共价电子对的氮原子显示碱性的化合物,包括伯胺、仲胺和叔胺,从利用(E)胺添加剂防止感光性树脂层3的凝胶化的角度出发,优选反应性较低的化合物,优选仲胺或叔胺。进而优选选择在感光性树脂层中的相容性良好的化合物、在感光性树脂层3的涂布时不会挥发的化合物。(E)胺添加剂可以仅使用1种,也可以并用2种以上。

[0148] 作为伯胺,可以列举出烯丙基胺、异丙基胺、二氨基丙基胺、乙基胺、2-乙基己基胺、3-(2-乙基己氧基)丙基胺、3-乙氧基丙基胺、3-(二乙基氨基)丙基胺、3-(二丁基氨基)丙基胺、叔丁基胺、3-(甲基氨基)丙基胺、3-(二甲基氨基)丙基胺、3-甲氧基丙基胺、N-甲基亚乙基二胺、N-乙基亚乙基二胺、N-甲基三亚甲基二胺、N-乙基三亚甲基二胺、二亚乙基三胺、二亚丙基三胺、2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪(苯基胍胺)、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷等。

[0149] 作为仲胺,可以列举出二丙基胺、二异丙基胺、N-甲基乙基胺、N-甲基丙基胺、N-甲基异丙基胺、N-甲基丁基胺、N-甲基异丁基胺、N-甲基环己基胺、N-乙基丙基胺、N-乙基异丙基胺、N-乙基丁基胺、N-乙基异丁基胺、N-乙基环己基胺、N-甲基乙烯基胺、N-甲基烯丙基胺、N-甲基苄基胺、N-乙基苄基胺、N-甲基苄乙基胺、N-乙基苄乙基胺、N,N'-二甲基亚乙基二胺、N,N'-二乙基亚乙基二胺、N,N'-二甲基三亚甲基二胺、N,N'-二乙基三亚甲基二胺、吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉、硫代吗啉、3-(苯基氨基)丙基三甲氧基硅烷、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯等。

[0150] 作为叔胺,可以列举出四甲基亚乙基二胺、N,N-二甲基正十八烷基胺、三丙基胺、三异丙基胺、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基-丁叉)丙基胺、N-甲基哌嗪、N-乙基哌嗪、丙烯酰基吗啉等。

[0151] 上述的胺添加剂中,优选3-(苯基氨基)丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷等含有氨基的硅烷化合物。

[0152] (E)胺添加剂的含有比例相对于(A)粘合剂聚合物和(B)光聚合性化合物的总量100质量份优选为0.1~20质量份,更优选为1~10质量份,特别优选为3~7质量份。为了充分抑制光照射时的紫外光引起的银纳米线的劣化,优选为0.1质量份以上,从感光性导电膜的未固化物的稳定性和感光性导电膜的透明性的观点出发,优选为20质量份以下。

[0153] 作为使感光层中含有(E)成分胺添加剂的方法,通常是在感光性树脂组合物中预先进行内部添加的方法,但本发明并不限于内部添加。作为使感光层中含有(E)胺添加剂的其它方法,例如有在导电性纤维分散液中将(E)胺添加剂进行内部添加的方法;使支撑膜上形成的导电膜与含有(E)成分胺添加剂的液体接触后,重新干燥而形成导电膜的方法等。

[0154] 下面对紫外线吸收剂进行说明。通过使含有(D)金属添加剂的感光层中含有紫外线吸收剂,可以大幅提高耐光性。即,除了通过在感光层中添加(D)金属添加剂,能够抑制紫外光和可见光引起的银纳米线的劣化或断线的效果以外,感光层中还含有紫外线吸收剂时,感光层所吸收的紫外光的量减少,紫外光引起的树脂的分解所产生的酸的量减少,可以抑制酸引起的银纳米线的劣化。总之,使含有(D)金属添加剂的感光层中含有紫外线吸收剂

时,与仅含有(D)金属添加剂的情况相比,能够更有效地抑制紫外光引起的银纳米线的劣化或断线。

[0155] 本发明中能够使用的紫外线吸收剂从反射光吸收的观点出发,优选波长为380nm以下的紫外线的吸收能力优异,并且从透明性的观点出发,波长为400nm以上的可见光的吸收少的紫外线吸收剂。具体地,最大吸收波长为360nm以下的材料是符合的。

[0156] 作为紫外线吸收剂,可以列举出羟基二苯甲酮化合物、苯并三唑化合物、水杨酸酯化合物、二苯甲酮化合物、二苯基丙烯酸酯化合物、氰基丙烯酸酯化合物、二苯基氰基丙烯酸酯化合物、镍络盐化合物等。其中,优选二苯基氰基丙烯酸酯化合物、氰基丙烯酸酯化合物或二苯基丙烯酸酯化合物。

[0157] 紫外线吸收剂的含有比例相对于(A)成分和(B)成分的总量100质量份优选为0.1~30质量份,更优选为1~20质量份,进一步优选为2~10质量份。

[0158] 关于紫外线吸收剂的含量,从分辨率优异的角度、有效抑制紫外光引起的导电性纤维的劣化或断线的角度出发,优选为0.1质量份以上,从抑制活性光线照射时组合物的表面的吸收增大而使内部的光固化变得不充分的角度出发,优选为30质量份以下。

[0159] 作为使感光层中含有紫外线吸收剂的方法,通常是在感光性树脂组合物中预先进行内部添加的方法,但本发明并不限于内部添加。作为使感光层中含有紫外线吸收剂的其它方法,例如有在导电性纤维分散液中将紫外线吸收剂进行内部添加的方法;使支撑膜上形成的导电膜与含有紫外线吸收剂的液体接触后,重新干燥而形成导电膜的方法等。为了使感光性树脂组合物中均匀充分地含有紫外线吸收剂,从而有效抑制紫外线引起的导电性纤维的劣化或断线,在感光性树脂组合物中预先进行内部添加的方法最优选。

[0160] 感光性树脂层3可以如下形成:在形成了导电膜2的支撑膜1上涂布溶解于甲醇、乙醇、丙酮、甲乙酮、甲基溶纤维素、乙基溶纤维素、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、丙二醇单甲醚等溶剂或它们的混合溶剂的感光性树脂组合物的溶液,并进行干燥。不过,此时,为了防止有机溶剂在后工序中扩散,干燥后的感光性树脂层中的残留有机溶剂量优选为2质量%以下。

[0161] 感光性树脂层3的涂布可以使用例如辊涂法、逗点刮刀式涂布法、凹版涂布法、气刀涂布法、模涂法、棒涂法、喷雾涂布法等公知的方法来进行。涂布后,用于除去有机溶剂等的干燥可以在70~150℃下用热风对流式干燥机等进行5~30分钟左右。

[0162] 感光性树脂层3的厚度根据用途的不同而不同,以干燥后的厚度计优选为1~50μm,更优选为1~15μm,进一步优选为1~10μm。该厚度低于1μm时,涂布有变得困难的倾向,如果超过50μm,则透光降低会引起感度变得不充分,转印的感光性树脂层的光固化性有降低的倾向。

[0163] 本发明中使用的感光性导电膜中,上述导电膜2和上述感光性树脂层3的层叠体在将两层的总膜厚设定为1~10μm时,450~650nm的波长范围内的最小透光率优选为80%以上,更优选为85%以上。导电膜和感光性树脂层满足这样的条件时,显示面板等上的高亮度化变得容易。

[0164] 本发明中使用的感光性导电膜中,可以按照与感光性树脂层3的与支撑膜1一侧相反一侧的面接触的方式来层叠保护膜。

[0165] 作为保护膜,可以使用聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚丙烯膜、聚乙烯膜等具有耐热性和耐溶剂性的聚合物膜。另外,作为保护膜,也可以使用与上述的支撑体膜同样的聚合物

膜。

[0166] 为了使保护膜容易从感光性树脂层上剥离,保护膜与感光性树脂层之间的粘接力优选小于感光层4与支撑膜1之间的粘接力。

[0167] 另外,保护膜优选保护膜中所含的直径为 $80\mu\text{m}$ 以上的鱼眼数为 $5/\text{m}^2$ 以下。其中,“鱼眼”是指在通过将材料进行热熔融、混炼、挤出、双轴拉伸、流延等来制造膜时,材料的异物、未溶解物、氧化劣化物等进入到膜中而形成的。

[0168] 保护膜的厚度优选为 $1\sim 100\mu\text{m}$,更优选为 $5\sim 50\mu\text{m}$,进一步优选为 $5\sim 30\mu\text{m}$,特别优选为 $15\sim 30\mu\text{m}$ 。保护膜的厚度低于 $1\mu\text{m}$ 时,层压时保护膜有容易破裂的倾向,超过 $100\mu\text{m}$ 时,价格有变高的倾向。

[0169] <导电图案的形成方法>

[0170] 以下,使用附图说明本发明的导电图案的形成方法。

[0171] 如图4所示,将具有支撑膜1、导电膜2和感光性树脂层3的感光性导电膜10的感光性树脂层3层压于基板20上(图4的(a)),然后,隔着掩模5对感光性树脂层3按照图案形状照射活性光线L(图4的(b)),通过显影而除去未固化部分(未曝光部分),由此形成导电图案(导电膜2a)(图4的(c))。这样得到的导电图案除了导电膜2a的厚度之外还具有树脂固化层3b的厚度。

[0172] 上述厚度与基板形成高低差 H_b ,该高低差如果大的话,则难以获得显示器等所要求的平滑性。另外,高低差如果大的话,则导电图案变得容易辨认。因此,根据用途的不同,可以分别使用图5所示的方法。

[0173] 如图5所记载的那样,优选具有下述工序:对具有支撑膜1的感光层4的规定部分照射活性光线的第一曝光工序(图5(b)),然后剥离支撑膜1,之后在氧存在下,对第一曝光工序中的曝光部和未曝光部的一部分或全部照射活性光线的第二曝光工序(图5(c))。第二曝光工序是在氧存在下进行,例如优选在空气中进行。另外,也可以是增加了氧浓度的条件。

[0174] 在图5的导电图案的形成方法的显影工序中,第二曝光工序中曝光的感光性树脂层3的未充分固化的表面部分被除去。具体地,通过湿式显影而除去感光性树脂层3的未充分固化的表面部分、即含有导电膜2的表面层。由此,在基板上,与导电图案一起还设置了不具有导电膜的树脂固化层,得到导电图案基板42,与在基板上仅设置了导电图案的情况相比,可以减小导电图案的高低差 H_a 。

[0175] 本发明的导电图案的形成方法具有下述工序:将本发明的感光性导电膜按照使感光性树脂层密合的方式层压于基板上的工序;带着上述支撑膜对基板上的感光性树脂层的规定部分照射活性光线的曝光工序;然后剥离上述支撑膜的工序;和通过将曝光后的感光性树脂层显影而形成导电图案的显影工序。经过上述工序,可以得到在基板上具有经图案化的导电图案的导电图案基板。

[0176] 作为基板,可以列举出玻璃基板、聚碳酸酯等塑料基板等。基板优选 $450\sim 650\text{nm}$ 的波长范围内的最小透光率为80%以上的基板。

[0177] 层压工序例如如下进行:当有保护膜时,将该保护膜除去,然后通过一边将感光性导电膜加热,一边将感光性树脂层侧压合于基板上。需要说明的是,从密合性和追随性的观点出发,该作业优选在减压下进行层叠。感光性导电膜的层叠优选将感光性树脂层和/或基板加热至 $70\sim 130^\circ\text{C}$,压合压力优选设定为 $0.1\sim 1.0\text{Mpa}$ 左右($1\sim 10\text{kgf}/\text{cm}^2$ 左右),但并不

特别限制于这些条件。另外,如果将感光性树脂层如上述那样加热至70~130℃,则不需要预先对基板进行预热处理,但为了进一步提高层叠性,也可以进行基板的预热处理。

[0178] 在带着上述支撑膜对基板上的感光性树脂层的规定部分照射活性光线的曝光工序中,作为曝光方法,可以列举出通过被称作原图(artwork)的负型或正型掩模图案按照图像状照射活性光线的方法(掩模曝光法)。作为活性光线的光源,使用公知的光源。

[0179] 上述曝光工序中的曝光量根据所使用的装置或感光性树脂组合物的组成的不同而不同,但优选为5mJ/cm²~1000mJ/cm²,更优选为10mJ/cm²~200mJ/cm²。从光固化性优异的观点出发,优选为10mJ/cm²以上,从分辨率的观点出发,优选为200mJ/cm²以下。

[0180] 曝光工序可以用2个阶段进行,也可以在以上述的曝光量进行第1阶段后,以100~10000mJ/cm²进行第2阶段。

[0181] 湿式显影可以使用碱性水溶液、水系显影液、有机溶剂系显影液等与使用的感光性树脂对应的显影液,通过喷雾、摇动浸渍、刷涂、刮涂等公知的方法来进行。

[0182] 作为显影液,使用碱性水溶液等安全且稳定、操作性良好的显影液。作为上述碱性水溶液的碱,使用锂、钠或钾的氢氧化物等氢氧化碱、锂、钠、钾或铵的碳酸盐或碳酸氢盐等碳酸碱;磷酸钾、磷酸钠等碱金属磷酸盐;焦磷酸钠、焦磷酸钾等碱金属焦磷酸盐等。

[0183] 另外,作为显影所使用的碱性水溶液,优选碳酸钠水溶液、碳酸钾水溶液、氢氧化钠水溶液、四硼酸钠水溶液等。上述碱性水溶液的浓度通常使用0.1~5质量%。

[0184] 另外,上述碱性水溶液的pH优选设定为9~11的范围,其温度可以根据感光性树脂层的显影性来调节。另外,碱性水溶液中还可以混入表面活性剂、消泡剂、为促进显影使用的少量有机溶剂等。

[0185] 另外,可以使用由水或碱性水溶液与一种以上的有机溶剂构成的水系显影液。这里,作为碱性水溶液中所含的碱,除了上述的碱以外,还可以使用硼砂或硅酸钠(sodium metasilicate)、四甲基氢氧化铵、乙醇胺、亚乙基二胺、二亚乙基三胺、2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇、1,3-二氨基-2-丙醇、吗啉等。

[0186] 作为有机溶剂,可以列举出丙酮、醋酸乙酯、具有碳数为1~4的烷氧基的烷氧基乙醇、乙基醇、异丙基醇、丁基醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单丁基醚等。

[0187] 水系显影液优选将有机溶剂的浓度设定为2~90质量%,其温度可以根据显影性来调节。此外,水系显影液的pH优选在抗蚀剂的显影能充分进行的范围内尽量地小,优选设定pH为8~12,更优选设定pH为9~10。另外,水系显影液中还可以添加少量的表面活性剂、消泡剂等。

[0188] 作为有机溶剂系显影液,可以列举出1,1,1-三氯乙烷、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、环己酮、甲基异丁酮、 γ -丁内酯等。为了防止起火,上述的有机溶剂优选在1~20质量%的范围内添加水。

[0189] 上述的显影液根据需要也可以并用2种以上。

[0190] 作为显影的方式,可以列举出例如浸渍方式、搅动(battle)方式、喷雾方式、刷涂(brushing)、拍击(slapping)等。它们之中,从分辨率提高的观点出发,优选使用高压喷雾方式。

[0191] 本发明的导电图案的形成方法中,显影之后,根据需要还可以通过进行60~250℃左右的加热或0.2~10J/cm²左右的曝光来进一步固化导电图形。

[0192] 根据上述本发明的导电图案的形成方法,不需像ITO等无机膜那样形成抗蚀涂层(etching resist),就能够在玻璃或塑料等基板上容易地形成透明的导电图案。

[0193] 本发明的导电图案基板是通过上述的导电图案的形成方法或导电图案的形成方法而获得的,从能够有效地用作透明电极的观点出发,导电膜或导电图案的表面电阻率优选为 $2000\ \Omega/\square$ 以下,更优选为 $1000\ \Omega/\square$ 以下,特别优选为 $500\ \Omega/\square$ 以下。表面电阻率例如可以通过导电性纤维或有机导电体的分散液的浓度或涂布量来调节。

[0194] 另外,本发明的导电图案基板在 $450\sim 650\text{nm}$ 的波长范围的最小透光率为80%以上,更优选为85%以上。

[0195] <触摸面板传感器>

[0196] 本发明的触摸面板传感器具有上述的导电图案基板。

[0197] 图6是表示静容量式的触摸面板传感器的一个例子的示意上表面图。在图6所示的触摸面板传感器中,在透明基板101的一面上具有用于检测触摸位置的触摸画面102,该区域内具有检测出静容量变化并设定为X位置坐标的透明电极103、和设定为Y位置坐标的透明电极104。在这些透明电极103、104上配置有用于与驱动元件电路连接的引出配线105、和将该引出配线105与透明电极103、104连接的连接电极106,上述驱动元件电路用于控制作为触摸面板的电信号。进而,在引出配线105的与连接电极106相反一侧的端部,配置有与驱动元件电路连接的连接端子107。

[0198] 图7是表示图6所示的触摸面板传感器的制造方法的一个例子的示意图。在该制造方法中,使用本发明的导电图案的形成方法形成透明电极103、104。

[0199] 首先,如图7(a)所示,在透明基板101上形成透明电极103(X位置坐标)。具体地,将感光性导电膜10按照使感光性树脂层3设置于透明基板101上的方式进行层压(转印)。对转印的感光层4(导电膜2和感光性树脂层3)按照所期望的形状隔着遮光掩模以图案形状照射活性光线(第一曝光工序)。然后,除去遮光掩模,进而剥离支撑膜,之后对感光层4照射活性光线(第二曝光工序)。曝光工序之后,进行显影,由此与固化不充分的感光性树脂层3一起将导电膜2除去,形成导电图案2a。由该导电图案2a形成用于检测X位置坐标的透明电极103(图7(b))。图7(b)是图7(a)的I-I截面的示意截面图。通过本发明的导电图案的形成方法形成透明电极103时,能够设置高低差小的透明电极103。

[0200] 接着,如图7(c)所示那样形成透明电极(Y位置坐标)104。在具有通过上述工序形成的透明电极103的基板101上,进一步层压新的感光性导电膜10,通过与上述同样的操作形成用于检测Y位置坐标的透明电极104(图7(d))。图7(d)是图7(c)的II-II截面的示意截面图。通过利用本发明的导电图案的形成方法来形成透明电极104,即使是在透明电极103上形成透明电极104的情况下,也能够制作可充分减小高低差、气泡的卷入充分减少、平滑性高的触摸面板传感器。

[0201] 接着,在透明基板101的表面形成用于与外部电路连接的引出线105、和将该引出线与透明电极103、104连接的连接电极106(未图示)。图7中,引出线105和连接电极106是在透明电极103和104形成后形成的,但也可以与各透明电极形成时同时形成。引出线105例如可以使用含有薄片状的银的导电糊材料,用丝网印刷法与形成连接电极106同时形成。

[0202] 图8和图9分别是沿着图6所示的a-a'和b-b'的部分截面图。它们表示XY位置坐标的透明电极的交叉部。如图8和图9所示,通过本发明的导电图案的形成方法形成透明电极,

由此能够获得高低差小、平滑性高的触摸面板传感器。

[0203] 实施例

[0204] 以下,根据实施例具体地说明本发明,但本发明并不受其限定。

[0205] 实施例、比较例中使用的成分如下。

[0206] (B) 成分

[0207] • 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA,日本化药株式会社)

[0208] (C) 成分

[0209] • 1,2-辛二酮,1-[(4-苯硫基) 苯基,2-(0-苯甲酰肟)] (OXE-01,BASF株式会社制)

[0210] (D) 成分

[0211] • 二异丙氧基双(乙酰丙酮)钛(TC-100,Matsumoto Fine Chemical株式会社制)

[0212] • 四乙酰丙酮钛(TC-401,Matsumoto Fine Chemical株式会社制)

[0213] • 四乙酰丙酮锆(ZC-150,Matsumoto Fine Chemical株式会社制)

[0214] • 三乙酰丙酮铝(Alumichelate A(W),Kawaken Fine Chemicals株式会社制)

[0215] • 氧化钛粒子(氧化钛粒子分散液ND139,Tayca株式会社制)

[0216] (E) 成分

[0217] • 3-(苯基氨基)丙基三甲氧基硅烷(KBM-573,信越化学工业株式会社制)

[0218] • 2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪(苯基胍胺,株式会社日本触媒制)

[0219] (紫外线吸收剂)

[0220] • 2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯(SEESORB501,SHIPRO株式会社制)

[0221] (其它的成分)

[0222] • 八甲基环四硅氧烷(SH-30,Dow Corning Toray株式会社制)(流平剂)

[0223] • 甲乙酮(东燃化学株式会社制)(溶剂)

[0224] 制造例1

[0225] [银纤维分散液(导电性纤维分散液(导电膜形成用涂液))的制备]

[0226] [基于多元醇法的银纤维的制备]

[0227] 向2000ml的3口烧瓶中加入乙二醇500ml,在氮气氛下,一边用磁力搅拌机搅拌,一边用油浴加热至160℃。此处,滴加另行准备的溶液1(将2mg PtCl₂溶解于50ml的乙二醇而得到的溶液)。4~5分钟之后,用1分钟从各个滴液漏斗滴加溶液2(将5g AgNO₃溶解于乙二醇300ml而得到的溶液)和溶液3(将5g聚乙烯基吡咯烷酮(和光纯药株式会社制,重均分子量为5万8000)溶解于乙二醇150ml而得到的溶液),然后将反应溶液在160℃下搅拌60分钟。

[0228] 放置上述反应溶液直至达到30℃以下,然后用丙酮稀释至10倍。用离心分离机以2000转对上述反应溶液的稀释液进行20分钟离心分离,倾析上清液。向沉淀物中加入丙酮并搅拌,然后在与上述同样的条件下进行离心分离,倾析丙酮。然后,使用蒸馏水同样地进行2次离心分离,得到银纤维。用光学显微镜观察所获得的银纤维,结果纤维径(直径)为40nm,纤维长为4μm。

[0229] [银纤维分散液的制备]

[0230] 将上述得到的银纤维按照其浓度达到0.2质量%的方式、并且将十二烷基五乙二醇按照其浓度达到0.1质量%的方式分散于纯水中,得到了银纤维分散液。

[0231] 制造例2

[0232] <粘合剂聚合物溶液(A1)的制备>

[0233] 向具备有搅拌机、回流冷凝器、不活泼性气体导入口和温度计的烧瓶中加入表1中所示的(1),在氮气气氛下升温至80℃。一边将反应温度保持在80℃±2℃,一边用4小时均匀地滴加表1中所示的(2)。在(2)滴加后,在80℃±2℃下继续搅拌6小时,得到重均分子量为45000的粘合剂聚合物溶液(固体成分为50质量%) (A1)。(A1)的酸值为78mg KOH/g。另外,玻璃化转变温度(Tg)为60℃。

[0234] 表1

	材料	配合量 (质量份)
[0235] (1)	丙二醇单甲醚	75
	甲苯	49
(2)	甲基丙烯酸	12
	甲基丙烯酸甲酯	58
	丙烯酸乙酯	30
	2,2'-偶氮二(异丁腈)	1

[0236] 制作的粘合剂聚合物溶液的特性使用以下方法来测定。

[0237] (1) 重均分子量

[0238] 重均分子量(Mw)用凝胶渗透色谱法(GPC)来测定,并使用标准聚苯乙烯的标准曲线进行换算来导出。GPC的条件如下所示。

[0239] 泵:日立L-6000型(株式会社日立制作所制,商品名)

[0240] 色谱柱:Gelpack GL-R420、Gelpack GL-R430、Gelpack GL-R440(以上均为日立化成株式会社制,商品名)

[0241] 洗脱液:四氢呋喃

[0242] 测定温度:40℃

[0243] 流量:2.05mL/分钟

[0244] 检测器:日立L-3300型RI(株式会社日立制作所制,商品名)

[0245] (2) 酸值

[0246] 如下测定酸值。首先,将粘合剂聚合物溶液在130℃下加热1小时,除去挥发成分,得到固态聚合物。然后,在精确称量固态聚合物1g后,将精确称量的聚合物放入三角烧瓶中,添加30g丙酮,均匀地溶解。接着,在该溶液中适量添加指示剂酚酞,使用0.1N的KOH水溶液进行滴定。然后,通过下式算出酸值。

[0247] 酸值 = $10 \times V_f \times 56.1 / (W_p \times 1/100)$

[0248] 式中,Vf表示KOH水溶液的滴定量(mL),Wp表示测定得到的树脂溶液的质量(g),1表示测定得到的树脂溶液中的不挥发成分的比例(质量%)。

[0249] (3) 玻璃化转变温度(Tg)

[0250] 将上述制作的粘合剂聚合物溶液均匀地涂布于聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(Teijin Dupont Films株式会社制,商品名“Purex A53”)上,用90℃的热风对流式干燥机干燥10分钟,形成了干燥后的厚度为40μm的由粘合剂聚合物构成的膜。然后,使用具有高压汞灯的曝光机(株式会社Oak制作所制,商品名“EXM-1201”),使照射能量为400mJ/cm²(i线(波长为

365nm)处的测定值)来对上述膜进行曝光。将曝光后的膜在热板上于65℃加热2分钟,然后于95℃加热8分钟,用热风对流式干燥机在180℃下加热处理60分钟后,从聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上剥离,使用Seiko Instruments公司制的TMA/SS6000,测定以5℃/分钟的升温速度使温度升高时的上述固化膜的热膨胀率,求出由其曲线得到的拐点作为玻璃化转变温度T_g。

[0251] 实施例1

[0252] <感光性导电膜V1的制作>

[0253] [导电膜(感光性导电膜的导电膜)W1的制作]

[0254] 将上述制造例1中得到的银纤维分散液以25g/m²的量均匀地涂布于50μm厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(PET膜,帝人株式会社制,商品名“G2-50”)上,用100℃的热风对流式干燥机干燥3分钟,形成了导电膜W1。导电膜的干燥后的膜厚为0.1μm。

[0255] [感光性树脂组合物的溶液X1的制作]

[0256] 将表2中所示的材料按照表2中所示的配合量(质量份)用搅拌机混合15分钟,制作感光性树脂组合物的溶液X1。

[0257] 表2中,(A)成分和(D)成分的配合量记载了仅其固体成分的质量。

[0258] [感光性导电膜V1的制作]

[0259] 将感光性树脂组合物的溶液X1均匀地涂布于上述导电膜W1上,用100℃的热风对流式干燥机干燥10分钟而形成感光性树脂层。然后,用聚乙烯膜(Tamapoly株式会社制,商品名“NF-13”)覆盖感光性树脂层,得到感光性导电膜V1。其中,感光性树脂层干燥后的膜厚为5μm。

[0260] <感光性导电膜V1的评价>

[0261] [感光性导电膜V1的透光率的测定]

[0262] 一边将得到的感光性导电膜V1的聚乙烯膜剥离,一边在厚度为1mm的玻璃基板上,按照使感光性树脂层接触的方式使用层压机(日立化成株式会社制,商品名HLM-3000型)在辊温度为110℃、基板移送速度为1m/分钟、压合压力(汽缸压力)为4×10⁵Pa(由于使用了厚度为1mm、长10cm×宽10cm的基板,所以此时的线压为9.8×10³N/m)的条件下进行层压,制作在玻璃基板上层叠了含有支撑体膜的感光性导电膜V1的基板。

[0263] 然后,对玻璃基板上的感光性导电膜使用平行光线曝光机(株式会社Oak制作所制,EXM-1201),从支撑体膜一侧以5×10²J/m²的曝光量(i线(波长为365nm)处的测定值)照射紫外线,然后,除去支撑体膜,得到感光性树脂层和导电膜(感光层)(膜厚为5.0μm)的透射率测定用试样。

[0264] 接着,使用紫外可见分光光度计(U-3310:日立计测器Service株式会社制),对得到的试样在400~700nm的测定波长范围内测定可见光透射率。

[0265] 得到的试样的透射率在波长700nm处为92%,在波长550nm处为91%,在波长400nm处为87%,能够确保良好的透射率。

[0266] [感光性导电膜V1在外接贴合型构成中的耐光性试验]

[0267] 一边将得到的感光性导电膜V1的聚乙烯膜剥离,一边在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(PET膜,东洋纺株式会社制,商品名A4300,长6cm×宽6cm,厚度为125μm)上,按照使感光性树脂层接触的方式使用层压机(日立化成株式会社制,商品名HLM-3000型)在辊温度为110

℃、基板移送速度为1m/分钟、压合压力(汽缸压力)为 4×10^5 Pa的条件下进行层压,制作在PET膜基板上层叠了包含支撑体膜的感光性导电膜V1的基板。

[0268] 接着,对PET基板上的感光性导电膜V1使用平行光线曝光机(株式会社Oak制作所制,EXM-1201),从支撑体膜一侧(感光性导电膜导电膜上方)以 5×10^2 J/m²的曝光量(i线处的测定值)照射紫外线,然后除去支撑体膜,进而从导电膜上方以 1×10^4 J/m²的曝光量(i线处的测定值)照射紫外线,在PET膜整面上形成感光层的固化膜(膜厚为5.0μm),得到层叠体。其中,使用非接触电阻测定器(Napson株式会社制,EC-80P)测定得到的层叠体的片材电阻值,结果为 $200 \pm 20 \Omega / \square$ 。

[0269] 接着,在得到的层叠体上,将OCA(日立化成株式会社制,商品名TE-5000H,膜厚为100μm)的一面的分离片剥离后,按照使上述层叠体的固化膜(含导电膜)与OCA的粘接层接触的方式,使用层压机(日立化成株式会社制,商品名HLM-3000型)在辊温度为室温(20~30℃)、基板移送速度为1m/分钟、压合压力(汽缸压力)为 4×10^5 Pa的条件下进行层压,制作在PET膜基板上层叠了固化膜(含导电膜)和OCA的层叠体。

[0270] 接着,对于得到的上述层叠体(PET膜/固化膜/OCA),在剥离OCA的分离片后,按照使OCA粘接层与玻璃基板(长6cm×宽6cm,厚1mm)接触的方式,使用层压机(日立化成株式会社制,商品名HLM-3000型)在辊温度为室温(20~30℃)、基板移送速度为1m/分钟、压合压力(汽缸压力)为 4×10^5 Pa的条件下进行层压,制作在PET膜基板上层叠了固化膜、OCA和玻璃的层叠体。将该层叠体的构成(PET膜/固化膜/OCA/玻璃)称作外接贴合型的层叠体。

[0271] 接着,对于得到的上述外接贴合型的层叠体(PET膜/固化膜/OCA/玻璃),按照覆盖长6cm×宽6cm的整面的三分之一的方式,在玻璃面一侧用手粘贴黑胶带(Nichiban株式会社制,Vinyl Tape VT-50黑),得到耐光性(耐候性)试验用的试样。试样的平面图和截面图分别示于图10、图11中。

[0272] 在图10、11中,300表示玻璃基板、301表示黑胶带、401表示可视区域的片材电阻值测定部位、402表示遮蔽部端部的片材电阻值测定部位、310表示PET膜、4表示固化膜、210表示OCA。

[0273] 使用非接触电阻计(Napson株式会社制,EC-80P),从耐光性试验用试样的PET膜面测定得到的耐光性试验用试样的片材电阻值,评价耐光性。片材电阻值是对可视区域401(未粘贴黑胶带的区域)和遮蔽部端部402(粘贴了黑胶带的区域与未粘贴黑胶带的区域的边界部)这2个部位进行测定(参照图10)。片材电阻值是可视区域和遮蔽部均为 $200 \pm 20 \Omega$,将该片材电阻值作为耐光性试验前的初始值(R0)。

[0274] 接着,对耐光性试验用试样使用耐光性试验机(Atlas Material Technology公司,SUNTEST XLS+)照射氙灯。试验条件是:黑面板温度为60℃、照射强度为60W/m²(波长300nm~400nm的分光放射强度的累计值)、试验槽内的温度为45℃、湿度为15%RH、试验时间为300小时。其中,上述试验条件下的氙灯的波长365nm处的照度为0.8W/m²。另外,氙灯是从耐光性试验用试样的黑胶带粘贴面一侧进行光照射。耐光性试验后,在室温下静置1小时,然后重新测定可视区域和遮蔽部的片材电阻值。将该电阻值作为耐光性试验后的片材电阻值(R1)。

[0275] 基于耐光性试验前后的片材电阻值R0、R1按照以下的评分来评价耐光性。这里,将R0与R1之比(R1/R0)记为Rr。如下所述,电阻升高率为20%以下时,将评价结果记为◎或○。

[0276] ◎:Rr≤1.1

[0277] ○:1.1<Rr≤1.2

[0278] △:1.2<Rr≤1.5

[0279] ×:1.5<Rr≤2

[0280] ××:Rr>2

[0281] 评价了耐光性,结果可视区域的评分是◎、遮蔽部的评分是◎。

[0282] [感光性导电膜V1在外接贴合型构成中的触摸面板驱动评价]

[0283] 一边将得到的感光性导电膜V1的聚乙烯膜剥离,一边在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(PET膜,东洋纺株式会社制,商品名A4300,长15cm×15cm、厚度为125μm)上,按照使感光性树脂层接触的方式使用层压机(日立化成株式会社制,商品名HLM-3000型)在辊温度为110℃、基板移送速度为1m/分钟、压合压力(汽缸压力)为 4×10^5 Pa的条件下进行层压,制作在PET膜基板上层叠了含有支撑体膜的感光性导电膜V1的基板。

[0284] 层压后,将PET膜基板冷却,在基板的温度达到室温(23℃~25℃)的时刻,在作为支撑体膜的PET膜面上使具有线宽/线距为1500/3600μm、长度为100mm的配线图案的原图密合。然后,对PET基板上的感光性导电膜V1使用平行光线曝光机(株式会社Oak制作所制,EXM-1201),从支撑体膜一侧(感光性导电膜导电膜上方)以 5×10^2 J/m²的曝光量(i线处的测定值)照射紫外线。

[0285] 曝光后,在室温(23℃~25℃)下放置15分钟,然后除去支撑体膜,接着,通过在30℃下喷雾1质量%的碳酸钠水溶液30秒钟来进行显影。通过显影,在PET膜基板上形成了线宽/线距约为1500/3600μm、长度为10cm的导电图案。

[0286] 接着,如图14所示,将PET膜基板320的导电图案321与FPC324连接。具体地,在得到的具有导电图案321的PET膜基板320上通过公知的方法印刷银糊(东洋纺株式会社制,DW-117H-41),在120℃下用箱型干燥机加热30分钟,使银糊固化。然后,使用公知的方法将FPC(柔性配线板)324和银糊引出配线322用ACF(各向异性导电膜)323连接,将1根1根导电图案通过银糊引出配线322、ACF323与FPC324连接。如上所述地制作2片具有与FPC连接的导电图案的PET膜基板320。

[0287] 接着,对于得到的2片PET膜基板,将导电图案分别设定为X轴电极325、Y轴电极326,按照使X轴电极与Y轴电极正交的方式,隔着OCA(日立化成株式会社制,商品名DA-5000H,膜厚为100μm)层叠。

[0288] 接着,如图15所示,对于得到的上述层叠体(X轴电极PET膜320、325/OCA210/Y轴电极PET膜320、326),在Y轴电极一侧粘贴OCA210,进而贴合玻璃300(长15cm×宽15cm、厚度为1mm),从而制作X轴电极PET膜与Y轴电极膜与玻璃隔着OCA层叠而成的层叠体。将该层叠体(X轴电极PET膜/OCA/Y轴电极PET膜/OCA/玻璃)称作外接贴合型的触摸面板。

[0289] 接着,对于得到的上述外接贴合型的触摸面板,按照覆盖长15cm×宽15cm整面的二分之一的的方式,在玻璃面一侧用手粘贴黑胶带301(Nichiban株式会社制,Vinyl Tape VT-50黑)。黑胶带如图16所示,在Y轴电极PET膜基材的导电图案上按照覆盖形成有银糊引出配线一侧的方式粘贴。使用如上制作的具有黑胶带的外接贴合型的触摸面板进行驱动评价。图15、图16分别为试样的截面图和平面图。

[0290] 如图17所示,将上述的驱动评价用触摸面板327通过FPC324与市售的Controller

IC基板328 (DMC株式会社制,EXC7236)连接。然后,将Controller IC基板通过附属的USB329与Windows (注册商标)7内置的PC330连接。用人的食指触摸驱动评价用触摸面板的未粘贴黑胶带的玻璃面,观察PC画面上的鼠标光标是否反应,结果确认了,随着手指的触摸,鼠标光标反应,触摸面板被毫无问题地驱动。

[0291] 接着,对于驱动评价用触摸面板327,从黑胶带粘贴面一侧使用耐光性试验机 (Atlas Material Technology公司制,SUNTEST XLS+) 照射氙灯。试验条件是:黑面板温度为60℃、照射强度为60W/m² (波长300nm~400nm的分光放射强度的累计值)、试验槽内的温度为45℃、湿度为15%RH、试验时间为300小时。其中,上述试验条件下的氙灯的波长365nm处的照度为0.8W/m²。耐光性试验后,在室温下静置1小时,然后重新将驱动评价用触摸面板327通过Controller IC328与PC330连接,评价触摸面板是否驱动,结果确认了毫无问题地驱动。

[0292] 本发明中,将耐光性试验后触摸面板可以毫无问题地驱动者记为○,将耐光性试验后即使用手指触摸触摸面板的玻璃面,PC的鼠标光标也不反应、触摸面板不能驱动者记为×。

[0293] 实施例2~7

[0294] 除了使用表2中所示的感光性树脂组合物的溶液(×)以外,与实施例1同样地制作感光性导电膜,评价耐光性。将结果示于表2中。

[0295] 实施例8~10

[0296] 使用导电膜W2或W3代替导电膜W1,而且使用表2中所示的感光性树脂组合物的溶液(×),除此以外,与实施例1同样地制作感光性导电膜,评价耐光性。将结果示于表2中。

[0297] 此外,导电膜W2和W3的制作方法如下所述。

[0298] [导电膜(感光性导电膜的导电膜)W2的制作]

[0299] 将上述制造例1中得到的银纤维分散液以25g/m²的量均匀地涂布于聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(PET膜,帝人株式会社制,商品名“G2-50”,50μm厚)上,用100℃的热风对流式干燥机干燥3分钟,形成了导电膜。将该导电膜在钛配体水溶液(1质量%三乙醇胺钛水溶液,商品名TC-400,Matsumoto Fine Chemical株式会社制,用纯水稀释TC-400后使用)中浸渍3分钟,然后用100℃的热风对流式干燥机干燥3分钟,形成了导电膜W2。导电膜干燥后的膜厚为0.1μm。

[0300] [导电膜(感光性导电膜的导电膜)W3的制作]

[0301] 在上述制造例1中得到的银纤维分散液中,按照相对于银纤维100质量份,三乙醇胺钛为3质量份的比例添加三乙醇胺钛(商品名TC-400,Matsumoto Fine Chemical株式会社制),然后充分搅拌。之后,以25g/m²的量均匀地涂布于聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(PET膜,帝人株式会社制,商品名“G2-50”,50μm厚)上,用100℃的热风对流式干燥机干燥3分钟,形成了导电膜W3。导电膜的干燥后的膜厚为0.1μm。

[0302] 实施例11、12

[0303] 将耐光性试验用的试样的构成设定成盖板玻璃一体型(玻璃/固化层/OCA/PET膜),而且使用表2中所示的感光性树脂组合物溶液(X),除此以外,与实施例1同样地评价耐光性。将结果示于表2中。其中,盖板玻璃一体型(玻璃/固化层/OCA/PET膜)构成的试样的制作方法如下所述。

[0304] [感光性导电膜V1的耐光性试验用试样(盖板玻璃一体型)的制作方法]

[0305] 一边将感光性导电膜V1的聚乙烯膜剥离,一边在玻璃(长6cm×宽6cm、厚度为1mm)基板上进行层压,并且将得到的玻璃/固化膜/OCA层叠体层压于PET膜(东洋纺株式会社制,商品名A4300,长6cm×宽6cm,厚度为125μm)上,除此以外,与外接贴合型层叠体同样地操作,得到玻璃/固化膜/OCA/PET膜的构成的盖板玻璃一体型的层叠体。

[0306] 其中,由玻璃基板和固化膜构成的层叠体的片材电阻值为 $200 \pm 20 \Omega / \square \text{cm}^2$ 。

[0307] 接着,对于得到的上述盖板玻璃一体型的层叠体(玻璃/固化膜/OCA/PET膜),按照覆盖长6cm×宽6cm的整面的三分之一的方式,在玻璃面一侧用手粘贴黑胶带(Nichiban株式会社制,Vinyl Tape VT-50黑),得到耐光性试验用的试样。试样的平面图和截面图分别示于图12、图13中。

[0308] 图12、图13的符号与图10、图11的符号相同。

[0309] [感光性导电膜V1在盖板玻璃一体型构成中的触摸面板驱动评价]

[0310] 图18、图19分别是评价用试样的截面图和平面图。

[0311] 一边将感光性导电膜V1的聚乙烯膜剥离,一边在玻璃(长15cm×宽15cm、厚度为1mm)基板上进行层压,并且将得到的X轴电极玻璃基板320、325、Y轴电极玻璃基板320、326按照X轴电极玻璃基板/OCA210/Y轴电极玻璃基板的构成进行层叠,除此以外,与外接贴合型层叠体同样地操作,制作层叠体。将该层叠体(X轴电极玻璃基板/OCA/Y轴电极玻璃基板)称作盖板玻璃一体型的触摸面板。

[0312] 接着,对于得到的上述盖板玻璃一体型的触摸面板,按照覆盖长15cm×宽15cm整面的二分之一的的方式,在Y轴电极玻璃面一侧用手粘贴黑胶带301(Nichiban株式会社制,Vinyl Tape VT-50黑)。黑胶带在Y轴电极PET膜基材的导电图案上,按照覆盖形成有银糊引出配线一侧的方式粘贴。使用如上制作的具有黑胶带的盖板玻璃一体型的触摸面板,通过与外接贴合型的触摸面板同样的方法进行驱动评价。

[0313] 比较例1~4

[0314] 除了使用表2中所示的感光性树脂组合物的溶液(X)以外,与实施例1同样地制作感光性导电膜,评价耐光性。将结果示于表2中。

[0315] 比较例5、6

[0316] 将耐光性试验用的试样的构成设定成盖板玻璃一体型(玻璃/固化层/OCA/PET膜),并且使用表2中所示的感光性树脂组合物的溶液(X),除此以外,与实施例1同样地评价耐光性。将结果示于表2中。

均优异、触摸面板的驱动也良好。

[0319] 另一方面,如表2所示,不含(D)金属添加剂也不含(E)胺添加剂的比较例1、2、5中,即使使用紫外线吸收剂,在可视区域和遮蔽部这两个地方耐光性均差、触摸面板的驱动不良。

[0320] 不含(D)金属添加剂但含有(E)胺添加剂的比较例3、4、6中,在遮蔽部端部耐光性差、触摸面板的驱动不良。

[0321] 产业上的可利用性

[0322] 通过使用本发明的感光性导电膜,能够形成一种即使在太阳光或氙灯等的光照射下,也不会发生电阻升高或断线不良的传感电极(导电图案)。本发明的感光性导电膜可以用于特别是作为液晶显示元件等平板显示器、触摸屏、太阳能电池、照明等装置的电极配线使用的导电图案的形成中。

[0323] 上面对本发明的几个实施方式和/或实施例进行了详细说明,但本领域技术人员在不实质性地脱离本发明的新颖的启示和效果的情况下,容易对这些示例的实施方式和/或实施例进行多种变更。因此,这些多种变更也包含在本发明的范围内。

[0324] 该说明书中记载的文献和作为本申请的巴黎优先权基础的日本申请说明书的内容全部援用在此。

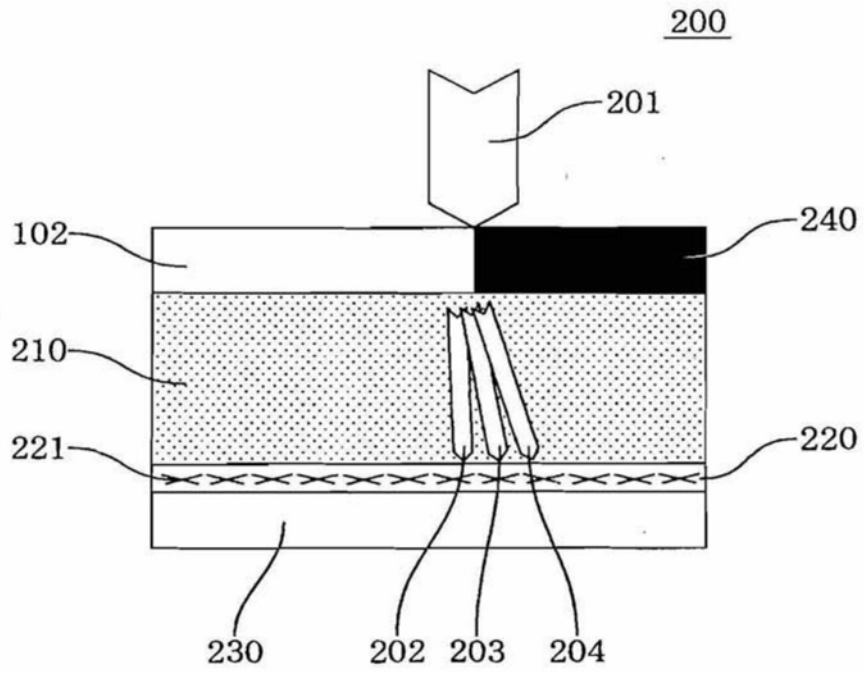


图1

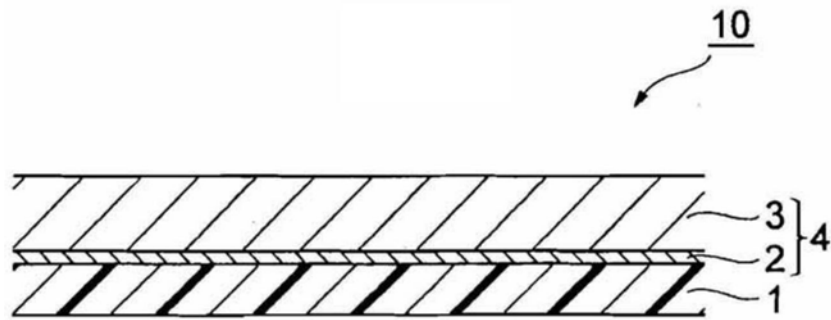


图2

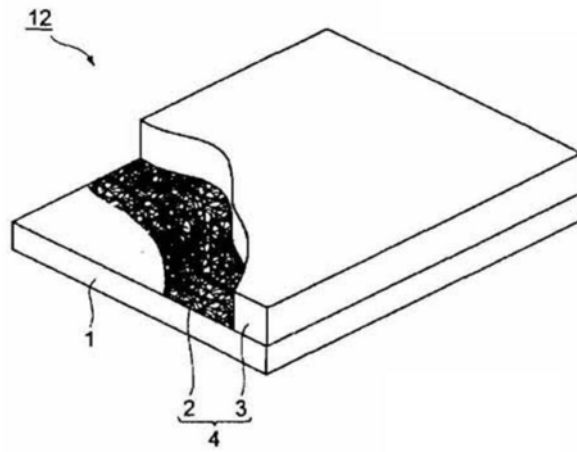


图3

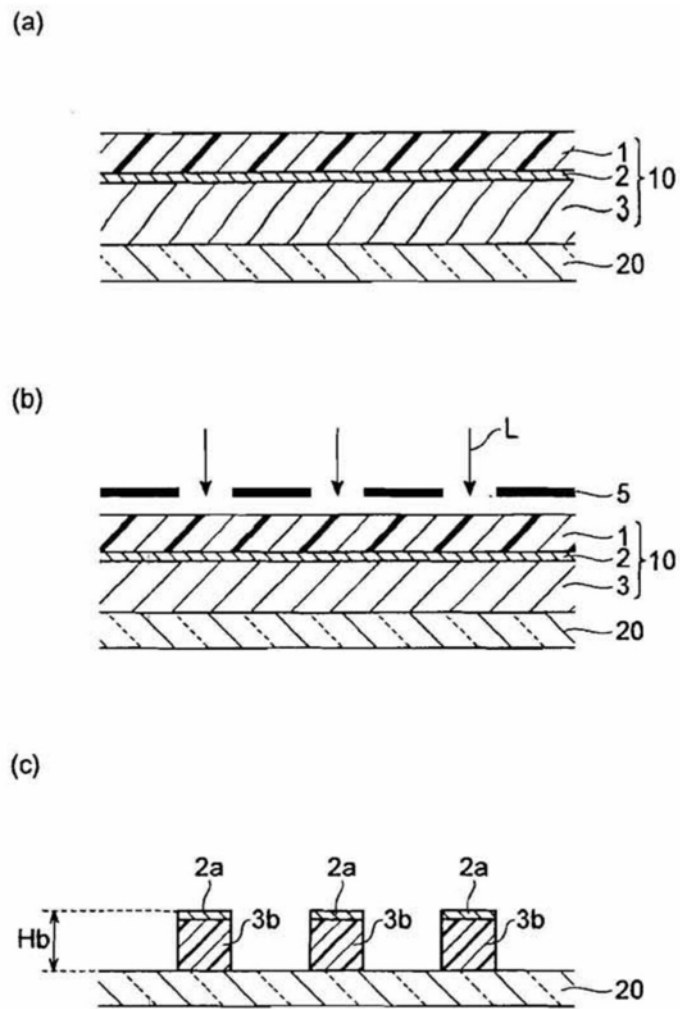


图4

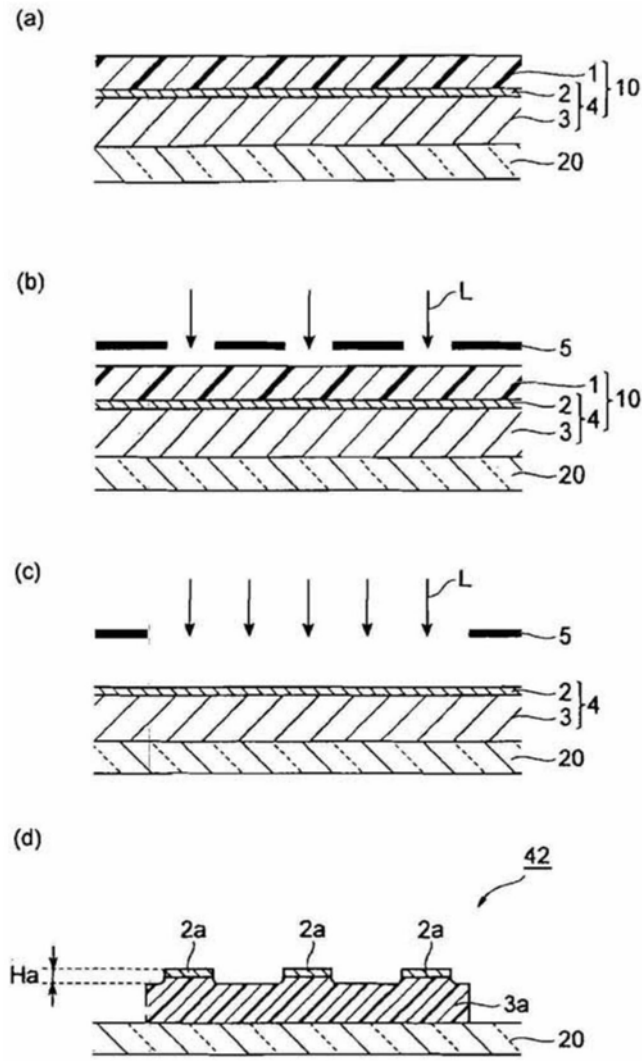


图5

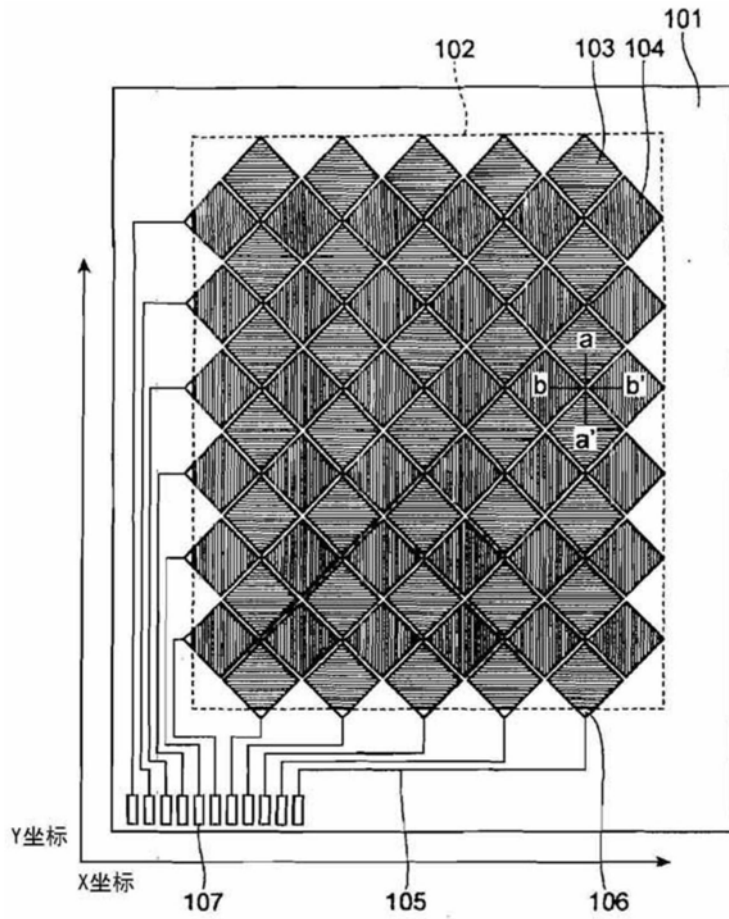


图6

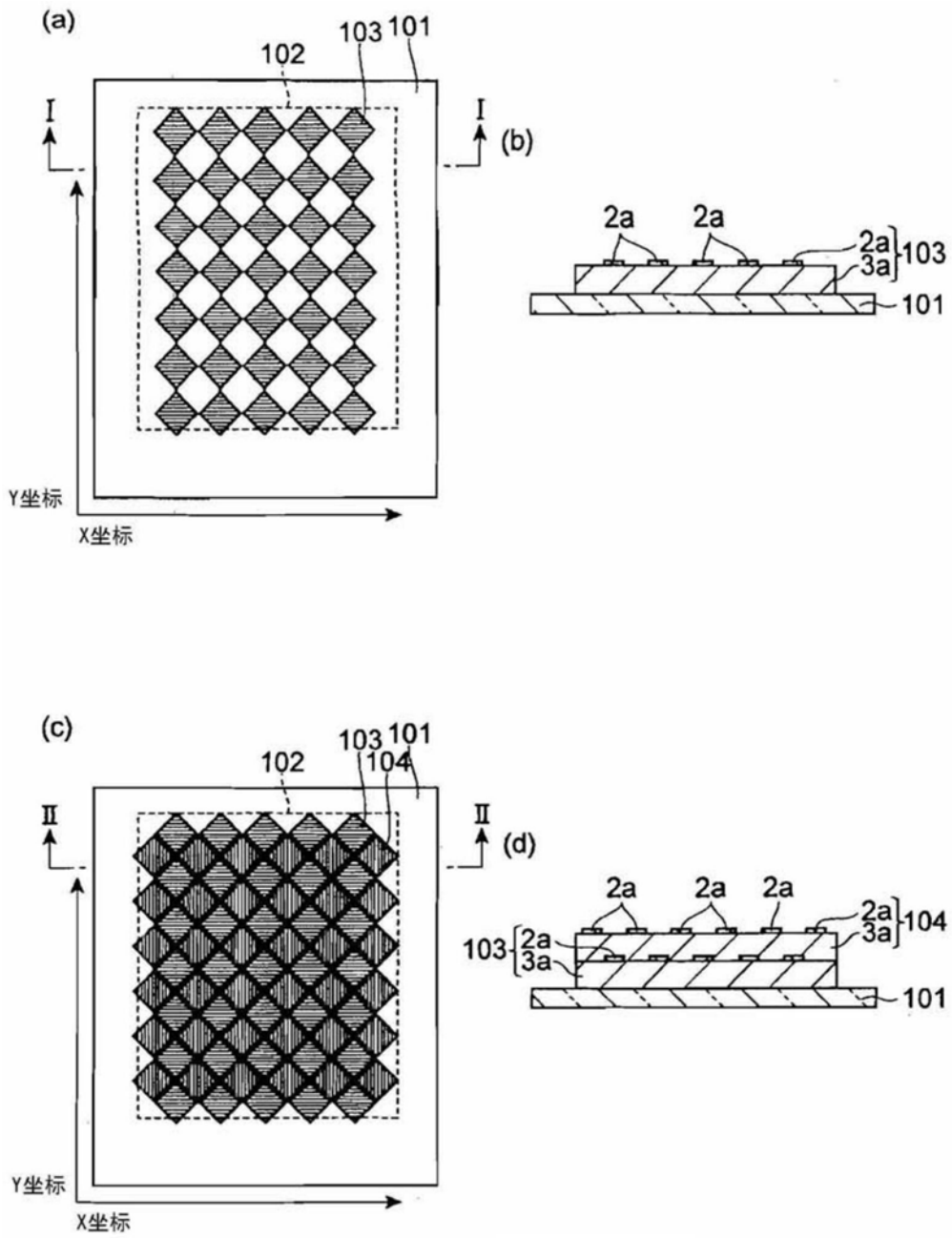


图7

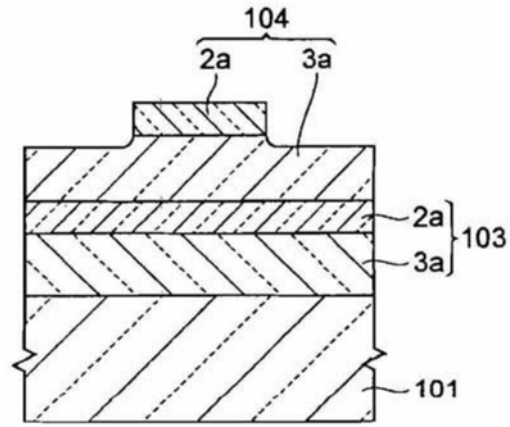


图8

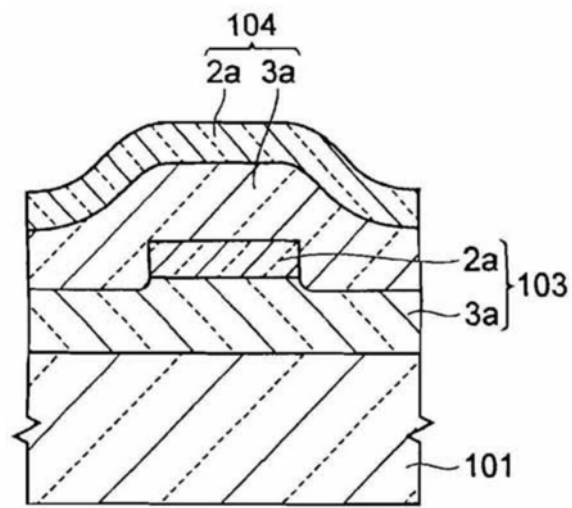


图9

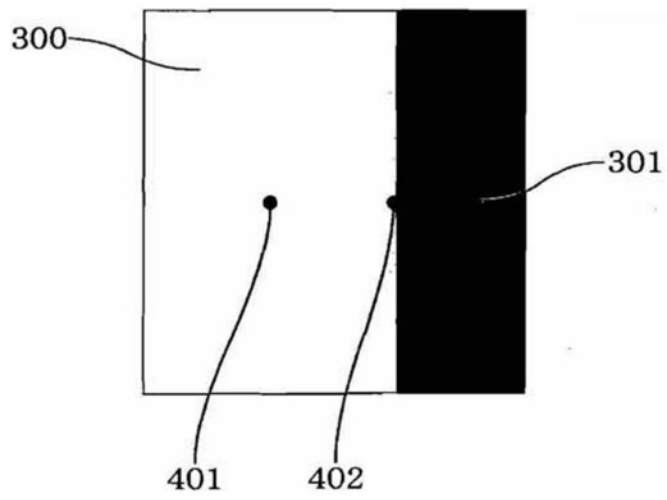


图10

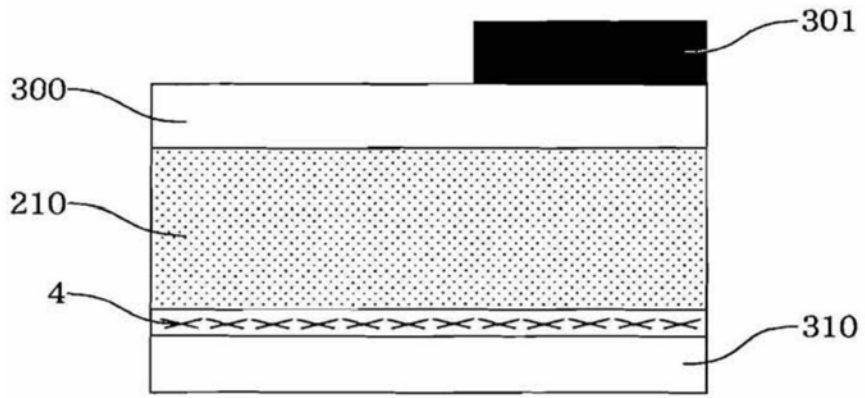


图11

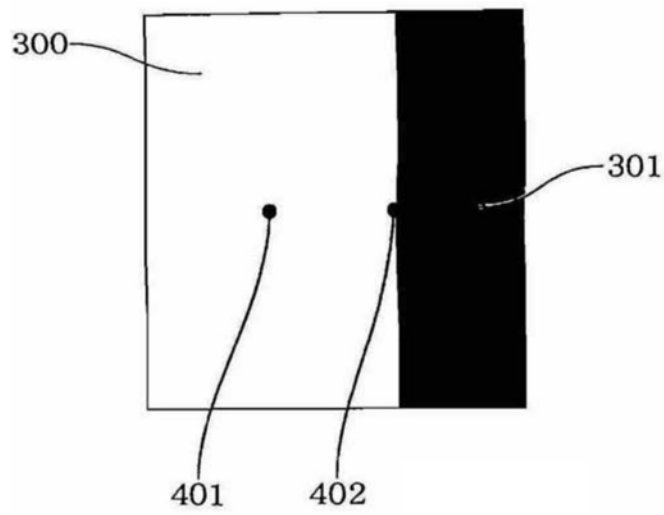


图12

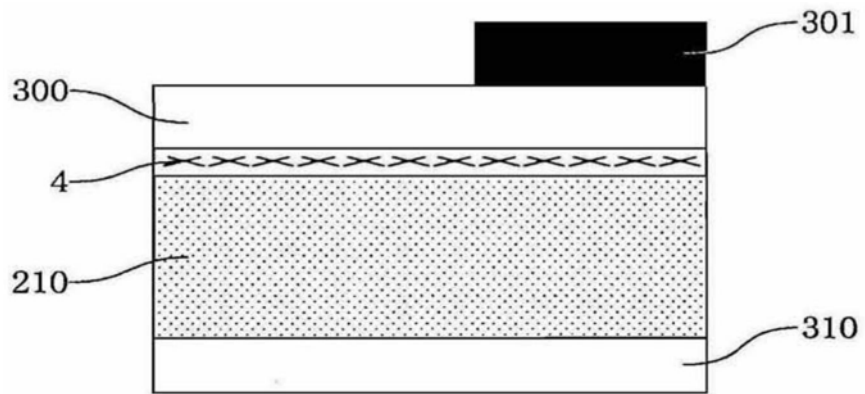


图13

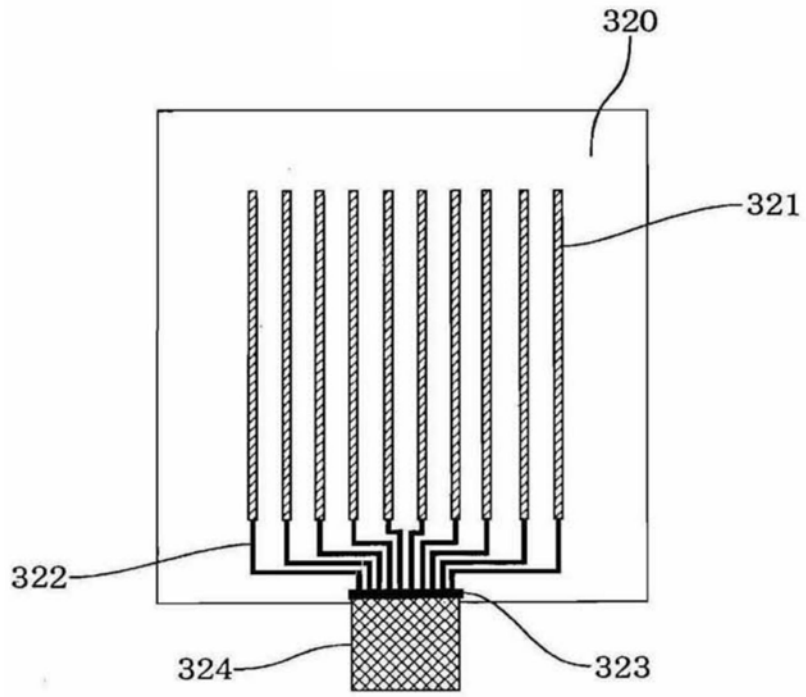


图14

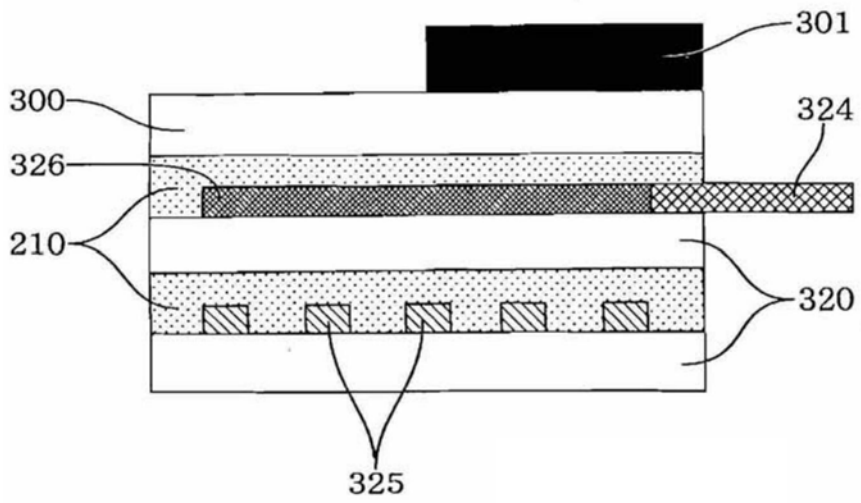


图15

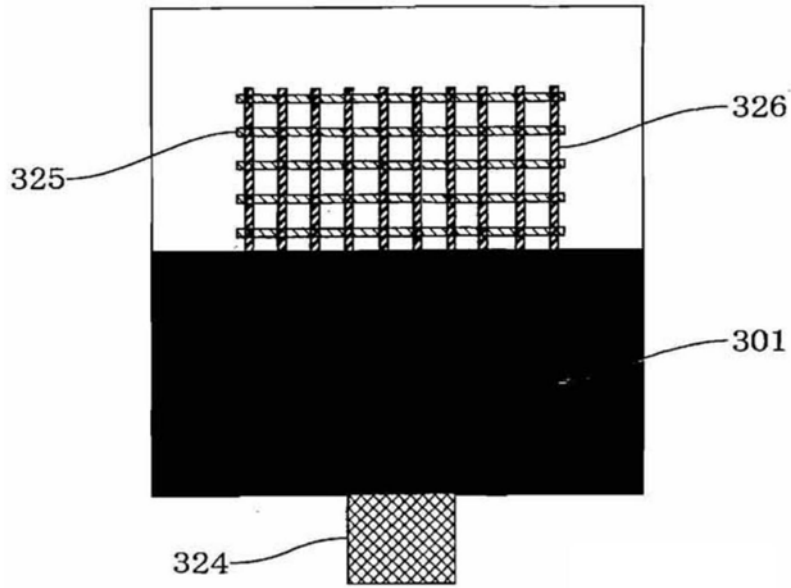


图16

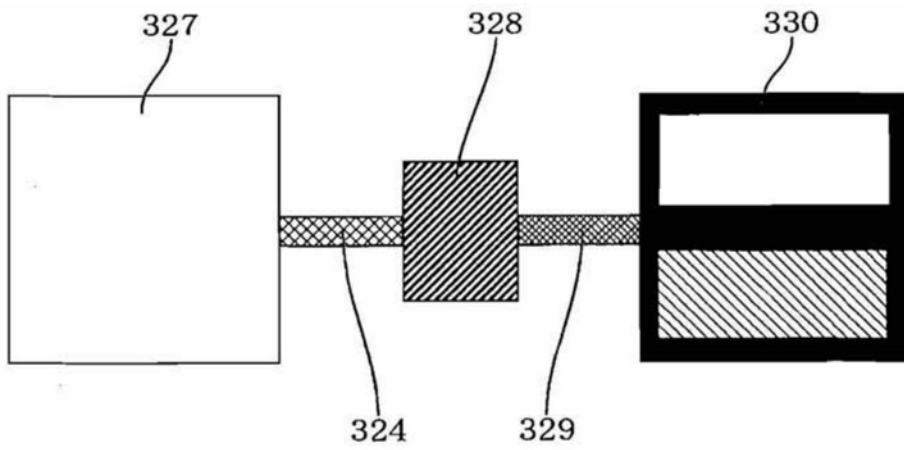


图17

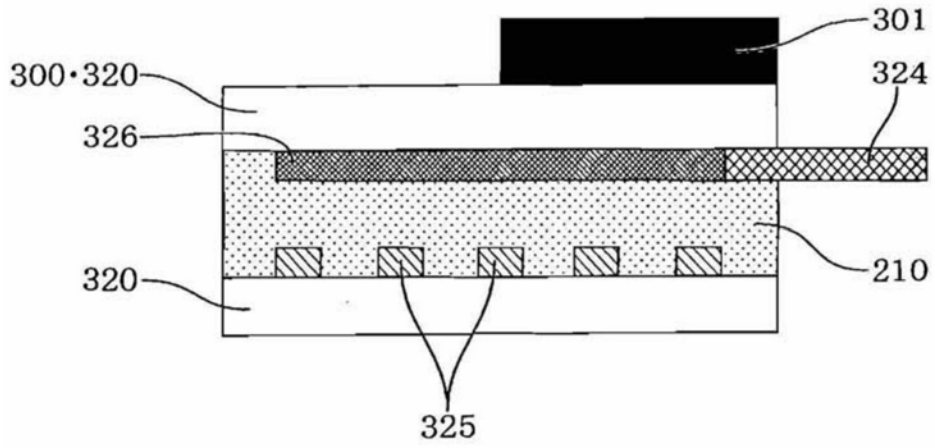


图18

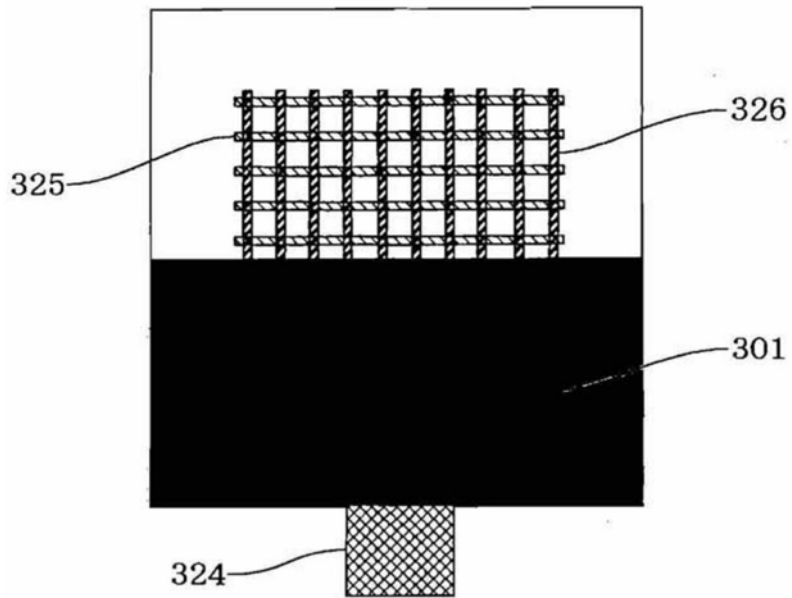


图19