

(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
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)



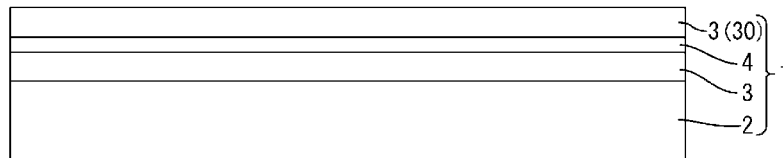
(10) 国際公開番号
WO 2017/170673 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *H01B 5/14* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/012869
- (22) 国際出願日: 2017 年 3 月 29 日(29.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-065811 2016 年 3 月 29 日(29.03.2016) JP
- (71) 出願人: 北川工業株式会社(KITAGAWA INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4928446 愛知県稲沢市目比町東折戸 6 9 5 番地 1 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 古田 健(FURUTA Ken); 〒4800303 愛知県春日井市明知町字頓明 1 4 2 3 番地 1 0 1 北川工業株式会社内 Aichi (JP). 塩野 涼介(SH-IONO Ryosuke); 〒4800303 愛知県春日井市明知町字頓明 1 4 2 3 番地 1 0 1 北川工業株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人暁合同特許事務所(AKATSUKI UNION PATENT FIRM); 〒4600008 愛知県名古屋市中区栄二丁目 1 番 1 号 日土地名古屋ビル 5 階 Aichi (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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: TRANSPARENT ELECTROCONDUCTIVE LAMINATE

(54) 発明の名称: 透明導電性積層体

[図1]



(57) Abstract: A transparent electroconductive laminate 1 according to the present invention is provided with: a substrate layer 2 comprising a resin film and having a ten-point average surface roughness on at least one side of not more than 50 nm; a plurality of metal oxide layers 3, 3, each comprising at least one metal oxide selected from the group consisting of aluminum-doped zinc oxide, titanium-doped zinc oxide, zinc-doped indium oxide, and niobium oxide, and disposed on the one side with a distance therebetween; and a silver-based thin film layer 4 comprising a thin film of silver or a silver alloy and interposed between the metal oxide layers 3, 3 that are adjacent to each other. The thickness of a surface-side metal oxide layer 30 disposed at the position farthest from the substrate layer, among the metal oxide layers 3, is at least 20 nm.

(57) 要約: 本発明の透明導電性積層体 1 は、樹脂フィルムを含み、少なくとも一方の面側の十点平均表面粗さが 50 nm 以下である基材層 2 と、アルミ添加酸化亜鉛、チタン添加酸化亜鉛、亜鉛添加酸化インジウム、酸化ニオブからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属酸化物を各々が含み、前記一方の面側に互いに間隔を保つ形で配される複数層の金属酸化物層 3、3 と、銀又は銀合金の薄膜からなり、隣り合った前記金属酸化物層 3、3 の間に介在される銀系薄膜層 4 とを備え、前記金属酸化物層 3 のうち、前記基材層から最も離れた位置に配される表面側金属酸化物層 30 の厚みが 20 nm 以上である。

WO 2017/170673 A1

明 細 書

発明の名称：透明導電性積層体

技術分野

[0001] 本発明は、透明導電性積層体に関する。

背景技術

[0002] 透明性及び導電性に優れた積層体が知られている。この種の積層体（以下、透明導電性積層体）は、主として、透明なプラスチック等からなる基材と、基材上に形成される透明な導電層とを備えており、透明性が要求される電磁波シールド部材や電極部材等に利用されている（例えば、特許文献１～３参照）。

[0003] 特許文献１の透明導電性積層体は、導電層として、ITO（Indium Tin Oxide）からなる透明導電膜を備えている。また、特許文献２の透明導電性積層体は、導電層として、メッシュ状の金属膜を備えている。また、特許文献３の透明導電性積層体は、導電層として、金属ナノワイヤからなる層を備えている。

[0004] ところで、透明導電性積層体の中には、更に、熱線（赤外線）を反射する機能を備えたものもあり、そのような積層体は、例えば、建物や自動車等の窓ガラスに貼り付けられ、日射（赤外線）を反射して建物内の温度が上昇することを抑制等するために用いられている（例えば、特許文献４参照）。この種の透明導電性積層体は、特許文献４に示されるように、基材と、導電層でありかつ熱線を反射するための熱線反射層としての金属膜と、この金属膜を挟む形で積層され可視光透過性を高めるための金属酸化物層とを備えている。なお、金属膜としては、熱線の反射効率に優れる等の理由により、銀系薄膜が利用されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開２００４－１５２７２７号公報

特許文献2：特開2004-221564号公報

特許文献3：特開2011-258578号公報

特許文献4：特開2014-8681号公報

[0006] (発明が解決しようとする課題)

透明導電性積層体の導電層がITO透明導電膜からなる場合、抵抗値を低くすることが難しい。また、ITO透明導電膜を備えた構成では、十分な熱線反射効果を得ることができない。

[0007] 導電層がメッシュ状の金属膜からなる場合、外観上、メッシュ状の金属膜が目立ってしまい、問題となっていた。なお、金属膜のメッシュを非常に細かく加工して目立たなくすることも考えられるが、そのような加工は技術的に実現不可能である。

[0008] 導電層が金属ナノワイヤ層からなる場合、抵抗値を低くすること、及び高い透明性を確保することは可能である。しかしながら、金属ナノワイヤ層は、耐久性が乏しく、問題となっていた。

[0009] なお、導電層が銀系薄膜からなる場合、抵抗値を低くすること、及び高い透明性を確保することが可能であり、また、外観的にも良好である。しかしながら、導電層が銀系薄膜からなる透明導電性積層体は、耐久性が低いという問題があった。

[0010] 例えば、この種の透明導電性積層体を高温多湿環境下で用いた場合、透明導電性積層体に細かな斑点模様状の欠陥部が発生することがあった。このような欠陥部は、銀系薄膜（導電層）中に含まれる銀成分の凝集やマイグレーション現象等が発生原因と推測される。銀成分の凝集やマイグレーション現象は、特に、水蒸気等の水分や、腐食性ガス（例えば、硫黄を含むガス）との接触により発生する。

[0011] このような欠陥部は、透明導電性積層体の美観を損ねる原因となるのみならず、透明導電性積層体を構成する積層物の剥離を誘発する等の強度低を引き起こす原因にもなり得るため、問題となっていた。

発明の概要

[0012] 本発明の目的は、銀系薄膜層を含む透明導電性積層体において、耐久性を向上させることである。

[0013] (課題を解決するための手段)

本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、樹脂フィルムを含み、少なくとも一方の面側の十点平均表面粗さが50nm以下である基材層と、アルミ添加酸化亜鉛、チタン添加酸化亜鉛、亜鉛添加酸化インジウム、酸化ニオブからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を各々が含み、前記一方の面側に互いに間隔を保つ形で配される複数層の金属酸化物層と、銀又は銀合金の薄膜からなり、隣り合った前記金属酸化物層の間に介在される銀系薄膜層とを備え、前記金属酸化物層のうち、前記基材層から最も離れた位置に配される表面側金属酸化物層の厚みが20nm以上である透明導電性積層体が、耐久性に優れることを見出し、本願発明の完成に至った。

[0014] 前記透明導電性積層体において、前記基材層が、前記樹脂フィルムと、前記樹脂フィルムの片面又は両面に積層された平坦化層との積層物からなるものが好ましい。

[0015] 前記透明導電性積層体において、前記基材層の前記樹脂フィルムが、ポリエステル系フィルムからなるものが好ましい。

[0016] 前記透明導電性積層体において、前記銀系薄膜層の厚みが、6nm～30nmであることが好ましい。

[0017] 前記透明導電性積層体において、前記表面側金属酸化物層の外側に積層される保護層を備えることが好ましい。

[0018] 前記透明導電性積層体において、前記保護層の厚みが、1μm以上3μm以下であることが好ましい。

[0019] 前記透明導電性積層体において、前記金属酸化物層が、亜鉛添加酸化インジウム、又はアルミ添加酸化亜鉛からなることが好ましい。

[0020] (発明の効果)

本発明によれば、銀系薄膜層を含む透明導電性積層体において、耐久性を

向上させることができる。

図面の簡単な説明

- [0021] [図1]一実施形態に係る透明導電性積層体の構成を模式的に表した断面図
- [図2]樹脂フィルムからなる芯材の両面に平坦化層が形成されている基材層の構成を模式的に表した断面図
- [図3]他の実施形態に係る透明導電性積層体（保護層付き）の構成を模式的に表した断面図
- [図4]他の実施形態に係る透明導電性積層体の構成を模式的に表した断面図
- [図5]透明導電性積層体を応用した調光フィルムの構成を模式的に表した断面図
- [図6]透明導電性積層体における保護層の厚みと表面抵抗率との関係を示すグラフ

発明を実施するための形態

- [0022] 本発明の一実施形態に係る透明導電性積層体について、図面を参照しつつ説明する。

図1は、一実施形態に係る透明導電性積層体1の構成を模式的に表した断面図である。透明導電性積層体1は、図1に示されるように、基材層2、2つの金属酸化物層（光学調整層）3、3、金属酸化物層の間に介在される銀系薄膜層（熱線反射層）4を備えている。なお、本明細書において、透明導電性積層体の基材層2側を「裏側」と称し、その反対側を「表側」と称する場合がある。

- [0023] （基材層）

基材層2は、樹脂フィルムからなり、透明導電性積層体1の強度確保、金属酸化物層3等の支持等の目的で利用される。樹脂フィルムを構成する樹脂材料としては、本発明の目的を損なわない限り、特に制限はないが、例えば、ポリエステル系樹脂が挙げられる。ポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等を用いることができる。また、透明性が確保されていれば

、ポリエステル樹脂以外のフィルム材でもよく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ナイロン6、ナイロン12などのポリアミド樹脂、ポリビニルアルコールやエチレンービニルアルコール共重合体などのビニルアルコール樹脂、さらにはポリスチレン、トリアセチルセルロース、アクリル、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルサルホン、環状ポリオレフィンなどの合成樹脂からなるフィルムを用いることができる。

[0024] 基材層2は、図1に示されるように、樹脂フィルムのみからなる構成である。なお、本発明の場合、図2に示される基材層2Aのように、樹脂フィルムからなる芯材21の両面に平坦化層（ハードコート層）22，23がそれぞれ形成された構成であってもよいし、芯材21の片面（何れか一方の面）のみに平坦化層（ハードコート層）が形成された構成の基材層であってもよい。

[0025] 上記平坦化層の厚みは、特に制限されないが、例えば、 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ が好ましい。平坦化層の厚みが $1\mu\text{m}$ 未満になると、期待するような平坦化を充分に行うことが難しくなる。一方、平坦化層の厚みが $10\mu\text{m}$ を超えると、さらなる平坦化を期待することは困難であるので、資源的にも経済的にも無駄となりやすい。

[0026] 上記平坦化層を構成する材料としては、例えば、エネルギー線硬化型のアクリル系樹脂組成物を挙げることができる。また、ここでいうエネルギー線としては、例えば、紫外線、電子線等を挙げることができる。上記エネルギー線硬化型のアクリル系樹脂組成物としては、アクリル系のモノマーやオリゴマー等を主成分として、さらに光重合開始剤などが添加された組成物を利用することができる。

[0027] 上記モノマーとしては、例えばメ、チル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート

、イソボルニル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシ（メタ）アクリレート等の単官能アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン（メタ）アクリル酸安息香酸エステル、トリメチロールプロパン安息香酸エステル等の多官能アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレートヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートヘキサメチレンジイソシアネート等のウレタンアクリレート等を挙げることができる。

[0028] また、上記オリゴマーとしては、例えば、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、アルキッド（メタ）アクリレート、メラミン（メタ）アクリレート、シリコーン（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0029] エネルギー線硬化性組成物における重合性化合物の含有量は、エネルギー線硬化性組成物の固形分総量100質量%に対して、5～50質量%の範囲が好ましく、10～40質量%の範囲がより好ましく、特に15～35質量%の範囲が好ましい。

[0030] エネルギー線として紫外線を用いる場合は、エネルギー線硬化性組成物は光重合開始剤を含むことが好ましい。かかる光重合開始剤の具体例としては、例えばアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチ

ルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、メチルベンゾイルフォルメート、p-イソプロピル- α -ヒドロキシイソブチルフェノン、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどのカルボニル化合物、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントンなどの硫黄化合物などを用いることができる。これらの光重合開始剤は単独で使用してもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0031] 基材層2の一方の面上には、金属酸化物層3等の積層物が形成される。本発明の場合、基材層の表面のうち、金属酸化物層等の積層物が形成される側の表面における表面粗さ R_z （十点平均表面粗さ）は、50 nm以下となっている。

[0032] なお、基材層が樹脂フィルムのみからなる場合（例えば、基材層2）、その樹脂フィルムの表面粗さが、基材層の表面粗さとなる。これに対し、基材層が平坦化層を備えている場合、金属酸化物層等の積層物が形成される側の平坦化層（例えば、平坦化層22）の表面が、少なくとも50 nm以下の表面粗さ R_z （十点平均表面粗さ）を備えていることになる。

[0033] また、基材層（芯材）の片面のみに平坦化層が形成されている場合、何れの面に、金属酸化物層等の積層物が形成されてもよい。

[0034] 基材層の厚みは、特に制限されないが、例えば、例えば、1 μm ～200 μm が好ましく、5 μm ～150 μm がより好ましい。基材層の厚みが、このような範囲であると、基材層の表面粗さ（十点表面粗さ）を、50 nm以下に制御し易い。

[0035] なお、本発明の目的を損なわない限り、基材層の表面に、必要に応じて、

プラズマ処理、コロナ放電処理、火炎処理等の表面処理を行ってもよい。なお、基材層の表面（前記積層物が形成される側の表面）に、これらの表面処理を行った場合、表面処理後の表面粗さ（十点平均表面粗さ）が、50 nm 以下である必要がある。

[0036] （銀系薄膜層）

銀系薄膜層（熱線反射層）4 は、銀又は銀合金の薄膜からなり、導電性と共に、熱線（赤外線）を反射する機能を有する。銀系薄膜層4を構成する銀又は銀合金としては、例えば、銀（Ag）、銀パラジウム合金（AgPd）、銀パラジウム銅合金（AgPdCu）、銀銅合金（AgCu）等が挙げられる。なお、銀系薄膜層4に利用される銀又は銀合金としては、銀パラジウム合金が好ましい。

[0037] 銀系薄膜層4の厚みは、特に制限されないが、例えば、6 nm～30 nm が好ましく、10 nm～20 nm がより好ましい。

[0038] 銀系薄膜層4は、図1に示されるように、隣り合った金属酸化物層3，3の間で挟まれる形で、それらの間に介在される。

[0039] （金属酸化物層）

金属酸化物層（光学調整層）3は、後述する特定の金属酸化物層を含む層からなり、銀系薄膜層（熱線反射層）4における可視光の反射を抑制しつつ可視光の透過性を向上させる等の目的で形成される。図1に示される透明導電性積層体1は、2つの金属酸化物層3，3を備えている。一方の金属酸化物層3は、基材層2の表側に積層され、他方の金属酸化物層3は、金属酸化物層4の表側に積層されている。これらの金属酸化物層3，3は、銀系薄膜層4を挟むように形成されている。

[0040] なお、複数の金属酸化物層のうち、最も表側に配されるもの（つまり、基材層から最も離れた位置に配されるもの）を、特に「表面側金属酸化物層」と称する。例えば、図1において、最も表側に配される金属酸化物層3が、表面側光金属酸化物層30となる。

[0041] また、基材層2に最も近い位置に配される金属酸化物層3は、基材層2上

に直接、形成されている。

[0042] 金属酸化物層 3 を構成する材質（金属酸化物）としては、アルミ添加酸化亜鉛、チタン添加酸化亜鉛、亜鉛添加酸化インジウム、酸化ニオブからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属酸化物が使用される。金属酸化物層 3 が、このような金属酸化物から形成されると、透明導電性積層体が高温多湿環境下で使用されても、銀系薄膜層 4 に含まれる銀成分の凝集やマイグレーション現象等の発生を抑制することができる。なお、本発明の目的を損なわない限り、金属酸化物層 3 は、上述した金属酸化物以外の物質を含有してもよい。

[0043] なお、金属酸化物がアルミ添加酸化亜鉛からなる場合、酸化亜鉛中のアルミニウム元素の含有率は、0.1～20 原子%が好ましい。

[0044] また、金属酸化物がチタン添加酸化亜鉛からなる場合、酸化亜鉛中のチタン元素の含有率は、0.1～20 原子%が好ましい。

[0045] また、金属酸化物が亜鉛添加酸化インジウムからなる場合、酸化インジウム中の亜鉛元素の含有率は、0.1～20 原子%が好ましい。

[0046] また、金属酸化物層 3 は、銀系薄膜層 4 と比べて、可視光の屈折率が高く設定されることが好ましい。金属酸化物層 3 の屈折率（波長：589.3 nm）は、例えば、1.9 以上に設定されることが好ましい。

[0047] また、金属酸化物層 3 の厚み（単層の厚み）は、例えば、20 nm～70 nm に設定される。なお、表面側金属酸化物層の厚みは、少なくとも 20 nm 以上に設定される。表面側金属酸化物層の厚みが、このような範囲であると、透明導電性積層体が高温多湿環境下で使用されても、銀系薄膜層に含まれる銀成分の凝集やマイグレーション現象等の発生を抑制することができる。

[0048] 本実施形態の場合、複数の金属酸化物層は、互いに同じ材質からなる。なお、本発明の目的を損なわない限り、金属酸化物層同士が互いに異なる材質から構成されてもよい。

[0049] （成膜方法）

銀系薄膜層 4、及び金属酸化物層 3、3 を基材層 2 上に成膜する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択される。成膜方法としては、例えば、真空蒸着法（電子線ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法）、スパッタリング法、イオンプレーティング法、イオンビーム法、イオンアシスト法、レーザーアブレーション法等の物理的気相成長（PVD）法、熱CVD法、光CVD法、プラズマCVD法等の化学的気相成長（CVD）法等が挙げられる。これらの中でも、物理的気相成長（PVD）法が好ましく、基材層 2 に対して金属酸化物層 3 等を確実に積層し易い等の理由により、スパッタリング法が特に好ましい。

[0050] また、スパッタリング法としては、成膜レートの高いDCスパッタリング法が好ましい。なお、スパッタリング法により多層成膜する場合、1つのチャンバで複数のターゲットから交互又は順番に成膜する1チャンバ法であってもよいし、複数のチャンバで連続的に成膜するマルチチャンバ法であってもよいが、生産性及び材料コンタミネーションを防止する等の観点より、マルチチャンバ法が好ましい。

[0051] （その他の層）

透明導電性積層体は、本発明の目的を損なわない限り、上述した基材層 2、金属酸化物層 3、銀系薄膜層 4 以外に、その他の層を備えてもよい。例えば、基材層 2 の裏面側に、粘着剤層が形成されてもよい。このような粘着剤層は、被着体（例えば、窓ガラス）に対して透明導電性積層体が貼り付けられる際に利用される。

[0052] 前記粘着剤層に利用される粘着剤としては、特に制限はなく、例えば、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、ビニルアルキルエーテル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、ポリアミド系粘着剤、ウレタン系粘着剤、フッ素系粘着剤、エポキシ系粘着剤等の公知の粘着剤が挙げられる。粘着剤層の厚みも、特に制限はなく、目的に応じて適宜、設定される。

[0053] なお、前記粘着剤層の表面（粘着面）は、使用時まで（つまり、被着体に貼り付けられる前まで）は、剥離ライナーによって保護されてもよい。剥離

ライナーとしては、特に制限はなく、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルムや紙の表面に、シリコン系の剥離処理剤を塗布したもの等が挙げられる。

[0054] また、透明導電性積層体は、表面側金属酸化物層上に、ハードコート層等からなる保護層が形成されてもよい。

[0055] また、透明導電性積層体は、本発明の目的を損なわない限り、バリア層等を備えてもよい。

[0056] (保護層を含む透明導電性積層体)

図3は、他の実施形態に係る透明導電性積層体(保護層付き)1Xの構成を模式的に表した断面図である。この透明導電性積層体1Xは、図1に示される透明導電性積層体1の表側にある金属酸化物層3(表面側光金属酸化物層30)の外側に、保護層11を形成したものからなる。

[0057] 保護層は、透明導電性積層体の更なる耐久性(強度、湿熱耐久性、耐擦傷性等)の向上等を目的として、用いられる。

[0058] 図3に示される透明導電性積層体1Xのように、保護層11を備えると、耐摩耗性、強度、湿熱耐久性等が向上する。保護層を構成する材料としては、例えば、上述した平坦化層を構成する材料と同種のもの(例えば、紫外線硬化型のハードコート層)が利用される。

[0059] 保護層は、例えば、アクリル系モノマー、重合開始剤、有機溶剤等を混合してなる組成物を、硬化させたものからなる。アクリル系モノマーとしては、例えば、単官能アクリレート、2官能アクリレート、3官能以上のアクリレート等が用いられる。重合開始剤としては、紫外線等の光を受けてラジカルを生成する光重合開始剤、熱を受けてラジカルを生成する熱重合開始剤等が利用される。有機溶剤としては、例えば、メチルイソブチルケトン(MIBK)、酢酸エチル、トルエン等が利用される。なお、保護層を形成するための前記組成物には、更に、レベリング剤、密着剤(リン酸エステル化合物)、アクリル系オリゴマー等が添加されてもよい。アクリル系オリゴマーとしては、共重合アクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリ

レート、ポリウレタンアクリレート等が用いられてもよい。

[0060] 保護層の厚みは、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下に設定されることがこのましい。保護層の厚みがこのような範囲であると、例えば、車載用途等で必要とされる長期信頼性（後述の評価7：湿熱耐久性2）が確保される。また、保護層の厚みがこのような範囲であると、透明導電性積層体の表面抵抗率を $10^9\ \Omega/\square$ 以下にすることができ、その結果、静電気拡散機能によりホコリ等の付着を防止することができる。なお、保護層の厚みが $1\ \mu\text{m}$ 未満になると、透明導電性積層体の湿熱耐久性が損なわれる。また、保護層の厚みが、 $3\ \mu\text{m}$ を超えると、透明導電性積層体の表面抵抗率が大きくなり、静電気拡散性が確保されない。

[0061] なお、保護層を構成する材料中には、本発明の目的を損なわない限り、レベリング剤等の各種添加剤が添加されてもよい。

[0062] なお、透明導電性積層体に保護層を設けると、透明導電性積層体を構成する各種材料の屈折率等の影響により、透明導電性積層体に光の干渉縞が現れる場合がある。透明導電性積層体の用途によっては、そのような干渉縞が現れても問題はないが、干渉縞は発生しない方が好ましい。

[0063] 透明導電性積層体が保護層を備える場合、金属酸化物層としては、亜鉛添加酸化インジウム、アルミ添加酸化亜鉛が好ましく、特に、亜鉛添加酸化インジウムが好ましい。

[0064] （複数の銀系薄膜層を含む透明導電性積層体）

図4は、複数の銀系薄膜層4，4を有する他の実施形態に係る透明導電性積層体1Bの構成を模式的に表した断面図である。この透明導電性積層体1Bは、2層の銀系薄膜層（熱線反射層）4，4を備えており、基材層2に近い第1層目の銀系薄膜層4は、基材層2に近い第1層目の金属酸化物層3と、第2層目の金属酸化物層3との間で挟まれている。また、表側に配される第2層目の銀系薄膜層4は、第2層目の金属酸化物層3と、表側に配される第3層目の金属酸化物層3との間で挟まれている。なお、この場合、第3層目の金属酸化物層が、表面側金属酸化物層となる。

[0065] このように本発明の透明導電性積層体は、複数層（２層以上）の銀系薄膜層を備える構成であってもよい。

[0066] （可視光透過率）

透明導電性積層体の可視光透過率は、特に制限されないが、例えば、５０％以上が好ましく、６０％以上がより好ましい。可視光透過率は、ＪＩＳ Ａ ５ ７ ５ ９ に準拠して測定することができる。

[0067] （効果・用途等）

本発明の透明導電性積層体は、耐久性に優れている。そのため、高温高湿条件下（例えば、温度８５℃、湿度８５％ＲＨ）で使用しても、銀系薄膜層中に含まれる銀成分に由来する斑点状の欠陥の発生が抑制される。

[0068] 本発明の透明導電性積層体は、例えば、電磁波シール部材、電極部材等に利用される。また、透明導電性積層体は、可撓性を備えているため、平面状の被着体のみならず、湾曲面状の被着体に対しても貼り付けることが可能である。

[0069] ここで、図５を参照しつつ、透明導電性積層体の具体的な応用例を説明する。図５は、透明導電性積層体１Ｃ，１Ｃを応用した調光フィルム１０の構成を模式的に表した断面図である。調光フィルム１０は、電圧の印加の有無に応じて光の透過率を変化させるフィルムであり、建築物、車両等の窓ガラスに貼り付ける形で利用される。

[0070] 調光フィルム１０は、一对の透明導電性積層体１Ｃ，１Ｃと、一对の透明導電性積層体１Ｃ，１Ｃの間に介在される透明なマトリックスポリマー層６と、マトリックスポリマー層６中に分散されている複数の液晶カプセル７とを備えている。液晶カプセル７は、マイクロカプセル内に液晶分子が封入されたものである。

[0071] 透明導電性積層体１Ｃは、樹脂フィルム等を含む基材層２と、基材層２上に積層される電極層５とを備えている。電極層５は、銀系薄膜層と金属酸化物層の積層物からなる。一对の透明導電性積層体１Ｃ，１Ｃは、互いの電極層５，５同士が対向する形で、マトリックスポリマー層６を挟んでいる。な

お、一对の電極層 5， 5 は、バッテリー 8 及びスイッチ 9 を介して 互いに接続されている。

[0072] 調光フィルム 10 のスイッチ 9 が開状態（OFF 状態）の場合、一对の電極層 5， 5 の間に電位差は発生しないため、マイクロカプセル内の液晶分子がランダムに並んだ状態となる。そのため、スイッチ 9 が開状態の調光フィルム 10 では、液晶カプセル 7 が光の透過を妨げるように機能する。

[0073] これに対し、調光フィルム 10 のスイッチが閉状態（ON 状態）の場合、一对の電極層 5， 5 の間に電位差が生じ、マイクロカプセル内の液晶分子が一对の電極 5， 5 の並び方向（調光フィルム 10 の厚み方向）に沿う形で配向する。そのため、スイッチ 9 が閉状態の調光フィルム 10 では、液晶カプセル 7 が光を透過させるように機能する。

[0074] このように、本発明の透明導電性積層体は、調光フィルムを構成する部材として利用することができる。また、このような部材を、フレキシブル性を備える（透過率を制御することで、透過率が低い場合に投影映像を映し出すことが可能な）スクリーン（所謂、アクティブスクリーン）として利用することも可能である。

[0075] 透明導電性積層体は、例えば、建物の窓ガラスに室内側から貼り付けて熱線反射部材として使用される。その際、透明導電性積層体は、基材層側が窓ガラスを向く形で貼り付けられる。

[0076] 本発明の透明導電性積層体は、建物の窓ガラスの室内側のみならず、必要に応じて、窓ガラスの外側に貼り付けられてもよい。また、透明導電性積層体は、建物の窓ガラスのみならず、車両（例えば、自動車、電車）、船舶等の乗り物の窓ガラス等、種々の窓ガラスや透明部材に貼り付けて、遮熱及び断熱用途に用いることができる。

実施例

[0077] 以下、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

[0078] なお、以下に示される実施例、及び比較例では、ロール・トゥ・ロール方

式のマグネトロンスパッタリング装置を用いて、基材層上に各層を成膜した。また、スパッタリング装置の各チャンバー内に供給されるガス（例えば、アルゴンガス及び酸素ガス）の流量は、所定のマスフローコントローラを用いて適宜、調節した。金属酸化物層の膜中に含まれる酸素量はスパッタリング成膜時の酸素ガス導入量で調整した。

[0079] 〔実施例 1〕

基材層として、両面にアクリル系樹脂からなる平坦化層が形成された厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ 、かつ十点平均表面粗さ (R_z) が 13 nm の平坦化層付き PET フィルムを用意した。その平坦化層付き PET フィルムの一方向の面上に、スパッタリングにより、アルミ添加酸化亜鉛の膜からなる第 1 層目の金属酸化物層を形成した。次いで、第 1 層目の金属酸化物層上に、スパッタリングにより、銀パラジウム合金の膜からなる銀系薄膜層を形成し、更に、その銀系薄膜層上に、アルミ添加酸化亜鉛の膜からなる第 2 層目の金属酸化物層（表面側金属酸化物層）を形成した。このようにして、実施例 1 の透明導電性積層体を作製した。この透明導電性積層体を構成する各層の厚みは、表 1 に示される通りである。透明導電性積層体の各層の厚み等は、蛍光 X 線分析（リガク社製、ZSX-100e）によって測定した。また、基材層の表面粗さ R_z は、走査型プローブ顕微鏡（製品名「SPM9600」、株式会社島津製作所製）を用いて測定した。なお、以降の実施例、比較例についても同様にして、基材層の表面粗さ R_z 、透明導電性積層体の各層の厚み等を測定した。実施例 1 におけるスパッタリングの成膜条件は、以下の通りである。

[0080] <成膜条件：各金属酸化物層>

ターゲット：AZOターゲット（AGCセラミックス社製）、成膜圧力： 0.4 Pa 、DC パワー： $2.5\text{ W}/\text{cm}^2$

<成膜条件：銀系薄膜層>

ターゲット：パラジウムを 1 原子%含有する銀、成膜圧力： 0.4 Pa 、DC パワー： $0.6\text{ W}/\text{cm}^2$

[0081] 〔実施例 2〕

基材層として、両面にアクリル系樹脂からなる平坦化層が形成された厚み $125\ \mu\text{m}$ 、かつ十点平均表面粗さ (R_z) が $13\ \text{nm}$ の平坦化層付き PET フィルムを用意した。その平坦化層付き PET フィルムの一方の面上に、スパッタリングにより、チタン添加酸化亜鉛の膜からなる第 1 層目の金属酸化物層を形成した。次いで、第 1 層目の金属酸化物層上に、スパッタリングにより、銀パラジウム合金の膜からなる銀系薄膜層を形成し、更に、その銀系薄膜層上に、チタン添加酸化亜鉛の膜からなる第 2 層目の金属酸化物層（表面側金属酸化物層）を形成して、透明導電性積層体を作製した。スパッタリングの成膜条件は、以下の通りである。

[0082] <成膜条件：各金属酸化物層>

ターゲット：SZOターゲット（Ti を 5 原子%含有する ZnO、AGC セラミックス社製）、成膜圧力： $0.4\ \text{Pa}$ 、DC パワー： $2.5\ \text{W}/\text{cm}^2$

<成膜条件：銀系薄膜層>

ターゲット：パラジウムを 1 原子%含有する銀、成膜圧力： $0.4\ \text{Pa}$ 、DC パワー： $0.6\ \text{W}/\text{cm}^2$

[0083] [実施例 3]

基材層として、実施例 2 と同じ平坦化層付き PET フィルム（厚み： $125\ \mu\text{m}$ 、 R_z ： $13\ \text{nm}$ ）を用意した。その平坦化層付き PET フィルムの一方の面上に、スパッタリングにより、亜鉛添加酸化インジウムの膜からなる第 1 層目の金属酸化物層を形成した。次いで、第 1 層目の金属酸化物層上に、スパッタリングにより、銀パラジウム合金の膜からなる金属酸化物層を形成し、更に、その銀系薄膜層上に、亜鉛添加酸化インジウムの膜からなる第 2 層目の金属酸化物層（表面側金属酸化物層）を形成して、透明導電性積層体を作製した。スパッタリングの成膜条件は、以下の通りである。

[0084] <成膜条件：各金属酸化物層>

ターゲット：IZOターゲット（出光興産株式会社製）、成膜圧力： $0.4\ \text{Pa}$ 、DC パワー： $2.5\ \text{W}/\text{cm}^2$

<成膜条件：銀系薄膜層>

ターゲット：パラジウムを1原子%含有する銀、成膜圧力：0.4 Pa、
DCパワー：0.6 W/cm²

[0085] [実施例4]

基材層として、実施例2と同じ平坦化層付きPETフィルム（厚み：125 μm、Rz：13 nm）を用意した。その平坦化層付きPETフィルムの一方向の面上に、スパッタリングにより、酸化ニオブの膜からなる第1層目の金属酸化物層を形成した。次いで、第1層目の金属酸化物層上に、スパッタリングにより、銀パラジウム合金の膜からなる銀系薄膜層を形成し、更に、その銀系薄膜層上に、酸化ニオブの膜からなる第2層目の金属酸化物層（表面側金属酸化物層）を形成して、透明導電性積層体を作製した。スパッタリングの成膜条件は、以下の通りである。

[0086] <成膜条件：各金属酸化物層>

ターゲット：NBOターゲット（AGCセラミック社製）、成膜圧力：0.4 Pa、DCパワー：2.5 W/cm²

<成膜条件：銀系薄膜層>

ターゲット：パラジウムを1原子%含有する銀、成膜圧力：0.4 Pa、
DCパワー：0.6 W/cm²

[0087] [実施例5]

基材層として、両面にハードコート層が形成されていないPETフィルム（厚み：50 μm、Rz：50 nm）を用意した。その平坦化層付きPETフィルムの一方向の面上に、スパッタリングにより、アルミ添加酸化亜鉛の膜からなる第1層目の金属酸化物層を形成した。次いで、第1層目の金属酸化物層上に、スパッタリングにより、銀パラジウム合金の膜からなる銀系薄膜層を形成し、更に、その銀系薄膜層上に、アルミ添加酸化亜鉛の膜からなる第2層目の金属酸化物層（表面側金属酸化物層）を形成した。このようにして、実施例1の透明導電性積層体を作製した。この透明導電性積層体を構成する各層の厚みは、表1に示される通りである。スパッタリングの成膜条件は、以下の通りである。

[0088] <成膜条件：各金属酸化物層>

ターゲット：AZOターゲット（AGCセラミックス社製）、成膜圧力：
0.4 Pa、DCパワー：2.5 W/cm²

<成膜条件：銀系薄膜層>

ターゲット：パラジウムを1原子%含有する銀、成膜圧力：0.4 Pa、
DCパワー：0.6 W/cm²

[0089] [比較例1]

基材層として、実施例2と同じ平坦化層付きPETフィルム（厚み：125 μm、Rz：13 nm）を用意した。その平坦化層付きPETフィルムの一方の面上に、スパッタリングにより、錫添加酸化インジウムの膜からなる第1層目の金属酸化物層を形成した。次いで、第1層目の金属酸化物層上に、スパッタリングにより、銀パラジウム合金の膜からなる銀系薄膜層を形成し、更に、その銀系薄膜層上に、錫添加酸化インジウムからなる第2層目の金属酸化物層を形成して、透明導電性積層体を作製した。スパッタリングの成膜条件は、以下の通りである。

[0090] <成膜条件：各金属酸化物層>

ターゲット：ITOターゲット（三井金属鉱業株式会社製）、成膜圧力：
0.4 Pa、DCパワー：2.5 W/cm²

<成膜条件：銀系薄膜層>

ターゲット：パラジウムを1原子%含有する銀、成膜圧力：0.4 Pa、
DCパワー：0.6 W/cm²

[0091] [比較例2]

基材層として、両面にハードコート層が形成されていないPETフィルム（厚み：100 μm、Rz：127 nm）を用意した。

PETフィルム的一方の面上に、スパッタリングにより、酸化ニオブの膜からなる第1層目の金属酸化物層を形成した。次いで、第1層目の金属酸化物層上に、スパッタリングにより、銀パラジウム合金の膜からなる銀系薄膜層を形成し、更に、その銀系薄膜層上に、酸化ニオブの膜からなる第2層目

の金属酸化物層を形成して、透明導電性積層体を作製した。スパッタリングの成膜条件は、以下の通りである。

[0092] <成膜条件：各金属酸化物層>

ターゲット：NBOターゲット（AGCセラミック社製）、成膜圧力：0.4 Pa、DCパワー：2.5 W/cm²

<成膜条件：銀系薄膜層>

ターゲット：パラジウムを1原子%含有する銀、成膜圧力：0.4 Pa、DCパワー：0.6 W/cm²

[0093] [比較例3]

基材層として、実施例2と同じ平坦化層付きPETフィルム（厚み：125 μm、Rz：13 nm）を用意した。その平坦化層付きPETフィルムの一方の面上に、スパッタリングにより、亜鉛添加酸化インジウムの膜からなる第1層目の金属酸化物層を形成した。次いで、第1層目の金属酸化物層上に、スパッタリングにより、銀パラジウム合金の膜からなる第1層目の銀系薄膜層を形成し、更に、その銀系薄膜層上に、亜鉛添加酸化インジウムの膜からなる第2層目の金属酸化物層を形成した。そして、第2層目の金属酸化物層上に、第2層目の銀系薄膜層を形成し、更にその銀系薄膜層上に、亜鉛添加酸化インジウムの膜からなる第3層目の金属酸化物層を形成して、透明導電性積層体を作製した。スパッタリングの成膜条件は、以下の通りである。

[0094] <成膜条件：各金属酸化物層>

ターゲット：IZOターゲット（出光興産株式会社製）、成膜圧力：0.4 Pa、DCパワー：2.5 W/cm²

<成膜条件：銀系薄膜層>

ターゲット：パラジウムを1原子%含有する銀、成膜圧力：0.4 Pa、DCパワー：0.6 W/cm²

[0095] [評価1：可視光透過率]

実施例1～5及び比較例1～3における各透明導電性積層体の可視光透過

率（波長範囲：380nm～780nm）を、JIS A5759に準拠して測定した。なお、測定に用いた装置は、日本分光社製、UV-3010であった。可視光透過率の結果は、表1に示した。

[0096] 〔評価2：湿熱耐久性1〕

実施例1～5及び比較例1～3における各透明導電性積層体から、それぞれ試験サンプル（縦5cm、横5cmの正方形）を作製した。各試験サンプルを、成膜面側が貼り合わせられる形で、透明光学粘着フィルムを用いてスライドガラスにラミネートした状態で、温度85℃、湿度85%RHの湿環境下におき、時間の経過と共に、試験サンプルに直径が0.5mm以上の欠陥が形成されるか否かを目視で確認し、各試験サンプルの湿熱耐久性を評価した。評価基準は、以下のとおりである。評価結果は、表1に示した。

[0097] <評価基準>

「◎」：経過時間が500時間を超えても欠陥が発生しなかった場合（特に優れた湿熱耐久性を備える場合）

「○」：経過時間が250時間を超えかつ500時間以内に欠陥が発生した場合（優れた湿熱耐久性を備える場合）

「×」：経過時間が250時間以内に欠陥が発生した場合（湿熱耐久性が無い場合）

[0098]

[表1]

	基材層			金属酸化物層(1層目)		銀系薄膜層		金属酸化物層(2層目)		可視光透過率(%)	湿熱耐久性1
	材質	厚み(μm)	Rz(nm)	材質	厚み(nm)	材質	厚み(nm)	材質	厚み(nm)		
実施例	1	PET(HC付)	50	13	アルミ添加酸化亜鉛	45	銀パラジウム合金	13	アルミ添加酸化亜鉛	45	◎
	2	PET(HC付)	125	13	チタン添加酸化亜鉛	28	銀パラジウム合金	13	チタン添加酸化亜鉛	28	◎
	3	PET(HC付)	125	13	亜鉛添加酸化インジウム	30	銀パラジウム合金	13	亜鉛添加酸化インジウム	30	◎
	4	PET(HC付)	125	13	酸化ニオブ	30	銀パラジウム合金	13	酸化ニオブ	30	◎
	5	PET	50	50	アルミ添加酸化亜鉛	49	銀パラジウム合金	13	アルミ添加酸化亜鉛	49	○
比較例	1	PET(HC付)	125	13	錫添加酸化インジウム	29	銀パラジウム合金	12	錫添加酸化インジウム	29	×
	2	PET	100	127	酸化ニオブ	30	銀パラジウム合金	13	酸化ニオブ	30	×
	3	PET(HC付)	125	13	亜鉛添加酸化インジウム(1層目)	19	銀パラジウム合金(1層目)	5	亜鉛添加酸化インジウム(2層目)	70	×
						銀パラジウム合金(2層目)	5	亜鉛添加酸化インジウム(3層目)	19		

[0099] 表1に示されるように、実施例1～5の各透明導電性積層体は、何れも湿

熱耐久性に優れる結果となった。特に、実施例 1～4 の各透明導電性積層体は、湿熱耐久試験において、500 時間以上経過した後も、欠陥が発生することが抑制された。

[0100] これに対し、比較例 1～3 の透明導電性積層体では、250 時間以内に、斑点状に欠陥が発生した。比較例 1 の透明導電性積層体は、金属酸化物層として錫添加酸化インジウム (ITO) を使用するものである。このような材質からなる金属酸化物層では、銀系薄膜層に含まれる銀成分に由来する欠陥を抑制することができないことが確かめられた。

[0101] また、比較例 2 の透明導電性積層体は、基材層の表面粗さ (R_z) が、127 nm であり、基材層の表面が粗くなっている。金属酸化物層や銀系薄膜層の厚みは、基材層と比べると非常に小さいため、基材層の表面が粗いと、基材層の表面上に形成した金属酸化物層や銀系薄膜層にピンホールが発生したり、積層構造が形成されず銀成分が露出している個所が存在すると推測される。そして、そのような個所が起点となって、銀成分に由来する欠陥が発生したものと推測される。

[0102] また、比較例 3 の透明導電性積層体は、3 つの金属酸化物層のうち、最も表側に配される 3 番目の金属酸化物層 (表面側金属酸化物層) の厚みが 19 nm となっている。このように、最も表側に配される金属酸化物層 (表面側金属酸化物層) の厚みが薄いと、銀系薄膜層に含まれる銀成分に由来する欠陥を抑制することができないことが確かめられた。

[0103] [実施例 6]

基材層として、実施例 3 と同様の平坦化層付き PET フィルムを用意した。その平坦化層付き PET フィルムの一方の面上に、実施例 3 と同様の条件で、スパッタリングにより、亜鉛添加酸化インジウムの膜からなる第 1 層目の金属酸化物層、銀パラジウム合金の膜からなる金属酸化物層、及び亜鉛添加酸化インジウムの膜からなる第 2 層目の金属酸化物層 (表面側金属酸化物層) をこの順で形成した。そして更に、第 2 層目の金属酸化物層上に、紫外線硬化型のアクリル系樹脂からなる保護層 (厚み: 1 μ m) を形成して、透

明導電性積層体を得た。この透明導電性積層体を構成する各層の厚みは、表 2 に示される通りである。また、以降の実施例、比較例の透明導電性積層体を構成する各層の厚みも、表 2 に示される。

[0104] なお、上記保護層は、3 官能以上のアクリルモノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（商品名「A-DPH」、新中村化学工業製）を 100 重量部、酸化膜との密着剤として、リン酸エステル化合物（商品名「PM-21」、日本化薬製）を 3 重量部、光重合開始剤として、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（商品名「イルガキュア 184」、BASF 社製）を 5 重量部、及び希釈剤として酢酸エチルを 160 重量部配合してなる組成物を、バーコーターにて第 2 層目の金属酸化物層上に塗工し、金属酸化物層上の塗膜に紫外線を照射することで形成した。

[0105] [実施例 7]

保護層の厚みを $3\ \mu\text{m}$ に変更したこと以外は、実施例 6 と同様にして、透明導電性積層体を作製した。

[0106] [実施例 8]

基材層として、実施例 1 と同様の平坦化層付き PET フィルムを用意した。その平坦化層付き PET フィルムの一方の面上に、実施例 1 と同様の条件で、スパッタリングにより、アルミ添加酸化亜鉛の膜からなる第 1 層目の金属酸化物層、銀パラジウム合金の膜からなる銀系薄膜層、及びアルミ添加酸化亜鉛の膜からなる第 2 層目の金属酸化物層（表面側金属酸化物層）をこの順で形成した。そして更に、第 2 層目の金属酸化物層上に、紫外線硬化型のアクリル系樹脂からなる保護層（厚み： $1\ \mu\text{m}$ ）を形成して、透明導電性積層体を得た。

[0107] [比較例 4]

保護層の厚みを $0.6\ \mu\text{m}$ に変更したこと以外は、実施例 6 と同様にして、透明導電性積層体を作製した。

[0108] [比較例 5]

保護層の厚みを $5\ \mu\text{m}$ に変更したこと以外は、実施例 6 と同様にして、透

明導電性積層体を作製した。

[0109] 〔比較例 6〕

基材層として、実施例 2 と同様の平坦化層付き P E T フィルムを用意した。その平坦化層付き P E T フィルムの一方の面上に、実施例 2 と同様の条件で、スパッタリングにより、チタン添加酸化亜鉛の膜からなる第 1 層目の金属酸化物層、銀パラジウム合金の膜からなる銀系薄膜層、及びチタン添加酸化亜鉛の膜からなる第 2 層目の金属酸化物層（表面側金属酸化物層）をこの順で形成した。そして更に、第 2 層目の金属酸化物層上に、実施例 6 と同様、紫外線硬化型のアクリル系樹脂からなる保護層（厚み：1 μ m）を形成して、透明導電性積層体を得た。

[0110] 〔比較例 7〕

基材層として、実施例 4（実施例 2）と同じ平坦化層付き P E T フィルム（厚み：125 μ m、Rz：13 nm）を用意した。その平坦化層付き P E T フィルムの一方の面上に、実施例 4 と同様の条件で、スパッタリングにより、酸化ニオブの膜からなる第 1 層目の金属酸化物層、銀パラジウム合金の膜からなる銀系薄膜層、及び酸化ニオブの膜からなる第 2 層目の金属酸化物層（表面側金属酸化物層）をこの順で形成した。そして更に、第 2 層目の金属酸化物層上に、実施例 6 と同様、紫外線硬化型のアクリル系樹脂からなる保護層（厚み：1 μ m）を形成して、透明導電性積層体を得た。

[0111] 〔比較例 8〕

基材層として、比較例 1（実施例 2）と同じ平坦化層付き P E T フィルム（厚み：125 μ m、Rz：13 nm）を用意した。その平坦化層付き P E T フィルムの一方の面上に、比較例 1 と同様の条件で、スパッタリングにより、錫添加酸化インジウムの膜からなる第 1 層目の金属酸化物層、銀パラジウム合金の膜からなる銀系薄膜層、及び錫添加酸化インジウムからなる第 2 層目の金属酸化物層をこの順で形成した。そして更に、第 2 層目の金属酸化物層上に、実施例 6 と同様、紫外線硬化型のアクリル系樹脂からなる保護層

(厚み：1 μm) を形成して、透明導電性積層体を得た。

[0112] 〔比較例 9〕

基材層として、実施例 2 と同じ平坦化層付き PET フィルム (厚み：125 μm 、 R_z ：13 nm) を用意した。その平坦化層付き PET フィルムの一方の面上に、スパッタリングにより、銅の膜からなる金属層を形成した。そして更に、その金属層上に、実施例 6 と同様、紫外線硬化型のアクリル系樹脂からなる保護層 (厚み：1 μm) を形成して、透明導電性積層体を得た。スパッタリングの成膜条件は、以下の通りである。

[0113] <成膜条件：金属層>

ターゲット：Cu ターゲット (東洋サクセス株式会社製)、成膜圧力：0.4 Pa、DC パワー：2.5 W/cm²

[0114] 〔評価 3：可視光透過率〕

実施例 6～8 及び比較例 4～9 における各透明導電性積層体の可視光透過率 (波長範囲：380 nm～780 nm) を、上記実施例 1 等と同様、JIS A 5759 に準拠して測定した。可視光透過率の結果は、表 3 に示した。なお、保護層を備えた透明導電性積層体の場合、可視光透過率が 50% 以上であると、可視光透過性に優れると言える。

[0115] 〔評価 4：外観〕

実施例 6～8 及び比較例 4～9 における各透明導電性積層体について、干渉縞の有無を目視で確認した。結果は、表 3 に示した。なお、表 3 において、干渉縞がない場合を「○」で表し、干渉縞がある場合を「×」で表した。

[0116] 〔評価 5：シールド特性〕

実施例 6～8 及び比較例 4～9 における各透明導電性積層体から、それぞれ試験サンプル (縦 12 cm、横 12 cm の正方形) を作製した。各試験サンプルを、送信用の治具と、受信用の治具との間に入れ、KEC 法に従って、周波数が 300 MHz～1000 MHz の UHF 帯のシールド効果 (dB) を連続的に測定した。また、各試験サンプルの比較対象として、各試験サンプルの保護層を除いたもの (比較試験サンプル) を用意し、比較試験サン

プルについても同様に、K E C法に従って、シールド効果（d B）を連続的に測定した。

- [0117] 保護層を設けることによるシールド効果の低下率（受信側での信号の減衰）が、前記U H F帯（3 0 0 M H z ～ 1 0 0 0 M H z の範囲）のすべてにおいて、マイナス1 0 %以内の場合、シールド効果に優れる（表3中、「○」と表記）と判断し、また、前記シールド効果の低下率が、前記U H F帯（3 0 0 M H z ～ 1 0 0 0 M H z の範囲）の何れかの周波数において、1 回でもマイナス1 0 %を下回った場合、シールド効果に問題がある（表3中、「×」と表記）と判断した。結果は、表3に示した。なお、表3には、参考として、周波数が3 0 0 M H z の場合の低下率（%）の値を記載した。各周波数における低下率の計算式は、以下のとおりである。

$$\text{低下率（\%）} = \{ (\text{保護層あり（d B）}) - (\text{保護層なし（d B）}) \} / (\text{保護層なし（d B）}) \times 100$$

- [0118] 〔評価6：静電気拡散性〕

実施例6～8及び比較例4～9における各透明導電性積層体について、定電圧印加／漏洩電流測定方式に従って、表面抵抗率を測定した。結果は、表3に示した。なお、表面抵抗率が1 0⁹Ω／□未満の場合、静電気拡散性に優れる（表3中、「○」と表記）と判断し、また、表面抵抗率が1 0⁹Ω／□以上の場合、静電気拡散性に問題がある（表2中、「×」と表記）と判断した。

- [0119] 〔評価7：湿熱耐久性2〕

実施例6～8及び比較例4～9における各透明導電性積層体から、それぞれ試験サンプル（縦5 c m、横5 c mの正方形）を作製した。各試験サンプルを、成膜面が曝露された状態で、温度8 5℃、湿度8 5 % R Hの湿環境下に1 0 0 0時間放置した。その後、各試験サンプルの外観を目視で観察し、0. 5 m m以上の欠陥形成（マイグレーションによる凝集）の有無を確認することで、各試験サンプルの湿熱耐久性を評価した。評価基準は、以下のとおりである。評価結果は、表3に示した。

[0120] <評価基準>

「○」：１０００時間経過後に、欠陥（マイグレーションによる凝集）が無かった場合（優れた湿熱耐久性を備える場合）

「×」：１０００時間経過後に、欠陥（マイグレーションによる凝集）が発生した場合（湿熱耐久性が無い場合）

[0121]

[表2]

	基材層			金属酸化物層(1層目)			銀系薄膜層			金属酸化物層(2層目)			保護層	
	材質	厚み (μm)	RZ (nm)	材質	厚み (nm)		材質	厚み (nm)		材質	厚み (nm)		材質	厚み (μm)
実施例	6 PET (HC付)	125	13	亜鉛添加酸化インジウム	30		銀ハランジウム合金	13		亜鉛添加酸化インジウム	30		UV硬化型HC	1
	7 PET (HC付)	125	13	亜鉛添加酸化インジウム	30		銀ハランジウム合金	13		亜鉛添加酸化インジウム	30		UV硬化型HC	3
	8 PET (HC付)	50	13	アルミ添加酸化亜鉛	45		銀ハランジウム合金	13		アルミ添加酸化亜鉛	45		UV硬化型HC	1
比較例	4 PET (HC付)	125	13	亜鉛添加酸化インジウム	30		銀ハランジウム合金	13		亜鉛添加酸化インジウム	30		UV硬化型HC	0.6
	5 PET (HC付)	125	13	亜鉛添加酸化インジウム	30		銀ハランジウム合金	13		亜鉛添加酸化インジウム	30		UV硬化型HC	5
	6 PET (HC付)	125	13	チタン添加酸化亜鉛	28		銀ハランジウム合金	13		チタン添加酸化亜鉛	28		UV硬化型HC	1
	7 PET (HC付)	125	13	酸化ニオブ	30		銀ハランジウム合金	13		酸化ニオブ	30		UV硬化型HC	1
	8 PET (HC付)	125	13	錫添加酸化インジウム	29		銀ハランジウム合金	12		錫添加酸化インジウム	29		UV硬化型HC	1
	9 PET (HC付)	125	13	銅	200		-	-		-	-		UV硬化型HC	1

[表3]

		可視光透過率 (%)	外観	シールド特性 〔300MHzでの 低下率(%)〕	静電気 拡散性 〔表面抵抗($\Omega/\square$)〕	湿熱耐久性 2
実施例	6	64.4	○	○ (-0.9%)	○ ($3.32 \times 10^7 \Omega/\square$)	○
	7	64.2	○	○ (-0.8%)	○ ($9.70 \times 10^8 \Omega/\square$)	○
	8	68.0	×	○ (-0.4%)	○ ($3.02 \times 10^7 \Omega/\square$)	○
比較例	4	64.8	○	○ (-0.4%)	○ ($1.15 \times 10^6 \Omega/\square$)	×
	5	64.3	○	○ (-0.5%)	×	○
	6	54.5	×	○ (-0.6%)	○ ($4.01 \times 10^7 \Omega/\square$)	×
	7	72.5	×	○ (-0.1%)	○ ($2.32 \times 10^7 \Omega/\square$)	×
	8	64.5	×	○ (-0.0%)	○ ($3.81 \times 10^7 \Omega/\square$)	×
	9	0.0	○	×	○ ($2.55 \times 10^7 \Omega/\square$)	○

[0123] 表3に示されるように、金属酸化物層が亜鉛添加酸化インジウムからなり、保護層を備える実施例6、7の各透明導電性積層体は、何れも、湿熱耐久性（評価7：湿熱耐久性2）に優れる結果となった。なお、上記評価7で行った湿熱耐久性2の試験は、上記評価2で行った湿熱耐久性1よりも過酷な条件である。また、実施例6、7は、可視光透過率、外観、シールド特性、静電気拡散性に優れる結果となった。

[0124] また、実施例8の場合、保護層を設けたことにより、透明導電性積層体に干渉縞が現れてしまったものの、それ以外の評価は、実施例6、7と同様、優れた結果となった。

[0125] また、比較例4の場合、保護層の厚みが薄いため、湿熱耐久性に問題が生じた。また、比較例5の場合、保護層の厚みが厚すぎるため、静電気拡散性に問題が生じた。

[0126] また、金属酸化物層がチタン添加酸化亜鉛からなる比較例6の場合、湿熱

耐久性に問題が生じた。また、比較例 6 の場合、保護層を設けたことで、干渉縞も形成された。

[0127] また、金属酸化物層が酸化ニオブからなる比較例 7 の場合、湿熱耐久性に問題が生じた。また、比較例 7 の場合、保護層を設けたことで、干渉縞も形成された。また、比較例 7 の場合、表面抵抗率が $10^9 \Omega/\square$ 以上となり、静電気拡散性に問題がある結果となった。

[0128] また、金属酸化物層が錫添加酸化インジウムからなる比較例 8 の場合、湿熱耐久性に問題が生じた。また、比較例 8 の場合、保護層を設けたことで、干渉縞も形成された。

[0129] 比較例 9 は、平坦化層付き PET フィルム上に、金属層（銅）と、保護層とをこの順で形成した透明導電性積層体の場合である。比較例 9 の場合、可視光透過率が 50 % 未満であり、また、シールド特性に問題がある結果となった。

[0130] ここで、シールド特性について言及する。通常の一般的なシールド用導電フィルムでは、絶縁保護膜の影響により、KEC 法によるシールド効果が著しく低下することが知られている。これに対し、実施例 6～8 の透明導電性積層体の場合、300 MHz～1000 MHz の UHF 帯の周波数帯域でシールド効果の低減を抑制することができる。

[0131] また、金属酸化物層の材料としては、実施例 6, 7 に示されるように、亜鉛添加酸化インジウムが最も好ましい。金属酸化物層として、亜鉛添加酸化インジウムを利用すると、保護層（ハードコート層）を形成することによる可視光透過率の低下が抑制され、しかも干渉縞の発生も防止される。

[0132] [評価 8：保護層の厚みと表面抵抗率との関係]

透明導電性積層体における保護層の厚み (μm) と、表面抵抗率 ($\Omega/\square$) との関係を、図 6 に示した。図 6 の横軸は、保護層の厚み (μm) を表し、縦軸は、表面抵抗率 ($\Omega/\square$) を表す。表面抵抗率は、静電気拡散性の評価と同様、定電圧印加／漏洩電流測定方式に従って測定したものである。

[0133] なお、保護層を備えていない場合（実施例 3、保護層の厚み：0 μm ）の

表面抵抗率は、 $4.98 \Omega/\square$ であり、保護層の厚みが $0.6 \mu\text{m}$ の場合（実施例4）の表面抵抗率は、 $1.15 \times 10^6 \Omega/\square$ であり、保護層の厚みが $1 \mu\text{m}$ の場合（実施例6）の表面抵抗率は、 $3.32 \times 10^7 \Omega/\square$ であり、保護層の厚みが $3 \mu\text{m}$ の場合（実施例7）の表面抵抗率は、 $9.70 \times 10^8 \Omega/\square$ であり、保護層の厚みが $5 \mu\text{m}$ の場合（比較例5）の表面抵抗率は、 $7.60 \times 10^9 \Omega/\square$ であり、保護層の厚みが $7 \mu\text{m}$ の場合の表面抵抗率は、 $4.13 \times 10^9 \Omega/\square$ であり、保護層の厚みが $14 \mu\text{m}$ の場合の表面抵抗率は、 $7.64 \times 10^{11} \Omega/\square$ であった。

[0134] 図6に示されるように、保護層の厚みが $3 \mu\text{m}$ 以下であれば、透明導電性積層体の表面抵抗率を、 $1.0 \times 10^9 \Omega/\square$ 未満に制御できることが確認された。

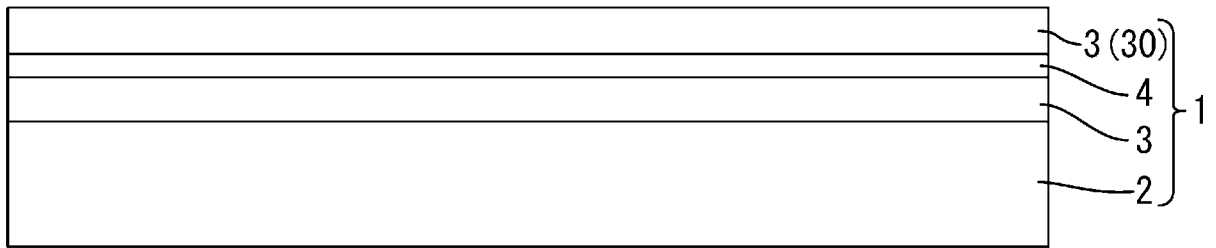
符号の説明

[0135] 1, 1B, 1C, 1X…透明導電性積層体、2, 2A…基材層、3…金属酸化物層（光学調整層）、30…表面側金属酸化物層、4…銀系薄膜層（熱線反射層）、11…保護層

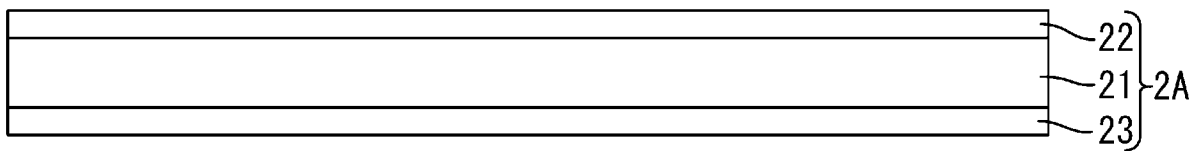
請求の範囲

- [請求項1] 樹脂フィルムを含み、少なくとも一方の面側の十点平均表面粗さが50nm以下である基材層と、
- アルミ添加酸化亜鉛、チタン添加酸化亜鉛、亜鉛添加酸化インジウム、酸化ニオブからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を各々が含み、前記一方の面側に互いに間隔を保つ形で配される複数層の金属酸化物層と、
- 銀又は銀合金の薄膜からなり、隣り合った前記金属酸化物層の間に介在される銀系薄膜層とを備え、
- 前記金属酸化物層のうち、前記基材層から最も離れた位置に配される表面側金属酸化物層の厚みが20nm以上である透明導電性積層体。
- [請求項2] 前記基材層が、前記樹脂フィルムと、前記樹脂フィルムの片面又は両面に積層された平坦化層との積層物からなる請求項1に記載の透明導電性積層体。
- [請求項3] 前記基材層の前記樹脂フィルムが、ポリエステル系フィルムからなる請求項1又は2に記載の透明導電性積層体。
- [請求項4] 前記銀系薄膜層の厚みが、6nm～30nmである請求項1～3の何れか一項に記載の透明導電性積層体。
- [請求項5] 前記表面側金属酸化物層の外側に積層される保護層を備える請求項1～4の何れか一項に記載の透明導電性積層体。
- [請求項6] 前記保護層の厚みが、1μm以上3μm以下である請求項5に記載の透明導電性積層体。
- [請求項7] 前記金属酸化物層が、亜鉛添加酸化インジウム、又はアルミ添加酸化亜鉛からなる請求項5又は6に記載の透明導電性積層体。

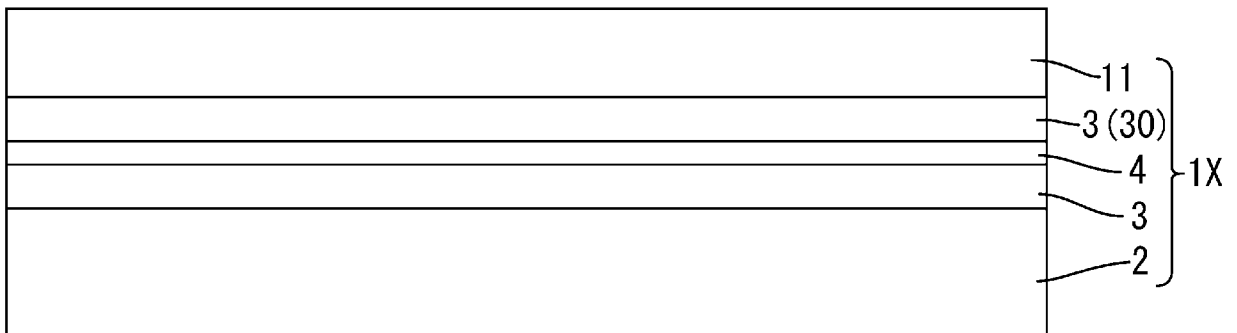
[図1]



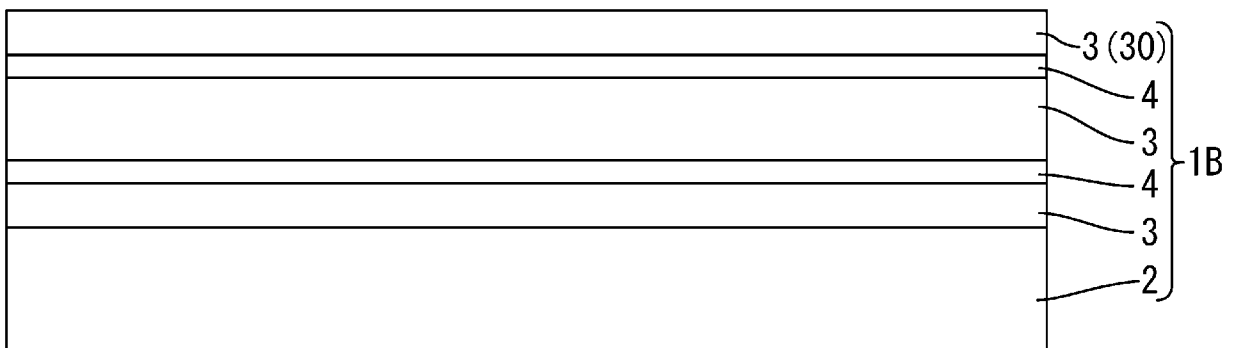
[図2]



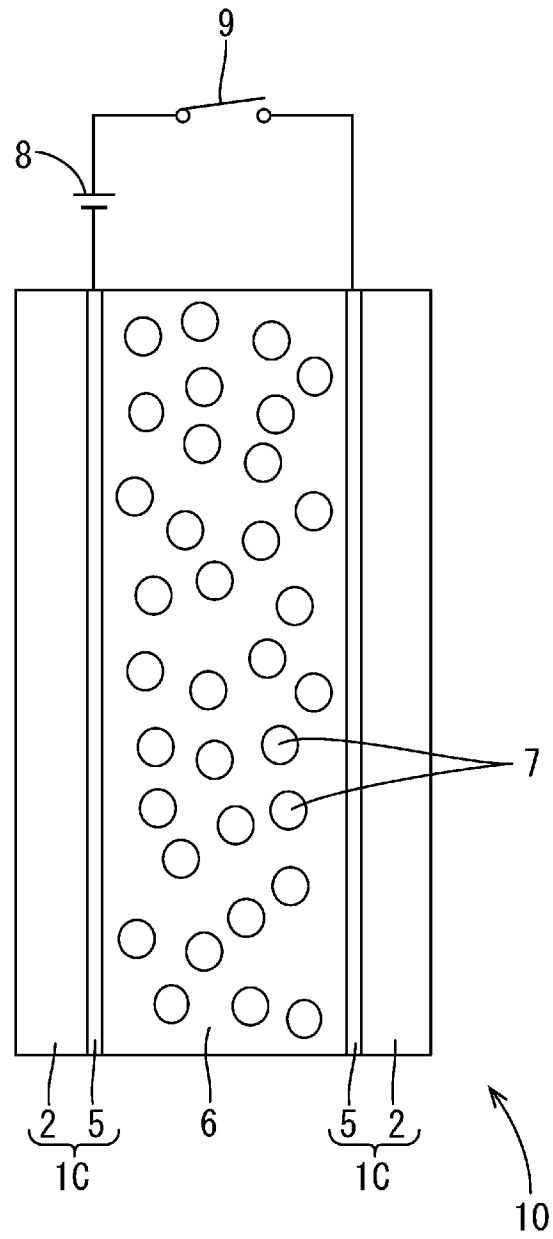
[図3]



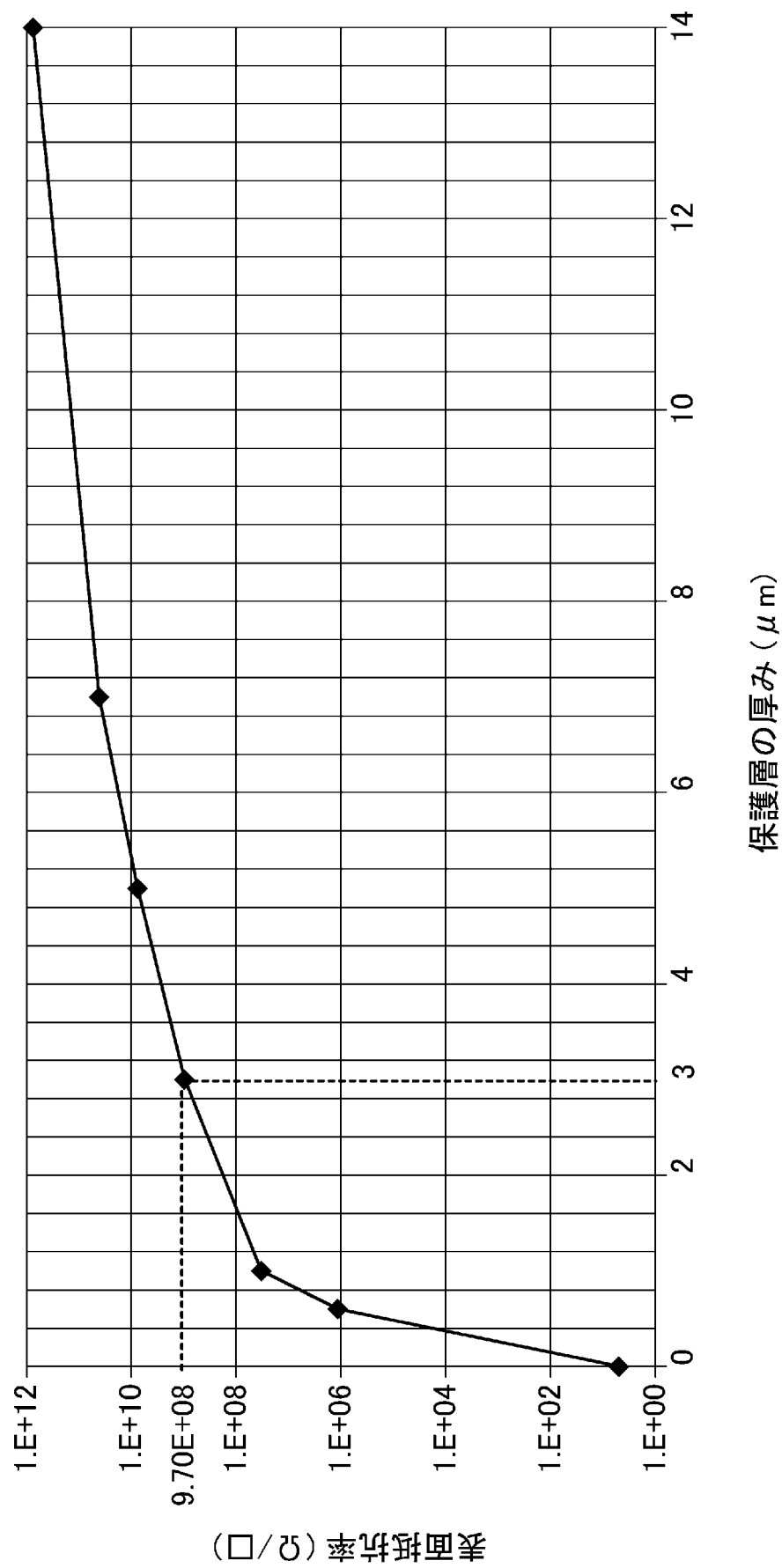
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012869

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B9/00(2006.01)i, H01B5/14(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)

B32B1/00-43/00, H01B5/14, G02B5/26

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/125512 A1 (Konica Minolta, Inc.),	1-4
Y	27 August 2015 (27.08.2015), claims; paragraphs [0035], [0055] to [0056], [0064], [0107]; table 2 (Family: none)	1-7
Y	JP 11-70610 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 16 March 1999 (16.03.1999), claims; paragraphs [0009] to [0012], [0034]; tables 1, 2 & US 2001/0030170 A1 claims; paragraphs [0034] to [0037], [0065]; tables 1, 2 & WO 1998/004406 A1 & TW 385375 B	1-7

☒ 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
09 June 2017 (09.06.17)

Date of mailing of the international search report
20 June 2017 (20.06.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012869

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-156927 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 15 June 2006 (15.06.2006), claims; paragraphs [0007], [0009], [0011] to [0013], [0017] (Family: none)	1-7
Y	WO 2005/020655 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 03 March 2005 (03.03.2005), claims; paragraphs [0016] to [0019], [0027] to [0032]; examples 1, 2 & US 2005/0095449 A1 claims; paragraphs [0028] to [0038], [0046] to [0053]; examples 1, 2 & US 2009/0004492 A1 & EP 1659845 A1 & DE 602004032247 D & KR 10-2006-0052892 A & CN 1839669 A & TW 200517046 A	1-7
Y	JP 2013-141753 A (Toray Industries, Inc.), 22 July 2013 (22.07.2013), claims; paragraphs [0009], [0014] to [0020] (Family: none)	5-7
A	JP 2000-294980 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 20 October 2000 (20.10.2000), claims; examples & US 2002/0086164 A1 claims; examples & EP 1043606 A1 & CN 1269699 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B9/00(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, H01B5/14, G02B5/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2015/125512 A1（コニカミノルタ株式会社）2015.08.27, 請求の範囲, [0035], [0055]-[0056], [0064], [0107], 表2（ファミリーなし）	1-4
Y		1-7
Y	JP 11-70610 A（旭硝子株式会社）1999.03.16, 特許請求の範囲, [0009]-[0012], [0034], 表1, 表2 & US 2001/0030170 A1, クレーム, [0034]-[0037], [0065], 表1, 表2 & WO 1998/004406 A1 & TW 385375 B	1-7

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

09.06.2017

国際調査報告の発送日

20.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

増田 亮子

4 S

9267

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-156927 A (旭硝子株式会社) 2006.06.15, 特許請求の範囲, [0007], [0009], [0011]-[0013], [0017] (ファミリーなし)	1-7
Y	WO 2005/020655 A1 (旭硝子株式会社) 2005.03.03, 請求の範囲, [0016]-[0019], [0027]-[0032], 実施例 1, 実施例 2 & US 2005/0095449 A1, クレーム, [0028]-[0038], [0046]-[0053], 実施例 1, 実施例 2 & US 2009/0004492 A1 & EP 1659845 A1 & DE 602004032247 D & KR 10-2006-0052892 A & CN 1839669 A & TW 200517046 A	1-7
Y	JP 2013-141753 A (東レ株式会社) 2013.07.22, 特許請求の範囲, [0009], [0014]-[0020] (ファミリーなし)	5-7
A	JP 2000-294980 A (日本板硝子株式会社) 2000.10.20, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2002/0086164 A1, クレーム, 実施例 & EP 1043606 A1 & CN 1269699 A	1-7