

(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
2017 年 10 月 12 日(12.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/175642 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/031* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) *G03F 7/033* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *G03F 7/11* (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01) *G06F 3/041* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/012966
- (22) 国際出願日: 2017 年 3 月 29 日(29.03.2017)
- (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 2016-075123 2016 年 4 月 4 日(04.04.2016) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 渡邊 匠(WATANABE Takumi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 渡部 和仁(WATANABE Kazuhito); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内

Tokyo (JP). 佐藤 真弓(SATO Mayumi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 小澤 正芳(OZAWA Masayoshi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

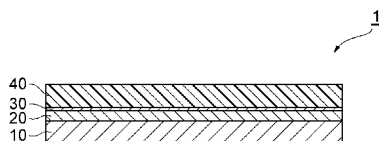
[続葉有]

(54) Title: PHOTSENSITIVE REFRACTIVE INDEX MODULATION FILM, METHOD FOR FORMING CURED FILM PATTERN, CURED FILM AND ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 感光性屈折率調整フィルム、硬化膜パターンの形成方法、硬化膜及び電子部品

(57) Abstract: This photosensitive refractive index modulation film is provided with: a supporting film; a first resin layer which is provided on the supporting film and contains a di(meth)acrylate compound having a dicyclopentanyl structure or a dicyclopentenyl structure; and a second resin layer which is provided on the first resin layer and contains metal oxide particles and a polymer having an acid value of 150 mgKOH/g or more.

(57) 要約: 感光性屈折率調整フィルムは、支持フィルムと、該支持フィルム上に設けられたジシクロペンタニル構造又はジシクロペンテニル構造を有するジ(メタ)アクリレート化合物を含有する第一の樹脂層と、該第一の樹脂層上に設けられた、酸価 150 mg KOH/g 以上のポリマー及び金属酸化物粒子を含有する第二の樹脂層と、を備える。





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

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

感光性屈折率調整フィルム、硬化膜パターンの形成方法、硬化膜及び電子部品

技術分野

[0001] 本発明は、感光性屈折率調整フィルム、硬化膜パターンの形成方法、硬化膜及び電子部品に関する。

背景技術

[0002] パソコン及びテレビ等の大型電子機器、カーナビゲーション、携帯電話、スマートフォン、電子辞書等の小型電子機器、OA（Office Automation、オフィスオートメーション）・FA（Factory Automation、ファクトリーオートメーション）機器等の表示機器などには液晶表示素子及びタッチパネル（タッチセンサー）が用いられている。

[0003] タッチパネルは各種の方式が実用化されているが、近年、投影型静電容量方式のタッチパネルの利用が進んでいる。一般に、投影型静電容量方式のタッチパネルでは、X軸とY軸による2次元座標を表現するために、複数のX電極と、該X電極に直交する複数のY電極とが、2層構造を形成している。これらの電極の材料として、ITO（Indium-Tin-Oxide、酸化インジウムスズ）が主流である。

[0004] タッチパネルの額縁領域はタッチ位置を検出できない領域であるから、その額縁領域の面積を狭くすることが製品価値を向上させるための重要な要素である。一般的に額縁領域には、タッチ位置の検出信号を伝えるために銅等の金属配線が形成されている。

[0005] ところで、タッチパネルは指先に接触される際に水分又は塩分等の腐食成分がセンシング領域から内部に侵入することがある。タッチパネルの内部に腐食成分が侵入すると、上記金属配線が腐食し、電極と駆動用回路間の電気

抵抗の増加、又は断線の恐れがある。

[0006] 金属配線の腐食を防ぐために、タッチパネル用基材上に、ジシクロペンタニル構造又はジシクロペンテニル構造を有するジ（メタ）アクリレート化合物を含有する感光性樹脂組成物層を設け、前記感光性樹脂組成物層の所定部分を活性光線の照射により硬化させた後に、前記所定部分以外を除去し、前記基材の一部又は全部を被覆する前記感光性樹脂組成物の硬化膜を形成する方法が知られている（下記特許文献1を参照）。この手法によれば、タッチパネル用基材上に十分な低透湿性を有する硬化膜を形成することができる。

[0007] 他方で、投影型静電容量方式のタッチパネルでは、センシング領域において電極パターンが画面上に映りこむ、いわゆる「骨見え現象」の問題がある。

[0008] 骨見え現象を抑制する手法として、特定の屈折率の範囲に調整された低屈折率の第一の硬化性透明樹脂層及び高屈折率の第二の硬化性透明樹脂層とを隣接して有する転写フィルムが開示されている（下記特許文献2を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2015-121929

特許文献2：国際公開第2014/084112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] 本発明者らが、特許文献1に記載の感光性樹脂組成物を用いて、特許文献2に記載されている二層構成の転写フィルムを検討したところ、タッチパネルの回路間で接続不良が発生することが判明した。本発明者らがこの接続不良の原因を検討したところ、金属配線上に残存する第一の硬化性透明樹脂層及び第二の硬化透明樹脂層の現像残渣が観察された。

[0011] そして、本発明者らは、第一の硬化性透明樹脂層中にジシクロペンタニル構造又はジシクロペンテニル構造を有するジ（メタ）アクリレート化合物が

含有されている場合、現像時に第二の硬化性透明樹脂層上に残存する第一の硬化性透明樹脂層のわずかな現像残渣が、前記接続不良の原因となる現像残渣を導くことを見出した。

[0012] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、十分な低透湿性と骨見え現象抑制機能とを有する硬化膜を、電極の接続不良を抑制しながらも形成することができる感光性屈折率調整フィルム、並びに、それを用いる、硬化膜パターンの形成方法、硬化膜及び電子部品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

[0013] 本発明者らは、特定の組成を有する第一の樹脂層及び特定の組成を有する第二の樹脂層を組み合わせることで、金属配線の腐食を抑制しつつ、タッチパネルの回路間接続不良を抑制できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0014] 上記課題を解決するための具体的な手段である本発明は、以下のとおりである。

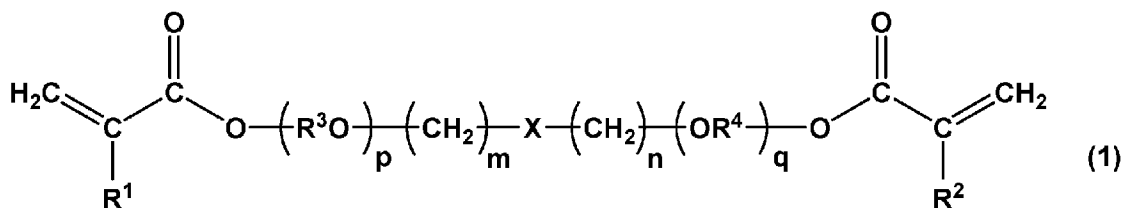
[0015] <1> 支持フィルムと、該支持フィルム上に設けられたジシクロペンタニル構造又はジシクロペンテニル構造を有するジ（メタ）アクリレート化合物を含有する第一の樹脂層と、該第一の樹脂層上に設けられた、酸価150 mg KOH/g以上のポリマー及び金属酸化物粒子を含有する第二の樹脂層と、を備える感光性屈折率調整フィルム。

[0016] 本発明の感光性屈折率調整フィルムによれば、十分な低透湿性と骨見え現象抑制機能を有する硬化膜を、タッチパネルの回路間接続不良を抑制しながらも形成することができる。

[0017] <2> 前記ジシクロペンタニル構造又はジシクロペンテニル構造を有するジ（メタ）アクリレート化合物が、下記一般式（1）で表される化合物である、<1>に記載の感光性屈折率調整フィルム。

[0018]

[化1]



[一般式(1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、 X は、ジシクロペンタニル構造又はジシクロペンテニル構造を有する2価の基を示し、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に炭素数1～4のアルキレン基を示し、 n 及び m は、それぞれ独立に0～2の整数を示し、 p 及び q はそれぞれ独立に0以上の整数を示し、 $p+q=0\sim10$ となるように選択される。]

[0019] <3> 前記酸価150mg KOH/g以上のポリマーが、カルボキシル基を有する、<1>又は<2>に記載の感光性屈折率調整フィルム。

[0020] <4> 前記酸価150mg KOH/g以上のポリマーが、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、(メタ)アクリル酸ベンジルエステル、スチレン、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、及び(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシルエステルからなる群より選択される少なくとも一種の化合物に由来する構造単位を有する、<1>～<3>のいずれか一項に記載の感光性屈折率調整フィルム。

[0021] <5> 前記金属酸化物粒子が酸化ジルコニウム又は酸化チタンである、<1>～<4>のいずれか一項に記載の感光性屈折率調整フィルム。

[0022] <6> 前記第一の樹脂層が、バインダーポリマーと、光重合開始剤と、を含有する、<1>～<5>のいずれか一項に記載の感光性屈折率調整フィルム。

[0023] <7> 前記光重合開始剤が、オキシムエステル化合物を含有する、<6>に記載の感光性屈折率調整フィルム。

[0024] <8> 前記バインダーポリマーが、カルボキシル基を有する、<6>又

は<7>に記載の感光性屈折率調整フィルム。

- [0025] <9> 前記バインダーポリマーが、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、(メタ)アクリル酸ベンジルエステル、スチレン、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、及び(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシルエステルからなる群より選択される少なくとも一種の化合物に由来する構造単位を有する、<6>~<8>のいずれか一項に記載の感光性屈折率調整フィルム。
- [0026] <10> 前記第一の樹脂層が、エチレン性不飽和基を有するリン酸エステルを含有する、<1>~<9>のいずれか一項に記載の感光性屈折率調整フィルム。
- [0027] <11> 前記第二の樹脂層の波長633nmにおける屈折率が1.5~1.9である、<1>~<10>のいずれか一項に記載の感光性屈折率調整フィルム。
- [0028] <12> 前記第二の樹脂層の厚みが40nm~500nmである、<1>~<11>のいずれか一項に記載の感光性屈折率調整フィルム。
- [0029] <13> 前記第一の樹脂層及び前記第二の樹脂層を備える積層体の、波長400~700nmにおける透過率の最小値が90%以上である、<1>~<12>のいずれか一項に記載の感光性屈折率調整フィルム。
- [0030] <14> 前記第一の樹脂層及び前記第二の樹脂層の厚みの合計が30μm以下である、<1>~<13>のいずれか一項に記載の感光性屈折率調整フィルム。
- [0031] <15> <1>~<14>のいずれか一項に記載の感光性屈折率調整フィルムを用いて、基材上に前記第二の樹脂層が密着するように前記第一の樹脂層及び前記第二の樹脂層をラミネートする工程と、前記基材上の前記第一の樹脂層及び前記第二の樹脂層の所定部分を露光する工程と、露光された前記所定部分以外を除去する工程と、を備える硬化膜パターンの形成方法。
- [0032] <16> <1>~<14>のいずれか一項に記載の感光性屈折率調整フ

ィルムの、前記第二の樹脂層及び前記第一の樹脂層を硬化してなる、硬化膜。

[0033] <17> パターン状に形成してなる、<16>に記載の硬化膜。

[0034] <18> <16>又は<17>に記載の硬化膜を有する、電子部品。

発明の効果

[0035] 本発明によれば、保護膜又は屈折率調整膜として機能する硬化膜を、現像性よく形成可能な感光性屈折率調整フィルムを提供することができる。

[0036] また、本発明によれば、十分な低透湿性と骨見え現象抑制機能とを有する硬化膜を、電極の接続不良を抑制しながらも形成することができる感光性屈折率調整フィルム、並びに、それを用いる、硬化膜パターンの形成方法、硬化膜及び電子部品を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]本発明の一実施形態に係る感光性屈折率調整フィルムを示す模式断面図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る感光性屈折率調整フィルムを用いて形成した硬化膜パターンを透明電極パターン付き基材上に備える積層体を示す模式断面図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る電子部品を示す模式平面図である。

発明を実施するための形態

[0038] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸又はメタクリル酸を意味し、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート又はそれに対応するメタクリレートを意味する。「A又はB」とは、AとBのどちらか一方を含んでいればよく、両方とも含んでいてもよい。

[0039] また、本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。また、「～」を用いて示された数値範囲は、

「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

[0040] さらに、本明細書において組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。また、例示材料は特に断らない限り単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0041] <感光性屈折率調整フィルム>

本発明の感光性屈折率調整フィルムは、支持フィルムと、該支持フィルム上に設けられたジシクロペンタニル構造又はジシクロペンテニル構造を有するジ（メタ）アクリレート化合物を含む第一の樹脂層と、該第一の樹脂層上に設けられた、酸価 150 mg KOH/g 以上のポリマー及び金属酸化物粒子を含有する第二の樹脂層と、を備える。

[0042] 以下、本発明の感光性屈折率調整フィルムの好ましい態様について説明する。

[0043] 図 1 は、本発明の感光性屈折率調整フィルムの一実施形態を示す模式断面図である。図 1 に示される感光性屈折率調整フィルム 1 は、支持フィルム 10 と、上記支持フィルム上に設けられた第一の樹脂層 20 と、上記第一の樹脂層 20 上に設けられた第二の樹脂層 30 とを備える。なお、感光性屈折率調整フィルムは、図 1 に示すように第二の樹脂層 30 の第一の樹脂層 20 とは反対側に設けられた保護フィルム 40 を含んでもよい。

[0044] 図 2 は、本発明の感光性屈折率調整フィルムを透明電極パターン付き基材へ用いた一実施形態を示す模式断面図である。図 2 において、ITO 等の透明電極パターン 50a 付き基材 50 上に、パターン 50a を覆うように第二の樹脂層の硬化膜 32 が設けられ、その上に第一の樹脂層の硬化膜 22 が設けられて、透明積層体 100 が構成されている。すなわち、図 2 は、本発明の一実施形態に係る感光性屈折率調整フィルムを用いて形成した硬化膜パターン 60 を透明電極パターン 50a 付き基材 50 上に備える積層体 100 を示す。

[0045] 上記感光性屈折率調整フィルムを用いることで、例えばタッチパネルにおける透明電極又は額縁領域にある金属配線の保護機能と、透明電極パターンの可視化抑制又はセンシング領域の視認性向上の両機能を満たす硬化膜を一括で形成することができる。

[0046] <支持フィルム>

支持フィルム10としては、例えば重合体フィルムを用いることができる。重合体フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエーテルサルホン、シクロオレフィンポリマー等のフィルムが挙げられる。

[0047] 支持フィルム10の厚みは、被覆性の確保と、支持フィルム10を介して活性光線を照射する際の解像度の低下を抑制する観点から、5～100 μm であることが好ましく、10～70 μm であることがより好ましく、15～40 μm であることがさらに好ましく、15～35 μm であることが特に好ましい。

[0048] <第一の樹脂層>

第一の樹脂層20は、所望の形状を有する硬化膜を容易に形成する観点から感光性樹脂層であることが好ましい。第一の樹脂層20は、バインダーポリマー（以下、（A）成分ともいう）と、光重合性化合物（以下、（B）成分ともいう）と、光重合開始剤（以下、（C）成分ともいう）とを含有する感光性樹脂組成物から形成されることが好ましい。

[0049] （バインダーポリマー）

（A）成分としては、アルカリ現像によりパターンングを可能とする観点から、カルボキシル基を有するバインダーポリマーを用いることが好ましい。

[0050] （A）成分は、（メタ）アクリル酸、及び（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する構造単位を有する共重合体が好適である。上記共重合体は、上記（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと共重合し得るその他のモノマーを構造単位に含有していてもよい。具体的には、（

メタ) アクリル酸グリシジルエステル、(メタ) アクリル酸ベンジルエステル、スチレン等が挙げられる。

[0051] また、(A) 成分は、エチレン性不飽和基を有してもよい。なお、エチレン性不飽和基を有する(A) 成分は、本明細書においては(B) 成分に含ませないものとする。

[0052] 上記(メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、(メタ) アクリル酸メチルエステル、(メタ) アクリル酸エチルエステル、(メタ) アクリル酸ブチルエステル、(メタ) アクリル酸-2-エチルヘキシルエステル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチルエステル等が挙げられる。これらの中でも、アルカリ現像性(特に無機アルカリ水溶液に対する)、パターンニング性、透明性の観点から、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸グリシジルエステル、(メタ) アクリル酸ベンジルエステル、スチレン、(メタ) アクリル酸メチルエステル、(メタ) アクリル酸エチルエステル、(メタ) アクリル酸ブチルエステル及び(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシルエステルからなる群より選択される少なくとも一種の化合物由来の構造単位を有するバインダーポリマーが好ましい。

[0053] (A) 成分の重量平均分子量は、解像度の観点から、10,000~200,000であることが好ましく、15,000~150,000であることがより好ましく、30,000~150,000であることがさらに好ましく、30,000~100,000であることが特に好ましく、40,000~100,000であることが極めて好ましい。なお、重量平均分子量は、本願明細書の実施例を参考にゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定することができる。

[0054] (A) 成分の酸価は、所望の形状を有する硬化膜をアルカリ現像で容易に形成する観点から、75mg KOH/g以上とすることが好ましい。また、硬化膜形状の制御容易性と硬化膜の防錆性との両立を図る観点から、75~200mg KOH/gであることが好ましく、75~150mg KOH/gであることがより好ましく、75~120mg KOH/gであることがさら

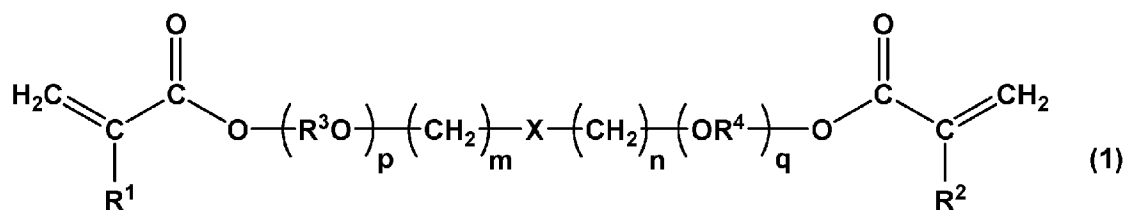
に好ましい。なお、酸価は、本願明細書の実施例を参考に測定することができる。

[0055] (A) 成分の水酸基価は、防錆性をより向上させる観点から、50 mg KOH/g 以下であることが好ましく、45 mg KOH/g 以下であることがより好ましい。なお、水酸基価は、本願明細書の実施例を参考に測定することができる。

[0056] (光重合性化合物)

(B) 成分である光重合性化合物としては、ジシクロペンタニル構造又はジシクロペンテニル構造を有するジ(メタ)アクリレート化合物を含む。前記第一の樹脂層及び第二の樹脂層を備える積層体を形成した際の、金属配線及び透明電極の腐食抑制の観点から、ジシクロペンタニル構造又はジシクロペンテニル構造を有するジ(メタ)アクリレート化合物として、下記一般式(1)である化合物を含むことが好ましい。

[0057] [化2]



[一般式(1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、 X は、ジシクロペンタニル構造又はジシクロペンテニル構造を有する2価の基を示し、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に炭素数1～4のアルキレン基を示し、 n 及び m は、それぞれ独立に0～2の整数を示し、 p 及び q はそれぞれ独立に0以上の整数を示し、 $p+q=0\sim10$ となるように選択される。]

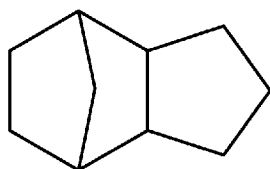
[0058] 上記一般式(1)において、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立にエチレン基又はプロピレン基であることが好ましく、エチレン基であることがより好ましい。また、プロピレン基は*n*-イソプロピレン基及びイソプロピレン基のいずれであってもよい。

[0059] 上記一般式（１）において、 n 及び m は、メチレン基が、分子中にどの程度付加されているかを示すものである。 p 及び q は炭素数１～４のアルコキシ基が、分子中にどの程度付加されているかを示すものである。 $p+q$ が２以上の場合、２つ以上の R^3 及び R^4 は、同一であっても、異なってもよい。

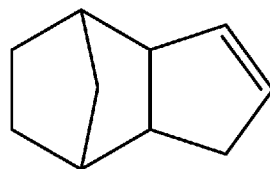
[0060] 上記一般式（１）で表される化合物は、 X に含まれるジシクロペンタニル構造又はジシクロペンテニル構造を有する２価の基が、嵩高い構造を有することで、フィルムの低透湿性を実現し、金属配線及び透明電極の腐食抑制性が向上すると考えられる。

[0061] ジシクロペンタニル構造及びジシクロペンテニル構造は、それぞれトリシクロデカン骨格及びトリシクロデセン骨格ということもできる。「トリシクロデカン骨格」及び「トリシクロデセン骨格」とは、それぞれ以下の構造（それぞれ、結合手は任意の箇所である）をいう。

[0062] [化3]



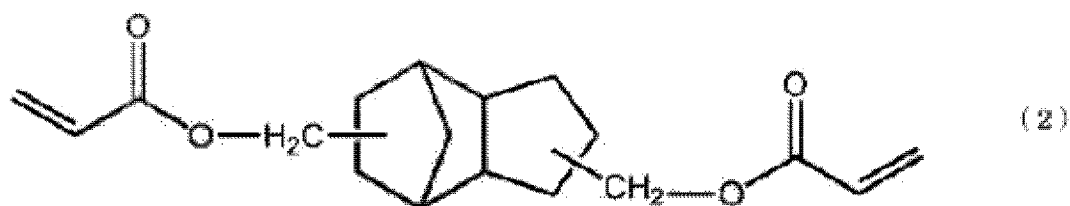
トリシクロデカン骨格



トリシクロデセン骨格

[0063] 上記一般式（１）で表される化合物としては、例えば、下記式（２）式で表される、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートが挙げられる。これは、Ａ－ＤＣＰ（新中村化学工業株式会社製、製品名）として入手可能である。

[0064] [化4]



[上記一般式(1)において、Xがジシクロペンタニル構造を有する2価の基、 $m = n = 1$ 、 $p = q = 0$ である化合物]

[0065] ジシクロペンタニル構造又はジシクロペンテニル構造を有するジ(メタ)アクリレート化合物の含有量は、金属配線及び透明電極の腐食抑制の観点から、(B)成分の合計量100質量部に対して、50質量部以上であることが好ましく、70質量部以上であることがより好ましく、80質量部以上であることがさらに好ましい。

[0066] (B)成分である光重合性化合物としては、上記一般式(1)で表される化合物とは別の、エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物を用いることができる。エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物としては、例えば分子内に一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する一官能ビニルモノマー、分子内に二つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する二官能ビニルモノマー、又は分子内に少なくとも三つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する多官能ビニルモノマーが挙げられる。

[0067] 上記分子内に一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する一官能ビニルモノマーとしては、例えば、上記(A)成分の好適な例である共重合体の合成に用いられるモノマーとして例示したものが挙げられる。

[0068] 上記分子内に二つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する二官能ビニルモノマーとしては、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシフェニル)プロパン、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート等が挙げられる。

上記例示した化合物の中でも、現像性向上の観点から、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレートを用いることが好ましい

[0069] 上記分子内に少なくとも三つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する多官能ビニルモノマーとしては、従来公知のものを特に制限無く用いることが

できる。金属配線及び透明電極の腐食抑制及び現像性の観点から、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等のトリメチロールプロパン由来の骨格を有する（メタ）アクリレート化合物；テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート等のテトラメチロールメタン由来の骨格を有する（メタ）アクリレート化合物；ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等のペンタエリスリトール由来の骨格を有する（メタ）アクリレート化合物；ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等のジペンタエリスリトール由来の骨格を有する（メタ）アクリレート化合物；ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート等のジトリメチロールプロパン由来の骨格を有する（メタ）アクリレート化合物；又はジグリセリン由来の骨格を有する（メタ）アクリレート化合物を用いることが好ましい。

[0070] （A）成分及び（B）成分の含有量は、（A）成分及び（B）成分の合計量100質量部に対し、（A）成分が35～85質量部であることが好ましく、40～80質量部であることがより好ましく、50～70質量部であることがさらに好ましく、55～65質量部であることが特に好ましい。特に、パターン形成性及び硬化膜の防錆性を維持する点では、（A）成分及び（B）成分の合計量100質量部に対し、（A）成分が、35質量部以上であることが好ましく、40質量部以上であることがより好ましく、50質量部以上であることがさらに好ましく、55質量部以上であることが特に好ましい。

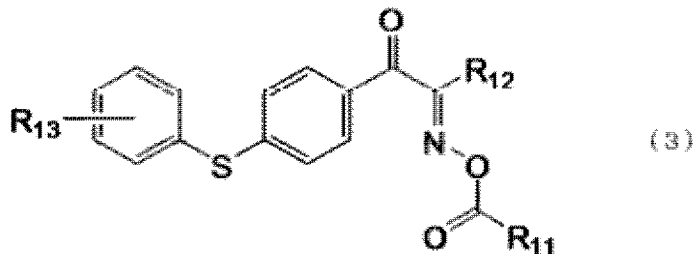
[0071] （光重合開始剤）

（C）成分としては、光重合開始剤であれば、従来公知のものを特に制限無く用いることができるが、オキシムエステル化合物を含むことが好ましい。このような光重合開始剤を用いることにより、第一の樹脂層の厚みが10 μm 以下の薄膜であっても十分な解像度で硬化膜パターンを形成することが

できる。当該硬化膜パターンは、透明性にも十分に優れる。

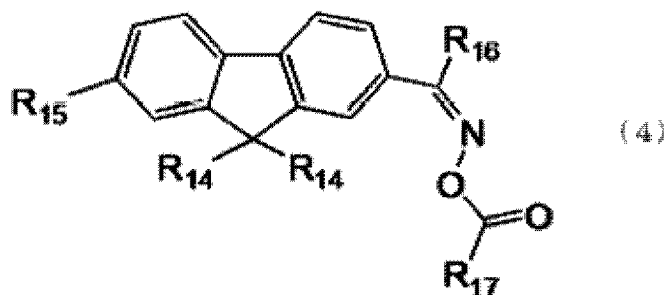
[0072] オキシムエステル化合物としては、下記式（３）で表される化合物、下記式（４）で表される化合物、又は下記式（５）で表される化合物であることが好ましい。

[0073] [化5]



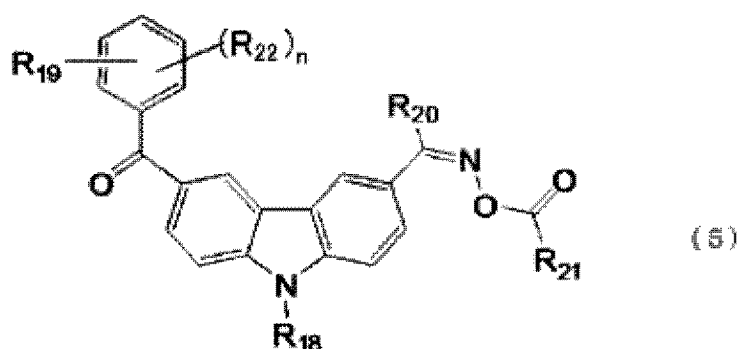
[0074] 式（３）中、 R_{11} 及び R_{12} は、それぞれ独立に炭素数１～１２のアルキル基、炭素数４～１０のシクロアルキル基、フェニル基又はトリル基を示す。炭素数１～８のアルキル基、炭素数４～６のシクロアルキル基、フェニル基又はトリル基であることが好ましく、炭素数１～４のアルキル基、炭素数４～６のシクロアルキル基、フェニル基又はトリル基であることがより好ましく、メチル基、シクロペンチル基、フェニル基又はトリル基であることがさらに好ましい。 R_{13} は、 $-H$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-O(CH_2)OH$ 、 $-O(CH_2)_2OH$ 、 $-COO(CH_2)OH$ 又は $-COO(CH_2)_2OH$ を示す。 $-H$ 、 $-O(CH_2)OH$ 、 $-O(CH_2)_2OH$ 、 $-COO(CH_2)OH$ 、又は $-COO(CH_2)_2OH$ であることが好ましく、 $-H$ 、 $-O(CH_2)_2OH$ 、又は $-COO(CH_2)_2OH$ であることがより好ましい。

[0075] [化6]



[0076] 式(4)中、 R_{14} は、それぞれ炭素数1～6のアルキル基を示し、プロピル基であることが好ましい。複数の R_{14} は同一であっても、異なってもよい。 R_{15} は、 NO_2 又は $ArCO$ (ここで、 Ar は置換もしくは無置換のアリール基を示す。)を示し、 Ar としては、トリル基が好ましい。置換基を有する場合の置換基としては、炭素数1～6のアルキル基が挙げられる。 R_{16} 及び R_{17} は、それぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、又はトリル基を示し、メチル基、フェニル基又はトリル基であることが好ましい。

[0077] [化7]

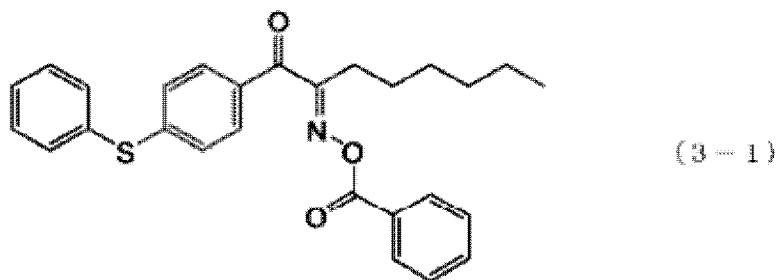


[0078] 式(5)中、 R_{18} は、炭素数1～6のアルキル基を示し、エチル基であることが好ましい。 R_{19} はアセタール結合を有する有機基であり、後述する式(5-1)に示す化合物が有する R_{19} に対応する置換基であることが好ましい。 R_{20} 及び R_{21} は、それぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基、フェニル基又はトリル基を示し、メチル基、フェニル基又はトリル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。 R_{22} は、炭素数1～6のアルキル基を示す。 n は0～4の整数を示す。

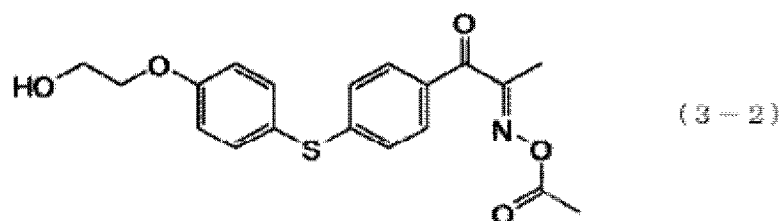
[0079] 上記式(3)で表される化合物としては、例えば、下記式(3-1)で表される化合物及び下記式(3-2)で表される化合物が挙げられる。下記式(3-1)で表される化合物はIRGACURE OXE-01(BASF株式会社製、製品名)として入手可能である。

[0080]

[化8]

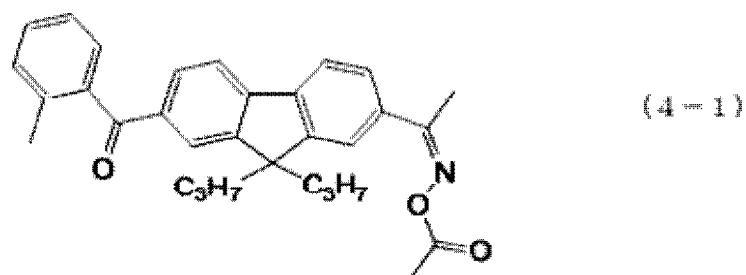


[0081] [化9]



[0082] 上記式（４）で表される化合物としては、例えば、下記式（４－１）で表される化合物が挙げられる。下記式（４－１）で表される化合物は、D F I－091（ダイトーケミックス株式会社製、製品名）として入手可能である。

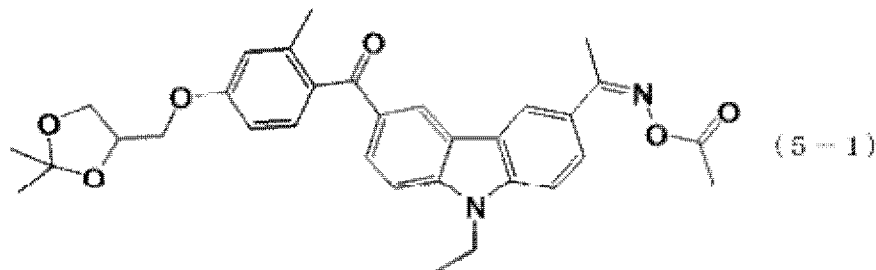
[0083] [化10]



[0084] 上記式(5)で表される化合物としては、例えば、下記式(5-1)で表される化合物が挙げられる。下記式(5-1)で表される化合物は、アデカオプトマーN-1919(株式会社ADEKA製、製品名)として入手可能である。

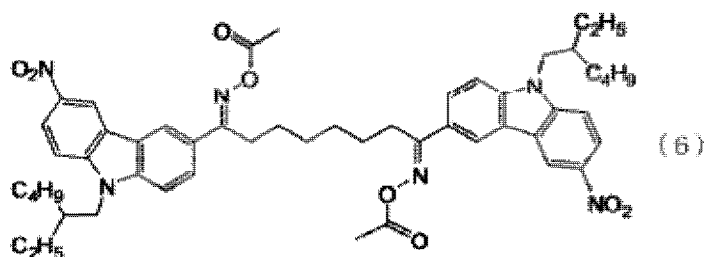
[0085]

[化11]

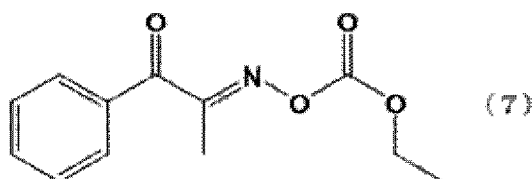


[0086] その他のオキシムエステル化合物としては、下記式（６）で表される化合物、下記式（７）で表される化合物等を用いることが好ましい。

[0087] [化12]



[0088] [化13]



[0089] 上記の中でも、上記式（３－１）で表される化合物が極めて好ましい。なお、上記式（３－１）で表される化合物が硬化膜に含まれているかどうかは、国際公開第２０１３／０８４８７５号パンフレット記載の硬化膜の熱分解ガスクロマトグラフ質量分析により確認できる。

[0090] （Ｃ）成分の含有量は、光感度及び解像度に優れる点では、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の合計量１００質量部に対し、０．１～１０質量部であることが好ましく、１～５質量部であることがより好ましく、１～３質量部であることがさらに好ましく、１～２質量部であることが特に好ましい。

[0091] （添加剤）

本実施形態に係る第一の樹脂層を形成する樹脂組成物は、硬化膜の防錆性をより向上させる観点から、メルカプト基を有するトリアゾール化合物、メルカプト基を有するテトラゾール化合物、メルカプト基を有するチアジアゾール化合物、アミノ基を有するトリアゾール化合物又はアミノ基を有するテトラゾール化合物（以下、（D）成分ともいう）をさらに含有することが好ましい。メルカプト基を有するトリアゾール化合物としては、例えば、3-メルカプトトリアゾール（和光純薬株式会社製、製品名：3MT）等が挙げられる。また、メルカプト基を有するチアジアゾール化合物としては、例えば、2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール（和光純薬株式会社製、製品名：ATT）等が挙げられる。

[0092] 上記アミノ基を有するトリアゾール化合物としては、ベンゾトリアゾール、1H-ベンゾトリアゾール-1-アセトニトリル、ベンゾトリアゾール-5-カルボン酸、1H-ベンゾトリアゾール-1-メタノール、カルボキシベンゾトリアゾール等にアミノ基が置換した化合物、3-メルカプトトリアゾール、5-メルカプトトリアゾール等のメルカプト基を含むトリアゾール化合物にアミノ基が置換した化合物などが挙げられる。

[0093] 上記アミノ基を有するテトラゾール化合物としては、5-アミノ-1H-テトラゾール、1-メチル-5-アミノ-テトラゾール、1-メチル-5-メルカプト-1H-テトラゾール、1-カルボキシメチル-5-アミノ-テトラゾール等が挙げられる。これらのテトラゾール化合物は、その水溶性塩であってもよい。具体例としては、1-メチル-5-アミノ-テトラゾールのナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩などが挙げられる。

[0094] （D）成分を含有する場合、その含有量は、（A）成分及び（B）成分の合計量100質量部に対し、0.05～5.0質量部が好ましく、0.1～2.0質量部がより好ましく、0.2～1.0質量部がさらに好ましく、0.3～0.8質量部が特に好ましい。

[0095] 本実施形態に係る第一の樹脂層を形成する樹脂組成物は、ITO電極パターン付き基材に対する密着性と、現像残渣の発生を防ぐ観点から、エチレン

性不飽和基を有するリン酸エステル（以下、（E）成分ともいう）を含有することが好ましい。エチレン性不飽和基を有するリン酸エステルは、上記（B）成分と重複する場合があるが、本明細書においては（B）成分に含ませないものとする。

[0096] （E）成分であるエチレン性不飽和基を有するリン酸エステルとしては、形成する硬化膜の防錆性を充分確保しつつ、ITO電極パターン付き基材に対する密着性と現像性とを高水準で両立する観点から、ユニケミカル株式会社製のPhosmerシリーズ（Phosmer-M、Phosmer-CL、Phosmer-PE、Phosmer-MH、Phosmer-PP等）、又は日本化薬株式会社製のKAYAMERシリーズ（PM21、PM-2等）が好ましい。

[0097] 本実施形態に係る第一の樹脂層を形成する樹脂組成物には、その他の添加剤として、必要に応じて、シランカップリング剤等の密着性付与剤、防錆剤、レベリング剤、可塑剤、充填剤、消泡剤、難燃剤、安定剤、酸化防止剤、香料、熱架橋剤、重合禁止剤などを（A）成分及び（B）成分の合計量100質量部に対し、各々0.01～20質量部程度含有させることができる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用できる。なお、上記の「第一の樹脂層を形成する樹脂組成物」とは、後述する溶剤を含まない状態の組成物をいい、各成分の含有量は、後述する溶剤以外の成分全量に対する含有量である。

[0098] 第一の樹脂層の波長633nmにおける屈折率は、通常1.40～1.49である。

[0099] 第一の樹脂層の厚みは、保護膜として十分に効果を奏し、かつ透明電極パターン付き基材表面の段差を十分に埋め込む上では、乾燥後の厚みで15μm以下であることが好ましく、2～10μmであることがより好ましく、3～8μmであることがさらに好ましい。

[0100] <第二の樹脂層>

第二の樹脂層は、酸価150mg KOH/g以上のポリマー及び金属酸化

物粒子を含有する。第二の樹脂層の屈折率は、上記の第一の樹脂層よりも高い。

[0101] (酸価 150 mg KOH/g 以上のポリマー)

第二の樹脂層は、酸価 150 mg KOH/g 以上のポリマーを含有する。

[0102] 前記ポリマーは、前記第一の樹脂層に用いられる (A) 成分に例示されている化合物を好ましく用いることができる。

[0103] 前記ポリマーの酸価は、第一の樹脂層と張り合わせた際の、アルカリ現像性を向上させる観点から、150 mg KOH/g 以上である。また、硬化膜形状の制御容易性と硬化膜の防錆性との両立を図る観点から、150~200 mg KOH/g であることが好ましく、150~175 mg KOH/g であることがより好ましく、150~160 mg KOH/g であることがさらに好ましい。ポリマーの酸価を向上させる方法として、ポリマーの側鎖にカルボキシル基を付与することが挙げられる。なお、ポリマーの酸価は、前記バインダーポリマーの酸価の測定と同様に測定することができる。

[0104] 酸価 150 mg KOH/g 以上のポリマーの重量平均分子量は、解像度の観点から、10,000~200,000 であることが好ましく、10,000~150,000 であることがより好ましく、10,000~10,000 であることがさらに好ましく、10,000~85,000 であることが特に好ましく、10,000~70,000 であることが極めて好ましい。なお、重量平均分子量は、バインダーポリマーの重量平均分子量測定と同様に測定することができる。

[0105] <金属酸化物粒子>

第二の樹脂層 30 を形成する組成物は、金属酸化物粒子 (以下、(F) 成分ともいう) を含有する。特に波長 633 nm における屈折率が 1.5 以上である、金属酸化物粒子を含有することが好ましい。

[0106] これにより、感光性屈折率調整フィルムを調製した際、第二の樹脂層の透明性及び波長 633 nm における屈折率を向上させることが可能となる。また基材への吸着を抑制しつつ、現像性を向上させることができる。金属酸化

物粒子としては、骨見え現象抑制の観点から、例えば酸化ジルコニウム又は酸化チタンの粒子を含有することが好ましい。

[0107] 酸化ジルコニウム粒子としては、透明電極の材料がITOの場合、屈折率向上と、ITO及び透明基材との密着性の観点から、酸化ジルコニウムナノ粒子を用いることが好ましい。酸化ジルコニウムナノ粒子の中でも、粒度分布Dmaxが40nm以下であることが好ましい。

[0108] 酸化ジルコニウムナノ粒子は、OZ-S30K（日産化学工業株式会社製、製品名）、OZ-S40K-AC（日産化学工業株式会社製、製品名）、SZR-K（酸化ジルコニウムメチルエチルケトン分散液、堺化学工業株式会社製、製品名）、SZR-M（酸化ジルコニウムメタノール分散液、堺化学工業株式会社製、製品名）として商業的に入手可能である。

[0109] 第二の樹脂層30を形成する組成物には、(F)成分として酸化チタンナノ粒子を用いることも可能である。また、酸化チタンナノ粒子の中でも、粒度分布Dmaxが50nm以下であることが好ましく、10～50nmがより好ましい。

[0110] (F)成分として、上記金属酸化物粒子のほかに、例えばMg、Al、Si、Ca、Cr、Cu、Zn、Ba等の原子を含む酸化物粒子または硫化物粒子を用いることもできる。これらは、単独で又は二種類以上を組み合わせ使用できる。

[0111] また上記金属酸化物粒子の他に、トリアジン環を有する化合物、イソシアヌル酸骨格を有する化合物、フルオレン骨格を有する化合物等の有機化合物を用いることも可能である。これにより波長633nmにおける屈折率を向上させることができる。

[0112] 金属酸化物粒子の含有量は、第二の樹脂層の屈折率及び現像性向上の観点から、第二の樹脂層を形成する組成物100質量部に対し、20～85質量部含むことが好ましく、35～85質量部含むことがより好ましく、50～85質量部含むことがさらに好ましく、70～85質量部含むことが極めて好ましい。

- [0113] 第二の樹脂層を形成する組成物は、第一の樹脂層に用いられる（Ｂ）～（Ｅ）成分及びその他の添加剤を好ましく用いることができる。
- [0114] 第二の樹脂層を形成する組成物は、光重合性化合物、光重合開始剤等の光重合成分を必ずしも含有する必要はなく、層形成により隣接する樹脂層から移行する光重合成分を利用して第二の樹脂層を光硬化させることもできる。
- [0115] なお、上記の「第二の樹脂層を形成する組成物」とは後述する溶剤を含まない状態の組成物をいい、各成分の含有量は、後述する溶剤以外の成分全量に対する含有量である。
- [0116] 第二の樹脂層を形成する組成物のポリマー含有量は、ポリマー及び（Ｂ）成分の合計量１００質量部に対し、ポリマーが４０～８０質量部であることが好ましく、５０～８０質量部であることがより好ましく、６０～８０質量部であることがさらに好ましい。ポリマー含有量を上記範囲にすることで、パターン形成性及び硬化膜の防錆性を向上することができる。
- [0117] 上記第二の樹脂層は、波長６３３ｎｍにおける屈折率が１．５～１．９であることが好ましい。より詳細には、１．５０～１．９０であることが好ましく、１．５３～１．８５であることがより好ましく、１．５５～１．７５であることがさらに好ましい。第二の樹脂層の波長６３３ｎｍにおける屈折率が上記範囲内であることにより、図２に示す透明積層体１００とした場合、ＩＴＯ等の透明電極パターン５０ａと、第一の樹脂層の硬化膜２２の上に使用される各種部材（例えば、モジュール化する際に使用するカバーガラスと透明電極パターンとを接着する透明粘着フィルム（ＯＣＡ、Optical Clear Adhesive））との屈折率の中間値となり、ＩＴＯ等の透明電極パターンが形成されている部分と形成されていない部分での光学的な反射による色差を小さくすることが可能となり、骨見え現象を抑制することができる。また、画面全体の反射光強度を低減することが可能となり、画面上の透過率低下を抑制することができる。なお、屈折率は、本願明細書の実施例を参考に測定することができる。
- [0118] ＩＴＯ等の透明電極の屈折率は、１．８０～２．１０であることが好まし

く、1.85～2.05であることがより好ましく、1.90～2.00であることがさらに好ましい。また、OCA等の部材の屈折率は1.45～1.55であることが好ましく、1.47～1.53であることがより好ましく、1.48～1.51であることがさらに好ましい。

[0119] 上記第二の樹脂層の厚みは、乾燥後の厚みで40～500nmであることが好ましく、40～100nmであることがより好ましく、40～80nmであることがさらに好ましく、40～60nmであることが特に好ましい。厚みが40～500nmであることにより、上述の画面全体の反射光強度をより低減することが可能となる。

[0120] <他の層>

本発明の感光性屈折率調整フィルムは、本発明の効果が得られる範囲で、適宜選択した他の層を設けてもよい。前記他の層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、クッション層、酸素遮蔽層、剥離層、接着層等が挙げられる。前記感光性屈折率調整フィルムは、これらの層を1種単独で有していてもよく、2種以上を有していてもよい。また、同種の層を2以上有していてもよい。

[0121] <保護フィルム>

保護フィルム40としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン-酢酸ビニル共重合体のフィルム、及びこれらのフィルムとポリエチレンの積層フィルム等が挙げられる。

[0122] 保護フィルム40の厚みは、5～100μmが好ましいが、ロール状に巻いて保管する観点から、70μm以下であることが好ましく、60μm以下であることがより好ましく、50μm以下であることがさらに好ましく、40μm以下であることが特に好ましい。

[0123] [感光性屈折率調整フィルムの製造方法]

感光性屈折率調整フィルムの第一の樹脂層20、第二の樹脂層30は、例えば、第一の樹脂層を形成する樹脂組成物を含有する塗布液、第二の樹脂層

を形成する組成物を含有する塗布液をそれぞれ調製し、これを各々支持フィルム 10、保護フィルム 40 上に塗布、乾燥し、貼り合わせるにより形成できる。または、支持フィルム 10 上に第一の樹脂層を形成する樹脂組成物を含有する塗布液を塗布、乾燥し、その後、第一の樹脂層 20 上に、第二の樹脂層を形成する組成物を含有する塗布液を塗布、乾燥し、必要に応じ保護フィルム 40 を貼り付けることにより形成することもできる。

[0124] 塗布液は、上述した本実施形態に係る第一の樹脂層を形成する樹脂組成物、第二の樹脂層を形成する樹脂組成物を構成する各成分を溶剤に均一に溶解又は分散することにより得ることができる。

[0125] 塗布液として用いる溶剤は、特に制限は無く、公知のものが使用できる。塗布液として用いる溶剤は、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、メチレングリコール、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、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブ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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、クロロホルム、塩化メチレン等が挙げられる。

[0126] 塗布方法としては、例えばドクターブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ロールコーティング法、スクリーンコーティング法、スピナーコーティング法、インクジェットコーティング法、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、グラビアコーティング法、カーテンコーティング法、ダイコーティング法等が挙げられる。

[0127] 乾燥条件に特に制限は無いが、乾燥温度は、60～130℃とすることが好ましく、乾燥時間は、0.5～30分とすることが好ましい。

[0128] 第一の樹脂層及び第二の樹脂層を備える積層体の厚みは、ラミネート時の

追従性向上の観点から、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。さらに、防錆性の観点から、基材の突起物によるピンホールが発生する可能性を加味すると、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば、基材の突起物による影響を抑制し、防錆性を保つことが可能となる。

[0129] 第一の樹脂層及び第二の樹脂層を備える積層体の、波長 $400\sim700\text{ nm}$ における透過率の最小値は 90% 以上であることが好ましい。より詳しくは、 90.00% 以上であることが好ましく、 90.50% 以上であることがより好ましく、 90.70% 以上であることがさらに好ましい。一般的な可視光波長域である波長 $400\sim700\text{ nm}$ における透過率が 90% 以上であれば、タッチパネルのセンシング領域の透明電極を保護する場合において、センシング領域での画像表示品質、色合い、輝度が低下することを充分抑制することができる。透過率の最大値は、通常 100% 以下である。なお、可視光線透過率は、本願明細書の実施例を参考に測定することができる。

[0130] [硬化膜パターンの形成方法]

次に、感光性屈折率調整フィルムを用いた硬化膜パターンを形成する方法について説明する。

[0131] (基材)

基材 50 (透明電極パターン付き基材)としては、例えばタッチパネルに用いられる、ガラス、プラスチック、セラミック、樹脂製の基材などが挙げられる。樹脂製の基材として、例えばポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、オレフィン系樹脂、ポリブチレンテレフタレート系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂製の基材などが挙げられる。これらの基材は透明であることが好ましい。

[0132] (透明電極及び金属配線)

前記基材上には、硬化膜を形成する対象となる、透明電極及び金属配線が設けられる。

透明電極は、例えばITO及びIZO (Indium Zinc Oxide、酸化インジウム-酸化亜鉛) 等の導電性金属酸化膜を用いて、形成することができる。また透明電極は、銀繊維及びカーボンナノチューブなどの導電性繊維を用いた光硬化性樹脂層を有する感光性フィルムを用いて、形成することもできる。

金属配線は、例えば、Au、Ag、Cu、Al、Mo、Cなどの導電性材料を用いて、スクリーン印刷、蒸着などの方法により形成することができる。また、基材と、透明電極及び金属配線との間には、例えば屈折率調整層、絶縁層等が設けられていてもよい。

[0133] ラミネート工程ー

まず、感光性屈折率調整フィルム1の必要に応じて存在する保護フィルム40を除去した後、感光性屈折率調整フィルムを基材50 (透明電極パターン付き基材) の表面に、第二の樹脂層30が密着するよう支持フィルム側から圧着することにより、ラミネートする。圧着手段としては、圧着ロールが挙げられる。圧着ロールは、加熱圧着できるように加熱手段を備えたものであってもよい。

[0134] 加熱圧着する場合の加熱温度は、第二の樹脂層30と基材50との密着性と、第一の樹脂層及び第二の樹脂層の構成成分が熱硬化又は熱分解されにくいようにする観点から、25～160℃とすることが好ましく、25～150℃とすることがより好ましく、30～150℃とすることがさらに好ましい。

[0135] また、加熱圧着時の圧着圧力は、第二の樹脂層30と基材50との密着性を充分確保しながら、基材50の変形を抑制する観点から、線圧で50～1×10⁵N/mとすることが好ましく、2.5×10²～5×10⁴N/mとすることがより好ましく、5×10²～4×10⁴N/mとすることがさらに好ましい。

[0136] 感光性屈折率調整フィルムを上記のように加熱圧着すれば、基材の予熱処理は必ずしも必要ではないが、第二の樹脂層30と基材50との密着性をさ

らに向上させる点から、基材50を予熱処理してもよい。このときの処理温度は、30～150℃とすることが好ましい。

[0137] ー露光工程ー

次に、転写後の第二の樹脂層及び第一の樹脂層の所定部分に、例えばフォトリソマスクを介して、活性光線をパターン状に照射する。活性光線を照射する際、第一の樹脂層上の支持フィルム10が透明の場合には、そのまま活性光線を照射することができ、不透明の場合には除去してから活性光線を照射する。活性光線の光源としては、公知の活性光源を用いることができる。なお、本明細書においてパターンとは、回路を形成する微細配線の形状にとどまらず、他基材との接続部のみを矩形に除去した形状及び基材の額縁部のみを除去した形状等も含まれる。

[0138] 活性光線の照射量は、 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4 \text{ J/m}^2$ であり、照射の際に、加熱を伴うこともできる。この活性光線の照射量が、 $1 \times 10^2 \text{ J/m}^2$ 以上であれば、光硬化を十分に進行させることが可能となり、 $1 \times 10^4 \text{ J/m}^2$ 以下であれば、第一の樹脂層及び第二の樹脂層の変色を抑制することができる傾向がある。

[0139] ー現像工程ー

続いて、活性光線照射後の第一の樹脂層及び第二の樹脂層の未露光部を現像液で除去して、透明電極の一部又は全部を被覆する硬化膜パターンを形成する。なお、活性光線の照射後、第一の樹脂層上に支持フィルム10が積層されている場合にはそれを除去した後、現像工程が行われる。

[0140] 現像工程は、アルカリ水溶液を現像液として、スプレー、シャワー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知の方法により行うことが好ましい。中でも、環境、安全性の観点からアルカリ水溶液を用いて、スプレー現像することが好ましい。なお、現像温度及び時間は従来公知の範囲で調整することができる。

[0141] 本発明の感光性屈折率調整フィルムによって、タッチパネルの回路間接続不良を抑制することができる理由を、本発明者らは以下のとおり考えている

。酸価 150 mg KOH/g 以上のポリマー及び金属酸化物粒子を含有する第二の樹脂層は、酸価が上記範囲にあるため未露光部のアルカリ現像液に対する現像性が良好であり、未露光部が速やかに溶解する。

[0142] 本発明の感光性屈折率調整フィルムは、第二の樹脂層が基材に密着するようにラミネートされる。そのため基材に密着している第二の樹脂層が現像されると、第二の樹脂層の基材とは反対側の面上にある第一の樹脂層は追従して剥離する。その結果、現像残渣の発生が抑制され、タッチパネルの回路間接続不良を抑制することができると本発明者は推察する。

[0143] <硬化膜>

本発明の硬化膜は、本発明の感光性屈折率調整フィルムの、前記第一の樹脂層及び第二の樹脂層を硬化して得られた硬化膜である。本発明の硬化膜は、例えばタッチパネル用電極保護膜、液晶及び有機EL等の表示素子用の平坦化膜及び層間絶縁膜、カラーフィルター用保護膜、プリント配線板用ソルダーレジスト膜等として用いることが可能である。

[0144] なお、例えば第二の樹脂層の大部分が第一の樹脂層に被覆され、露出されない場合、第二の樹脂層は必ずしも硬化される必要はない。本発明の硬化膜は、このような第一の樹脂層が硬化し、第二の樹脂層が硬化していない場合も含む。

本発明の硬化膜はパターン状に形成されていることが好ましい。

[0145] 第一の樹脂層と第二の樹脂層を硬化してなる硬化膜の透湿度は、金属配線及び透明電極の腐食抑制の観点から、 $350 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下であることが好ましく、 $300 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下であることがより好ましく、 $250 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下であることがさらに好ましく、 $200 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下であることが特に好ましい。なお、透湿度は、本願明細書の実施例を参考に測定することができる。

[0146] <電子部品>

本実施形態に係る電子部品は、感光性屈折率調整フィルムを用いて形成した硬化膜を備えている。この硬化膜はパターン状に形成されていることが好

ましい。電子部品としては、タッチパネル、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンス、太陽電池モジュール、プリント配線板、電子ペーパー等が挙げられる。

[0147] 図3は、静電容量式のタッチパネルの一例を示す模式上面図である。図3に示されるタッチパネルは、透明基材101の片面にタッチ位置座標を検出するためのセンシング領域102があり、この領域の静電容量変化を検出するための透明電極103及び透明電極104が基材101上に設けられている。

[0148] 透明電極103及び透明電極104はそれぞれタッチ位置のX位置座標及びY位置座標を検出する。

[0149] 透明基材101上には、透明電極103及び透明電極104からタッチ位置の検出信号を外部回路に伝えるための金属配線105が設けられている。また、金属配線105と、透明電極103及び透明電極104とは、透明電極103及び透明電極104上に設けられた接続電極106により接続されている。また、金属配線105の透明電極103及び透明電極104との接続部と反対側の端部には、外部回路との接続端子107が設けられている。

[0150] 図3に示すように、硬化膜パターン123を形成することによって、透明電極103、透明電極104、金属配線105、接続電極106及び接続端子107の保護膜の機能と、透明電極パターンから形成されるセンシング領域102の屈折率調整機能を同時に奏する。

実施例

[0151] 以下、実施例を挙げて本発明についてより具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0152] <バインダーポリマー溶液(A1)の作製>

攪拌機、還流冷却機、不活性ガス導入口及び温度計を備えたフラスコに、表1に示す(1)を仕込み、窒素ガス雰囲気下で80℃に昇温し、反応温度を80℃±2℃に保ちながら、表1に示す(2)を4時間かけて均一に滴下した。(2)の滴下後、80℃±2℃で6時間攪拌を続けた。重量平均分子

量が65,000、酸価が78 mg KOH/gであるバインダーポリマーの溶液（固形分45質量%）、（A1）を得た。なお表1において、各成分の配合量の単位は質量部である。

[0153] ＜バインダーポリマー溶液（A2）の作製＞

配合量を表1の通りに変えた以外は、上記（A1）と同様にし、重量平均分子量18,000、酸価156.6 mg KOH/gであるバインダーポリマーの溶液（固形分57質量%）、である（A2）を得た。

[0154] [バインダーポリマー溶液（A3）の作製＞

配合量を表1の通りに変えた以外は、上記（A1）と同様にし、重量平均分子量30,000、酸価156.6 mg KOH/gであるバインダーポリマーの溶液（固形分50質量%）、である（A3）を得た。

[0155] [表1]

項 目		バインダーポリマー溶液		
		(A1)	(A2)	(A3)
(1)	プロピレングリコール モノメチルエーテル	62	100	100
	トルエン	62	—	—
(2)	メタクリル酸	12	24	24
	メタクリル酸メチル	58	43.5	43.5
	アクリル酸エチル	30	—	—
	アクリル酸ブチル	—	15.2	15.2
	メタクリル酸ブチル	—	17.3	17.3
	2,2'-アゾビス (イソブチロニトリル)	1.5	11.7	1.3
重量平均分子量		65,000	18,000	30,000
酸 価 (mgKOH/g)		78	156.6	156.6

[0156] [重量平均分子量の測定方法]

重量平均分子量 (Mw) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法 (GPC) によって測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて換算するこ

とにより導出した。GPCの条件を以下に示す。

<GPC条件>

ポンプ：L-6000（株式会社日立製作所製、製品名）

カラム：Gel pack GL-R420、Gel pack GL-R430、Gel pack GL-R440（以上、日立化成株式会社製、製品名）

溶離液：テトラヒドロフラン

測定温度：40℃

流量：2.05 mL/分

検出器：L-3300（RI検出器、株式会社日立製作所製、製品名）

[0157] [酸価の測定方法]

酸価は下記に示すような、JIS K0070に基づいた中和滴定法により測定した。

[0158] まず、バインダーポリマーの溶液を130℃で1時間加熱し、揮発分を除去して、固形分を得た。そして、上記固形分のバインダーポリマー1gを精秤した後、このバインダーポリマーにアセトンを30g添加し、これを均一に溶解し、樹脂溶液を得た。次いで、指示薬であるフェノールフタレインをその樹脂溶液に適量添加して、0.1 mol/Lの水酸化カリウム水溶液を用いて中和滴定を行った。そして、次式により酸価を算出した。

$$\text{酸価} = 0.1 \times V \times f_1 \times 56.1 / (W_p \times I / 100)$$

式中、Vは滴定に用いた0.1 mol/L水酸化カリウム水溶液の滴定量（mL）、 f_1 は0.1 mol/L水酸化カリウム水溶液のファクター（濃度換算係数）、 W_p は測定した樹脂溶液の質量（g）、Iは測定した上記樹脂溶液中の不揮発分の割合（質量%）を示す。

[0159] [水酸基価の測定方法]

水酸基価は下記に示すような、JIS K0070に基づいた中和滴定法により測定した。まず、バインダーポリマーの溶液を130℃で1時間加熱し、揮発分を除去して、固形分を得た。そして、上記固形分のバインダーポ

リマー 1 g を精秤した後、バインダーポリマーを三角フラスコに入れ、10 質量%の無水酢酸ピリジン溶液を 10 mL 加えてバインダーポリマーを均一に溶解し、100℃で1時間加熱した。加熱後、水 10 mL とピリジン 10 mL を加えて 100℃で 10 分間加熱後、自動滴定機（平沼産業株式会社製、製品名：COM-1700）を用いて、0.5 mol/L の水酸化カリウムのエタノール溶液により中和滴定を行った。そして、次式により水酸基価を算出した。

$$\text{水酸基価} = (A - B) \times f_2 \times 28.05 / S + D$$

式中、A は空試験に用いた 0.5 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液の量 (mL)、B は滴定に用いた 0.5 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液の量 (mL)、 f_2 は 0.5 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液のファクター（濃度換算係数）、S はバインダーポリマーの質量 (g)、D は酸価を示す。

なお、空試験はバインダーポリマーを入れることなく上記工程を行なう。

[0160] <第一の樹脂層を形成する塗布液の作製>

表 2 に示す各成分を攪拌機によって 15 分間混合し、第一の樹脂層を形成する塗布液 1 ～ 5 を調製した。表 2 において、各成分の配合量の単位は質量部である。

[0161]

[表2]

項 目		第 一 の 樹 脂 層 を 形 成 す る 塗 布 液				
		塗 布 液 1	塗 布 液 2	塗 布 液 3	塗 布 液 4	塗 布 液 5
(A) 成分	(A1)	60	55	65	60	60
(B) 成分	A-DCP	40	45	35	30	—
	DCP	—	—	—	10	—
	T-1420(T)	—	—	—	—	40
(C) 成分	IRGACURE OXE 01	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
(D) 成分	HAT	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(E) 成分	PM-21	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
その他の 成分	Antage W-500	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
溶 剤	メチルエチル ケトン	50	50	50	50	50

[0162] 表 2 中の成分の記号は以下の意味を示す。

[0163] (A) 成分

(A1) : モノマー配合比 (メタクリル酸／メタクリル酸メチル／アクリル酸エチル＝12／58／30 (質量比)) である共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテル／トルエン溶液、重量平均分子量 65,000、酸価 78 mg KOH／g、水酸基価 2 mg KOH／g、ガラス転移温度 60℃

[0164] (B) 成分

A-DCP : トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (新中村化学工業株式会社製、製品名)

DCP : トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート (新中村化学工業株式会社製、製品名)

T-1420 (T) : ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート (日本化薬株式会社製、製品名)

[0165] (C) 成分

IRGACURE OXE 01 : 1, 2-オクタンジオン, 1-[(4-フェニルチオ)フェニル-, 2-(O-ベンゾイルオキシム)] (BASF 株式会社製、製品名)

[0166] (D) 成分

HAT : 5-アミノ-1H-テトラゾール (東洋紡績株式会社製、製品名)

[0167] (E) 成分

PM-21 : 光重合性不飽和基を有するリン酸エステル (日本化薬株式会社製、製品名)

[0168] その他の成分

Antage W-500 (AW-500) : 2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール) (川口化学株式会社製、製品名)

[0169] <第二の樹脂層を形成する塗布液の作製>

後述する表3に示す成分を、攪拌機を用いて15分間混合し第二の樹脂層を形成する塗布液、IM-1~IM-4を作製した。表3において、各成分の配合量の単位は質量部である。

[0170]

[表3]

項 目		第二の樹脂層を形成する塗布液			
		IM-1	IM-2	IM-3	IM-4
ポリマー	(A1)	—	—	—	12.5
	(A2)	12.5	20	—	—
	(A3)	—	—	12.5	—
(B)成分	BPE-1300	12.5	5	12.5	12.5
(D)成分	B-6030	0.5	0.5	0.5	0.5
(E)成分	PM-21	0.5	0.5	0.5	0.5
(F)成分	OZ-S30K	90	90	90	90
その他の成分	L-7001	3	—	3	3
溶 剤	プロピレングリコール モノメチルエーテル	50	50	50	50

[0171] 表3中の成分の記号は以下の意味を示す。

[0172] ポリマー

(A1)：モノマー配合比（メタクリル酸／メタクリル酸メチル／アクリル酸エチル＝12／58／30（質量比））である共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテル／トルエン溶液、重量平均分子量65,000、酸価78mg KOH／g、水酸基価2mg KOH／g、ガラス転移温度60℃

(A2)：モノマー配合比（メタクリル酸／メタクリル酸メチル／アクリル酸ブチル／メタクリル酸ブチル＝24／43.5／15.2／17.3（質量比））である共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液、重量平均分子量18,000、酸価156.6mg KOH／g。

(A3)：モノマー配合比（メタクリル酸／メタクリル酸メチル／アクリル酸ブチル／メタクリル酸ブチル＝24／43.5／15.2／17.3（質量比））である共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液、重量平均分子量30,000、酸価156.6mg KOH／g。

[0173] (B)成分

B P E - 1 3 0 0 : エトキシ化ビスフェノール A ジメタクリレート (新中村化学社製、製品名)

[0174] (D) 成分

B - 6 0 3 0 : 5 - アミノ - 1 H テトラゾール (千代田ケミカル社製、製品名)

[0175] (E) 成分

P M - 2 1 : 光重合性不飽和基を有するリン酸エステル (日本化薬株式会社製、製品名)

[0176] (F) 成分

O Z - S 3 0 K : ジルコニア分散液 (日産化学工業株式会社製、製品名 : ナノユース O Z - S 3 0 K)

[0177] その他の成分

L - 7 0 0 1 : オクタメチルシクロテトラシロキサン (東レ・ダウコーニング株式会社製、製品名)

[0178] [屈折率の測定]

第二の樹脂層を形成するための塗布液を、厚み 0.7 mm、縦 10 cm × 横 10 cm のガラス基材上にスピナーで均一に塗布し、100℃の熱風滞留式乾燥機で3分間乾燥して溶剤を除去し、第二の樹脂層を形成した。

[0179] 次いで、上記で得られた第二の樹脂層を、140℃に加熱した箱型乾燥機 (三菱電機株式会社製、型番 : N V 5 0 - C A) 内に30分間静置し、第二の樹脂層を有する屈折率測定用試料を得た。なお、感光性屈折率調整フィルムの形態では、第二の樹脂層単層の屈折率を測定することは難しいため、第二の樹脂層の保護フィルム側の最表面層の値から推測することができる。

[0180] 次いで、得られた屈折率測定用試料を E T A - T C M (A u d i o D e v G m b H 株式会社製、製品名) にて波長 633 nm における屈折率を測定した。

[0181] [第一の樹脂層を備えた感光性フィルムの作製]

厚み 16 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム (支持フィルム、東

レ株式会社社製、製品名：F B 4 0）の上に、表4及び5に示された前記第一の樹脂層を形成するための塗布液を塗布し、100℃で3分間乾燥させて溶剤を除去し、第一の樹脂層を形成した。乾燥後の厚みが8 μ mになるよう、塗布液の量を調整して塗布した。

[0182] 次いで、得られた第一の樹脂層上に、厚み30 μ mのポリプロピレンフィルム（保護フィルム、王子エフテックス株式会社社製、製品名E-201F）を張り合わせ、比較例1～4の感光性屈折率調整フィルムを作製した。

[0183] [第一の樹脂層及び第二の樹脂層を備えた感光性屈折率調整フィルムの作製]

厚み16 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム（支持フィルム、東レ株式会社社製、製品名：F B 4 0）の上に、表4及び表5に示された前記第一の樹脂層を形成するための塗布液を塗布し、100℃で3分間乾燥させて溶剤を除去し、第一の樹脂層を形成した。乾燥後の厚みが8 μ mになるよう、塗布液の量を調整して塗布した。

[0184] 厚み30 μ mのポリプロピレンフィルム（保護フィルム、王子エフテックス株式会社社製）上に、表4及び表5に示された前記第二の樹脂層を形成する塗布液を塗布し、100℃で3分間乾燥させて溶剤を除去し、第二の樹脂層を形成した。乾燥後の厚みが70 nmになるよう、塗布液の量を調整して塗布した。

[0185] 次いで、得られた第二の樹脂層を有する保護フィルムと、第一の樹脂層を有する支持フィルムをラミネータ（日立化成株式会社製、製品名HLM-3000型）を用いて、第二の樹脂層と第一の樹脂層とが密着するように、23℃で張り合わせて、実施例1～6及び比較例5～9の感光性屈折率調整フィルムを得た。

[0186] [樹脂層の厚みの測定]

上記で作製した、第二の樹脂層（単層）をF20（FILMETRICS株式会社製、製品名）で測定することにより第二の樹脂層の厚みを測定した。また、上記で作製した第一の樹脂層（単層）を、デジタルシックネスゲー

ジ（ニコン株式会社製、製品名：DIGIMICROSTAND MS-5C）で測定することにより第一の樹脂層の厚みを測定した。

[0187] 作製した感光性フィルム、及び感光性屈折率調整フィルムについて、以下の評価を行った。

[0188] [硬化膜の透過率の測定]

上記で作製した感光性屈折率調整フィルムの保護フィルムを剥離し、厚み0.7mm、縦10cm×横10cmのガラス基材上に、第二の樹脂層が密着するようにラミネータ（日立化成株式会社製、製品名：HLM-3000型）を用いて、ロール温度120℃、基材送り速度1m/分、圧着圧力（シリンダ圧力） $4 \times 10^5 \text{ Pa}$ （厚みが0.7mm、縦10cm×横10cmの基材を用いたため、このときの線圧は $9.8 \times 10^3 \text{ N/m}$ ）の条件でラミネートして、ガラス基材、第二の樹脂層、第一の樹脂層及び支持フィルムが積層された積層体を作製した。感光性フィルムに対しても、同様の手順でラミネートを行い、ガラス基材、第一の樹脂層及び支持フィルムが積層された積層体を作製した。

[0189] 次いで、得られた積層体に、平行光線露光機（株式会社オーク製作所製、EXM1201）を使用して、感光性樹脂層側上方より露光量 $5 \times 10^2 \text{ J/m}^2$ （波長365nmにおける測定値）で、紫外線を照射した後、支持フィルムを除去し、140℃に加熱した箱型乾燥機（三菱電機株式会社製、型番：NV50-CA）内に30分間静置し、透過率測定用試料を得た。

[0190] 次いで、得られた透過率測定用試料をヘーズメーター（日本電色工業株式会社製、製品名：NDH 7000）を使用して、測定波長域400～700nmで透過率を測定した。

[0191] [硬化膜の透湿度評価試験]

得られた感光性フィルムの保護フィルムを剥離し、これをろ紙（アドバンテック製、No. 5C、 $\phi 90 \text{ mm}$ の円形、厚み $130 \mu\text{m}$ ）上に、ロール温度100℃、基材送り速度0.6m/分、圧着圧力（シリンダ圧力）0.5MPaの条件でラミネートした。支持フィルムを剥離した。ろ紙にラミネ

ートされた第一の樹脂層上に、新たな感光性フィルムの保護フィルムを剥離しラミネートした。この操作を繰り返すことで、ろ紙上に厚み $40\mu\text{m}$ の第一の樹脂層（すなわち第一の樹脂層が5層）及び支持フィルムが積層された積層体を作製した。感光性屈折率調整フィルムに対しても、上記の手順をふむことで、ろ紙上に厚み $40\mu\text{m}$ の第一の樹脂層、第二の樹脂層及び支持フィルムが積層された積層体を作製した。

[0192] 上記積層体を、平行光線露光機（株式会社オーク製作所製、EXM1201）を使用して支持フィルム面垂直上より露光量 $0.6\text{J}/\text{m}^2$ で紫外線を照射した。

[0193] 次いで、上記紫外線を照射した積層体の、支持フィルムを剥離して除去し、更に積層体の、垂直上より露光量 $1\times 10^4\text{J}/\text{m}^2$ で紫外線を照射した。ろ紙上に硬化膜が形成された透湿度測定用試料を得た。

[0194] 次いで、JIS規格（Z0208、カップ法）を参考に、透湿度測定を実施した。測定カップ（ $\phi 60\text{mm}$ 、深さ 15mm 、株式会社村井元製作所）内に、吸湿材（ 20g の塩化カルシウム（無水））を入れた。上記透湿度測定用試料から直径 70mm の大きさにはさみで切り取った円形試料片を用いて、上記測定カップに蓋をした。恒温恒湿槽内にて 60°C 、 $90\%\text{RH}$ の条件で24時間放置した。放置前後の測定カップ、吸湿剤及び円形試料片の合計質量の変化から透湿度を算出し、以下の評点に従って透湿度を評価した。

A：透湿度 $\leq 300\text{ (g}/\text{m}^2\cdot 24\text{h)}$ である。

B： $300<\text{透湿度}\leq 400\text{ (g}/\text{m}^2\cdot 24\text{h)}$ である。

C： $400<\text{透湿度 (g}/\text{m}^2\cdot 24\text{h)}$ である。

[0195] [現像性評価試験]

得られた感光性フィルム及び感光性屈折率調整フィルムの保護フィルムを剥離し、銅基材（縦 $12\text{cm}\times$ 横 5cm ）上に、ラミネータ（日立化成株式会社、製品名HLM-3000型）を用いて、ロール温度 100°C 、基材送り速度 $0.6\text{m}/\text{分}$ 、圧着圧力（シリンダ圧力） 0.5MPa の条件でラミネートし、銅基材、第一の樹脂層及び支持フィルム、並びに銅基材、第二

の樹脂層、第一の樹脂層及び支持フィルムが積層された、現像性評価試験用試料を作製した。

[0196] 上記で得られた現像性評価試験用試料の最上部の支持フィルムを剥離した。その後、1.0質量%炭酸ナトリウム水溶液を用いて、30℃で10秒間、または20秒間スプレー現像した。得られた基材表面状態を肉眼で観察し、以下の観点に従って現像残渣を評価した。

- A : 基材表面に現像残渣が確認されず。
- B : 基材表面に現像残渣がわずかに確認される。
- C : 基材表面に現像残渣が確認される。

[0197] <透湿度評価試験及び現像性評価試験の結果>

[0198] 下記表4及び表5に示すように、ジシクロペンタニル構造又はジシクロペンテニル構造を有するジ(メタ)アクリレート化合物を含む第一の樹脂層と、該第一の樹脂層上に設けられた、酸価150mg KOH/g以上のポリマー及び金属酸化物粒子を含有する第二の樹脂層と、を備える感光性屈折率調整フィルムを用いた実施例1～6は、低透湿性と現像性を両立することができた。一方、第二の樹脂層を含まない感光性フィルムを用いた比較例1～4では、現像性に問題があった。さらに酸価150mg KOH/g以下のポリマーを含有する第二の樹脂層を用いた比較例5～8でも、現像性に問題があった。また、ジシクロペンタニル構造又はジシクロペンテニル構造を有するジ(メタ)アクリレート化合物以外の、光重合性化合物を含有する第一の樹脂層を用いた比較例9では、低透湿性に問題があった。

[0199] 本発明の感光性屈折率調整フィルムであれば、第一の樹脂層にそれ単層では現像性に劣る材料を用いたとしても、現像性を改善できることが確認された。

[0200]

[表4]

項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
第一の樹脂層を形成する塗布液	塗布液 1	塗布液 2	塗布液 3	塗布液 4	塗布液 1	塗布液 1
第二の樹脂層を形成する塗布液	IM-1	IM-1	IM-1	IM-1	IM-2	IM-3
透湿度評価	A	A	A	A	A	A
現像性評価(10秒)	A	B	A	A	C	B
現像性評価(20秒)	A	A	A	A	A	A
第二の樹脂層の波長633nmにおける屈折率	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.62
波長400~700nmにおける透過率の最小値	91.0	91.0	91.1	91.1	91.1	91.1

[0201]

[表5]

項目	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
第一の樹脂層を形成する塗布液	塗布液 1	塗布液 2	塗布液 3	塗布液 4	塗布液 1	塗布液 2	塗布液 3	塗布液 4	塗布液 5
第二の樹脂層を形成する塗布液	—	—	—	—	IM-4	IM-4	IM-4	IM-4	IM-3
透過度評価	A	A	B	A	A	A	A	A	B
現像性評価(10秒)	C	C	C	C	C	C	C	C	B
現像性評価(20秒)	C	C	B	B	C	C	C	C	A
第二の樹脂層の波長633nmにおける屈折率	—	—	—	—	1.61	1.61	1.61	1.61	1.62
波長400~700nmにおける透過率の最小値	91.9	92.0	92.0	91.9	91.1	91.1	91.0	91.0	91.0

符号の説明

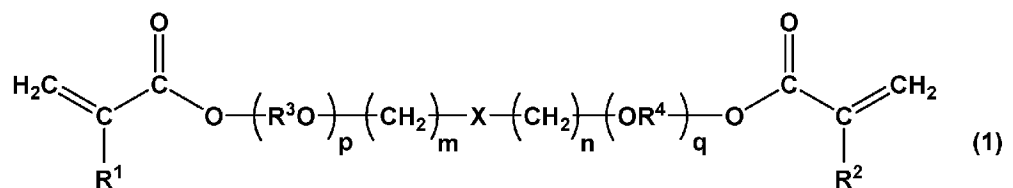
[0202] 1…感光性屈折率調整フィルム、10…支持フィルム、20…第一の樹脂層、30…第二の樹脂層、22…第一の樹脂層の硬化膜、32…第二の樹脂層の硬化膜、40…保護フィルム、50…透明電極パターンつき基材、50a…透明電極パターン、100…透明積層体、101…透明基材、102…センシング領域、103、104…透明電極、105…金属配線、106…接続電極、107…接続端子、123…硬化膜パターン

請求の範囲

【請求項1】 支持フィルムと、該支持フィルム上に設けられたジシクロペンタニル構造又はジシクロペンテニル構造を有するジ（メタ）アクリレート化合物を含有する第一の樹脂層と、該第一の樹脂層上に設けられた、酸価150mg KOH/g以上のポリマー及び金属酸化物粒子を含有する第二の樹脂層と、を備える、感光性屈折率調整フィルム。

【請求項2】 前記ジシクロペンタニル構造又はジシクロペンテニル構造を有するジ（メタ）アクリレート化合物が、下記一般式（1）で表される化合物である、請求項1に記載の感光性屈折率調整フィルム。

【化1】



〔一般式（1）中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、 X は、ジシクロペンタニル構造又はジシクロペンテニル構造を有する2価の基を示し、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に炭素数1～4のアルキレン基を示し、 n 及び m は、それぞれ独立に0～2の整数を示し、 p 及び q はそれぞれ独立に0以上の整数を示し、 $p+q=0\sim10$ となるように選択される。〕

【請求項3】 前記酸価150mg KOH/g以上のポリマーが、カルボキシル基を有する、請求項1又は2に記載の感光性屈折率調整フィルム。

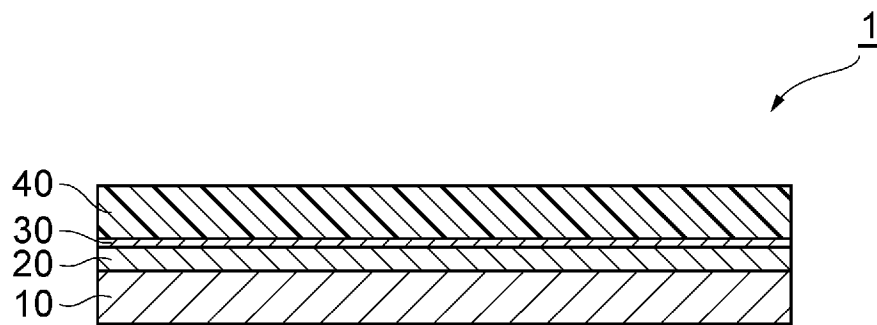
【請求項4】 前記酸価150mg KOH/g以上のポリマーが、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸グリシジルエステル、（メタ）アクリル酸ベンジルエステル、スチレン、（メタ）アクリル酸メチルエステル、（メタ）アクリル酸エチルエステル、（メタ）アクリル酸ブチルエステル、及び（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシルエステルからなる群より選択される少なくとも一種の化合物に由来する構造単位を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の感光性屈折率調整フィル

ム。

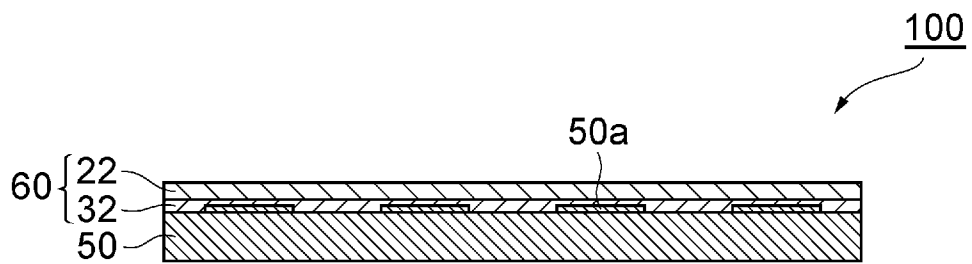
- [請求項5] 前記金属酸化物粒子が酸化ジルコニウム又は酸化チタンである、請求項1～4のいずれか一項に記載の感光性屈折率調整フィルム。
- [請求項6] 前記第一の樹脂層が、バインダーポリマーと、光重合開始剤と、を含有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の感光性屈折率調整フィルム。
- [請求項7] 前記光重合開始剤が、オキシムエステル化合物を含有する、請求項6に記載の感光性屈折率調整フィルム。
- [請求項8] 前記バインダーポリマーが、カルボキシル基を有する、請求項6又は7に記載の感光性屈折率調整フィルム。
- [請求項9] 前記バインダーポリマーが、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、(メタ)アクリル酸ベンジルエステル、スチレン、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、及び(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシルエステルからなる群より選択される少なくとも一種の化合物に由来する構造単位を有する、請求項6～8のいずれか一項に記載の感光性屈折率調整フィルム。
- [請求項10] 前記第一の樹脂層が、エチレン性不飽和基を有するリン酸エステルを含有する、請求項1～9のいずれか一項に記載の感光性屈折率調整フィルム。
- [請求項11] 前記第二の樹脂層の波長633nmにおける屈折率が1.5～1.9である、請求項1～10のいずれか一項に記載の感光性屈折率調整フィルム。
- [請求項12] 前記第二の樹脂層の厚みが40nm～500nmである、請求項1～11のいずれか一項に記載の感光性屈折率調整フィルム。
- [請求項13] 前記第一の樹脂層及び前記第二の樹脂層を備える積層体の、波長400～700nmにおける透過率の最小値が90%以上である、請求項1～12のいずれか一項に記載の感光性屈折率調整フィルム。

- [請求項14] 前記第一の樹脂層及び前記第二の樹脂層の厚みの合計が $30\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～13のいずれか一項に記載の感光性屈折率調整フィルム。
- [請求項15] 請求項1～14のいずれか一項に記載の感光性屈折率調整フィルムを用いて、基材上に前記第二の樹脂層が密着するように前記第一の樹脂層及び前記第二の樹脂層をラミネートする工程と、
前記基材上の前記第一の樹脂層及び前記第二の樹脂層の所定部分を露光する工程と、
露光された前記所定部分以外を除去する工程と、
を備える硬化膜パターンの形成方法。
- [請求項16] 請求項1～14のいずれか一項に記載の感光性屈折率調整フィルムの、前記第二の樹脂層及び前記第一の樹脂層を硬化してなる、硬化膜。
- [請求項17] パターン状に形成してなる、請求項16に記載の硬化膜。
- [請求項18] 請求項16又は17に記載の硬化膜を有する、電子部品。

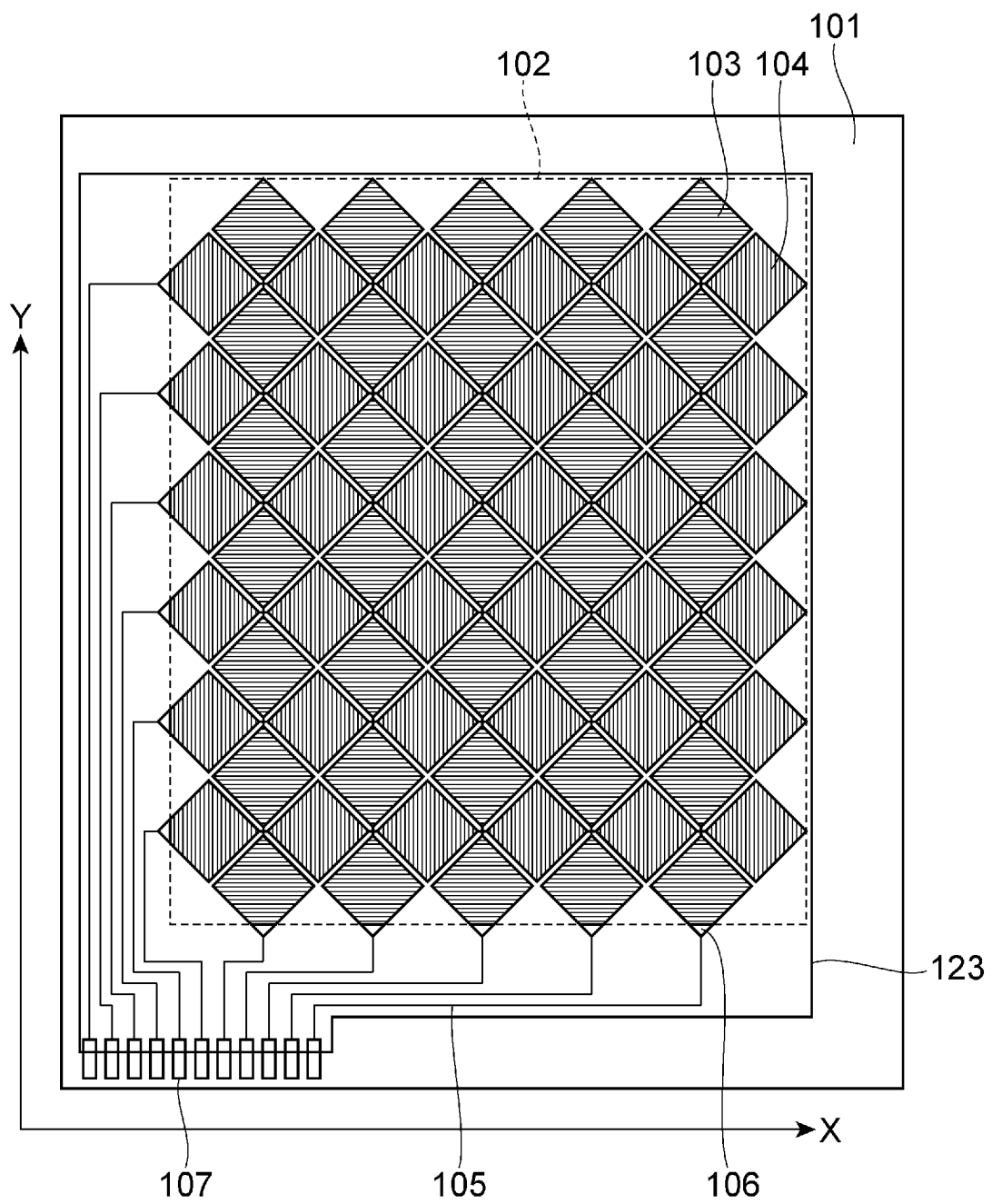
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i, G03F7/033(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, G06F3/041(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004, B32B7/02, B32B27/30, G03F7/027, G03F7/031, G03F7/033, G03F7/11, G06F3/041

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
P, X	WO 2016/136329 A1 (Fujifilm Corp.), 01 September 2016 (01.09.2016), claims; paragraphs [0048], [0160]; examples & JP 2016-155978 A	1-18
A	JP 2015-173153 A (Ajinomoto Co., Inc.), 01 October 2015 (01.10.2015), claims; examples (Family: none)	1-18
A	JP 2011-164305 A (Taiyo Holdings Co., Ltd.), 25 August 2011 (25.08.2011), claims; examples & US 2012/0301824 A1 & WO 2011/096384 A1 & TW 201132502 A & CN 102754031 A & KR 10-2012-0109613 A	1-18

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 June 2017 (15.06.17)

Date of mailing of the international search report
27 June 2017 (27.06.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012966

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-300857 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 27 October 2005 (27.10.2005), claims; examples (Family: none)	1-18
A	JP 2008-306073 A (JSR Corp.), 18 December 2008 (18.12.2008), claims; examples (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i, G03F7/033(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, G06F3/041(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/004, B32B7/02, B32B27/30, G03F7/027, G03F7/031, G03F7/033, G03F7/11, G06F3/041

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	WO 2016/136329 A1 (富士フイルム株式会社) 2016.09.01, 請求の範囲、[0048]、[0160]、実施例 & JP 2016-155978 A	1-18
A	JP 2015-173153 A (味の素株式会社) 2015.10.01, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2011-164305 A (太陽ホールディングス株式会社) 2011.08.25, 特許請求の範囲、実施例 & US 2012/0301824 A1 & WO 2011/096384 A1 & TW 201132502 A & CN	1-18

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

15.06.2017

国際調査報告の発送日

27.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

倉本 勝利

2H

4463

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	102754031 A & KR 10-2012-0109613 A	
A	JP 2005-300857 A (富士写真フイルム株式会社) 2005. 10. 27, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 18
A	JP 2008-306073 A (J S R株式会社) 2008. 12. 18, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 18