

(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
2022年10月6日(06.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/210585 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 27/18 (2006.01) *B32B 7/023* (2019.01)
B32B 27/26 (2006.01) *B32B 7/025* (2019.01)
H01B 5/14 (2006.01) *G06F 3/041* (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01) *G06F 3/044* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/015137

(22) 国際出願日: 2022年3月28日(28.03.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

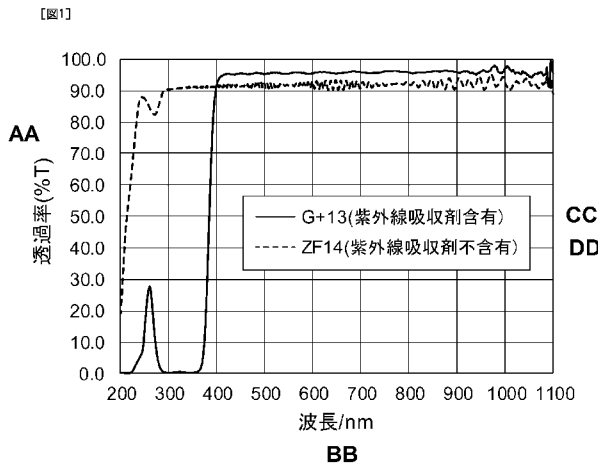
(30) 優先権データ:
特願 2021-055394 2021年3月29日(29.03.2021) JP

(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: 山木 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). 宮村 泰直(MIYAMURA Yasunao); 〒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). 寺尾 久美子(TERAO Kumiko); 〒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).

(54) Title: TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND TRANSPARENT CONDUCTIVE PATTERN FORMING METHOD

(54) 発明の名称: 透明導電フィルム及び透明導電パターンの形成方法



(57) Abstract: [Problem] To provide a method for forming different transparent conductive patterns for both principal surfaces of a transparent resin film by using a pulse laser. [Solution] With respect to a transparent conductive film in which first and second transparent conductive layers and first and second protective layers are sequentially formed, each of the first and second transparent conductive layers including a binder resin and a nano-structured network that has intersection sections of metal nanowires on first and second respective principal surfaces of a resin film including a base resin and an ultraviolet absorber, and which, in a light transmission spectrum, has a light transmittance of 10% or smaller in a wavelength region of 350-370 nm and of 80% or larger in a wavelength region of 350-700 nm of a film of the base resin having the same thickness as the resin film, etching is performed only on the first transparent conductive layer from a first protective layer side by means of a pulse laser of which the wavelength is within a range of 350-370 nm and of which the pulse width is shorter than 1 nano second, and a first transparent conductive pattern is formed with a first conductive area and a first non-conductive area.

(74) 代理人: 在原 元司, 外(ARIHARA Motoji et al.);
〒1600022 東京都新宿区新宿 6 丁目 7 - 1 エ
ルプリメント新宿 3 0 8 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, IT, JM, 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))

(57) 要約: 【課題】パルスレーザーを用いた透明樹脂フィルムの高主面への異なる透明導電パターンの形成方法を提供する。【解決手段】ベース樹脂と紫外線吸収剤を含む樹脂フィルムの第一、第二の主面上にそれぞれ金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークとバインダー樹脂とを含む第一、第二の透明導電膜、第一、第二の保護膜を順次形成した、光透過スペクトルにおいて、波長 350 ~ 370 nm の領域における光線透過率が 10% 以下、ベース樹脂の、前記樹脂フィルムと同じ厚さのフィルムの波長 350 ~ 700 nm の領域における光線透過率が 80% 以上である透明導電フィルムに対して、波長が 350 ~ 370 nm の範囲内であり、パルス幅が 1 ナノ秒より短いパルスレーザーで第一の保護膜側から第一の透明導電膜にのみエッチング加工し、第一の導電性領域及び第一の非導電性領域により第一の透明導電パターンを形成する。

明 細 書

発明の名称：透明導電フィルム及び透明導電パターンの形成方法 技術分野

[0001] 本発明は、透明導電フィルム及び透明導電パターンの形成方法に関する。さらに詳しくは、両面に透明導電膜を有する透明導電フィルム及びその透明導電フィルムを用いた表裏で異なる透明導電パターンの形成方法に関する。

背景技術

[0002] 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。

[0003] 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フィルムと透明導電膜、すなわち耐屈曲性に優れた透明導電フィルムが必要不可欠である。透明導電フィルムの厚みは可能な限り薄いことが望ましい。フィルム厚が厚すぎると、折り曲げ時に容易に破断してしまうからである。

[0004] 透明導電フィルムの厚みを薄くする手段として、1) 基材として用いる樹脂フィルムを薄くする、2) 基材の両方の主面に導電層を設ける、の2つが挙げられる。前者を採用する理由は自明である。後者を採用する理由は、基材の両方の主面に導電層を設けることにより、1枚の透明導電フィルムでX, Yセンサの双方を兼ねることができるためである。基材の一方の主面にのみ導電層を有する透明導電フィルムを用いると、2枚のフィルムを貼り合わせなければならず、透明導電フィルムの総厚みが厚くなることが避けられない。

[0005] 透明導電フィルムをセンサ化する場合、一般に、ベタ膜の導電層をエッチングして配線パターンを描く必要がある。

[0006] エッチング方法としては、大きく分けてドライエッチング（レーザー）とウェットエッチングの2種に分類できる。ウェットエッチングによって発生

する廃液などの環境負荷を考慮すると、前者のレーザーエッチングのほうが、より優れた手法といえる。

[0007] すなわち、折り曲げ可能なタッチパネルを実現するためには、基材として用いる薄い樹脂フィルムの両方の主面上に透明導電膜を設けた透明導電フィルムを製造し、その透明導電膜それぞれをレーザーエッチングによってパターンニングできる必要がある。

[0008] しかし、基材として厚みが薄い樹脂フィルムを使用すると、一方の主面上に設けられた透明導電膜をレーザーエッチング加工した際に、レーザー光が基材（樹脂フィルム）を貫通し、加工したい面とは逆側の面に設けられた透明導電層まで加工されてしまうという課題があることがわかった。

[0009] レーザー光の基材貫通を防ぐ手段の一つとして、透明導電フィルムの基材となる樹脂フィルムにレーザー光吸収能を付与することが考えられる。

[0010] 特許文献 1 には、紫外線吸収剤を含む樹脂の層を中間層として備える積層フィルムが開示されている。明細書中には、積層フィルムが透明導電層を有していてもよい旨が記載されているが、実際に透明導電層を設けた例は開示されておらず、当該積層フィルムを用いて透明導電フィルムを製造できるかどうか不明である。

[0011] 特許文献 2 には、基板および複数の網状の銀ナノ構造を有する基本透明導体を含む透明センサと、入射光およびタッチ入力を受信する表面を有する基板と、紫外線（UV）を遮断する光学的にクリアな接着剤層（OCA 層）を備えたタッチセンサが開示されているが、特許文献 2 における発明で解決しようとする課題は光暴露に対して安定した光学スタックの提供であり、本発明で解決しようとする課題と全く異なる。特許文献 2 の中で、UV を遮断する効果をエッチングに適用可能なことは、記載も示唆もされていない。また、基本透明導体と基板を OCA 層で貼合することでセンサ厚みの増大が避けられず、特許文献 2 に示された光学スタックをフォルダブル用途へ用いることは困難であると考えられる。

[0012] 上記以外にレーザー光の貫通を防ぐ手段として、透明導電フィルムの基材

（ポリマー材料）の厚みを増大させ、エネルギー密度を50%以上減少させる方法が開示されている（特許文献3）。明細書中には、レーザー光の波長と基材として用いることができるポリマー材料種が例示されているが、実際に、導電層をエッチング加工した結果が示されておらず、開示されている方法で所望の加工が実現できるかどうか一切不明である。

[0013] なお、本出願人は、先に基材と、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における発明で解決しようとする課題は、良好な光学特性、電気特性に加えて耐光性に優れた透明導電基板を提供することであり、本発明で解決しようとする課題と全く異なる。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：国際公開第2020/174975号

特許文献2：特開2019-192252号公報

特許文献3：US2020/0409486号公報

特許文献4：国際公開第2018/101334号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明は、基材となる樹脂フィルムの両方の主面に透明導電膜を有し、一方の主面の透明導電膜のみ選択的にレーザーエッチング加工することが可能な透明導電フィルムを提供することを目的の一つとする。また、その透明導電フィルムを用いた、レーザーエッチング加工による両方の主面への異なる透明導電パターンの形成方法を提供することを目的の一つとする。

課題を解決するための手段

[0016] 上記目的を達成するために、本発明は以下の実施形態を有する。

[0017] [1] 基材である樹脂フィルムと、前記基材の第一の主面及び第二の主面

上にそれぞれ形成された、金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークとバインダー樹脂とを含む、第一の透明導電膜及び第二の透明導電膜と、前記第一の透明導電膜及び第二の透明導電膜の上にそれぞれ形成された第一の保護膜及び第二の保護膜とを有し、前記樹脂フィルムはベース樹脂と紫外線吸収剤とを含み、光透過スペクトルにおいて、波長350～370 nmの領域における光線透過率が10%以下であり、前記ベース樹脂の、前記樹脂フィルムと同じ厚さのフィルムの光透過スペクトルにおいて、波長350～700 nmの領域における光線透過率が80%以上である、ことを特徴とする透明導電フィルム。

[0018] [2] 基材である樹脂フィルムの第一の主面に第一の透明導電パターン膜、第二の主面に第一の透明導電パターン膜のパターンとは異なる第二の透明導電パターン膜、をそれぞれ有し、前記第一の透明導電パターン膜上に第一の保護膜、前記第二の透明導電パターン膜上に第二の保護膜、をそれぞれ有しており、前記第一の透明導電パターン膜が、第一の導電性領域及び第一の非導電性領域からなり、前記第一の導電性領域が、金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークとバインダー樹脂とを含み、前記第二の透明導電パターン膜が、第二の導電性領域を含み、前記第二の導電性領域が、金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークとバインダー樹脂とを含み、前記樹脂フィルムは、ベース樹脂と紫外線吸収剤とを含み、光透過スペクトルにおいて、波長350～370 nmの領域における光線透過率が10%以下であり、前記ベース樹脂の、前記樹脂フィルムと同じ厚さのフィルムの光透過スペクトルにおいて、波長350～700 nmの領域における光線透過率が80%以上である、ことを特徴とする透明導電フィルム。

[0019] [3] 前記第二の透明導電パターンが、さらに第二の非導電性領域を含む、[2]に記載の透明導電フィルム。

[0020] [4] 前記第一の非導電性領域が、金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークの断片を含む、[2]に記載の透明導電フィルム。

[0021] [5] 前記第二の非導電性領域が、金属ナノワイヤの交差部を有するナノ

構造ネットワークの断片を含む、〔3〕に記載の透明導電フィルム。

[0022] 〔6〕前記ベース樹脂が、シクロオレフィンポリマー、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアラミド、アクリル樹脂、から選択される樹脂である、〔1〕から〔5〕のいずれかに記載の透明導電フィルム。

[0023] 〔7〕前記金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークが、金属ナノワイヤの交差部の少なくとも一部で融着されたものである〔1〕から〔6〕のいずれかに記載の透明導電フィルム。

[0024] 〔8〕前記金属ナノワイヤが銀ナノワイヤである、〔1〕から〔6〕のいずれかに記載の透明導電フィルム。

[0025] 〔9〕前記バインダー樹脂がN-ビニルアセトアミド（NVA）のホモポリマーである〔1〕から〔8〕のいずれかに記載の透明導電フィルム。

[0026] 〔10〕前記紫外線吸収剤が、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、アクリロニトリル系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、アゾメチン系紫外線吸収剤、インドール系紫外線吸収剤、ナフタルイミド系紫外線吸収剤、フタロシアニン系紫外線吸収剤からなる群から選択される少なくとも一種である、〔1〕から〔9〕のいずれかに記載の透明導電フィルム。

[0027] 〔11〕前記樹脂フィルムが含有する紫外線吸収剤量が、樹脂フィルムの全質量に対して0.25質量%から10質量%の範囲である、〔1〕から〔10〕のいずれかに記載の透明導電フィルム。

[0028] 〔12〕前記第一の保護膜及び第二の保護膜が、（A）カルボキシ基を含有するポリウレタンと、（B）分子内に二個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物と、（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〔11〕のいずれかに記載の透明導電フィルム。

[0029] 〔13〕樹脂フィルムの第一の主面上に、金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークとバインダー樹脂とを含む第一の透明導電膜、前記

樹脂フィルムの第二の主面上に、金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークとバインダー樹脂とを含む第二の透明導電膜、をそれぞれ形成する透明導電膜形成工程と、前記第一の透明導電膜上に第一の保護膜、前記第二の透明導電膜上に第二の保護膜、をそれぞれ形成する保護膜形成工程と、波長が350～370 nmの範囲内であり、パルス幅が1ナノ秒より短いパルスレーザーを用いて、前記第一の保護膜側から前記第一の透明導電膜にのみエッチング加工し、第一の透明導電パターンを形成するパターン形成工程と、を有し、前記樹脂フィルムはベース樹脂と紫外線吸収剤とを含み、光透過スペクトルにおいて、波長350～370 nmの領域における光線透過率が10%以下であり、前記ベース樹脂の、前記樹脂フィルムと同じ厚さのフィルムの光透過スペクトルにおいて、波長350～700 nmの領域における光線透過率が80%以上であることを特徴とする透明導電パターンの形成方法。

[0030] [14] さらに、パルス幅が1ナノ秒より短いパルスレーザーを用いて、前記第二の保護膜側から前記第二の透明導電膜にのみエッチング加工し第二の透明導電パターンを形成する工程を有する[13]に記載の透明導電パターンの形成方法。

発明の効果

[0031] 本発明の透明導電フィルムによれば、基材である樹脂フィルムの一方向の主面の透明導電膜のみ選択的にレーザーエッチング加工することが可能であるため、両主面への異なる透明導電パターンの加工性に極めて優れる。この結果、基材である樹脂フィルムの両方の主面に異なる透明導電パターンを有する透明導電フィルムを提供できるとともに、両方の主面への異なる透明導電パターンの形成方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]実施塗工例において基材として用いた紫外線吸収剤を含むシクロオレフィンポリマーフィルムG+13（別名ZF12-013、日本ゼオン株式会社製、厚み13 μm）の光透過スペクトル及び比較塗工例において基材とし

て用いた紫外線吸収剤を含まない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、厚み13 μ m）単独の光透過スペクトルである。

[図2]本実施形態の透明導電フィルムにおける透明導電パターンを構成する、ナノ構造ネットワークにおける銀ナノワイヤの交差部の断面図である。

[図3]本実施形態の透明導電フィルムにおける透明導電パターンを構成する、ナノ構造ネットワークの電子線回折の観察視野を示す図である。

[図4]本実施形態の透明導電フィルムにおける透明導電パターンを構成する、ナノ構造ネットワークにおける銀ナノワイヤの交差部から離れた銀ナノワイヤの電子線回折観察結果（回折パターン）を示す図である。

[図5]本実施形態の透明導電フィルムにおける透明導電パターンを構成する、ナノ構造ネットワークにおける銀ナノワイヤの交差部直近の電子線回折観察結果（回折パターン消滅）を示す図である。

[図6]本実施形態の透明導電フィルムにおける透明導電パターンを構成する、ナノ構造ネットワークにおける銀ナノワイヤの交差部の電子線回折観察結果（回折パターン）を示す図である。

[図7]本実施加工例及び比較加工例で作製した透明導電フィルムのレーザー加工面の導通確認方法の説明図である。

[図8]本実施加工例及び比較加工例で作製した透明導電フィルムの判定イメージ図である。

発明を実施するための形態

[0033] 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。

[0034] 本発明の第一の実施形態である透明導電フィルムは、基材である樹脂フィルムと、上記基材の第一の主面及び第二の主面上にそれぞれ形成された、金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークとバインダー樹脂とを含む、第一の透明導電膜及び第二の透明導電膜と、上記第一の透明導電膜及び第二の透明導電膜の上にそれぞれ形成された第一の保護膜及び第二の保護

膜と、を有し、上記樹脂フィルムはベース樹脂と紫外線吸収剤とを含み、光透過スペクトルにおいて、波長350～370nmの領域における光線透過率が10%以下であり、上記ベース樹脂の、上記樹脂フィルムと同じ厚さのフィルムの光透過スペクトルにおいて、波長350～700nmの領域における光線透過率が80%以上である、ことを特徴とする。

なお、本明細書において「透明」とは、可視光（波長400～700nm）領域での光線透過率（全光線透過率）が80%以上であることをいう。

[0035] <樹脂フィルム（透明導電フィルムの基材）>

本実施形態の透明導電フィルムの基材となる樹脂フィルムは、ベース樹脂と紫外線吸収剤とを含み、光透過スペクトルにおいて、波長350～370nmの領域における光線透過率が10%以下である。母材となるベース樹脂としては、上記樹脂フィルムと同じ厚さのフィルムの光透過スペクトルにおいて、波長350nm以上の紫外光（波長350～400nm）、可視光（波長400～700nm）領域での光線透過率が80%以上である樹脂を用いる。母材であるベース樹脂に紫外線吸収剤を含有させた樹脂フィルムは、可視光（波長400～700nm）領域での光線透過率を低下させることなく、波長350～370nmの領域における光線透過率を低下させることができる。樹脂フィルムの波長350～370nmの領域における光線透過率を10%以下とする理由については、後述する。

[0036] ベース樹脂は、透明であり、非導電性であれば特に限定されない。例えば、シクロオレフィンポリマー、ポリカーボネート〔PC〕、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）、ポリオレフィン（ポリエチレン〔PE〕、ポリプロピレン〔PP〕等）、ポリアラミド、アクリル樹脂（ポリメチルメタクリレート〔PMMA〕等）の樹脂フィルムを好適に使用することができる。ベース樹脂を含む樹脂フィルムは、光学特性、電気的特性を損なわない範囲で、易接着、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。これらのベース樹脂の中でも、優れた光学

特性（低ヘーズ、低リタデーション）からシクロオレフィンポリマーをベース樹脂とする樹脂フィルムを用いることが好ましい。

[0037] シクロオレフィンポリマーは、ノルボルネン等のシクロオレフィン類をモノマーとして合成されるポリマーであり、分子構造中に脂環構造を有する。シクロオレフィンポリマーには、ノルボルネン誘導体の水素化開環メタセシス重合型[COP]とエチレンとの付加重合型[COC]がある。本実施形態では耐熱性、耐屈曲性等の観点から水素化開環メタセシス重合型[COP]がより好ましい。水素化開環メタセシス重合型[COP]としては、日本ゼオン株式会社のZEONEX（登録商標）、ZEONOR（登録商標）、JSR株式会社のARTON（登録商標）が挙げられる。

[0038] 樹脂フィルムの厚みは特に限定されないが、好ましくは10 μ mから200 μ m、より好ましくは10 μ mから100 μ m、さらに好ましくは10 μ mから50 μ mである。樹脂フィルムの厚みが10 μ m以上であると、レーザー光が裏面に貫通することを防ぐのに十分な効果が得られる。フィルムの厚みが200 μ m以下であると、フィルムをデバイス化する際の成形性や、フォルダブル用途に適用した際の耐屈曲性が良好となる。

[0039] <紫外線吸収剤>

樹脂フィルムに含有される紫外線吸収剤には特に制限はない。、例えば、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、アクリロニトリル系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、アゾメチン系紫外線吸収剤、インドール系紫外線吸収剤、ナフタルイミド系紫外線吸収剤、フタロシアン系紫外線吸収剤が挙げられる。中でも、高い紫外線吸収能を示すベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が好ましい。

[0040] ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤は、分子内にベンゾトリアゾール構造を含む。ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の例としては、2, 2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール]、2-(2H-ベンゾトリア

ゾール－２－イル）－ｐ－クレゾール、および２－（５－クロロ－２－Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－６－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールが挙げられる。

[0041] ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の市販品としては、例えば、アデカスタブ（登録商標）ＬＡ－３１、アデカスタブＬＡ－３２、アデカスタブＬＡ－３６（いずれも株式会社ＡＤＥＫＡ製）、Ｔｉｎｕｖｉｎ（登録商標）３６０（ＢＡＳＦジャパン株式会社製）が挙げられる。

[0042] 樹脂フィルムが含有する紫外線吸収剤の量は、レーザー光の裏面への貫通を抑制できる限り特に制限はないが、樹脂フィルムの全質量に対して０．２５質量％から１０質量％が好ましく、０．５質量％から７．５質量％がより好ましく、１質量％から５質量％がさらに好ましい。０．２５質量％以上添加するとレーザー光を遮断する効果が十分に発揮される。添加量が５質量％以下であると、樹脂フィルム製造、加工時に紫外線吸収剤が析出することを防ぐことができる。なお、紫外線吸収剤の含有量が厚み中央部で高濃度、表面で低濃度となる樹脂フィルムを用いると、樹脂フィルムの全質量に対して紫外線吸収剤を１０質量％含有する樹脂フィルムでも紫外線吸収剤が析出することを防ぐことができる。

[0043] ＜透明導電膜＞

本実施形態の透明導電フィルムは、基材である樹脂フィルムの両主面上にそれぞれ透明導電膜（第一の透明導電膜及び第二の透明導電膜）を有する。

[0044] 両透明導電膜は、金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークとバインダー樹脂とを含む。好ましくは、金属ナノワイヤの交差部の少なくとも一部が融着されたナノ構造ネットワークによって構成される。上記ネットワークを構成する手段としては、金属ナノワイヤの分散液（金属ナノワイヤインク）を基材上に塗布後乾燥することが挙げられ、好ましくは、加熱や光照射等の処理を行い、金属ナノワイヤの交差部の少なくとも一部を融着させることが挙げられる。金属ナノワイヤの交差部が融着していることは、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）の電子線回折パターンの解析から確認できる。具

体的には、金属ナノワイヤ同士が交差している箇所の電子線回折パターンを解析し、結晶構造が変化していること（再結晶の発生）から確認することができる。

[0045] 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）。銀ナノワイヤ及び金ナノワイヤの大規模な合成及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に記述されている。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。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形成される（J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 3892-3901参照）。

[0046] 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。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、径の太さの平均及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される。具体的には、b（平均径）

は、電界放出形走査電子顕微鏡 J S M - 7 0 0 0 F（日本電子株式会社製）を用い、任意に選択した 1 0 0 本の銀ナノワイヤの寸法（径）を測定し、得られた測定値の算術平均値として決定される。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ープ V K - X 2 0 0（キーエンス株式会社製）を用い、任意に選択した 1 0 0 本の銀ナノワイヤの寸法（長さ）を測定し、得られた測定値の算術平均値として決定される。

[0047] 金属ナノワイヤの材料としては、例えば、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。低いシート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、一定のシート抵抗を得る際に、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、金又は銀の少なくとも 1 種を含むことがより好ましく、銀ナノワイヤであることが最も好ましい。

[0048] バインダー樹脂としては、透明性を有するものであれば制限なく適用できるが、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。例えば、ポリー 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親水性セルロース系樹脂、ブチラール樹脂、ポリー N - ビニルアセトアミド（P N V A（登録商標））が挙げられる。ポリー N - ビニルアセトアミドは、N - ビニルアセトアミド（N V A）のホモポリマーである。N - ビニルアセトアミド共重合体として、N - ビニルアセトアミド（N V A）をモノマー単位として 7 0 モル%以上含む共重合体を使用することもできる。N V A 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、金属ナノワイヤとの混和性、又は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ため、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%以上含まれることが好ましく、80モル%以上含まれることがより好ましく、90モル%以上含まれることがさらに好ましい。このような重合体は絶対分子量による重量平均分子量で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。バインダー樹脂が水溶性である場合、絶対分子量は以下の方法により測定される。

[0049] <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時間静置する。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。

[0050] これを0.45 μm メンブレンフィルターにて濾過し、濾液をGPC-MALSで分析し、絶対分子量基準の重量平均分子量を算出する。

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 NaH_2PO_4 水溶液+0.1 mol/L Na_2HPO_4 水溶液

流速：0.64 mL/min

試料注入量：100 μL

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：Berry法

[0051] 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。

[0052] 第一及び第二の透明導電膜は、前述した通りそれぞれ金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークとバインダー樹脂とを含む。第一及び第二の透明導電膜は、金属ナノワイヤを均一に分散、かつバインダー樹脂を溶解する溶媒を含む金属ナノワイヤインクを樹脂フィルムの両主面にそれぞれ印刷等により塗布し、溶媒を乾燥除去することによって形成することができる。

[0053] 溶媒は、金属ナノワイヤが良好に分散し、かつバインダー樹脂を溶解するが樹脂フィルムを溶解しない溶媒であれば特に限定されない。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を使用することが好ましい。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ことから、アルコールと水との混合溶媒を使用することがより好ましい。アルコールは、 $C_n H_{2n+1} O H$ （ 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及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」と表記する。〕を少なくとも1種含むことが好ましく、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%以上含むことがより好ましい。炭素原子数が1～3の飽和一価アルコールを用いると溶媒の乾燥が容易となるため工程上有利である。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、例えば、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が挙げられる。これらのアルコールを炭素原子数が1～3の飽和一価アル

コールと併用することにより、溶媒の乾燥速度を調整する事が出来る。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）が発生する場合がある。

[0054] 金属ナノワイヤインクは、バインダー樹脂、金属ナノワイヤ及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。金属ナノワイヤ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。金属ナノワイヤインク中に含有される金属ナノワイヤの含有量は0.01から1.0質量%の範囲であることが好ましい。金属ナノワイヤ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。

[0055] 金属ナノワイヤインクの印刷は、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。印刷により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又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。形成した印刷膜は、溶媒を乾燥させることにより導電性を有する。透明導電膜の乾燥厚みは、使用する金属ナノワイヤの径、所望するシート抵抗値等により異なるが、好ましくは10～300nmであり、より好ましくは30～200nmである。透明導電膜の乾燥厚みが10nm以上であれば、金属ナノワイヤの交点の数が増えるため良好な導電性を得ることができる。また、透明導電膜の乾燥厚みが300nm以下であれば、光が透過しやすくなり金属ナノワイヤによる反射が抑制されるため良好な光学特性を得ることができる。必要に応じて透明導電膜に適宜な光照射を行ってもよい。

[0056] <保護膜>

本実施形態の透明導電フィルムは、第一の透明導電膜上に第一の保護膜、

第二の透明導電膜上に第二の保護膜、をそれぞれ有する。

[0057] 透明導電膜を保護する保護膜は、硬化性樹脂組成物の熱硬化膜である。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) 分子内に二個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物と、(C) 硬化促進剤と、を含むものが好ましい。硬化性樹脂組成物を上記第一、第二の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・乾燥し、熱硬化させることにより行うことができる。なお、以降は、表記の簡略化のため、「(B) 分子内に二個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物」を単に「(B) エポキシ化合物」と記述する。

[0058] (A) カルボキシ基を含有するポリウレタン

(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であるとさらに好ましい。本明細書において、カルボキシ基を含有するポリウレタンの重量平均分子量は、GPCで測定したポリスチレン換算の値である。カルボキシ基を含有するポリウレタンの重量平均分子量が1,000以上であると、印刷後の塗膜の伸度、可撓性、並びに強度が十分発揮される。カルボキシ基を含有するポリウレタンの重量平均分子量が100,000以下であると、溶媒への溶解性が良好で、かつ、溶解後のポリウレタン溶液の粘度も高くなりすぎず、ハンドリング性に優れる。

[0059] 本明細書においては、特に断りのない限り、カルボキシ基を含有するポリウレタンのGPC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

[0060] (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であることがより好ましい。カルボキシ基を含有するポリウレタンの酸価が10mg-KOH/g以上であると、保護膜の耐溶剤性は良好であり、樹脂組成物の硬化性も良好である。カルボキシ基を含有するポリウレタンの酸価が140mg-KOH/g以下であると、ポリウレタンの溶媒への溶解性が良好であり、樹脂組成物の粘度を所望の粘度に調整し易い。また、硬化物が硬くなりすぎることによる基材フィルムの反り等の問題を起こし難くなる。

[0061] 本明細書において、カルボキシ基を含有するポリウレタンの酸価は以下の方法により測定した値である。

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。さらに、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。下記の計算式を用いて得た値を、カルボキシ基を含有するポリウレタンの酸価とする。

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

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)

[0062] (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、及び(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。耐候性及び耐光性の観点では(a1)、(a2)、及

び（a 3）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。

[0063] （a 1）ポリイソシアネート化合物

（a 1）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、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネートが挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。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。

[0064] 脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、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が挙げられる。

[0065] 脂環式ポリイソシアネートとしては、例えば、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-又は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が挙げられる。

[0066] （a 1）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、高温高湿時の信頼性が高く、電子機器部品の部材に適した保護膜を得ることができる。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、ビスー（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。

[0067] 上述の通り耐候性及び耐光性の観点では（a 1）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、これらの含有量は、（a 1）ポリイソシアネート化合物の総量（100mol%）に対して、好ましくは50mol%以下、より好ましくは30mol%以下、さらに好ましくは10mol%以下である。

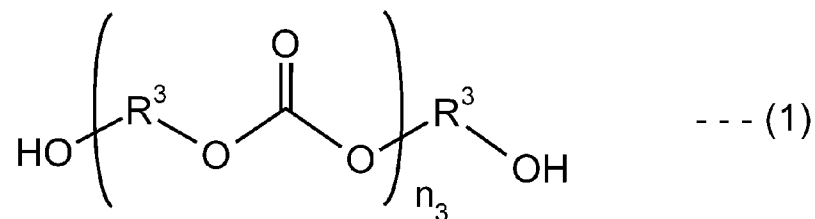
[0068] （a 2）ポリオール化合物

（a 2）ポリオール化合物（ただし、（a 2）ポリオール化合物には、後述する（a 3）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。ポリオール化合物の数平均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。

[0069] （a 2）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、及び植物系油脂を原料とするC18（炭素原子数18）不飽和脂肪酸及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、及び基材との密着性のバランスの観点からは、（a 2）ポリオール化合物はポリカーボネートポリオールであることが好ましい。

[0070] 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、炭酸エステル又はホスゲンと反応させることにより得ることができ、例えば、以下の構造式（1）で表される。

[化1]



[0071] 式(1)において、 R^3 は対応するジオール($\text{HO}-\text{R}^3-\text{OH}$)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。

[0072] 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又は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することができる。

[0073] 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カンジイル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。

[0074] (a3)カルボキシ基を含有するジヒドロキシ化合物

(a3)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、炭素原子数が1又は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以下のカルボン酸又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。(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、例えば、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、これらの中でも、溶媒への溶性が高いことから、2, 2-ジメチロールプロピオン酸及び2, 2-ジメチロールブタン酸が好ましい。(a 3)カルボキシ基を含有するジヒドロキシ化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0075] (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)及び(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及び／又は(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。耐候性及び耐光性の観点からは、(a 4)モノヒドロキシ化合物及び(a 5)モノイソシアネート化合物は、分子内に芳香環や炭素-炭素二重結合を含まない化合物であることが好ましい。

[0076] 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又は非存在下で、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、及び(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。(a 1)ポリイソシアネート化合物、(a 2)ポリオール化合物、及び(a 3)カルボキシ基を有するジヒドロキシ化合物を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。

[0077] 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。有機溶媒は、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、例えば、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、及びジメチルスルホキシドを挙げることができる。

[0078] 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、及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慮すると、有機溶媒は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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、又はそれらの組合せであることが好ましい。

[0079] 原料の投入順序については特に制約はないが、通常は（a 2）ポリオール化合物及び（a 3）カルボキシ基を有するジヒドロキシ化合物を先に反応容器に入れ、溶媒に溶解又は分散させた後、20～150℃、より好ましくは60～120℃で、（a 1）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。

[0080] 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及び酸価に応じて調節される。

[0081] 具体的には、（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）のモル比は、好ましくは0.5～1.5：1、より好ましくは0.8～1.2：1、さらに好ましくは0.95～1.05：1で

ある。

[0082] (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のモル比は、好ましくは 1 : 0.1 ~ 30、より好ましくは 1 : 0.3 ~ 10 である。

[0083] (B) エポキシ化合物

(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、グリオキザ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。

[0084] 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をより好適に使用することができる。このようなエポキシ化合物としては、例えば、EHP E (登録商標) 3150 (株式会社ダイセル製)、JER 604 (三菱化学株式会社製)、EPICLON EXA-4700 (DIC 株式会社製)、EPICLON HP-7200 (DIC 株式会社製)、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、TEPIC-S (日産化学株式会社製) が挙げられる。

[0085] (B) エポキシ化合物は、分子内に芳香環を有していても良い。その場合、上記 (A) カルボキシ基を含有するポリウレタンと (B) エポキシ化合物の合計質量に対して (B) エポキシ化合物の質量は 20 質量%以下が好ましい。

[0086] (B) エポキシ化合物と (A) カルボキシ基を含有するポリウレタンとの

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。

[0087] (C) 硬化促進剤

(C) 硬化促進剤としては、例えば、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（北興化学工業株式会社製）、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：四国化成工業株式会社製）、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：サンアプロ株式会社製）、Irgacure（登録商標）184が挙げられる。(C) 硬化促進剤の使用量は、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) 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%である。

[0088] 硬化助剤を併用してもよい。硬化助剤としては、例えば、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、例えば、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（昭和電工株式会社製）などが挙げられる。オキセタン化合物としては、例えば、アロンオキセタン（登録商標）シリーズ（東亜合成株式会社製）、ETERNACOLL（登録商標）OXB PやOXMA（宇部興産株式会社製）が挙げられる。硬化助剤の使用量は、(B) エポキシ化合物100質量部に対して、好ましくは0.1～10質量%、より好ましくは0.5～6質量部である。0.1質量部以上添加すると、助剤の効果が十分に発揮され、10質量部以下であると、ハン

ドリングしやすい速度で硬化させることができる。

[0089] (D) 溶媒

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、透明導電膜や樹脂フィルムを侵さないものを使用することができる。(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、(A) カルボキシ基を含有するポリウレタンの溶解性又は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 (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留去し、溶媒を置換してもよい。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。保護膜用樹脂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。(D) 溶媒の沸点が80℃以上であると、速乾過ぎることにより生じるムラを抑制することができる。(D) 溶媒の沸点が300℃以下であると、乾燥・硬化に要する加熱処理時間を短くすることができ、工業生産時の生産性を向上させることができる。

[0090] (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、単独又は 2 種類以上を混合して用いることができる。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、(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、又は硬化性樹脂組成物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。

[0091] 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、これらの成分が均一になるように攪拌して製造することができる。

[0092] 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、硬化性樹脂組成物を透明導電膜上に塗布したときに膜厚が過度に厚くなることなく、透明導電膜との電氣的なコンタクトをとれる状態を保持することができる、かつ保護膜に耐候性及び耐光性を付与することができる。

[0093] 耐候性及び耐光性の観点から、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) エポキシ化合物及び、(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) 硬化促進剤の全て又は一部が消失 (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。硬化後の保護膜中に

残留する（C）硬化促進剤の量を正確に定量できない場合は、硬化条件による消失はないと仮定した仕込み量をもとに算出し、芳香環含有化合物の割合が15質量%以下となる範囲で（C）硬化促進剤を使用することが好ましい。「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。

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）エポキシ化合物質量＋（C）硬化促進剤における硬化残基質量）〕×100（%）

[0094] 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、スリットコート法等の印刷法により、透明導電膜（「金属ナノワイヤ層」とも言う）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することにより保護膜が形成される。硬化後得られる保護膜の厚みは、30nm超1μm以下である。保護膜の厚みは、50nm超500nm以下であることが好ましく、100nm超200nm以下であることがより好ましい。保護膜の厚みが1μm以下であると後工程での配線との導通が容易となる。厚みが30nm超であると、金属ナノワイヤ層を保護する効果が十分発揮される。

[0095] 本発明の第二の実施形態はパターン化された透明導電フィルムであって、基材である樹脂フィルムの第一の主面に第一の透明導電パターン膜、第二の主面に第一の透明導電パターン膜のパターンとは異なる第二の透明導電パターン膜、をそれぞれ有し、上記第一の透明導電パターン膜上に第一の保護膜、上記第二の透明導電パターン膜上に第二の保護膜、をそれぞれ有しており、上記第一の透明導電パターン膜が、第一の導電性領域及び第一の非導電性領域からなり、上記第一の導電性領域が、金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークとバインダー樹脂とを含み、上記第二の透明導電パターン膜が、第二の導電性領域を含み、上記第二の導電性領域が、金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークとバインダー樹脂とを含み、上記樹脂フィルムは、ベース樹脂と紫外線吸収剤を含み、光透過スペクトルに

において、波長350～370nmの領域における光線透過率が10%以下であり、上記ベース樹脂の、上記樹脂フィルムと同じ厚さのフィルムの光透過スペクトルにおいて、波長350～700nmの領域における光線透過率が80%以上である、ことを特徴とする。

[0096] 前述の第一の実施形態である透明導電フィルムとの相違は、少なくとも第一の透明導電膜にパターン加工がされている点である。すなわち、第一の透明導電膜がパターン加工されることにより、樹脂フィルムの第一の主面に第一の透明導電パターン膜が形成されている。第一の透明導電パターン膜は、第一の導電性領域及び第一の非導電性領域からなる。第一の導電性領域は、一つまたは複数の導電性部分から形成され、第一の非導電性領域は、一つまたは複数の非導電性部分から形成される。第一の透明導電パターン膜と第二の主面側に形成された第二の透明導電パターン膜とは異なる。ここでいう「第一の透明導電パターン膜と第二の透明導電パターン膜とは異なる」とは、第一の透明導電パターン膜における第一の導電性領域と第一の非導電性領域の第二の主面側へのそれぞれの投影位置が、第二の主面側に形成された第二の透明導電パターン膜の第二の導電性領域と第二の非導電性領域の配置と同一ではないことを意味する。第二の透明導電パターン膜は、第二の導電性領域のみからなる、または第二の導電性領域及び第二の非導電性領域からなる。第二の透明導電パターン膜が第二の導電性領域のみからなる場合、第二の主面側に形成された第二の透明導電パターン膜は、ベタ状の透明導電膜である。第二の透明導電パターン膜が第二の導電性領域及び第二の非導電性領域からなる場合、第二の導電性領域は、一つまたは複数の導電性部分から形成され、第二の非導電性領域は、一つまたは複数の非導電性部分から形成される。

[0097] 後述する本発明の第三の実施形態である透明導電パターンの形成方法により透明導電膜を、パルスレーザーを用いて加工することにより、上記第一及び第二の非導電性領域を形成すると、パルスレーザーが照射され非導電性領域となった範囲に存在していた、透明導電膜を構成する、金属ナノワイヤの

交差部を有するナノ構造ネットワークを形成している金属が溶融し、導電性を発現するに十分なネットワーク構造を維持できなくなり、パルスレーザーが照射された領域は非導電性領域となる。ナノ構造ネットワークを構成していたワイヤ状の金属は破断され、非導電性領域はナノ構造ネットワークの断片を含むようになる。この断片には、種々の形状のものが含まれ、例えば金属ナノワイヤが分断され粒状（球状、楕円状、柱状等）となったものや、局部的にネットワーク構造（金属ナノワイヤの交差部を含む）が残存するものの非導電性領域全体としては非導電性を示すレベルまで細かく分断されたもの（金属ナノワイヤの交差部（十字状断片）等）が挙げられる。非導電性領域内に存在するナノ構造ネットワークの断片を完全に除去することもできるが、完全に除去すると、導電性領域と非導電性領域とのコントラストが高くなり、視認性が低下する（骨見えし易くなる）ため、完全には除去しない方が好ましい。その他は第一の実施形態である透明導電フィルムと同等の構成であるため、説明は省略する。

[0098] 本発明の第三の実施形態は、透明導電パターンの形成方法であり、樹脂フィルムの第一の主面上に、金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークとバインダー樹脂とを含む第一の透明導電膜、上記樹脂フィルムの第二の主面上に、金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークとバインダー樹脂とを含む第二の透明導電膜、をそれぞれ形成する透明導電膜形成工程と、上記第一の透明導電膜上に第一の保護膜、上記第二の透明導電膜上に第二の保護膜、をそれぞれ形成する保護膜形成工程と、波長が350～370nmの範囲内であり、パルス幅が1ナノ秒より短いパルスレーザーを用いて、上記第一の保護膜側から上記第一の透明導電膜にのみエッチング加工し、第一の透明導電パターンを形成するパターン形成工程と、を有し、上記樹脂フィルムはベース樹脂と紫外線吸収剤とを含み、光透過スペクトルにおいて、波長350～370nmの領域における光線透過率が10%以下であり、上記ベース樹脂の、上記樹脂フィルムと同じ厚さのフィルムの光透過スペクトルにおいて、波長350～700nmの領域における光線透過率が

80%以上である、ことを特徴とする。上記透明導電膜形成工程と保護膜形成工程と、を含むことにより第一の実施形態である透明導電フィルムが得られ、さらに上記パターン形成工程を含むことにより、第二の実施形態であるパターン化された透明導電フィルムが得られる。

[0099] 本発明の第三の実施形態である透明導電パターンの形成方法では、まず（基材である）樹脂フィルムの第一の主面上に、第二の実施形態である透明導電フィルムの第一の透明導電パターンのもととなる、第一の実施形態の金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークとバインダー樹脂とを含む第一の透明導電膜、（基材である）樹脂フィルムの第二の主面上に、第二の実施形態である透明導電フィルムの第二の透明導電パターンのもととなる、第一の実施形態の金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークとバインダー樹脂とを含む第二の透明導電膜、をそれぞれ形成する（透明導電膜形成工程）。第一の透明導電膜及び第二の透明導電膜の形成方法は特に限定されないが、前述したように金属ナノワイヤの分散液（金属ナノワイヤインク）を基材（樹脂フィルム）上に塗布、乾燥することにより形成することができる。乾燥中及び乾燥後に加熱や光照射等の処理を行い、金属ナノワイヤの交差部の少なくとも一部を融着させることが耐屈曲性の観点から好ましい。なお、金属ナノワイヤの分散液（金属ナノワイヤインク）としてバインダー樹脂を含まない分散液を基材上に塗布、乾燥することにより金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークを形成した後、バインダー樹脂を含む溶液を金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワーク上に塗布、乾燥することで第一の透明導電膜及び第二の透明導電膜を形成してもよい。

[0100] 次に、上記第一の透明導電膜上に第一の保護膜、上記第二の透明導電膜上に第二の保護膜、をそれぞれ形成する（保護膜形成工程）。保護膜は前述の硬化性樹脂組成物を透明導電膜上に印刷、塗布等により形成し、硬化させて形成する。なお、第一の保護膜は第一の透明導電膜形成後に、第二の保護膜は第二の透明導電膜形成後に、それぞれ形成する必要はあるが、第一の保護

膜及び第二の保護膜は、第一の透明導電膜及び第二の透明導電膜形成後に形成する必然性はない。すなわち、第一の透明導電膜→第二の透明導電膜→第一の保護膜→第二の保護膜の順で形成することもできるし、第一の透明導電膜→第一の保護膜→第二の透明導電膜→第二の保護膜の順で形成することもできる。保護膜の構成については前述の第一の実施形態と重複するため、詳細な説明は省略する。

[0101] 続いて、パルス幅が1ナノ秒より短いパルスレーザーを用いて、上記第一の保護膜側から上記第一の透明導電膜にのみエッチング加工し第一の透明導電パターンを形成する（パターン形成工程）。透明導電膜は、光透過スペクトルにおいて、これを構成する金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークに基づく特徴的な吸収ピークを紫外光領域に有する。本発明者は、第一の保護膜側から、波長が350～370nmの範囲内であり、パルス幅が1ナノ秒より短いパルスレーザー光を第一の透明導電膜に当てると、第二の透明導電膜はエッチング加工されず、第一の透明導電膜のみ選択的にエッチング加工できることを見出した。パルス幅が1ナノ秒より長くなると、周囲に余分な熱ダメージを与えることになる。金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークは、光透過スペクトルにおいて、これに基因する吸収ピークを紫外光領域に有するため、この吸収ピーク極大波長に近い上記波長範囲のパルスレーザー光によりエッチング加工ができる。

[0102] 透明導電フィルムの基材として波長350～370nmの領域における光線透過率が高い樹脂フィルムを用いる場合には、レーザー光が樹脂フィルムを貫通（透過）し、エッチング加工したくない第二の透明導電膜までレーザー光が到達しエッチング加工される不具合があったが、本発明の第一の実施形態である透明導電フィルムに対して本発明の第三の実施形態である透明導電パターンの形成方法を適用する、すなわち、上記波長範囲での光線透過率が小さい樹脂フィルムを基材として用いることにより、第二の透明導電膜へのレーザー光の到達を抑制することができ、第一の透明導電膜にのみエッチング加工が可能となったと考えられる。上記第一の保護膜側からの第一の透

明導電膜への選択的エッチング加工後、同様に第二の保護膜側から波長350～370nmでパルス幅が1ナノ秒より短いパルスレーザーにて第二の透明導電膜への選択的エッチング加工が可能である。したがって、第二の透明導電膜に対して第一の透明導電膜に形成される第一の導電性領域及び第一の非導電性領域からなる第一の透明導電パターン膜とは異なる第二の導電性領域及び第二の非導電性領域からなる第二の透明導電パターン膜を形成できる。ここでいう「第一の透明導電パターン膜と第二の透明導電パターン膜とは異なる」とは、第一の主面側に形成された第一の導電性領域と第一の非導電性領域の第二の主面側へのそれぞれの投影位置が、第二の主面側に形成された第二の導電性領域と第二の非導電性領域の配置と同一ではないことを意味する。第二の透明導電パターン膜は、エッチング加工しないベタ状の透明導電膜のままとする、すなわち、第二の非導電性領域を形成しないこともできる。パルスレーザーのパルス幅は0.1（100ピコ秒）ナノ秒未満であることが好ましく、0.01ナノ秒（10ピコ秒）未満であることがより好ましく、0.001ナノ秒（1ピコ秒）未満、すなわちフェムト秒パルスレーザーを使用することがさらに好ましい。

- [0103] 上記パルスレーザーにより透明導電膜をエッチング加工する（非導電性領域を形成する）と、パルスレーザーが照射され非導電性領域となった範囲に存在していた透明導電膜を構成する、金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークを形成している金属が溶融し、導電性を発現するに十分なネットワーク構造を維持できなくなる。ナノ構造ネットワークを構成していたワイヤ状の金属は破断され、非導電性領域は、ナノ構造ネットワークの断片を含むようになる。この断片には、種々の形状のものが含まれ、例えばナノワイヤが分断され粒状（球状、楕円状、柱状等）となったものや、局所的にネットワーク構造（金属ナノワイヤの交差部を含む）が残存するものの非導電性領域全体としては非導電性を示すレベルまで細かく分断されたもの（金属ナノワイヤの交差部（十字状断片）等）が挙げられる。エッチング加工に伴い非導電性領域内に生じたナノ構造ネットワークの断片を完全に除去す

ることもできるが、完全に除去すると、導電性領域と非導電性領域とのコントラストが高くなり、視認性が低下する（骨見えし易くなる）ため、完全には除去しない方が好ましい。

実施例

[0104] 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。

[0105] 実施塗工例 1

＜透明導電フィルムの作製＞

＜銀ナノワイヤ合成＞

200 mL ガラス容器にプロピレングリコール 100 g（富士フィルム和光純薬株式会社製）を秤量し、金属塩として硝酸銀 2.3 g（13 mmol）（東洋化学工業株式会社製）を加えて室温で 2 時間攪拌することで硝酸銀溶液（第二溶液）を調製した。

[0106] 1 L 四つ口フラスコ（メカニカルスターラー、滴下漏斗、還流管、温度計、窒素ガス導入管）に、窒素ガス雰囲気下、プロピレングリコール 600 g、イオン性誘導体としての塩化テトラエチルアンモニウム 0.052 g（0.32 mmol）（ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製）及び臭化ナトリウム 0.008 g（0.08 mmol）（マナック株式会社製）、構造規定剤としてポリビニルピロリドン K-90（PVP）7.2 g（富士フィルム和光純薬株式会社製、重量平均分子量 35 万）を仕込み、200 rpm の回転数で 150℃ にて 1 時間攪拌することで完全に溶解させ、第一溶液を得た。先に調製した硝酸銀溶液（第二溶液）を滴下漏斗に入れ、上記第一溶液の温度 150℃ にて 2.5 時間かけて滴下（硝酸銀の供給モル数が 0.087 mmol/min）することで銀ナノワイヤを合成した。滴下終了後さらに 1 時間加熱攪拌を継続し反応を完結させた。

[0107] ＜銀ナノワイヤ分散液のクロスフローろ過＞

得られた銀ナノワイヤ粗分散液を水 2000 mL 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 0.24 m^2 、孔径 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 、寸法 $\Phi 30\text{ mm}\times 250\text{ mm}$ 、ろ過差圧 0.01 MPa ）に流し入れ、循環流速 $12\text{ L}/\text{min}$ 、分散液温度 25°C 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： 26 nm 、平均長さ： $20\text{ }\mu\text{m}$ ）を得た。クロスフローろ過しながらエタノール置換を行い、最終的に水／エタノール混合溶媒の分散液（銀ナノワイヤ濃度 $3\text{ 質量}\%$ 、水／エタノール $=41/56$ 〔質量比〕）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本の銀ナノワイヤ寸法（径）を測定し、その算術平均値を求めた。また、得られた銀ナノワイヤの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（長さ）を測定し、その算術平均値を求めた。

[0108] <金属ナノワイヤインク（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／エタノール混合溶媒の分散液 5 g （銀ナノワイヤ濃度 $3\text{ 質量}\%$ 、水／エタノール $=41/56$ 〔質量比〕）、水 6.4 g 、メタノール 20 g （富士フイルム和光純薬株式会社製）、エタノール 39 g （富士フイ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、富士フイルム和光純薬株式会社製） 25 g 、プロピレングリコール 3 g （PG、旭硝子株式会社製）、PNVA（登録商標）水溶液（昭和電工株式会社製、固形分濃度 $10\text{ 質量}\%$ 、重量平均分子量 90 万 ） 1.8 g 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 100 rpm ）して銀ナノワイヤインク 100 g を作製した。最終的な混合比〔質量比〕は、銀ナノワイヤ／PNVA／水／メタノール／エタノール／PGME／PG $=0.15/0.18/10/20/42/25/3$ であった。

[0109] 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。

[0110] <透明導電膜（銀ナノワイヤ層）の形成>

A 4 s i z e用コロナ放電表面処理装置（ウェッジ株式会社製）A 4 S W－F L N W型を用い、基材として用いるA 4サイズのシクロオレフィンポリマー（C O P）フィルムG + 1 3（別名Z F 1 2－O 1 3、日本ゼオン株式会社製、厚み1 3 μ m）の両方の主面にコロナ放電処理（搬送速度：3 m／m i n、処理回数：2回、出力：0. 3 k W）を施した。コロナ放電処理を施したC O Pフィルムと、T Q C自動フィルムアプリーケ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O S P－C N－2 2 L（コーテック株式会社製）とを用い、ウェット膜厚が2 2 μ mとなるように銀ナノワイヤインクをC O Pフィルムの第一の主面全面に塗布した（塗工速度5 0 0 m m／s e c）。その後、恒温器H I S P E C H S 3 5 0（楠本化成株式会社製）で8 0℃、3分間、大気雰囲気下で熱風乾燥し、第一の透明導電膜（銀ナノワイヤ層）を形成した。

[0111] 基材として用いたC O PフィルムG + 1 3（別名Z F 1 2－O 1 3、日本ゼオン株式会社製、厚み1 3 μ m）は紫外線吸収剤を含む樹脂フィルムである。以下の分析によりフィルム全質量に対してベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を4. 9質量%含むことを確認した。その光透過スペクトルを、紫外線吸収剤を含まないC O PフィルムZ F 1 4－O 1 3（日本ゼオン株式会社製、厚み1 3 μ m）単独の光透過スペクトルとあわせて図1に示した。

[0112] G + 1 3中に含まれる紫外線吸収剤の定量は次に示す方法で行った。はじめに、G + 1 3をT H F（テトラヒドロフラン、富士フイルム和光純薬株式会社製（高速液体クロマトグラフ用））に浸漬し、上澄みをL C－M S（イオン化法、L C：U l t i m a t e 3 0 0 0（D i o n e x社製）、M S：O r b i t r a p E l i t e（T h e r m F i s h e r S i e n t i f i c社製））で分析して紫外線吸収剤の化学構造を決定した。続いて、 $^1\text{H-NMR}$ （B r u k e r社製A v l l l 4 0 0）を用いて含有量を定量した。G + 1 3をシクロヘキサン（純正化学株式会社製（試薬特級））に溶解し、二重管を用いて $^1\text{H-NMR}$ を測定した。内部標準としてはヘキサメチルシクロ

トリシロキサン（HMTCS、関東化学株式会社製）を用い、重溶媒はアセトン-d₆（重水素化率99.9%、NMR用、関東化学株式会社製）を用いた。

[0113] 樹脂フィルムの光透過スペクトルの測定方法は次に示す方法で行った。G+13とZF14-013（ZF14と表記）をそれぞれ3cm×3cmに切り出し、試験片を作製した。上記試験片と紫外可視分光光度計UV-2400PC（株式会社島津製作所製）を用い、200nmから1100nmの波長領域で透過スペクトルを測定した。測定により得られた樹脂フィルムの350nm～370nmの透過率を表1に記載した。

[0114] <膜厚測定>

両方の主面に形成された透明導電膜（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透明導電膜（銀ナノワイヤ層）の膜厚（Tc）が直接測定できる。測定結果を表1に示す。

[0115] <硬化性樹脂組成物1の作製>

（A）カルボキシ基を含有するポリウレタンの合成例

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた2L三口フラスコに、（a2）ポリオール化合物としてC-1015N（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-オクタジオール=15：85、分子量964）42.32g、（a3）カルボキシ基を含有するジヒドロキシ化合物として2,2-ジメチロールブタン酸（日本化成株式会社製）27.32g、及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）158gを仕込み、90℃で上記2,2-ジメチロールブタン酸を溶解させた。

[0116] 反応液の温度を70℃まで下げ、滴下ロートにより、（a1）ポリイソシ

アネート化合物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）
59.69 gを30分かけて滴下した。滴下終了後、120℃に昇温し、120℃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IRによって確認した後、イソブタノールを0.5 g加え、さらに120℃にて6時間反応を行った。得られた（A）カルボキシ基含有ポリウレタンのGPCにより求められた重量平均分子量は32300、（A）カルボキシ基含有ポリウレタンの酸価は35.8 mg KOH/gであった。

[0117] 上記で得られた（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－5 R（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（昭和電工株式会社製）0.63 g、（C）硬化促進剤として、UCAT5003（化合物名：ベンジルトリフェニルホスホニウムブロマイド、サンアプロ株式会社製）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、硬化性樹脂組成物1を得た。

[0118] <保護膜（オーバーコート層）の形成>

基材である樹脂フィルム（COPフィルムG+13（別名ZF12-013、日本ゼオン株式会社製、厚み13 μm））の一方の（第一の）主面上に形成された銀ナノワイヤ層（第一の透明導電膜）の上に、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－05M（コーテック株式会社製）を用い、ウェット膜厚が5 μmになるように硬化性樹脂組成物1を全面に塗布した（塗工速度333 mm/sec）。その後、恒温器HISPEC HS350（楠本化成株式会社製）で80℃、1分間、大気雰囲気下で熱風乾燥（熱硬化）し、第一の保護膜を形成した。

[0119] 第一の主面の保護膜形成後、上記と同様の方法で、COPフィルムの第二の主面上に第二の透明導電膜（銀ナノワイヤ層）と第二の保護膜を順次形成し、両面に導電層を有する透明導電フィルムを製造した。

[0120] <金属ナノワイヤ（銀ナノワイヤ）交差部の融着の確認>

金属ナノワイヤ（銀ナノワイヤ）交差部の融着の状態を確認するため、保護膜を形成する前、即ち、銀ナノワイヤ（AgNW）層が塗工されたCOPフィルムに対し、真空デバイス製真空蒸着装置VE-2030を用いて電流値50Aでカーボン棒を用いた蒸着を5秒間行い、ナノワイヤ直上にカーボン保護層を製膜した。次にFIB（収束イオンビーム）加工装置FB-2100（加速電圧40kV）を用いてAgNWとAgNWが90°に近い角度で交差している交点を確認し、交点を含むAgNWの延長線上に線状のマーキングを施しAgNWの目印とした。

[0121] 次に再度上記カーボン蒸着装置を用いて10秒間カーボン保護層を追加で製膜することで、マーキングが判別できる状態で計約80nmのカーボン層を形成した。これによりFIB加工によるダメージからAgNWを保護するとともにTEMで観察する際に上部保護膜がナノワイヤに干渉しない状態にした。

[0122] 次に上記マーキングに従い、上記FIB加工装置を用いたタングステンデポジションを10分間行うことにより、AgNWの長軸方向に12μm、直交する方向に2μm、厚さ1μmのタングステン保護層を形成した。次にタングステン保護膜周囲をFIBで深さ約15μmまで掘削し、AgNW交点を含むタングステン保護膜より下の層を切り出して銅メッシュに固定したのち電流値0.01nAの条件で薄片化しAgNW交点を含む厚さ約100nmの薄片を作製した。

[0123] 株式会社日立ハイテク製透過型電子顕微鏡（TEM）HF-2200（加速電圧200kV）を用いて上記薄片化試料を観察した。その結果試料左右方向にAgNW1本が薄片中に格納され、奥行から手前方向へ向かうAgNWとの交点が多数取得できていることが分かった。交点では左右方向のAg

NW（ワイヤ1）と奥行から手前方向のAgNW（ワイヤ2）の境界が曖昧になっており、融着していることが示唆された（図2）。カメラ長0.15mで電子線回折により交点付近のAgNWの結晶構造を確認したところ、交点から十分はなれた位置（図3、回折視野1）でワイヤ2はAgNWに特有の5角柱双晶構造を反映し晶帯軸 $[112]$ に対応する $1-11$ 、 $2-22$ 、 $-1-31$ 、 $-2-20$ の回折及び晶帯軸 $[100]$ に対応する $2-20$ の回折が重畳した典型的回折パターンを示した（図4）。一方で交点（交差部）を含む視野直近（図3、回折視野2）で結晶構造を確認すると、ワイヤ2の電子線回折から典型的な回折パターンが消滅した（図5）。このことからワイヤ2は該当部位で融解したのち再結晶し方位が大きく変化したと考えられる。ワイヤ1とワイヤ2の交点（図3、回折視野3）では、ワイヤ1の5角柱双晶構造を反映した晶帯軸 $[110]$ に対応した 002 、 111 、 220 、 113 の回折及び晶帯軸 $[111]$ に対応した 202 の回折が重畳した典型的回折パターンが強く確認された（図6）。以上の電子線回折より、ワイヤ2ではワイヤ1との交点付近で5角柱双晶構造が融解し、全く別の方位の結晶としてワイヤ1の5角柱の周囲で再結晶したこと、すなわち融着したことが示された。

[0124] 比較塗工例1

透明導電フィルムの作製に、基材として紫外線吸収剤を含まないシクロオレフィンポリマー（COP）フィルムZF14-013（日本ゼオン株式会社製、厚み $13\mu\text{m}$ ）を用いたこと以外は、実施塗工例1と同様に実施した。ZF14-013は実施塗工例1で基材として用いたCOPフィルムG+13のベース樹脂ZF12とは厳密には組成が異なると推定されるが、ZF14、ZF12とも日本ゼオン株式会社製のCOPフィルムであり、G+13、ZF14とも等方性のCOPフィルムであることから、G+13のベース樹脂ZF12の等方性フィルムとZF14との同一厚みでの光学特性（[全]光線透過率）は略同等である（ZF14をG+13のベース樹脂ZF12と同等とみなせる）と判断している。

[0125] <銀ナノワイヤ層のシート抵抗測定>

樹脂フィルムの両面にそれぞれ銀ナノワイヤ層、保護膜が順次形成された透明導電フィルム（銀ナノワイヤフィルム）から3 cm×3 cmの試験片を切り出し、4端子法に基づく抵抗率計ロレスタGP（株式会社三菱化学アナリテック製）で銀ナノワイヤ層のシート抵抗をそれぞれ測定した。測定モード及び使用端子はESPモードを用いた。

[0126] <透過率・ヘーズ測定>

樹脂フィルムの両面にそれぞれ銀ナノワイヤ層、保護膜が順次形成された透明導電フィルム（銀ナノワイヤフィルム）の3 cm×3 cmの試験片を用い、ヘーズメーターCOH7700（日本電色工業株式会社製）で測定した。波長400～700 nmの透過率（全光線透過率）はJIS K 7361-1に基づき、ヘーズはJIS K 7136に基づいて測定した。同様に樹脂フィルム単独での波長400～700 nmの透過率（全光線透過率）も測定した。また、透明導電フィルム（銀ナノワイヤフィルム）の波長350～370 nmの領域（紫外光領域）の透過率を前述の樹脂フィルムの光透過スペクトルの測定方法同様に測定した。測定結果を表1に示す。表1に示される測定値から明らかな通り、実施塗工例1は、用いた樹脂フィルムの波長350～370 nmの領域（紫外光領域）の透過率は低いものの、波長400～700 nmの領域（可視光領域）の透過率（全光線透過率）が十分に高いため、透明導電フィルムとして問題なく使用可能である。

[0127] <保護膜の膜厚>

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450 nmから800 nm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_c ）とその上に形成された保護膜の膜厚（ T_p ）との総膜厚（ $T_c + T_p$ ）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_c ）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に示す。

[0128] [表1]

		単位	実施塗工例1	比較塗工例1
樹脂フィルムの 物性値	基材種	—	G+13	ZF14
	基材厚	μm	13	13
	波長350~370nmの透過率	%	$\leq 10\%$	$80\% \leq$
	波長400~700nmの透過率 (全光線透過率)	%	91.3	91.3
透明導電フィルムの 物性値	シート抵抗(第1面)	$\Omega/\square$	50	50
	シート抵抗(第2面)	$\Omega/\square$	50	50
	波長350~370nmの透過率	%	$\leq 10\%$	$65\% \leq$
	波長400~700nmの透過率 (全光線透過率)	%	89.5	89.5
	ヘーズ	%	1.5	1.5
	銀ナノワイヤ層の厚み(第1面) T_{G1}	nm	80	80
	保護膜の厚み(第1面) T_{P1}	nm	90	90
	銀ナノワイヤ層の厚み(第2面) T_{G2}	nm	80	80
	保護膜の厚み(第2面) T_{P2}	nm	90	90

[0129] 実施加工例 1

実施塗工例1で作製した透明導電フィルムの第1面に、波長355nmのフェムト秒パルスレーザー（パルス幅500fs（ $500 \times 10^{-6}\text{ns}$ ）、周波数500kHz、加工速度4000mm/s、出力0.1W）でパターン加工を施した。加工装置は、株式会社デルファイレーザー製ULTRAPIIONEERを用いた。描画したパターンは、図7に示す1辺2cmの格子パターンとした。格子内部の4ラインをまたぐようにデジタルマルチメータPC5000a（三和電気計器製）の針を当てた。パターンと針の当て方を図7に示す。図7では、上記格子を表す実線がパターン加工により形成さ

れたエッチングラインを表しており、矢印が上記針を表している。また、 α 、 β 、 γ 、 δ は、それぞれ対応する破線で結ばれた2本の矢印（針）の先端を上記格子の内部（エッチングされていない領域）に当てて、上記エッチングラインで隔てられた二つの領域間の抵抗値を測定していることを示す。

[0130] 上記 α 、 β 、 γ 、 δ の当て方（2領域間の）全てで数値（抵抗値）が表示されない場合を「非導通（＝エッチング加工が十分）」、 $\alpha \sim \delta$ の当て方いずれか一つでも数値が表示されたものを「導通（＝エッチング加工が不十分）」と評価した。加工面（表面）の評価結果を表2に示した。

[0131] 続いて、フィルムを裏返し、上記パターン加工した面におけるエッチングラインをまたぐようにデジタルマルチメータの針を当てた。 $\alpha \sim \delta$ の当て方全てで数値が表示された場合を「導通（＝裏面が加工されていない）」、 $\alpha \sim \delta$ のいずれか一つでも数値が表示されなかった場合を「非導通（＝裏面が一部でも加工されている）」と評価した。裏面の評価結果も表2に示した。

[0132] 総合評価は、加工面（表面）が「非導通」であって、かつ、裏面が「導通」の場合を○と判定し、そうでない場合を×とした。総合評価における○と×の判断イメージを図8に示す。図8では、加工面側からパルスレーザーを照射してエッチング加工し、裏面側からはパルスレーザーを照射していない場合を表している。図8において、裏面側までパルスレーザーが貫通せず、裏面で「導通」が維持された場合が○であり、裏面側までパルスレーザーが貫通して裏面で「導通」が維持されなかった場合が×である。

[0133] 実施加工例2

エッチングに用いるレーザーをピコ秒パルスレーザー（パルス幅15 ps（ 15×10^{-3} ns）、周波数：500 kHz、加工速度4000 mm/s、出力0.1 W）にしたこと以外は、実施加工例1と同様に測定・評価した。

[0134] 比較加工例1

エッチングに用いる透明導電フィルムを比較塗工例1のフィルムにしたこと以外は、実施加工例1と同様に測定・評価した。

[0135] 比較加工例 2

エッチングに用いるレーザーをナノ秒パルスレーザー（パルス幅 180 ns、周波数：90 kHz、加工速度 500 mm/s、出力 0.2 W）にしたこと以外は、実施加工例 1 と同様に測定・評価した。加工装置は E S I 社製 Model 5330 を用いた。

[0136] [表2]

		実施加工例1	実施加工例2	比較加工例1	比較加工例2
透明導電フィルム		実施塗工例1	実施塗工例1	比較塗工例1	実施塗工例1
レーザー加工条件	波長	355nm	355nm	355nm	355nm
	パルス幅	500 fs	15 ps	500 fs	180 ns
レーザー加工結果	加工面(表面)	非導通	非導通	非導通	非導通
	裏面	導通	導通	非導通	非導通
	総合評価	○	○	×	×

[0137] 実施加工例 1、2 と比較加工例 1 の比較から明らかな通り、本実施形態で示した透明導電フィルムを用いることで、一方の面に選択的にレーザーエッチング加工が可能なが示された。また、実施加工例 1、2 と比較加工例 2 の比較から分かる通り、同一の実施塗工例を用い、同一のレーザー波長で加工しても、パルス幅によってエッチング（パターニング）の成否が変わることが示された。すなわち、特許文献 3 で開示されている、基材厚み（樹脂種）とレーザー波長を指定するだけの手法では、必ずしも所望の加工（裏面に貫通しない加工）が実現できないことが分かる。

請求の範囲

[請求項1]

基材である樹脂フィルムと、

前記基材の第一の主面及び第二の主面上にそれぞれ形成された、金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークとバインダー樹脂とを含む、第一の透明導電膜及び第二の透明導電膜と、

前記第一の透明導電膜及び第二の透明導電膜の上にそれぞれ形成された第一の保護膜及び第二の保護膜と、

を有し、前記樹脂フィルムはベース樹脂と紫外線吸収剤とを含み、光透過スペクトルにおいて、波長350～370nmの領域における光線透過率が10%以下であり、前記ベース樹脂の、前記樹脂フィルムと同じ厚さのフィルムの光透過スペクトルにおいて、波長350～700nmの領域における光線透過率が80%以上である、ことを特徴とする透明導電フィルム。

[請求項2]

基材である樹脂フィルムの第一の主面に第一の透明導電パターン膜、第二の主面に第一の透明導電パターン膜のパターンとは異なる第二の透明導電パターン膜、をそれぞれ有し、前記第一の透明導電パターン膜上に第一の保護膜、前記第二の透明導電パターン膜上に第二の保護膜、をそれぞれ有しており、

前記第一の透明導電パターン膜が、第一の導電性領域及び第一の非導電性領域からなり、

前記第一の導電性領域が、金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークとバインダー樹脂とを含み、

前記第二の透明導電パターン膜が、第二の導電性領域を含み、前記第二の導電性領域が、金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークとバインダー樹脂とを含み、

前記樹脂フィルムは、ベース樹脂と紫外線吸収剤とを含み、光透過スペクトルにおいて、波長350～370nmの領域における光線透過率が10%以下であり、前記ベース樹脂の、前記樹脂フィルムと同

じ厚さのフィルムの光透過スペクトルにおいて、波長350～700 nmの領域における光線透過率が80%以上であることを特徴とする透明導電フィルム。

- [請求項3] 前記第二の透明導電パターン膜が、さらに第二の非導電性領域を含む、請求項2に記載の透明導電フィルム。
- [請求項4] 前記第一の非導電性領域が、金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークの断片を含む、請求項2に記載の透明導電フィルム。
- [請求項5] 前記第二の非導電性領域が、金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークの断片を含む、請求項3に記載の透明導電フィルム。
- [請求項6] 前記ベース樹脂が、シクロオレフィンポリマー、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアラミド、アクリル樹脂、から選択される樹脂である、請求項1から5のいずれか一項に記載の透明導電フィルム。
- [請求項7] 前記金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークが、金属ナノワイヤの交差部の少なくとも一部で融着されたものである請求項1から6のいずれか一項に記載の透明導電フィルム。
- [請求項8] 前記金属ナノワイヤが銀ナノワイヤである、請求項1から7のいずれか一項に記載の透明導電フィルム。
- [請求項9] 前記バインダー樹脂がN-ビニルアセトアミド（NVA）のホモポリマーである請求項1から8のいずれか一項に記載の透明導電フィルム。
- [請求項10] 前記紫外線吸収剤が、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、アクリロニトリル系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、アゾメチン系紫外線吸収剤、インドール系紫外線吸収剤、ナフタリイミド系紫外線吸収剤、フタロシアニン系紫外線吸

収剤からなる群から選択される少なくとも一種である、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の透明導電フィルム。

[請求項11] 前記樹脂フィルムが含有する紫外線吸収剤量が、樹脂フィルムの全質量に対して 0.25 質量%から 10 質量%の範囲である、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の透明導電フィルム。

[請求項12] 前記第一の保護膜及び第二の保護膜が、
(A) カルボキシ基を含有するポリウレタンと、
(B) 分子内に二個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物と、
(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 11 のいずれか一項に記載の透明導電フィルム。

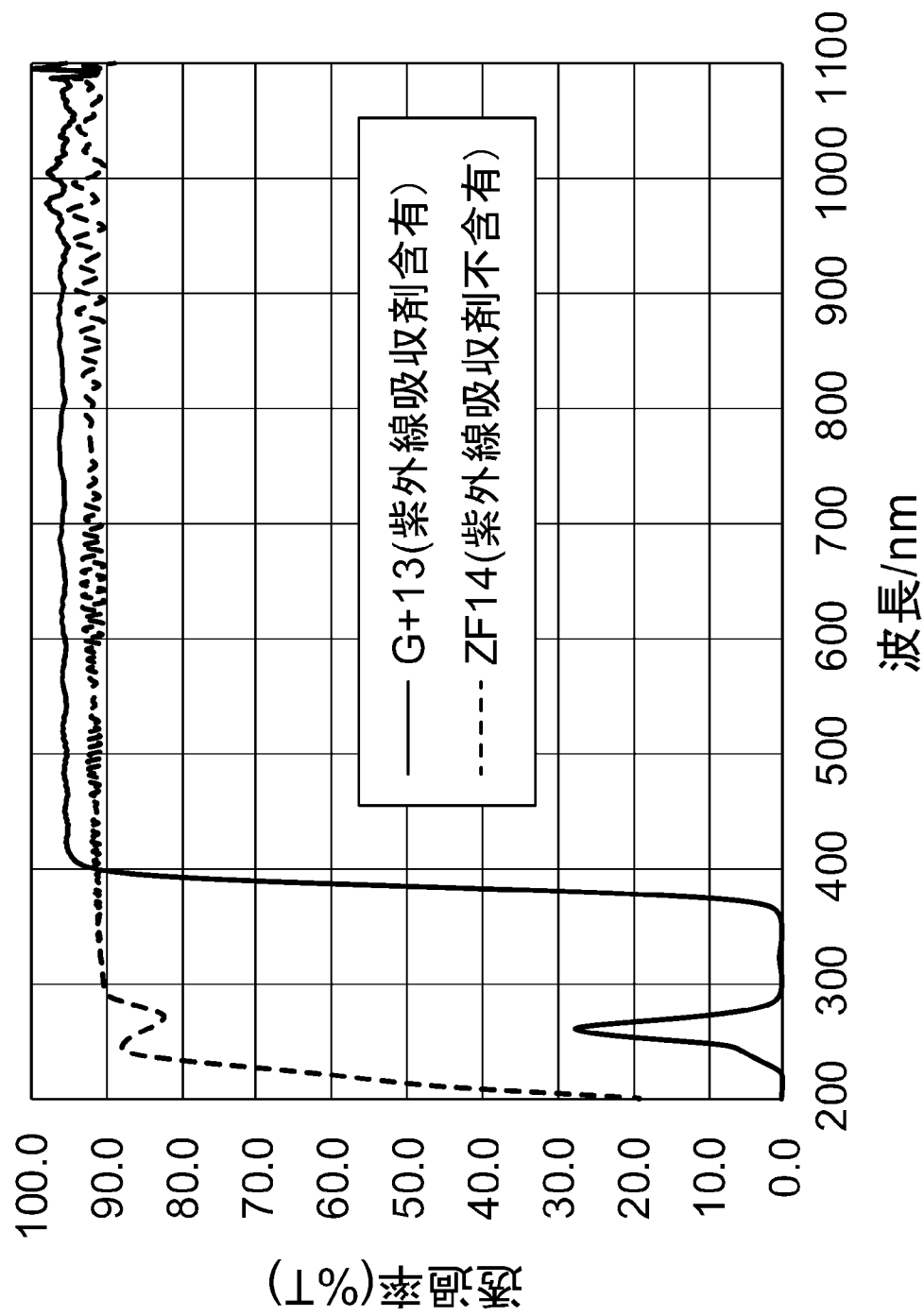
[請求項13] 樹脂フィルムの第一の主面上に、金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークとバインダー樹脂とを含む第一の透明導電膜、前記樹脂フィルムの第二の主面上に、金属ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークとバインダー樹脂とを含む第二の透明導電膜、をそれぞれ形成する透明導電膜形成工程と、
前記第一の透明導電膜上に第一の保護膜、前記第二の透明導電膜上に第二の保護膜、をそれぞれ形成する保護膜形成工程と、
波長が 350～370 nm の範囲内であり、パルス幅が 1 ナノ秒より短いパルスレーザーを用いて、前記第一の保護膜側から前記第一の透明導電膜にのみエッチング加工し、第一の透明導電パターンを形成するパターン形成工程と、
を有し、

前記樹脂フィルムはベース樹脂と紫外線吸収剤とを含み、光透過スペクトルにおいて、波長 350～370 nm の領域における光線透過率が 10%以下であり、前記ベース樹脂の、前記樹脂フィルムと同じ厚さのフィルムの光透過スペクトルにおいて、波長 350～700 nm の領域における光線透過率が 80%以上であることを特徴とする透

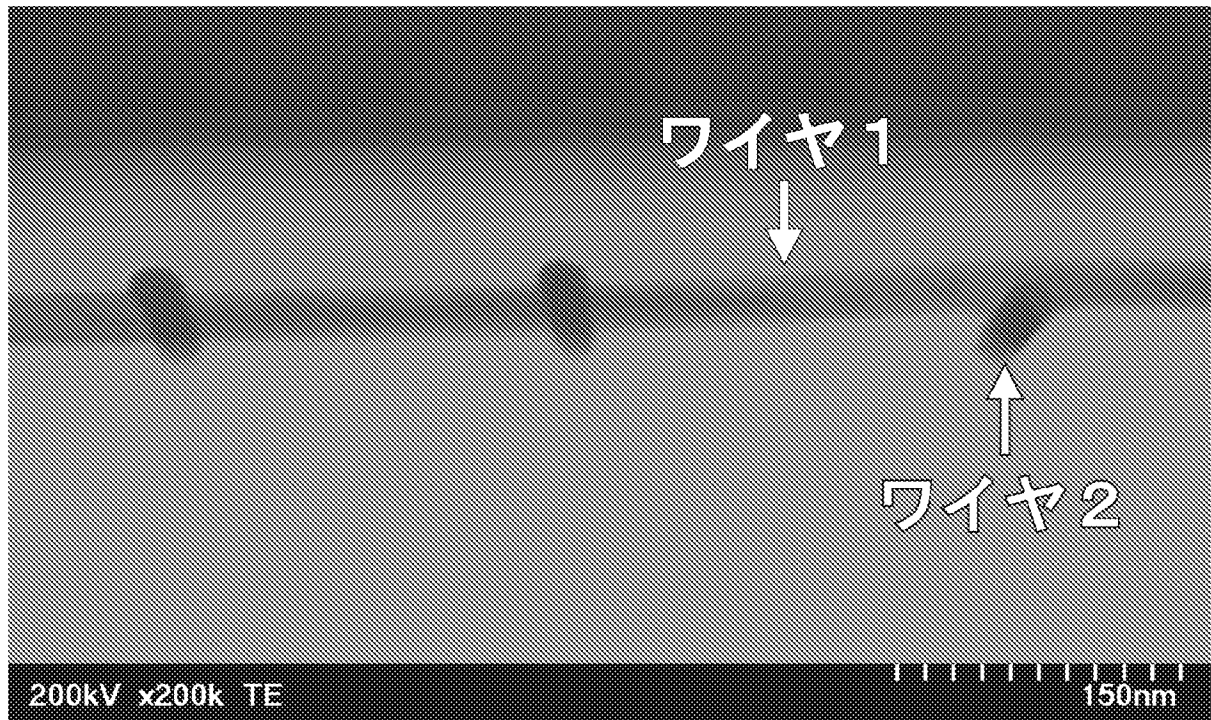
明導電パターンの形成方法。

- [請求項14] さらに、パルス幅が1 ナノ秒より短いパルスレーザーを用いて、前記第二の保護膜側から前記第二の透明導電膜にのみエッチング加工し第二の透明導電パターンを形成する工程を有する請求項13に記載の透明導電パターンの形成方法。

[図1]



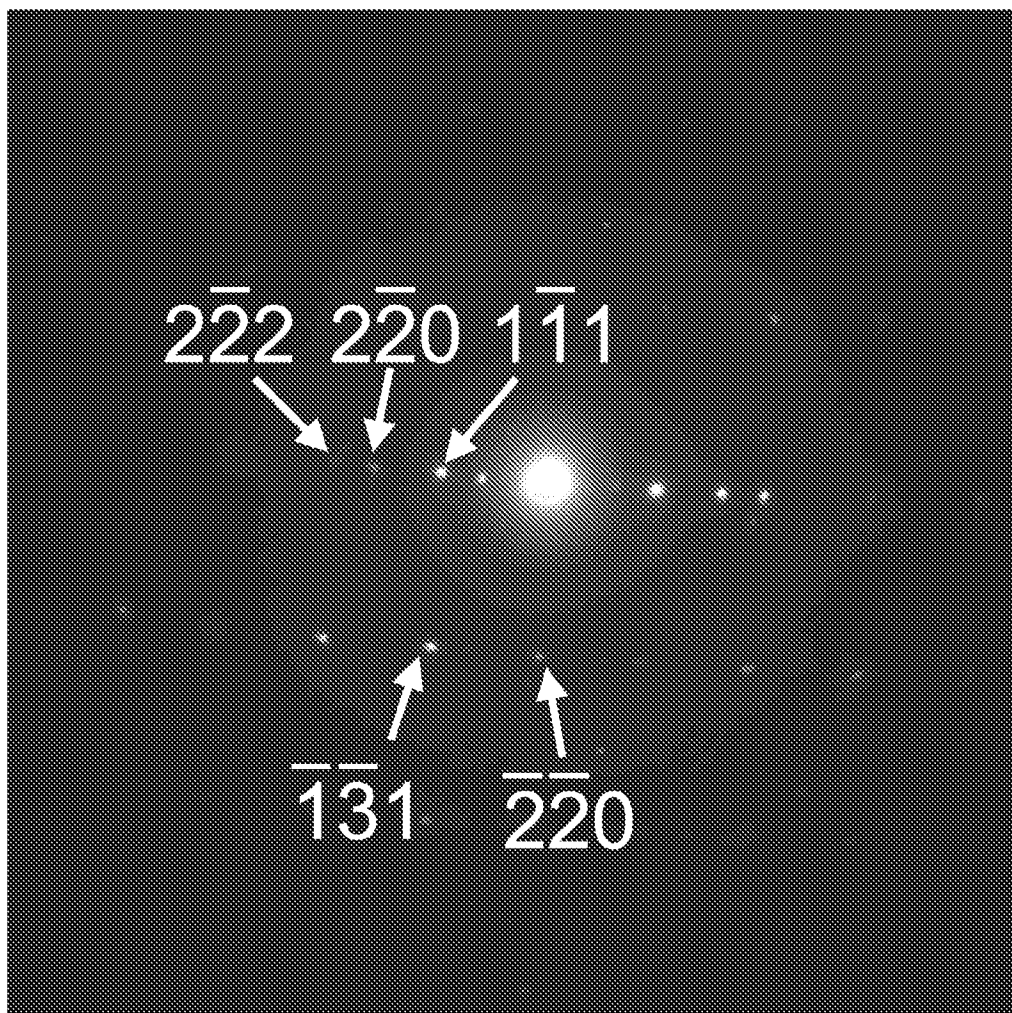
[図2]



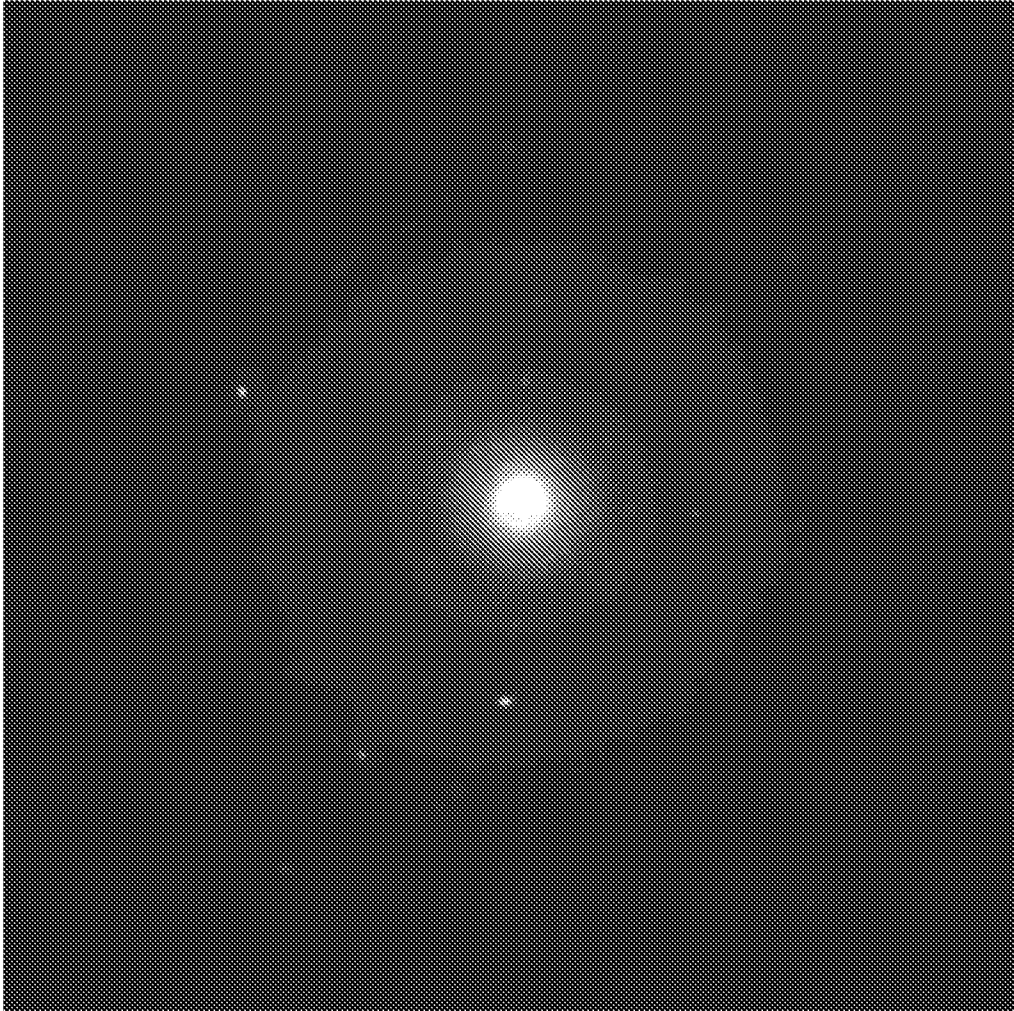
[図3]



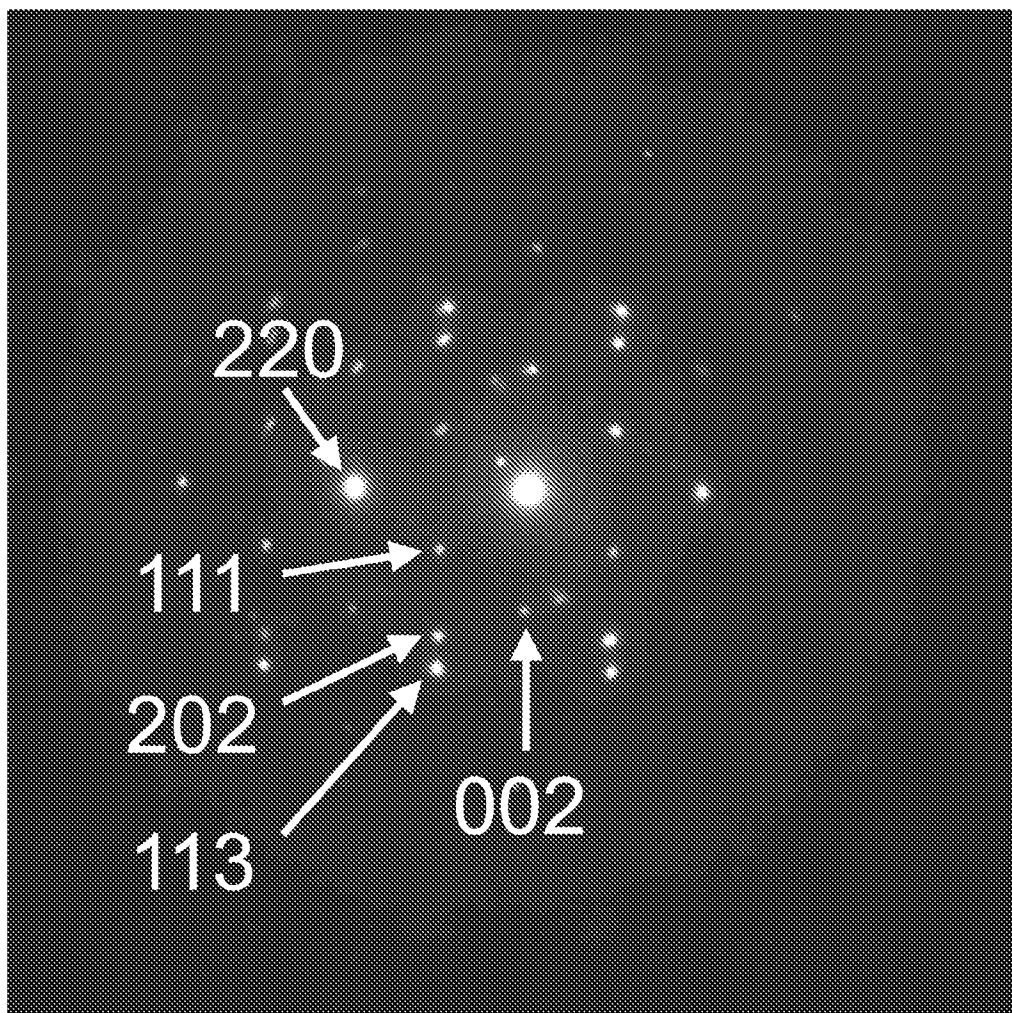
[図4]



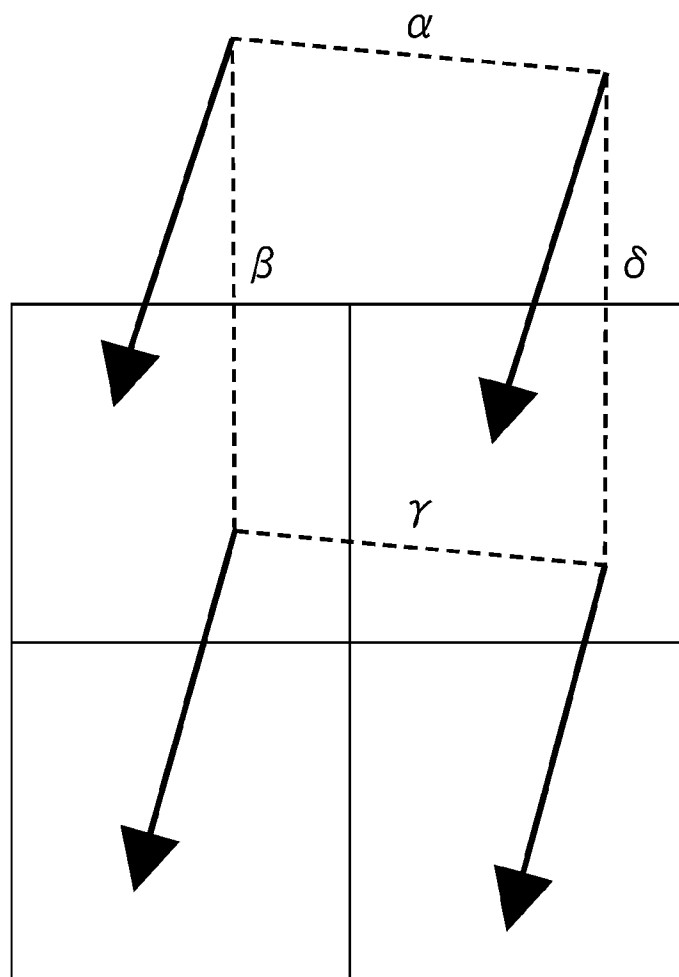
[図5]



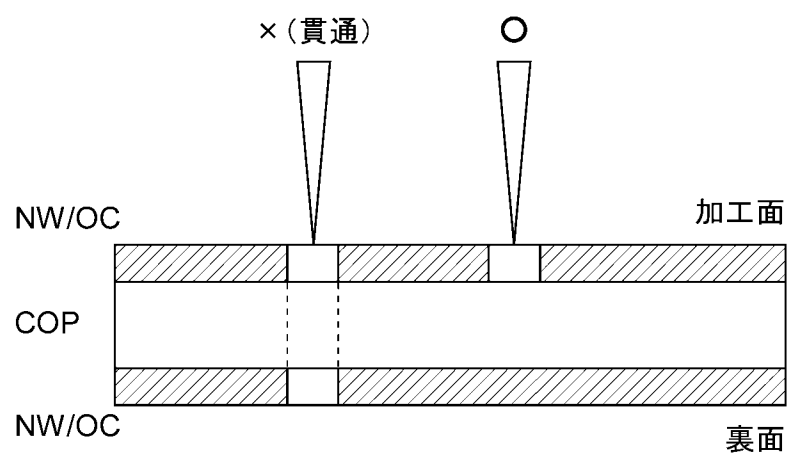
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/015137

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/18(2006.01)i; **B32B 27/26**(2006.01)i; **H01B 5/14**(2006.01)i; **H01B 13/00**(2006.01)i; **B32B 7/023**(2019.01)i; **B32B 7/025**(2019.01)i; **G06F 3/041**(2006.01)i; **G06F 3/044**(2006.01)i

FI: H01B5/14 A; H01B13/00 503D; B32B7/023; B32B7/025; B32B27/18 A; B32B27/18 J; B32B27/26; G06F3/041 640; G06F3/041 495; G06F3/044 127

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)

B32B27/18; B32B27/26; H01B5/14; H01B13/00; B32B7/023; B32B7/025; 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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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 2015/146097 A1 (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 01 October 2015 (2015-10-01) paragraphs [0023]-[0038], [0058], [0062], [0087], [0088], fig. 18	1-3, 6-8, 11
Y		4-5, 9-10, 12-14
Y	JP 2015-185512 A (SHIN ETSU POLYMER CO., LTD.) 22 October 2015 (2015-10-22) paragraph [0025]	4-5, 13-14
Y	WO 2009/035059 A1 (KURARAY CO., LTD.) 19 March 2009 (2009-03-19) paragraph [0054]	9
Y	JP 2010-244747 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 28 October 2010 (2010-10-28) paragraph [0073]	9
Y	JP 2012-64498 A (NAGASE CHEMTEX CORP.) 29 March 2012 (2012-03-29) paragraph [0097]	10
Y	WO 2020/174975 A1 (ZEON CORP.) 03 September 2020 (2020-09-03) paragraph [0058]	10

☒ 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

27 May 2022

Date of mailing of the international search report

07 June 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/015137

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-222847 A (SHOWA DENKO KK) 28 December 2016 (2016-12-28) paragraphs [0007]-[0011]	12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/015137

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2015/146097	A1	01 October 2015	US 2017/0003774 A1 paragraphs [0044]-[0064], [0086], [0090], [0121]-[0123], fig. 18	
JP	2015-185512	A	22 October 2015	(Family: none)	
WO	2009/035059	A1	19 March 2009	(Family: none)	
JP	2010-244747	A	28 October 2010	US 2010/0255323 A1 paragraphs [0074]-[0078]	
JP	2012-64498	A	29 March 2012	(Family: none)	
WO	2020/174975	A1	03 September 2020	KR 10-2021-0132004	A
JP	2016-222847	A	28 December 2016	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/18(2006.01)i; B32B 27/26(2006.01)i; H01B 5/14(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i; B32B 7/023(2019.01)i; B32B 7/025(2019.01)i; G06F 3/041(2006.01)i; G06F 3/044(2006.01)i FI: H01B5/14 A; H01B13/00 503D; B32B7/023; B32B7/025; B32B27/18 A; B32B27/18 J; B32B27/26; G06F3/041 640; G06F3/041 495; G06F3/044 127																																						
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）） B32B27/18; B32B27/26; H01B5/14; H01B13/00; B32B7/023; B32B7/025; 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 <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>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022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	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年																												
日本国実用新案公報	1922-1996年																																					
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																																					
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																																					
日本国登録実用新案公報	1994-2022年																																					
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2015/146097 A1（凸版印刷株式会社）01.10.2015（2015-10-01） [0023]-[0038], [0058], [0062], [0087]-[0088], 図18</td> <td>1-3, 6-8, 11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>4-5, 9-10, 12-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2015-185512 A（信越ポリマー株式会社）22.10.2015（2015-10-22） [0025]</td> <td>4-5, 13-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2009/035059 A1（株式会社クラレ）19.03.2009（2009-03-19） [0054]</td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2010-244747 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）28.10.2010（2010-10-28） [0073]</td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2012-64498 A（ナガセテムテックス株式会社）29.03.2012（2012-03-29） [0097]</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2020/174975 A1（日本ゼオン株式会社）03.09.2020（2020-09-03） [0058]</td> <td>10</td> </tr> </tbody> </table> ☒ 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。 <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			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	X	WO 2015/146097 A1（凸版印刷株式会社）01.10.2015（2015-10-01） [0023]-[0038], [0058], [0062], [0087]-[0088], 図18	1-3, 6-8, 11	Y		4-5, 9-10, 12-14	Y	JP 2015-185512 A（信越ポリマー株式会社）22.10.2015（2015-10-22） [0025]	4-5, 13-14	Y	WO 2009/035059 A1（株式会社クラレ）19.03.2009（2009-03-19） [0054]	9	Y	JP 2010-244747 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）28.10.2010（2010-10-28） [0073]	9	Y	JP 2012-64498 A（ナガセテムテックス株式会社）29.03.2012（2012-03-29） [0097]	10	Y	WO 2020/174975 A1（日本ゼオン株式会社）03.09.2020（2020-09-03） [0058]	10	* 引用文献のカテゴリー	"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	"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	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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	
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																																				
X	WO 2015/146097 A1（凸版印刷株式会社）01.10.2015（2015-10-01） [0023]-[0038], [0058], [0062], [0087]-[0088], 図18	1-3, 6-8, 11																																				
Y		4-5, 9-10, 12-14																																				
Y	JP 2015-185512 A（信越ポリマー株式会社）22.10.2015（2015-10-22） [0025]	4-5, 13-14																																				
Y	WO 2009/035059 A1（株式会社クラレ）19.03.2009（2009-03-19） [0054]	9																																				
Y	JP 2010-244747 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）28.10.2010（2010-10-28） [0073]	9																																				
Y	JP 2012-64498 A（ナガセテムテックス株式会社）29.03.2012（2012-03-29） [0097]	10																																				
Y	WO 2020/174975 A1（日本ゼオン株式会社）03.09.2020（2020-09-03） [0058]	10																																				
* 引用文献のカテゴリー	"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																																					
"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	"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																																					
"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	"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																																					
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献																																					
"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																																						
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日																																					
27.05.2022	07.06.2022																																					
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 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） 中嶋 久雄 5G 1790 電話番号 03-3581-1101 内線 3526																																					

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 2016-222847 A (昭和電工株式会社) 28.12.2016 (2016 - 12 - 28) [0007]-[0011]	12

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/JP2022/015137

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2015/146097	A1	01.10.2015	US 2017/0003774 A1 [0044]-[0064], [0086], [0090], [0121]-[0123], 図 18	
JP	2015-185512	A	22.10.2015	(ファミリーなし)	
WO	2009/035059	A1	19.03.2009	(ファミリーなし)	
JP	2010-244747	A	28.10.2010	US 2010/0255323 A1 [0074]-[0078]	
JP	2012-64498	A	29.03.2012	(ファミリーなし)	
WO	2020/174975	A1	03.09.2020	KR 10-2021-0132004 A	
JP	2016-222847	A	28.12.2016	(ファミリーなし)	