(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/210586 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/JP2022/015138

(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 2021-055393 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).

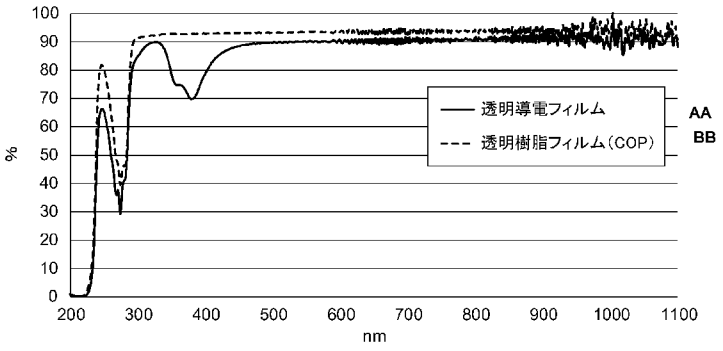
(74) 代理人: 在原 元司, 外 (**ARIHARA Motoji** et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿６丁目７－１ エルプリメント新宿３０８ Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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,

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

(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

[図1]



AA Transparent conductive film
BB Transparent resin film (COP)

(57) **Abstract:** [Problem] To provide a method for forming different transparent conductive patterns on both main surfaces of a transparent resin film using a pulse laser. [Solution] First and second transparent conductive films containing a nanostructure network having a metal nanowire intersecting part and a binder resin are formed on first and second main surfaces of a transparent resin film. The first and second transparent conductive films have an absorption peak based on the nanostructure network in a light transmittance spectrum. The transparent resin film has a thickness of 40 μm or more. After the formation of first and second protection films on the first and second transparent conductive films, only the first transparent conductive film is etched from the first protection film side by a pulse laser having a pulse width of one nanosecond or shorter and having an absorption peak maximum wavelength based on the nanostructure network of within ±30 nm, and a first transparent conductive pattern is formed on the first main surface from a first conductive region and a first non-conductive region formed from the first transparent conductive film.

WO 2022/210586 A1

[続葉有]

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両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】透明樹脂フィルムの第一、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一、第二の透明導電膜を形成し、第一、第二の透明導電膜が、光透過スペクトルにおいてナノ構造ネットワークに基づく吸収ピークを有し、透明樹脂フィルムの厚みが４０μｍ以上であり、第一、第二の透明導電膜上に第一、第二の保護膜を形成後、パルス幅が１ナノ秒より短く波長がナノ構造ネットワークに基づく吸収ピーク極大波長±３０ｎｍ内である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、第一の主面上に上記第一の透明導電膜より形成された第一の導電性領域と第一の非導電性領域と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、表裏で異なる透明導電パターンを有する透明導電フィルム及び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、基材の両方の主面に導電層を設けることが挙げられる。なぜならば、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、総厚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、基材として用いる透明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、両方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透明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（透明樹脂フィルム）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膜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] 既に、ポリカーボネート基材上に銀ナノワイヤ層を形成した透明導電フィルムに対し、レーザーエッチングによりパターニング加工する方法が知られている（特許文献１）。しかし、同一基材の両方の主面にレーザーエッチング加工した例は示されていない。すなわち、本発明の課題の認識はない。

[0010] また、透明導電フィルムのポリマー材料からなる透明支持基板の厚みを増大させ、エネルギー密度を５０％以上減少させることにより、レーザーの貫通を防ぐ方法が開示されている（特許文献２）。明細書中には、レーザー光の波長と透明支持基板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。

[0011] 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３により開示しているが、特許文献３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

[0012] 特許文献1：特開２０１５－１５００９号公報

特許文献2：ＵＳ２０２０／０４０９４８６号公報

特許文献3：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

[0013] 本発明は、基材である透明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することを目的の一つとする。また、透明樹脂フィルムの両方の主面に透明導電膜を有する透明導電フィルムを用いた、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

[0014] 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。

[0015] ［１］基材である透明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、前記第一の透明導電膜が、光透過スペクトルにおいてナノ構造ネットワークに基づく吸収ピークを有し、前記透明樹脂フィルムは、光透過スペクトルにおいて前記ナノ構造ネットワークに基づく吸収ピーク極大波長±３０ｎｍの波長領域及び可視光領域における光線透過率が８０％以上であり、かつ、厚みが４０μｍ以上である、ことを特徴とする透明導電フィルム。

[0016] ［２］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み、前記第二の透明導電膜が、光透過スペクトルにおいてナノ構造ネットワークに基づく吸収ピークを有する、［１］に記載の透明導電フィルム。

[0017] ［３］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、［１］に記載の透明導電フィルム。

[0018] ［４］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、［２］に記載の透明導電フィルム。

[0019] ［５］前記透明樹脂フィルムの厚みが２００μｍ以下である、［１］から［４］のいずれかーに記載の透明導電フィルム。

[0020] ［６］前記透明樹脂フィルムが、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］のいずれかーに記載の透明導電フィルム。

[0021] ［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］のいずれかーに記載の透明導電フィルム。

[0022] ［８］前記金属ナノワイヤが銀ナノワイヤである、［１］から［７］のいずれかーに記載の透明導電フィルム。

[0023] ［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］のいずれかーに記載の透明導電フィルム。

[0024] ［１０］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［９］のいずれかーに記載の透明導電フィルム。

[0025] ［１１］透明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、前記透明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、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、前記第一の透明導電膜及び第二の透明導電膜が、光透過スペクトルにおいてナノ構造ネットワークに基づく吸収ピークを有し、前記透明樹脂フィルムが、光透過スペクトルにおいて前記ナノ構造ネットワークに基づく吸収ピーク極大波長±３０ｎｍの波長領域及び可視光領域における光線透過率が８０％以上であり、かつ厚みが４０μｍ以上であり、前記パルスレーザーの波長が、光透過スペクトルにおける前記ナノ構造ネットワークに基づく吸収ピーク極大波長±３０ｎｍの範囲内であることを特徴とする透明導電パターンの形成方法。

[0026] ［１２］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［１１］に記載の透明導電パターンの形成方法。

発明の効果

[0027] 本発明の透明導電フィルムによれば、基材である透明樹脂フィルムの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、基材である透明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

[0028] [図1]透明樹脂フィルムとしてＣＯＰを使用し、金属ナノワイヤとして銀ナノワイヤ（ＡｇＮＷ）を使用した場合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

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

[0030] 本発明の第一の実施形態である透明導電フィルムは、基材である透明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、前記第一の透明導電膜が、光透過スペクトルにおいてナノ構造ネットワークに基づく吸収ピークを有し、前記透明樹脂フィルムは、光透過スペクトルにおいて前記ナノ構造ネットワークに基づく吸収ピーク極大波長±３０ｎｍの波長領域及び可視光領域における光線透過率が８０％以上であり、かつ、厚みが４０μｍ以上であ

る、ことを特徴とする。

[0031] 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。

[0032] ＜透明樹脂フィルム（透明導電フィルムの基材）＞

本発明の第一の実施形態である透明導電フィルムの基材となる透明樹脂フィルムは、後述する透明導電膜に含まれ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の、光透過スペクトルにおける吸収ピーク極大波長±３０ｎｍの波長領域及び可視光領域（波長４００ｎｍから７００ｎｍの領域）における光線透過率が８０％以上であり、かつ、厚みが４０μｍ以上であるものを用いる。透明導電フィルムを得るためには基材となる樹脂フィルム自体が透明である必要があるため、上記光線透過率は８０％以上であり、好ましくは８５％以上であり、より好ましくは８８％以上である。透明樹脂フィルムの厚みを４０μｍ以上とすることにより、透明な樹脂フィルムであっても後述するパルス状レーザー光（以後、パルスレーザーということがある）の貫通を抑制することができる。透明樹脂フィルムの厚みは厚いほどパルス状レーザー光の貫通を抑制する効果は高いが、折り曲げ可能なスマートフォン等への適用（耐屈曲性）を考慮すると、厚みは薄い方が有利である。好ましい透明樹脂フィルムの厚みは４５～２００μｍであり、より好ましい厚みは５０～１２５μｍであり、さらに好ましくは１００～１２５μｍである。

[0033] 透明樹脂フィルムの樹脂種は透明で非導電性であれば特に限定されないが、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）が挙げられる。また、これら透明樹脂フィルムには光学特性、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、単一又は複数備えていてもよく、片面又は両面に備えていてもよ

い。これらの透明樹脂フィルムの中でも、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フィルムを用いることが好ましい。

[0034] 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製のＺＥＯＮＥＸ（登録商標）、ＺＥＯＮＯＲ（登録商標）、ＪＳＲ株式会社製のＡＲＴＯＮ（登録商標）が挙げられる。

[0035] ＜透明導電パターン＞

本発明の第一の実施形態である透明導電フィルムは、基材である透明樹脂フィルムの第一の主面上に第一の透明導電パターン膜を、第二の主面上に第二の透明導電パターン膜を、それぞれ有する。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。上記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。

[0036] 上記第一の導電性領域は、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。また、第二の導電性領域は、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。これらの第一及び第二の透明導電膜は、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を含んで構成される。上記ナノ構造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（透明樹脂フィルム）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。

[0037] 後述する本発明の第二の実施形態である透明導電パターンの形成方法により上記透明導電膜を、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。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。

[0038] 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な記述されている。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）。

[0039] 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ＪＳＭ－７０００Ｆ（日本電子株式会社製）を用い、任意に選択した１００本の銀ナノワイヤの寸法（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ＶＫ－Ｘ２００（キーエンス株式会社製）を用い、任意に選択した１００本の銀ナノワイヤの寸法（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。

[0040] 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。

[0041] 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－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－Ｎ－ビニルアセトアミド（ＰＮＶＡ（登録商標））が挙げられる。ポリ－Ｎ－ビニルアセトアミドは、Ｎ－ビニルアセトアミド（ＮＶＡ）のホモポリマーである。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（ＮＶＡ）をモノマー単位として７０モル％以上含む共重合体を使用することもできる。ＮＶＡと共重合できるモノマー

としては、例えばＮ－ビニルホルムアミド、Ｎ－ビニルピロリドン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリルアミド、アクリロニトリルが挙げられる。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。

[0042] ＜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。

[0043] これを０．４５μｍ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）ＳＹＳＴＥＭ２１

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：０．１ｍｏｌ／Ｌ　NaH_2PO_4水溶液＋０．１ｍｏｌ／Ｌ　Na_2HPO_4水溶液

流速：０．６４ｍＬ／ｍｉｎ

試料注入量：１００μＬ

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：６３３ｎｍ

多角度フィット法：Ｂｅｒｒｙ法

[0044] 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。

[0045] 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透明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。

[0046] 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透明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、$C_nH_{2n+1}OH$（ｎは１～３の整数）で表される炭素原子数が１～３の飽和一価アルコール（メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール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。

[0047] 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。

[0048] 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。形成したパターンは、溶媒を乾燥させることにより導電性を有する。透明導電膜あるいは透明導電パターンの乾燥厚みは、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。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。必要に応じて導電パターンに適宜な加熱や光照射を行ってもよい。

[0049] ＜保護膜＞

本発明の第一の実施形態である透明導電フィルムは、第一の透明導電パターン膜上に第一の保護膜、第二の透明導電パターン膜上に第二の保護膜、をそれぞれ有する。透明導電パターン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、第二の透明導電パターン上に印刷、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。

[0050] （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。

[0051] 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

[0052]　（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。

[0053]　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。

酸価（ｍｇ－ＫＯＨ／ｇ）＝〔Ｂ×ｆ×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）

[0054]　（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（ａ３）はそれぞれ芳香族化合物などの共役性を有する官能基を含まないことが望ましい。以下、各モノマーについてより詳細に説明する。

[0055] （ａ１）ポリイソシアネート化合物

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

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] （ａ１）ポリイソシアネート化合物として、イソシアナト基（－ＮＣＯ基

）中の炭素原子以外の炭素原子の数が６～３０である脂環式化合物を用いることにより、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－（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。

[0059] 上述の通り耐候性及び耐光性の観点では（ａ１）ポリイソシアネート化合物としては芳香環を有さない化合物を用いる方が好ましい。そのため、必要に応じて芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネートを用いる場合は、これらの含有量は、（ａ１）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。

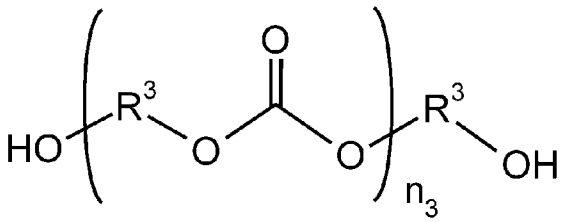
[0060] （ａ２）ポリオール化合物

（ａ２）ポリオール化合物（ただし、（ａ２）ポリオール化合物には、後述する（ａ３）カルボキシ基を有するジヒドロキシ化合物は含まれない。）の数平均分子量は通常２５０～５０，０００であり、好ましくは４００～１０，０００、より好ましくは５００～５，０００である。ポリオール化合物の数平均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。

[0061] （ａ２）ポリオール化合物は、たとえば、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリラクトンポリオール、両末端水酸基化ポリシリコーン、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物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、（ａ２）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。

[0062] 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]



- - - (1)

[0063] 式（１）において、R^3は対応するジオール（ＨＯ－R^3－ＯＨ）から水酸基を除いた残基であって炭素原子数３～１８のアルキレン基であり、n_3は正の整数、好ましくは２～５０である。

[0064] 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－シクロヘキサンジメタノール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、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。

[0065] 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。

[0066] （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。（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、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が挙げられ、これらの中でも、溶媒への溶解性が高いことから、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。（ａ３）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て用いることができる。

[0067] （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（（ａ１）、（ａ２）及び（ａ３））のみから合成が可能である。さらに（ａ４）モノヒドロキシ化合物及び／又は（ａ５）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、（ａ４）モノヒドロキシ化合物及び（ａ５）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。

[0068] （Ａ）カルボキシ基を含有するポリウレタンは、ジブチル錫ジラウリ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（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反応させることにより合成ができる。（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。

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] 原料の投入順序については特に制約はないが、通常は（ａ２）ポリオール化合物及び（ａ３）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、（ａ１）ポリイソシアネート化合物を滴下しながら加え、その後、３０～１６０℃、より好ましくは５０～１３０℃でこれらを反応させる。

[0072] 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。

[0073] 具体的には、（ａ１）ポリイソシアネート化合物のイソシアナト基：（（ａ２）ポリオール化合物の水酸基＋（ａ３）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。

[0074] （ａ２）ポリオール化合物の水酸基：（ａ３）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。

[0075] （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。

[0076] 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、ＥＨＰＥ（登録商標）３１５０（株式会社ダイセル製）、ｊＥＲ６０４（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。

[0077] （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。

[0078] （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。

[0079] （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。

[0080] 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－［（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）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（東亞合成株式会社製）、ＥＴＥＲＮＡＣＯＬＬ（登録商標）ＯＸＢＰ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０．１～１

０質量部、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。

[0081] （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、透明導電膜や透明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。

[0082] （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８

２℃）、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、単独で又は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。

[0083] 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。

[0084] 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がなく、透明導電膜との電気的なコンタクトをとれる状態を保持することができ、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。

[0085] 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（％）

[0086] 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。

[0087] 本発明の第二の実施形態は、透明導電パターンの形成方法であり、透明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、前記透明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、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、前記第一の透明導電膜及び第二の透明導電膜が、光透過スペクトルにおいてナノ構造ネットワークに基づく吸収ピークを有し、前記透明樹脂フィルムが、光透過スペクトルにおいて前記ナノ構造ネットワークに基づく吸収ピーク極大波長±３０ｎｍの波長領域及び可視光領域における光線透過率が８０％以上であり、かつ厚みが４０μｍ以上であり、前記パルスレーザーの波長が、光透過スペクトルにおける前記ナノ構造ネットワークに基づく吸収ピーク極大波長±３０ｎｍの範囲内であることを特徴とする。第二の実施形態である透明導電パターンの形成方法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る。

[0088] 本発明の第二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）透明樹脂フィルムの第一の主面上に、第一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、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）透明樹脂フィルムの第二の主面上に、第一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、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（透明樹脂フィルム）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。

[0089] 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。

[0090] 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、光透過スペクトルにおけるナノ構造ネットワークに基づく吸収ピーク極大波長±３０ｎｍの波長領域内であり、かつ透明樹脂フィルムの光線透過率が８０％以上である波長であり、パルス幅が１ナノ秒より短いパルスレーザー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。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波長（吸収ピーク極大波長±３０ｎｍの範囲内）のパルスレーザーによりエッチング加工ができる。

[0091] 図１には、透明樹脂フィルムとしてＣＯＰを使用し、金属ナノワイヤとして銀ナノワイヤ（ＡｇＮＷ）を使用した場合の透明導電フィルム（後述の実施塗工例１と同じ方法で、第一の透明導電膜と第一の保護膜を形成した段階の透明導電フィルム）及びＣＯＰ（日本ゼオン株式会社製ＺＦ１４－１００

、厚み１００μｍ）単独の光透過スペクトルが示される。図１において、横軸が波長、縦軸が光の透過率（％）である。

[0092] 図１に示されるように、銀ナノワイヤの交差部を有するナノ構造ネットワークは、波長３８０ｎｍで極大となる吸収ピークを有する。これは銀ナノワイヤに基づくナノ構造ネットワークに由来する。液体中に分散した状態で銀ナノワイヤの紫外可視スペクトルを測定すると、銀ナノワイヤの径にもよるが、３６５～３７０ｎｍの波長領域で極大となるピークを有する。吸収ピーク極大波長が長波長側にシフトした正確な理由は不明であるが、銀ナノワイヤが互いに融着したことが影響を及ぼしていると推定している。

[0093] 透明導電フィルムの基材となる透明樹脂フィルム自体の透過率は、広い波長領域で高いことが望ましいため、光透過スペクトルにおいて、ナノ構造ネットワークに由来する吸収ピーク極大波長近傍の波長領域においても光線透過率が高い（８０％以上の）必要がある。このような透明樹脂フィルムを用いると、パルス幅が１ナノ秒より短いパルスレーザーは透明樹脂フィルムをある程度進行するが、その厚みが４０μｍ以上であると貫通しない、あるいは貫通しても、第二の透明導電膜が導電性を失うレベルまでエッチング加工されるには至らないことを本発明者は確認した。透明樹脂フィルムの厚みが４０μｍ未満であると、パルスレーザーが透明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起こる。

[0094] 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。すなわち、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。前述した通り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。

[0095] 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形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

[0096] 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。

[0097] 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＞

２００ｍＬガラス容器にプロピレングリコール１００ｇ（富士フイルム和光純薬株式会社製）を秤量し、金属塩として硝酸銀２．３ｇ（１３ｍｍｏｌ）（東洋化学工業株式会社製）を加えて室温で２時間撹拌することで硝酸銀

溶液（第二溶液）を調製した。

[0098] １Ｌ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６００ｇ、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０．０５２ｇ（０．３２ｍｍｏｌ）（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０．００８ｇ（０．０８ｍｍｏｌ）（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）７．２ｇ（富士フイルム和光純薬株式会社製、重量平均分子量３５万）を仕込み、２００ｒｐｍの回転数で１５０℃にて１時間撹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０．０８７ｍｍｏｌ／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時間加熱撹拌を継続し反応を完結させた。

[0099] ＜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２０００ｍｌに分散させ、卓上小型試験機（日本ガイシ株式会社製、セラミック膜フィルター　セフィルト使用、膜面積０．２４m^2、孔径２．０μｍ、寸法Φ３０ｍｍ×２５０ｍｍ、ろ過差圧０．０１ＭＰａ）に流し入れ、循環流速１２Ｌ／ｍｉｎ、分散液温度２５℃にてクロスフロー濾過を実施し不純物を除去し、銀ナノワイヤ（平均直径：２６ｎｍ、平均長さ：２０μｍ）を得た。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ープＶＫ－Ｘ２００（キーエンス株式会社製）を用い、任意に選択した１００本の銀ナノワイヤ寸法（長さ）を測定し、その算術平均値を求めた。

[0100] ＜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５ｇ（銀ナノワイヤ濃度３質量%、水／エタノール＝４１／５６［質量比］）、水６．４ｇ、メタノール２０ｇ（富士フイルム和光純薬株式会社製）、エタノール３９ｇ（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）２５ｇ、プロピレングリコール３ｇ（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質量%、重量平均分子量９０万）１．８ｇ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、大気雰囲気下で撹拌（回転速度１００ｒｐｍ）して銀ナノワイヤインク１００ｇ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。

[0101] 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。

[0102] ＜透明導電膜（銀ナノワイヤ層）の形成＞

Ａ４ｓｉｚｅ用コロナ放電表面処理装置（ウェッジ株式会社製）Ａ４ＳＷ－ＦＬＮW型を用い、基材として用いるＡ４サイズのシクロオレフィンポリマー（ＣＯＰ）フィルムＺＦ１４－１００（日本ゼオン株式会社製、厚み１００μｍ）の両方の主面にコロナ放電処理（搬送速度：３ｍ／ｍｉｎ、処理回数：２回、出力：０．３ｋW）を施した。コロナ放電処理を施したＣＯＰフィルムと、ＴＱＣ自動フィルムアプリ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ＯＳＰ－ＣＮ－２２Ｌ（コーテック株式会社製）とを用い、ウェット膜厚が２２μｍとなるように銀ナノワイヤインクをＣＯＰフィルムの第一の主面全面に塗布した（塗工速度５００ｍｍ／ｓｅｃ）。その後、恒温器ＨＩＳＰＥＣ　ＨＳ３５０（楠本化成株式会社製）で８０℃、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。

[0103] ＜膜厚測定＞

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。

[0104] ＜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－オクタンジオール＝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。

[0105] 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）５９．６９ｇ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０．５ｇ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３５．８ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0106] 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%）１０．０ｇをポリ容器に量り取り、（Ｄ）溶媒として１－ヘキサノール８５．３ｇと酢酸エチル８５．２ｇを加え、ミックスローターＶＭＲ－５Ｒ（アズワン株式会社製）で１２時間、室温、大気雰囲気下で撹拌（回転速度１００ｒｐｍ）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）０．６３ｇ、（Ｃ）硬化促進剤として、Ｕ－ＣＡＴ５００３（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）０．３１ｇを加え、再度ミックスローターを用いて１時間撹拌し、硬化性樹脂組成物１を得た。

[0107] ＜保護膜（オーバーコート層）の形成＞

基材である透明樹脂フィルム（ＣＯＰフィルムＺＦ１４－１００（日本ゼオン株式会社製、厚み１００μｍ））の第一の主面上に形成した銀ナノワイヤ層（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ＯＳＰ－ＣＮ－０５Ｍ（コーテック株式会社製）を用い、ウェット膜厚が５μｍ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３３３ｍｍ／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。

[0108] 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。

[0109] ＜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－２１

００（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。

[0110] 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。

[0111] 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。

[0112] 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ＡｇＮＷ（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。

[0113] 実施塗工例２

透明導電フィルムの作製に基材としてシクロオレフィンポリマー（ＣＯＰ）フィルムＺＦ１４－０５０（日本ゼオン株式会社製、厚み５０μｍ）を用いたこと以外は、実施塗工例１と同様に実施した。

[0114] 実施塗工例３

透明導電フィルムの作製に基材としてシクロオレフィンポリマー（ＣＯＰ）フィルムＺＦ１６－０４０（日本ゼオン株式会社製、厚み４０μｍ）を用いたことと、保護膜形成時に用いるワイヤレスバーコータをＯＳＰ－ＣＮ－０７Ｍ（コーテック株式会社製、ウェット膜厚７μｍ）としたこと以外は、実施塗工例１と同様に実施した。

[0115] 実施塗工例４

透明導電フィルムの作製に基材としてポリカーボネートフィルムＦＳ２００００Ｈ（三菱ガス化学株式会社製、厚み１００μｍ）を用いたことと、銀ナノワイヤ層形成前の両方の主面へのコロナ処理を省略したこと以外は、実施塗工例３と同様に実施した。

[0116] 実施塗工例５

透明導電フィルムの作製に基材としてポリカーボネートフィルムＦＳ２００００ＨＪ（三菱ガス化学株式会社製、厚み５０μｍ）を用いたこと以外は、実施塗工例４と同様に実施した。

[0117] 比較塗工例１

透明導電フィルムの作製に基材としてシクロオレフィンポリマー（ＣＯＰ）フィルムＺＦ１４－０２３（日本ゼオン株式会社製、厚み２３μｍ）を用いたこと以外は、実施塗工例１と同様に実施した。

[0118] 比較塗工例２

透明導電フィルムの作製に基材として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１３μｍ）を用いたこと以外は、実施塗工例１と同様に実施した。

[0119] ＜吸収ピーク極大波長±３０ｎｍの波長領域の透過率測定＞

基材である透明樹脂フィルムをそれぞれ３ｃｍ×３ｃｍに切り出し、試験片を作製した。前記試験片の波長２００ｎｍから１１００ｎｍの光透過スペクトルを紫外可視分光光度計ＵＶ－２４００ＰＣ（株式会社島津製作所製）で測定したのち、下記で測定される吸収ピーク極大波長に対する±３０ｎｍの波長領域の透過率を算出した。

[0120] ＜銀ナノワイヤ層のシート抵抗測定＞

透明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３ｃｍ×３ｃｍ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）で両面に形成した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。

[0121] ＜ナノ構造ネットワークの吸収ピーク極大波長測定＞

透明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３ｃｍ×３ｃｍの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、波長２００－１１００ｎｍの領域の透過率（吸光度）スペクトルを測定し、スペクトルからナノ構造ネットワークの吸収ピーク極大波長の値を得た。なお、保護膜は薄く、単独では紫外、可視領域に特徴的な吸収は存在しないことを確認している。

[0122] ＜波長４００～７００ｎｍの透過率（全光線透過率）・ヘーズ測定＞

透明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３ｃｍ×３ｃｍ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。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。測定結果を表１に示す。透明樹脂フィルム単独での波長４００～７００ｎｍの透過率（全光線透過率）も同様に測定した。

[0123] ＜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４５０ｎｍから８００ｎｍのスペクトルを用いた。この測定システムによると、透明基材上に形成された銀ナノワイヤ層の膜厚（Ｔｃ）とその上に形成された保護膜の膜厚（Ｔｐ）との総膜厚（Ｔｃ＋Ｔｐ）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（Ｔｃ）を差し引くことにより保護膜の膜厚（Ｔｐ）が得られる。測定結果を表１に示す。

[0124]

[表1]

		単位	実施塗工例1	実施塗工例2	実施塗工例3	実施塗工例4	実施塗工例5	比較塗工例1	比較塗工例2
透明樹脂フィルムの物性値	樹脂種	—	COP	COP	COP	PC	PC	COP	COP
	型番	—	ZF14-100	ZF14-050	ZF16-040	FS-2000H	FS-2000HJ	ZF14-023	ZF14-013
	基材厚	μm	100	50	40	100	50	23	13
	吸収ピーク極大波長±30nmの波長領域の透過率	%	80≦	80≦	80≦	80≦	80≦	80≦	80≦
	波長400-700nmの透過率（全光線透過率）	%	91.3	91.3	91.3	90.0	90.1	91.3	91.3
透明導電フィルムの物性値	シート抵抗（第1面）	Ω/□	50	50	50	50	50	50	50
	シート抵抗（第2面）	Ω/□	50	50	50	50	50	50	50
	ナノ構造ネットワークの吸収ピーク極大波長	nm	380	380	380	380	380	380	380
	波長400-700nmの透過率（全光線透過率）	%	89.5	89.5	89.5	89.0	89.0	89.5	89.5
	ヘーズ	%	1.4	1.1	1.4	1.4	1.2	1.4	1.4
	銀ナノワイヤ層の厚み（第1面）T_{C1}	nm	80	80	80	80	80	80	80
	保護膜の厚み（第1面）T_{P1}	nm	90	90	100	100	100	90	90
	銀ナノワイヤ層の厚み（第2面）T_{C2}	nm	80	80	80	80	80	80	80
	保護膜の厚み（第2面）T_{P2}	nm	90	90	100	100	100	90	90

[0125] 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（５００×１０$^{-6}$ｎｓ）、周波数１０００ｋＨｚ、加工速度５０００ｍｍ／ｓ、出力０．２Ｗ）でパターン加工を施した。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（三和電気計器株式会社製）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。

[0126] 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）」、α～δ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。

[0127] 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。α～δ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）」、α～δ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。

[0128] 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」の場合を〇と判定し、そうでない場合を×とした。総合評価における〇と×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〇であり、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。

[0129] 実施加工例２

エッチングに用いる透明導電フィルムを実施塗工例２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。

[0130] 実施加工例３

エッチングに用いる透明導電フィルムを実施塗工例３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。

[0131] 実施加工例４

エッチングに用いる透明導電フィルムを実施塗工例４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。

[0132] 実施加工例５

エッチングに用いる透明導電フィルムを実施塗工例５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。

[0133] 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。

[0134] 比較加工例２

エッチングに用いる透明導電フィルムを比較塗工例２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３

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１８０ｎｓ、周波数：９０ｋＨｚ、加工速度５００ｍｍ／ｓ、出力０．２Ｗ）にしたこと以外は、実施加工例１と同様に測定・評価した。

[0136] 比較加工例４

エッチングに用いるレーザーを、波長１０６４ｎｍのピコ秒パルスレーザー（パルス幅５０ｐｓ（５０×１０$^{-3}$ｎｓ）、周波数：９０ｋＨｚ、加工速度５００ｍｍ／ｓ、出力０．２Ｗ）にしたこと以外は、実施加工例１と同様に測定・評価した。

[0137]

[表2]

		実施加工例1	実施加工例2	実施加工例3	実施加工例4	実施加工例5	比較加工例1	比較加工例2	比較加工例3	比較加工例4
透明導電フィルム		実施塗工例1	実施塗工例2	実施塗工例3	実施塗工例4	実施塗工例5	比較塗工例1	比較塗工例2	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	355nm	355nm	355nm	355nm	1064nm
	パルス幅	500 fs	500 fs	500 fs	500 fs	500 fs	500 fs	500 fs	180 ns	50ps
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	非導通	非導通	非導通	非導通	非導通
	裏面	導通	導通	導通	導通	導通	非導通	非導通	非導通	非導通
	総合評価	○	○	○	○	○	×	×	×	×

[0138] 実施加工例１～５と比較加工例１，２の比較から明らかな通り、本発明で示した透明導電フィルムと加工方法を用いることで、一方の面の透明導電膜に選択的にレーザーエッチング加工が可能であることが示された。また、実施加工例１と比較加工例３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２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。さらに、実施加工例１と比較加工例４の比較から示されるとおり、ナノ構造ネットワークの吸収ピーク極大波長±３０ｎｍの波長領域から外れた波長のレーザーを用いると、エッチングの成否が変わることが示された。すなわち、本発明で開示したとおり、エッチング加工に用いるレーザーの波長と、透明導電膜を構成するナノ構造ネットワークの吸収ピーク極大波長が互いに近い波長領域にあることが、一方の面の透明導電膜を選択的にエッチング加工することにとって必要であることが示された。

請求の範囲

[請求項1] 基材である透明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、

前記第一の透明導電膜が、光透過スペクトルにおいてナノ構造ネットワークに基づく吸収ピークを有し、

前記透明樹脂フィルムは、光透過スペクトルにおいて前記ナノ構造ネットワークに基づく吸収ピーク極大波長±３０ｎｍの波長領域及び可視光領域における光線透過率が８０％以上であり、かつ、厚みが４０μｍ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] 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み、

前記第二の透明導電膜が、光透過スペクトルにおいてナノ構造ネットワークに基づく吸収ピークを有する、請求項１に記載の透明導電フィルム。

[請求項3] 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１に記載の透明導電フィルム。

[請求項4] 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２に記載の透明導電フィルム。

[請求項5] 前記透明樹脂フィルムの厚みが２００μｍ以下である、請求項１～４のいずれか一項に記載の透明導電フィルム。

[請求項6] 前記透明樹脂フィルムが、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５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６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９のいずれか一項に記載の透明導電フィルム。

[請求項11] 透明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、前記透明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、

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、

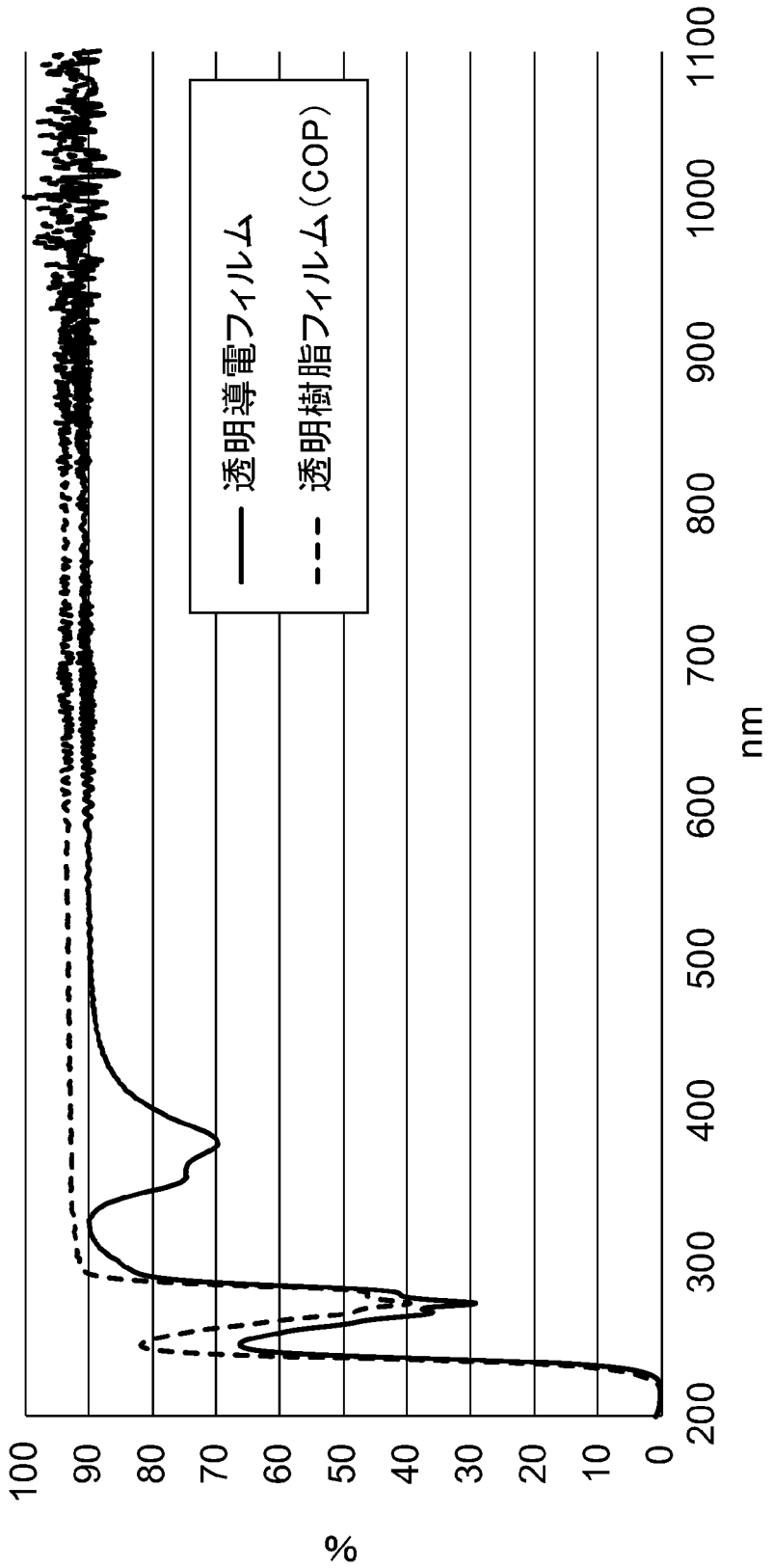
を有し、

前記第一の透明導電膜及び第二の透明導電膜が、光透過スペクトルにおいてナノ構造ネットワークに基づく吸収ピークを有し、前記透明樹脂フィルムが、光透過スペクトルにおいて前記ナノ構造ネットワークに基づく吸収ピーク極大波長±３０ｎｍの波長領域及び可視光領域における光線透過率が８０％以上であり、かつ厚みが４０μｍ以上であり、

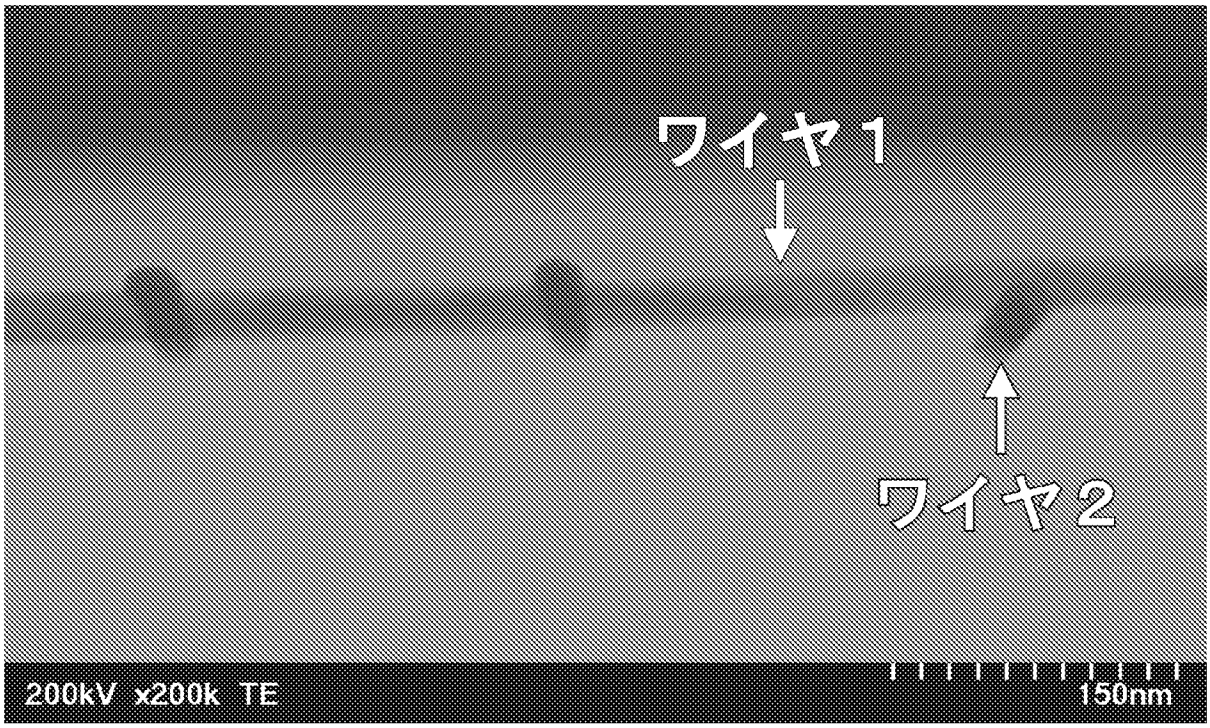
前記パルスレーザーの波長が、光透過スペクトルにおける前記ナノ構造ネットワークに基づく吸収ピーク極大波長±３０ｎｍの範囲内であることを特徴とする透明導電パターンの形成方法。

[請求項12] 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１１に記載の透明導電パターンの形成方法。

[図1]


透明導電フィルム
透明樹脂フィルム（COP）
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
%
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
nm

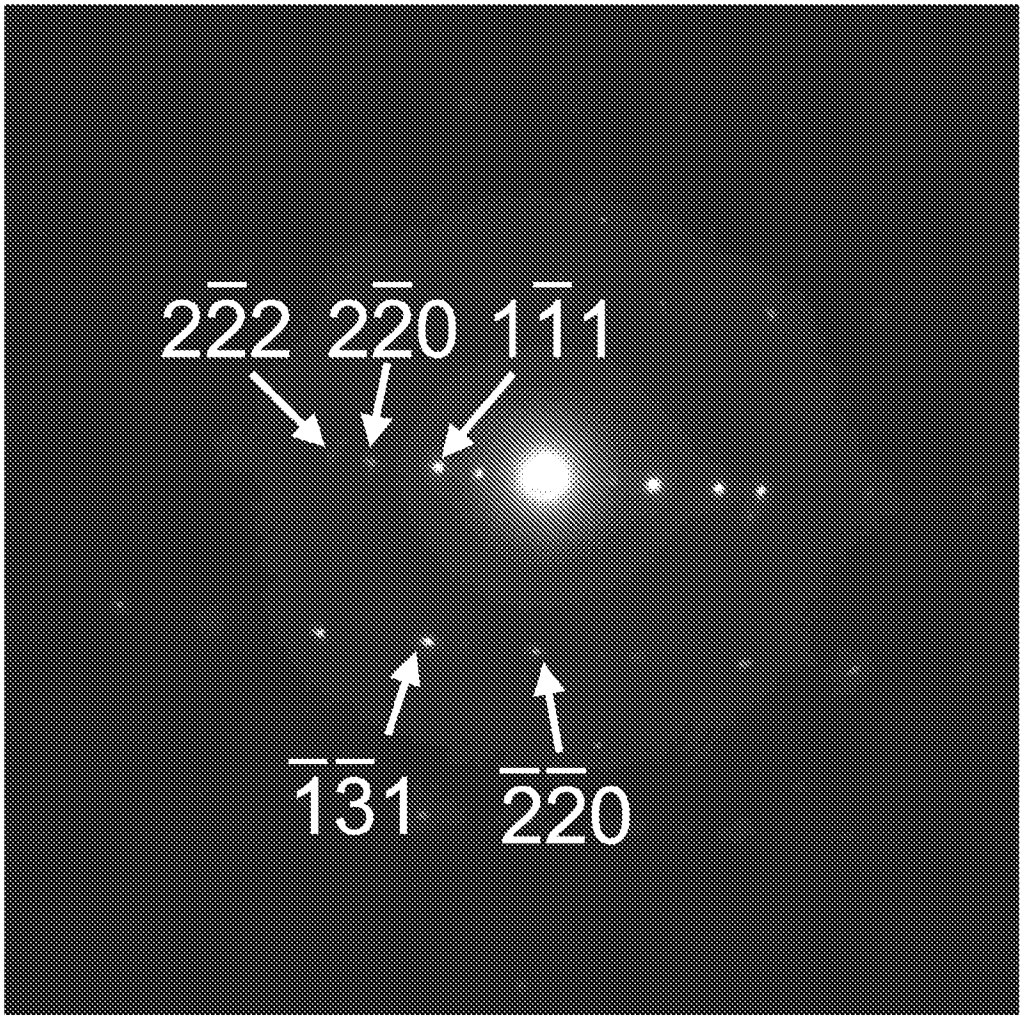
[図2]



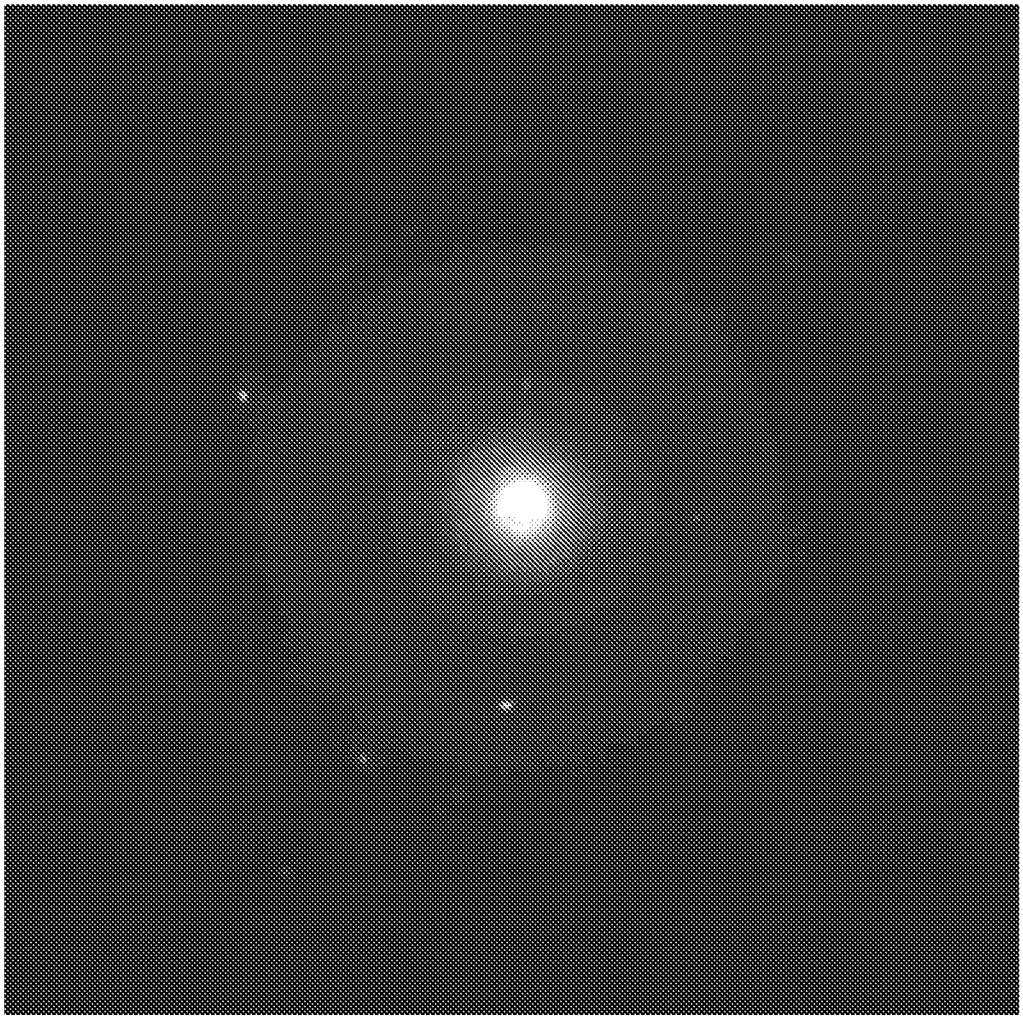
[図3]



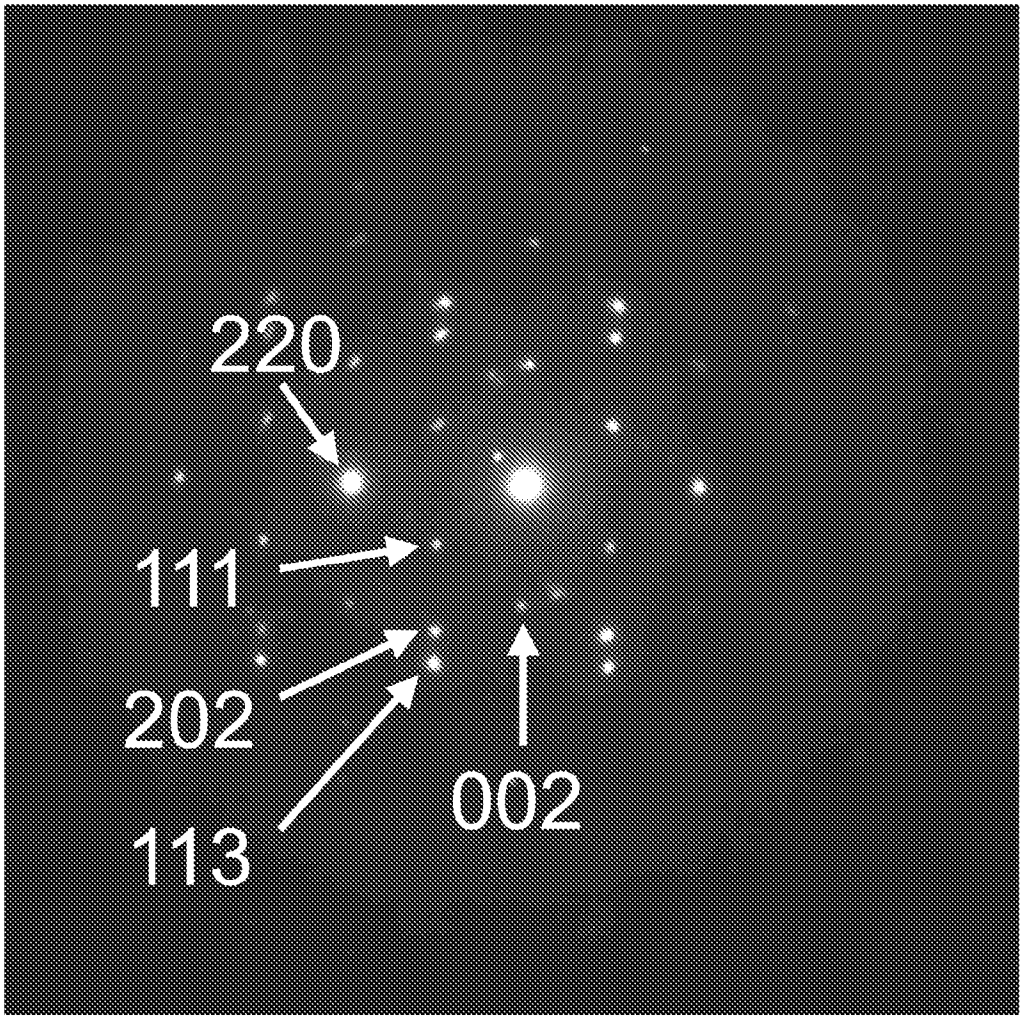
[図4]



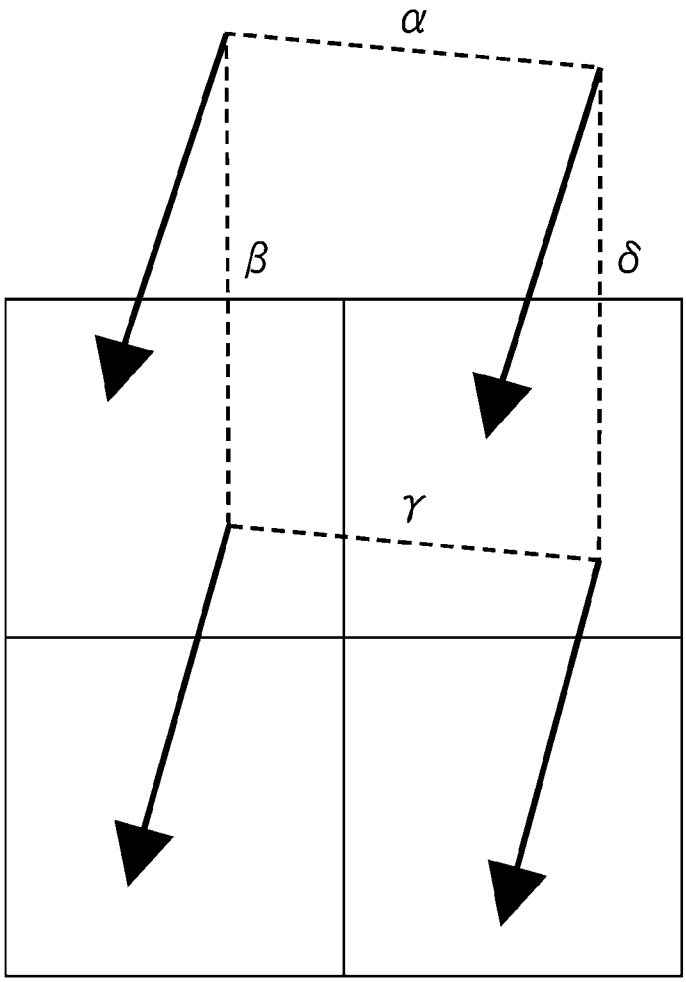
[図5]



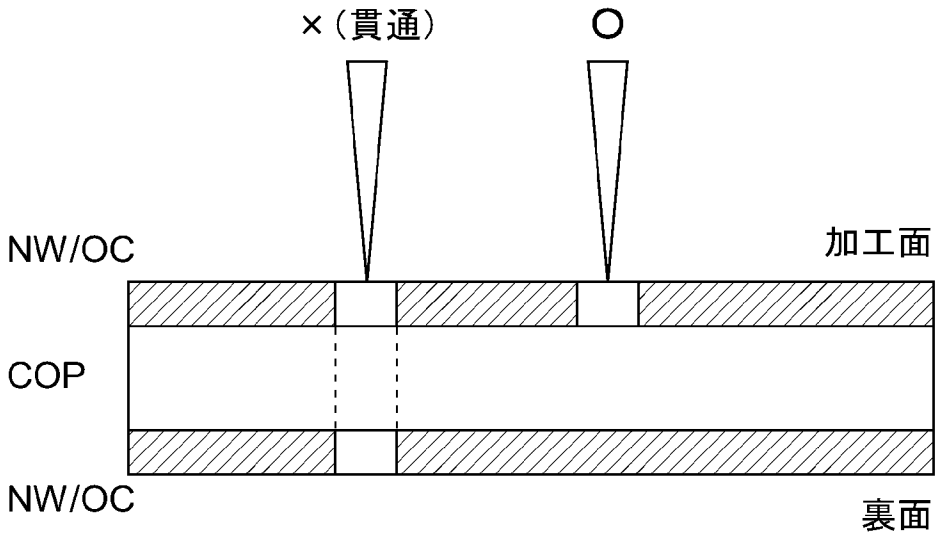
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/015138

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 B; H01B13/00 503D; B32B7/023; B32B7/025; B32B27/18 J; B32B27/26; G06F3/041 650; G06F3/044 127; G06F3/041 495; H01B5/14 A

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.
Y	WO 2015/146097 A1 (TOPPAN PRINTING CO LTD) 01 October 2015 (2015-10-01) paragraphs [0023]-[0033], [0087]-[0088], fig. 18	1-12
Y	JP 2012-20425 A (TDK CORP) 02 February 2012 (2012-02-02) paragraphs [0031]-[0033]	1-12
Y	JP 2013-105255 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD) 30 May 2013 (2013-05-30) paragraph [0038]	1-12
Y	JP 2013-211130 A (TORAY IND INC) 10 October 2013 (2013-10-10) paragraph [0026]	1-12
Y	JP 2015-185512 A (SHINETSU POLYMER CO) 22 October 2015 (2015-10-22) paragraph [0025]	3-4, 11-12
Y	WO 2009/035059 A1 (KURARAY CO., LTD.) 19 March 2009 (2009-03-19) paragraph [0054]	9

☑ 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	Date of mailing of the international search report
27 May 2022	**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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-244747 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC) 28 October 2010 (2010-10-28) paragraph [0073]	9
Y	JP 2016-222847 A (SHOWA DENKO KK) 28 December 2016 (2016-12-28) paragraphs [0007]-[0011]	10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/015138

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 [0045]-[0059], [0121]-[0123], fig. 18	
JP 2012-20425 A	02 February 2012	(Family: none)	
JP 2013-105255 A	30 May 2013	US 2014/0332262 A1 paragraph [0068]	
JP 2013-211130 A	10 October 2013	(Family: none)	
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 2016-222847 A	28 December 2016	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/015138

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 B; H01B13/00 503D; B32B7/023; B32B7/025; B32B27/18 J; B32B27/26; G06F3/041 650; G06F3/044 127; G06F3/041 495; H01B5/14 A

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

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

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	WO 2015/146097 A1 (凸版印刷株式会社) 01.10.2015 (2015-10-01) [0023]-[0033],[0087]-[0088], 図18	1-12
Y	JP 2012-20425 A (ＴＤＫ株式会社) 02.02.2012 (2012-02-02) [0031]-[0033]	1-12
Y	JP 2013-105255 A (三菱製紙株式会社) 30.05.2013 (2013-05-30) [0038]	1-12
Y	JP 2013-211130 A (東レ株式会社) 10.10.2013 (2013-10-10) [0026]	1-12
Y	JP 2015-185512 A (信越ポリマー株式会社) 22.10.2015 (2015-10-22) [0025]	3-4,11-12
Y	WO 2009/035059 A1 (株式会社クラレ) 19.03.2009 (2009-03-19) [0054]	9

☑ 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
"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	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 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 2016-222847 A (昭和電工株式会社) 28.12.2016 (2016-12-28) [0007]-[0011]	10

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/JP2022/015138

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 [0045]-[0059],[0121]-[0123], 図18	
JP 2012-20425 A	02.02.2012	（ファミリーなし）	
JP 2013-105255 A	30.05.2013	US 2014/0332262 A1 [0068]	
JP 2013-211130 A	10.10.2013	（ファミリーなし）	
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 2016-222847 A	28.12.2016	（ファミリーなし）	