

(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  
2020年8月27日(27.08.2020)



(10) 国際公開番号

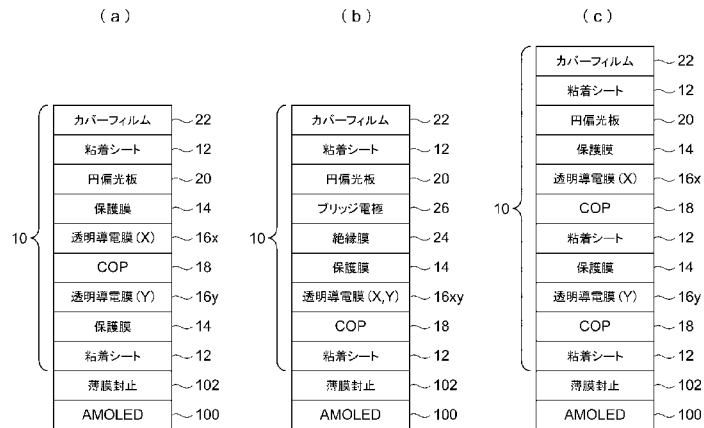
WO 2020/171022 A1

- (51) 国際特許分類:  
B32B 15/14 (2006.01) G06F 3/041 (2006.01)  
H01B 5/14 (2006.01) G06F 3/044 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/006098
- (22) 国際出願日: 2020年2月17日(17.02.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2019-026552 2019年2月18日(18.02.2019) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山本 繁(YAMAKI Shigeru); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 米田 周平(YONEDA Shuhei); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 鳥羽 正彦(TOBA Masahiko); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 在 原 元 司 (ARIHARA Motoji); 〒1600022 東京都新宿区新宿6丁目7-1 エルプリメント新宿308 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) Title: TRANSPARENT ELECTROCONDUCTIVE SUBSTRATE, AND TOUCH PANEL INCLUDING SAME

(54) 発明の名称: 透明導電基体及びこれを含むタッチパネル

【図1】



12 Adhesive sheet  
14 Protective film  
16x Transparent electroconductive film (X)  
16y Transparent electroconductive film (Y)  
16xy Transparent electroconductive film (X, Y)  
20 Circular polarization plate  
22 Cover film  
24 Insulation film  
26 Bridge electrode  
102 Thin-film sealant

(57) Abstract: [Problem] To provide a transparent electroconductive substrate having excellent optical characteristics and electrical characteristics as well as exceptional bend resistance. [Solution] This transparent electroconductive substrate is characterized in that: the transparent electroconductive substrate has a transparent base material, a transparent electroconductive film that is formed on at least one main surface of the transparent base material and that includes a binder resin and electroconductive fibers, and a protective film formed on the transparent electroconductive film; the protective film

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,  
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,  
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

is a cured film of a cured resin composition; and the thickness of the transparent electroconductive substrate is greater than 100 nm and no greater than 1  $\mu$ m.

(57) 要約: 【課題】良好な光学特性、電気特性に加えて耐屈曲性に優れた透明導電基体を提供する。【解決手段】透明導電基体であって、透明基材と、前記透明基材の少なくとも一方の主面上に形成された、バインダー樹脂および導電性繊維を含む透明導電膜と、前記透明導電膜上に形成された保護膜と、を有し、前記保護膜が、硬化性樹脂組成物の硬化膜であって、厚みが100nm超1 $\mu$ m以下であることを特徴とする。

## 明 細 書

発明の名称：透明導電基体及びこれを含むタッチパネル

### 技術分野

[0001] 本発明は、透明導電基体及びこれを含むタッチパネルに関する。

### 背景技術

[0002] 透明導電膜は、液晶ディスプレイ（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、有機エレクトロルミネッセンス型ディスプレイ、太陽電池（PV）およびタッチパネル（TP）の透明電極、帯電防止（ESD）フィルムならびに電磁波遮蔽（EMI）フィルム等の種々の分野で使用されている。これらの透明導電膜としては、従来、ITO（酸化インジウム錫）を用いたものが使われている。

[0003] 近年、スマートフォンやカーナビゲーションシステム、自動販売機などにもタッチパネルが採用されている。特に、折り曲げ可能なスマートフォンが注目を集めていることから、タッチパネルも折り曲げ可能なものが求められている。

[0004] 折り曲げ可能なタッチパネルを実現するためには、折り曲げ可能な透明導電膜、すなわち耐屈曲性に優れた透明導電膜が必要不可欠である。折り曲げ可能なスマートフォンへの適用を考えた場合、折り曲げ時の曲率半径は可能な限り小さく、繰り返し折り曲げても性能（抵抗）変化が可能な限り小さいことが望ましい。

[0005] しかし、従来タッチパネル用透明導電膜に用いられるITOは金属酸化物であることから、折り曲げると割れてしまい導電性が顕著に悪化するという欠点がある。この問題を解決する次世代透明導電膜として、金属ナノワイヤフィルムの開発が進んでいる。

[0006] 特許文献1にはフィルムを円筒形状に折り曲げるマンドレル試験後も導電性を維持する銀ナノワイヤフィルムが示されている。しかし曲率半径が5 mmと大きく、繰り返し回数も20回程度しか評価されていない。

[0007] 特許文献2、3には屈曲性に優れる銀ナノワイヤーシクロオレフィンポリマー（COP）フィルムが示されているが、特許文献2では実際に屈曲試験を行った結果が示されておらず、特許文献3では単に曲率半径3mmの円柱に巻き付けたのみであり、曲率半径も大きいことに加え、繰り返しの屈曲に耐えられるかどうか示されていない。

[0008] なお、本出願人は、先に透明基材と、透明基材の少なくとも一方の主面上に形成された、バインダー樹脂および導電性繊維（金属ナノワイヤ）を含む透明導電膜と、透明導電膜上に形成された保護膜とを有する透明導電基板を特許文献4により開示しているが、特許文献4においては耐屈曲性という課題については触れておらず、耐屈曲性を発現するためにどのような構成が好適であるかについては記載も示唆もしていない。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0009] 特許文献1：特開2013-225460号公報

特許文献2：特開2016-110995号公報

特許文献3：特開2015-114919号公報

特許文献4：国際公開第2018/101334号パンフレット

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、良好な光学特性、電気特性に加えて耐屈曲性に優れた透明導電基体及びこれを含むタッチパネル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

[0011] 本発明は以下の実施態様を含む。

[0012] [1] 透明基材と、前記透明基材の少なくとも一方の主面上に形成された、バインダー樹脂および導電性繊維を含む透明導電膜と、前記透明導電膜上に形成された保護膜と、を有し、前記保護膜が、硬化性樹脂組成物の硬化膜であって、厚みが100nm超1μm以下であることを特徴とする透明導電

基体。

[0013] [2] 前記導電性繊維が金属ナノワイヤである、[1] に記載の透明導電基体。

[0014] [3] 前記金属ナノワイヤが銀ナノワイヤである、[2] に記載の透明導電基体。

[0015] [4] 前記保護膜が（A）カルボキシ基を含有するポリウレタンと、（B）エポキシ化合物と、（C）硬化促進剤と、を含む硬化性樹脂組成物の熱硬化膜である、[1] から[3] のいずれかに記載の透明導電基体。

[0016] [5] 前記バインダー樹脂がアルコール、水、あるいはアルコールと水との混合溶媒に可溶なバインダー樹脂である、[1] から[4] のいずれかに記載の透明導電基体。

[0017] [6] 前記バインダー樹脂が、ポリ-N-ビニルピロリドン、水溶性セルロース系樹脂、ブチラール樹脂、ポリ-N-ビニルアセトアミドのいずれかを含む、[5] に記載の透明導電基体。

[0018] [7] 前記透明基材が、シクロオレフィンポリマー（COP）フィルムである、[1] から[6] のいずれかに記載の透明導電基体。

[0019] [8] 前記COPフィルムの厚みが5～20  $\mu\text{m}$ である、[7] に記載の透明導電基体。

[0020] [9] 前記COPフィルムのガラス転移温度（ $T_g$ ）が90～170℃にある、[7] または[8] に記載の透明導電基体。

[0021] [10] 前記COPフィルムのガラス転移温度（ $T_g$ ）が125～145℃にある、[7] または[8] に記載の透明導電基体。

[0022] [11] 前記保護膜の厚みが100 nm超200 nm以下である、[1] から[10] のいずれかに記載の透明導電基体。

[0023] [12] 前記保護膜の厚みが100 nm超120 nm以下である、[1] から[10] のいずれかに記載の透明導電基体。

[0024] [13] 前記保護膜となる硬化性樹脂組成物の固形分中の芳香環含有化合物の含有割合が15質量%以下である、[1] から[12] のいずれかに記

載の透明導電基体。

[0025] [14] 曲率半径 1 mm に設定したクラムシェル型耐久試験機を用いて、前記透明導電基体を 20 万回屈曲する屈曲試験に供される前の前記透明導電基体の抵抗値 ( $R_0$ ) に対する、前記屈曲試験に供された後の抵抗値 ( $R$ ) の比 ( $R/R_0$ ) が 2.0 以下である、[1] から [13] のいずれかに記載の透明導電基体。

[0026] [15] [1] から [14] のいずれかに記載の透明導電基体を含むタッチパネル。

### 発明の効果

[0027] 本発明によれば、良好な光学特性、電気特性に加えて耐屈曲性に優れた透明導電基体及びこれを含むタッチパネルを提供できる。

### 図面の簡単な説明

[0028] [図1]実施例に係るアウトセル静電容量式タッチパネルの構成を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明を実施するための形態（以下、実施形態という）を説明する。

[0030] 実施形態にかかる透明導電基体は、透明基材と、上記透明基材の少なくとも一方の主面上に形成された、バインダー樹脂および導電性繊維を含む透明導電膜と、この透明導電膜上に形成された保護膜とを有し、上記保護膜が、硬化性樹脂組成物の硬化膜であって、保護膜の厚みが 100 nm 超 1  $\mu$ m 以下であることを特徴とする。本明細書において「透明」とは、全光線透過率が 75% 以上であることを意味する。

[0031] <透明基材>

上記透明基材は着色していてもよいが、全光線透過率（可視光に対する透明性）は高い方が好ましく、全光線透過率が 80% 以上であることが好ましい。例えば、ポリエステル（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] 等）、ポリカーボネート、アクリル樹脂（

ポリメチルメタクリレート〔PMMA〕等）、シクロオレフィンポリマー等の樹脂フィルムを好適に使用することができる。また、これら透明基材には光学特性、電気的特性や耐屈曲性を損なわない範囲で、易接着、光学調整（アンチグレア、アンチリフレクションなど）、ハードコートなどの機能を有する層を、単一または複数備えていてもよく、片面または両面に備えていてもよい。これらの樹脂フィルムの中でも、優れた光透過性（透明性）や柔軟性、機械的特性などの点からポリエチレンテレフタレート、シクロオレフィンポリマーを用いることが好ましい。シクロオレフィンポリマーとしては、ノルボルネンの水素化開環メタセシス重合型シクロオレフィンポリマー（ZEONOR（登録商標、日本ゼオン社製）、ZEONEX（登録商標、日本ゼオン社製）、ARTON（登録商標、JSR社製）等）やノルボルネン／エチレン付加共重合型シクロオレフィンポリマー（APEL（登録商標、三井化学社製）、TOPAS（登録商標、ポリプラスチックス社製））を用いることができる。これらの中でもガラス転移温度（ $T_g$ ）が $90\sim 170^{\circ}\text{C}$ のものが引き出し配線やコネクタ部分などの後工程における加熱に耐えうるため好ましく、 $125\sim 145^{\circ}\text{C}$ のものがより好ましい。厚みは $1\sim 20\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\sim 20\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $8\sim 20\mu\text{m}$ がさらに好ましい。

[0032] <透明導電膜>

透明導電膜を構成する上記導電性繊維としては、金属ナノワイヤ、カーボン繊維などが挙げられ、金属ナノワイヤを好適に使用することができる。金属ナノワイヤは、径がナノメートルオーダーのサイズである金属であり、ワイヤ状の形状を有する導電性材料である。なお、本実施形態では、金属ナノワイヤとともに（混合して）、または金属ナノワイヤに代えて、ポーラスあるいはノンポーラスのチューブ状の形状を有する導電性材料である金属ナノチューブを使用してもよい。本明細書において、「ワイヤ状」と「チューブ状」はいずれも線状であるが、前者は中央が中空ではないもの、後者は中央が中空であることを意図する。性状は、柔軟であってもよく、剛直であって

もよい。前者を「狭義の金属ナノワイヤ」、後者を「狭義の金属ナノチューブ」と呼び、以下、本願明細書において、「金属ナノワイヤ」は狭義の金属ナノワイヤと狭義の金属ナノチューブとを包括する意味で用いる。狭義の金属ナノワイヤ、狭義の金属ナノチューブは、単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。

[0033] 金属ナノワイヤの製造方法としては、公知の製造方法を用いることができる。例えば銀ナノワイヤは、ポリオール（Poly-ol）法を用いて、ポリビニルピロリドン存在下で硝酸銀を還元することによって合成することができる（Chem. Mater., 2002, 14, 4736参照）。金ナノワイヤも同様に、ポリビニルピロリドン存在下で塩化金酸水和物を還元することによって合成することができる（J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 1733参照）。銀ナノワイヤおよび金ナノワイヤの大規模な合成および精製の技術に関しては国際公開第2008/073143号パンフレットと国際公開第2008/046058号パンフレットに詳細な記述がある。ポーラス構造を有する金ナノチューブは、銀ナノワイヤを鋳型にして、塩化金酸溶液を還元することにより合成することができる。ここで、鋳型に用いた銀ナノワイヤは塩化金酸との酸化還元反応により溶液中に溶け出し、結果としてポーラス構造を有する金ナノチューブができる（J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 3892-3901参照）。

[0034] 金属ナノワイヤの径の太さの平均は、1～500nmが好ましく、5～200nmがより好ましく、5～100nmがさらに好ましく、10～50nmが特に好ましい。また、金属ナノワイヤの長軸の長さの平均は、1～100μmが好ましく、1～80μmがより好ましく、2～70μmがさらに好ましく、5～50μmが特に好ましい。金属ナノワイヤは、径の太さの平均および長軸の長さの平均が上記範囲を満たすとともに、アスペクト比の平均が5より大きいことが好ましく、10以上であることがより好ましく、100以上であることがさらに好ましく、200以上であることが特に好ましい。ここで、アスペクト比は、金属ナノワイヤの径の平均径をb、長軸の平均

長さを  $a$  と近似した場合、 $a/b$  で求められる値である。 $a$  及び  $b$  は、走査型電子顕微鏡（SEM）及び光学顕微鏡を用いて測定できる。具体的には、 $b$ （平均径）は電界放出形走査電子顕微鏡 JSM-7000F（日本電子株式会社製）を用い、任意に選択した 100 本の銀ナノワイヤ寸法を測定し、その算術平均値として求めることができる。また、 $a$ （平均長さ）の算出には、形状測定レーザマイクロスコプ VK-X200（キーエンス株式会社製）を用い、任意に選択した 100 本の銀ナノワイヤ寸法を測定し、その算術平均値として求めることができる。

[0035] このような金属ナノワイヤの材料としては、金、銀、白金、銅、ニッケル、鉄、コバルト、亜鉛、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、カドミウム、オスミウム、イリジウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種及びこれらの金属を組み合わせた合金等が挙げられる。低い表面抵抗かつ高い全光線透過率を有する塗膜を得るためには、金、銀及び銅のいずれかを少なくとも 1 種含むことが好ましい。これらの金属は導電性が高いため、一定の表面抵抗を得る際に、面に占める金属の密度を減らすことができるので、高い全光線透過率を実現できる。これらの金属の中でも、金または銀の少なくとも 1 種を含むことがより好ましい。最適な態様としては、銀のナノワイヤが挙げられる。

[0036] 透明導電膜は、導電性繊維とバインダー樹脂を含む。バインダー樹脂としては、本発明の課題である耐屈曲性、および透明性を有するものであれば制限なく適用できるが、導電性繊維としてポリオール法を用いた金属ナノワイヤを使用する場合は、その製造用溶媒（ポリオール）との相溶性の観点から、アルコール、水あるいはアルコールと水との混合溶媒に可溶なバインダー樹脂を使用することが好ましい。具体的には、ポリ-N-ビニルピロリドン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースといった水溶性セルロース系樹脂、ブチラール樹脂、ポリ-N-ビニルアセトアミド（PNVA（登録商標））を用いることができる。ポリ-N-ビニルアセトアミドは、N-ビニルアセトアミド（NVA）のホモポリマ

一であるが、N-ビニルアセトアミド（NVA）が70モル%以上である共重合体を使用することもできる。NVAと共重合できるモノマーとしては、例えばN-ビニルホルムアミド、N-ビニルピロリドン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリルアミド、アクリロニトリル等が挙げられる。共重合成分の含有量が多くなると、得られる透明導電膜のシート抵抗が高くなり、銀ナノワイヤと基板との密着性が低下する傾向があり、また、耐熱性（熱分解開始温度）も低下する傾向があるので、N-ビニルアセトアミド由来のモノマー単位は、重合体中に70モル%以上含むことが好ましく、80モル%以上含むことがより好ましく、90モル%以上含むことがさらに好ましい。このような重合体は絶対分子量で3万～400万であることが好ましく、10万～300万であることがより好ましく、30万～150万であることがさらに好ましい。絶対分子量は以下の方法により測定したものである。

[0037] <絶対分子量測定>

下記溶離液にバインダー樹脂を溶解させ、20時間静置した。この溶液におけるバインダー樹脂の濃度は0.05質量%である。

[0038] これを0.45  $\mu$ mメンブレンフィルターにて濾過し、濾液をGPC-MALSにて分子量の測定を実施した。

GPC：昭和電工株式会社製Shodex（登録商標）SYSTEM 21

カラム：東ソー株式会社製TSKgel（登録商標）G6000PW

カラム温度：40℃

溶離液：0.1 mol/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 水溶液 + 0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 水溶液

流速：0.64 mL/min

試料注入量：100  $\mu$ L

MALS検出器：ワイアットテクノロジーコーポレーション、DAWN（登録商標）DSP

レーザー波長：633 nm

多角度フィット法：B e r r y 法

[0039] 上記樹脂は単独で使用してもよいし、2種以上組み合わせて使用してもよい。2種以上を組み合わせる場合は、単純な混合でも良いし、共重合体を用いてもよい。

[0040] 上記透明導電膜は、上記導電性繊維、バインダー樹脂および溶媒を含む導電性インクを透明基材の少なくとも一方の主面上に印刷し、溶媒を乾燥除去することによって形成する。

[0041] 溶媒としては、導電性繊維が良好な分散性を示し、かつバインダー樹脂が溶解する溶媒であれば特に限定されないが、導電性繊維としてポリオール法で合成した金属ナノワイヤを用いる場合には、その製造用溶媒（ポリオール）との相溶性の観点から、アルコール、水あるいはアルコールと水との混合溶媒が好ましい。前述の通りバインダー樹脂もアルコール、水あるいはアルコールと水との混合溶媒に可溶なバインダー樹脂を用いることが好ましい。バインダー樹脂の乾燥速度を容易に制御する事が出来る点でアルコールと水との混合溶媒を用いることがより好ましい。アルコールとしては、 $C_nH_{2n+1}OH$ （ $n$ は1～3の整数）で表される炭素原子数が1～3の飽和一価アルコール（メタノール、エタノール、ノルマルプロパノールおよびイソプロパノール）〔以下、単に「炭素原子数が1～3の飽和一価アルコール」と表記〕を少なくとも1種含む。炭素原子数が1～3の飽和一価アルコールを全アルコール中40質量%以上含むことが好ましい。炭素原子数が3以下の飽和一価アルコールを用いると乾燥が容易となるため工程上都合が良い。アルコールとして、炭素原子数が1～3の飽和一価アルコール以外のアルコールを併用することができる。併用できる炭素原子数が1～3の飽和一価アルコール以外のアルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。上記炭素原子数が1～3の飽和一価アルコールと併用する事で乾燥速度を調整する事が出来る。また、混合溶媒に

おける全アルコールの含有率は、5～90質量%であることが好適である。混合溶媒におけるアルコールの含有率が5質量%未満、又は90質量%超であるとコーティングした際に縞模様（塗布斑）が発生し不適である。

[0042] 上記導電性インクは、上記バインダー樹脂、導電性繊維および溶媒を自転公転攪拌機等で攪拌して混合することにより製造することができる。導電性インク中に含有されるバインダー樹脂の含有量は0.01から1.0質量%の範囲であることが好ましい。導電性インク中に含有される導電性繊維の含有量は0.01から1.0質量%の範囲であることが好ましい。導電性インク中に含有される溶媒の含有量は98.0から99.98質量%の範囲であることが好ましい。

[0043] 導電性インクの印刷は、バーコート法、スピンコート法、スプレーコート法、グラビア法、スリットコート法等の印刷法により行うことができる。この際に形成される印刷膜あるいはパターンの形状については特に限定はないが、基材上に形成される配線、電極のパターンとしての形状、あるいは基材の全面または一部の面を被覆する膜（ベタパターン）としての形状等が挙げられる。形成したパターンは、加熱して溶媒を乾燥させることにより導電化することができる。溶媒乾燥後得られる透明導電膜あるいは透明導電パターンの好ましい厚みは、使用する導電性繊維の径や所望する表面抵抗値により異なるが、10～300nmであり、より好ましくは30～200nmである。10nmより厚いと導電性繊維の交点の数が増えるため良好な導電性を示す。また、300nmより薄いと光が透過しやすくなり導電性繊維による反射が抑制されるため良好な光学特性を示す。形成した導電パターンは、加熱して溶媒を乾燥させることにより導電化することができるが、必要に応じて導電パターンに適宜な光照射を行ってもよい。

[0044] <保護膜>

透明導電膜を保護する保護膜は、硬化性樹脂組成物の硬化膜である。硬化性樹脂組成物としては、（A）カルボキシ基を含有するポリウレタンと、（B）エポキシ化合物と、（C）硬化促進剤と、（D）溶媒と、を含むものが

好ましい。硬化性樹脂組成物を上記透明導電膜上に印刷、塗布等により形成し、硬化させて保護膜を形成する。硬化性樹脂組成物の硬化は、例えば熱硬化性樹脂組成物を用いる場合、これを加熱・乾燥させることにより行うことができる。

[0045] なお、硬化性樹脂組成物として光硬化性樹脂組成物を用いる場合、光を吸収して硬化するため、光を吸収する成分が硬化膜中に残存することとなる。そのため、全光線透過率と耐屈曲性のバランスが取れる範囲で用いることが好ましい。

[0046] 上記（A）カルボキシ基を含有するポリウレタンは、その重量平均分子量が1,000～100,000であることが好ましく、2,000～70,000であることがより好ましく、3,000～50,000であると更に好ましい。ここで、分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下GPCと表記）で測定したポリスチレン換算の値である。分子量が1,000未満では、印刷後の塗膜の伸度、可撓性、並びに強度を損なうことがあり、100,000を超えると溶媒へのポリウレタンの溶解性が低くなる上に、溶解しても粘度が高くなりすぎるために、使用面で制約が大きくなることがある。

[0047] 本明細書においては、特に断りのない限り、GPCの測定条件は以下のとおりである。

装置名：日本分光株式会社製HPLCユニット HSS-2000

カラム：ShodexカラムLF-804

移動相：テトラヒドロフラン

流速：1.0mL/min

検出器：日本分光株式会社製 RI-2031Plus

温度：40.0℃

試料量：サンプルループ 100μリットル

試料濃度：約0.1質量％に調製

[0048] （A）カルボキシ基を含有するポリウレタンの酸価は10～140mg-

KOH/gであることが好ましく、15～130mg-KOH/gであると更に好ましい。酸価が10mg-KOH/g未満では、硬化性が低くなる上に耐溶剤性も悪くなる。140mg-KOH/gを超えるとウレタン樹脂としての溶媒への溶解性が低く、また溶解したとしても粘度が高くなりすぎ、ハンドリングが難しい。また、硬化物も硬くなりすぎるために基材フィルムによっては反り等の問題を起こしやすくなる。

[0049] また、本明細書において、樹脂の酸価は以下の方法により測定した値である。

[0050] 100ml三角フラスコに試料約0.2gを精密天秤にて精秤し、これにエタノール/トルエン=1/2（質量比）の混合溶媒10mlを加えて溶解する。更に、この容器に指示薬としてフェノールフタレインエタノール溶液を1～3滴添加し、試料が均一になるまで十分に攪拌する。これを、0.1N水酸化カリウム-エタノール溶液で滴定し、指示薬の微紅色が30秒間続いたときを、中和の終点とする。その結果から下記の計算式を用いて得た値を、樹脂の酸価とする。

$$\text{酸価 (mg-KOH/g)} = [B \times f \times 5.611] / S$$

B：0.1N水酸化カリウム-エタノール溶液の使用量（ml）

f：0.1N水酸化カリウム-エタノール溶液のファクター

S：試料の採取量（g）

[0051] （A）カルボキシ基を含有するポリウレタンは、より具体的には、（a1）ポリイソシアネート化合物、（a2）ポリオール化合物、および（a3）カルボキシ基を有するジヒドロキシ化合物をモノマーとして用いて合成されるポリウレタンである。耐光性・耐候性の観点では（a1）、（a2）、（a3）はそれぞれ芳香族化合物などの共役性を有する官能基を含まないことが望ましい。以下、各モノマーについてより詳細に説明する。

[0052] （a1）ポリイソシアネート化合物

（a1）ポリイソシアネート化合物としては、通常、1分子当たりのイソシアナト基が2個であるジイソシアネートが用いられる。ポリイソシアネー

ト化合物としては、たとえば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート等が挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。(A)カルボキシ基を含有するポリウレタンがゲル化をしない範囲で、イソシアナト基を3個以上有するポリイソシアネートも少量使用することができる。

[0053] 脂肪族ポリイソシアネートとしては、たとえば、1, 3-トリメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 9-ノナメチレンジイソシアネート、1, 10-デカメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 2'-ジエチルエーテルジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等が挙げられる。

[0054] 脂環式ポリイソシアネートとしては、たとえば、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(IPDI、イソホロンジイソシアネート)、ビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン(水添MDI)、水素化(1, 3-または1, 4-)キシリレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等が挙げられる。

[0055] (a1)ポリイソシアネート化合物として、イソシアナト基(-NCO基)中の炭素原子以外の炭素原子の数が6~30である脂環式化合物を用いることにより、実施の形態に係るポリウレタン樹脂から形成される保護膜は、特に高温高湿時の信頼性が高く、電子機器部品の部材に向いている。上記例示した脂環式ポリイソシアネートの中でも、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンが好ましい。

[0056] 上述の通り耐候性・耐光性の観点では(a1)ポリイソシアネート化合物

としては芳香環を有さない化合物を用いる方が好ましい。そのため、必要に応じて芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネートを用いる場合は、(a1) ポリイソシアネート化合物の中に、(a1) ポリイソシアネート化合物の総量(100mol%)に対して、50mol%以下、好ましくは30mol%以下、さらに好ましくは10mol%以下含まれることが望ましい。

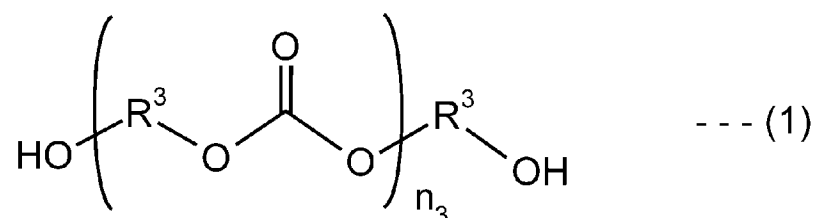
[0057] (a2) ポリオール化合物

(a2) ポリオール化合物(ただし、(a2) ポリオール化合物には、後述する(a3) カルボキシ基を有するジヒドロキシ化合物は含まれない。)の数平均分子量は通常250~50,000であり、好ましくは400~10,000、より好ましくは500~5,000である。この分子量は前述した条件でGPCにより測定したポリスチレン換算の値である。

[0058] (a2) ポリオール化合物は、たとえば、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリラクトンポリオール、両末端水酸化ポリシリコン、および植物系油脂を原料とするC18(炭素原子数18)不飽和脂肪酸およびその重合体由来の多価カルボン酸を水素添加しカルボン酸を水酸基に変換した炭素原子数が18~72であるポリオール化合物である。これらの中でも保護膜としての耐水性、絶縁信頼性、基材との密着性のバランスを考慮するとポリカーボネートポリオールが好ましい。

[0059] 上記ポリカーボネートポリオールは、炭素原子数3~18のジオールを原料として、炭酸エステルまたはホスゲンと反応させることにより得ることができ、たとえば、以下の構造式(1)で表される。

[化1]



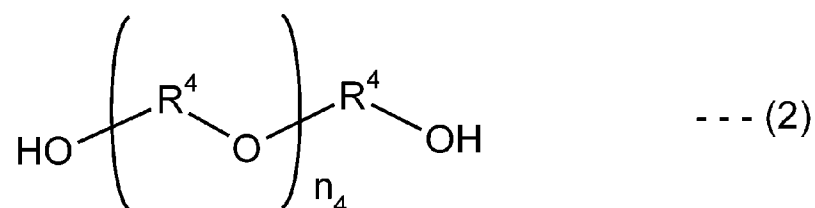
[0060] 式(1)において、 $R^3$ は対応するジオール( $HO-R^3-OH$ )から水酸基を除いた残基であって炭素原子数3～18のアルキレン基であり、 $n_3$ は正の整数、好ましくは2～50である。

[0061] 式(1)で表されるポリカーボネートポリオールは、具体的には、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,10-デカメチレングリコールまたは1,2-テトラデカンジオールなどを原料として用いることにより製造できる。

[0062] 上記ポリカーボネートポリオールは、その骨格中に複数種のアルキレン基を有するポリカーボネートポリオール(共重合ポリカーボネートポリオール)であってもよい。共重合ポリカーボネートポリオールの使用は、(A)カルボキシ基を含有するポリウレタンの結晶化防止の観点から有利な場合が多い。また、溶媒への溶解性を考慮すると、分岐骨格を有し、分岐鎖の末端に水酸基を有するポリカーボネートポリオールが併用されることが好ましい。

[0063] 上記ポリエーテルポリオールは、炭素原子数2～12のジオールを脱水縮合、または炭素原子数2～12のオキシラン化合物、オキセタン化合物、もしくはテトラヒドロフラン化合物を開環重合して得られたものであり、たとえば以下の構造式(2)で表される。

[化2]



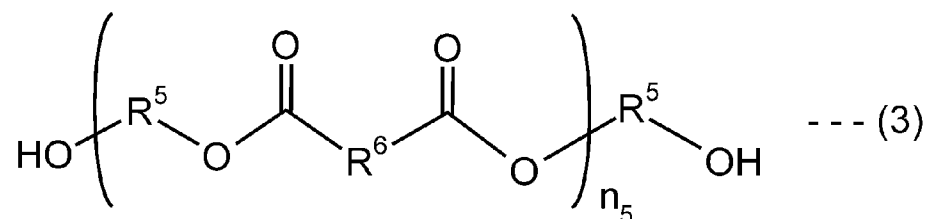
[0064] 式(2)において、 $R^4$ は対応するジオール( $HO-R^4-OH$ )から水酸

基を除いた残基であって炭素原子数 2 ～ 12 のアルキレン基であり、 $n_4$  は正の整数、好ましくは 4 ～ 50 である。上記炭素原子数 2 ～ 12 のジオールは一種を単独で用いて単独重合体とすることもできるし、2 種以上を併用することにより共重合体とすることもできる。

[0065] 上記式 (2) で表されるポリエーテルポリオールとしては、具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ-1, 2-ブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール (ポリ 1, 4-ブタンジオール)、ポリ-3-メチルテトラメチレングリコール、ポリネオペンチルグリコール等のポリアルキレングリコールが挙げられる。また、ポリエーテルポリオールの疎水性を向上させる目的で、これらの共重合体、たとえば 1, 4-ブタンジオールとネオペンチルグリコールとの共重合体等も用いることができる。

[0066] 上記ポリエステルポリオールは、ジカルボン酸及びジオールを脱水縮合またはジカルボン酸の低級アルコールのエステル化物とジオールとのエステル交換反応をして得られるものであり、たとえば以下の構造式 (3) で表される。

[化3]



[0067] 式 (3) において、 $\text{R}^5$  は対応するジオール ( $\text{HO} - \text{R}^5 - \text{OH}$ ) から水酸基を除いた残基であって炭素原子数 2 ～ 10 のアルキレン基または有機基であり、 $\text{R}^6$  は対応するジカルボン酸 ( $\text{HO} - \text{CO} - \text{R}^6 - \text{CO} - \text{OH}$ ) から 2 つのカルボキシ基を除いた残基であって炭素原子数 2 ～ 12 のアルキレン基または有機基であり、 $n_5$  は正の整数、好ましくは 2 ～ 50 である。

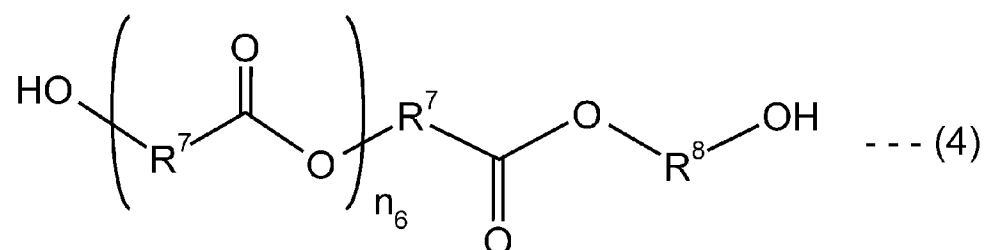
[0068] 上記ジオール ( $\text{HO} - \text{R}^5 - \text{OH}$ ) としては、具体的には、エチレングリコ

ール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカメチレングリコールまたは1, 2-テトラデカンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等が挙げられる。

[0069] また、上記ジカルボン酸 ( $\text{HOOC}-\text{R}^6-\text{COOH}$ ) としては、具体的には、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ブラシル酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、クロレンド酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、が挙げられる。

[0070] 上記ポリラクトンポリオールは、ラクトンの開環重合物とジオールとの縮合反応、またはジオールとヒドロキシアルカン酸との縮合反応により得られるものであり、たとえば以下の構造式 (4) で表される。

[化4]



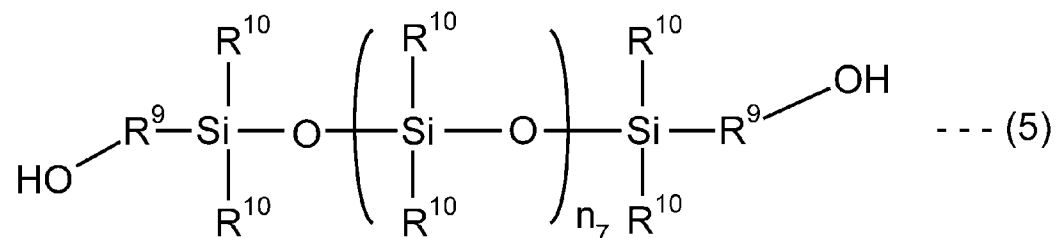
[0071] 式 (4) において、 $\text{R}^7$  は対応するヒドロキシアルカン酸 ( $\text{HO}-\text{R}^7-\text{COOH}$ ) から水酸基およびカルボキシ基を除いた残基であって炭素原子数4

～8のアルキレン基であり、 $R^8$ は対応するジオール ( $HO-R^8-OH$ ) から水酸基を除いた残基であって炭素原子数2～10のアルキレン基であり、 $n_6$ は正の整数、好ましくは2～50である。

[0072] 上記ヒドロキシアルカン酸 ( $HO-R^7-COOH$ ) としては、具体的には、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシペンタン酸、5-ヒドロキシヘキサン酸等が挙げられる。ラクトンとしては、 $\epsilon$ -カプロラクトンが挙げられる。

[0073] 上記両末端水酸化化ポリシリコーンは、たとえば以下の構造式(5)で表される。

[化5]



[0074] 式(5)において、 $R^9$ は独立に炭素原子数2～50の脂肪族炭化水素二価残基であり、 $n_7$ は正の整数、好ましくは2～50である。これらはエーテル基を含んでいてもよく、複数個ある $R^{10}$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の脂肪族炭化水素基である。

[0075] また、上記両末端水酸化化ポリシリコーンの市販品としては、たとえば信越化学工業株式会社製「X-22-160AS、KF6001、KF6002、KF-6003」などが挙げられる。

[0076] また、上記「植物系油脂を原料とするC18不飽和脂肪酸およびその重合由来の多価カルボン酸を水素添加しカルボン酸を水酸基に変換した炭素原子数が18～72であるポリオール化合物」としては、具体的にはダイマー酸を水素化した骨格を有するジオール化合物が挙げられ、その市販品としては、たとえば、コグニス社製「Sovermol (登録商標) 908」など

が挙げられる。

[0077] また、本発明の効果を損なわない範囲で、(a 2) ポリオール化合物として通常ポリエステルやポリカーボネートを合成する際のジオール成分として用いられる分子量300以下のジオールを用いることもできる。このような低分子量ジオールとしては、具体的には、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカメチレングリコール、1, 2-テトラデカンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、またはジプロピレングリコールなどが挙げられる。

[0078] (a 3) カルボキシ基を含有するジヒドロキシ化合物

(a 3) カルボキシ基を含有するジヒドロキシ化合物としては、ヒドロキシ基、炭素数が1または2のヒドロキシアルキル基から選択されるいずれかを2つ有する分子量が200以下のカルボン酸またはアミノカルボン酸であることが架橋点を制御できる点で好ましい。具体的には2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、N, N-ビスヒドロキシエチルグリシン、N, N-ビスヒドロキシエチルアラニン等が挙げられ、この中でも、溶媒への溶解度から、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸が特に好ましい。これらの(a 3) カルボキシ基を含有するジヒドロキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0079] 前述の(A) カルボキシ基を含有するポリウレタンは、上記の3成分((a 1)、(a 2) および(a 3))のみから合成が可能である。なお、さら

に（a 4）モノヒドロキシ化合物および／または（a 5）モノイソシアネート化合物を反応させて合成することもできる。耐光性の観点から分子内に芳香環や炭素－炭素二重結合を含まない化合物を用いることが好ましい。

[0080] （a 4）モノヒドロキシ化合物

（a 4）モノヒドロキシ化合物として、グリコール酸、ヒドロキシピバリン酸等カルボン酸を有する化合物が挙げられる。

[0081] （a 4）モノヒドロキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0082] この他、（a 4）モノヒドロキシ化合物として、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、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール等が挙げられる。

[0083] （a 5）モノイソシアネート化合物

（a 5）モノイソシアネート化合物としては、ヘキシルイソシアネート、ドデシルイソシアネート等が挙げられる。

[0084] 上記（A）カルボキシ基を含有するポリウレタンは、ジブチル錫ジラウレートのような公知のウレタン化触媒の存在下または非存在下で、適切な有機溶媒を用いて、上記した（a 1）ポリイソシアネート化合物、（a 2）ポリオール化合物、（a 3）カルボキシ基を有するジヒドロキシ化合物を反応させることにより合成ができるが、無触媒で反応させた方が、最終的にスズ等の混入を考慮する必要がなく好適である。

[0085] 上記有機溶媒は、イソシアネート化合物と反応性が低いものであれば特に限定されないがアミン等の塩基性官能基を含まず、沸点が50℃以上、好ましくは80℃以上、より好ましくは100℃以上である溶媒が好ましい。このような溶媒としては、たとえば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ニトロベンゼン、シクロヘキサン、イソホロン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル

アセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド等を挙げることができる。

[0086] なお、生成するポリウレタンの溶解性が低い有機溶媒は好ましくないこと、および電子材料用途においてポリウレタンを保護膜用インクの原料にすることを考えると、これらの中でも、特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、γ-ブチロラクトン等が好ましい。

[0087] 原料の仕込みを行う順番については特に制約はないが、通常は（a2）ポリオール化合物および（a3）カルボキシ基を有するジヒドロキシ化合物を先に仕込み、溶媒に溶解または分散させた後、20～150℃、より好ましくは60～120℃で、（a1）ポリイソシアネート化合物を滴下しながら加え、その後、30～160℃、より好ましくは50～130℃でこれらを反応させる。

[0088] 原料の仕込みモル比は、目的とするポリウレタンの分子量および酸価に応じて調節するが、ポリウレタンに（a4）モノヒドロキシ化合物を導入する場合には、ポリウレタン分子の末端がイソシアナト基になるように、（a2）ポリオール化合物および（a3）カルボキシ基を有するジヒドロキシ化合物よりも（a1）ポリイソシアネート化合物を過剰に（水酸基の合計よりもイソシアナト基が過剰になるように）用いる必要がある。ポリウレタンに（a5）モノイソシアネート化合物を導入する場合には、ポリウレタン分子の末端がヒドロキシ基になるように、（a2）ポリオール化合物および（a3

）カルボキシ基を有するジヒドロキシ化合物よりも（a 1）ポリイソシアネート化合物を少なく（水酸基の合計よりもイソシアナト基が少なくなるように）用いる必要がある。

[0089] 具体的には、これらの仕込みモル比は、（a 1）ポリイソシアネート化合物のイソシアナト基：（（a 2）ポリオール化合物の水酸基＋（a 3）カルボキシ基を有するジヒドロキシ化合物の水酸基）が、0.5～1.5：1、好ましくは0.8～1.2：1、より好ましくは0.95～1.05：1である。

[0090] また、（a 2）ポリオール化合物の水酸基：（a 3）カルボキシ基を有するジヒドロキシ化合物の水酸基が、1：0.1～30、好ましくは1：0.3～10である。

[0091] （a 4）モノヒドロキシ化合物を用いる場合には、（（a 2）ポリオール化合物＋（a 3）カルボキシ基を有するジヒドロキシ化合物）のモル数よりも（a 1）ポリイソシアネート化合物のモル数を過剰とし、（a 4）モノヒドロキシ化合物を、イソシアナト基の過剰モル数に対して、0.5～1.5倍モル量、好ましくは0.8～1.2倍モル量で用いることが好ましい。

[0092] （a 5）モノイソシアネート化合物を用いる場合には、（a 1）ポリイソシアネート化合物のモル数よりも（（a 2）ポリオール化合物＋（a 3）カルボキシ基を有するジヒドロキシ化合物）のモル数を過剰とし、水酸基の過剰モル数に対して、0.5～1.5倍モル量、好ましくは0.8～1.2倍モル量で用いることが好ましい。

[0093] （a 4）モノヒドロキシ化合物を（A）カルボキシ基を含有するポリウレタンに導入するためには、（a 2）ポリオール化合物および（a 3）カルボキシ基を有するジヒドロキシ化合物と（a 1）ポリイソシアネート化合物との反応がほぼ終了した時点で、（A）カルボキシ基を含有するポリウレタンの両末端に残存しているイソシアナト基と（a 4）モノヒドロキシ化合物とを反応させるために、反応溶液中に（a 4）モノヒドロキシ化合物を20～150℃、より好ましくは70～120℃で滴下し、その後、同温度で保持

して反応を完結させる。

[0094] (a 5) モノイソシアネート化合物を (A) カルボキシ基を含有するポリウレタンに導入するためには、(a 2) ポリオール化合物および (a 3) カルボキシ基を有するジヒドロキシ化合物と (a 1) ポリイソシアネート化合物との反応がほぼ終了した時点で、(A) カルボキシ基を含有するポリウレタンの両末端に残存している水酸基と (a 5) モノイソシアネート化合物とを反応させるために、反応溶液中に (a 5) モノイソシアネート化合物を 20～150℃、より好ましくは 50～120℃で滴下し、その後同温度で保持して反応を完結させる。

[0095] 上記 (B) エポキシ化合物としては、ビスフェノール A 型エポキシ化合物、水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、N-グリシジル型エポキシ樹脂、ビスフェノール A のノボラック型エポキシ樹脂、キレート型エポキシ樹脂、グリオキサール型エポキシ樹脂、アミノ基含有エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノリック型エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂、ε-カプロラクトン変性エポキシ樹脂、グリシジル基を含有した脂肪族型エポキシ樹脂、グリシジル基を含有した脂環式エポキシ樹脂などの一分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を挙げることができる。

[0096] 特に、一分子中に 3 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物がより好適に使用できる。このようなエポキシ化合物としては、例えば、EHPE (登録商標) 3150 (ダイセル化学社製)、JER604 (三菱化学社製)、EPICLON EXA-4700 (DIC 社製)、EPICLON HP-7200 (DIC 社製)、ペンタエリスリトールテトラグリシジリエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジリエーテル、TEPIC-S (日産化学社製) などが挙げられる。

[0097] 上記 (B) エポキシ化合物としては、分子内に芳香環を有していても良く

、その場合、上記（Ａ）と（Ｂ）の合計質量に対して（Ｂ）の質量は２０質量％以下が好ましい。

[0098] 上記（Ｂ）エポキシ化合物に対する（Ａ）カルボキシ基を含有するポリウレタンの配合割合は、（Ｂ）エポキシ化合物のエポキシ基に対するポリウレタン中のカルボキシ基の当量比で０．５～１．５であることが好ましく、０．７～１．３であることがより好ましく、０．９～１．１であることがさらに好ましい。

[0099] 上記（Ｃ）硬化促進剤としては、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィンなどのホスフィン系化合物（北興化学社製）、キュアゾール（登録商標）（イミダゾール系エポキシ樹脂硬化剤：四国化成社製）、２－フェニル－４－メチル－５－ヒドロキシメチルイミダゾール、Ｕ－ＣＡＴ（登録商標）ＳＡシリーズ（ＤＢＵ塩：サンアプロ社製）、Ｉｒｇａｃｕｒｅ（登録商標）１８４等が挙げられる。これらの使用量としては、使用量があまりに少ないと添加した効果が無く、使用量が多すぎると電気絶縁性が低下するので、（Ａ）と（Ｂ）の合計質量に対して０．１～１０質量％、より好ましくは０．５～６質量％、さらに好ましくは０．５～５質量％、特に好ましくは０．５～３質量％使用される。

[0100] また、硬化助剤を併用してもよい。硬化助剤としては、多官能チオール化合物やオキセタン化合物などが挙げられる。多官能チオール化合物としては、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）、トリスー〔（３－メルカプトプロピオニルオキシ）－エチル〕－イソシアヌレート、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）、カレンズ（登録商標）ＭＴシリーズ（昭和電工社製）などが挙げられる。オキセタン化合物としては、アロンオキセタン（登録商標）シリーズ（東亜合成社製）、ＥＴＥＲＮＡＣＯＬＬ（登録商標）ＯＸＢＰやＯＸＭＡ（宇部興産社製）が挙げられる。これらの使用量としては、使用量があまりに少ないと添加した効果が無く、使用量が多すぎると硬化速度が速くなり過ぎ、ハンドリング性が低下するので、（Ｂ）の質量に対して０．１～１０質量％であ

ることが好ましく、より好ましくは0.5～6質量%使用される。

[0101] 上記硬化性樹脂組成物には(D)溶媒を95.0質量%以上99.9質量%以下含むことが好ましく、96質量%以上99.7質量%以下含むことがより好ましく、97質量%以上99.5質量%以下含むことがさらに好ましい。(D)溶媒としては、(A)カルボキシ基を含有するポリウレタンの合成に用いた溶媒をそのまま使用することもできるし、ポリウレタン樹脂の溶解性や印刷性を調整するために他の溶媒を用いることもできる。他の溶媒を用いる場合には、新たな溶媒を添加する前後に反応溶媒を留去し、溶媒を置換してもよい。ただし、操作の煩雑性やエネルギーコストを考えると(A)カルボキシ基を含有するポリウレタンの合成に用いた溶媒の少なくとも一部をそのまま用いることが好ましい。保護膜用組成物の安定性を考慮すると、溶媒の沸点は、80℃から300℃であることが好ましく、80℃から250℃であることがより好ましい。沸点が80℃未満である場合、印刷時に乾燥しやすく、ムラが出来やすい。沸点が300℃より高いと、乾燥、硬化時に高温で長時間の加熱処理を要するために、工業的な生産には向かなくなる。

[0102] このような(D)溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(沸点146℃)、γ-ブチロラクトン(沸点204℃)、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート(沸点218℃)、トリプロピレングリコールジメチルエーテル(沸点243℃)等のポリウレタン合成に用いる溶媒や、プロピレングリコールジメチルエーテル(沸点97℃)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(沸点162℃)などのエーテル系の溶媒、イソプロピルアルコール(沸点82℃)、t-ブチルアルコール(沸点82℃)、1-ヘキサノール(沸点157℃)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(沸点120℃)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル(沸点194℃)、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(沸点196℃)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(沸点230℃)、トリエチレングリコール(沸点276℃)、乳酸エチル(沸点154℃)

）等の水酸基を含む溶媒、メチルエチルケトン（沸点 80℃）、酢酸エチル（沸点 77℃）を用いることができる。これらの溶媒は、1 種単独でもよいし、2 種類以上を混合して用いてもよい。2 種類以上を混合する場合には、（A）カルボキシ基を含有するポリウレタンの合成に用いた溶媒に加えて、使用するポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂などの溶解性を考慮し、凝集や沈殿などが起きない、ヒドロキシ基を有する沸点が 100℃超である溶媒や、インクの乾燥性の観点から沸点が 100℃以下の溶媒を併用することが好ましい。

[0103] 上記硬化性樹脂組成物は、上記（A）カルボキシ基を含有するポリウレタンと、（B）エポキシ化合物と、（C）硬化促進剤と、（D）溶媒とを、（D）溶媒の含有率が 95.0 質量%以上 99.9 質量%以下となるように配合し、均一になるように攪拌して製造することができる。

[0104] このような硬化性樹脂組成物中の固形分濃度は所望する膜厚や印刷方法によっても異なるが、0.1～10 質量%であることが好ましく、0.5 質量%～5 質量%であることがより好ましい。固形分濃度が 0.1～10 質量%の範囲であると、透明導電膜上に塗布した場合に膜厚が厚くなり過ぎることによる電気的なコンタクトがとれない不具合が発生せず、かつ十分な耐候性・耐光性を有する保護膜が得られる。

[0105] なお、耐光性の観点から、保護膜（硬化性樹脂組成物中の固形分である（A）カルボキシ基を含有するポリウレタン、（B）エポキシ化合物および、（C）硬化促進剤における硬化残基）中に含有する下式で定義される芳香環含有化合物の割合は 15 質量%以下に抑えることが好ましい。ここでいう「（C）硬化促進剤における硬化残基」とは、硬化条件により（C）硬化促進剤の全てまたは一部が消失（分解、揮発など）するものがあるので、硬化条件で保護膜中に残留する（C）硬化促進剤を意味する。また、「芳香環含有化合物」とは、分子内に芳香環を少なくとも 1 つ有する化合物を意味する。

[0106] 芳香環含有化合物の割合 = [（芳香環含有化合物使用量）／（保護膜の質量（（A）カルボキシ基を含有するポリウレタン質量 + （B）エポキシ化

物質質量 + (C) 硬化促進剤における硬化残基) ]  $\times 100$  (%)

[0107] 以上に述べた硬化性樹脂組成物を使用し、バーコート印刷法、グラビア印刷法、インクジェット法、スリットコート法などの印刷法により、金属ナノワイヤ層が形成された基材上に硬化性樹脂組成物を塗布し、溶媒を乾燥、除去後に硬化性樹脂を硬化して保護膜を形成する。硬化後得られる保護膜の厚みは、 $100\text{ nm}$  超  $1\text{ }\mu\text{ m}$  以下である。この厚み範囲の上記保護膜を金属ナノワイヤ層上に形成することにより、耐屈曲性に優れた透明導電基体を作製することができる。保護膜の厚みは、 $100\text{ nm}$  超  $500\text{ nm}$  以下であることが好ましく、 $100\text{ nm}$  超  $200\text{ nm}$  以下であることがより好ましく、 $100\text{ nm}$  超  $150\text{ nm}$  以下であることがさらに好ましく、 $100\text{ nm}$  超  $120\text{ nm}$  以下が特に好ましい。厚みが  $1\text{ }\mu\text{ m}$  を超えると後工程での配線との導通がしづらくなる。

[0108] 上述の通り透明基材上に透明導電膜（銀ナノワイヤ層）および保護膜を順次形成することにより得られる透明導電基体は、耐屈曲性に優れる。曲率半径  $1\text{ mm}$  に設定したクラムシェル型耐久試験機を用いて、前記透明導電基体を 20 万回屈曲する屈曲試験に供される前の前記透明導電基体の抵抗値 ( $R_0$ ) に対する、前記屈曲試験に供された後の抵抗値 ( $R$ ) の比 ( $R/R_0$ ) が 2.0 以下であることが好ましく、1.5 以下であることがより好ましく、1.2 以下であることがさらに好ましい。

## 実施例

[0109] 以下、本発明の実施例を具体的に説明する。なお、以下の実施例は、本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

[0110] <透明導電基体の評価方法の概要>

銀ナノワイヤインクを作製したのち、透明基材の一方の主面上に塗布、乾燥して銀ナノワイヤ層を形成した。続いて硬化性樹脂組成物を作製したのち、前記銀ナノワイヤ層の上に塗布、乾燥して保護膜を形成し、透明導電基体を作製した。この透明導電基体に対し、屈曲試験をはじめとする各種性能評

価試験を行った。

[0111] <銀ナノワイヤの作製>

ポリビニルピロリドンK-90（（株）日本触媒社製）（0.98g）、 $\text{AgNO}_3$ （1.04g）及び $\text{FeCl}_3$ （0.8mg）を、エチレングリコール（250ml）に溶解し、150℃で1時間加熱反応した。得られた銀ナノワイヤ粗分散液をメタノール2000mlに分散させ、卓上小型試験機（日本ガイシ株式会社製、セラミック膜フィルター セフィルト使用、膜面積0.24m<sup>2</sup>、孔径2.0μm、寸法Φ30mm×250mm、ろ過差圧0.01MPa）に流し入れ、循環流速12L/min、分散液温度25℃にてクロスフロー濾過を実施し不純物を除去し、銀ナノワイヤ（平均直径：26nm、平均長さ：20μm）を得た。得られた銀ナノワイヤの平均径の算出には、電界放出形走査電子顕微鏡JSM-7000F（日本電子株式会社製）を用い、任意に選択した100本の銀ナノワイヤの直径を測定し、その算術平均値として求めた。また、得られた銀ナノワイヤの平均長の算出には、形状測定レーザマイクロスコープVK-X200（キーエンス株式会社製）を用い、任意に選択した100本の銀ナノワイヤの長さを測定し、その算術平均値として求めた。また、上記メタノール、エチレングリコール、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ は富士フィルム和光純薬株式会社製試薬を用いた。

[0112] <導電性インク（銀ナノワイヤインク）作製>

上記ポリオール法で合成した銀ナノワイヤの水／メタノール／エタノール混合溶媒の分散液11g（銀ナノワイヤ濃度0.62質量%、水／メタノール／エタノール＝10：20：70〔質量比〕）、水2.4g、メタノール3.6g（富士フィルム和光純薬株式会社製）、エタノール8.3g（富士フィルム和光純薬株式会社製）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME、富士フィルム和光純薬株式会社製）12.8g、プロピレングリコール1.2g（PG、AGC株式会社製）、PNVA（登録商標）水溶液（昭和電工株式会社製、固形分濃度10質量%、重量平均分子量90万）0.7gを混合し、ミックスローターVMR-5R（アズワン株式会社製）

で1時間、室温、大気雰囲気下で攪拌（回転速度100rpm）して銀ナノワイヤインク40gを作製した。

- [0113] PNVA（登録商標）の熱分解開始温度は、NETZSCH社製TG-DTA2000を用い測定した。試料量約10mgを白金パンに入れ、以下の通り空気雰囲気下で測定し、120℃以上の温度（サンプルの予備乾燥をしていないため、100℃付近でサンプルに吸湿している水分に基づく重量減少が認められ、その影響を無視するため）で重量減少が1%生じた温度を熱分解開始温度として求めた。

空気雰囲気、温度条件：室温→（10℃/min）→700℃（コンプレッサーエアー100mL/min）

- [0114] 上記銀ナノワイヤインクの作製で使用したPNVA（登録商標）の熱分解開始温度は、270℃であった。

- [0115] 得られた銀ナノワイヤインクに含まれる銀ナノワイヤの濃度を表1に示した。得られた銀濃度は、バリアン社製AA280Zゼーマン原子吸光分光光度計により測定した。

- [0116] <透明導電膜（銀ナノワイヤ層）の形成>

プラズマ処理装置（積水化学工業株式会社製APT03）を用いてプラズマ処理（使用ガス：窒素、搬送速度：50mm/sec、処理時間：6sec、設定電圧：400V）した、透明基材としてのA4サイズのシクロオレフィンポリマーフィルムZF14-013（日本ゼオン株式会社製、ガラス転移温度136℃[カタログ値]、厚み13μm）上に、TQC自動フィルムアプリータースタンダード（コーテック株式会社製）とワイヤレスバーコータOSP-CN-22L（コーテック株式会社製）とを用い、ウェット膜厚が22μmとなるように銀ナノワイヤインクを透明基材（ZF14-013）の全面に塗布した（塗工速度100mm/sec）。その後、恒温器HISPEC HS350（楠本化成製）で80℃、1分間、大気雰囲気下で熱風乾燥し、銀ナノワイヤ層を形成した。

- [0117] <膜厚測定>

銀ナノワイヤ層の膜厚は光干渉法に基づく膜厚測定システム F 2 0 - U V (フィルメトリクス株式会社製) を用いて測定した。測定箇所を変え、3点測定した平均値を膜厚として用いた。解析には 4 5 0 n m から 8 0 0 n m のスペクトルを用いた。この測定システムによると、透明基材上に形成された銀ナノワイヤ層の膜厚 (T<sub>0</sub>) が直接測定できる。測定結果を表 1 に示す。

[0118] <硬化性樹脂組成物作製>

(A) カルボキシ基を含有するポリウレタンの合成例

実施合成例 1 硬化性樹脂組成物 O C O 2 2 に用いる元樹脂の合成

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた 2 L 三口フラスコに、ポリオール化合物として C - 1 0 1 5 N (株式会社クラレ製、ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比: 1, 9 - ノナンジオール: 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール = 1 5 : 8 5、分子量 9 6 4) 4 2. 3 2 g、カルボキシ基を含有するジヒドロキシル化合物として 2, 2 - ジメチロールブタン酸 (日本化成株式会社製) 2 7. 3 2 g、および溶媒としてジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート (株式会社ダイセル製) 1 5 8 g を仕込み、9 0 °C で前記 2, 2 - ジメチロールブタン酸を溶解させた。

[0119] 反応液の温度を 7 0 °C まで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてデスモジュール (登録商標) - W (ビス - (4 - イソシアナトシクロヘキシル) メタン)、住化コベストロウレタン株式会社製) 5 9. 6 9 g を 3 0 分かけて滴下した。滴下終了後、1 2 0 °C に昇温し、1 2 0 °C で 6 時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを I R によって確認した後、イソブタノールを 0. 5 g 加え、更に 1 2 0 °C にて 6 時間反応を行った。得られたカルボキシ基含有ポリウレタンの G P C により求められた重量平均分子量は 3 2 3 0 0、その樹脂溶液の酸価は 3 5. 8 m g K O H / g であった。

[0120] 比較合成例 1 硬化性樹脂組成物 P H - 5 0 に用いる元樹脂の合成

実施合成例 1 におけるポリオール化合物を C - 1 0 1 5 N 4 2. 3 2 g から P H - 5 0 (宇部興産株式会社製、ポリカーボネートジオール、平均分子

量約500) 35.37 gに変え、デスモジュール（登録商標）-W 59.69 gを66.64 gとした以外は、同様の操作を行い、カルボキシ基含有ポリウレタンを得た。重量平均分子量は33100、その樹脂溶液の酸価は35.3 mg KOH/gであった。

[0121] 実施硬化性樹脂組成物1 (OC022)

上記実施合成例1で得られた(A)カルボキシ基を含有するポリウレタンの溶液(カルボキシ基含有ポリウレタン含有率:45質量%)10.0 gをポリ容器に量り取り、(D)溶媒として1-ヘキサノール85.3 gと酢酸エチル85.2 gを加え、ミックスローターVMR-5R(アズワン株式会社製)で12時間、室温、大気雰囲気下で攪拌(回転速度100 rpm)した。均一であることを目視で確認したのち、(B)エポキシ化合物としてペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル(昭和電工製)0.63 g、(C)硬化促進剤として、UCAT5003(サンアプロ製)0.31 gを加え、再度ミックスローターを用いて1時間攪拌し、実施硬化性樹脂組成物1を得た。実施硬化性樹脂組成物1の固形分(実施硬化性樹脂組成物1により形成した保護膜)中の芳香環含有化合物の割合は、5.7質量%である。

[0122] 比較硬化性樹脂組成物1 (PH-50)

上記比較合成例1で得られた(A)カルボキシ基を含有するポリウレタンの溶液(カルボキシ基含有ポリウレタン含有率:45質量%)10.0 gをポリ容器に量り取り、(D)溶媒として1-ヘキサノール85.0 gと酢酸エチル85.0 gを加え、ミックスローターVMR-5R(アズワン株式会社製)で12時間、室温、大気雰囲気下で攪拌(回転速度100 rpm)した。均一であることを目視で確認したのち、(B)エポキシ化合物としてペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル(昭和電工製)0.62 g、(C)硬化促進剤として、UCAT5003(サンアプロ製)0.31 gを加え、再度ミックスローターを用いて1時間攪拌し、比較硬化性樹脂組成物1を得た。比較硬化性樹脂組成物1の固形分(比較硬化性樹脂組成物1に

より形成した保護膜)中の芳香環含有化合物の割合は5.7質量%である。

[0123] <保護膜の形成(透明導電基体の作製)実施例1~3、比較例1, 2>

透明基材上に形成した銀ナノワイヤ層の上に、TQC自動フィルムアプリケーションスタンダード(コーテック株式会社製)により、以下のように実施硬化性樹脂組成物1及び比較硬化性樹脂組成物1を塗布した(塗工速度100mm/sec)。すなわち実施例1、2はワイヤレスバーコータOSP-CN-07Mを用いてウェット膜厚が7 $\mu$ mになるように塗布し、実施例3はワイヤレスバーコータOSP-CN-06Mを用いてウェット膜厚が6 $\mu$ mになるように塗布した。比較例1、2はワイヤレスバーコータOSP-CN-05Mを用いてウェット膜厚が5 $\mu$ mになるように塗布した。これらのウェット膜厚は乾燥後の保護膜の厚みが所望の値となるように調整したものである。その後、恒温器HISPEC HS350(楠本化成製)で80℃、1分間、大気雰囲気下で熱風乾燥(熱硬化)し、保護膜を形成して透明導電基体を作製した。

[0124] <膜厚測定>

保護膜の膜厚は、前述の銀ナノワイヤ層の膜厚同様光干渉法に基づく膜厚測定システムF20-UV(フィルメトリクス株式会社製)を用いて測定した。測定箇所を変え、3点測定した平均値を膜厚として用いた。解析には450nmから800nmのスペクトルを用いた。この測定システムによると、透明基材上に形成された銀ナノワイヤ層の膜厚( $T_s$ )とその上に形成された保護膜の膜厚( $T_p$ )との総膜厚( $T_s+T_p$ )が直接測定できるので、この測定値から先に測定した銀ナノワイヤ層の膜厚( $T_s$ )を差し引くことにより保護膜の膜厚( $T_p$ )が得られる。測定結果を表1にまとめて示す。

[0125] <屈曲試験>

屈曲試験には180°折り曲げ試験が可能な、クラムシェル型耐久試験機(小型卓上型耐久試験システムTension-Free(登録商標)Folding Clamshell-type(ユアサシステム機器株式会社製))を用いた。試験片はA4サイズの上記透明導電基体から15mm×

150mmのサイズを切り出し、端子間距離が80mmとなるように銀ペーストで端子部分を形成することにより作製した。銀ペーストは導電性ペーストDW-420L-2A（東洋紡株式会社製）を用い、これを手塗りで約2mm四方に塗布したのち、恒温器HISPEC HS350（楠本化成製）で80℃、30分間、大気雰囲気下で熱風乾燥することで端子部分を形成した。

[0126] 作製した試験片を、端子間距離の中心と装置の屈曲部分の中心がそろうようにテープで貼り付けて固定した。屈曲試験時の曲率半径を1mmとし、折り畳み速度を30rpm（1分間に折りたたみ⇄開き操作を30回実施）として、20万回折りたたんだ前後（屈曲試験前と20万回の屈曲試験後）での端子間の抵抗値変化を評価した。具体的には、前述の方法で形成した銀ペースト端子間の抵抗値を、デジタルマルチメータPC5000a（三和電気計器製）を用いて屈曲試験開始前の抵抗値（ $R_0$ ）と屈曲試験（20万回折りたたみ⇄開き操作反復）後の抵抗値（ $R$ ）をそれぞれ測定し、屈曲試験開始前の屈曲試験後の抵抗値の比（ $R/R_0$ ）を算出することで変化を評価した。実施例1、3、比較例1、2は塗工面が上向きになるように貼り付け（谷折り）、実施例2は塗工面が下向きになるように貼り付けた（山折り）。評価結果を表1にまとめて示す。抵抗値の比（ $R/R_0$ ）が2.0以下の場合を○、抵抗値の比（ $R/R_0$ ）が2.0超または透明導電基体に割れ等が発生し測定不可となった場合を×とした。なお、参考例1、2として透明基材単独で屈曲試験を行った結果も表1にあわせて示した。いずれも透明基材単独では割れが発生した。

[0127] <表面抵抗測定>

上記A4サイズのCOPフィルムに全面塗布した銀ナノワイヤフィルム（保護膜形成前）から3cm×3cmの試験片を切り出し、試験片の中心部に手動式非破壊抵抗測定器EC-80P（ナブソン株式会社製）の端子を当てて測定した。測定結果を表1にまとめて示す。

[0128] <全光線透過率、ヘーズ測定>

上記 3 c m × 3 c m の試験片を用い、ヘーズメーター N D H 2 0 0 0（日本電色工業株式会社製）で測定した。測定結果を表 1 にまとめて示す。

[0129]

[表1]

|                           | 単位    | 実施例1            | 実施例2            | 実施例3            | 比較例1          | 比較例2          | 参考例1  | 参考例2  |
|---------------------------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|-------|-------|
| 銀ナノワイヤの平均直径               | nm    | 26              | 26              | 26              | 26            | 26            |       |       |
| 銀ナノワイヤの平均長さ               | μm    | 20              | 20              | 20              | 20            | 20            |       |       |
| インクの銀濃度                   | mass% | 0.17            | 0.17            | 0.17            | 0.17          | 0.17          |       |       |
| 透明基材(ZF-14)の厚み            | μm    | 13              | 13              | 13              | 13            | 13            | 13    | 23    |
| 銀ナノワイヤ層の厚み T <sub>o</sub> | nm    | 80              | 80              | 80              | 80            | 80            | 0     | 0     |
| 保護膜の厚み T <sub>p</sub>     | nm    | 110             | 110             | 105             | 100           |               | 0     | 0     |
|                           | nm    |                 |                 |                 |               | 100           |       |       |
| 表面抵抗                      | Ω/□   | 43              | 43              | 45              | 55            | 46            |       |       |
| 全光線透過率                    | %     | 89              | 89              | 90              | 90            | 90            |       |       |
| ハーズ                       |       | 0.94            | 0.94            | 0.88            | 0.82          | 0.92          |       |       |
| 曲率半径                      | 1mm   | ○<br>(R/R0=1.1) |                 | ○<br>(R/R0=1.1) | ×(割れ)<br>約8万回 | ×(割れ)<br>約8万回 | ×(割れ) | ×(割れ) |
|                           | 屈曲回数  |                 | ○<br>(R/R0=1.1) |                 |               |               |       |       |

[0130] 表 1 に示されるように、保護膜の厚みが 100 nm より厚い実施例 1～3 では曲率半径 1 mm で 20 万回屈曲後も、抵抗変化率が 1 割以内に収まっており、良好な屈曲耐性を示すことが分かる。一方、保護膜の厚みが 100 nm 以下である比較例 1、2 では曲率半径 1 mm で屈曲すると 8 万回以下でフィルムが破断してしまうことがわかる。

[0131] すなわち、本発明の透明導電基体を用いることで、屈曲性に優れた透明導電膜を実現することができ、折り曲げ可能なタッチパネル用途に好適である。

[0132] 本発明の透明導電基体を適用することが考えられる代表的なアウトセル（タッチパネルをディスプレイの上に貼り付ける方式）静電容量式タッチパネルの実施例の構成を図 1（a）、（b）、（c）に示す。図 1（a）、（b）が、透明基材であるフィルム基板（COP）にセンサー電極が 2 層形成された構造の静電容量式タッチパネルであり、図 1（c）が、フィルム基板（COP）にセンサー電極が 1 層形成されたフィルムを 2 枚ラミネートされた構造の静電容量式タッチパネルである。なお、図 1（a）、（b）、（c）に示された「AMOLED」は、本実施例に係る静電容量式タッチパネルを貼り付けるアクティブマトリクス駆動方式有機 EL（Active Matrics Organic Light Emitting Diode）ディスプレイを表す。

[0133] 図 1（a）の例では、AMOLED 100 上に薄膜封止 102 を介して静電容量式タッチパネル 10 が貼り付けられている。この場合、静電容量式タッチパネル 10 は、粘着シート（光学糊）12 により薄膜封止 102 に貼り付けられる。粘着シート 12 上には、保護膜 14、透明導電膜（銀ナノワイヤ層）16y、シクロオレフィンポリマー（COP）フィルム 18、透明導電膜 16x、保護膜 14、円偏光板 20、粘着シート 12、カバーフィルム 22 がこの順序に積層され、シクロオレフィンポリマー（COP）フィルム 18 の両面に透明導電膜 16x、16y が形成された両面電極タイプの静電容量式タッチパネル 10 を構成している。ここで、透明導電膜 16x は x 方

向の、透明導電膜 16 y は y 方向のセンサー電極を構成している。

[0134] また、図 1 (b) の例では、上記薄膜封止 102 と静電容量式タッチパネル 10 とを貼り付ける粘着シート 12 上に、シクロオレフィンポリマー (COP) フィルム 18、透明導電膜 16 x y、保護膜 14、絶縁膜 24、ブリッジ電極 26、円偏光板 20、粘着シート 12、カバーフィルム 22 がこの順序に積層されて、ブリッジ電極タイプの静電容量式タッチパネル 10 を構成している。ここで、透明導電膜 16 x y は、同一面に x 方向及び y 方向のセンサー電極が形成された透明導電膜である。

[0135] また、図 1 (c) の例では、上記薄膜封止 102 と静電容量式タッチパネル 10 とを貼り付ける粘着シート 12 上に、シクロオレフィンポリマー (COP) フィルム 18、透明導電膜 16 y、保護膜 14、粘着シート 12、シクロオレフィンポリマー (COP) フィルム 18、透明導電膜 16 x、保護膜 14、円偏光板 20、粘着シート 12、カバーフィルム 22 がこの順序に積層されて、静電容量式タッチパネル 10 を構成している。なお、図 1 (c) の例では、シクロオレフィンポリマー (COP) フィルム 18、透明導電膜 16 y、保護膜 14 をこの順序に積層した積層体の透明導電膜 16 y と、シクロオレフィンポリマー (COP) フィルム 18、透明導電膜 16 x、保護膜 14 をこの順序に積層した積層体のシクロオレフィンポリマー (COP) フィルム 18 との間に粘着シート 12 を介在させて接着することにより、フィルム基板 (シクロオレフィンポリマー (COP) フィルム 18) にセンサー電極 (透明導電膜 16 x または 16 y) が 1 層形成されたフィルムを 2 枚ラミネートされた構造を実現している。

[0136] なお、図 1 (a)、(b)、(c) において、シクロオレフィンポリマー (COP) フィルム 18、透明導電膜 16 x、16 y または 16 x y 及び保護膜 14 の組合せにより、実施例に係る透明導電基体が形成されており、それぞれ上述した実施例の銀ナノワイヤ層及び保護膜の形成方法により作製することができる。

## 符号の説明

[0137] 10 静電容量式タッチパネル、12 粘着シート、14 保護膜、16 x、16 y、16 x y 透明導電膜、18 シクロオレフィンポリマー（COP）フィルム、20 円偏光板、22 カバーフィルム、24 絶縁膜、26 ブリッジ電極、100 AMOLED、102 薄膜封止。

## 請求の範囲

- [請求項1] 透明基材と、  
前記透明基材の少なくとも一方の主面上に形成された、バインダー樹脂および導電性繊維を含む透明導電膜と、  
前記透明導電膜上に形成された保護膜と、を有し、  
前記保護膜が、硬化性樹脂組成物の硬化膜であって、厚みが100nm超1μm以下であることを特徴とする透明導電基体。
- [請求項2] 前記導電性繊維が金属ナノワイヤである、請求項1に記載の透明導電基体。
- [請求項3] 前記金属ナノワイヤが銀ナノワイヤである、請求項2に記載の透明導電基体。
- [請求項4] 前記保護膜が（A）カルボキシ基を含有するポリウレタンと、（B）エポキシ化合物と、（C）硬化促進剤と、を含む硬化性樹脂組成物の熱硬化膜である、請求項1から3のいずれかに記載の透明導電基体。
- [請求項5] 前記バインダー樹脂がアルコール、水、あるいはアルコールと水との混合溶媒に可溶なバインダー樹脂である、請求項1から4のいずれかに記載の透明導電基体。
- [請求項6] 前記バインダー樹脂が、ポリーN-ビニルピロリドン、水溶性セルロース系樹脂、ブチラル樹脂、ポリーN-ビニルアセトアミドのいずれかを含む、請求項5に記載の透明導電基体。
- [請求項7] 前記透明基材が、シクロオレフィンポリマー（COP）フィルムである、請求項1から6のいずれに記載の透明導電基体。
- [請求項8] 前記COPフィルムの厚みが5～20μmである、請求項7に記載の透明導電基体。
- [請求項9] 前記COPフィルムのガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が90～170℃にある、請求項7または8に記載の透明導電基体。
- [請求項10] 前記COPフィルムのガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が125～145℃

にある、請求項 7 または 8 に記載の透明導電基体。

[請求項11] 前記保護膜の厚みが 100 nm 超 200 nm 以下である、請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の透明導電基体。

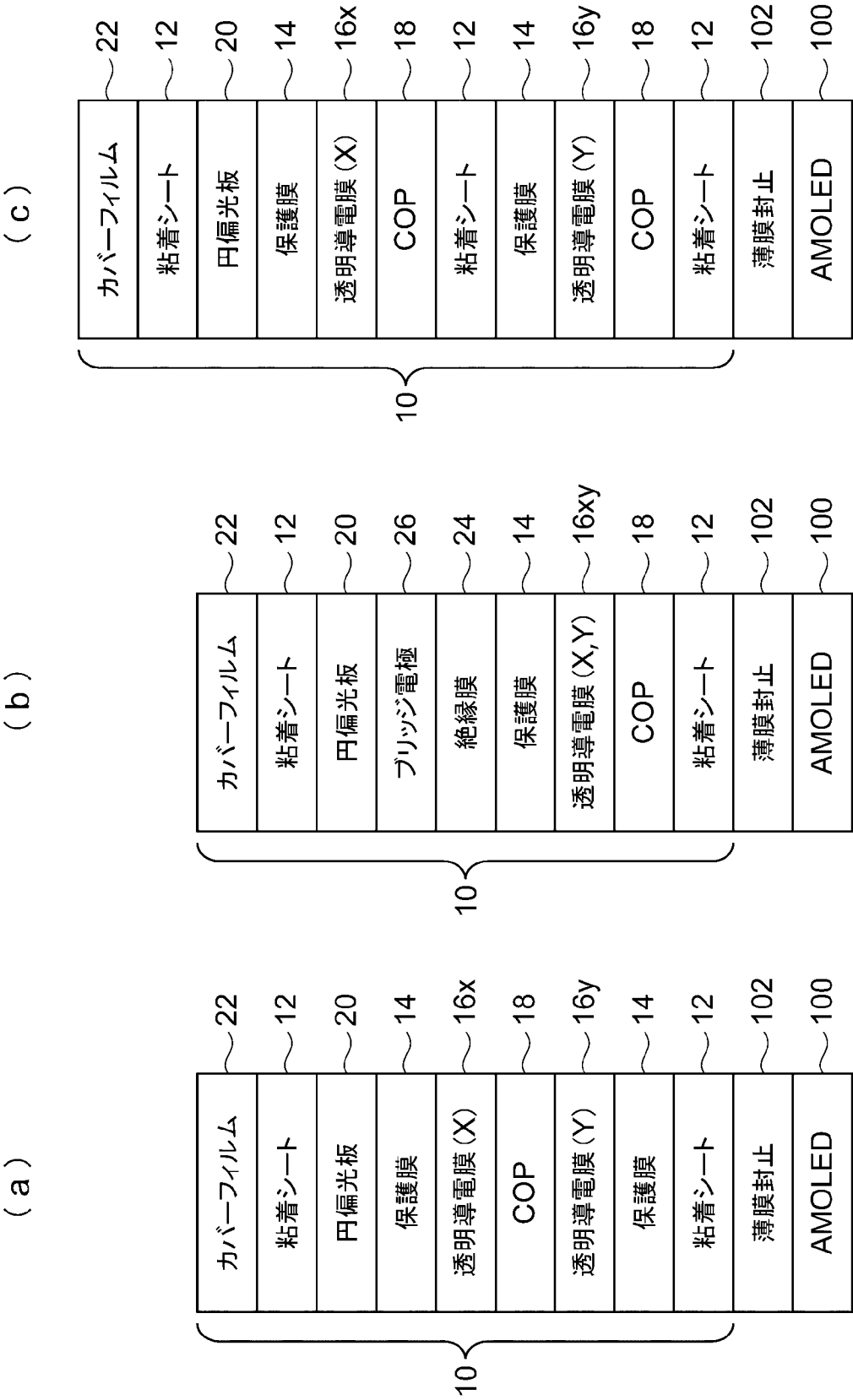
[請求項12] 前記保護膜の厚みが 100 nm 超 120 nm 以下である、請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の透明導電基体。

[請求項13] 前記保護膜となる硬化性樹脂組成物の固形分中の芳香環含有化合物の含有割合が 15 質量%以下である、請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載の透明導電基体。

[請求項14] 曲率半径 1 mm に設定したクラムシェル型耐久試験機を用いて、前記透明導電基体を 20 万回屈曲する屈曲試験に供される前の前記透明導電基体の抵抗値 ( $R_0$ ) に対する、前記屈曲試験に供された後の抵抗値 ( $R$ ) の比 ( $R/R_0$ ) が 2.0 以下である、請求項 1 ～ 13 のいずれかに記載の透明導電基体。

[請求項15] 請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の透明導電基体を含むタッチパネル。

[図1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/006098

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 15/14(2006.01)i; H01B 5/14(2006.01)i; G06F 3/041(2006.01)i; G06F 3/044(2006.01)i

FI: H01B5/14 A; B32B15/14; G06F3/041 495; G06F3/041 040; G06F3/044 122

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B5/14; B32B15/14; G06F3/041; G06F3/044

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

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2020 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2020 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2020 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                 | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | WO 2009/035059 A1 (KURARAY CO., LTD.) 19.03.2009 (2009-03-19) paragraphs [0015], [0017]-[0018],    | 1-3, 5-12, 14-15      |
| Y         | [0020], [0026], [0029], fig. 1                                                                     | 4, 13                 |
| Y         | WO 2018/101334 A1 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 07.06.2018 (2018-06-07) paragraphs [0043], [0140] | 4, 13                 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" 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

14 April 2020 (14.04.2020)

Date of mailing of the international search report

21 April 2020 (21.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2020/006098

| Patent Documents<br>referred in the<br>Report | Publication<br>Date | Patent Family                | Publication<br>Date |
|-----------------------------------------------|---------------------|------------------------------|---------------------|
| WO 2009/035059 A1                             | 19 Mar. 2009        | TW 200923971 A               |                     |
| WO 2018/101334 A1                             | 07 Jun. 2018        | US 2019/0388933 A1           |                     |
|                                               |                     | paragraphs [0048],<br>[0171] |                     |
|                                               |                     | CN 109923622 A               |                     |
|                                               |                     | KR 10-2019-0068578 A         |                     |
|                                               |                     | TW 201832933 A               |                     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                             |                                                               |           |              |             |              |             |              |             |              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>B32B 15/14(2006.01)i; H01B 5/14(2006.01)i; G06F 3/041(2006.01)i; G06F 3/044(2006.01)i<br>FI: H01B5/14 A; B32B15/14; G06F3/041 495; G06F3/041 640; G06F3/044 122                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                             |                                                               |           |              |             |              |             |              |             |              |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>H01B5/14; B32B15/14; G06F3/041; G06F3/044<br>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<br><table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 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）                                        |                                                                                                             |                                                               | 日本国実用新案公報 | 1922 - 1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971 - 2020年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996 - 2020年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994 - 2020年 |
| 日本国実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 1922 - 1996年                                                                                                |                                                               |           |              |             |              |             |              |             |              |
| 日本国公開実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 1971 - 2020年                                                                                                |                                                               |           |              |             |              |             |              |             |              |
| 日本国実用新案登録公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 1996 - 2020年                                                                                                |                                                               |           |              |             |              |             |              |             |              |
| 日本国登録実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 1994 - 2020年                                                                                                |                                                               |           |              |             |              |             |              |             |              |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                             |                                                               |           |              |             |              |             |              |             |              |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                                                |           |              |             |              |             |              |             |              |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | WO 2009/035059 A1（株式会社クラレ）19.03.2009（2009 - 03 - 19）<br>段落[0015], [0017]-[0018], [0020], [0026], [0029], 図1 | 1-3, 5-12, 14-15                                              |           |              |             |              |             |              |             |              |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                             | 4, 13                                                         |           |              |             |              |             |              |             |              |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | WO 2018/101334 A1（昭和電工株式会社）07.06.2018（2018 - 06 - 07）<br>段落[0043], [0146]                                   | 4, 13                                                         |           |              |             |              |             |              |             |              |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                             |                                                               |           |              |             |              |             |              |             |              |
| * 引用文献のカテゴリー<br>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの<br>“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<br>“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）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献<br>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>“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<br>“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<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |                                                                                                             |                                                               |           |              |             |              |             |              |             |              |
| 国際調査を完了した日<br>14.04.2020                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                             | 国際調査報告の発送日<br>21.04.2020                                      |           |              |             |              |             |              |             |              |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                             | 権限のある職員（特許庁審査官）<br>久保 正典 5G 9642<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3526 |           |              |             |              |             |              |             |              |

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/006098

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献      |                 |    | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|------------------|-----------------|----|-----|
| WO   | 2009/035059 | A1 | 19.03.2009 | TW               | 200923971       | A  |     |
| WO   | 2018/101334 | A1 | 07.06.2018 | US               | 2019/0388933    | A1 |     |
|      |             |    |            | 段落[0048], [0171] |                 |    |     |
|      |             |    |            | CN               | 109923622       | A  |     |
|      |             |    |            | KR               | 10-2019-0068578 | A  |     |
|      |             |    |            | TW               | 201832933       | A  |     |