

(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
2018年2月15日(15.02.2018)



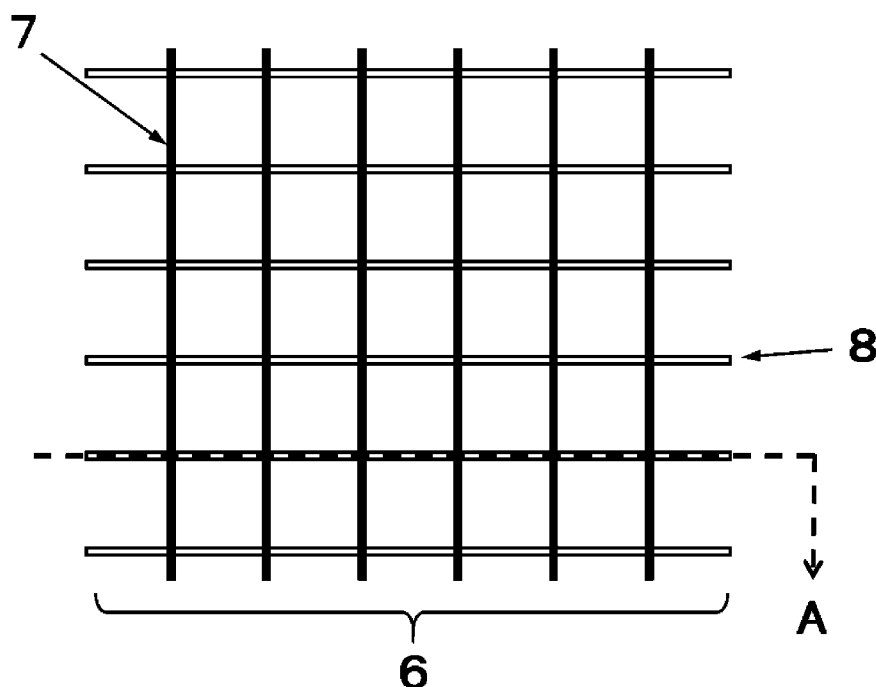
(10) 国際公開番号

WO 2018/030202 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 15/08 (2006.01) *G06F 3/041* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) *G06F 3/044* (2006.01)
C23C 18/31 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/027820
- (22) 国際出願日: 2017年8月1日(01.08.2017)
- (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 2016-155573 2016年8月8日(08.08.2016) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 富士川 亘 (FUJIKAWA Wataru);
〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地
D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 白髪
潤 (SHIRAKAMI Jun); 〒5920001 大阪府高石
市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺
工場内 Osaka (JP). 髭白 朋和 (HIGESHIRO
Tomokazu); 〒5920001 大阪府高石市高砂一
丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋 (KONO Michihiro); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D
I C 株式会社内 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: LAMINATE, METAL MESH, AND TOUCH PANEL

(54) 発明の名称: 積層体、メタルメッシュ及びタッチパネル



(57) Abstract: The present invention provides the following: a laminate in which a primer layer (B), a metal layer (C) made of metal nanoparticles (c), and a metal plating layer (D) are successively layered onto a transparent substrate (A), the laminate having a brightness (L^*) of 55 or less as measured according to an $L^*a^*b^*$ color system from the side of the transparent substrate (A) opposite the surface where the primer layer (B) and the like are formed; and a metal mesh and a touch panel using the laminate. This laminate has excellent adhesion between the

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,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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))

transparent substrate and the metal plating layer made of copper or the like, and when forming a mesh conductive pattern, the conductive pattern is difficult to see even when viewing the conductive pattern from the side opposite the surface where the conductive pattern is formed, and the laminate thereby exhibits excellent transparency.

(57) 要約: 本発明は、透明基材 (A) の上に、プライマー層 (B) と、金属ナノ粒子 (c) により形成された金属層 (C) と金属めっき層 (D) とが順次積層されている積層体であって、前記透明基材 (A) の前記プライマー層 (B) 等が形成された面とは反対側から、 $L^*a^*b^*$ 表色系で測定した値の明度 (L^*) が55以下である積層体、それを用いたメタルメッシュ及びタッチパネルを提供する。本発明の積層体は、透明基材と銅等の金属めっき層との密着性に極めて優れ、メッシュ状の導電性パターンを形成した場合、その導電性パターンの形成面とは反対側から見た場合でも導電性パターンが見えにくく透明性に優れたものである。

明 細 書

発明の名称： 積層体、メタルメッシュ及びタッチパネル

技術分野

[0001] 本発明は、透明基材を用いた積層体、メタルメッシュ及びタッチパネルに関するものである。

背景技術

[0002] 静電容量式のタッチパネルはマルチタッチが可能であり、西日や落ち葉、虫などにも誤作動せず屋外利用できることから自動販売機や駅案内パネル、テーブル型タッチパネルへの利用が増加している。

[0003] 静電容量式のタッチパネルは、特定の電極パターンを形成し電極間の静電容量値の変化を検出することで押圧した位置を特定する構造となっている。この静電容量式の1つの方式は、2面の電極をパターン化し、コントローラにて押圧位置の微弱な電流を電圧に変換して検出しようとするものである。そのため静電容量式のタッチパネルに使用される導電性フィルムは、表面抵抗率が小さくかつ透明性の高いものが必要となっている。

[0004] 従来から、透明導電性フィルムとしては、ITO (Indium Tin Oxide) 膜を表面に形成させたフィルムが広く使用されている。ITO膜は、フィルムの表面に蒸着法やスパッタリング法により形成されるため、大型化はコスト面で制約されることが問題であった。またITO膜は、体積抵抗率が比較的高いため、ディスプレイが大型になると、押圧位置の微弱な電流が検知不能となるなど反応速度に限界があった。

[0005] それに対し、近年基材の片面もしくは両面に銅層を形成したポリエチレンテレフタレート (PET) 基材やポリカーボネート基材を用い、フォトリソグラフィー法で線幅5 μ m以下の細線を形成し、低抵抗率と透明性を両立するメタルメッシュと呼ばれる透明導電性フィルムが提案されている（例えば、特許文献1参照。）。この銅層を形成したPET基材は、フィルムに銅を蒸着することで銅膜を形成する方法であり、簡便に銅膜が得られる。しかし

、銅を蒸着する際の温度が、ITOを蒸着する場合の温度に比べ低くなることから、PET基材へ銅の食い込みが小さくなり、銅層とPET基材の密着性が低くなる欠点があった。

[0006] また、PET基材表面に銅層を形成する方法としては、PET基材に接着剤を塗工して、粗化处理した銅箔と貼り合わせる方法がある。この方法は、PET基材と銅箔の間で高い密着力が得られる一方で、粗化处理した銅箔の凹凸が接着剤層に転写され、フォトリソグラフィー法で細線を形成した場合、銅がエッチングされた後むき出しになったPET基材表面の透明性が低下するという欠点があった。また、銅箔に凹凸があるため、フォトリソグラフィー法で線幅5 μ mの細線を形成する場合、精度良く細線が形成できないという欠点もあった。

[0007] さらに、PET基材表面に銅層を形成した場合、銅層を形成した面とは反対側から見た場合、銅層をたとえ細線にしても、明度が高い金属銅の色調のため、目に見えてしまい、タッチパネルを設置したディスプレイの画像が見えにくくなる問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2013-129183号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明が解決しようとする課題は、透明基材と銅等の金属めっき層との密着性に極めて優れ、メッシュ状の導電性パターンを形成した場合、その導電性パターンの形成面とは反対側から見た場合でも導電性パターンが見えにくく透明性に優れた積層体、それを用いたメタルメッシュ及びタッチパネルを提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意研究した結果、透明基材の

上に、プライマー層と、金属ナノ粒子により形成された金属層と、金属めっき層とが順次積層されている積層体であって、前記透明基材の前記プライマー層等が形成された面とは反対側から、 $L^*a^*b^*$ 表色系で測定した値の明度 (L^*) が一定の値以下である積層体は、透明基材と金属めっき層との密着性に極めて優れ、エッチング剤により導電性パターンを形成した場合でも透明性に優れ、メッシュ状の導電性パターンを形成した場合、その導電性パターンの形成面とは反対側から見た場合でも導電性パターンが見えにくく透明性に優れることを見出し、本発明を完成させた。

[0011] すなわち、本発明は、透明基材 (A) の上に、プライマー層 (B) と、金属ナノ粒子 (c) により形成された金属層 (C) と金属めっき層 (D) とが順次積層されている積層体であって、前記透明基材 (A) の前記プライマー層 (B) 等が形成された面とは反対側から、 $L^*a^*b^*$ 表色系で測定した値の明度 (L^*) が55以下であることを特徴とする積層体、及び、それを用いたメタルメッシュ及びタッチパネルを提供するものである。

発明の効果

[0012] 本発明の積層体は、従来の蒸着法やスパッタ法で銅層を形成する方法に比べ、透明基材と金属めっき層の密着性にきわめて優れ、エッチング剤により導電性パターンを形成した後の非パターン部の透明性に優れる。また、本発明の積層体を用いてメッシュ状の導電性パターンを形成した際、前記導電性パターンを形成していない面から見た場合に、メッシュ状の導電性パターンが見えにくいという特長がある。したがって、本発明の積層体は、例えば、導電性パターン、タッチパネル向け導電性フィルム、タッチパネル用メタルメッシュ、電子回路、有機太陽電池、電子端末、有機EL素子、有機トランジスタ、フレキシブルプリント基板、非接触ICカード等のRFID、電磁波シールドなどの配線部材として好適に用いることができる。特に、透明性が要求されるタッチパネル等の用途に最適である。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]透明基材の片面にプライマー層、金属層、金属めっき層及び黒化層を順

次形成した本発明の積層体の断面図である。

[図2]透明基材の片面にプライマー層、金属層、金属めっき層及び黒化層を順次形成し、他方の面にプライマー層、金属層及び金属めっき層を形成した本発明の積層体の断面図である。

[図3]透明基材の片面にプライマー層、金属層、金属めっき層及び黒化層を順次形成し、他方の面にプライマー層、金属層及び金属めっき層を形成した積層体の金属層、金属めっき層及び黒化層をパターニングした本発明のメタルメッシュの上面図である。

[図4]透明基材の片面にプライマー層、金属層、金属めっき層及び黒化層を順次形成し、他方の面にプライマー層、金属層及び金属めっき層を形成した積層体の金属層、金属めっき層及び黒化層をパターニングした本発明のメタルメッシュの斜視図である。

[図5]透明基材の片面にプライマー層、金属層、金属めっき層及び黒化層を順次形成し、他方の面にプライマー層、金属層及び金属めっき層を形成した本発明の積層体の金属層、金属めっき層及び黒化層をパターニングした本発明のメタルメッシュについて、図3に示したA部の断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の積層体は、透明基材（A）の上に、プライマー層（B）と、金属ナノ粒子（c）により形成された金属層（C）と金属めっき層（D）とが順次積層されている積層体であって、前記透明基材（A）の前記プライマー層（B）等が形成された面とは反対側から、 $L^* a^* b^*$ 表色系で測定した値の明度（ L^* ）が55以下であるものである。

[0015] 本発明の積層体は、前記透明基材（A）の片面に、プライマー層（B）等を順次積層した積層体であってもよく、前記透明基材（A）の両面にプライマー層（B）等を順次積層した積層体であってもよい。

[0016] 前記透明基材（A）としては、全光線透過率が20%以上のものが好ましく、60%以上のものがより好ましく、さらに80%以上のものがさらに好ましい。

- [0017] 前記透明基材（A）の材質としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、シクロオレフィンポリマー、ポリメチルメタアクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、セルロースナノファイバー、ガラス、石英、シリコン、サファイヤ等が挙げられる。
- [0018] また、本発明の積層体をタッチパネル用のメタルメッシュとして用いる場合、前記透明基材（A）の材質としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、シクロオレフィンポリマー、ポリメチルメタアクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ガラスが好ましい。
- [0019] 前記透明基材（A）としては、本発明の積層体が、折り曲げ可能な柔軟性を求められる用途に用いられる場合、柔軟でフレキシブルな透明基材が好ましい。具体的には、フィルム又はシート状の透明基材が好ましい。
- [0020] 前記透明基材（A）の形状がフィルム状又はシート状の場合、フィルム状又はシート状の透明基材の厚さは、通常、1～5, 000 μm の範囲が好ましく、1～300 μm の範囲がより好ましく、1～200 μm の範囲がさらに好ましい。
- [0021] また、前記透明基材（A）と後述するプライマー層（B）との密着性を向上できることから、前記透明基材（A）の表面に、透明性を失わない程度の微細な凹凸の形成、その表面に付着した汚れの洗浄、ヒドロキシル基、カルボニル基、カルボキシル基等の官能基の導入のための表面処理等が施されていてもよい。具体的には、コロナ放電処理等のプラズマ放電処理、紫外線処理等の乾式処理、水、酸・アルカリ等の水溶液又は有機溶剤等を用いる湿式処理等が施されていてもよい。
- [0022] 前記プライマー層（B）は、前記透明基材の表面の一部又は全部にプライマーを塗工し、前記プライマー中に含まれる水性媒体、有機溶剤等の溶媒を除去することによって形成することができる。

- [0023] 前記プライマーを前記透明基材の表面に塗工する方法としては、例えば、グラビア方式、コーティング方式、スクリーン方式、ローラー方式、ロータリー方式、スプレー方式等の方法が挙げられる。
- [0024] 前記プライマー層（B）の表面は、前記金属層（C）との密着性をより一層向上することを目的として、例えば、コロナ放電処理法等のプラズマ放電処理法、紫外線処理法等の乾式処理法、水や酸性又はアルカリ性薬液、有機溶剤等を用いた湿式処理法によって、表面処理されていることが好ましい。
- [0025] 前記プライマーを透明基材の表面に塗工した後、その塗工層に含まれる溶媒を除去する方法としては、例えば、乾燥機を用いて乾燥させ、前記溶媒を揮発させる方法が一般的である。乾燥温度としては、前記溶媒を揮発させることが可能で、かつ透明基材に熱変形等の悪影響を与えない範囲の温度に設定すればよい。
- [0026] 前記プライマーを用いて形成するプライマー層（B）の膜厚は、本発明の積層体を用いる用途によって異なるが、前記透明基材（A）と前記金属層（C）との密着性をより向上し、かつ透明性の低下がない範囲が好ましく、前記プライマー層の膜厚は、 $10\text{ nm} \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の範囲がさらに好ましい。
- [0027] 前記プライマー層（B）の形成に用いるプライマー樹脂組成物（b）としては、各種樹脂と溶媒とを含有するものを用いることができる。
- [0028] 前記樹脂としては、例えば、ウレタン樹脂、ビニル樹脂、ウレタンービニル複合樹脂、エポキシ樹脂、イミド樹脂、アミド樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、フェノール等をブロック化剤として用いたブロックイソシアネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。これらの樹脂の中でも、特に、前記透明基材（A）と金属層（C）の密着力を向上し、透明基材（A）の透明性を低下させないことから、芳香環を含有する樹脂組成物を用いることが好ましい。
- [0029] 芳香環を含有する樹脂組成物としては、ウレタン樹脂、ビニル樹脂、エポ

キシ樹脂、イミド樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、フェノール等をブロック化して用いたブロックイソシアネートが挙げられる。中でも、ウレタン樹脂、ビニル樹脂を用いることが好ましい。

[0030] 前記ウレタン樹脂としては、芳香環を有するものが好ましく、芳香族ポリエステルポリオールと親水性基を有するポリオールとを含むポリオール及びポリイソシアネートの反応物が好ましい。

[0031] 前記芳香環は、前記ウレタン樹脂の製造に用いるポリオールとして、芳香環を有するポリオールを用いることによって前記ウレタン樹脂中に導入することができる。

[0032] また、前記ウレタン樹脂は、親水性基を有するものが、前記透明基材（A）と金属層（C）の密着性を向上させることができるため好ましい。前記親水性基としては、アニオン性基、カチオン性基、又はノニオン性基が挙げられる。これらの中でも、アニオン性基又はカチオン性基が好ましく、アニオン性基がより好ましい。

[0033] 前記アニオン性基としては、例えばカルボキシル基、スルホン酸基、それらの一部または全部が塩基性化合物等によって中和されたカルボキシレート基、スルホネート基等が挙げられる。これらの中でも、カルボキシル基やカルボキシレート基が、良好な水分散性を有する樹脂が得られることから好ましい。

[0034] 前記アニオン性基の中和に使用可能な塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、トリエチルアミン、ピリジン、モルホリン等の有機アミン；モノエタノールアミン等のアルカノールアミン；ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム等を含む金属塩基化合物などが挙げられる。

[0035] また、前記カチオン性基としては、例えば、3級アミノ基等が挙げられる。前記3級アミノ基は、その一部又は全てが酢酸やプロピオン酸等で中和されたものであってもよい。

[0036] また、前記ノニオン性基としては、例えば、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン基等が挙

げられる。

- [0037] 前記アニオン性基、カチオン性基等の親水性基のウレタン樹脂中の含有量は、水性媒体中のウレタン樹脂の水分散安定性が良好になることから、15～2,000mmol/kgの範囲が好ましい。
- [0038] 前記親水性基は、ウレタン樹脂の製造に用いるポリオールやポリイソシアネートの一部又は全部に親水性基を有するポリオールやポリイソシアネートを用いることによって、ウレタン樹脂中に導入することができる。
- [0039] 前記親水性基を有するウレタン樹脂の重量平均分子量としては、造膜性に優れ、かつ耐湿熱性、耐水性、耐熱性に優れた皮膜を形成可能なプライマー樹脂組成物(b)が得られることから、5,000～500,000の範囲が好ましく、20,000～100,000の範囲がより好ましい。
- [0040] 前記ビニル樹脂としては、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香環を有するビニル単量体を共重合したビニル樹脂が好ましい。前記ビニル樹脂を製造する際には、前記芳香環を含有するビニル単量体とともに、(メタ)アクリル酸アルキルエステル等のその他各種ビニル単量体を共重合することができる。また、前記ビニル樹脂の具体例としては、ブタジエンスチレン共重合体、アクリルースチレン共重合体等が挙げられる。
- [0041] 前記プライマー樹脂組成物(b)としては、塗工性が良好になることから、前記プライマー中に前記樹脂を1～70質量%含有するものが好ましく、1～20質量%含有するものより好ましい。
- [0042] また、前記プライマー樹脂組成物(b)に使用可能な溶媒としては、各種有機溶剤、水性媒体が挙げられる。前記有機溶剤としては、例えば、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等が挙げられ、前記水性媒体としては、水、水と混和する有機溶剤、及び、これらの混合物が挙げられる。
- [0043] 前記の水と混和する有機溶剤としては、例えば、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、エチルカルビトール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のアルコール溶剤；アセトン、メチルエチルケ

トン等のケトン溶剤；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のアルキレングリコール溶剤；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール溶剤；N-メチル-2-ピロリドン等のラクタム溶剤などが挙げられる。

[0044] また、前記樹脂は、必要に応じて、例えば、アルコキシシリル基、シラノール基、水酸基、アミノ基等の架橋性官能基を有していてもよい。これらの架橋性官能基により形成される架橋構造は、前記流動体が塗工される前に、すでに架橋構造を形成していてもよく、また、前記流動体が塗工された後、例えば焼成工程等における加熱によって架橋構造を形成してもよい。

[0045] 前記プライマー樹脂組成物（b）には、必要に応じて、架橋剤をはじめ、pH調整剤、皮膜形成助剤、レベリング剤、増粘剤、撥水剤、消泡剤等の公知のものを適宜添加して使用してもよい。

[0046] 前記架橋剤としては、例えば、金属キレート化合物、ポリアミン化合物、アジリジン化合物、金属塩化合物、イソシアネート化合物等が挙げられ、25～100℃程度の比較的低温で反応し架橋構造を形成する熱架橋剤；メラミン系化合物、エポキシ系化合物、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物、ブロックイソシアネート化合物等の100℃以上の比較的高温で反応し架橋構造を形成する熱架橋剤；各種光架橋剤が挙げられる。

[0047] 前記架橋剤は、種類等によって異なるものの、密着性に優れた導電性パターンを形成できることから、前記プライマーに含まれる樹脂の合計100質量部に対して、0.01～60質量部の範囲で用いることが好ましく、0.1～10質量部の範囲で用いることがより好ましく、0.1～5質量部の範囲で用いることがさらに好ましい。

[0048] 前記架橋剤を用いた場合、後述する金属層（C）を形成する前に、プライマー層（B）に架橋構造を形成しておいても、後述する金属層（C）を形成した後、例えば、焼成工程等における加熱によって、プライマー層（B）に架橋構造を形成してもよい。

[0049] 前記金属層（C）は、前記プライマー層（B）上に形成されたものであり、前記金属層（C）を構成する金属としては、遷移金属又はその化合物が挙げられ、中でもイオン性の遷移金属が好ましい。このイオン性の遷移金属としては、銅、銀、金、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト等が挙げられる。これらのイオン性の遷移金属の中でも、銅、銀、金は、電気抵抗が低く、腐食に強い導電性パターンが得られることから好ましい。また、前記金属層（C）は多孔質状のものが好ましく、この場合、その層中に空隙を有する。

[0050] また、前記金属めっき層（D）を構成する金属としては、銅、ニッケル、クロム、コバルト、スズ等が挙げられる。これらの中でも、電気抵抗が低く、腐食に強い導電性パターンが得られることから銅が好ましい。

[0051] 本発明の積層体においては、前記金属層（C）中に存在する空隙に金属めっき層（D）を構成する金属が充填されていることが好ましく、前記透明基材（A）と前記金属層（C）との界面近傍に存在する前記金属層（C）中の空隙まで、前記金属めっき層（D）を構成する金属が充填されているものが、前記金属層（C）と前記金属めっき層（D）との密着性がより向上するため好ましい。

[0052] 本発明の積層体の製造方法としては、まず、透明基材（A）の上に、プライマー層（B）を形成し、その後、ナノサイズの金属ナノ粒子（c）を含有する流動体を塗工し、流動体中に含まれる有機溶剤等を乾燥により除去することによって、金属層（C）を形成した後、電解又は無電解めっきにより前記金属めっき層（D）を形成する方法が挙げられる。この金属層（C）の形成の際、金属ナノ粒子（c）を含有する流動体をプライマー層（B）の上に塗工、乾燥して、金属層（C'）を形成した後、焼成して前記金属層（C'）中に存在する分散剤を含む有機化合物を除去して空隙を形成して多孔質状の金属層（C）とすることで、前記金属めっき層（D）との密着性が向上することから好ましい。

[0053] 前記金属層（C）の形成に用いる前記金属ナノ粒子（c）の形状は、粒子

状又繊維状のものが好ましい。また、前記金属ナノ粒子（c）の大きさはナノサイズのものを用いるが、具体的には、前記金属ナノ粒子（c）の形状が粒子状の場合は、微細なメッシュ状の導電性パターンを形成でき、抵抗値をより低減できるため、平均粒子径が1～100nmの範囲が好ましく、1～50nmの範囲がより好ましい。なお、前記「平均粒子径」は、前記導電性物質を分散良溶媒にて希釈し、動的光散乱法により測定した体積平均値である。この測定にはマイクロトラック社製「ナノトラックUPA-150」を用いることができる。

[0054] 一方、前記金属ナノ粒子（c）の形状が繊維状の場合は、微細なメッシュ状の導電性パターンを形成でき、抵抗値をより低減できるため、繊維の直径が5～100nmの範囲が好ましく、5～50nmの範囲がより好ましい。また、繊維の長さは、0.1～100μmの範囲が好ましく、0.1～30μmの範囲がより好ましい。

[0055] 前記流動体中の前記金属ナノ粒子（c）の含有率は、1～90質量%の範囲が好ましく、1～60質量%の範囲がより好ましく、さらに1～10質量%の範囲がより好ましい。

[0056] 前記流動体に配合される成分としては、前記金属ナノ粒子（c）を溶媒中に分散させるための分散剤や溶媒、また必要に応じて、後述する界面活性剤、レベリング剤、粘度調整剤、成膜助剤、消泡剤、防腐剤等が挙げられる。

[0057] 前記金属ナノ粒子（c）を溶媒中に分散させるため、低分子量又は高分子量の分散剤を用いることが好ましい。前記分散剤としては、例えば、ドデカンチオール、1-オクタンチオール、トリフェニルホスフィン、ドデシルアミン、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリビニルピロリドン；ミリスチン酸、オクタン酸、ステアリン酸等の脂肪酸；コール酸、グリシルジン酸、アピンチン酸等のカルボキシル基を有する多環式炭化水素化合物などが挙げられる。これらの中でも、前記金属層（C）を多孔質状とすることで前記金属層（C）と後述する金属めっき層（D）との密着性を向上できることから、高分子分散剤が好ましく、この高分

子分散剤としては、ポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン等のポリアルキレンイミン、前記ポリアルキレンイミンにポリオキシアルキレンが付加した化合物、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、前記ウレタン樹脂や前記アクリル樹脂にリン酸基を含有する化合物等が挙げられる。

[0058] 上記のように、前記分散剤に高分子分散剤を用いることで、低分子分散剤と比較して、前記金属層（C）中の分散剤を除去して多孔質状とし、その空隙サイズを大きくすることができ、ナノオーダーからサブミクロンオーダーの大きさの空隙を形成することができる。この空隙に後述する金属めっき層（D）を構成する金属が充填されやすくなり、充填された金属がアンカーとなり、前記金属層（C）と後述する金属めっき層（D）との密着性を大幅に向上することができる。

[0059] 前記金属ナノ粒子（c）を分散させるために必要な前記分散剤の使用量は、前記金属ナノ粒子（c）100質量部に対し、0.01～50質量部が好ましく、0.01～10質量部がより好ましい。

[0060] また、前記金属層（C）と後述する金属めっき層（D）との密着性をより向上する目的で、焼成により分散剤を除去して多孔質状の前記金属層（C）を形成する場合は、前記ナノサイズの金属粉100質量部に対し、0.1～10質量部が好ましく、0.1～5質量部がより好ましい。

[0061] 前記流動体に用いる溶媒としては、水性媒体や有機溶剤を用いることができる。前記水性媒体としては、例えば、蒸留水、イオン交換水、純水、超純水等が挙げられる。また、前記有機溶剤としては、アルコール化合物、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物等が挙げられる。

[0062] 前記アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブチルアルコール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ヘプタノール、ヘキサノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール、ステアリルアルコール、アリルアルコール、シクロヘキサノール、テルピネオール、ター

ピネオール、ジヒドロターピネオール、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、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジ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モノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリ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プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

[0063] また、前記流動体には、上記の金属粉、溶媒の他に、必要に応じてエチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、イソプレングリコール等を用いることができる。

[0064] 前記界面活性剤としては、一般的な界面活性剤を用いることができ、例えば、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ヘキサメタリン酸塩等が挙げられる。

[0065] 前記レベリング剤としては、一般的なレベリング剤を用いることができ、例えば、シリコン系化合物、アセチレンジオール系化合物、フッ素系化合物等が挙げられる。

[0066] 前記粘度調整剤としては、一般的な増粘剤を用いることができ、例えば、アルカリ性に調整することによって増粘可能なアクリル重合体や合成ゴムラテックス、分子が会合することによって増粘可能なウレタン樹脂、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、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、水添加ヒマシ油、アマイドワックス、酸化ポリエチレン、金属石鹼、ジベンジリデンソルビトールなどが挙げられる。

[0067] 前記成膜助剤としては、一般的な成膜助剤を用いることができ、例えば、アニオン系界面活性剤（ジオクチルスルホコハク酸エステルソーダ塩など）

、疎水性ノニオン系界面活性剤（ソルビタンモノオレエートなど）、ポリエーテル変性シロキサン、シリコンオイル等が挙げられる。

[0068] 前記消泡剤としては、一般的な消泡剤を用いることができ、例えばシリコン系消泡剤や、ノニオン系界面活性剤、ポリエーテル、高級アルコール、ポリマー系界面活性剤等が挙げられる。

[0069] 前記防腐剤としては、一般的な防腐剤を用いることができ、例えば、イソチアゾリン系防腐剤、トリアジン系防腐剤、イミダゾール系防腐剤、ピリジン系防腐剤、アゾール系防腐剤、ヨード系防腐剤、ピリチオン系防腐剤等が挙げられる。

[0070] 前記流動体の粘度（25℃でB型粘度計を用いて測定した値）は、0.1～500,000 mPa・sの範囲が好ましく、0.5～10,000 mPa・sの範囲がより好ましい。また、前記流動体を、後述するインクジェット印刷法、凸版反転印刷等の方法によって塗工（印刷）する場合には、その粘度は5～20 mPa・sの範囲が好ましい。

[0071] 前記プライマー層（B）の上に前記流動体を塗工や印刷する方法としては、例えば、インクジェット印刷法、反転印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、ダイコート法、スリットコート法、ロールコート法、ディップコート法、パッド印刷、フレキソ印刷法等が挙げられる。

[0072] これらの塗工方法の中でも、電子回路等の高密度化を実現する際に求められる0.01～100 μm程度の細線状でパターン化された前記金属層（C）を形成する場合には、インクジェット印刷法、反転印刷法を用いることが好ましい。

[0073] 前記インクジェット印刷法としては、一般にインクジェットプリンターといわれるものを用いることができる。具体的には、コニカミノルタEB100、XY100（コニカミノルタI J株式会社製）、ダイマティックス・マテリアルプリンターDMP-3000、ダイマティックス・マテリアルプリンターDMP-2831（富士フィルム株式会社製）等が挙げられる。

- [0074] また、反転印刷法としては、凸版反転印刷法、凹版反転印刷法が知られており、例えば、各種ブランケットの表面に前記流動体を塗工し、非画線部が突出した版と接触させ、前記非画線部に対応する流動体を前記版の表面に選択的に転写させることによって、前記ブランケット等の表面に前記パターンを形成し、次いで、前記パターンを、前記透明基材層（A）の上（表面）に転写させる方法が挙げられる。
- [0075] また、透明の成形品へのパターンの印刷については、パッド印刷法が知られている。凹版の上にインクを載せ、スキージで書き取ることでインクを均質に凹部に充填し、インクを載せた版上に、シリコンゴムやウレタンゴム製のパッドを押し当て、パターンをパッド上に転写し、透明の成形品へ転写させる方法が挙げられる。
- [0076] 前記金属層（C）の単位面積当たりの質量は、 $1 \sim 30,000 \text{ mg/m}^2$ の範囲が好ましく、 $1 \sim 5,000 \text{ mg/m}^2$ の範囲が好ましい。前記金属層（C）の厚さは、前記金属めっき層（C）の形成する際のめっき処理工程における処理時間、電流密度、めっき用添加剤の使用量等を制御することによって調整することができる。
- [0077] 本発明の積層体を後述するメタルメッシュとして用いる場合、前記金属層（C）、前記金属めっき層（D）等を後述するエッチングにより除去し、メッシュ状のパターンを形成してメタルメッシュを作製する方法がある。この際、エッチングにより前記金属層（C）を除去しやすく、非パターン部（エッチング部）の透明性をより向上できることから、前記金属層（C）の単位面積当たりの質量は少ない方が好ましく、具体的には $1 \sim 2,000 \text{ mg/m}^2$ の範囲が好ましく、 $10 \sim 1,000 \text{ mg/m}^2$ の範囲がより好ましい。
- [0078] 本発明の積層体を構成する金属めっき層（D）は、例えば、前記積層体を導電性パターン等に用いる場合に、長期間にわたり断線等を生じることなく、良好な通電性を維持可能な信頼性の高い配線パターンを形成することを目的として設けられる層である。
- [0079] 前記金属めっき層（D）は、前記金属層（C）の上に形成される層である

が、その形成方法としては、めっき処理によって形成する方法が好ましい。
このめっき処理としては、例えば、電解めっき法、無電解めっき法等の湿式めっき法、スパッタリング法、真空蒸着法等の乾式めっき法などが挙げられる。また、これらのめっき法を2つ以上組み合わせて、前記金属めっき層（D）を形成しても構わない。

[0080] 上記の無電解めっき法は、例えば、前記金属層（C）を構成する金属に、無電解めっき液を接触させることで、無電解めっき液中に含まれる銅等の金属を析出させ金属皮膜からなる無電解めっき層（皮膜）を形成する方法である。

[0081] 前記無電解めっき液としては、例えば、銅、ニッケル、クロム、コバルト、スズ等の金属と、還元剤と、水性媒体、有機溶剤等の溶媒とを含有するものが挙げられる。

[0082] 前記還元剤としては、例えば、ジメチルアミノボラン、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、ジメチルアミンボラン、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、水素化ホウ素ナトリウム、フェノール等が挙げられる。

[0083] また、前記無電解めっき液としては、必要に応じて、酢酸、蟻酸等のモノカルボン酸；マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸化合物；リンゴ酸、乳酸、グリコール酸、グルコン酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸化合物；グリシン、アラニン、イミノジ酢酸、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノ酸化合物；イミノジ酢酸、ニトリロトリ酢酸、エチレンジアミンジ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸等のアミノポリカルボン酸化合物などの有機酸、又はこれらの有機酸の可溶性塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等のアミン化合物等の錯化剤を含有するものを用いることができる。

[0084] 前記無電解めっき液は、20～98℃の範囲で用いることが好ましい。

[0085] 前記電解めっき法は、例えば、前記金属層（C）を構成する金属、又は、

前記無電解処理によって形成された無電解めっき層（皮膜）の表面に、電解めっき液を接触した状態で通電することにより、前記電解めっき液中に含まれる銅等の金属を、カソードに設置した前記金属層（C）を構成する導電性物質又は前記無電解処理によって形成された無電解めっき層（皮膜）の表面に析出させ、電解めっき層（金属皮膜）を形成する方法である。

[0086] 前記電解めっき液としては、例えば、銅、ニッケル、クロム、コバルト、スズ等の金属の硫化物と、硫酸と、水性媒体とを含有するもの等が挙げられる。具体的には、硫酸銅と硫酸と水性媒体とを含有するものが挙げられる。

[0087] 前記電解めっき液は、20～98℃の範囲で用いることが好ましい。

[0088] 上記電解めっき処理法では、毒性の高い物質を用いることなく、作業性がよいため、電解めっき法を用いた銅からなる金属めっき層（D）を形成することが好ましい。

[0089] また、前記乾式めっき処理工程としては、スパッタリング法、真空蒸着法等を用いることができる。前記スパッタリング法は、真空中で不活性ガス（主にアルゴン）を導入し、金属めっき層（D）を形成材料に対してマイナスイオンを印加してグロー放電を発生させ、次いで、前記不活性ガス原子をイオン化し、高速で前記金属めっき層（D）の形成材料の表面にガスイオンを激しく叩きつけ、金属めっき層（D）の形成材料を構成する原子及び分子を弾き出し勢いよく前記金属層（C）の表面に付着させることにより金属めっき層（D）を形成する方法である。

[0090] スパッタリング法による前記金属めっき層（D）の形成材料としては、例えば、クロム、銅、チタン、銀、白金、金、ニッケルクロム合金、ステンレス、銅－亜鉛合金、インジウムチンオキサイド（ITO）、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化ニオブ、酸化亜鉛等が挙げられる。

[0091] 前記スパッタリング法によりめっき処理する際には、例えば、マグネトロンスパッタ装置等を用いることができる。

[0092] 前記金属めっき層（D）の厚さは、1～50 μmの範囲が好ましい。前記金属めっき層（D）の厚さは、前記金属めっき層（D）の形成する際のめっ

き処理工程における処理時間、電流密度、めっき用添加剤の使用量等を制御することによって調整することができる。

[0093] 本発明の積層体の前記金属層（C）及び前記金属層（D）をメタルメッシュとしてパターンニングする場合、前記金属めっき層（D）の厚さは、通常0.1～18 μm の範囲が好ましく、さらにエッチング後の配線幅を小さくするためには、金属めっき（D）が薄膜である方が良く、0.1～5 μm の範囲が好ましく、0.5～3 μm がより好ましい。また、メタルメッシュ部の線幅は、より透明性を向上できるため、0.1～10 μm の範囲が好ましく、0.5～3 μm の範囲がより好ましい。

[0094] 本発明の積層体の前記金属層（C）及び前記金属めっき層（D）をメタルメッシュとしてパターンニングし、タッチパネルとして用い、前記透明基材（A）の前記金属めっき層（D）等を形成した面を外側（見る側）にしてディスプレイに設置する場合、ディスプレイの視認性を向上するため、前記金属めっき層（D）の上に、さらに黒化層（E）を形成することが好ましい。これは、例えば、金属めっき層（D）が銅の場合、銅による外光の反射でメッシュ状の配線が見えてしまう場合、前記金属めっき層（D）上に黒化層（E）を設けて黒色にすることで、外光の反射を防止でき、メッシュ状の配線が見えにくくなり、ディスプレイの視認性が向上する。

[0095] 本発明の積層体をメタルメッシュとする場合のその製造方法としては、透明基材（A）の両面又は片面にプライマー樹脂組成物（b）を塗工し、乾燥することによってプライマー層（B）を形成し、前記プライマー層（B）の上に金属ナノ粒子（c）を含有する流動体を塗工し、乾燥することによって金属層（C）を形成し、前記金属層（C）の上に電解めっき法、無電解めっき法又はこれらの組み合わせにより金属めっき層（D）を形成した後、前記金属層（C）及び前記金属めっき層（D）の不要な部分をエッチング剤により除去してメッシュ状の導電性パターンを形成する方法が挙げられる。また、前記透明基材（A）の両面に前記金属めっき層（D）等を形成し、そのメタルメッシュをディスプレイのタッチパネルとして用いる場合、ディスプレ

イの視認性がより向上することから、ディスプレイに設置する際に外側（見る側）となる面の前記金属めっき層（D）の上に黒化層（E）を形成した後、不要な部分をエッチング剤により除去してメッシュ状の導電性パターンを形成することが好ましい。

[0096] また、メタルメッシュの製造方法として、透明基材（A）の両面又は片面にプライマー樹脂組成物（b）を塗工し、乾燥することによってプライマー層（B）を形成し、前記プライマー層（B）の上に金属ナノ粒子（c）を含有する流動体を印刷し、乾燥することによってメッシュ状のパターンである金属層（C）を形成し、前記金属層（C）の上に電解めっき法、無電解めっき法又はこれらの組み合わせにより金属めっき層（D）を形成する方法も挙げられる。また、前記透明基材（A）の両面に前記金属めっき層（D）等を形成し、そのメタルメッシュをディスプレイのタッチパネルとして用いる場合、ディスプレイの視認性がより向上することから、ディスプレイに設置する際に外側（見る側）となる面の前記金属めっき層（D）の上に黒化層（E）を形成することが好ましい。

[0097] 前記透明基材（A）の両面に、プライマー層（B）、金属層（C）、金属めっき層（D）等を形成し、両面に導電性パターンを形成し、メタルメッシュとする場合、図3のように一方の面と他方の面に、ストライプ状の導電性パターンとし、互いに直交させて形成することが好ましい。

[0098] 前記黒化層（E）は、湿式法又は乾式法で形成できる。

[0099] 前記湿式法としては、例えば、特許第5862916号公報に記載の方法を用いることができる。具体的には、パラジウム、ルテニウム及び銀からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物と、ハロゲン化物、窒素原子を含む化合物からなる黒化処理液により黒化層（E）を形成する方法が挙げられる。また、前記金属層（D）が銅の場合、次亜塩素酸塩、亜塩素酸塩等を用いて銅表面を酸化処理して黒色の酸化銅を生成する方法や、硫化物水溶液を用いて黒色の硫化銅を生成する方法により、前記黒化層（E）を形成する方法が挙げられる。

- [0100] また、コバルト-銅合金めっきによっても前記黒化層（E）を形成できる。さらにその上に防錆処理としてクロメート処理をしてもよい。なお、クロメート処理は、クロム酸もしくは重クロム酸塩を主成分とする溶液中に浸漬し、乾燥させて防錆被膜を形成するものである。
- [0101] 前記乾式法としては、例えば、スパッタ法や蒸着法により前記黒化層（E）を形成する方法が挙げられる。この場合に用いる化合物としては、窒化銅、酸化銅、窒化ニッケル、及び酸化ニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1つの金属化合物が挙げられる。
- [0102] 前記黒化層（E）の厚さとしては、メッシュ状の配線が見えにくくなればよく、20～500nmの範囲が好ましく、20～100nmの範囲がより好ましい。
- [0103] 上記の方法により得られた本発明の積層体は、導電性パターンとして用いることが可能である。本発明の積層体を導電性パターンに用いる場合、形成しようとする所望のパターン形状に対応した位置に、前記金属層（C）を形成するため、前記金属粉を含有する流動体を塗工することによって、所望のパターンを有する導電性パターンを製造することができる。
- [0104] また、前記導電性パターンは、例えば、サブトラクティブ法、セミアディティブ法等のフォトリソエッチング法、又は金属層（C）の印刷パターン上にめっきする方法によって製造することができる。
- [0105] 前記サブトラクティブ法は、予め製造した本発明の積層体を構成する金属めっき層（D）（黒化層（E）を形成した場合は、黒化層（E））の上に、所望のパターン形状に対応した形状のエッチングレジスト層を形成し、その後の現像処理によって、前記レジストの除去された部分の前記金属層（C）、前記金属めっき層（D）等を薬液で溶解し除去することによって、所望のパターンを形成する方法である。前記薬液としては、塩化銅、塩化鉄等を含有する薬液を用いることができる。
- [0106] 前記セミアディティブ法は、前記透明基材（A）の両面又は片面に前記プライマー層（B）及び前記金属層（C）を形成し、前記金属層（C）の表面

に、所望のパターンに対応した形状のめっきレジスト層を形成し、次いで、電解めっき法、無電解めっき法又はそれらの組み合わせによって金属めっき層（D）を形成した後、前記めっきレジスト層とそれに接触した前記金属層（C）とを薬液等に溶解し除去し、形成した前記めっき層（D）の上に、必要に応じて前記黒化層（E）を形成することによって、所望のパターンを形成する方法である。

[0107] また、前記金属層（C）の印刷パターン上にめっきする方法は、前記透明基材（A）の両面又は片面に形成した前記プライマー層（B）の上に、インクジェット法、反転印刷法等で前記金属層（C）のパターンを印刷し、前記金属層（C）の表面に、電解めっき法、無電解めっき法又はそれらの組み合わせによって前記金属めっき層（D）を形成し、その上に必要に応じて前記黒化層（E）を形成することによって、所望のパターンを形成する方法である。

[0108] 上記の方法で得られた本発明の積層体は、従来の蒸着法やスパッタ法で銅層を形成する方法に比べ、透明基材と金属めっき層の密着性にきわめて優れ、エッチング剤により導電性パターンを形成した後の非パターン部の透明性に優れる。また、本発明の積層体を用いてメッシュ状の導電性パターンを形成した際、前記導電性パターンを形成していない面から見た場合に、メッシュ状の導電性パターンが見えにくいという特長がある。したがって、本発明の積層体は、例えば、導電性パターン、タッチパネル向け導電性フィルム、タッチパネル用メタルメッシュ、電子回路、有機太陽電池、電子端末、有機EL素子、有機トランジスタ、フレキシブルプリント基板、非接触ICカード等のRFID、電磁波シールドなどの配線部材として好適に用いることができる。特に、透明性が要求されるタッチパネル等の用途に最適である。

実施例

[0109] 以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

[0110] [樹脂組成物（R-1）の調製]

温度計、窒素ガス導入管、攪拌機を備えた反応容器中で窒素ガスを導入し

ながら、テレフタル酸 830 質量部、イソフタル酸 830 質量部、1, 6-ヘキサンジオール 685 質量部、ネオペンチルグリコール 604 質量部及びジブチル錫オキサイド 0.5 質量部を仕込み、180~230℃で酸価が1以下になるまで230℃で15時間重縮合反応を行い、水酸基価 55.9、酸価 0.2 のポリエステルポリオールを得た。

[0111] 上記のポリエステルポリオール 1000 質量部を減圧下 100℃で脱水し、80℃まで冷却した後、メチルエチルケトン 883 質量部を加え十分攪拌、溶解し、2, 2-ジメチロールプロピオン酸 80 質量部を加え、次いでイソホロンジイソシアネート 244 質量部を加えて70℃で8時間反応させた。

[0112] 前記反応終了後、40℃まで冷却し、トリエチルアミン 60 質量部加えて中和した後、水 4700 質量部と混合し透明な反応生成物を得た。

[0113] 前記反応生成物から、40~60℃の減圧下でメチルエチルケトンを除去し、次いで、水を混合することで、不揮発分 10 質量%、重量平均分子量 50000 の樹脂組成物 (R-1) を得た。

[0114] [樹脂組成物 (R-2) の調製]

攪拌機を備えた耐熱重合装置に、水 90 質量部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム (ダウケミカル社製「ダウファックス 2A-1」) 0.7 質量部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム 0.15 質量部、ブタジエン 29 質量部、スチレン 68 質量部、アクリル酸 3 質量部を仕込み攪拌を開始した。その後、60℃まで昇温し、温度が安定したら過硫酸アンモニウム 0.15 質量部を添加し、重合を開始した。60℃で3時間重合を進めた後、75℃に昇温し、さらに6時間重合した。その後、30℃まで冷却し、25質量%アンモニア水と水を添加することで、pHと固形分を調整し、pH 7、固形部 10%の樹脂組成物 (R-2) を得た。

[0115] [樹脂組成物 (R-3) の調製]

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、単量体混合物滴下用滴下漏斗及び重合触媒滴下用滴下漏斗を備えた反応容器に、酢酸エチル 180 質量部

を入れ、窒素を吹き込みながら80℃まで昇温した。80℃まで昇温した反応容器内に、攪拌下、メタクリル酸メチル90質量部、アクリル酸n-ブチル10質量部を含有するビニル単量体混合物と、アゾイソブチロニトリル1質量部及び酢酸エチル20質量部を含有する重合開始剤溶液を、各々別の滴下漏斗から反応容器内温度を80±1℃に保ちながら240分間かけて滴下し重合した。滴下終了後、同温度にて120分間攪拌した後、前記反応容器内の温度を30℃に冷却した。次いで、不揮発分が10質量%になるように酢酸エチルを加え、200メッシュ金網で濾過することによって、樹脂組成物(R-3)を得た。

[0116] [流動体(1)の調製]

特許第4573138号公報記載の実施例1にしたがって、銀ナノ粒子とカチオン性基(アミノ基)を有する有機化合物の複合体である灰緑色の金属光沢があるフレーク状の塊からなるカチオン性銀ナノ粒子を得た。その後、この銀ナノ粒子の粉末を、エチレングリコール45質量部と、イオン交換水55質量部との混合溶媒に分散させて、固形分が3質量%の流動体(1)を調製した。

[0117] [実施例1]

透明基材(東レ株式会社製「ルミラー50T-60」、ポリエチレンテレフタレートフィルム、厚さ50μm;以下、「PET基材」と略記する。)の表面に、上記で調製した樹脂組成物(R-1)を、バーコーターを用いて、その乾燥後の厚さが0.5μmとなるように塗工した。次いで、熱風乾燥機を用いて80℃で5分間乾燥することによって、PET基材の表面にプライマー層を形成した。

[0118] 次に、前記プライマー層の表面に、上記で得られた流動体(1)を、バーコーターを用いて縦30cm、横20cmの面積に全面塗工した。次いで、80℃で5分間焼成することによって、前記金属層(C)に相当する銀層(単位面積当たりの質量:200mg/m²)形成した。

[0119] 次に、上記で得られた前記金属層（C）に相当する銀層に無電解銅めっきを行った。無電解銅めっき液（奥野製薬工業株式会社製「OIC銅パー」、 $\text{pH} 12.5$ ）中に 55°C で20分間浸漬し、無電解銅めっきを行った。次いで、この無電解銅めっきで得られた銅層をカソード側に設定し、含リン銅をアノード側に設定し、硫酸銅を含有する電解めっき液を用いて電流密度 2.5 A/dm^2 で4分間電解めっきを行うことによって、前記銀層の表面に、前記金属層（D）に相当する銅めっき層（合計厚さ $2\text{ }\mu\text{m}$ ）を形成した。前記電解めっき液としては、硫酸銅 70 g/L 、硫酸 200 g/L 、塩素イオン 50 mg/L 、添加剤（奥野製薬工業（株）製「トップルチナSF-M」） 5 ml/L を用いた。

[0120] 次に、前記銅めっき層を、塩化パラジウム 0.1 mol/L 、塩酸 100 g/L 、塩化アンモニウム 100 g/L 、ジエチレントトラミン 5 g/L を混合した水溶液に 30°C で3分間浸漬することにより、前記銅めっき層の表面に黒化層を形成した。

[0121] 以上の方法によって、透明基材（A）、プライマー層（B）、金属層（C）、金属めっき層（D）、黒化層（E）の順に各層が積層された積層体（1）を得た。

[0122] [実施例2]

前記樹脂組成物（R-1）の代わりに樹脂組成物（R-2）を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法によって、積層体（2）を得た。

[0123] [実施例3]

前記樹脂組成物（R-1）の代わりに樹脂組成物（R-3）を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法によって、積層体（3）を得た。

[0124] [比較例1]

PET基材の表面に、電子ビーム（EB）蒸着法で銅の厚さが $2\text{ }\mu\text{m}$ になるように蒸着を行い、銅蒸着層を形成した。その際、電子ビームの出力は成膜幅に対して 53.5 kW/m とした。

[0125] 次に、前記銅めっき層を、塩化パラジウム 0.1 mol/L 、塩酸 100

g/L、塩化アンモニウム100 g/L、ジエチレントトラミン5 g/Lを混合した水溶液に30℃で3分間浸漬することにより、前記銅めっき層の表面に黒化層を形成した。

[0126] 以上の方法によって、透明基材（A）、金属めっき層（D）、黒化層（E）の順に各層が積層された積層体（R1）を得た。

[0127] [比較例2]

前記樹脂組成物（R-1）を使用せず、プライマー層（B）を形成しないこと以外は実施例1と同様の方法によって、積層体（R2）を得た。

[0128] 上記の実施例1～3及び比較例1～2で得られた積層体（1）～（3）、（R1）及び（R2）について、下記の測定及び評価を行った。

[0129] <ピール強度測定による密着性評価>

IPC-TM-650、NUMBER 2.4.9に準拠した方法により、ピール強度を測定した。測定に用いるリード幅は1 mm、そのピールの角度は90°とした。なお、ピール強度は、前記めっき層の厚さが厚くなるほど高い値を示す傾向にあるが、本発明でのピール強度の測定は、電解銅めっきを追加で行い、銅膜厚15 μmに置ける測定値を基準として実施した。

[0130] <L*a*b*表色系による明度評価>

コニカミノルタ株式会社製CM3500dを用い、JIS Z 8722に準拠し測定した。測定は、前記透明基材のプライマー層等が形成された面とは反対側から測定した。

[0131] <透明基材の透過率測定>

分光光度計（株式会社島津製作所製「MPC-3100」）を用いて、波長500～550 nmの透過率を測定し、最も透過率の高い波長の透過率を採用した。なお、本発明で用いた透明基材（東レ株式会社製「ルミラー50T-60」、厚さ50 μm）は、透過率が88%であった。

[0132] <エッチング後の非パターン部の透過率測定>

上記で得られた積層体を、エッチング剤（第二塩化鉄の30質量%水溶液）を用いて、金属層（C）、金属めっき層（D）及び黒化層（E）を除去し

た後、各層を除去した部分（非パターン部）を、透明基材の透過率と同様の方法で、透過率を測定した。その後、透明基材の透過率と、エッチング後の非パターン部の透過率の値から、下式により保持率を計算した。

式：保持率（％）＝エッチング後の非パターン部の透過率／透明基材の透過率

[0133] ＜メタルメッシュ部の非視認性＞

（実施例 1 ～ 3 のメタルメッシュ部の非視認性）

図 2 に示したように、それぞれの実施例と同様の方法で、PET 基材の両面にプライマー層、銀層及び銅めっき層を順次形成し、銅めっき層の片面のみに黒化層を形成し、積層体を得た。その後、エッチング剤（第二塩化鉄の 30 質量％水溶液）を用いて、図 3、4 及び 5 のような導電性パターンを作製した。なお、導電性パターンのサイズは、配線幅 5 μm 、ピッチを 250 μm 、銅めっき層の厚さ 2 μm のストライプ状とした。また、図 3 のように上面側の導電性パターンは、下面側の導電性パターンに対して、直交したものとした。得られたものの黒化層を形成した側から目視で確認し、メタルメッシュ部（前記上面側及び下面側の導電性パターン）の非視認性（見えにくさ）を下記の基準に従って評価した。

A：全体的に配線パターンが見えなかった。

B：全体的に薄く配線パターンが確認された。

C：全体的に配線パターンが確認された。

[0134] （比較例 1 のメタルメッシュ部の非視認性）

比較例 1 と同様の方法で、PET 基材の両面に銅蒸着層を形成し、銅蒸着層の片面のみに黒化層を形成し、積層体を得た。その後は、上記の実施例 1 ～ 3 と同様の方法で、導電性パターンを形成し、メタルメッシュ部の非視認性を評価した。

[0135] （比較例 2 のメタルメッシュ部の非視認性）

プライマー層を形成しないこと以外は、上記の実施例 1 ～ 3 と同様の方法で、導電性パターンを形成し、メタルメッシュ部の非視認性を評価した。

[0136] 上記で得られた測定、評価結果をまとめたものを表 1 に示す。

[0137] [表1]

表1	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
積層体	(1)	(2)	(3)	(R1)	(R2)
プライマー層(B)	R-1	R-2	R-3	なし	なし
積層体のピール強度(N/m)	620	450	400	30	5
L*a*b*表色系による明度	42	55	52	75	50
エッチング後の 非パターン部の透過率(%)	88	87	85	84	85
エッチング後の 非パターン部の透過率の保持率(%)	100	99	97	95	87
メタルメッシュ部の非視認性	A	A	B	C	A

[0138] 本発明の積層体である実施例 1 ～ 3 で得られた積層体 (1) ～ (3) は、実用上、十分に高いピール強度を有することが確認できた。また、エッチング後の非パターン部の透過率の保持率が高く、エッチング処理しても高い透明性を有することが確認できた。さらに、透明基材の金属めっき層等を形成した面とは反対側から L*a*b*表色系で測定した明度は、55 以下と低く黒色であり、本発明の積層体をメタルメッシュとした際のそのパターンは見えにくく、タッチパネルとして十分に利用可能であることを確認できた。

[0139] 一方、比較例 1 及び 2 で得られた積層体 (R1) 及び (R2) は、ピール強度が低く、実用レベルではないことが確認できた。また、比較例 1 で得られた積層体 (R1) は、銅蒸着層を形成したメタルメッシュとした際のそのパターンは、明度が高い金属銅の色調であり、そのパターンが見えやすく、タッチパネルとして利用するのは不適であることが確認できた。

符号の説明

[0140] 1：黒化層

2：金属めっき層

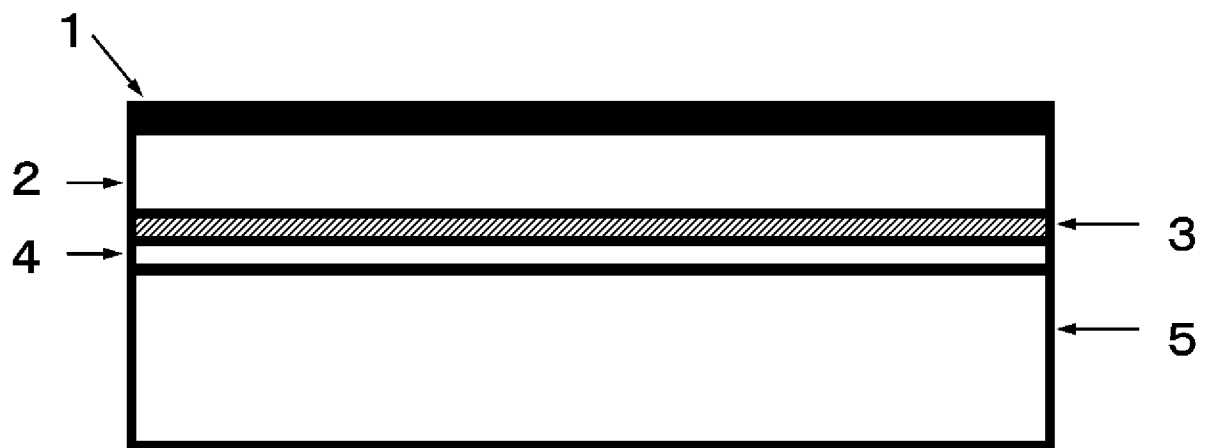
- 3 : 金属層
- 4 : プライマー層
- 5 : 透明基材
- 6 : メタルメッシュ（タッチパネルセンサー）
- 7 : 上面のパターン
- 8 : 下面のパターン

請求の範囲

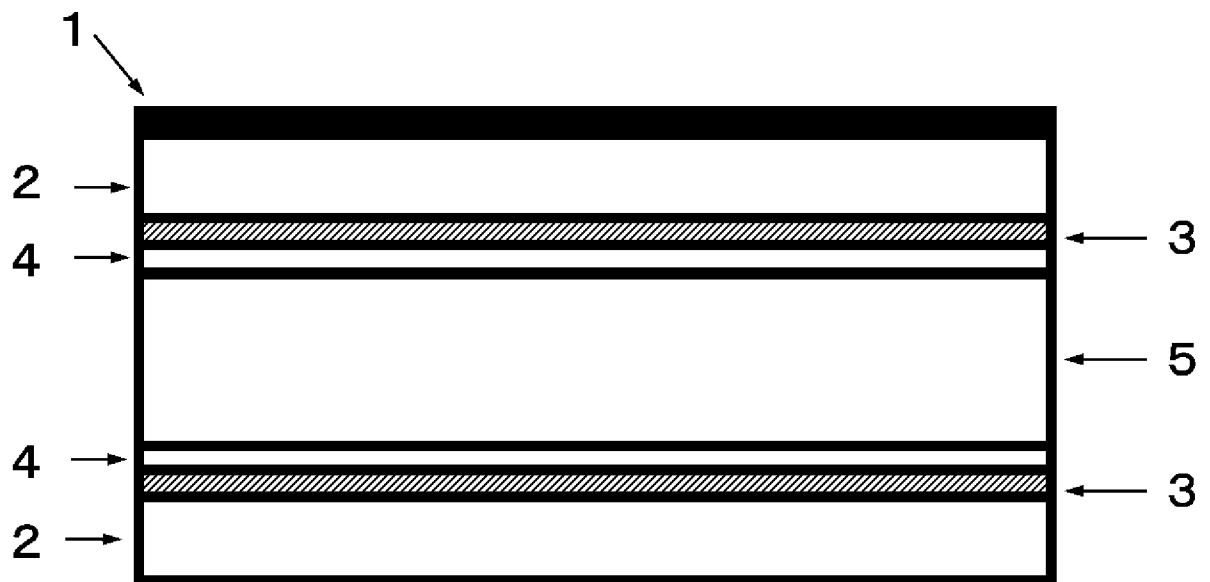
- [請求項1] 透明基材（A）の上に、プライマー層（B）と、金属ナノ粒子（c）により形成された金属層（C）と、金属めっき層（D）とが順次積層されている積層体であって、前記透明基材（A）の前記プライマー層（B）等が形成された面とは反対側から、 $L^*a^*b^*$ 表色系で測定した値の明度（ L^* ）が55以下であることを特徴とする積層体。
- [請求項2] 請求項1記載の積層体の前記プライマー層（B）等が形成された面とは反対面の前記透明基材（A）の上に、さらにプライマー層（B）と、金属ナノ粒子（c）により形成された金属層（C）と、金属めっき層（D）とが順次積層されている積層体。
- [請求項3] 金属めっき層（D）の上に、さらに黒化層（E）を形成した請求項1記載の積層体。
- [請求項4] 2面ある金属めっき層（D）のいずれか一方の上に、さらに黒化層（E）を形成した請求項2記載の積層体。
- [請求項5] 前記透明基材（A）が、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、シクロオレフィンポリマー、ポリメチルメタアクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン及びガラスからなる群から選ばれるものである請求項1～4のいずれか1項記載の積層体。
- [請求項6] 前記プライマー層（B）が、芳香環を有する樹脂により形成されたものである請求項1～5のいずれか1項記載の積層体。
- [請求項7] 前記金属ナノ粒子（c）が、銀、銅、パラジウム、金、ニッケル、白金及びコバルトからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～6のいずれか1項記載の積層体。
- [請求項8] 前記金属層（C）の単位面積当たりの質量が、 $1 \sim 1,000 \text{ mg/m}^2$ の範囲である請求項1～7のいずれか1項記載の積層体。
- [請求項9] 前記金属めっき層（D）が、銅である請求項1～8のいずれか1項記載の積層体。

- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項記載の積層体の金属層（C）、金属めっき層（D）及び黒化層（E）がパターン化されていることを特徴とするメタルメッシュ。
- [請求項11] 請求項10記載のメタルメッシュを有することを特徴とするタッチパネル。

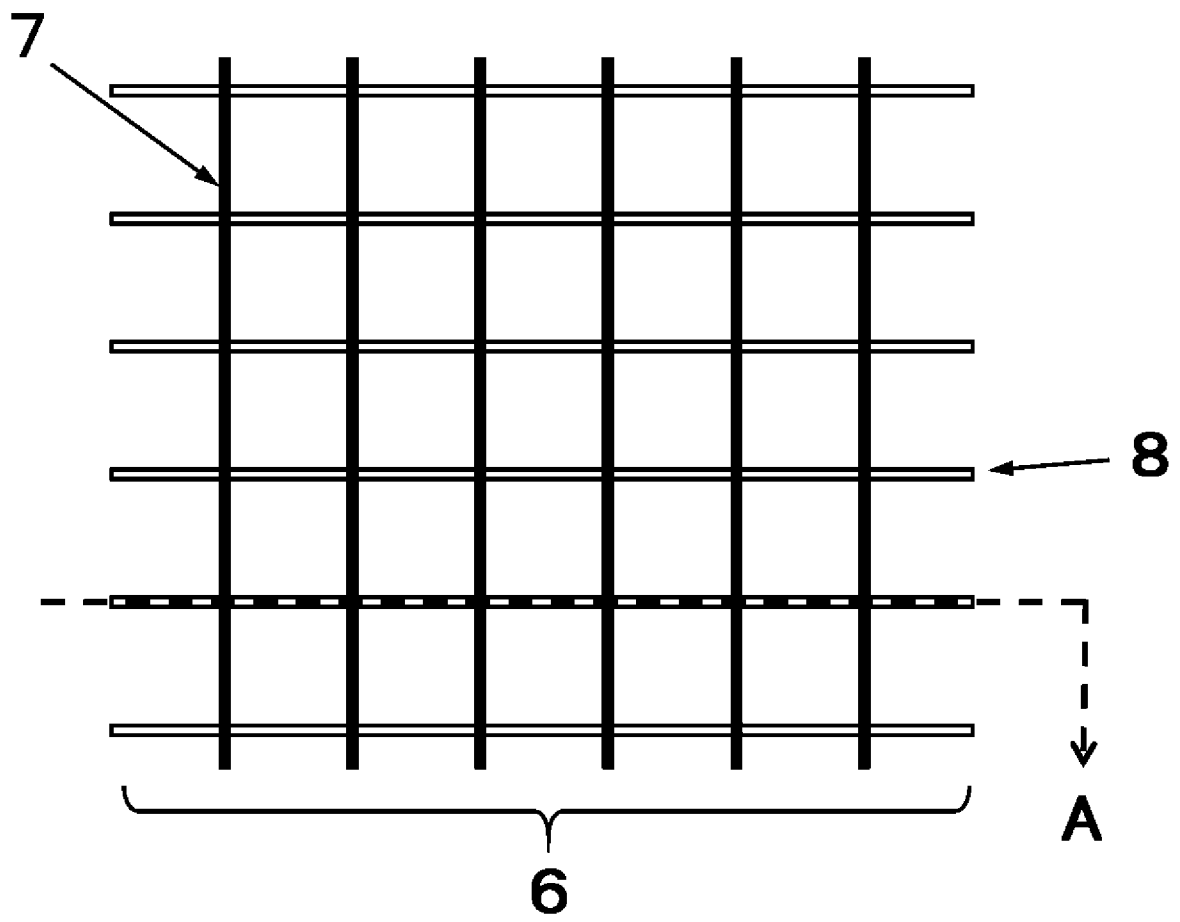
[図1]



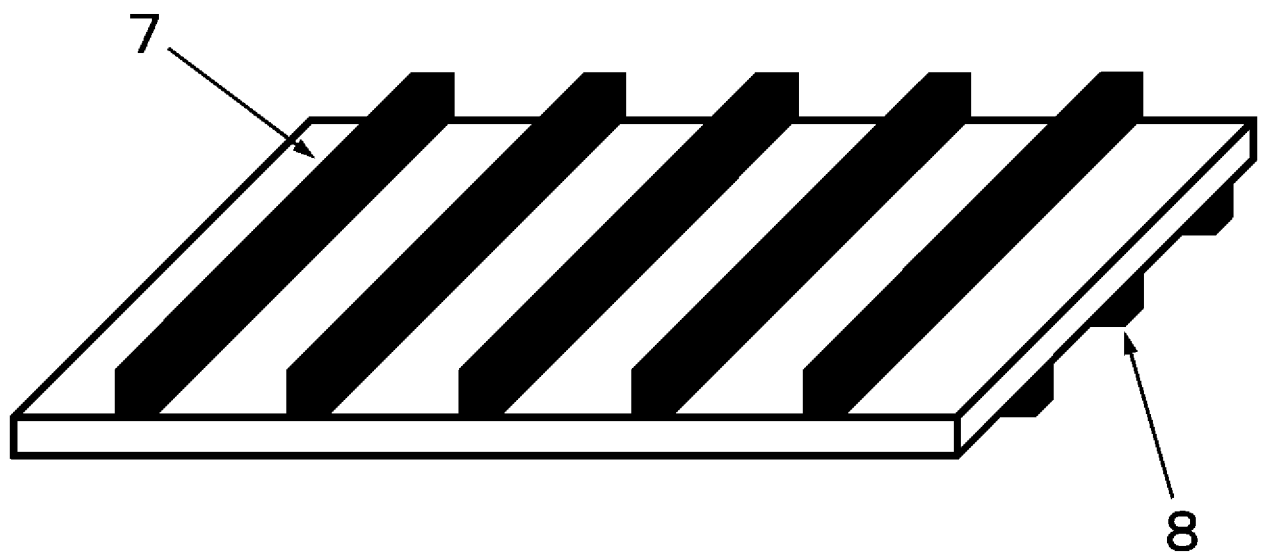
[図2]



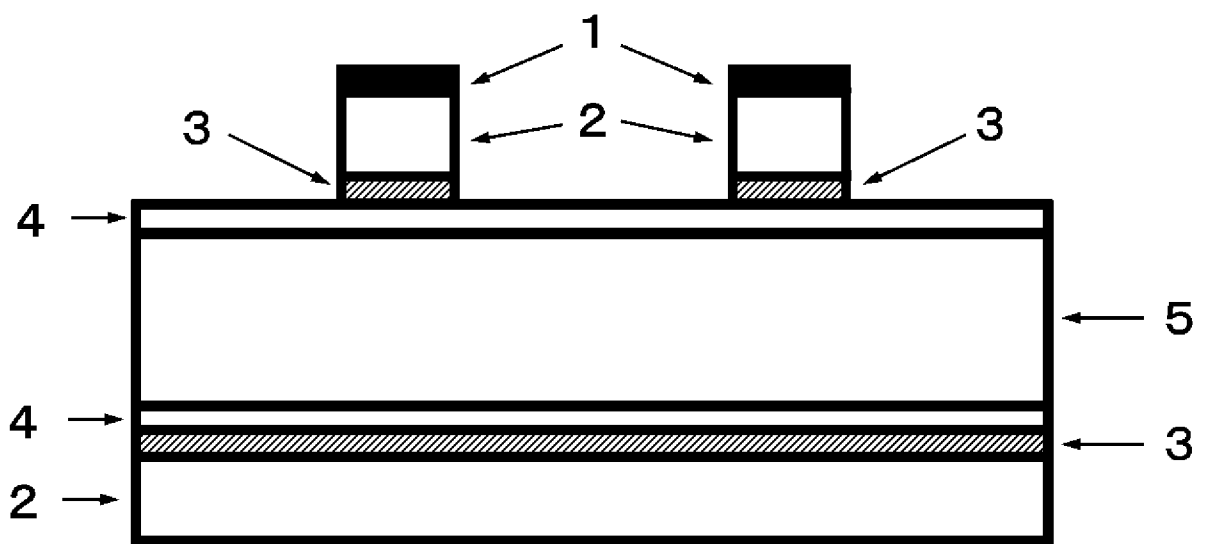
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/027820

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/08(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, C23C18/31(2006.01)i, G06F3/041(2006.01)i, G06F3/044(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)

B32B15/08, B32B7/02, C23C18/31, G06F3/041, G06F3/044

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.
Y	JP 2001-156490 A (NISSHA Printing Co., Ltd.), 08 June 2001 (08.06.2001), paragraphs [0001], [0014] to [0030]; fig. 2, 4 (Family: none)	1-11
Y	JP 2015-25198 A (DIC Corp.), 05 February 2015 (05.02.2015), paragraphs [0019] to [0051] & US 2016/0215399 A1 paragraphs [0024] to [0057] & WO 2014/203843 A1 & EP 2930256 A1 & KR 10-2015-0083934 A & CN 104903492 A	1-11

☒ 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
22 September 2017 (22.09.17)

Date of mailing of the international search report
03 October 2017 (03.10.17)

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/JP2017/027820

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-540331 A (LG Chem, Ltd.), 31 October 2013 (31.10.2013), paragraphs [0011] to [0097]; fig. 1 to 7 & US 2013/0215067 A1 paragraphs [0024] to [0113] & WO 2012/053818 A2 & EP 2631751 A2 & KR 10-2012-0040679 A & TW 201233272 A & CN 103168285 A	2, 4, 11
Y	WO 2013/146195 A1 (DIC Corp.), 03 October 2013 (03.10.2013), paragraphs [0001], [0014] to [0099] & US 2015/0060132 A1 paragraphs [0001], [0014] to [0107] & EP 2833705 A1 & KR 10-2014-0124384 A & CN 104221481 A & TW 201345348 A	6
P, A	WO 2016/136117 A1 (Toppan Printing Co., Ltd.), 01 September 2016 (01.09.2016), entire text (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B15/08(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, C23C18/31(2006.01)i, G06F3/041(2006.01)i, G06F3/044(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. B32B15/08, B32B7/02, C23C18/31, G06F3/041, G06F3/044

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
Y	JP 2001-156490 A (日本写真印刷株式会社) 2001.06.08, [0001], [0014] - [0030], 図2, 図4 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 2015-25198 A (DIC株式会社) 2015.02.05, [0019] - [0051] & US 2016/0215399 A1([0024]-[0057]) & WO 2014/203843 A1 & EP 2930256 A1 & KR 10-2015-0083934 A & CN 104903492 A	1-11

☑ 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

22.09.2017

国際調査報告の発送日

03.10.2017

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)

伊藤 寿美

4 S

4143

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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
Y	JP 2013-540331 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2013. 10. 31, [O O 1 1] - [O O 9 7], 図 1 - 図 7 & US 2013/0215067 A1 ([0024]-[0113]) & WO 2012/053818 A2 & EP 2631751 A2 & KR 10-2012-0040679 A & TW 201233272 A & CN 103168285 A	2, 4, 11
Y	WO 2013/146195 A1 (D I C株式会社) 2013. 10. 03, [O O O 1], [O O 1 4] - [O O 9 9] & US 2015/0060132 A1 ([0001], [0014]-[0107]) & EP 2833705 A1 & KR 10-2014-0124384 A & CN 104221481 A & TW 201345348 A	6
P, A	WO 2016/136117 A1 (凸版印刷株式会社) 2016. 09. 01, 全文 (ファミリーなし)	1-11