

(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
2021年9月23日(23.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/187587 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 9/00 (2006.01) H01Q 1/38 (2006.01)
B32B 9/04 (2006.01) H01Q 1/52 (2006.01)
H01L 31/0224 (2006.01) H05K 9/00 (2006.01)
H01B 1/08 (2006.01) B32B 7/00 (2019.01)
H01B 1/20 (2006.01) B32B 7/022 (2019.01)
H01B 5/14 (2006.01) B32B 7/023 (2019.01)
H01B 5/16 (2006.01) B32B 7/025 (2019.01)
H01B 13/00 (2006.01) B32B 7/028 (2019.01)
C23C 14/08 (2006.01) G02F 1/1333 (2006.01)
C23C 14/20 (2006.01) G02F 1/1343 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01) G06F 3/041 (2006.01)

特願 2020-134833 2020年8月7日(07.08.2020) JP
特願 2020-140238 2020年8月21日(21.08.2020) JP
特願 2020-140239 2020年8月21日(21.08.2020) JP
特願 2020-140240 2020年8月21日(21.08.2020) JP
特願 2020-140241 2020年8月21日(21.08.2020) JP
特願 2020-149474 2020年9月4日(04.09.2020) JP
特願 2020-181349 2020年10月29日(29.10.2020) JP
特願 2020-200421 2020年12月2日(02.12.2020) JP
特願 2020-200422 2020年12月2日(02.12.2020) JP

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/011164

(22) 国際出願日: 2021年3月18日(18.03.2021)

(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 2020-049864 2020年3月19日(19.03.2020) JP
特願 2020-074854 2020年4月20日(20.04.2020) JP
特願 2020-074853 2020年4月20日(20.04.2020) JP
特願 2020-134832 2020年8月7日(07.08.2020) JP

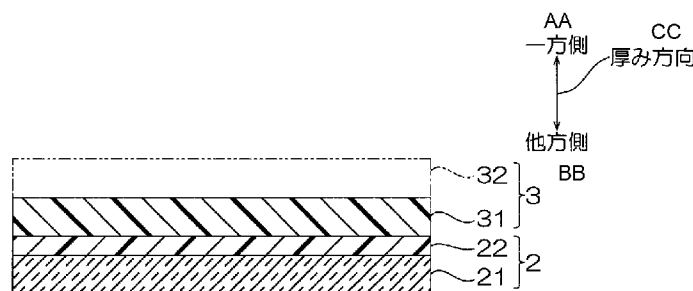
(71) 出願人: 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 梶原 大輔 (KAJIHARA, Daisuke); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 碓井 圭太 (USUI, Keita); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 藤野 望 (FUJINO, Nozomi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(54) Title: TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(54) 発明の名称: 透明導電性フィルム

図1



1

AA One side
BB Other side
CC Thickness direction

(57) Abstract: A transparent conductive film (1) according to the present invention is sequentially provided with a transparent resin base material (21) and a transparent conductive layer (3) toward one side in the thickness direction. The transparent conductive layer (3) contains krypton; and the hole mobility of the transparent conductive layer (3) is 20.5 cm²/V·s or more.

(57) 要約: 本発明の透明導電性フィルム(1)は、透明樹脂基材(21)と透明導電層(3)とを厚さ方向一方側に向かって順に備える。透明導電層(3)は、クリプトンを含有し、透明導電層(3)のホール移動度が、20.5 cm²/V·s以上である。

[続葉有]

(74) 代理人:岡本 寛之, 外(OKAMOTO, Hiroyuki et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原4丁目5番36号 ONE S T 新大阪スクエア3階 いくみ特許事務所内 Osaka (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, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 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

技術分野

[0001] 本発明は、透明導電性フィルムに関する。

背景技術

[0002] 透明導電性フィルムなどの光学フィルムは、タッチパネルなどの光学用途に用いられることが知られている。透明導電性フィルムは、例えば、有機高分子フィルム基材と、透明導電膜とを順に備える。

[0003] このような透明導電性フィルムは、スパッタリングにより、アルゴンガス存在下で、有機高分子フィルム基材の表面に、透明導電膜を成膜することにより得られる。

[0004] しかるに、近年、透明導電層の比抵抗の低減が望まれている。そこで、クリプトンガスおよび／またはキセノンガス存在下で、スパッタリングを実施する透明導電薄膜の製造法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平5－334924号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1に記載の透明導電薄膜は、酸によってエッチングする場合がある。しかし、特許文献1に記載の透明導電薄膜は、エッチングにおいて、1nmのエッチングに要する秒数（sec/nm、以下エッチングレートとする。）が過度に小さく、所望の形状にパターニングすることが困難となる場合がある。

[0007] 本発明は、透明導電層の比抵抗を低くできながら、透明導電層を所望の形状に安定してパターニングできる透明導電性フィルムを提供する。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明〔１〕は、透明樹脂基材と透明導電層とを厚さ方向に順に備え、前記透明導電層が、クリプトン原子を含有し、前記透明導電層のホール移動度が、 $20.5\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上である、透明導電性フィルムを含む。
- [0009] 本発明〔２〕は、前記透明導電層が、インジウムスズ複合酸化物を含む、上記〔１〕に記載の透明導電性フィルムを含む。
- [0010] 本発明〔３〕は、前記透明導電層の比抵抗が、 $2.2\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 未満である、上記〔１〕または〔２〕に記載の透明導電性フィルムを含む。
- [0011] 本発明〔４〕は、前記透明導電層が、パターン形状を有する、上記〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載の透明導電性フィルムを含む。

発明の効果

- [0012] 本発明の透明導電性フィルムでは、透明導電層が、クリプトン原子を含有し、かつ、 $20.5\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上のホール移動度を有している。そのため、透明導電層の比抵抗を低くできながら、透明導電層を、酸によってエッチングするときに好適なエッチングレートを確認でき、所望の形状に安定してパターンニングできる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]図１は、本発明の透明導電性フィルムの一実施形態を示す概略図である。

[図2]図２は、図１に示す透明導電性フィルムの製造方法の一実施形態を示す概略図である。図２Ａは、透明樹脂基材を準備する工程を示す。図２Ｂは、透明基材の厚み方向一方向に、機能層を配置する工程を示す。図２Ｃは、機能層の厚み方向一方向に、クリプトン含有透明導電層を配置する工程を示す。図２Ｄは、クリプトン含有透明導電層の厚み方向一方向に、クリプトン不含透明導電層を配置する工程を示す。図２Ｅは、透明導電層を加熱する工程を示す。

[図3]図３は、非晶性の透明導電層の表面抵抗と、酸素導入量との関係を示すグラフである。

[図4]図4は、本発明の透明導電層フィルム付き物品の一実施形態を示す概略図である。

[図5]図5は、各実施例および各比較例における、ホール移動度とエッチングレートとの相関を示すグラフを示す。

発明を実施するための形態

[0014] <透明導電性フィルム>

図1に示すように、透明導電性フィルム1は、所定の厚みを有するフィルム形状（シート形状を含む）を有する。透明導電性フィルム1は、厚み方向と直交する面方向に延びる。透明導電性フィルム1は、平坦な上面および平坦な下面を有する。

[0015] 透明導電性フィルム1は、基材層2と、透明導電層3とを厚み方向一方側に向かって順に備える。より具体的には、透明導電性フィルム1は、基材層2と、基材層2の上面（厚み方向一方面）に配置される透明導電層3とを備える。好ましくは、透明導電性フィルム1は、基材層2と、透明導電層3とのみを備える。

[0016] 透明導電性フィルム1は、例えば、画像表示装置に備えられるタッチパネル用基材や電磁波シールドなどの一部品であり、つまり、画像表示装置ではない。すなわち、透明導電性フィルム1は、画像表示装置などを作製するための部品であり、OLEDモジュールなどの画像表示素子を含まず、部品単独で流通し、産業上利用可能なデバイスである。

[0017] 透明導電性フィルム1の厚みは、例えば、 $1000\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $500\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、 $250\mu\text{m}$ 以下、また、例えば、 $50\mu\text{m}$ 以上である。

[0018] <基材層>

基材層2は、透明導電性フィルム1の機械強度を確保するための透明な基材である。

基材層2は、フィルム形状を有する。基材層2は、透明導電層3の下面に接触するように、透明導電層3の下面全面に、配置されている。

[0019] 基材層 2 は、透明樹脂基材 2 1 と、機能層 2 2 とを、厚み方向一方側に向かって順に備える。具体的には、基材層 2 は、透明樹脂基材 2 1 と、透明樹脂基材 2 1 の厚み方向一方面に配置される機能層 2 2 とを備える。

[0020] <透明樹脂基材>

透明樹脂基材 2 1 は、フィルム形状を有し、可撓性を有する。

[0021] 透明樹脂基材 2 1 の材料として、例えば、オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、(メタ)アクリル樹脂(アクリル樹脂および/またはメタクリル樹脂)、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、セルロース樹脂、および、ポリスチレン樹脂が挙げられる。オレフィン樹脂として、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、および、シクロオレフィンポリマー(COP)が挙げられる。ポリエステル樹脂として、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート、および、ポリエチレンナフタレートが挙げられる。(メタ)アクリル樹脂として、例えば、ポリメタクリレートが挙げられる。透明樹脂基材 2 1 の材料として、好ましくは、好ましくは、ポリオレフィン樹脂が挙げられ、より好ましくは、COPが挙げられる。

[0022] 透明樹脂基材 2 1 は、透明性を有している。具体的には、透明樹脂基材 2 1 の全光線透過率(JIS K 7375-2008)は、例えば、60%以上、好ましくは、80%以上、より好ましくは、85%以上である。

[0023] 透明樹脂基材 2 1 の厚さは、例えば、1 μm 以上、好ましくは、10 μm 以上、より好ましくは、30 μm 以上、また、例えば、300 μm 以下、好ましくは、200 μm 以下、より好ましくは、100 μm 以下、さらに好ましくは、60 μm 以下である。

[0024] <機能層>

機能層 2 2 は、透明樹脂基材 2 1 の厚み方向一方面に配置されている。機能層 2 2 は、フィルム形状を有する。機能層 2 2 として、例えば、ハードコート層、および、光学調整層が挙げられる。

- [0025] ハードコート層は、透明導電性フィルム 1 に傷が発生することを抑制するための保護層である。基材層 2 は、例えば、透明樹脂基材 2 1 と、ハードコート層とを、厚み方向一方側に向かって順に備える。
- [0026] ハードコート層は、例えば、ハードコート組成物から形成される。
- [0027] ハードコート組成物は、樹脂、および、必要により、粒子を含む。つまり、ハードコート層は、樹脂、および、必要により、粒子を含む。
- [0028] 樹脂として、例えば、熱可塑性樹脂、および、硬化性樹脂が挙げられる。
- [0029] 熱可塑性樹脂として、例えば、ポリオレフィン樹脂が挙げられる。
- [0030] 硬化性樹脂として、例えば、活性エネルギー線（例えば、紫外線、および、電子線）の照射により硬化する活性エネルギー線硬化性樹脂、および、加熱により硬化する熱硬化性樹脂が挙げられる。硬化性樹脂として、好ましくは、活性エネルギー線硬化性樹脂が挙げられる。
- [0031] 活性エネルギー線硬化性樹脂として、例えば、（メタ）アクリル系紫外線硬化性樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、シロキサン系ポリマー、および、有機シラン縮合物が挙げられる。活性エネルギー線硬化性樹脂として、好ましくは、（メタ）アクリル系紫外線硬化性樹脂が挙げられる。
- [0032] また、樹脂は、例えば、特開 2 0 0 8 - 8 8 3 0 9 号公報に記載の反応性希釈剤を含むことができる。具体的には、樹脂は、多官能（メタ）アクリレートを含むことができる。
- [0033] 樹脂は、単独使用または 2 種以上併用できる。
- [0034] 粒子として、例えば、金属酸化物微粒子および有機系微粒子が挙げられる。金属酸化物微粒子の材料として、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化カルシウム、酸化錫、酸化インジウム、酸化カドミウム、および、酸化アンチモンが挙げられる。有機系微粒子の材料として、ポリメチルメタクリレート、シリコーン、ポリスチレン、ポリウレタン、アクリルースチレン共重合体、ベンゾグアナミン、メラミン、および、ポリカーボネートが挙げられる。

- [0035] 粒子は、単独使用または２種以上併用できる。
- [0036] また、ハードコート組成物には、必要により、チキソトロピー付与剤、光重合開始剤、充填剤（例えば、有機粘土）、および、レベリング剤を適宜の割合で配合することができる。また、ハードコート組成物は、公知の溶剤で希釈することができる。
- [0037] また、ハードコート層を形成するには、詳しくは後述するが、ハードコート組成物の希釈液を仮支持体の厚み方向一方向に塗布し、必要により加熱して、乾燥させる。乾燥後、例えば、活性エネルギー線照射により、ハードコート組成物を硬化させる。これにより、ハードコート層を形成する。
- [0038] ハードコート層の厚みは、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、また、例えば、 $10\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $5\ \mu\text{m}$ 以下である。
- [0039] 光学調整層は、透明導電層３のパターン視認を抑制したり、透明導電性フィルム１内の界面での反射を抑制しつつ、透明導電性フィルム１に優れた透明性を確保するために、導電性フィルム１０の光学物性（例えば、屈折率）を調整する層である。
- [0040] 機能層２２は、好ましくは、ハードコート層および光学調整層を併有（ハードコート層および光学調整層を含む多層）する。基材層２は、好ましく、透明樹脂基材２１と、ハードコート層と、光学調整層とを、厚み方向一方側に向かって順に備える。なお、以下では、機能層２２が、ハードコート層および光学調整層を併有する態様について説明する。
- [0041] また、光学調整層を形成するには、詳しくは後述するが、光学調整樹脂組成物をハードコート層の厚み方向一方向に塗布し、必要により加熱して、乾燥させる。乾燥後、例えば、活性エネルギー線照射により、光学調整樹脂組成物を硬化させる。これにより、光学調整層を形成する。
- [0042] 光学調整層の厚みは、例えば、 $30\ \text{nm}$ 以上、好ましくは、 $60\ \text{nm}$ 以上、また、例えば、 $200\ \text{nm}$ 以下、好ましくは、 $120\ \text{nm}$ 以下である。
- [0043] <透明導電層>
- 透明導電層３は、所定の厚みを有するフィルム形状（シート形状を含む）

を有する。透明導電層 3 は、厚み方向と直交する面方向に延びる。透明導電層 3 は、平坦な上面および平坦な下面を有する。透明導電層 3 は、機能層 2 2 の上面（厚み方向一方向）に配置されており、機能層 2 2 に対して透明樹脂基材 2 1 の反対側に位置する。換言すれば、透明導電性フィルム 1 は、透明樹脂基材 2 1 と、機能層 2 2 と、透明導電層 3 とを厚み方向一方側に向かって順に備える。

[0044] 透明導電層 3 は、優れた導電性を発現する透明な層である。透明導電層 3 は、結晶質である。

[0045] 透明導電層 3 は、クリプトン原子を含む。換言すれば、透明導電層 3 は、クリプトン原子を含むクリプトン含有透明導電層 3 1（ $KrITO$ と称する場合がある。）を備える。

[0046] また、透明導電層 3 は、クリプトン含有透明導電層 3 1 とともに、クリプトン原子を含まないクリプトン不含透明導電層 3 2 を備えることもできる。

[0047] <クリプトン含有透明導電層>

クリプトン含有透明導電層 3 1 は、金属酸化物と、微量のクリプトン原子とを含む。クリプトン含有透明導電層 3 1 は、好ましくは、金属酸化物と、微量のクリプトン原子とからなる。具体的には、クリプトン含有透明導電層 3 1 では、金属酸化物マトリックス中に、微量のクリプトン原子が存在する。

[0048] 金属酸化物として、例えば、 In 、 Sn 、 Zn 、 Ga 、 Sb 、 Ti 、 Si 、 Zr 、 Mg 、 Al 、 Au 、 Ag 、 Cu 、 Pd 、および、 W からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属および／または半金属の酸化物が挙げられる。金属酸化物として、具体的には、インジウム含有酸化物、および、アンチモン含有酸化物が挙げられる。インジウム含有酸化物として、例えば、インジウムスズ複合酸化物（ ITO ）、インジウムガリウム複合酸化物（ IGO ）、インジウム亜鉛複合酸化物（ IZO ）、および、インジウムガリウム亜鉛複合酸化物（ $IGZO$ ）が挙げられる。アンチモン含有酸化物として、例えば、アンチモンスズ複合酸化物（ ATO ）が挙げられる。

- [0049] 金属酸化物として、好ましくは、インジウム含有酸化物、より好ましくは、インジウムスズ複合酸化物（ITO）が挙げられる。つまり、好ましくは、クリプトン含有透明導電層31（透明導電層3）は、インジウムスズ複合酸化物（ITO）を含む。クリプトン含有透明導電層31（透明導電層3）が、インジウムスズ複合酸化物（ITO）を含めば、透明導電層3の比抵抗を低くできる。
- [0050] 金属酸化物が、インジウムスズ複合酸化物（ITO）である場合、酸化スズの含有割合は、酸化スズおよび酸化インジウムの合計量に対して、例えば、0.5質量%以上、好ましくは、3質量%以上、より好ましくは、5質量%以上、さらに好ましくは、8質量%以上、とりわけ好ましくは、9質量%以上、また、例えば、20質量%以下、好ましくは、15質量%以下、より好ましくは、12質量%以下である。
- [0051] 酸化スズの含有割合が上記した下限以上であれば、クリプトン含有透明導電層31の低抵抗化が促進される。酸化スズの含有割合が上記した上限以下であれば、クリプトン含有透明導電層31は、加熱安定性に優れる。
- [0052] また、クリプトン含有透明導電層31は、クリプトン原子を含む。透明導電層3（クリプトン含有透明導電層31）がクリプトン原子を含有すると、透明導電層がアルゴン原子含有透明導電層のみからなる場合と比較して、透明導電層3の比抵抗の低減を図ることができる。
- [0053] クリプトン原子は、後述するスパッタリングガスとしてのクリプトンガスに由来する。換言すれば、詳しくは後述するが、スパッタリング法において、スパッタリングガスとしてのクリプトンガスが、クリプトン含有透明導電層31に取り込まれる。
- [0054] クリプトン含有透明導電層31におけるクリプトン原子の含有量は、例えば、0.5原子%以下、好ましくは、0.2原子%以下、より好ましくは、0.1原子%以下、また、例えば、0.001原子%以上である。なお、クリプトン原子の含有量は、ラザフォード後方散乱分光法により測定することができる。また、クリプトン原子の存在は、蛍光X線分析により確認するこ

とができる。

[0055] また、クリプトン含有透明導電層 3 1 は、結晶質である。クリプトン含有透明導電層 3 1 が、結晶質であれば、比抵抗を小さくできる。

[0056] クリプトン含有透明導電層 3 1 の結晶質性は、例えば、クリプトン含有透明導電層 3 1 を塩酸（20℃、濃度 5 質量%）に 15 分間浸漬し、続いて、水洗および乾燥した後、クリプトン含有透明導電層 3 1 側の表面に対して 15 mm 程度の間の端子間抵抗を測定することにより判断できる。上記浸漬・水洗・乾燥後の透明導電層 3 において、15 mm 間の端子間抵抗が 10 kΩ 以下である場合、クリプトン含有透明導電層 3 1 は結晶質である。一方、上記抵抗が 10 kΩ を超過する場合、クリプトン含有透明導電層 3 1 は非晶質である。

[0057] 透明導電層 3（クリプトン含有透明導電層 3 1）の厚みは、例えば、10 nm 以上、好ましくは、30 nm 以上、より好ましくは、40 nm 以上、また、例えば、500 nm 以下、好ましくは、300 nm 以下、より好ましくは、200 nm 以下、さらに好ましくは、100 nm 以下、とりわけ好ましくは、60 nm 以下である。なお、透明導電層 3 の厚みは、例えば、透過型電子顕微鏡を用いて、透明導電性フィルム 1 の断面を観察することにより測定することができる。

[0058] 透明導電層 3（クリプトン含有透明導電層 3 1）の厚さが上記下限以上であると、透明導電層 3 の比抵抗の低減をより一層確実に図ることができる。透明導電層 3（クリプトン含有透明導電層 3 1）の厚さが上記上限以下であると、透明導電層 3（クリプトン含有透明導電層 3 1）の耐酸性の向上を図ることができ、エッチングにおいてエッチングレートが過度に小さくなることを抑制できる。

[0059] 透明導電層 3（クリプトン含有透明導電層 3 1）は、透明性を有している。具体的には、透明導電層 3 の全光線透過率（JIS K 7375-2008）は、例えば、60%以上、好ましくは、80%以上、より好ましくは、85%以上である。

- [0060] 透明導電層 3（クリプトン含有透明導電層 3 1）の比抵抗は、例えば、 $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満、好ましくは、 $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは、 $1.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、さらに好ましくは、 $1.65 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、また、例えば、 $0.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。なお、比抵抗は、JIS K 7194 に準拠して、4 端子法により測定することができる。
- [0061] 透明導電層 3（クリプトン含有透明導電層 3 1）の表面抵抗値は、例えば、 $200 \Omega/\square$ 以下、好ましくは、 $80 \Omega/\square$ 以下、より好ましくは、 $60 \Omega/\square$ 以下、さらに好ましくは、 $50 \Omega/\square$ 以下、とりわけ好ましくは、 $30 \Omega/\square$ 以下、最も好ましくは、 $20 \Omega/\square$ 以下、また、通常、 $0 \Omega/\square$ 超過、また、 $1 \Omega/\square$ 以上である。なお、表面抵抗値は、JIS K 7194 に準拠して、4 端子法により測定することができる。
- [0062] 透明導電層 3（クリプトン含有透明導電層 3 1）のホール移動度は、 $20 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上、好ましくは、 $25 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上、また、例えば、 $53 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以下、好ましくは、 $35 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以下、より好ましくは、 $32 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以下である。なお、ホール移動度は、ホール効果測定システム（商品名「HL 5500PC」、バイオラッド社製）により測定でき、具体的には後述する実施例に準拠して測定できる。
- [0063] 透明導電層 3 のホール移動度が上記した下限以上であれば、透明導電層 3（クリプトン含有透明導電層 3 1）の耐酸性の向上を図ることができ、エッチングにおいてエッチングレートが過度に小さくなることを抑制できる。そのため、透明導電層 3 を所望の形状に安定してパターンニングできる。透明導電層 3 のホール移動度が上記した上限以下であれば、透明樹脂基材 2 1 を備える透明導電性フィルム 1 を安定して製造できる。
- [0064] なお、透明導電層 3 のホール移動度は、透明導電層 3（クリプトン含有透明導電層 3 1）の厚み、および、後述する非晶質の透明導電層 3（クリプトン含有透明導電層 3 1）の表面抵抗値（初期抵抗値）によって調整することができる。より具体的には、非晶質の透明導電層 3（クリプトン含有透明導

電層 3 1) の表面抵抗値を後述する範囲に調整するとともに、結晶質の透明導電層 3 (クリプトン含有透明導電層 3 1) の厚みを上記の範囲に調整する。これによって、結晶質の透明導電層 3 (クリプトン含有透明導電層 3 1) のホール移動度を上記の範囲に調整できる。

[0065] また、透明導電層 3 のホール移動度は、例えば、透明導電層 3 におけるクリプトン原子の含有量の調整、および、非晶質の透明導電層 3 をスパッタ成膜する時の各種条件の調整によっても調整できる。当該条件としては、例えば、非晶質の透明導電層 3 が成膜される下地 (本実施形態では基材層 2) の温度、および、基材側 (本実施形態では基材層 2 側) のスパッタ出力が挙げられる。また、ホール移動度は、非晶質の透明導電層 3 が成膜される下地の表面形状などの表面性状 (本実施形態では、機能層 2 2 の表面性状) の調整によっても調整可能である。

[0066] <クリプトン不含透明導電層>

透明導電層 3 がクリプトン不含透明導電層 3 2 を備える場合、透明導電性フィルム 1 は、基材層 2 と、クリプトン含有透明導電層 3 1 と、クリプトン不含透明導電層 3 2 とを厚み方向一方側に向かって順に備える。具体的には、クリプトン不含透明導電層 3 2 は、クリプトン含有透明導電層 3 1 の上面 (厚み方向一方向) に配置される。

[0067] クリプトン不含透明導電層 3 2 は、クリプトン原子を含まない。詳しくは後述するが、クリプトン不含透明導電層 3 2 は、スパッタリング法において、クリプトンガス以外のスパッタリングガス (例えば、アルゴンガス) に由来する原子を含む。

[0068] クリプトン不含透明導電層 3 2 として、例えば、アルゴン含有透明導電層 (A r I T O と称する場合がある。) が挙げられる。

[0069] アルゴン含有透明導電層は、上記した金属酸化物と、微量のアルゴン原子とを含む。アルゴン含有透明導電層は、含有する希ガス原子がクリプトン原子からアルゴン原子に変更されていることを除いて、クリプトン含有透明導電層 3 1 と同様に説明される。そのため、アルゴン含有透明導電層の説明を

省略する。

[0070] アルゴン含有透明導電層におけるアルゴン原子の含有量は、例えば、0.5原子%以下、好ましくは、0.2原子%以下、より好ましくは、0.1原子%以下、また、例えば、0.001原子%以上である。なお、アルゴン原子の含有量は、ラザフォード後方散乱分光法により測定することができる。また、アルゴン原子の存在は、蛍光X線分析により確認することができる。

[0071] <透明導電性フィルムの製造方法>

図2A～図2Eに示すように、透明導電性フィルム1の製造方法は、基材層2を準備する第1工程と、基材層2の厚み方向一方向に、透明導電層3を配置する第2工程と、透明導電層3を加熱する第3工程とを備える。また、この製造方法では、各層を、例えば、ロールトゥロール方式で、順に配置する。

[0072] <第1工程>

図2Aおよび図2Bに示すように、第1工程では、基材層2を準備する。

[0073] 基材層2を準備するには、図2Aに示すように、透明樹脂基材21を準備する。

[0074] 次いで、図2Bに示すように、機能層22がハードコート層および光学調整層を併有する場合には、透明樹脂基材21の厚み方向一方向に、ハードコート組成物の希釈液を塗布し、乾燥後、紫外線照射または加熱により、ハードコート組成物を硬化させる。これにより、透明樹脂基材21の厚み方向一方向に、ハードコート層を形成する。次いで、ハードコート層の厚み方向一方向に、光学調整樹脂組成物を塗布し、乾燥後、紫外線照射または加熱により、光学調整樹脂組成物を硬化させる。これにより、ハードコート層の厚み方向一方向に、光学調整層を形成する。以上により、機能層22が形成され、基材層2が準備される。

[0075] <第2工程>

図2C～図2Dに示すように、第2工程では、基材層2（ハードコート層）の厚み方向一方向に、透明導電層3を配置する。まず、基材層2の厚み方

向一方向に、クリプトン含有透明導電層 31 を配置する。

[0076] 具体的には、スパッタリング装置において、クリプトン含有透明導電層 31 の材料からなるターゲットに、基材層 2 の厚み方向一方向を対向させながら、クリプトンガス存在下、スパッタリングする。また、スパッタリングにおいて、基材層 2 は、成膜ロールの周方向に沿って、密着している。また、このとき、クリプトンガス以外に、例えば、酸素などの反応性ガスを存在させることもできる。

[0077] スパッタリング装置内におけるクリプトンガスの分圧は、例えば、0.1 Pa 以上、好ましくは、0.3 Pa 以上、また、例えば、10 Pa 以下、好ましくは、5 Pa 以下、より好ましくは、1 Pa 以下である。

[0078] 図 3 に示すように、反応性ガスの導入量は、非晶質のクリプトン含有透明導電層 31 の表面抵抗によって見積もることができる。詳しくは、非晶質のクリプトン含有透明導電層 31 内部に導入される反応性ガスの導入量によって、非晶質のクリプトン含有透明導電層 31 の膜質（表面抵抗）が変化するため、目的とする非晶質のクリプトン含有透明導電層 31 の表面抵抗に応じて、反応性ガスの導入量を調整することができる。なお、非晶質のクリプトン含有透明導電層 31 を加熱して結晶膜のクリプトン含有透明導電層 31 を得るためには、図 3 の領域 X の範囲で反応性ガスの導入量を調整し、非晶質のクリプトン含有透明導電層 31 を得るのがよい。

[0079] 具体的には、非晶質のクリプトン含有透明導電層 31 の表面抵抗が、例えば、200 $\Omega/\square$ 以下、好ましくは、180 $\Omega/\square$ 以下、また、例えば、120 $\Omega/\square$ 以上、好ましくは、110 $\Omega/\square$ 以上となるように、反応性ガスを導入する。

[0080] スパッタリング装置内における圧力は、クリプトンガスの分圧、および、反応性ガスの分圧の合計圧力である。

[0081] 電源は、例えば、DC 電源、AC 電源、MF 電源、および、RF 電源のいずれであってもよい。また、これらの組み合わせであってもよい。

[0082] 放電出力は、例えば、10 kW 以上、好ましくは、20 kW 以上、また、

例えば、305 kW以下である。

[0083] そして、ターゲットからはじき出されたクリプトン含有透明導電層31の材料は、加熱されている。そのため、この方法では、成膜ロールによって、クリプトン含有透明導電層31を冷却し、クリプトン含有透明導電層31の結晶化を抑制する。

[0084] 詳しくは、成膜ロールの温度は、例えば、 -10°C 以上であり、また、例えば、 20°C 以下である。

[0085] これにより、基材層2の厚み方向一方向に、非晶質のクリプトン含有透明導電層31を配置する。

[0086] また、上記したように、スパッタリングガスとしてのクリプトンガスを用いているため、クリプトンガスに由来するクリプトン原子が、クリプトン含有透明導電層31に取り込まれる。

[0087] 透明導電層3がクリプトン不含透明導電層32を備える場合、基材層2の厚み方向一方向にクリプトン含有透明導電層31を配置した後、クリプトン含有透明導電層31の厚み方向一方向に、クリプトン不含透明導電層32を配置する。なお、以下の説明では、クリプトン不含透明導電層32が、アルゴン含有透明導電層である場合について詳述する。

[0088] この場合、スパッタリング装置において、アルゴン含有透明導電層の材料からなるターゲットに、クリプトン含有透明導電層31の厚み方向一方向を対向させながら、アルゴンガス存在下、スパッタリングする。また、スパッタリングにおいて、基材層2（クリプトン含有透明導電層31を備える基材層2）は、成膜ロールの周方向に沿って、密着している。また、このとき、アルゴンガス以外に、例えば、酸素などの反応性ガスを存在させることもできる。

[0089] スパッタリング装置内におけるアルゴンガスの分圧は、例えば、 0.1 Pa 以上、好ましくは、 0.3 Pa 以上、また、例えば、 10 Pa 以下、好ましくは、 5 Pa 以下、より好ましくは、 1 Pa 以下である。

[0090] 反応性ガスの導入量は、上記した反応性ガスの導入量と同様である。スパ

ッタリング装置内における圧力は、アルゴンガスの分圧、および、反応性ガスの分圧の合計圧力である。

[0091] そして、ターゲットからはじき出されたアルゴン含有透明導電層の材料は、加熱されている。そのため、この方法では、成膜ロールによって、アルゴン含有透明導電層を冷却し、アルゴン含有透明導電層の結晶化を抑制する。

[0092] 成膜ロールの温度は、上記し成膜ロールの温度と同様である。

[0093] これにより、クリプトン含有透明導電層 3 1 の厚み方向一方面に、非晶質のアルゴン含有透明導電層を配置する。

[0094] また、上記したように、スパッタリングガスとしてのアルゴンガスを用いているため、アルゴンガスに由来するアルゴン原子が、アルゴン含有透明導電層に取り込まれる。

[0095] 上記したように、基材層 2 の厚み方向一方面に、非晶質のクリプトン含有透明導電層 3 1 と、非晶質のアルゴン含有透明導電層とを順に配置する。

[0096] 以上によって、基材層 2 の厚み方向一方面に、非晶質の透明導電層 3（非晶質のクリプトン含有透明導電層 3 1、または、非晶質のクリプトン含有透明導電層 3 1 および非晶質のアルゴン含有透明導電層）を配置する。

[0097] <第 3 工程>

図 2 E に示すように、第 3 工程では、非晶質の透明導電層 3 を加熱する。例えば、加熱装置（例えば、赤外線ヒーター、および、熱風オーブン）によって、非晶質の透明導電層 3 を加熱する。

[0098] 加熱温度は、例えば、80℃以上、好ましくは、110℃以上、また、例えば、200℃未満、好ましくは、180℃以下である。また、加熱時間は、例えば、10分間以上、より好ましくは、30分間以上、また、例えば、4時間以下、好ましくは、2時間以下である。

[0099] これにより、非晶質の透明導電層 3 が結晶化され、結晶質の透明導電層 3 が形成される。

[0100] これにより、基材層 2 と、透明導電層 3 とを順に備える透明導電性フィルム 1 が得られる。

[0101] その後、透明導電層 3 をパターンニングすることもできる。パターンニングは、例えば、酸を用いたエッチングによって実施される。透明導電層 3 をパターンニングすれば、透明導電層 3 は、パターン形状を有する。透明導電層 3 では、酸によるエッチングにおいてエッチングレートが過度に小さくなることが抑制されている。そのため、透明導電層 3 を所望の形状に安定してパターンニングできる。

[0102] <作用効果>

透明導電層 3 は、クリプトン原子を含み、かつ、透明導電層 3（クリプトン含有透明導電層 3 1）のホール移動度が、 $20.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上である。そのため、透明導電層 3 の比抵抗を低くできながら、透明導電層 3 の耐酸性の向上を図ることができる。

[0103] そのため、透明導電層 3 を、酸によりエッチングするときに好適なエッチングレートを確保でき、所望の形状に安定してパターンニングできる。

[0104] また、透明導電性フィルム 1 の製造方法において、第 2 工程では、クリプトンガス存在下で、スパッタリングすることにより、非晶質の透明導電層 3（クリプトン含有透明導電層 3 1）を配置する。

[0105] 通常、スパッタリング法によって、非晶質の透明導電層 3 を配置する場合には、スパッタリングガスが非晶質の透明導電層 3 に取り込まれる。

[0106] しかし、この方法では、スパッタリングガスとして、通常用いられるアルゴンに代えて、アルゴンよりも原子量の大きいクリプトンガスを用いる。そのため、クリプトン原子が非晶質の透明導電層 3 に取り込まれることを抑制できる。

[0107] そして、このような非晶質の透明導電層 3 は、第 3 工程において、結晶質の透明導電層 3 となる。

[0108] 結晶質の透明導電層 3（クリプトン含有透明導電層 3 1）は、クリプトン原子を含むものの、上記したように、クリプトン原子が取り込まれている量は、抑制されている。そのため、第 3 工程において、透明導電層 3 の結晶化が促進され、結晶粒が大きくなる。そして、非晶質の透明導電層 3 の表面抵

抗値（初期抵抗値）、および、結晶質の透明導電層 3 の厚みを調整すると、透明導電層 3 のホール移動度を、所定の範囲に調整することができる。その結果、耐酸性に優れ、かつ、比抵抗を低くできる透明導電性フィルム 1 を製造できる。

[0109] <透明導電層フィルム付き物品>

図 4 に示すように、透明導電性フィルム 1 を、物品 4 の厚み方向一方向に配置して、透明導電層フィルム付き物品 4 1 を得ることもできる。透明導電層フィルム付き物品 4 1 は、例えば、物品 4 と、透明導電性フィルム 1 とを厚み方向一方側に向かって順に備える。透明導電性フィルム 1 は、物品に対して貼り合わされ、且つ必要に応じて透明導電層 3 がパターンニングされた状態で、利用される。透明導電性フィルム 1 は、例えば固着機能層（図示略）を介して、物品 4 に対して貼り合わされる。透明導電性フィルム付き物品 4 1 は、透明導電性フィルム 1 を備える。そのため、透明導電層 3 の比抵抗を低くできる。

[0110] 物品 4 としては、例えば、素子、部材、および装置が挙げられる。すなわち、透明導電性フィルム付き物品としては、例えば、透明導電性フィルム付き素子、透明導電性フィルム付き部材、および透明導電性フィルム付き装置が挙げられる。

[0111] 素子としては、例えば、調光素子および光電変換素子が挙げられる。調光素子としては、例えば、電流駆動型調光素子および電界駆動型調光素子が挙げられる。電流駆動型調光素子としては、例えば、エレクトロクロミック（EC）調光素子が挙げられる。電界駆動型調光素子としては、例えば、PDLC（polymer dispersed liquid crystal）調光素子、PNLC（polymer network liquid crystal）調光素子、および、SPD（suspended particle device）調光素子が挙げられる。光電変換素子としては、例えば太陽電池などが挙げられる。太陽電池としては、例えば、有機薄膜太陽電池および色素増感太陽電池が挙げられる。部材としては、例えば、電磁波シールド部材、熱線制御部材、ヒーター部材、およびアンテナ部材が挙げられる。装置として

は、例えば、タッチセンサ装置、照明装置、および画像表示装置が挙げられる。

- [0112] 上述の固着機能層としては、例えば、粘着層および接着層が挙げられる。固着機能層の材料としては、透明性を有し且つ固着機能を発揮する材料であれば、特に制限なく用いられる。固着機能層は、好ましくは、樹脂から形成されている。樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルエーテル樹脂、酢酸ビニル／塩化ビニルコポリマー、変性ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、天然ゴム、および合成ゴムが挙げられる。凝集性、接着性、適度な濡れ性などの粘着特性を示すこと、透明性に優れること、並びに、耐候性および耐熱性に優れることから、前記樹脂としては、アクリル樹脂が好ましい。

- [0113] 固着機能層（固着機能層を形成する樹脂）には、透明導電層 3 の腐食抑制のために、腐食防止剤を配合してもよい。固着機能層（固着機能層を形成する樹脂）には、透明導電層 3 のマイグレーション抑制のために、マイグレーション防止剤（例えば、特開 2015-022397 号に開示の材料）を配合してもよい。また、固着機能層（固着機能層を形成する樹脂）には、物品の屋外使用時の劣化を抑制するために、紫外線吸収剤を配合してもよい。紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、サリチル酸化合物、シュウ酸アニリド化合物、シアノアクリレート化合物、および、トリアジン化合物が挙げられる。

- [0114] また、透明導電性フィルム 1 の透明基材 10 を、物品に対して固着機能層を介して固定した場合、透明導電性フィルム 1 において透明導電層 3（パターンニング後の透明導電層 3 を含む）は露出する。このような場合、透明導電層 3 の当該露出面にカバー層を配置してもよい。カバー層は、透明導電層 3 を被覆する層であり、透明導電層 3 の信頼性を向上させ、また、透明導電層 3 の受傷による機能劣化を抑制できる。そのようなカバー層は、好ましくは、誘電体材料から形成されており、より好ましくは、樹脂と無機材料との複

合材料から形成されている。樹脂としては、例えば、固着機能層に関して上記した樹脂が挙げられる。無機材料としては、例えば、無機酸化物およびフッ化物が挙げられる。無機酸化物としては、例えば、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、および酸化カルシウムが挙げられる。フッ化物としては、例えばフッ化マグネシウムが挙げられる。また、カバー層（樹脂および無機材料の混合物）には、上記の腐食防止剤、マイグレーション防止剤、および紫外線吸収剤を配合してもよい。

[0115] <変形例>

変形例は、特記する以外、上記した実施形態と同様の作用効果を奏することができる。さらに、実施形態およびその変形例を適宜組み合わせることができる。

上記した実施形態では、透明導電性フィルム 1 は、基材層 2 と、クリプトン含有透明導電層 3 1 と、クリプトン不含透明導電層 3 2 とを厚み方向一方側に向かって順に備える。一方、クリプトン含有透明導電層 3 1 と、クリプトン不含透明導電層 3 2 との順番は特に限定されない。詳しくは、透明導電性フィルム 1 は、基材層 2 と、クリプトン不含透明導電層 3 2 と、クリプトン含有透明導電層 3 1 とを厚み方向一方側に向かって順に備えることもできる。

実施例

[0116] 本発明について、以下に実施例を示して具体的に説明する。本発明は、実施例に限定されない。また、以下に記載されている配合量（含有量）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上述の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合量（含有量）、物性値、パラメータなどの上限（「以下」または「未満」として定義されている数値）または下限（「以上」または「超える」として定義されている数値）に代替できる。

[0117] [実施例 1]

<第 1 工程>

透明樹脂基材としての長尺のシクロオレフィンポリマー（COP）フィルム（商品名「ゼオノア」，厚さ $40\mu\text{m}$ ，ゼオン社製）の一方の面に、ハードコート組成物（アクリル樹脂を含有する紫外線硬化性樹脂組成物）を塗布して塗膜を形成した。次に、紫外線照射によって、塗膜を硬化させた。これにより、ハードコート層（厚さ $1\mu\text{m}$ ）を形成した。

[0118] 次に、ハードコート層上に、光学調整樹脂組成物（ジルコニア粒子含有の複合樹脂組成物）を塗布して塗膜を形成した。次に、紫外線照射によって、塗膜を硬化させて、ハードコート層上に光学調整層（厚さ 90nm ，屈折率 1.62 ）を形成した。このようにして、樹脂透明フィルムと、ハードコート層と、光学調整層とを厚み方向に順に備える透明基材を準備した。

[0119] <第2工程>

次に、反応性スパッタリング法により、透明基材における光学調整層上に、厚さ 56nm の非晶質の透明導電層（クリプトン含有透明導電層）を形成した。反応性スパッタリング法では、ロールトゥロール方式で成膜プロセスを実施できるスパッタ成膜装置（DCマグネトロンスパッタリング装置）を使用した。

[0120] 詳しくは、ターゲットとしては、酸化インジウムと酸化スズとの焼結体（酸化スズ濃度は $10\text{質量}\%$ ）を用いた。ターゲットに対する電圧印加のための電源としては、DC電源を用いた。ターゲット上の水平磁場強度は 90mT とした。スパッタリング装置において、基材層を、成膜ロールの周方向に沿って、密着させた。成膜ロールの温度は、 20°C とした。また、スパッタ成膜装置が備える成膜室内の到達真空度が $0.8 \times 10^{-4}\text{Pa}$ に至るまで成膜室内を真空排気した後、スパッタ成膜成膜室内に、スパッタリングガスとしてのクリプトンと、反応性ガスとしての酸素とを導入し、スパッタ成膜装置内の気圧を 0.2Pa とした。スパッタ成膜装置に導入されるクリプトンおよび酸素の合計導入量に対する酸素導入量の割合は約 $2\text{流量}\%$ であった。また、酸素導入量は、図3に示すように、表面抵抗－酸素導入量曲線の領域X内であって、非晶質のクリプトン含有透明導電層の表面抵抗の値が $133\Omega/\square$

□になるように調整した。図3に示す表面抵抗－酸素導入量曲線は、酸素導入量以外の条件は上記と同じ条件で、非晶質のクリプトン含有透明導電層を反応性スパッタリング法で形成した場合の、非晶質のクリプトン含有透明導電層の比抵抗の酸素導入量依存性を、予め調べて作成できる。

[0121] <第2工程>

次に、透明導電層を、熱風オーブン内での加熱によって結晶化させた。本工程において、加熱温度は130℃とし、加熱時間は1.5時間とした。

[0122] 以上のようにして、実施例1の透明導電性フィルムを作製した。実施例1の透明導電性フィルムの透明導電層（厚さ56nm、結晶質）は、単一のクリプトン含有透明導電層からなる。

[0123] [実施例2、3および比較例1]

以下のこと以外は、実施例1の透明導電性フィルムと同様にして、実施例2、3および比較例1の各透明導電性フィルムを作製した。

[0124] 実施例2の透明導電性フィルムの作製過程では、成膜工程において、形成される膜（非晶質の透明導電層）の表面抵抗が176Ω/□となるように酸素導入量を調整するとともに、形成される透明基材導電層（結晶質）の厚さを56nmから41nmに変更した。

[0125] 実施例3の透明導電性フィルムの作製過程では、成膜工程において、形成される膜（非晶質の透明導電層）の表面抵抗が175Ω/□となるように酸素導入量を調整するとともに、形成される透明基材導電層の厚さを56nmから43nmに変更した。

[0126] 比較例1の透明導電性フィルムの作製過程では、成膜工程において、形成される膜（非晶質の透明導電層）の表面抵抗が105Ω/□となるように酸素導入量を調整するとともに、形成される透明基材導電層の厚さを56nmから66nmに変更した。

[0127] 実施例2、3および比較例1の各透明導電性フィルムの透明導電層（結晶質）は、単一のクリプトン含有透明導電層からなる。

[0128] [比較例2～4]

以下のこと以外は、実施例 1 の透明導電性フィルムと同様にして、比較例 2 ～ 4 の各透明導電性フィルムを作製した。

- [0129] 比較例 2 の透明導電性フィルムの製造過程では、成膜工程において、スパッタリングガスをクリプトンからアルゴンに変更し、成膜圧力を 0.2 Pa から 0.4 Pa に変更し、形成される膜の表面抵抗が $67 \Omega/\square$ となるように酸素導入量を調整するとともに、形成される透明導電層の厚さを 56 nm から 69 nm に変更した。
- [0130] 比較例 2 の透明導電性フィルムの透明導電層（厚さ 69 nm，結晶質）は、単一のアルゴン含有透明導電層からなる。
- [0131] 比較例 3 の透明導電性フィルムの製造過程では、成膜工程において、スパッタリングガスをクリプトンからアルゴンに変更し、成膜圧力を 0.2 Pa から 0.4 Pa に変更するとともに、形成される膜の表面抵抗が $187 \Omega/\square$ となるように酸素導入量を調整した。
- [0132] 比較例 3 の透明導電性フィルムの透明導電層（厚さ 56 nm，結晶質）は、単一のアルゴン含有透明導電層からなる。
- [0133] 比較例 4 の透明導電性フィルムの製造過程では、成膜工程において、スパッタリングガスをクリプトンからアルゴンに変更し、成膜圧力を 0.2 Pa から 0.4 Pa に変更し、形成される膜の表面抵抗が $204 \Omega/\square$ となるように酸素導入量を調整するとともに、形成される透明導電層の厚さを 56 nm から 41 nm に変更した。
- [0134] 比較例 4 の透明導電性フィルムの透明導電層（厚さ 41 nm，結晶質）は、単一のアルゴン含有透明導電層からなる。
- [0135] 比較例 5 の透明導電性フィルムの製造過程では、成膜工程において、スパッタリングガスをクリプトンからアルゴンに変更し、形成される膜の表面抵抗が $201 \Omega/\square$ となるように酸素導入量を調整するとともに、形成される透明導電層の厚さを 56 nm から 43 nm に変更した。
- [0136] 比較例 5 の透明導電性フィルムの透明導電層（厚さ 43 nm，結晶質）は、単一のアルゴン含有透明導電層からなる。

[0137] 〈透明導電層の厚さ〉

実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 5 の各透明導電性フィルムにおける透明導電層の厚さを、F E - T E M 観察により測定した。具体的には、まず、F I B マイクロサンプリング法により、実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 5 における各透明導電層の断面観察用サンプルを作製した。F I B マイクロサンプリング法では、F I B 装置（商品名「F B 2 2 0 0」，H i t a c h i 製）を使用し、加速電圧を 1 0 k V とした。次に、断面観察用サンプルにおける透明導電層の厚さを、F E - T E M 観察によって測定した。F E - T E M 観察では、F E - T E M 装置（商品名「J E M - 2 8 0 0」，J E O L 製）を使用し、加速電圧を 2 0 0 k V とした。

[0138] 〈ホール移動度〉

実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 5 の各透明導電性フィルムについて、透明導電層のホール移動度を測定した。本測定には、ホール効果測定システム（商品名「H L 5 5 0 0 P C」，バイオラッド社製）を使用した。本測定により得られたホール移動度（ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ）の値を表 1 に示す。

[0139] 〈比抵抗〉

実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 5 の各透明導電性フィルムについて、加熱処理後の透明導電層の比抵抗を調べた。J I S K 7 1 9 4（1994 年）に準拠した四端子法により、透明導電層の表面抵抗を測定した後、表面抵抗値と透明導電層の厚さとを乗じることにより、透明導電層の比抵抗（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）を求めた。その結果を表 1 に示す。

[0140] 〈エッチングレート〉

実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 5 の各透明導電性フィルムについて、透明導電層のエッチングレート [sec/nm] を調べた。具体的には、透明導電性フィルムについて、次のような第 1 ステップ、第 2 ステップ、および第 3 ステップがこの順で実施される 1 サイクルを繰り返した（第 3 ステップにおいて、後記の基準に基づきエッチングが完了したと判定されるまで、1 サイクルを繰り返した）。

[0141] 第1ステップでは、透明導電性フィルムを、濃度7質量%の塩酸に浸漬した。浸漬温度は35℃とした。浸漬時間は15秒間とした。第2ステップでは、透明導電性フィルムを、水洗し、その後に乾燥した。第3ステップでは、透明導電性フィルムの透明導電層の露出面において、表面抵抗測定テストを使用して、離隔距離15mmの一对の端子の間の抵抗（端子間抵抗）を測定した。測定された端子間抵抗が50kΩを超えた場合、または、測定不能であった場合に、第3ステップが属するサイクルの第1ステップにおいて、エッチングが完了したと判定した。複数サイクルにおける複数の第1ステップの累積浸漬時間（エッチング時間）を、透明導電層の厚さで除することにより、エッチングレート（sec/nm）を求めた。その結果を表1に示す。また、各実施例および各比較例における、ホール移動度とエッチングレートとの相関を図5に示す。図5に示されるように、実施例のクリプトン含有透明導電層のホール移動度と比較例のアルゴン含有透明導電層のホール移動度とが同程度である場合、実施例のクリプトン含有透明導電層のエッチングレートは、比較例のアルゴン含有透明導電層のエッチングレートよりも過度に小さいことが確認された。

[0142] 〈透明導電層内のクリプトン原子の確認〉

実施例1～3および比較例1における各透明導電層がクリプトン原子を含有することは、次のようにして確認した。まず、走査型蛍光X線分析装置（商品名「ZSX Primus IV」，リガク社製）を使用して、下記の測定条件にて蛍光X線分析測定を5回繰り返し、各走査角度の平均値を算出し、X線スペクトルを作成した。作成されたX線スペクトルにおいて、走査角度28.2°近傍にピークが出ていることを確認することにより、透明導電層にKr原子が含有されることを確認した。

[0143] 〈測定条件〉

スペクトル；Kr-KA

測定径：30mm

雰囲気：真空

ターゲット：R h

管電圧：5 0 k V

管電流：6 0 m A

1 次フィルタ：N i 4 0

走査角度（d e g）：2 7 . 0 ~ 2 9 . 5

ステップ（d e g）：0 . 0 2 0

速度（d e g / 分）：0 . 7 5

アッテネータ：1 / 1

スリット：S 2

分光結晶：L i F （2 0 0）

検出器：S C

P H A : 1 0 0 - 3 0 0

[0144]

[表1]

No.	スパッタリングガス	透明導電層厚み (nm)	表面抵抗値 (Ω)		比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ホール移動度 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	エッチングレート (sec/nm)
			加熱前 (非晶質)	加熱後 (結晶質)			
実施例1	Kr	56	133	28	1.59×10^{-4}	26.2	16.1
実施例2	Kr	41	176	35	1.45×10^{-4}	29.9	20.7
実施例3	Kr	43	175	38	1.64×10^{-4}	31.8	17.4
比較例1	Kr	66	105	26	1.70×10^{-4}	20.3	13.6
比較例2	Ar	69	67	33	2.27×10^{-4}	26.9	29.7
比較例3	Ar	56	187	42	2.34×10^{-4}	17.5	16.1
比較例4	Ar	41	204	54	2.20×10^{-4}	22	20.7

表1

産業上の利用可能性

[0145] 本発明の透明導電性フィルムは、例えば、液晶ディスプレイ、タッチパネル、および光センサなどの各種デバイスにおける透明電極をパターン形成するための導体膜の供給材として用いることができる。

符号の説明

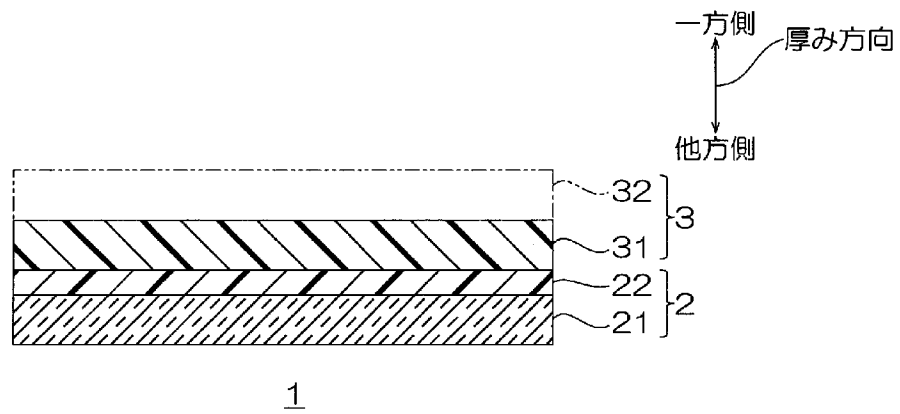
- [0146] 1 透明導電性フィルム
- 2 基材層
- 2 1 透明樹脂基材
- 3 透明導電層

請求の範囲

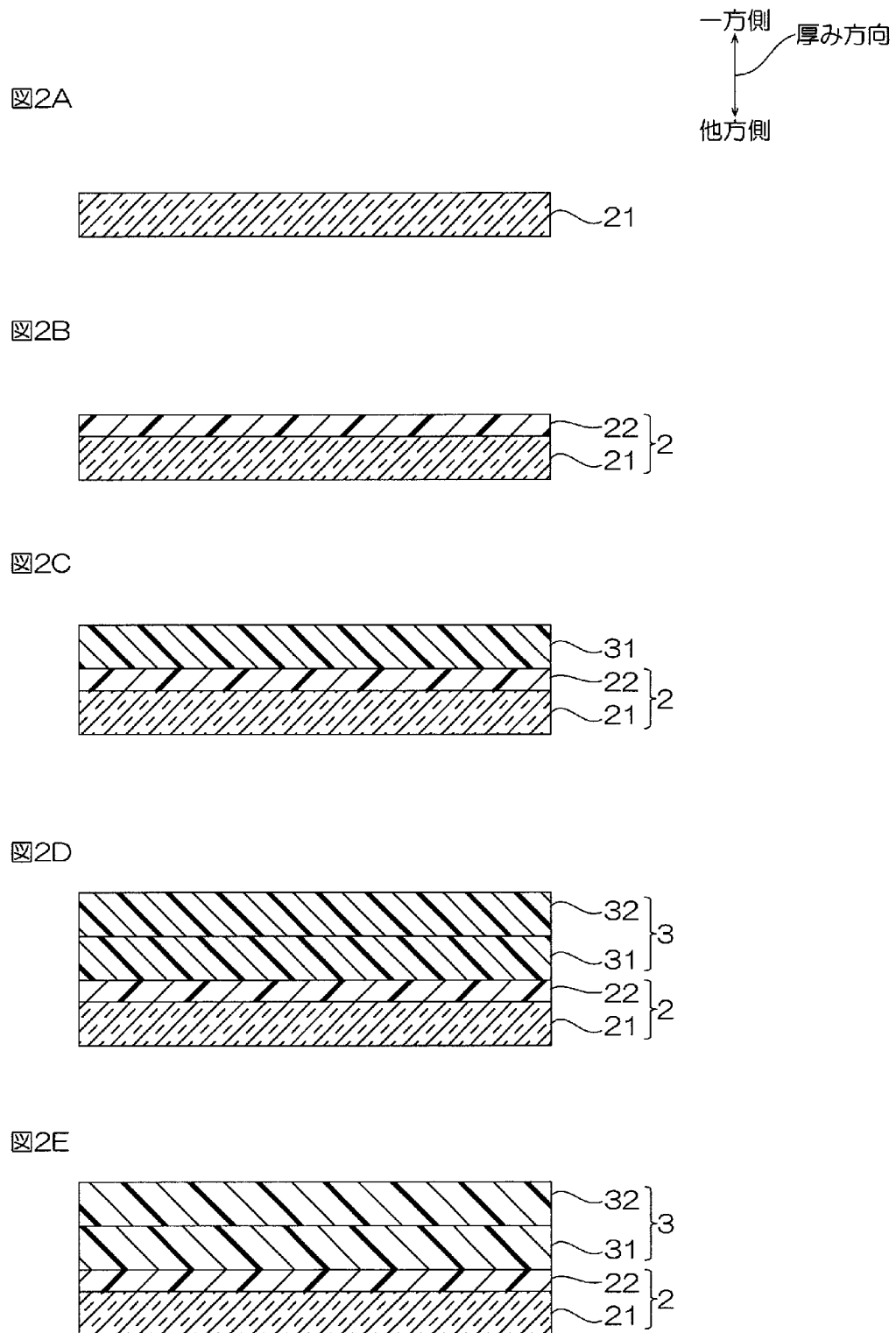
- [請求項1] 透明樹脂基材と透明導電層とを厚さ方向一方側に向かって順に備え、
- 前記透明導電層が、クリプトンを含有し、
- 前記透明導電層のホール移動度が、 $20.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上である、透明導電性フィルム。
- [請求項2] 前記透明導電層が、インジウムスズ複合酸化物を含む、請求項1に記載の透明導電性フィルム。
- [請求項3] 前記透明導電層の比抵抗が、 $2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満である、請求項1または2に記載の透明導電性フィルム。
- [請求項4] 前記透明導電層が、パターン形状を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の透明導電性フィルム。

[図1]

図1

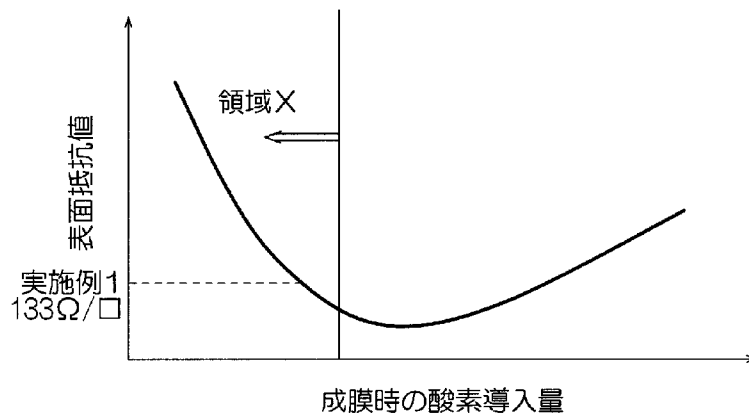


[図2]



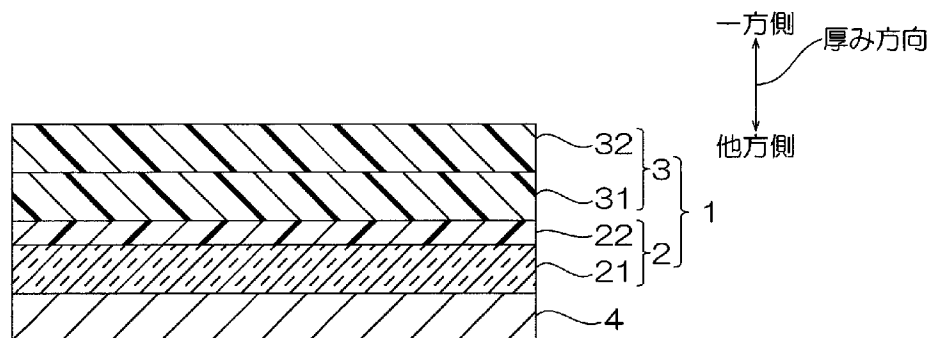
[図3]

図3



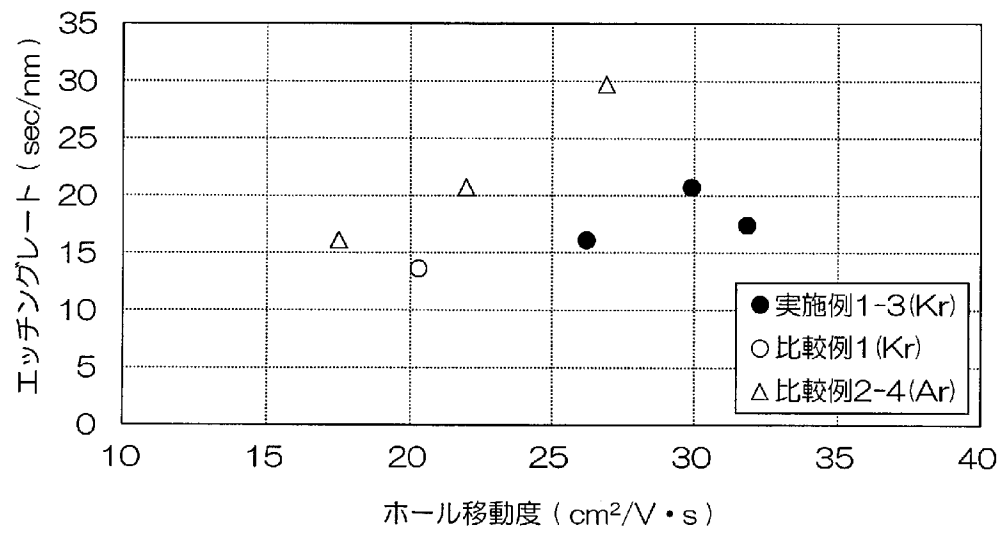
[図4]

図4



[図5]

図5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/011164

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B32B9/00(2006.01)i, B32B9/04(2006.01)i, H01L31/0224(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i, H01B1/20(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B5/16(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, C23C14/20(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, H01Q1/38(2006.01)i, H01Q1/52(2006.01)i, H05K9/00(2006.01)i, B32B7/00(2019.01)i, B32B7/02(2019.01)i, B32B7/023(2019.01)i, B32B7/025(2019.01)i, B32B7/028(2019.01)i, G02F1/1333(2006.01)i, G02F1/1343(2006.01)i, G06F3/041(2006.01)i
 FI: H01B5/14 A, B32B7/023, G06F3/041 400, G06F3/041 660, G06F3/041 495, C23C14/08 D, C23C14/34 M, H05K9/00 V, B32B9/00 A, B32B9/04, H01B13/00 503D, B32B7/022, C23C14/20 A, B32B7/028, B32B7/00, H01Q1/52, G02F1/1343, G02F1/1333, H01Q1/38, H01L31/04 266, H01B13/00 503B, B32B7/025, H01B1/08, H01B1/20 B, H01B5/16

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)

Int. Cl. B32B9/00, B32B9/04, H01L31/0224, H01B1/05, H01B1/20, H01B5/14, H01B5/16, H01B13/00, C23C14/05, C23C14/20, C23C14/34, H01Q1/38, H01Q1/52, H05K9/00, B32B7/00, B32B7/022, B32B7/023, B32B7/025, B32B7/028, G02F1/1333, G02F1/1343, G06F3/041

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 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 05-334924 A (TONEN CORP.) 17 December 1993, claims, comparative example 4	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15.04.2021

Date of mailing of the international search report
27.04.2021

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/011164

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 05-334924 A	17.12.1993	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 9/00(2006.01)i; B32B 9/04(2006.01)i; H01L 31/0224(2006.01)i; H01B 1/08(2006.01)i; H01B 1/20(2006.01)i; H01B 5/14(2006.01)i; H01B 5/16(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i; C23C 14/08(2006.01)i; C23C 14/20(2006.01)i; C23C 14/34(2006.01)i; H01Q 1/38(2006.01)i; H01Q 1/52(2006.01)i; H05K 9/00(2006.01)i; B32B 7/00(2019.01)i; B32B 7/022(2019.01)i; B32B 7/023(2019.01)i; B32B 7/025(2019.01)i; B32B 7/028(2019.01)i; G02F 1/1333(2006.01)i; G02F 1/1343(2006.01)i; G06F 3/041(2006.01)i FI: H01B5/14 A; B32B7/023; G06F3/041 400; G06F3/041 660; G06F3/041 495; C23C14/08 D; C23C14/34 M; H05K9/00 V; B32B9/00 A; B32B9/04; H01B13/00 503D; B32B7/022; C23C14/20 A; B32B7/028; B32B7/00; H01Q1/52; G02F1/1343; G02F1/1333; H01Q1/38; H01L31/04 266; H01B13/00 503B; B32B7/025; H01B1/08; H01B1/20 B; H01B5/16										
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）） B32B9/00; B32B9/04; H01L31/0224; H01B1/08; H01B1/20; H01B5/14; H01B5/16; H01B13/00; C23C14/08; C23C14/20; C23C14/34; H01Q1/38; H01Q1/52; H05K9/00; B32B7/00; B32B7/022; B32B7/023; B32B7/025; B32B7/028; G02F1/1333; G02F1/1343; G06F3/041 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 60%;">日本国実用新案公報</td> <td style="text-align: right;">1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td style="text-align: right;">1 9 7 1 - 2 0 2 1 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td style="text-align: right;">1 9 9 6 - 2 0 2 1 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td style="text-align: right;">1 9 9 4 - 2 0 2 1 年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	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 2 1 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 2 1 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 2 1 年
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 2 1 年									
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 2 1 年									
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 2 1 年									
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	JP 05-334924 A（東燃株式会社）17.12.1993（1993 - 12 - 17） 特許請求の範囲、比較例 4	1-4								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。 <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> * 引用文献のカテゴリ “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 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> “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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリ “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						
* 引用文献のカテゴリ “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 15. 04. 2021		国際調査報告の発送日 27. 04. 2021								
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） 和田 財太 5G 9459 電話番号 03-3581-1101 内線 3526								

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/JP2021/011164

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 05-334924 A	17.12.1993	(ファミリーなし)	