

(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
2014年9月12日(12.09.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/136701 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 5/14 (2006.01) *B32B 27/00* (2006.01)
B29C 47/14 (2006.01) *G06F 3/041* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/055224
- (22) 国際出願日: 2014年3月3日(03.03.2014)
- (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 2013-041688 2013年3月4日(04.03.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 橋本 斉和(HASHIMOTO Kiyokazu); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 岡崎 賢太郎(OKAZAKI Kentaro); 〒4188666 静岡県富士宮市

大中里200番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

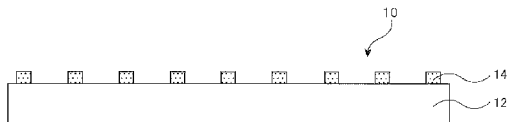
[続葉有]

(54) Title: TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND TOUCH PANEL

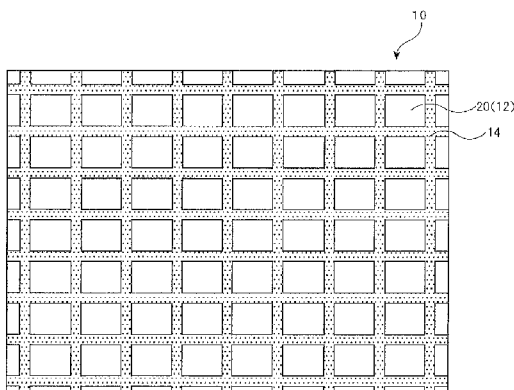
(54) 発明の名称: 透明導電性フィルムおよびタッチパネル

[図1]

(a)



(b)



(57) Abstract: This transparent conductive film comprises: a transparent resin film that contains a cyclic olefin resin; and a conductive layer that is formed on the transparent resin film. This transparent conductive film has a thermal dimensional change rate of 0.01-0.2% after immersion in hot water at 100°C for 60 seconds. This transparent conductive film exhibits excellent adhesion between the conductive layer and the transparent resin film.

(57) 要約: 本発明の透明導電性フィルムは、環状オレフィン樹脂を含む透明樹脂フィルムと、その上に形成された導電層を含み、100℃熱水中60秒の熱寸法変化率が0.01~0.2%である。この透明導電性フィルムは、導電層と透明樹脂フィルムの密着性に優れている。



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：透明導電性フィルムおよびタッチパネル

技術分野

[0001] 本発明は、透明導電性フィルムおよびタッチパネルに関する。具体的には、高温高湿度条件下で測定した熱寸法変化率が特定の範囲内である透明導電性フィルムおよびその透明導電性フィルムを用いたタッチパネルに関する。

背景技術

[0002] 従来、透明樹脂フィルム等の支持体上に透明導電層が形成された透明導電性フィルムは、様々な電子機器に用いられている。特に最近では、タッチパネルを搭載した電子機器の普及が目覚ましく、静電容量方式のタッチパネルに使用する透明導電性フィルムの開発が進められている。

[0003] 従来、透明導電性フィルムの透明導電層には、インジウム系酸化物であるITO膜が主に用いられている。透明導電層としてのITO膜は、主にスパッタリング法により形成されているが、スパッタリング法は、製膜速度が遅いことに加え、装置が大型化するという問題点を有していた。このため近年は、スパッタリング法を利用せずに、銀等の導電性物質から透明導電層を形成することが行われている。このような透明導電層は、層状に形成された透明導電層に露光・現像処理を施し、導電層の一部を除去することによりパターン状に形成される（例えば、特許文献1）。

[0004] 特許文献2には、透明樹脂フィルム基材の上に銀と水溶性バインダーを含む導電性メッシュを形成した透明導電性フィルムが開示されている。特許文献2では、透明樹脂フィルム基材としては、ポリエチレンナフタレート（PEN）フィルムを用いているが、透明樹脂フィルム基材として環状オレフィン（COC、COP）を用いることができる旨の記載がある。ここでは、このような透明導電性フィルムを用いることによって、有機薄膜太陽電池の発電効率を高めることが提案されている。

[0005] また、特許文献3には、環状オレフィンを含む透明樹脂フィルム基材の上

に銀系の導電性材料を用いたメッシュ状導電層を形成した透明導電性フィルムが開示されている。ここでは、透明導電性フィルムは、プラズマディスプレイパネル用フィルタや表示装置に用いることができるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-4042号公報

特許文献2：国際公開2012/033103号パンフレット

特許文献3：特開2003-202810号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上述したように、銀等の導電性物質から形成された導電層が設けられた透明導電性フィルムは各種電子機器に用いられている。また、透明導電性フィルムの透明樹脂フィルム基材には、環状オレフィンを用いることができることが知られている。

しかしながら、透明樹脂フィルムに環状オレフィンを用いた透明導電性フィルムをタッチパネルに使用した場合、導電層が透明樹脂フィルム基材から剥離しやすくなるという問題があった。導電層が透明樹脂フィルムから剥離した場合、タッチパネルとして機能しなくなるため重大な欠陥を生ずることとなる。

[0008] そこで本発明者らは、このような従来技術の課題を解決するために、透明樹脂フィルムに環状オレフィンを用いた透明導電性フィルムであって、導電層と透明樹脂フィルム基材の密着性に優れた透明導電性フィルムを提供することを目的として検討を進めた。

課題を解決するための手段

[0009] 上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者らは、透明樹脂フィルムに環状オレフィンを用いた透明導電性フィルムにおいて、透明導電性フィルムの熱寸法変化を所定の範囲内とすることにより、透明導電層

と透明樹脂フィルム基材の密着性を高めることができることを見出した。これにより、高感度であり、かつ耐久性に優れたタッチパネルを得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

具体的に、本発明は、以下の構成を有する。

[0010] [1] 透明樹脂フィルムと、上記透明樹脂フィルムの上に形成された導電層を含む透明導電性フィルムであって、上記透明樹脂フィルムは、環状オレフィン樹脂を含み、上記透明導電性フィルムの100℃熱水中60秒の熱寸法変化率が0.01～0.2%であることを特徴とする透明導電性フィルム。

[2] 上記導電層は、間欠部を有するように形成されることを特徴とする[1]に記載の透明導電性フィルム。

[3] 上記導電層が水溶性樹脂と銀を含むことを特徴とする[1]または[2]に記載の透明導電性フィルム。

[4] -20～30℃の誘電率の変化率が0.1～10%であることを特徴とする[1]～[3]のいずれかに記載の透明導電性フィルム。

[5] 面内複屈折(R_e)が1～20nmであり、厚み方向複屈折(R_{t h})が1～20nmであることを特徴とする[1]～[4]のいずれかに記載の透明導電性フィルム。

[6] 100℃熱水中60秒の熱寸法変化率の面内変動が1～10%であることを特徴とする[1]～[5]のいずれかに記載の透明導電性フィルム。

[7] -20～30℃の誘電率の変化率の面内変動が1～10%であることを特徴とする[1]～[6]のいずれかに記載の透明導電性フィルム。

[8] 面内複屈折(R_e)の面内変動が1～10%であり、厚み方向複屈折(R_{t h})の面内変動が1～10%であることを特徴とする[1]～[7]のいずれかに記載の透明導電性フィルム。

[9] 上記透明樹脂フィルムの厚みが20～60μmであることを特徴とする[1]～[8]のいずれかに記載の透明導電性フィルム。

[10] 環状オレフィン樹脂を含む透明樹脂フィルムを形成する工程と、上記透明樹脂フィルムの上に導電層を形成する工程とを含み、上記透明樹脂フ

ィルムを形成する工程は、環状オレフィン樹脂を含む溶融樹脂をシート状にする押出工程を含み、上記押出工程は、上記シート状の溶融樹脂に厚みムラを付与する工程を含むことを特徴する透明導電性フィルムの製造方法。

〔１１〕上記透明樹脂フィルムを形成する工程は、上記押出工程の前に、環状オレフィン樹脂を含む溶融樹脂をダイに送る工程を有し、上記溶融樹脂をダイに送る工程では、溶融樹脂をダイに送るメルト配管に１～１０℃の温度分布を付与することを特徴とする〔１０〕に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

〔１２〕上記透明樹脂フィルムを形成する工程は、上記押出工程の前に、環状オレフィン樹脂を含む組成物を押出機に投入する工程を含み、上記投入する工程では、上記組成物を（ $T_g - 80$ ）～ T_g ℃に加熱することを特徴とする〔１０〕または〔１１〕に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

〔１３〕上記投入する工程は、上記押出機に不活性ガスを投入する工程を含み、上記不活性ガスを投入する工程では、上記不活性ガスの供給量に０．５～１０％の変動を付与することを特徴とする〔１２〕に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

〔１４〕上記押出工程は、溶融樹脂に１０～３００回／分の振動を与える工程を含むことを特徴とする〔１０〕～〔１３〕のいずれかに記載の透明導電性フィルムの製造方法。

〔１５〕上記押出工程は、溶融樹脂をキャストドラムに押し出す工程を含み、上記キャストドラムには、０．５～１０℃の温度分布が付与されることを特徴とする〔１０〕～〔１４〕のいずれかに記載の透明導電性フィルムの製造方法。

〔１６〕上記透明樹脂フィルムを形成する工程は、上記キャストドラムに押し出す工程の後に、シート状の樹脂シートを熱ロールに接触させる工程を含み、上記熱ロールに接触させる工程では、熱ロールの回転数に０．１～５％の変動を与えることを特徴とする〔１５〕に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

[17] 上記導電層を形成する工程は、ハロゲン化銀乳剤層を形成する工程と、上記ハロゲン化銀乳剤層に露光処理をし、現像処理をする工程を含む[10]～[16]のいずれかに記載の透明導電性フィルムの製造方法。

[18] [10]～[17]のいずれかに記載の製造方法により製造した透明導電性フィルム。

[19] [1]～[9]および[18]のいずれか1項に記載の透明導電性フィルムを用いたタッチパネル。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、透明樹脂フィルムに環状オレフィンを用いた透明導電性フィルムであって、導電層と透明樹脂フィルム基材の密着性が高い透明導電性フィルムを得ることができる。このため、本発明の透明導電性フィルムを用いることにより、高感度であり、かつ耐久性に優れたタッチパネルを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明の透明導電性フィルムの一態様を示す概略断面図と概略平面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は「～」前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0014] (1. 透明導電性フィルム)

本発明は、透明樹脂フィルムと、透明樹脂フィルムの上に形成された導電層を含む透明導電性フィルムに関する、透明樹脂フィルムは、環状オレフィン樹脂を含む。また、透明導電性フィルムの100℃熱水中60秒の熱寸法変化率は0.01～0.2%である。ここで、導電層には透明導電層が含まれるものとする。また、導電層は層状に形成されてもよく、パターン状もし

くはメッシュ状に形成されてもよいものとする。

[0015] 従来、透明樹脂フィルムに環状オレフィンを含有した場合、透明樹脂フィルムと導電層との密着性が悪くなるという課題があった。また、透明樹脂フィルム自体の層間剥離が生じやすく、透明樹脂フィルムが脆化しやすくなるため問題となっていた。これは、環状オレフィン支持体は、環状構造が嵩高いため分子間の隙間（自由体積）が大きいことに加え、極性基が少なく分子間相互作用が小さいため、分子間をすり抜け易い性質を有するためであると考えられる。このため、環状オレフィン樹脂を含む透明樹脂フィルムに、製膜過程でストレス（例えば、張力が掛かることによるストレス）が掛かった際に残留歪が発生すると、熱などの刺激で容易に分子がすり抜け、環状オレフィン樹脂は安定（ランダム）な構造に戻ろうとする。これにより、透明樹脂フィルムの上層に位置する導電層との寸法変化が発生し、導電層との剥離が発生する。特に、導電層が親水性樹脂からなる場合、親水性樹脂も湿度により伸縮するため、透明樹脂フィルムと導電層の層間の剥離による密着不良がより発生し易くなる。

[0016] 本発明では、このような密着不良は、透明樹脂フィルムの100℃熱水中60秒の熱寸法変化率を0.01～0.2%することにより解消されることが見出された。100℃熱水中60秒の熱寸法変化率は、0.01%以上であればよく、0.02%以上であることが好ましく、0.03%以上であることがより好ましい。また、100℃熱水中60秒の熱寸法変化率は、0.2%以下であればよく、0.15%以下であることが好ましく、0.1%以下であることがより好ましい。100℃熱水中60秒の熱寸法変化率を上記範囲内とすることにより、環状オレフィンの残留歪みを低減することができる。これにより、導電層と透明樹脂フィルムの密着性を高めることができる。さらに、透明樹脂フィルム自体の層間剥離を抑制することができる。なお、100℃熱水中60秒の熱寸法変化率が0.01%を下回ると、残留歪が小さすぎ、環状オレフィン分子が丸まった構造で存在することになるため、分子間相互作用が弱くなりすぎ、透明樹脂フィルム自体の層間剥離や劈開が

発生しやすくなり好ましくない。

[0017] 通常、環状オレフィン樹脂は疎水性であり湿度の影響を受け難いと予想される。しかし、本発明では、高温かつ高湿度環境下で短時間熱処理を行うことにより、環状オレフィン樹脂に与える湿度の影響を測ることを可能とした。電極層には親水性樹脂を用いる場合が多く、このような場合においては、100℃の熱水中において60秒間熱処理は、電極層と組み合わせた際に、電極層から与えられる湿度の影響を再現することができる。すなわち、本発明では、100℃の熱水中における60秒間熱処理は、電極層と組合せた際の電極層に含まれる樹脂層中の水分が与える密着不良への寄与を再現しているものと考えられる。なお、本発明の熱処理は、高湿雰囲気下における熱処理であるため60秒という短時間処理でよい。高湿雰囲気では、熱容量が大きくなり、乾燥雰囲気より環状オレフィンフィルムに与える熱量が大きくなり易く、短時間の熱処理で十分である。

[0018] 100℃熱水中60秒の熱寸法変化率とは、透明導電性フィルムを100℃の熱水に60秒間浸漬した際の寸法の変化率を表すものである。寸法の変化率Rは、下記式で算出することができる。

$$R = \{ |L1 - L2| / L1 \} \times 100$$

ここで、L1は、100℃の熱水中で60秒間熱処理を行う前の透明導電フィルムの寸法を表し、L2は100℃の熱水中で60秒間熱処理を行った後の透明導電フィルムの寸法を表す。透明導電フィルムの寸法は、例えば、10cm間隔のピン孔を開け、ピン間の間隔を、ピンゲージを用いて測長することによって求めることができる。

[0019] 上記のような100℃熱水中60秒の熱寸法変化率は、透明樹脂フィルムを形成する溶融樹脂を固化する前に、溶融樹脂に若干の厚みムラを付与することで達成することができる。溶融樹脂に厚みムラを付与する方法としては、例えば、ダイリップのリップ間隔（隙間）に1～20%、より好ましくは2～15%、さらに好ましくは3～10%の分布を与える方法を挙げることができる。このようにダイリップ間隔に分布があると、そこから出てくる溶

融樹脂（メルト）に厚みムラが発生する。この結果、溶融樹脂がキャストドラム上で冷却固化する際に、冷却速度が異なる箇所が生じることとなる。すなわち、厚い箇所の冷却速度が遅くなり、薄い箇所では冷却速度が速くなる。キャストドラム上で急冷される際に体積収縮するが、メルトが一部柔らかい箇所が存在することで冷却収縮を吸収し、残留歪を減少させることができる。

通常、溶融樹脂は厚みムラが生じないように押し出されるため、ダイリップの間隔は一定である。このように一定間隔のダイリップから吐出された透明樹脂フィルムの100℃熱水中60秒の熱寸法変化率は少なくとも0.3%以上であり、1%以上であることが多い。

[0020] 上記のようなダイリップの間隔の変動は、ダイリップ上に一定間隔（例えば、10～20等分した点）にボルトを設置し、これらを締めこんだり緩めたりすることにより達成できる。ダイリップの間隔は、フィルムの両端部が厚くなるように端部側に位置するボルトを締めこんでもよく、フィルムの中央部が厚くなるように、中央部側に位置するボルトを締めこんでもよい。また、一方の端部側のボルトから、一つ置きにボルトを締めこみ、溶融樹脂に、複数の凹凸形状が形成されるようにしてもよい。

[0021] なお、溶融樹脂に付与された厚みムラは、製膜後、キャストドラムの後に熱ロールに接触させることで解消できる。厚みムラはキャストドラムと接触している面の反対面の凹凸として発生するため、この凹凸面を熱ロールにより接触させることで平滑化できる。この時の熱ロールの温度は、フィルムの $T_g \sim T_g - 30^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $T_g - 1 \sim T_g - 28^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $T_g - 2 \sim T_g - 25^\circ\text{C}$ である。また、搬送張力が $50 \sim 200 \text{ N/m}$ 、より好ましくは $60 \sim 180 \text{ N/m}$ 、さらに好ましくは $70 \sim 160 \text{ N/m}$ である。さらに、搬送は、ラップ角 $60 \sim 180$ 度であることが好ましく、 $65 \sim 175$ 度であることがより好ましく、 $70 \sim 170$ 度であることがさらに好ましい。巻取り張力は、 $50 \sim 200 \text{ N/m}$ であることが好ましく、 $50 \sim 200 \text{ N/m}$ であることがより好ましく、 $50 \sim 200 \text{ N/m}$

であることがさらに好ましい。なお、巻き取った後、室温で30日以上放置することによっても厚み矯正できる。このような熱処理はいずれもT_g以下で実施するため、溶融樹脂が溶融することによる自由体積の増加は起らず、厚みだけが矯正されることとなる。

上述したような条件で、熱ロールに接触させることにより、溶融樹脂に付与された厚みムラを解消することができる。これにより透明樹脂フィルムの厚みムラは低減され、導電層との密着性を高めることができる。

[0022] また、100℃熱水中60秒の熱寸法変化率は、透明樹脂フィルムを形成する溶融樹脂を固化する前に、溶融樹脂に濃度ムラを付与することで達成することができる。このような濃度ムラ、すなわち樹脂の密度ムラは、ダイから出てくる溶融樹脂に厚みムラを付与することで達成できる。これは以下の機構によると推定される。溶融樹脂はキャストドラム上で固化されるが、急冷されると溶融樹脂は低い密度のまま固化され、生成したフィルムの濃度は低くなる。すなわち、溶融樹脂の厚みが薄い箇所では、密度が低くなる。一方、溶融樹脂の厚みが厚い箇所では、溶融樹脂が徐々に冷却され、この間に密度が徐々に増加し、密度が高い箇所が生じることとなる。なお、このような溶融樹脂の厚みムラは1～20%が好ましく、より好ましくは2～15%、さらに好ましくは3～10%である。このような厚みムラの付与は、上述のようなダイリップ間隔の調整により達成できる。

[0023] 100℃熱水中60秒の熱寸法変化率を上述したような範囲とすることにより、残留歪を解消するだけでなく、溶融樹脂中の環状オレフィン樹脂の自由体積を低減することもできる。環状オレフィン樹脂の自由体積を低減することにより、透明樹脂フィルムの寸法変化を効果的に抑制することができる。

通常、環状オレフィン樹脂は溶融状態では大きな自由体積を有する。これは、キャストドラム上で急冷固化する際、冷却速度に自由体積の収縮が追従できず、大きな自由体積のまま固化するためである。このように大きな自由体積を持った環状オレフィン樹脂により、透明樹脂フィルムでは残留歪が発

生しやすくなる。しかし、本発明では、溶融樹脂の厚みムラを付与することにより、自由体積を小さく抑えることができる。これは、溶融樹脂が厚い箇所では、自由体積が小さくなり、厚みが薄い箇所では、自由体積が増大しやすい傾向となるが、厚い箇所が存在することによって、薄い箇所における自由体積の増大を抑制することができるためである。これにより、透明樹脂フィルム全体の自由体積を小さく抑えることができる。このように自由体積を小さく抑えることによって、環状オレフィン分子の動きを抑えることができ、残留歪を少なくすることができ、透明樹脂フィルムと導電層の密着性を高めることができる。

さらに、自由体積を小さくすることで、水分子の浸入を抑止する効果がある。これは、100℃熱水中60秒の熱寸法変化の抑制に有効である。

[0024] 本発明では、100℃熱水中60秒の熱寸法変化率の面内変動が1～10%であることが好ましい。100℃熱水中60秒の熱寸法変化率の面内変動は、1%以上であることが好ましく、1.5%以上であることがより好ましく、2%以上であることがさらに好ましい。また、面内変動は、10%以下であることが好ましく、9%以下であることがより好ましく、8%以下であることがさらに好ましい。

ここで、面内変動とは、フィルムの表面に沿って、面方向に熱寸法変化率が分布を有していることをいう。すなわち、フィルムの長手方向、幅方向の両方向で等分した場合に分割された単位領域の100℃熱水中60秒の熱寸法変化率が異なっていることを意味する。例えば、長手方向が3m未満のフィルムであれば、長手方向の中央の2/3の領域を長手方向に10等分し、幅方向の中央の2/3の領域を幅方向に10等分することでフィルムを100分割し、これらの1分割片の中央部の100℃熱水中60秒の熱寸法変化率を測定し、その最大値と最小値の差を平均値で割り百分率で表したものを熱寸法変化率の面内変動という。また、長手方向が3m以上のフィルムであれば、長手方向の任意の点を中心点とし、その中心点から長手方向の上流方向および下流方向に各々5点ずつ、計10点で長手方向を10等分し、幅方

向の中央の2／3の領域を幅方向に10等分することでフィルムを100分割し、これらの1分割片の中央部の100℃熱水中60秒の熱寸法変化率を測定し、その最大値と最小値の差を平均値で割り百分率で表したものを熱寸法変化率の面内変動という。

[0025] このように熱寸法変化率の面内変動を付与することにより、透明樹脂フィルムと導電層の密着性を高めることができる。これは、熱収縮が小さな箇所、すなわち密着力の高いところが所々に存在することで、そこが密着強化点として働き、全面的な剥がれを抑制するためである。本発明では、100℃熱水中60秒の熱寸法変化率の面内変動を上記範囲内とすることにより、透明樹脂フィルムと導電層の密着性を効果的に高めることができる。

[0026] 上述したような熱寸法変化率の面内変動は、熔融樹脂をダイに送る工程で、ダイにメルトを送るメルト配管に1～10℃の温度分布を付与することで達成できる。このように、メルト配管に温度分布を付与することで熔融樹脂に同様の温度分布を付与することができる。このような温度分布を付与することにより、メルトの流速が不均一となり、ダイから出て冷却固化する際の冷却速度に分布が発生するためである。このようにして、熱寸法変化率の面内変動が付与される。

熱寸法変化率の面内変動の付与は、具体的には、熔融樹脂をダイに送るメルト配管に温度変調を付与することで達成できる。メルト配管の温度変調は、例えば、メルト配管の初流部分（熔融樹脂が押出機から流入してくる側からメルト配管の全長の1／3の長さまでの箇所）と終流部分（熔融樹脂が出口方向へ流出していく側からメルト配管の全長1／3の長さまでの箇所）に2つのヒーターを設置し、押出機側の初流部分の温度と出口側の終流部分の温度を異なるようにすることで付与することができる。このようなメルト配管の温度分布は1～10℃であることが好ましく、1.5～9℃であることがより好ましく、2～8℃であることがさらに好ましい。なお、このような温度差は押出機からダイの間の熔融樹脂の最高温度と最低温度の差とすることができる。

なお、上記のようなメルト配管の温度分布により長手方向にも熱寸法変化率の分布を付与することができる。ダイのリップ間隔を調整することによって幅方向に熱寸法変化率の分布を付与することができるため、上述したような方法を組み合わせることによって、長手方向と幅方向の両方に熱寸法変化率の変動を付与することができ、透明樹脂フィルムと導電層の密着性をより効果的に高めることができる。

[0027] 本発明では、透明導電性フィルムの $-20\sim 30^{\circ}\text{C}$ における誘電率の変化率は、 $0.1\sim 10\%$ であることが好ましい。透明導電性フィルムの誘電率の変化率は、 0.1% 以上であることが好ましく、 0.3% 以上であることがより好ましく、 0.5% 以上であることがさらに好ましい。また、透明導電性フィルムの誘電変化率は、 10% 以下であることが好ましく、 8% 以下であることがより好ましく、 7% 以下であることがさらに好ましい。なお、誘電率の変化率は、 $-20\sim 30^{\circ}\text{C}$ における誘電率の変化率であり、本発明では、 $-20\sim 30^{\circ}\text{C}$ の全温度範囲において、誘電率の変化率が上記範囲内であることが好ましい。すなわち、誘電率の変化の温度依存性は小さいこととなる。

誘電率変化が大きいことは、フィルム表面においても分子の運動性の差が大きくなることを意味する。したがって、高温と低温の間のサイクルテストにおいて、密着状態が大きく変化することとなり、これにより密着不良が発生することとなる。本発明では、誘電率の温度依存性を小さくすることで、サイクルテスト後であっても、透明樹脂フィルムと導電層間の密着不良を低減することができる。すなわち、本発明の誘電率の変化率を上記範囲内とすることで、サイクルサーモ（過酷条件下）においても密着不良の発生を抑制することができる。

[0028] 誘電率の変化率を上記範囲内とするためには、温度に伴う運動性の変化を低下させることが必要であり、これには押出機に投入する樹脂（ペレット）の温度を $T_g - 80\sim T_g$ にすることが有効である。なお、押出機に投入する樹脂（ペレット）の温度は、 $T_g - 70\sim T_g - 5^{\circ}\text{C}$ であることがより好

ましく、 $T_g - 60 \sim T_g - 10^\circ\text{C}$ であることがさらに好ましい。押出機に投入する樹脂（ペレット）の温度を上記範囲内とすることにより、 $-20 \sim 30^\circ\text{C}$ における誘電率の変化率を上記範囲内とすることができる。

押出機に投入する樹脂（ペレット）の温度を上記範囲内とすると、樹脂（ペレット）をある程度柔らかい状態で押出機に供給することができる。これにより、押出機入口で未溶融のペレット同士が擦れあい、それに伴う剪断力、摩擦熱で樹脂が分解し低分子化することを防ぐことができる。低分子成分が混在すると溶融樹脂の運動性が増大し、誘電率の変化率を上昇させるため、この低分子成分の発生を防ぐことにより、本発明では、上記範囲の誘電率の変化率を達成することができる。

[0029] 本発明では、 $-20 \sim 30^\circ\text{C}$ の誘電率の変化率の面内変動は $1 \sim 10\%$ であることが好ましい。誘電変化率の面内変動は 1% 以上であることが好ましく、 1.5% 以上であることがより好ましく、 2% 以上であることがさらに好ましい。また、面内変動は、 10% 以下であることが好ましく、 9% 以下であることがより好ましく、 8% 以下であることがさらに好ましい。誘電率の変化率の面内変動を上記範囲内とすることにより、透明樹脂フィルムと導電層の密着性をより一層高めることができる。これは、誘電率の変化率が全面均一であるより、誘電率の変化率が小さく密着性が高い箇所が局所的に存在するほうが、そこを密着拠点として密着力が向上し易いためであると考えられる。

[0030] このような誘電率の変化率の分布は、熱分解した低分子成分に面内分布を付与させれば良く、押出機に投入する不活性ガスに変動を加えることで達成される。好ましい変動量は $0.5 \sim 10\%$ であり、より好ましくは $1 \sim 8\%$ 、さらに好ましくは $1.5 \sim 7\%$ である。活性ガスに変動を上記範囲内とすることにより、 $-20 \sim 30^\circ\text{C}$ の誘電率の変化率の面内変動を所望の範囲内とすることができる。

不活性ガスは、樹脂の熱分解を抑制することができる。このため、この流入量に変動を付与することで、熱分解物（低分子成分）の生成量に変動を与

えることができる。不活性ガスとしては、例えば窒素、希ガス（Ar、He、Ne等）を挙げることができる。なお、このような不活性ガスの流量の変動は、例えば、ガス供給するバルブにモーターを取りつけ、バルブの開閉を行うことで達成される。不活性ガスの変動量とは、流量を10分間モニターし、最大流量と最小流量の差を平均流量で割り百分率で表した値である。なお、不活性ガスの平均流量は、押出機への樹脂の単位時間あたりの供給体積をVと、 $V \times 0.1 \sim V \times 10$ が好ましい。

[0031] 本発明では、面内複屈折（Re）は1～20nmであり、厚み方向複屈折（Rth）は1～20nmであることが好ましい。面内複屈折（Re）および厚み方向複屈折（Rth）は、それぞれ、1nm以上であることが好ましく、2nm以上であることがより好ましく、3nm以上であることがさらに好ましい。また、面内複屈折（Re）および厚み方向複屈折（Rth）は、それぞれ、20nm以下であることが好ましく、18nm以下であることがより好ましく、15nm以下であることがさらに好ましい。

ここで、面内複屈折（Re）は、面内の配向を示し、Reを小さくすることで樹脂分子の伸長（緊張）を減らし、脆性を向上させることができる。この結果、密着評価時にフィルム内の樹脂の破壊を抑制し密着を改良する効果を得ることができる。一方、小さくしすぎると、一分子で糸まり状に丸まり、分子間の相互作用が発生し難く、脆性が発生し易い傾向となるため好ましくない。

厚み方向複屈折（Rth）は、厚み方向の配向を示し、Rthを小さくすることで分子が層状に配向することを抑制し、密着評価時に、層状に劈開し密着不良が発生することを抑制することができる。一方、小さくしすぎると、一分子で糸まり状に丸まり、分子間の相互作用が発生し難く、脆性が発生し易い傾向となるため好ましくない。

[0032] 本発明では、自由体積を小さく保ったまま、このような低Re、Rthを達成することで、透明樹脂フィルムと導電層の密着性を高めることができ、さらに、透明樹脂フィルム自体の層間剥離や劈開を抑制することができる。

R_e、R_{t h}を小さくするためには、熔融状態（配向の無いランダムな状態）から急冷し無配向のまま固化するのが一般的である。しかし、この方法では自由体積の大きな融体の状態で固まるため、上記のような自由体積の小さな膜を作れない。このため、自由体積が小さく、R_e、R_{t h}が小さい膜を作る方法としては、熔融状態（メルト）をダイから押出した後、ダイからキャストドラム上（エアギャップ）の間に振動を与える方法を挙げることができる。これにより分子に振動を付与し分子のパッキングを上げ自由体積を低減することができる。さらに振動により分子配向は乱れ、R_e、R_{t h}は低減する。このような振動は、分子が固化する前後（ $T_g \pm 20^\circ\text{C}$ ）が有効である。なお高温すぎると分子の熱運動が大きすぎ自由体積を低減できず、低温すぎると分子の運動性が低すぎ、自由体積が低減できない。このような温度はキャストドラムにメルトが接触する前後であり、この領域で振動を与えるのが有効である。

[0033] エアギャップ上でのメルトの振動はいかなる手段で実施しても良く、例えばメルトに風速変動を与えて風を当てても良く、キャストドラムの回転速度に変動を与えても良い。回転速度の変動は、1分間あたりのキャストドラムの回転数に変動を与えることで達成でき、回転数の変動は、10～300回／分であることが好ましく、20～250回／分であることがより好ましく、30～200回／分であることがさらに好ましい。回転数の変動を上記範囲内とすることにより、R_e、R_{t h}を所望の範囲内とすることができる。

なお、キャストドラム直上でメルトを固化するには、キャストドラムの温度は $T_g - 60 \sim T_g + 20^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $T_g - 50 \sim T_g + 10^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $T_g - 45 \sim T_g^\circ\text{C}$ であることがさらに好ましい。このような温度制御は、キャストドラム中の熱媒体（オイルや水等）を流すことで達成できる。キャストドラムの温度を上記範囲内とすることにより、R_e、R_{t h}を所望の範囲内とすることができる。

[0034] 本発明では、面内複屈折（R_e）の面内変動が1～10%であり、厚み方向複屈折（R_{t h}）の面内変動が1～10%であることが好ましい。面内複

屈折 (R_e) の面内変動および厚み方向複屈折 (R_{th}) の面内変動は、それぞれ、1%以上であることが好ましく、1.5%以上であることがより好ましく、2%以上であることがさらに好ましい。また、面内複屈折 (R_e) の面内変動および厚み方向複屈折 (R_{th}) の面内変動は、それぞれ、10%以下であることが好ましく、9%以下であることがより好ましく、8%以下であることがさらに好ましい。面内複屈折 (R_e) の面内変動および厚み方向複屈折 (R_{th}) の面内変動を上記範囲内とすることにより、透明樹脂フィルムと導電層の密着性を高めることができ、さらに、透明樹脂フィルム自体の層間剥離や劈開を抑制することができる。これは R_e 、 R_{th} が小さく密着性が高い箇所が局所的に存在する方が、そこを密着拠点として密着力が向上し易いためである。

なお、 R_e 、 R_{th} 分布はキャストドラムに温度分布を与え、溶融樹脂の冷却固化速度を変えることで達成できる。キャストドラムの好ましい温度分布は0.5~10℃、より好ましくは1~8℃、さらに好ましくは1.5~7℃である。このような温度分布は、キャストドラムの熱媒の流れにムラを発生することで達成でき、例えば冷却ロール内に邪魔板を設け、流路を乱すことで達成できる。

[0035] 本発明では、透明樹脂フィルムの厚みは20~60 μm であることが好ましい。透明樹脂フィルムの厚みは、20 μm 以上であることが好ましく、25 μm 以上であることがより好ましく、30 μm 以上であることがさらに好ましい。また、透明樹脂フィルムの厚みは60 μm 以下であることが好ましく、55 μm 以下であることがより好ましく、50 μm 以下であることがさらに好ましい。透明樹脂フィルムの厚みを上記範囲内とすることにより、溶融樹脂に付与された厚みムラを矯正し易くすることができる。これにより、透明樹脂フィルムと導電層の密着性を高めることができる。

なお、通常、透明樹脂フィルムの厚さを上記範囲となるように薄くすることにより、 R_e 、 R_{th} が大きくなる傾向となる。これに対し、キャストロールの後に設置した熱ロールの回転速度に0.1~5%以下、より好ましく

は0.2～4%、さらに好ましくは0.3～3%の変動を与えることで R_e 、 R_{th} の増加を抑制することができる。これは、ロールの回転速度を上記範囲に制御することにより剥ぎ取り中のフィルムに働く張力が変化し、フィルム面に垂直な方向にも張力がかかりフィルムをロールから剥ぎ取り易くすることで、剥ぎ取り時の張力に因る R_e 、 R_{th} の増加を抑制できるためである。つまり、熱ロールの回転速度の変動を上記範囲とすることにより R_e 、 R_{th} の増大を抑制することができる。なお、ここでいう回転速度の変動とは、1分間計測した回転速度の最大値と最小値の差を平均値で割り百分率で示したものである。

[0036] (2. 透明樹脂フィルム)

(2-1) 透明樹脂フィルムに含まれる樹脂

本発明の透明導電性フィルムは透明樹脂フィルムを含み、透明樹脂フィルムは、環状オレフィン樹脂を含む。環状オレフィン樹脂のとしては、例えば、付加重合型シクロオレフィン樹脂(COC)や開環重合型シクロオレフィン樹脂(COP)等が挙げられる。これらは単独で使用しても良く、混合して使用しても良い。また、これらの環状オレフィン樹脂の T_g は100～200℃が好ましく、120～190℃であることがより好ましく、125～185℃であることがさらに好ましい。なお、環状オレフィン樹脂は重合した後、ペレット化して使用することが好ましい。

[0037] 開環重合型シクロオレフィン樹脂(COP)としては、例えば、特開2010-164538号公報の段落[0032]～[0069]に記載のものや、特許4492116号公報の段落[0016]～[0022]に記載のものを使用することができる。

[0038] 付加重合型シクロオレフィン樹脂(COC)としては、例えば、特許3723616号公報の段落[0014]～[0060]に記載のものや、特許3683631号公報の段落[0015]～[0062]に記載のもの、特許3377833号公報の段落[0008]～[0093]に記載のものを使用することができる。

[0039] (2-2) 透明樹脂フィルムに含まれる添加剤

上記のCOC、COPには熱安定剤（酸化防止剤）、紫外線吸収剤、染料等を添加することも好ましい。これらの添加剤は、COC、COPペレットと一緒に押出機に入れて製膜しても良く、COC、COPペレットと予め混練、ペレット化しマスターペレットにした後、押出機に投入し製膜しても良い。

熱安定剤としては、例えば、特開2012-229405号公報の段落[0045]および[0046]に記載のものや、特許33723616号公報の段落[0071]および[0072]に記載のものを使用することができる。

また、紫外線吸収剤としては、特許4729802号公報の段落[0034]に記載のものや、特許3377833号公報の段落[0101]に記載のものを使用することができる。なお、その他添加剤としては、特許4492116号公報の段落[0025]および[0026]に記載のものを例示することができる。

[0040] (3. 導電層)

本発明の透明導電性フィルムは、導電層を含む。導電層は層状に形成されてもよいが、間欠部を有するように形成されることが好ましい。間欠部とは、導電層が設けられていない部分をいい、間欠部の外周は導電層により囲まれていることが好ましい。本発明では、間欠部を有するように導電層が形成されることを、パターン状やメッシュ状に導電層が形成されるともいう。

図1(a)は、本発明の透明導電性フィルム10の一態様を示す概略断面図である。図1(a)に示されているように、本発明の透明導電性フィルム10は、透明樹脂フィルム12と導電層14を有する。なお、導電層14は図1(a)に示されているように、部分的に形成されてもよく、透明樹脂フィルムの全面を覆うように層状に形成されてもよい。

図1(b)は、本発明の透明導電性フィルム10の一態様を示す概略平面図である。図1(b)に示されているように、透明導電性フィルム10は、

間欠部 20 を有することが好ましい。間欠部 20 は導電層 14 が設けられていない箇所であり、透明樹脂フィルム 12 と導電層 14 が隣接して積層されている場合は、透明樹脂フィルム 12 が露出することとなる。

[0041] 本発明では、導電層は、パターン状やメッシュ状に形成されることが好ましい。導電層としては、例えば、特開 2013-1009 号公報、特開 2012-216550 号公報、特開 2012-151095 号公報、特開 2012-25158 号公報、特開 2011-253546 号公報、特開 2011-197754 号公報、特開 2011-34806 号公報、特開 2010-198799 号公報、特開 2009-277466 号公報、特開 2012-216550 号公報、特開 2012-151095 号公報、国際公開 2010/140275 号パンフレット、国際公開 2010/114056 号パンフレットに記載された導電層を例示することができる。

[0042] (3-1. 銀を含む導電層の形成)

本発明で用いる導電層は、銀と親水性樹脂を含むことがより好ましい。水溶性樹脂としては、例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリビニルピロリドン (PVP)、澱粉等の多糖類、セルロース及びその誘導体、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアミン、キトサン、ポリリジン、ポリアクリル酸、ポリアルギン酸、ポリヒアルロン酸、カルボキシセルロース等が挙げられる。これらは、官能基のイオン性によって中性、陰イオン性、陽イオン性の性質を有する。これらの中で特に好ましいのが、ゼラチンである。

[0043] 本発明で用いる導電層には、ハロゲン化銀写真感光材料を用いることが特に好ましい。ハロゲン化銀写真感光材料を用いる場合、導電層の製造方法には、感光材料と現像処理の形態によって、次の 3通りの形態が含まれる。

(1) 物理現像核を含まない感光性ハロゲン化銀黒白感光材料を化学現像又は熱現像して金属銀部を上記感光材料上に形成させる態様。

(2) 物理現像核をハロゲン化銀乳剤層中に含む感光性ハロゲン化銀黒白感光材料を溶解物理現像して金属銀部を上記感光材料上に形成させる態様。

(3) 物理現像核を含まない感光性ハロゲン化銀黑白感光材料と、物理現像核を含む非感光性層を有する受像シートを重ね合わせて拡散転写現像して金属銀部を非感光性受像シート上に形成させる態様。

[0044] 上記(1)の態様は、一体型黑白現像タイプであり、感光材料上に光透過性導電膜等の透光性導電性膜が形成される。得られる現像銀は化学現像銀又は熱現像銀であり、高比表面のフィラメントである点で後続するめっき又は物理現像過程で活性が高い。

上記(2)の態様は、露光部では、物理現像核近縁のハロゲン化銀粒子が溶解されて現像核上に沈積することによって感光材料上に光透過性導電性膜等の透光性導電性膜が形成される。これも一体型黑白現像タイプである。現像作用が、物理現像核上への析出であるので高活性であるが、現像銀は比表面の小さい球形である。

上記(3)の態様は、未露光部においてハロゲン化銀粒子が溶解されて拡散して受像シート上の現像核上に沈積することによって受像シート上に光透過性導電性膜等の透光性導電性膜が形成される。いわゆるセパレートタイプであって、受像シートを感光材料から剥離して用いる態様である。

[0045] いずれの態様もネガ型現像処理及び反転現像処理のいずれの現像を選択することができる、なお、拡散転写方式の場合は、感光材料としてオートポジ型感光材料を用いることによってネガ型現像処理が可能となる。

[0046] ここでいう化学現像、熱現像、溶解物理現像、拡散転写現像は、当業界で通常用いられている用語どおりの意味であり、写真化学の一般教科書、例えば菊地真一著「写真化学」(共立出版社、1955年刊行)、C. E. K. Mees編「The Theory of Photographic Processes, 4th ed.」(Mcmillan社、1977年刊行)に解説されている。本件は液処理に係る発明であるが、その他の現像方式として熱現像方式を適用する技術も参考にすることができる。例えば、特開2004-184693号、同2004-334077号、同2005-010752号の各公報、HYPERLINK "http://pat333.miya.fujifilm.co.

jp/SR-C/Main/View/ZenbunText.aspx?KohoNo=PP04820451&SyutuganNo=P2010-120331&FamilyNo=SFG0040786872&DocIssueDate=20111124&ONFlag=0&USERID=10082109&HighlightRirekiID=S684&HighlightUserID=10082109&HighlightON=1” ¥l ”###” 特願 2004-244080 号、同 2004-085655 号の各明細書に記載された技術を適用することができる。

[0047] 次いで、本実施の形態に係る導電層の各層の構成について、以下に詳細に説明する。

[0048] (3-2. 銀塩乳剤層)

本発明において導電層となる銀塩乳剤層は、銀塩とバインダーの他、溶媒や染料等の添加剤を含有してもよい。銀塩としては、ハロゲン化銀等の無機銀塩及び酢酸銀等の有機銀塩が挙げられる。本発明では、光センサーとしての特性に優れるハロゲン化銀を用いることが好ましい。

[0049] 銀塩乳剤層の形成に用いられる溶媒は、特に限定されるものではないが、例えば、水、有機溶媒（例えば、メタノール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、ホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、酢酸エチル等のエステル類、エーテル類等）、イオン性液体、及びこれらの混合溶媒を挙げることができる。

[0050] 本発明では、銀塩乳剤層に用いられる溶媒の含有量は、銀塩乳剤層に含まれる銀塩、バインダー等の合計の質量に対して 30～90 質量%の範囲であり、50～80 質量%の範囲であることが好ましい。

[0051] なお、バインダーや各種添加剤に関しては、特に制限は無く、公知のものを好ましく用いることができる。

[0052] 銀塩乳剤層の塗布銀量（銀塩の塗布量）は、銀に換算して 1～30 g/m² が好ましく、1～25 g/m² がより好ましく、5～20 g/m² がさらに好ましい。この塗布銀量を上記範囲とすることで、所望の表面抵抗を得ることができる。

[0053] 銀塩乳剤層中に含有されるバインダーの含有量は、特に限定されず、分散性と密着性を発揮し得る範囲で適宜決定することができる。銀塩乳剤層中の

バインダーの含有量は、銀：バインダー体積比で1：4以上が好ましく、1：2以上がより好ましい。銀：バインダー体積比は、100：1以下が好ましく、50：1以下がより好ましい。また、銀：バインダー体積比は1：1～4：1であることがさらに好ましく、1：1～3：1であることが最も好ましい。銀塩乳剤層中の銀：バインダー体積比をこの範囲にすることで、塗布銀量を調整した場合でも抵抗値のばらつきを抑制し、均一な表面抵抗を有する導電層ことができる。均一な表面抵抗を有する導電層はタッチパネル用途として好ましく用いられる。

なお、銀：バインダー体積比は、原料のハロゲン化銀量：バインダー量（重量比）を銀量：バインダー量（重量比）に変換し、さらに、銀量：バインダー量（重量比）を銀量：バインダー量（体積比）に変換することで求めることができる。

[0054] （4. その他の層構成）

銀塩乳剤層の上には、保護層を設けてもよい。本発明において保護層とは、ゼラチンや高分子ポリマーといったバインダーからなる層を意味し、擦り傷防止や力学特性を改良する効果を発現するために感光性を有する銀塩乳剤層上に形成される。その厚みは0.5 μm以下が好ましい。保護層の塗布方法及び形成方法は特に限定されず、公知の塗布方法及び形成方法を適宜選択することができる。例えば、保護層に関しては、特開2008-250233号公報等の記載を参照することができる。

[0055] さらに、本発明では、下塗り層や帯電防止層といった他の機能層を設けてもよい。下塗り層としては、特開2008-250233号公報の段落[0021]～[0023]のものを適用できる。また、帯電防止層としては、特開2008-250233号公報の段落[0012]、[0014]～[0020]のものを適用できる

[0056] （5. 透明導電性フィルムの製造方法）

本発明の透明導電性フィルムの製造方法は、環状オレフィン樹脂を含む透明樹脂フィルムを形成する工程と、透明樹脂フィルムの上に導電層を形成す

る工程とを含む。なお、透明樹脂フィルムを形成する工程は、環状オレフィン樹脂を含む溶融樹脂をシート状にする押出工程を含み、この押出工程は、シート状の溶融樹脂に厚みムラを付与する工程を含む。

[0057] (5-1. 透明樹脂フィルムの製膜)

(5-1-1. 押出し)

本発明で用いる透明樹脂フィルムは、下記の方法により製膜することが好ましい。

まず、上述した環状オレフィン樹脂のペレット（COC、COPペレット）、マスターペレットを含水率100ppm以下になるまで乾燥する。次いで、このペレットを押出機に投入し混練する。ここで、押出機に投入する樹脂（ペレット）の温度は $T_g - 80 \sim T_g$ にすることが好ましい。押出機に投入する樹脂（ペレット）の温度は、 $T_g - 70 \sim T_g - 5^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $T_g - 60 \sim T_g - 10^\circ\text{C}$ であることがさらに好ましい。押出機に投入する樹脂（ペレット）の温度を上記範囲内とすることにより、 $-20 \sim 30^\circ\text{C}$ における誘電率の変化率を所望の範囲内とすることができる。

[0058] ペレットを上記記載のように加熱した後、押出機のホッパーに投入する。押出機は1軸押出機、2軸押出機いずれを用いても良く、好ましい押出し温度は $250 \sim 330^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $260 \sim 315^\circ\text{C}$ である。

押出機には不活性ガスを流し、その流量に変動を付与するのが好ましい。好ましい変動量は0.5～10%であり、より好ましくは1～8%、さらに好ましくは1.5～7%である。活性ガスに変動を上記範囲内とすることにより、 $-20 \sim 30^\circ\text{C}$ の誘電率の変化率の面内変動を所望の範囲内とすることができる。不活性ガスとしては、例えば窒素、希ガス（Ar、He、Ne等）を挙げることができる。

[0059] 押出機で混練され溶融体となった溶融樹脂（メルト）は、メルト配管を通じてダイに導かれる。メルト配管には、 $1 \sim 10^\circ\text{C}$ の温度分布を付与することが好ましい。このような温度分布を付与することにより、メルトの流速が不均一となり、ダイから出て冷却固化する際の冷却速度に分布が発生するため

ある。このようにして、熱寸法変化率の面内変動が付与される。メルト配管の温度変調は、例えば、メルト配管の初流部分（溶融樹脂が押出機から流入してくる側からメルト配管の全長の $1/3$ の長さまでの箇所）と終流部分（溶融樹脂が出口方向へ流出していく側からメルト配管の全長の $1/3$ の長さまでの箇所）に2つのヒーターを設置し、押出機側の初流部分の温度と出口側の終流部分の温度を異なるようにすることで付与することができる。このようなメルト配管の温度分布は $1 \sim 10^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $1.5 \sim 9^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $2 \sim 8^{\circ}\text{C}$ であることがさらに好ましい。なお、このような温度差は押出機からダイの間の溶融樹脂の最高温度と最低温度の差とすることができる。

[0060] 押出機には、ギアポンプやメルトフィルターを設置することも好ましい。メルトフィルターの孔径は $1 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{m}$ である。またダイはTダイ、ハンガーコートダイ、フィッシュテールダイ等を用いることができる。また共押出しすることも好ましく、マルチマニホールドダイやフィードブロックダイ等も用いることができる。

[0061] 押出す際、ダイリップのリップ間隔（隙間）には、 $1 \sim 20\%$ 、より好ましくは $2 \sim 15\%$ 、さらに好ましくは $3 \sim 10\%$ の分布を付与することが好ましい。このようにダイリップ間隔に分布があると、そこから出てくる溶融樹脂（メルト）に厚みムラを発生させることができる。

[0062] (5-1-2. キャスト)

ダイから押出されたメルトは、キャストドラム（冷却ドラムあるいはチルロールともいう）上で固化される。ダイからキャストドラム上（エアギャップ）の間では、シート状の溶融樹脂に $10 \sim 300$ 回／分の振動を与える工程を含むことが好ましい。これにより分子に振動を付与し分子のパッキングを上げ自由体積を低減することができる。さらに振動により分子配向は乱れ、 R_e 、 R_{th} は低減する。エアギャップ上でのメルトの振動はいかなる手段で実施しても良く、例えばメルトに風速変動を与えて風を当てても良く、

キャストドラムの回転速度に変動を与えても良い。回転速度の変動は、1分間あたりのキャストドラムの回転数に変動を与えることで達成でき、回転数の変動は、10～300回/分であることが好ましく、20～250回/分であることがより好ましく、30～200回/分であることがさらに好ましい。回転数の変動を上記範囲内とすることにより、Re、Rthを所望の範囲内とすることができる。

また、キャストドラムには温度分布が付与されることが好ましい。好ましい温度分布は0.5～10℃、より好ましくは1～8℃、さらに好ましくは1.5～7℃である。このような温度分布は、キャストドラムの熱媒の流れにムラを発生することで達成でき、例えば冷却ロール内に邪魔板を設け、流路を乱すことで達成できる。

[0063] キャストドラム上で固化した樹脂フィルムは、熱ロールに通すことが好ましい。キャストドラムの後に設置した熱ロールに接触させることで解消できる。この時の熱ロールの温度は、フィルムの $T_g \sim T_g - 30^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $T_g - 1 \sim T_g - 28^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $T_g - 2 \sim T_g - 25^\circ\text{C}$ である。また、搬送張力が50～200N/m、より好ましくは60～180N/m、さらに好ましくは70～160N/mである。さらに、搬送は、ラップ角60～180度であることが好ましく、65～175度であることがより好ましく、70～170度であることがさらに好ましい。巻取り張力は、50～200N/mであることが好ましく、50～200N/mであることがより好ましく、50～200N/mであることがさらに好ましい。また、熱ロールの回転速度には、0.1～5%以下、より好ましくは0.2～4%、さらに好ましくは0.3～3%の変動を与えることが好ましい。これによりRe、Rthの増加を抑制することができる。

巻取り前に両端に厚みだし加工、トリミングすることも好ましい。またラミネートフィルムと貼り合わせることも好ましく、ポリオレフィン、ポリエステル等の10～100 μm のものをを用いることができる。巻取り幅は0.5～3mが好ましく、より好ましくは1～2.5m、さらに好ましくは1.2

～2. 2 mであり、巻取り長は1 0 0 0～1 5 0 0 0 m、より好ましくは2 0 0 0～1 2 0 0 0 m、さらに好ましくは3 0 0 0～1 0 0 0 0 mである。

[0064] (5-2. 導電層の形成)

(5-2-1. 露光)

本発明では、導電層としては、パターン状導電層を用いることが好ましく、印刷方式によって施す場合を含むが、印刷方式以外は、透明導電パターンを露光と現像等によって形成することが好ましい。すなわち、透明樹脂フィルム上に設けられた銀塩含有層を有する感光材料又はフォトリソグラフィ用フォトポリマーを塗工した感光材料への露光を行う。露光は、電磁波を用いて行うことができる。電磁波としては、例えば、可視光線、紫外線等の光、X線等の放射線等が挙げられる。さらに露光には波長分布を有する光源を利用してもよく、特定の波長の光源を用いてもよい。

[0065] (5-2-2. 現像処理)

銀塩含有層を露光した後、さらに現像処理が行われる。現像処理は、銀塩写真フィルムや印画紙、印刷製版用フィルム、フォトマスク用エマルジョンマスク等に用いられる通常の現像処理の技術を用いることができる。現像液については特に限定はしないが、PQ現像液、MQ現像液、MAA現像液等を用いることもでき、市販品では、例えば、富士フィルム社処方のCN-16、CR-56、CP45X、FD-3、パピトール、KODAK社処方のC-41、E-6、RA-4、D-19、D-72等の現像液、又はそのキットに含まれる現像液を用いることができる。また、リス現像液を用いることもできる。

[0066] 本発明における現像処理は、未露光部分の銀塩を除去して安定化させる目的で行われる定着処理を含むことができる。本発明における定着処理は、銀塩写真フィルムや印画紙、印刷製版用フィルム、フォトマスク用エマルジョンマスク等に用いられる定着処理の技術を用いることができる。

[0067] 上記定着工程における定着温度は、約20℃～約50℃が好ましく、さらに好ましくは25～45℃である。また、定着時間は5秒～1分が好ましく

、さらに好ましくは7秒～50秒である。定着液の補充量は、感光材料の処理量に対して600ml/m²以下が好ましく、500ml/m²以下がさらに好ましく、300ml/m²以下が特に好ましい。

[0068] 現像、定着処理を施した感光材料は、水洗処理や安定化処理を施されるのが好ましい。上記水洗処理又は安定化処理においては、水洗水量は通常感光材料1m²当り、20リットル以下で行われ、3リットル以下の補充量（0も含む、すなわちため水水洗）で行うこともできる。

[0069] 現像処理後の露光部に含まれる金属銀の質量は、露光前の露光部に含まれていた銀の質量に対して50質量%以上の含有率であることが好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましい。露光部に含まれる銀の質量が露光前の露光部に含まれていた銀の質量に対して50質量%以上であれば、高い導電性を得ることができるため好ましい。

[0070] 本実施の形態における現像処理後の階調は、特に限定されるものではないが、4.0を超えることが好ましい。現像処理後の階調が4.0を超えると、光透過性部の透光性を高く保ったまま、導電性金属部の導電性を高めることができる。階調を4.0以上にする手段としては、例えば、ロジウムイオン、イリジウムイオンのドーピングが挙げられる。

[0071] 以上の工程を経て導電層は得られるが、得られた導電層の表面抵抗は0.1～100オーム/sq.の範囲にあることが好ましく、1～10オーム/sq.の範囲にあることがより好ましい。また、現像処理後の導電層に対しては、さらにカレンダー処理を行ってもよく、カレンダー処理により所望の表面抵抗に調整することができる。

[0072] (5-2-3. 物理現像及びめっき処理)

本発明では、露光及び現像処理により形成された金属銀部の導電性を向上させる目的で、導電層に導電性金属粒子を担持させるための物理現像及び／又はめっき処理を行ってもよい。本発明では物理現像又はめっき処理のいずれか一方のみで導電性金属粒子を金属銀部に担持させてもよく、物理現像とめっき処理とを組み合わせる導電性金属粒子を金属銀部に担持させてもよい。

。なお、本明細書においては、金属銀部に物理現像及び／又はめっき処理を施したものを含めて「導電性金属部」と称することができる。また、「導電性金属部」が透明樹脂フィルムの上に形成されたものを「導電層」という。

「物理現像」とは、金属や金属化合物の核上に、銀イオン等の金属イオンを還元剤で還元して金属粒子を析出させることをいう。この物理現象は、インスタントB&Wフィルム、インスタントスライドフィルムや、印刷版製造等に利用されており、本発明ではその技術を用いることができる。また、物理現像は、露光後の現像処理と同時に行っても、現像処理後に別途行ってもよい。

[0073] めっき処理は、無電解めっき（化学還元めっきや置換めっき）、電解めっき、又は無電解めっきと電解めっきの両方を用いることができる。本実施の形態における無電解めっきは、公知の無電解めっき技術を用いることができ、例えば、プリント配線板等で用いられている無電解めっき技術を用いることができ、無電解めっきは無電解銅めっきであることが好ましい。

[0074] （５－２－４．酸化処理）

現像処理後の金属銀部、並びに、物理現像及び／又はめっき処理によって形成された導電性金属部には、酸化処理を施すことが好ましい。酸化処理を行うことにより、例えば、光透過性部に金属が僅かに沈着していた場合に、その金属を除去し、光透過性部の透過性をほぼ１００％にすることができる。

[0075] （５－２－５．導電性金属部）

本発明では、導電性金属部は、間欠部を有するようにパターン状またはメッシュ状に形成されることが好ましい。このため、導電性金属部の線幅は、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ （ 0.2 mm ）から選択されることが好ましく、タッチパネルの材料としての用途である場合、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。さらに好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ である。線間隔は $30 \sim 500 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $50 \sim 400 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $100 \sim 350 \mu\text{m}$ である。なお、導電性金属部は、アース

接続等の目的においては、線幅は $200\mu\text{m}$ より広い部分を有していてもよい。

[0076] 本実施の形態における導電性金属部は、可視光透過率の点から開口率は85%以上であることが好ましく、90%以上であることがさらに好ましく、95%以上であることが最も好ましい。開口率とは、導電性金属部が形成される総面積（透明樹脂フィルムの面積）に対する間欠部の面積の割合として表すこともできる。

[0077] (5-2-6. 光透過性部)

本実施の形態における「光透過性部」とは、透明導電性フィルムのうち導電性金属部以外の透光性を有する部分を意味する。光透過性部における透過率は、透明樹脂フィルムの光吸収及び反射の寄与を除いた $380\sim 780\text{nm}$ の波長領域における透過率の最小値で示される透過率が90%以上、好ましくは95%以上、さらに好ましくは97%以上であり、さらにより好ましくは98%以上であり、最も好ましくは99%以上である。

[0078] 露光方法に関しては、ガラスマスクを介した方法やレーザー描画によるパターン露光方式が好ましい。

[0079] 透明樹脂フィルム上に設けられる導電性金属部（導電層）の厚さは、透明導電性フィルム上に塗布される銀塩含有層用塗料の塗布厚みに応じて適宜決定することができる。導電性金属部（導電層）の厚さは、 $0.001\text{mm}\sim 0.2\text{mm}$ から選択可能であるが、 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.01\sim 9\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $0.05\sim 5\mu\text{m}$ であることが最も好ましい。また、金属銀部はパターン状であることが好ましい。導電性金属部は1層でもよく、2層以上の重層構成であってもよい。導電性金属部がパターン状であり、且つ、2層以上の重層構成である場合、異なる波長に感光できるように、異なる感色性を付与することができる。これにより、露光波長を変えて露光すると、各層において異なるパターンを形成することができる。

[0080] 導電性金属部の厚さは、タッチパネルの用途としては、薄いほど表示パネ

ルの視野角が広がるため好ましく、視認性の向上の点でも薄膜化が要求される。このような観点から、導電性金属部に担持された導電性金属からなる層の厚さは、 $9\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 $0.1\sim5\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.1\sim3\text{ }\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

[0081] 本実施の形態では、上述した銀塩含有層の塗布厚みをコントロールすることにより所望の厚さの金属銀部を形成し、さらに物理現像及び／又はめっき処理により導電性金属粒子からなる層の厚みを自在にコントロールできるため、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 未満の厚みを有する導電性金属部あっても容易に形成することができる。

[0082] なお、本実施の形態に係る透明導電性フィルムの製造方法では、めっき等の工程は必ずしも行う必要はない。本実施の形態に係る透明導電性フィルムの製造方法では銀塩乳剤層の塗布銀量、銀：バインダー体積比を調整することで所望の表面抵抗を得ることができるからである。なお、必要に応じてカレンダー処理等を行ってもよい。

[0083] (5-2-7. 現像処理後の硬膜処理)

銀塩乳剤層に対して現像処理を行った後に、硬膜剤に浸漬して硬膜処理を行うことが好ましい。硬膜剤としては、例えば、グルタルアルデヒド、アジポアルデヒド、2,3-ジヒドロキシー1,4-ジオキササン等のジアルデヒド類及びほう酸等の特開平2-141279号に記載のものを挙げることができる。

[0084] なお、本発明は、下記表1及び表2に記載の公開公報及び国際公開パンフレットの技術と適宜組合せて使用することができる。「特開」、「号公報」、「号パンフレット」等の表記は省略する。

[0085]

[表1]

2004-221564	2004-221565	2007-200922	2006-352073	2007-129205
2007-225115	2007-207887	2008-012835	2006-010795	2006-228469
2008-332459	2009-21153	2007-226215	2006-261315	2007-072171
2007-102200	2006-220473	2006-289795	2006-269785	2006-324203
2006-228478	2006-220836	2007-009326	2006-336090	2006-338089
2006-348351	2007-270321	2007-270322	2007-201378	2007-335729
2007-134439	2007-149750	2007-208133	2007-178915	2007-334325
2007-310091	2007-118137	2007-068219	2007-207883	2007-013130
2006-302508	2008-218784	2006-227350	2008-227351	2008-244067
2008-207814	2008-270405	2008-277675	2008-277676	2008-282840
2008-283029	2008-288305	2008-289419	2008-300720	2008-300721
2009-4213	2009-10001	2009-15526	2008-21334	2009-26833
2008-147507	2008-159770	2008-159771	2008-171568	2008-198386
2008-218098	2008-218264	2008-224816	2008-235224	2008-235467
2008-241587	2008-251274	2008-251275	2008-252048	2008-277428

[0086] [表2]

2006/001461	2006/088059	2006/098333	2006/098336	2006/098338
2006/098335	2006/098334	2007/001008		

[0087] (6. タッチパネル)

タッチパネルは、上述したような透明導電性フィルムを含むため、光透過性が高く、無色であり、耐久性、耐水性が高く、動作可能温度範囲が広い。このため、様々な表示装置に使用することができる。また、本発明のタッチパネルは、本発明の透明導電性フィルムを少なくとも有し、必要に応じて、さらにその他の部材を有する。例えば、偏光板、反射防止膜、ハードコート膜、帯電防止膜および防汚膜等の機能性層を有してもよい。

[0088] タッチパネルにおけるタッチパネルセンサー電極部の層構成としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、2枚の上記導電膜を貼合する貼合方式、1枚の基材の両面に上記導電膜を具備する方式、片面ジャンパーあるいはスルーホール方式あるいは片面積層方式のいずれかであることが好ましい。

[0089] 本発明によれば、抵抗膜方式、表面弾性波方式、赤外線方式、電磁誘導方

式、静電容量方式等、何れの方式のタッチパネルも製造することができる。
タッチパネルとしては、光透過性、耐熱性および耐熱着色性等に優れる透明導電性フィルムを含むため、抵抗膜方式や静電容量方式のタッチパネルが好ましく、静電容量方式のタッチパネルがより好ましい。

[0090] (7. 表示装置)

表示装置は、上述したタッチパネルを含む。表示装置は、本発明のタッチパネルを含むため、携帯電話、スマートフォン、携帯情報端末、カーナビ、タブレットPC、販売機器、ATM、FA機器等に制限なく使用することができる

実施例

[0091] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。
以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0092] (実施例1)

(透明樹脂フィルムの製膜)

実施例および比較例では、透明樹脂フィルムは以下のものを用いた。

・COP-1：特開2008-273029の段落[0021]に記載のもの： $T_g = 139^{\circ}\text{C}$

・COP-2：特開2008-273029の段落[0022]～[0023]に記載のもの： $T_g = 110^{\circ}\text{C}$

・COC-1：トパス6015（ポリプラスチック社製）： $T_g = 150^{\circ}\text{C}$

・COC-2：トパス6017（ポリプラスチック社製）： $T_g = 170^{\circ}\text{C}$

[0093] <マスターバッチの調製>

上記樹脂を各々、 100°C で10時間乾燥し、脱水した。次いで、乾燥した樹脂に安定剤（チバ・ジャパン株式会社製、イルガノックス1010）を

30wt%添加した。これを、2軸押出機を用い、窒素気流中280℃で混練し、ペレット化した。

[0094] <製膜>

イ) 押出し

上記樹脂および安定剤を添加したマスターバッチを、真空中で乾燥し水分を30ppmとした後、表1に記載の温度（ペレット加熱温度）に加熱した後、押出機のホッパーに投入した。次いで、上記樹脂およびマスターバッチを混合し、単軸押出機にて窒素気流中280℃で混練する。この時、表1のように不活性ガス（N₂）流量に変動を与えた。なお、N₂の平均流量は投入ペレットの体積と同じ量になるように調整した。また、マスターバッチは全樹脂量の1/100の重量になるように添加した。

[0095] ロ) メルト配管

上記混練後、表1に記載の温度分布となるように、熔融樹脂をダイに送るメルト配管に温度分布を付与した。なお、熔融樹脂に付与した温度分布は、メルト配管の初流部分（熔融樹脂が押出機から流入してくる側からメルト配管の1/3の長さまでの箇所）と終流部分（熔融樹脂が出口方向へ流出していく側からメルト配管の1/3の長さまでの箇所）に2つのヒーターを設置し、押出機側の初流部分の温度を出口側の終流部分の温度より、表1記載の温度だけ高くすることで実施した。なお、2つのヒーターの平均温度はいずれも280℃とした。なお、3つ以上のヒーターを設置した実験も行ったが、温度分布が同じであれば、2つのヒーターの場合と同じ効果であった。

[0096] ハ) ダイ

ダイリップのリップ間隔（隙間）に表1に示す分布を付与した。ダイリップ間隔はダイリップ上の20等分した点に設置したボルトの締め込みにより調整した。すなわち、ボルトの締め込みをきつくした箇所では、ダイリップのリップ間隔が大きくなり、ボルトの締め込みを緩くした箇所では、ダイリップのリップ間隔は小さくなる。このように、ダイリップ上の20等分した点に設置したボルトの締め込み具合を変動させることによって、ダイリップ

の間隔に凹凸を持たせることができる。本発明では、ダイリップの間隔は中央部を厚く、両端を薄くなるように設定したが、その逆の設定でも同様の効果が得られ、パターンによらず分布が支配要因であることがわかった。なお、ダイ、ダイリップの温度は 280°C とした。

[0097] ニ) キャスト

ダイからキャストドラムの間（エアギャップ）のメルトに表1に記載の振動を与えた。なお、この振動はキャストドラムの回転数に振動を与えることで達成した。なお、この時のキャストドラムの温度は $T_g - 30^{\circ}\text{C}$ で実施した。ここでいうキャストドラムの温度とは、幅方向に5等分した箇所×周長方向に6等分した箇所の計30点の測定点の平均値である。なお、エアギャップは100mmとし、キャストロールにメルトが着地する地点に、メルトの両端に静電印加を行った。

[0098] さらに、キャストドラムには、表1に記載の温度分布を付与した。キャストドラムに温度分布を付与することで、 R_e 、 R_{th} の分布を形成することができる。このような分布は、キャストドラム内を流れる熱媒オイルの流路に変調を与えることで達成できる。例えば、熱媒オイルの流路に邪魔板等を設置することで達成することができる。

[0099] ホ) 熱ロール

キャストロールの直後の工程には熱ロールを設置した。熱ロールの温度は表1に記載したように調整した。また、この回転数の平均値は、キャストロールの周速度の98%となるように設置し、かつ表1に記載の回転数変動を与えた。なお、熱ロール上では、ラップ角120度で搬送し、搬送張力は表1の通りとした。

[0100] ヘ) 巻取り

両端5%ずつをトリミングし、両端に厚み出し加工を行った後、室温において表1に記載の張力で巻き取った。なおトリミング後の幅は1.5mであった。

[0101] <下塗り層塗布>

上記のように製膜した透明樹脂フィルムの片面に、コロナ処理を行った後、第一下塗り層、第二下塗り層を塗設した。一下塗り層、第二下塗り層の組成および塗布方法は、特開2010-256908の段落[0117]～[0120]に記載の通りとした。

[0102] (水溶性樹脂と銀を含む導電層の形成)

上記下塗り層の上に、下記ハロゲン化銀感光材料を塗設し透明導電性フィルムを作成した。

[0103] <ハロゲン化銀感光材料>

水媒体中のAg 150 gに対してゼラチン10.0 gを含む、球相当径平均0.1 μm の沃臭塩化銀粒子($I=0.2$ モル%、 $Br=40$ モル%)を含有する乳剤を調製した。なお、この乳剤中には $K_3Rh_2Br_9$ 及び K_2IrCl_6 を濃度が 10^{-7} (モル/モル銀)になるように添加し、臭化銀粒子にRhイオンとIrイオンをドーブした。この乳剤に Na_2PdCl_4 を添加し、さらに塩化金酸とチオ硫酸ナトリウムを用いて金硫黄増感を行った後、ゼラチン硬膜剤と共に、銀の塗布量が 10 g/m^2 となるように、透明樹脂フィルムの上記下塗り層上に塗布した。この際、Ag:ゼラチンの体積比は2:1とした。

[0104] 1.5 mの幅で2000 m分の塗布を行ない、塗布の中央部1.4 mを残すように両端を切り落としてロール状のハロゲン化銀感光材料を得た。

[0105] <露光>

露光のパターンは、特許4820451号の図1に示すパターンに準じて形成した。小格子18の配列ピッチ P_s を $200\text{ }\mu\text{m}$ とし、中格子20a～hの配列ピッチ P_m を $2\times P_s$ とした。また、小格子18の導電部の厚みを $2\text{ }\mu\text{m}$ とし、幅を $10\text{ }\mu\text{m}$ とした。露光は上記パターンのフォトリソマスクを介して高圧水銀ランプを光源とした平行光を用いて露光した。

また、特許4820451の図5に準じてドウデンパターン形成したが、下記評価結果は図1の場合と同様の結果が得られた。

[0106] <現像処理>

現像液 1 L の処方 は 下記の通りである。

ハイドロキノン	20	g
亜硫酸ナトリウム	50	g
炭酸カリウム	40	g
エチレンジアミン・四酢酸	2	g
臭化カリウム	3	g
ポリエチレングリコール 2000	1	g
水酸化カリウム	4	g

pH は 10.3 に調整した。

[0107] 定着液 1 L の処方 は 下記の通りである。

チオ硫酸アンモニウム液 (75%)	300	ml
亜硫酸アンモニウム・1 水塩	25	g
1, 3 - ジアミノプロパン・四酢酸	8	g
酢酸	5	g
アンモニア水 (27%)	1	g

pH は 6.2 に調整した。

[0108] 上記処理剤を用いて露光済み感材を、富士フイルム社製自動現像機 FG-710PTS を用いて処理条件：現像 35℃、30 秒、定着 34℃、23 秒、水洗、流水 (5 L / 分) の 20 秒処理で行った。

[0109] (評価)

< 100℃熱水中 60 秒の熱寸法変化、および面内分布 >

サンプルフィルムを短辺 5 cm、長辺 15 cm に裁断した。長辺を MD 方向に平行に裁断したものを「MD」、短辺を MD 方向に平行に裁断したものを「TD」とし、各々 10 枚ずつ任意の箇所から裁断した。具体的には、幅方向、長手方向に各々 5 点ランダムに抽出した 30 cm × 30 cm の正方形のサンプルを切り出した。

次いで、上記フィルムを 25℃、相対湿度 60% で 2 時間調湿後、10 cm 間隔のピン孔を開け、ピン間の間隔をピンゲージを用いて測長した。これ

を L_1 とした。次いで、 100°C の熱水中で60秒熱処理を行った。

熱処理後、 25°C 、相対湿度60%で2時間調湿後、10cm間隔のピン孔を開け、ピン間の間隔をピンゲージを用いて測長した。これを L_2 とした。

$\{|L_1 - L_2| / L_1\} \times 100$ を求め、MD、TD各10点の全平均値を熱寸法変化率(%)とした。

また、MDの10点について最大の熱寸法変化率と最小の熱寸法変化率の差を全10点の平均値で割り百分率で表したものをMDの熱寸法変化の面内分布とした。同様にTDの熱寸法変化率の面内分布も求めた。MD、TDの熱寸法変化の面内分布の平均を、熱寸法変化の面内分布とした。

[0110] < $-20 \sim 30^{\circ}\text{C}$ の誘電率変化、および面内分布>

サンプルフィルムを直径50mmに裁断したものを10枚、任意の箇所から裁断した。安藤電気株式会社製TR-1100誘電体損自動測定装置を用い、直径30mmの主電極、直径50mmの裏面電極を用い、 -20°C 、 30°C の恒温室内で、周波数100kHzで誘電率を測定した。これを各々 ϵ_1 、 ϵ_2 とした。

$\{|\epsilon_1 - \epsilon_2| / \epsilon_2\} \times 100$ を求め誘電率変化(%)とする。

また、上記10枚の誘電率変化の最大値と最小値の差を、10点の平均値で割り百分率で示したものを、誘電率変化の面内分布(%)とした。

なお、透明導電性フィルムの場合、透明導電層を次亜塩素酸ソーダ水溶液に浸漬し剥離した後、測定することでも、透明導電性フィルムと同じ値が得られた。

[0111] <Re、Rth、および面内分布>

サンプルフィルムを10cm角に裁断したものを10枚、任意の箇所から裁断した。このサンプルフィルムのReレターデーション値およびRthレターデーション値は、以下に基づき算出した。ここで、 $Re(\lambda)$ 、 $Rth(\lambda)$ は各々、波長 λ における面内のリターデーションおよび厚さ方向のリターデーションを表す。

$R_e(\lambda)$ はKOBRA 21ADH(王子計測機器(株)製)において波長 λ nmの光をフィルム法線方向に入射させて測定した。 $R_{th}(\lambda)$ は $R_e(\lambda)$ 、遅相軸(KOBRA 21ADHにより判断される)を傾斜軸(回転軸)としてフィルム法線方向に対して $+40^\circ$ 傾斜した方向から波長 λ nmの光を入射させて測定した。レターデーション値、および遅相軸を傾斜軸(回転軸)としてフィルム法線方向に対して -40° 傾斜した方向から波長 λ nmの光を入射させて測定したレターデーション値の計3つの方向で測定したレターデーション値を基にKOBRA 21ADHを用いて各値を算出した。さらに、平均屈折率の仮定値1.51および膜厚を入力することで、KOBRA 21ADHは n_x 、 n_y 、 n_z 、及び R_{th} を算出する。本発明においては波長590 nmにて、 25°C 、相対湿度60%で測定を行った。

また、 R_e 、 R_{th} について、最大値と最小値の差を平均値で割り百分率で示したものを、 R_e 、 R_{th} の面内分布とした。

なお、透明導電性フィルムの場合、透明導電層を次亜塩素酸ソーダ水溶液に浸漬し剥離した後、測定することでも、透明導電性フィルムと同じ値が得られた。

[0112] <厚みおよび厚みムラ>

全幅に沿って連続的に厚みを測定した。この厚みの最大値と最小値の差を平均値で割り百分率で示したものをTD厚みムラとする。また、幅中央部をMDに沿って1 m、連続的に厚みを測定し最大値と最小値の差を平均値で割り百分率で示したものをMD厚みムラとする。MD厚みムラとTD厚みムラの平均値を厚みムラ(%)とした。

[0113] <密着性>

サンプルフィルムを10 cm角に裁断したものを10枚、任意の箇所から裁断した。具体的には、幅方向、長手方向に各々5点ランダムに抽出した30 cm $\times$ 30 cmの正方形のサンプルを切り出した。このサンプルフィルムを100 $^\circ\text{C}$ 熱水に60秒浸漬した。

次いで、 -20°C と 30°C にそれぞれ10分ずつ交互に曝すサイクルサーモを10回繰り返した。透明導電層に5mm間隔で、MD、TDに沿って各11本、カッターナイフで切り込みを入れ、100の升目を形成した。これに粘着テープを貼り付け、一気に剥ぎ取り、透明導電層が剥離した升目の数を数え、これを剥離率（％）とした。

なお、この方法は大きな温度変化、湿度変化を伴い、過酷な条件での密着評価である。

[0114]

[表3]

	樹脂	ハレット加熱温度 ℃	不活性ガス (N ₂)流量 変動 %	メルト配管 温度分布 ℃	ダイカッパ間 隔分布 %	キャストドラム 回転数の 変動 /分	キャストドラム 温度分布 ℃	熱ロール回転 数変動 %	熱ロール温度 ℃	熱ドラム後 搬送張力 N/m
比較例 1	COP-1	T _g -40	3	6	0	100	4	1.5	T _g -10	90
実施例 1	COP-1	T _g -40	3	6	1	100	4	1.5	T _g -10	90
実施例 2	COP-1	T _g -40	3	6	2	100	4	1.5	T _g -10	90
実施例 3	COP-1	T _g -40	3	6	5	100	4	1.5	T _g -10	90
実施例 4	COP-1	T _g -40	3	6	15	100	4	1.5	T _g -10	90
実施例 5	COP-1	T _g -40	3	6	20	100	4	1.5	T _g -10	90
比較例 2	COP-1	T _g -40	3	6	21	100	4	1.5	T _g -10	90
実施例 6	COP-2	T _g -50	5	0	6	130	2	2	T _g -20	120
実施例 7	COP-2	T _g -50	5	1	6	130	2	2	T _g -20	120
実施例 8	COP-2	T _g -50	5	1.5	6	130	2	2	T _g -20	120
実施例 9	COP-2	T _g -50	5	6	6	130	2	2	T _g -20	120
実施例 10	COP-2	T _g -50	5	9	6	130	2	2	T _g -20	120
実施例 11	COP-2	T _g -50	5	10	6	130	2	2	T _g -20	120
実施例 12	COP-2	T _g -50	5	11	6	130	2	2	T _g -20	120
実施例 13	COC-1	T _g +5	7	4	4	70	6	1	T _g -5	140
実施例 14	COC-1	T _g	7	4	4	70	6	1	T _g -5	140
実施例 15	COC-1	T _g -5	7	4	4	70	6	1	T _g -5	140
実施例 16	COC-1	T _g -30	7	4	4	70	6	1	T _g -5	140
実施例 17	COC-1	T _g -70	7	4	4	70	6	1	T _g -5	140
実施例 18	COC-1	T _g -80	7	4	4	70	6	1	T _g -5	140
実施例 19	COC-1	T _g -90	7	4	4	70	6	1	T _g -5	140
実施例 20	COC-2	T _g -30	0.4	2	8	180	1.5	2.5	T _g -25	80
実施例 21	COC-2	T _g -30	0.5	2	8	180	1.5	2.5	T _g -25	80
実施例 22	COC-2	T _g -30	1	2	8	180	1.5	2.5	T _g -25	80
実施例 23	COC-2	T _g -30	4	2	8	180	1.5	2.5	T _g -25	80
実施例 24	COC-2	T _g -30	8	2	8	180	1.5	2.5	T _g -25	80
実施例 25	COC-2	T _g -30	10	2	8	180	1.5	2.5	T _g -25	80
実施例 26	COC-2	T _g -30	11	2	8	180	1.5	2.5	T _g -25	80
実施例 27	COP-1	T _g -20	2	8	10	310	3	3	T _g -2	70
実施例 28	COP-1	T _g -20	2	8	10	300	3	3	T _g -2	70
実施例 29	COP-1	T _g -20	2	8	10	250	3	3	T _g -2	70
実施例 30	COP-1	T _g -20	2	8	10	120	3	3	T _g -2	70
実施例 31	COP-1	T _g -20	2	8	10	20	3	3	T _g -2	70
実施例 32	COP-1	T _g -20	2	8	10	10	3	3	T _g -2	70
実施例 33	COP-1	T _g -20	2	8	10	0	3	3	T _g -2	70
実施例 34	COP-2	T _g -10	4	5	3	50	0	0.3	T _g -15	90
実施例 35	COP-2	T _g -10	4	5	3	50	0.5	0.3	T _g -15	90
実施例 36	COP-2	T _g -10	4	5	3	50	1	0.3	T _g -15	90
実施例 37	COP-2	T _g -10	4	5	3	50	4	0.3	T _g -15	90
実施例 38	COP-2	T _g -10	4	5	3	50	8	0.3	T _g -15	90
実施例 39	COP-2	T _g -10	4	5	3	50	10	0.3	T _g -15	90
実施例 40	COP-2	T _g -10	4	5	3	50	11	0.3	T _g -15	90
実施例 41	COC-1	T _g -60	6	3	5	30	5	1	T _g -28	100
実施例 42	COC-1	T _g -60	6	3	5	30	5	1	T _g -28	100
実施例 43	COC-1	T _g -60	6	3	5	30	5	1	T _g -28	100
実施例 44	COC-1	T _g -60	6	3	5	30	5	1	T _g -28	100
実施例 45	COC-1	T _g -60	6	3	5	30	5	1	T _g -28	100
実施例 46	COC-1	T _g -60	6	3	5	30	5	1	T _g -28	100
実施例 47	COC-1	T _g -60	6	3	5	30	5	1	T _g -28	100
実施例 48	COC-2	T _g -35	1.5	7	7	150	6	0	T _g -12	130
実施例 49	COC-2	T _g -35	1.5	7	7	150	6	0.1	T _g -12	130
実施例 50	COC-2	T _g -35	1.5	7	7	150	6	0.2	T _g -12	130
実施例 51	COC-2	T _g -35	1.5	7	7	150	6	2	T _g -12	130
実施例 52	COC-2	T _g -35	1.5	7	7	150	6	4	T _g -12	130
実施例 53	COC-2	T _g -35	1.5	7	7	150	6	5	T _g -12	130
実施例 54	COC-2	T _g -35	1.5	7	7	150	6	6	T _g -12	130
実施例 55	COP-1	T _g -25	3.5	5.5	20	200	4.5	0.7	T _g +1	115
実施例 56	COP-1	T _g -25	3.5	5.5	20	200	4.5	0.7	T _g	115
実施例 57	COP-1	T _g -25	3.5	5.5	20	200	4.5	0.7	T _g -1	115
実施例 58	COP-1	T _g -25	3.5	5.5	20	200	4.5	0.7	T _g -10	115
実施例 59	COP-1	T _g -25	3.5	5.5	20	200	4.5	0.7	T _g -28	115
実施例 60	COP-1	T _g -25	3.5	5.5	20	200	4.5	0.7	T _g -30	115
実施例 61	COP-1	T _g -25	3.5	5.5	20	200	4.5	0.7	T _g -31	115
実施例 62	COP-2	T _g -15	5.5	4.5	20	115	3.5	1.8	T _g -8	40
実施例 63	COP-2	T _g -15	5.5	4.5	20	115	3.5	1.8	T _g -8	50
実施例 64	COP-2	T _g -15	5.5	4.5	20	115	3.5	1.8	T _g -8	60
実施例 65	COP-2	T _g -15	5.5	4.5	20	115	3.5	1.8	T _g -8	100
実施例 66	COP-2	T _g -15	5.5	4.5	20	115	3.5	1.8	T _g -8	180
実施例 67	COP-2	T _g -15	5.5	4.5	20	115	3.5	1.8	T _g -8	200
実施例 68	COP-2	T _g -15	5.5	4.5	20	115	3.5	1.8	T _g -8	210
比較例 3	PEN	T _g -100	0	0	0	0	0	0	T _g -50	250
実施例 69	COP-1	T _g -30	4	5	6	120	4	1.5	T _g -10	100
比較例 4	PET	T _g -50	0	0	0	0	0	0	T _g -50	250
実施例 70	COP-2	T _g -30	4	5	6	120	4	1.5	T _g -10	100
比較例 5	PET	T _g -30	4	5	6	120	4	1.5	T _g -10	100
比較例 6	アートン	T _g -100	0	0	0	0	0	0	T _g -50	250
実施例 71	アートン	T _g -30	4	5	6	120	4	1.5	T _g -10	100
実施例 72	COP-1	T _g -40	3	6	7	100	4	1.5	T _g -10	90
実施例 73	COP-2	T _g -41	3	6	7	100	4	1.5	T _g -11	90
実施例 74	COP-3	T _g -42	3	6	7	100	4	1.5	T _g -12	90

[0115] [表4]

		熱寸法変化	面内分布	誘電率変化	面内分布	R ₆	面内分布	R _{th}	面内分布	厚み	厚みΔ ₇	導電層	剥離率
		%	%	%	%	nm	%	nm	%	μm	%		%
比較例 1	1	0.21	4	1.5	3	10	5	9	4	40	1.5	水溶性樹脂+銀	70
実施例 1	1	0.2	3.8	1.4	2.8	9	4.7	9.2	3.8	40	1.4	水溶性樹脂+銀	25
実施例 2	2	0.15	4.1	1.6	2.9	11	4.9	8.8	4.1	40	1.5	水溶性樹脂+銀	5
実施例 3	3	0.08	3.9	1.6	3.1	10	5.2	9.1	4.2	40	1.6	水溶性樹脂+銀	0
実施例 4	4	0.02	4.2	1.5	3.2	9	5.1	9	3.9	40	1.4	水溶性樹脂+銀	7
実施例 5	5	0.01	4	1.4	3	10	4.8	9.1	4	40	1.4	水溶性樹脂+銀	27
比較例 2	2	0	3.9	1.6	3.1	11	5.2	8.9	4.1	40	1.6	水溶性樹脂+銀	65
実施例 6	6	0.07	0	4	6	7	2	8	3	50	4	水溶性樹脂+銀	21
実施例 7	7	0.06	1	3.8	6.2	6.8	1.9	7.8	2.8	50	3.8	水溶性樹脂+銀	8
実施例 8	8	0.08	1.5	3.9	5.8	7.1	2.1	8.2	3.1	50	3.9	水溶性樹脂+銀	4
実施例 9	9	0.07	5	4	5.9	7	2.2	8.1	2.9	50	4.1	水溶性樹脂+銀	0
実施例 10	10	0.07	9	4.2	6.1	6.9	2	8	3.1	50	4	水溶性樹脂+銀	3
実施例 11	11	0.09	10	4.1	6	7	1.9	7.9	3	50	4.2	水溶性樹脂+銀	9
実施例 12	12	0.09	11	4	6.2	7.1	1.9	8.1	2.9	50	3.9	水溶性樹脂+銀	22
実施例 13	13	0.1	3	0	8	14	5	13	6	60	3	水溶性樹脂+銀	23
実施例 14	14	0.09	2.8	0.1	6.1	13.8	4.8	12.8	6	60	2.8	水溶性樹脂+銀	9
実施例 15	15	0.11	3.1	0.3	7.9	14.2	5.2	13	5.8	60	2.9	水溶性樹脂+銀	3
実施例 16	16	0.1	3.2	3	8	14.1	5.1	13.2	6.1	60	3	水溶性樹脂+銀	0
実施例 17	17	0.09	3	8	7.8	13.9	5	13.2	5.9	60	3.2	水溶性樹脂+銀	4
実施例 18	18	0.09	2.9	10	8.2	14	4.9	12.9	6.2	60	3	水溶性樹脂+銀	8
実施例 19	19	1	3	11	8	14.2	6	13	5.9	60	3.1	水溶性樹脂+銀	22
実施例 20	20	0.06	2	2	0	9	2	10	3	30	6	水溶性樹脂+銀	25
実施例 21	21	0.06	1.9	1.9	1	8.8	1.9	9.8	2.9	30	5.8	水溶性樹脂+銀	8
実施例 22	22	0.07	2	2	1.5	9	2	10.2	3.1	30	6	水溶性樹脂+銀	4
実施例 23	23	0.05	2.1	2.1	4	9.2	2.1	10	3.1	30	5.9	水溶性樹脂+銀	0
実施例 24	24	0.06	2	2	9	9.1	2	9.9	3	30	6.2	水溶性樹脂+銀	3
実施例 25	25	0.07	1.9	1.9	10	8.9	1.9	10	2.9	30	6.1	水溶性樹脂+銀	7
実施例 26	26	0.05	2	2.1	11	9	2.1	10.1	3	30	6	水溶性樹脂+銀	22
実施例 27	27	0.04	8	1	2	0	3	0	3	20	3	水溶性樹脂+銀	24
実施例 28	28	0.05	7.8	0.9	1.8	1	2.8	1	2.9	20	2.8	水溶性樹脂+銀	9
実施例 29	29	0.04	8.1	1.1	1.9	2	2.9	2	3.1	20	2.9	水溶性樹脂+銀	4
実施例 30	30	0.04	8	1	2.1	8	3.1	8	3	20	3.1	水溶性樹脂+銀	0
実施例 31	31	0.03	7.9	0.9	2	18	3.1	18	3.2	20	3	水溶性樹脂+銀	3
実施例 32	32	0.04	8.1	1.1	2.1	20	3.2	20	2.8	20	3.2	水溶性樹脂+銀	8
実施例 33	33	0.05	8	1	1	21	3	21	3	20	3	水溶性樹脂+銀	22
実施例 34	34	0.12	7	0.8	5	14	0	13	0	45	6	水溶性樹脂+銀	24
実施例 35	35	0.11	6.8	0.7	4.8	13.8	1	13	1	45	5.8	水溶性樹脂+銀	8
実施例 36	36	0.13	7.1	0.8	4.9	14.2	1.5	12.9	1.5	45	6	水溶性樹脂+銀	3
実施例 37	37	0.11	7	0.9	5.1	14	4	13.2	4	45	6.2	水溶性樹脂+銀	0
実施例 38	38	0.12	6.9	0.8	5	13.9	9	13.2	9	45	5.9	水溶性樹脂+銀	4
実施例 39	39	0.12	7	0.7	5.2	14.1	10	12.8	10	45	6	水溶性樹脂+銀	7
実施例 40	40	0.13	7.1	0.8	4.9	14	11	13.1	11	45	6.1	水溶性樹脂+銀	21
実施例 41	41	0.09	2	6	8	16	6	15	5	70	21	水溶性樹脂+銀	23
実施例 42	42	0.08	1.9	5.9	7.8	14	5.8	14	4.8	60	9	水溶性樹脂+銀	8
実施例 43	43	0.1	2	6	8.2	12	5.9	12	5	55	5	水溶性樹脂+銀	3
実施例 44	44	0.09	2.1	6.2	8.1	10	6	9	5.1	40	1	水溶性樹脂+銀	0
実施例 45	45	0.09	2	5.8	8	8	6.2	7	4.9	25	4	水溶性樹脂+銀	4
実施例 46	46	0.08	1.9	5.9	7.9	5	6.1	4	5.2	20	8	水溶性樹脂+銀	9
実施例 47	47	0.1	2.1	6.1	8	3	6	4	5	15	20	水溶性樹脂+銀	25
実施例 48	48	0.05	8	4	3	25	7	24	6	30	3	水溶性樹脂+銀	24
実施例 49	49	0.04	7.8	3.9	2.9	19	6.8	20	5.8	30	2.8	水溶性樹脂+銀	8
実施例 50	50	0.06	8	4.1	3.1	16	7	18	5.9	30	3.2	水溶性樹脂+銀	3
実施例 51	51	0.05	8.2	4.1	3.4	5	7.2	4	6.2	30	3	水溶性樹脂+銀	0
実施例 52	52	0.04	8.1	4	3	17	7.1	18	6	30	3.1	水溶性樹脂+銀	4
実施例 53	53	0.05	7.9	3.9	2.9	20	7	19	6.1	30	2.9	水溶性樹脂+銀	9
実施例 54	54	0.06	8	4	3	23	6.9	22	6	30	3	水溶性樹脂+銀	26
実施例 55	55	0.02	5	2	7	4	5	5	4	30	31	水溶性樹脂+銀	18
実施例 56	56	0.01	4.8	2	6.8	3.9	4.8	4.9	3.9	30	12	水溶性樹脂+銀	7
実施例 57	57	0.02	4.9	1.9	7	4.1	4.9	4.9	4.1	30	4	水溶性樹脂+銀	3
実施例 58	58	0.03	5.1	2.1	7.2	4	5	5	4.2	30	1	水溶性樹脂+銀	0
実施例 59	59	0.02	5	2	7.1	4.2	5.1	5.1	4	30	5	水溶性樹脂+銀	3
実施例 60	60	0.02	5.2	2.1	6.9	4	5	5.1	3.8	30	14	水溶性樹脂+銀	8
実施例 61	61	0.02	2	1.9	7	3.8	5.2	5	4	30	33	水溶性樹脂+銀	17
実施例 62	62	0.01	4	1.5	3	9	3	8	4	55	34	水溶性樹脂+銀	17
実施例 63	63	0.01	3.8	1.4	2.8	8.8	2.8	7.8	3.9	55	11	水溶性樹脂+銀	8
実施例 64	64	0.01	4.1	1.8	2.9	8.9	3.1	8.2	4.1	55	5	水溶性樹脂+銀	3
実施例 65	65	0.01	4	1.5	3.2	9.2	3	8.1	4	55	1	水溶性樹脂+銀	0
実施例 66	66	0.02	3.9	1.4	3	9.2	3	7.9	3.9	55	4	水溶性樹脂+銀	3
実施例 67	67	0.01	4.2	1.5	3.1	9.1	3.1	8	4	55	12	水溶性樹脂+銀	7
実施例 68	68	0.02	4	1.6	3	8.9	2.9	8.1	4	55	35	水溶性樹脂+銀	18
比較例 3	3	0.35	0	18	0	450	0	1200	0	100	35	銀ナノワイヤー	88
実施例 69	69	0.07	4.5	2.5	4.5	7	3	7	4	50	1	銀ナノワイヤー	0
比較例 4	4	0.39	0	12	0	380	0	1000	0	100	32	水溶性樹脂+銀	79
実施例 70	70	0.06	4.2	2.2	4.7	6.8	2.5	6	3	50	0	水溶性樹脂+銀	0
比較例 5	5	0.31	0.2	11.6	0.3	370	0.8	980	0.4	50	28	水溶性樹脂+銀	71
比較例 6	6	0.33	0	22	0	28	0	50	0	75	30	ITO	85
実施例 71	71	0.08	4.7	2.5	4.8	7.8	3	9	2.5	50	1	水溶性樹脂+銀	0
実施例 72	72	0.07	3.8	1.8	3.5	8	4.5	7.9	3.9	40	1.6	水溶性樹脂+銀	0
実施例 73	73	0.07	3.8	1.8	3.5	8	4.5	7.9	3.9	40	1.6	銀ナノワイヤー	5
実施例 74	74	0.07	3.8	1.8	3.5	8	4.5	7.9	3.9	40	1.6	ITO	6

[0116] 実施例 1～5 では、熱寸法変化率が 0.01～0.2% である。これは、ダイリップの間隔分布の変動を 1～20% とし、透明樹脂フィルムに厚みの変動を付与することにより達成されている。これにより、実施例 1～5 では、剥離率が低くなっている。一方、比較例 1 および 2 は、熱寸法変化率が 0.01～0.2% の範囲外であり、剥離率が格段に高くなっていることがわかる。

[0117] 実施例 6～12 では、透明樹脂フィルムの熱寸法変化率に面内分布を変えている。これは、メルト配管に温度分布を付与することにより達成されている。実施例 6～12 では熱寸法変化率が 0.01～0.2% の範囲内であるため、剥離率が抑制されているが、実施例 7～11 では、熱寸法変化率の面内分布が 1～10% であるため、剥離率がより効果的に抑制されていることがわかる。

また、実施例 13～19 では、透明樹脂フィルムの誘電率の変化率を変えている。これは、押出し前のペレット加熱温度を特定の範囲内とすることにより達成されている。実施例 13～19 では熱寸法変化率が 0.01～0.2% の範囲内であるため、剥離率が抑制されているが、実施例 14～18 では、誘電率の変化率が 0.1～10% であるため、剥離率がより効果的に抑制されていることがわかる。

[0118] 実施例 20～26 では、透明樹脂フィルムの誘電率変化の面内分布を変えている。これは、不活性ガスの流量に変動を付与することにより達成されている。実施例 20～26 では熱寸法変化率が熱寸法変化率に面内分布 0.01～0.2% の範囲内であるため、剥離率が抑制されているが、実施例 21～25 では、誘電率変化の面内分布が 1～10% であるため、剥離率がより効果的に抑制されていることがわかる。

また、実施例 27～33 では、透明樹脂フィルムの R_e 、 R_{th} を変えている。これは、キャストドラムの回転数に振動を付与することにより達成されている。実施例 27～33 では熱寸法変化率が 0.01～0.2% の範囲内であるため、剥離率が抑制されているが、実施例 28～32 では、 R_e 、

R t h が 1 ～ 2 0 n m であるため、剥離率がより効果的に抑制されていることがわかる。

[0119] 実施例 3 4 ～ 4 0 では、透明樹脂フィルムの R e、R t h の面内分布を変えている。これは、キャストドラムの温度分布に変動を付与することにより達成されている。実施例 3 4 ～ 4 0 では熱寸法変化率が 0. 0 1 ～ 0. 2 % の範囲内であるため、剥離率が抑制されているが、実施例 3 5 ～ 3 9 では、R e、R t h の面内分布が 1 ～ 1 0 % であるため、剥離率がより効果的に抑制されていることがわかる。

また、実施例 4 1 ～ 4 7 では、透明樹脂フィルムの厚みおよび厚みムラを変えている。実施例 4 1 ～ 4 7 では熱寸法変化率が 0. 0 1 ～ 0. 2 % の範囲内であるため、剥離率が抑制されているが、実施例 4 2 ～ 4 6 では、透明樹脂フィルムの厚みおよび厚みムラが所定の範囲内であるため、剥離率がより効果的に抑制されていることがわかる。

[0120] 実施例 4 8 ～ 5 4 では、熱ロール回転変動と、これに伴う R e、R t h の効果を示している。実施例 4 8 ～ 5 4 では、熱ロールの回転数変動を特定の範囲とすることにより、R e、R t h が所望の範囲となっており、剥離率がより抑制される傾向となっている。

また、実施例 5 5 ～ 6 1 では、熱ロール温度と、これに伴う厚みムラへの影響を示している。実施例 5 5 ～ 6 1 では、熱ロール温度を特定の範囲とすることにより、厚みムラが所望の範囲となっており、剥離率がより抑制されている。

実施例 6 2 ～ 6 8 では、熱ロール搬送張力と、これに伴う厚みムラへの影響を示している。実施例 6 2 ～ 6 8 では、熱ロール搬送張力を特定の範囲とすることにより、厚みムラが所望の範囲となっており、剥離率がより抑制されている。

[0121] 比較例 3 は、特許文献 2 の実施例 1 を追試したものである。透明支持体として P E N を使用 (T g = 1 2 0 ° C) し、透明導電層は特許文献 2 の実施例 1 に従い銀ナノワイヤーからなるものを使用したものである。比較例 3 は、

熱寸法変化率が0.01～0.2%の範囲内にないため、剥離率が極めて高い。

実施例69は、比較例3に対し本発明を実施したものである。透明導電層は特許文献1に従い形成した。実施例69では、熱寸法変化率が0.01～0.2%の範囲内であるため、極めて低い剥離率を示している。

[0122] 比較例4は、特許文献1の実施例1を追試したものである。透明支持体としてPETを使用($T_g = 78^\circ\text{C}$)し、透明導電層は特許文献2の実施例1に従いハロゲン化銀を現像した導電パターン銀からなるものを使用した。比較例3は、熱寸法変化率が0.01～0.2%の範囲内にないため、剥離率が極めて高い。また、ペレットの加熱温度は本発明内で実施しているが(PETの T_g が低く、室温で投入しても本発明の範囲内である)、これに対応する誘電率変化は本発明の範囲から外れている。これは本発明の樹脂(環状オレフィン)と異なるため(環状オレフィンは脂環部が嵩高く運動性が小さいのに対し、PETは芳香環で平面構造のため嵩が低く運動性が高いため、誘電率変化が大きいものと推定される。

また、比較例5は、透明支持体としてPETを使用($T_g = 78^\circ\text{C}$)し、実施例70と同様の製膜方法を実施したものである。実施例70では、剥離率が極めて低いのに対し、比較例5では、剥離率が高くなっている。これは、透明支持体としてPETを使用したことによる性能低下が現れている。すなわち、透明樹脂フィルムの脂環ポリマーの効果が示されている。

なお、比較例6は、特許文献3の実施例2に従い、脂環ポリマー(アートン)上にスパッタ法によりITOを製膜したものである。実施例71は、比較例6と同様にアートンを用いたが、製膜法において本発明を実施した。透明導電層は実施例1と同様にハロゲン化銀と水溶性樹脂からなるものを形成した。これにより、実施例71では、熱寸法変化率が0.01～0.2%の範囲内となり、剥離率が効果的に抑制されていることがわかる。

実施例72および73は透明導電層の効果を比較したものである。実施例72は上記の銀と水溶性樹脂から成る導電層を付与したものであり、実施例

73は特許文献1の実施例1に従い銀ナノワイヤーからなるものを使用したものである。また、実施例74は特許文献3の実施例2に従いスパッタ法によりITOを製膜したものである。これらの中では、実施例72が最も剥離率が低いことがわかる。

[0123] (タッチパネルの作成)

特開2009-176608の段落[0073]～[0075]の記載に従い、タッチパネルを作成した。熱寸法変化率が0.01～0.2%の範囲内の透明導電性フィルムを用いたタッチパネルは、-20℃～30℃のサイクルサーモ後も良好な動作性能を示すことを確認した。

産業上の利用可能性

[0124] 本発明によれば、透明樹脂フィルム基材に環状オレフィンを用いた透明導電性フィルムであって、透明導電層と透明樹脂フィルム基材の密着性が高い透明導電性フィルムを得ることができる。このため、本発明の透明導電性フィルムを用いることにより、タッチパネル、ディスプレイ用帯電防止、電磁波シールド、有機ELディスプレイ用電極、無機ELディスプレイ用電極、電子ペーパー、フレキシブルディスプレイ用電極、フレキシブルディスプレイ用帯電防止膜、太陽電池、その他の各種デバイスなどに幅広く利用可能である。

符号の説明

- [0125] 10 透明導電性フィルム
12 透明樹脂フィルム
14 導電層
20 間欠部

請求の範囲

- [請求項1] 透明樹脂フィルムと、前記透明樹脂フィルムの上に形成された導電層を含む透明導電性フィルムであって、
前記透明樹脂フィルムは、環状オレフィン樹脂を含み、
前記透明導電性フィルムの100℃熱水中60秒の熱寸法変化率が0.01～0.2％であることを特徴とする透明導電性フィルム。
- [請求項2] 前記導電層は、間欠部を有するように形成されることを特徴とする請求項1に記載の透明導電性フィルム。
- [請求項3] 前記導電層が水溶性樹脂と銀を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の透明導電性フィルム。
- [請求項4] -20～30℃の誘電率の変化率が0.1～10％であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の透明導電性フィルム。
- [請求項5] 面内複屈折 R_e が1～20nmであり、厚み方向複屈折 R_{th} が1～20nmであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の透明導電性フィルム。
- [請求項6] 100℃熱水中60秒の熱寸法変化率の面内変動が1～10％であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の透明導電性フィルム。
- [請求項7] -20～30℃の誘電率の変化率の面内変動が1～10％であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の透明導電性フィルム。
- [請求項8] 面内複屈折 R_e の面内変動が1～10％であり、厚み方向複屈折 R_{th} の面内変動が1～10％であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の透明導電性フィルム。
- [請求項9] 前記透明樹脂フィルムの厚みが20～60 μ mであることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の透明導電性フィルム。
- [請求項10] 環状オレフィン樹脂を含む透明樹脂フィルムを形成する工程と、
前記透明樹脂フィルムの上に導電層を形成する工程とを含み、

前記透明樹脂フィルムを形成する工程は、環状オレフィン樹脂を含む熔融樹脂をシート状にする押出工程を含み、

前記押出工程は、前記シート状の熔融樹脂に厚みムラを付与する工程を含むことを特徴する透明導電性フィルムの製造方法。

[請求項11] 前記透明樹脂フィルムを形成する工程は、前記押出工程の前に、環状オレフィン樹脂を含む熔融樹脂をダイに送る工程を有し、前記熔融樹脂をダイに送る工程では、熔融樹脂をダイに送るメルト配管に1～10℃の温度分布を付与することを特徴とする請求項10に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

[請求項12] 前記透明樹脂フィルムを形成する工程は、前記押出工程の前に、環状オレフィン樹脂を含む組成物を押出機に投入する工程を含み、前記投入する工程では、前記組成物を $(T_g - 80) \sim T_g$ ℃に加熱することを特徴とする請求項10または11に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

[請求項13] 前記投入する工程は、前記押出機に不活性ガスを投入する工程を含み、前記不活性ガスを投入する工程では、前記不活性ガスの供給量に0.5～10%の変動を付与することを特徴とする請求項12に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

[請求項14] 前記押出工程は、熔融樹脂に10～300回／分の振動を与える工程を含むことを特徴とする請求項10～13のいずれか1項に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

[請求項15] 前記押出工程は、熔融樹脂をキャストドラムに押し出す工程を含み、前記キャストドラムには、0.5～10℃の温度分布が付与されることを特徴とする請求項10～14のいずれか1項に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

[請求項16] 前記透明樹脂フィルムを形成する工程は、前記キャストドラムに押し出す工程の後に、シート状の樹脂シートを熱ロールに接触させる工程を含み、前記熱ロールに接触させる工程では、熱ロールの回転数に

0. 1～5%の変動を与えることを特徴とする請求項15に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

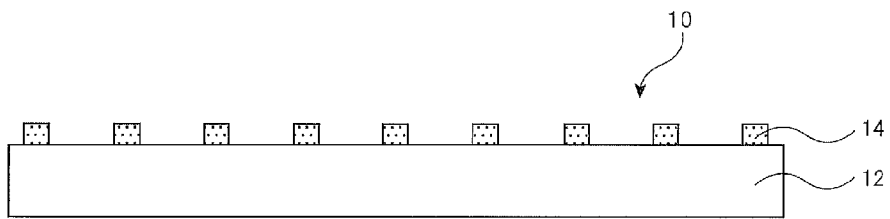
[請求項17] 前記導電層を形成する工程は、ハロゲン化銀乳剤層を形成する工程と、前記ハロゲン化銀乳剤層に露光処理をし、現像処理をする工程を含む請求項10～16のいずれか1項に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

[請求項18] 請求項10～17のいずれか1項に記載の製造方法により製造した透明導電性フィルム。

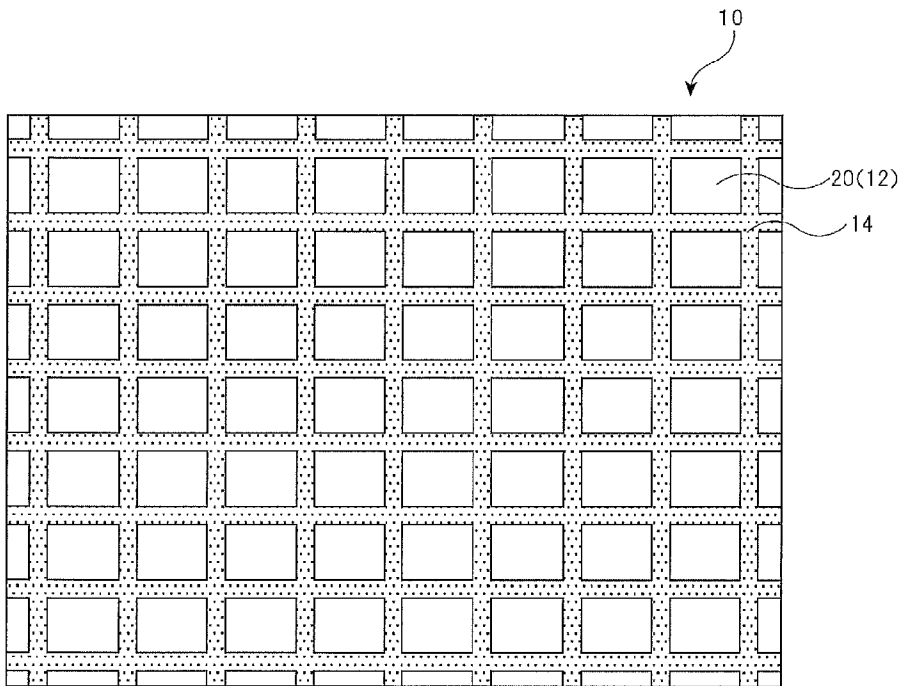
[請求項19] 請求項1～9および請求項18のいずれか1項に記載の透明導電性フィルムを用いたタッチパネル。

[図1]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B5/14(2006.01)i, B29C47/14(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, G06F3/041(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B5/14, B29C47/14, B32B7/02, B32B27/00, G06F3/041, H01B13/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	WO 2011/108494 A1 (JSR Corp.), 09 September 2011 (09.09.2011), entire text & TW 201134665 A	1-19
A	JP 2008-230098 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 02 October 2008 (02.10.2008), entire text (Family: none)	1-19
A	JP 2012-64546 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 29 March 2012 (29.03.2012), entire text (Family: none)	1-19

☒ 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
19 May, 2014 (19.05.14)

Date of mailing of the international search report
27 May, 2014 (27.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055224

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-89458 A (JSR Corp.), 22 April 2010 (22.04.2010), entire text (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B5/14(2006.01)i, B29C47/14(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i,
G06F3/041(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B5/14, B29C47/14, B32B7/02, B32B27/00, G06F3/041, H01B13/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
A	WO 2011/108494 A1（J S R株式会社）2011.09.09, 全文 & TW 201134665 A	1 - 1 9
A	JP 2008-230098 A（三菱樹脂株式会社）2008.10.02, 全文 （ファミリーなし）	1 - 1 9
A	JP 2012-64546 A（凸版印刷株式会社）2012.03.29, 全文 （ファミリーなし）	1 - 1 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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

高木 康晴

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

9 2 7 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-89458 A (J S R株式会社) 2010. 04. 22, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 9