

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7629986号  
(P7629986)

(45)発行日 令和7年2月14日(2025.2.14)

(24)登録日 令和7年2月5日(2025.2.5)

(51)国際特許分類	F I	
H 1 0 N 30/857 (2023.01)	H 1 0 N	30/857
H 1 0 N 30/87 (2023.01)	H 1 0 N	30/87
H 1 0 N 30/06 (2023.01)	H 1 0 N	30/06
B 3 2 B 7/025(2019.01)	B 3 2 B	7/025
B 3 2 B 9/00 (2006.01)	B 3 2 B	9/00
		A
請求項の数 9 (全14頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2023-514600(P2023-514600)	(73)特許権者	000001100 株式会社クレハ 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号
(86)(22)出願日	令和4年3月30日(2022.3.30)	(74)代理人	100106002 弁理士 正林 真之
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/016326	(74)代理人	100120891 弁理士 林 一好
(87)国際公開番号	WO2022/220144	(74)代理人	100131705 弁理士 新山 雄一
(87)国際公開日	令和4年10月20日(2022.10.20)	(72)発明者	今治 誠 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内
審査請求日	令和5年7月18日(2023.7.18)	審査官	加藤 俊哉
(31)優先権主張番号	特願2021-69038(P2021-69038)		
(32)優先日	令和3年4月15日(2021.4.15)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 透明導電性圧電積層フィルム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

圧電フィルムと、その少なくとも一方の面に積層された導電体層とを備え、  
前記導電体層がインジウム又はインジウム化合物と、酸化タンタル及び/又は酸化ハフニウムとを含み、  
X線源としてCu - K ( = 1 . 5 4 1 8 ) を用いたX線回折測定において、2 が  $21^{\circ} \pm 2^{\circ}$  の範囲と  $31^{\circ} \pm 2^{\circ}$  の範囲のそれぞれに回折ピークを有し、  
ヘイズ値が2.0%以下である透明導電性圧電積層フィルム。

【請求項2】

前記導電体層は、スズ又はスズ化合物を含まない請求項1に記載の透明導電性圧電積層フィルム。

【請求項3】

2 が  $21^{\circ} \pm 2^{\circ}$  の範囲の回折ピークの強度が  $31^{\circ} \pm 2^{\circ}$  の範囲の回折ピークの強度以上である請求項1に記載の透明導電性圧電積層フィルム。

【請求項4】

前記導電体層側から測定した表面抵抗が  $200 \text{ } \Omega / \text{sq}$  以下である請求項1に記載の透明導電性圧電積層フィルム。

【請求項5】

前記導電体層が酸化インジウム、酸化ハフニウム、及び酸化タンタルのみから成る請求項1に記載の透明導電性圧電積層フィルム。

**【請求項 6】**

前記圧電フィルムの前記導電体層側の面に透明コーティング層をさらに備える請求項 1 に記載の透明導電性圧電積層フィルム。

**【請求項 7】**

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の透明導電性圧電積層フィルムを備えるデバイス。

**【請求項 8】**

(A) フッ素系樹脂を含有する透明圧電フィルムの少なくとも一方の面に、導電体層を形成して積層フィルムを得る工程と、

(B) 前記(A)工程で得られた積層フィルムを 85 ~ 130 でアニーリング処理する工程とを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の透明導電性圧電積層フィルムの製造方法。

10

**【請求項 9】**

前記(A)工程において、前記導電体層を形成する前に、前記透明圧電フィルムの前記導電体層を形成する側の面に透明コーティング層を形成し、前記透明コーティング層上に前記導電体層を形成する請求項 8 に記載の透明導電性圧電積層フィルムの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、透明導電性圧電積層フィルム及びそれを備えるデバイスに関する。

**【背景技術】**

20

**【0002】**

画像表示部に直接触れることにより、情報を入力できるデバイスとしてタッチパネルが広く用いられている。この代表的な形式として、透明電極と指との間に生じる電流容量の変化を利用した静電容量式タッチパネルがある(特許文献1)。

**【0003】**

タッチパネルに利用される位置検出センサには透明導電膜が使用されており、例えば、PETフィルムにITO(酸化インジウムスズ)を成膜した後、加熱処理(150 前後)によりITOの結晶性を高めることで、低抵抗及び高透過率を実現している。

**【先行技術文献】****【特許文献】**

30

**【0004】**

【文献】特開平5-324203号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

最近では、指などにより操作面がタッチされる際の位置と押圧を同時に検知する技術に注目が高まっており、圧電センサからなる押圧検出センサを組み合わせることで実現することが提案されている。

**【0006】**

しかしながら、圧電センサに使用される透明導電性圧電フィルムは、PETフィルムのように高温での加熱処理を行うと抵抗が悪化したりフィルムの色味を損なったりするため、タッチパネルでの使用が困難である。

40

**【0007】**

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、高い透明性と低抵抗を実現する透明導電性圧電積層フィルムを提供することを目的とする。

**【課題を解決するための手段】****【0008】**

本発明者は、圧電フィルムと、その少なくとも一方の面に積層された導電体層とを備え、特定の回折ピーク及びヘイズ値を有する透明導電性圧電積層フィルムであると、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明は以下

50

のものに関する。

【0009】

本発明は、圧電フィルムと、その少なくとも一方の面に積層された導電体層とを備え、X線回折測定において、 $21^\circ \pm 2^\circ$ の範囲と $31^\circ \pm 2^\circ$ の範囲のそれぞれに回折ピークを有し、ヘイズ値が2.0%以下である透明導電性圧電積層フィルムに関する。

【0010】

上記導電体層は、インジウム又はインジウム化合物と、インジウム及びスズ以外の金属又は該金属の化合物とを含むことが好ましい。

【0011】

$21^\circ \pm 2^\circ$ の範囲と $31^\circ \pm 2^\circ$ の範囲にそれぞれ有する上記回折ピークの回折強度がいずれも100cps以上であることが好ましい。

10

【0012】

上記透明導電性圧電積層フィルムは、上記導電体層側から測定した表面抵抗が $200 / \text{sq}$ 以下であることが好ましい。

【0013】

上記圧電フィルムは、フッ素系樹脂を含有することが好ましい。

【0014】

上記圧電フィルムの上記導電体層側の面に透明コーティング層をさらに備えることが好ましい。

【0015】

本発明はまた、上記透明導電性圧電積層フィルムを備えるデバイスに関する。

20

【0016】

本発明はまた、(A)フッ素系樹脂を含有する透明圧電フィルムの少なくとも一方の面に、導電体層を形成して積層フィルムを得る工程と、(B)上記(A)工程で得られた積層フィルムを $85 \sim 130$ でアニーリング処理する工程とを含む、上記透明導電性圧電積層フィルムの製造方法に関する。

【0017】

上記(A)工程において、上記導電体層を形成する前に、上記透明圧電フィルムの上記導電体層を形成する側の面に透明コーティング層を形成し、上記透明コーティング層上に上記導電体層を形成することが好ましい。

30

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、高い透明性及び低抵抗を実現する透明導電性圧電積層フィルムを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の透明導電性圧電積層フィルムの一実施形態を模式的に示す断面図である。

【図2】本発明の透明導電性圧電積層フィルムの別の実施形態を模式的に示す断面図である。

【図3】実施例1のX線回折測定の結果である。

40

【図4】実施例2のX線回折測定の結果である。

【図5】比較例1のX線回折測定の結果である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明の実施の形態(以下、「本実施形態」という。)について図面を参照しながら詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

【0021】

透明導電性圧電積層フィルム

本発明に係る透明導電性圧電積層フィルムは、圧電フィルムと、その少なくとも一方の

50

面に積層された導電体層とを備え、X線回折測定において、 $21^\circ \pm 2^\circ$ の範囲と $31^\circ \pm 2^\circ$ の範囲のそれぞれに回折ピークを有し、ヘイズ値が2.0%以下である。

【0022】

なお、本明細書において、「積層」とは、各層が順番に積層されていればよく、各層の間に他の層が積層されていてもよい。

【0023】

<透明導電性圧電積層フィルムの特性>

透明導電性圧電積層フィルムは、X線回折測定において、 $21^\circ \pm 2^\circ$ の範囲と $31^\circ \pm 2^\circ$ の範囲のそれぞれに回折ピークを有する。このような特徴により、高い透明性及び低抵抗を実現する透明導電性圧電積層フィルムを提供できる。

なお、本明細書において、上記X線回折測定の方法は、インプレーン法により行われる。また、本明細書において、「 $21^\circ \pm 2^\circ$ の範囲に回折ピークを有する」とは、 $17^\circ$ の回折角(2θ)における回折強度( $I_{17}$ )と、 $25^\circ$ の回折角(2θ)における回折強度( $I_{25}$ )とを結ぶ直線をベースラインとして設定した場合に、ベースラインの回折強度( $I_{17}$ と $I_{25}$ との平均値として定義する。)の2倍以上(好ましくは3倍以上)の回折強度である山状の部分が、 $21^\circ \pm 2^\circ$ の範囲において観察されることをいう。同様に、本明細書において、「 $31^\circ \pm 2^\circ$ の範囲に回折ピークを有する」とは、 $27^\circ$ の回折角(2θ)における回折強度( $I_{27}$ )と、 $35^\circ$ の回折角(2θ)における回折強度( $I_{35}$ )とを結ぶ直線をベースラインとして設定した場合に、ベースラインの回折強度( $I_{27}$ と $I_{35}$ との平均値として定義する。)の2倍以上(好ましくは3倍以上)の回折強度である山状の部分が、 $31^\circ \pm 2^\circ$ の範囲に観察されることをいう。

上記特徴を得るための手法としては、特に限定されないが、例えば、インジウム及びスズ以外の金属又は該金属の化合物を含有する導電体層を形成し、所定のアニーリング処理を行うことなどが挙げられる。

$21^\circ \pm 2^\circ$ の範囲に有する回折ピークの回折強度は100cps以上であることが好ましく、150cps以上であることがより好ましく、250cps以上であることがさらに好ましい。また、 $31^\circ \pm 2^\circ$ の範囲に有する回折ピークの回折強度は100cps以上であることが好ましい。さらに、いずれの回折強度も100cps以上であることが好ましい。

【0024】

透明導電性圧電積層フィルムのヘイズ値は、2.0%以下であり、1.5%以下が好ましく、1.0%以下がより好ましい。ヘイズ値の下限は特に限定されないが、例えば、0.1%である。

なお、本明細書において、上記ヘイズ値は、JIS K 7136に準拠して測定される。

【0025】

透明導電性圧電積層フィルムの導電体層側から測定した表面抵抗は、 $200 \Omega / sq$ 以下が好ましく、 $170 \Omega / sq$ 以下がより好ましい。表面抵抗の下限は特に限定されないが、例えば、 $5 \Omega / sq$ である。

なお、本明細書において、上記表面抵抗は、JIS K 7194に準拠して測定される。

【0026】

透明導電性圧電積層フィルムの全光線透過率は、80%以上が好ましい。全光線透過率の上限は特に限定されないが、例えば、95%である。

なお、本明細書において、上記全光線透過率は、JIS K 7361-1に準拠して測定される。

【0027】

透明導電性圧電積層フィルムの $L^*$ は、80以上が好ましく、90以上がより好ましい。 $L^*$ の上限は特に限定されない。

透明導電性圧電積層フィルムの $a^*$ は、-3~3が好ましく、-2~2がより好ましい。

透明導電性圧電積層フィルムの $b^*$ は、-5~5が好ましい。

なお、本明細書において、 $L^* a^* b^*$ 表色系における上記 $L^*$ 、 $a^*$ 、及び $b^*$ は、J

10

20

30

40

50

IS Z 8722に準拠して測定される。

【0028】

透明導電性圧電積層フィルムの厚みは、5～200 $\mu\text{m}$ が好ましく、20～100 $\mu\text{m}$ がより好ましい。5 $\mu\text{m}$ 以上であると、機械的強度が十分となる傾向がある。また、200 $\mu\text{m}$ 以下であると、透明性が十分であるため光学用途に使用しやすい傾向がある。

【0029】

次に、図面を参照しながら透明導電性積層フィルムの各層について説明する。

【0030】

図1は、透明導電性圧電積層フィルムの一実施形態を模式的に示す断面図である。透明導電性圧電積層フィルム1は、圧電フィルム11の一方の面に、導電体層31が積層されている。

10

図2は、本発明の透明導電性圧電積層フィルムの別の実施形態を模式的に示す断面図である。透明導電性圧電積層フィルム2は、圧電フィルム11の導電体層31側の圧電フィルム11の面に透明コーティング層（第一の透明コーティング層21）を備える点で、透明導電性圧電積層フィルム1と異なっている。その他の構成は、透明導電性圧電積層フィルム1と同様である。

【0031】

<圧電フィルム>

圧電フィルム11は、圧電性（加えられた力を電圧に変換する性質、又は加えられた電圧を力に変換する性質）を有する透明のフィルム（薄膜）である。

20

【0032】

圧電フィルム11としては、例えば、フッ素系樹脂；シアン化ビニリデン系重合体；ナイロン9、ナイロン11などの奇数ナイロン；ポリ乳酸などのヘリカルキラル高分子；ポリヒドロキシブチレートなどのポリヒドロキシカルボン酸；セルロース系誘導体；ポリウレア；などが挙げられる。

フッ素系樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、フッ化ビニリデン系共重合体（例えば、フッ化ビニリデン/トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン/トリフルオロエチレン/クロロトリフルオロエチレン共重合体、ヘキサフルオロプロピレン/フッ化ビニリデン共重合体、パーフルオロビニルエーテル/フッ化ビニリデン共重合体、テトラフルオロエチレン/フッ化ビニリデン共重合体、ヘキサフルオロプロピレンオキシド/フッ化ビニリデン共重合体、ヘキサフルオロプロピレンオキシド/テトラフルオロエチレン/フッ化ビニリデン共重合体、ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン/フッ化ビニリデン共重合体）；テトラフルオロエチレン系重合体；クロロトリフルオロエチレン系重合体；などが挙げられる。これらは1種単独で、又は2種以上を組み合わせ使用できる。

30

なかでも、得られる圧電性の高さ、耐候性、耐熱性等の観点で、フッ素系樹脂が好ましく、ポリフッ化ビニリデン及び/又はフッ化ビニリデン系共重合体がより好ましい。

【0033】

圧電フィルム11は、通常用いられる添加剤（フィラーや界面活性剤など）をさらに含有してもよい。

40

【0034】

圧電フィルム11の厚みは、5～200 $\mu\text{m}$ が好ましく、20～100 $\mu\text{m}$ がより好ましい。5 $\mu\text{m}$ 以上であると、機械的強度が十分となる傾向がある。また、200 $\mu\text{m}$ 以下であると、透明性が十分であるため光学用途に使用しやすい傾向がある。

【0035】

<導電体層>

導電体層31は、導電性を示す透明の層である。

導電体層31は、インジウム又はインジウム化合物と、インジウム及びスズ以外の金属又は該金属の化合物とを含むことが好ましい。これにより、比較的低温の加熱処理でも導電体層の結晶性を高めやすいため、圧電フィルムの性能低下を防止しやすく、高い透明性

50

及び低抵抗を実現できる傾向がある。

【0036】

インジウム化合物としては、酸化インジウムスズ（ITO）、酸化インジウム、酸化亜鉛インジウムなどのインジウム酸化物が挙げられる。これらは1種単独で、又は2種以上を組み合わせ使用できる。なかでも、酸化インジウムが好ましい。

インジウム及びスズ以外の金属としては、ジルコニウム、スカンジウム、イットリウム、タンタル、ハフニウムなどが挙げられる。これらの金属の化合物としては、酸化ジルコニウム、酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化タンタル、酸化ハフニウムなどの金属酸化物などが挙げられる。これらは1種単独で、又は2種以上を組み合わせ使用できる。なかでも、酸化タンタル及び/又は酸化ハフニウムが好ましい。

10

【0037】

導電体層31は、スズ又はスズ化合物を含まないことが好ましい。これにより、比較的低温の加熱処理でも導電体層31の結晶性を高めやすいため、圧電フィルムの性能低下を防止しやすく、高い透明性及び低抵抗を実現できる傾向がある。

【0038】

導電体層31は、その機能を損なわない範囲で、微量成分や不可避的成分を含んでも良い。

【0039】

導電体層31の厚みは、10nm以上が好ましく、15nm以上がより好ましく、20nm以上がさらに好ましい。また、上記厚みは、55nm以下が好ましく、40nm以下がより好ましい。10nm以上であると、表面抵抗値が $1 \times 10^3 \text{ } \Omega / \text{sq}$ 以下の良好な導電性を有する連続被膜が得られる傾向がある。55nm以下であると、良好な透明性が得られる傾向がある。

20

【0040】

導電体層31の上には配線電極などが設けられてもよい。導電体層31を導通する電流は、導電体層31の上に設けられる配線電極などに導かれる。

【0041】

<透明コーティング層>

透明導電性圧電積層フィルム2は、圧電フィルム11の導電体層31側の圧電フィルム11の面に第一の透明コーティング層21を備える。すなわち、透明導電性圧電積層フィルム2は、圧電フィルム11、第一の透明コーティング層21、導電体層31がこの順に積層された積層構造を有している。

30

さらに、透明導電性圧電積層フィルム2は、圧電フィルム11の導電体層31側とは反対側の圧電フィルム11の面に第二の透明コーティング層を備えることもできる。この場合、透明導電性圧電積層フィルムは、第二の透明コーティング層、圧電フィルム11、第一の透明コーティング層21、導電体層31がこの順に積層された積層構造を有している。第一の透明コーティング層21と第二の透明コーティング層の厚み、構造及び組成は、同一であってもよく異なってもよい。また、第二の透明コーティング層のみを備えていてもよい。

【0042】

40

透明コーティング層としては、例えば、ハードコート層、光学調整層、アンダーコート層が挙げられる。透明コーティング層は、これらの単独の層であってもよいし、組み合わせた複数の層であってもよい。

透明コーティング層を設けることによって、透明導電性圧電積層フィルム2に発生する傷を抑制しやすく、透明導電性圧電積層フィルム2の透過性を向上させやすい。また、アニーリング処理によってフィルムの熱収縮が生じ、低抵抗が得られにくい場合があるが、透明コーティング層を設けることによって、熱収縮が抑制されて低抵抗が得られやすくなる。

【0043】

透明コーティング層は、例えば、樹脂組成物を硬化させて得られる樹脂硬化物を含有す

50

る。樹脂組成物は、熱硬化性樹脂組成物、紫外線硬化性樹脂組成物、及び電子線硬化性樹脂組成物から選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。樹脂組成物は、(メタ)アクリル酸エステル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ系樹脂、及びメラミン系樹脂から選ばれる少なくとも一種を含んでもよい。

#### 【0044】

樹脂組成物は、例えば、(メタ)アクリロイル基、ビニル基などのエネルギー線反応性基を有する硬化性化合物を含む組成物である。なお、(メタ)アクリロイル基なる表記は、アクリロイル基及びメタアクリロイル基の少なくとも一方を含む意味である。硬化性化合物は、1つの分子内に2つ以上、好ましくは3つ以上のエネルギー線反応性基を含む多官能モノマー又はオリゴマーを含んでいることが好ましい。

10

エネルギー線で硬化する樹脂組成物を用いると、紫外線などのエネルギー線を照射することによって、樹脂組成物を硬化させることができる。したがって、このような樹脂組成物を用いることが製造工程上の観点からも好ましい。

#### 【0045】

硬化性化合物は、好ましくはアクリル系モノマーを含有する。アクリル系モノマーとしては、ウレタン変性アクリレート、及びエポキシ変性アクリレートなどが挙げられる。

#### 【0046】

樹脂組成物は、塗膜の強度を高めること、屈折率を調整すること、透明導電性圧電積層フィルムの透過性を高めること、などの観点で、有機微粒子及び/又は無機微粒子を含むことが好ましい。特に、透明コーティング層と導電体層との密着性の観点で、無機微粒子を含むことがより好ましい。有機微粒子としては、例えば、有機珪素微粒子、架橋アクリル微粒子、及び架橋ポリスチレン微粒子などが挙げられる。無機微粒子としては、例えば、合成シリカ粒子、タルク粒子、珪藻土粒子、炭酸カルシウム粒子、長石粒子、石英粒子、酸化アルミニウム微粒子、酸化ジルコニウム微粒子、酸化チタン微粒子、及び酸化鉄微粒子などが挙げられる。

20

#### 【0047】

微粒子の平均粒径は、透明コーティング層の厚みよりも小さく、十分な透明性を確保する観点から、100nm以下であってもよい。一方、コロイド溶液の製造上の観点から、5nm以上であってもよく、10nm以上であってもよい。有機微粒子及び/又は無機微粒子を用いる場合、有機微粒子及び無機微粒子の合計量は、硬化性化合物100質量部に対して、例えば5~500質量部であってもよく、20~200質量部であってもよい。

30

なお、本明細書において、平均粒径とは、電子顕微鏡法(SEM法)により測定した体積基準の累積平均粒子径(D50)をいう。

#### 【0048】

透明コーティング層が薄すぎると、透明コーティング層が圧電フィルムの表面の微細な凹凸形状を十分に覆うことができないことがあり、圧電フィルムのヘイズを低減する効果が十分に得られないことがある。また、透明コーティング層が厚すぎると、透明導電性圧電積層フィルムの圧電性が不十分になることがある。したがって、第一の透明コーティング層21及び第二の透明コーティング層の厚みはそれぞれ、圧電フィルムのヘイズを低減する観点から、0.20μm以上であることが好ましく、0.35μm以上であることがより好ましく、0.50μm以上であることがさらに好ましい。また、透明コーティング層の厚みは、圧電フィルムの圧電特性を十分に発現できる透明導電性圧電積層フィルムを得る観点から、3.5μm以下であることが好ましく、2.5μm以下であることがより好ましく、1.5μm以下であることがさらに好ましい。透明コーティング層の厚みが上記範囲であることにより、透明導電性圧電積層フィルムにおいて、用途に応じた十分な圧電性と透明性とを両立することが可能となる。

40

#### 【0049】

以上、本発明の好適な実施形態を説明したが、本発明は上述の実施形態に限定されるものではない。例えば、上述の透明導電性圧電積層フィルム2は第一の透明コーティング層21のみを有しているが、第一の透明コーティング層21及び第二の透明コーティング層

50

の両方を備えていてもよいし、第二の透明コーティング層のみを備えていてもよい。

【0050】

<透明導電性圧電積層フィルムの用途>

本発明に係る透明導電性圧電積層フィルムは、静電容量方式、抵抗膜方式などのタッチパネルなどのデバイスに好適に用いられる。

上記デバイスは、上記透明導電性圧電積層フィルムの下に、LCDなどの一般的な表示パネルユニットをさらに備える。

上記デバイスは、携帯電話、スマートフォン、携帯情報端末、タブレットPC、ノートパソコン、販売機器、ATM、FA機器、OA機器、医療機器、カーナビゲーションシステムなどの表示装置に好適に用いられる。

10

【0051】

透明導電性圧電積層フィルムの製造方法

本発明に係る透明導電性圧電積層フィルムは、例えば、圧電フィルムの少なくとも一方の面に、必要に応じて透明コーティング層を形成し、導電体層を形成し、アニーリング処理を行う方法などにより製造することができる。

【0052】

<透明コーティング層の形成方法>

第一の透明コーティング層は、上記樹脂組成物の溶液又は分散液を、圧電フィルムの一方向上に塗布して乾燥し、上記樹脂組成物を硬化させて作製することができる。この際の塗布は、公知の方法により行うことができる。塗布方法としては、例えば、エクストルージョンノズル法、ブレード法、ナイフ法、バーコート法、キスコート法、キスリバース法、グラビアロール法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、カーテン法、及びスクイズ法などが挙げられる。第二の透明コーティング層も、第一の透明コーティング層と同様にして、圧電フィルムの他方向上に作製することができる。

20

【0053】

<導電体層の形成方法>

導電体層は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、又はCVD法などの真空成膜法によって形成することができる。これらのうち、成膜室を小型化できる点、及び、成膜速度が速い点で、スパッタリング法が好ましい。ターゲットとしては、金属ターゲット、金属化合物ターゲットなどを用いることができる。

30

【0054】

スパッタリング法において、スパッタガスとしては、例えば、Ar等の不活性ガスが挙げられる。また、必要に応じて、酸素ガス等の反応性ガスを併用することができる。反応性ガスを併用する場合において、反応性ガスの流量比は特に限定しないが、スパッタガスおよび反応性ガスの合計流量比に対して、例えば、0.1流量%以上5流量%以下である。

スパッタリング時の気圧は、スパッタリングレートの低下抑制、放電安定性等の観点から、例えば、1Pa以下であり、好ましくは、0.7Pa以下である。

スパッタリング法に用いる電源は、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く、また、これらの組み合わせであってもよい。

スパッタリング時の温度は特に限定されるものではないが、基材の耐熱性の観点から、120以下が好ましく、100以下がさらに好ましい。

40

【0055】

<アニーリング処理（加熱処理）方法>

導電体層を形成した後、アニーリング処理を行う。アニーリング処理における温度は、好ましくは85～130、より好ましくは95～125である。上記数値範囲内であると、圧電フィルムの性能低下を防止しやすく、高い透明性及び低抵抗を実現できる傾向がある。

【0056】

特に、本発明に係る透明導電性圧電積層フィルムは、(A)フッ素系樹脂を含有する透明圧電フィルムの少なくとも一方の面に、導電体層を形成して積層フィルムを得る工程と

50

、(B)上記(A)工程で得られた積層フィルムを85～130℃でアニーリング処理する工程とを含む製造方法により製造することができる。

上記(A)工程において、上記導電体層を形成する前に、上記透明圧電フィルムの上記導電体層を形成する側の面に透明コーティング層を形成し、上記透明コーティング層上に上記導電体層を形成することが好ましい。

#### 【実施例】

##### 【0057】

以下に実施例及び比較例を示して本発明をさらに説明するが、本発明は、本実施例に限定されるものではない。本発明の透明導電性圧電積層フィルムにおける特性は、以下の方法により測定し、結果を表1に示した。

##### 【0058】

###### 〔表面抵抗〕

ロレスタGP(株)三菱化学アナリティック製)を用いて、JIS K 7194に準拠して各透明導電性圧電積層フィルムの表面抵抗を導電体層側から測定した。

##### 【0059】

###### 〔全光線透過率〕

JIS K 7361-1に準じて、ヘイズメータ(「NDH7000SP II」、日本電色工業株式会社製)を用いて、各透明導電性圧電積層フィルムの全光線透過率を測定した。

##### 【0060】

###### 〔ヘイズ値〕

JIS K 7136に準じて、ヘイズメータ(「NDH7000SP II」、日本電色工業株式会社製)を用いて、各透明導電性圧電積層フィルムのヘイズ値を測定した。

##### 【0061】

###### 〔測色〕

各透明導電性圧電積層フィルムを分光色彩計(「SE7700」、日本電色工業株式会社製)を用いて、JIS Z 8722に準拠する方法により測定した。

##### 【0062】

###### 〔密着性〕

各透明導電性圧電積層フィルムの密着性についてクロスカット法を用いて評価した。各透明導電性圧電積層フィルムの導電体層において、1mm間隔のラインを縦横11本ずつカッターで引き、100個の碁盤目を作製した後、テープ(ニチバン株式会社製のセロテープ(登録商標)、粘着力4.01N/10mm)を貼って剥離することにより、圧電フィルムから剥離した導電体層の割合をASTM D3359に基づき、以下の評価基準で評価した。

0B：65%以上の剥離

1B：35%以上、65%未満の剥離

2B：15%以上、35%未満の剥離

3B：5%以上、15%未満の剥離

4B：5%未満の剥離

5B：剥離無し

##### 【0063】

###### 〔X線回折測定(XRD)〕

X線回折装置を用いて、回折角( $2\theta$ ) = 15.0～70.0°の範囲を走査速度1°/分で走査し、インプレーン法で測定した。測定条件の詳細を以下に示す。実施例1、2、及び比較例1の測定結果をそれぞれ図3～5に示した。21°±2°の範囲と31°±2°の範囲のそれぞれについて、回折ピークを有する場合は○で示し、有しない場合は×で示した。また、回折ピークを有する場合、回折ピークの回折強度(cps)も示した。

##### 【0064】

<測定条件>

10

20

30

40

50

装置：株式会社リガク製 Smart Lab

X線源：Cu - K (  $\lambda = 1.5418$  ) 40 kV 30 mA

検出器：SC - 70

ステップ幅：0.04°

スキャン範囲：15.0 ~ 70.0°

スリット：入射スリット = 0.2 mm

長手制御スリット = 10 mm

受光スリット = 20 mm

#### 【0065】

〔実施例1～4及び比較例1～3〕

インヘレント粘度が1.10 dl/gであるポリフッ化ビニリデン（株式会社クレハ製）から成形された樹脂フィルム（幅350 mm、厚さ120  $\mu\text{m}$ ）を延伸倍率が4.2倍になるように一軸延伸した。延伸後、フィルムを分極ロールに通して分極処理を行い、圧電フィルムを得た。その際、直流電圧は0 kVから12.0 kVへと増加させながら印加することで分極処理を行った。分極処理後のフィルムをさらに130℃で1分間熱処理することで、厚みが40  $\mu\text{m}$ の透明圧電フィルムを得た。

透明圧電フィルムの片面（第一主面）に、パーコーターにて非晶質シリカ（平均粒径80 nm）含有紫外線硬化性樹脂組成物を塗布し、80℃で2分間乾燥させた。乾燥させた塗膜に、UV照射装置CSOT-40（（株）GSユアサ製）を用い、400 mJ/cm<sup>2</sup>の積算光量でUVを照射した。さらに、もう一方の面にも同様の操作を行い、厚みが1.0  $\mu\text{m}$ の第一の透明コーティング層及び第二の透明コーティング層を両面に有するフィルムを得た。

第一の透明コーティング層上に、酸化インジウム、酸化ハフニウム、酸化タンタルを含有する焼結体材料をターゲットとして用いる反応性スパッタリング法により、厚み40 nmの導電体層を形成した（比較例1）。これを所定の温度で180分間加熱処理することにより、透明導電性圧電積層フィルム（実施例1～4、比較例2及び3）を得た。なお、比較例3については、フィルム自体が変形して評価困難となったためX線回折測定は行えなかった。

#### 【0066】

〔実施例5〕

実施例1～4及び比較例1～3と同様にして、厚みが40  $\mu\text{m}$ の透明圧電フィルムを得た。

透明圧電フィルムの片面（第一主面）に、酸化インジウム、酸化ハフニウム、酸化タンタルを含有する焼結体材料をターゲットとして用いる反応性スパッタリング法により、厚み40 nmの導電体層を形成した。これを100℃で180分間加熱処理することにより、透明導電性圧電積層フィルム（実施例5）を得た。

#### 【0067】

10

20

30

40

50

【表 1】

	アニーリング		表面抵抗 [ $\Omega$ /sq]	全光線透過率 [%]	ヘイズ値 [%]	L*	a*	b*	密着性	XRD	
	温度 [ $^{\circ}$ C]	時間 [分]								21 $^{\circ}$ $\pm$ 2 $^{\circ}$	31 $^{\circ}$ $\pm$ 2 $^{\circ}$
実施例1	90	180	158	81.9	0.7	92.9	0.4	4.2	5 B	○ 200cps	○ 130cps
実施例2	100	180	103	83.2	0.5	93.4	0.5	3.6	5 B	○ 340cps	○ 330cps
実施例3	110	180	93	83.6	0.7	93.5	0.4	3.6	5 B	○ 460cps	○ 305cps
実施例4	120	180	96	83.1	0.6	93.3	0.5	4.2	5 B	○ 465cps	○ 300cps
実施例5	100	180	105	83.3	1.8	93.9	0.4	3.6	5 B	○ 345cps	○ 325cps
比較例1	-	-	237	81.0	0.5	92.4	0.5	4.5	5 B	×	×
比較例2	80	180	201	81.7	0.7	92.9	0.2	4.4	5 B	×	×
比較例3	140	180	1911	78.8	2.4	90.8	1.0	8.3	4 B	—	—

10

## 【0068】

20

表 1 に示される通り、実施例において、表面抵抗が低く、全光線透過率が高く、ヘイズ値が低く、明度が高かった。よって、本発明により、高い透明性と低抵抗を実現する透明導電性圧電積層フィルムが得られることが確認された。

## 【符号の説明】

## 【0069】

1、2：透明導電性圧電積層フィルム、11：圧電フィルム、21：第一の透明コーティング層、31：導電体層

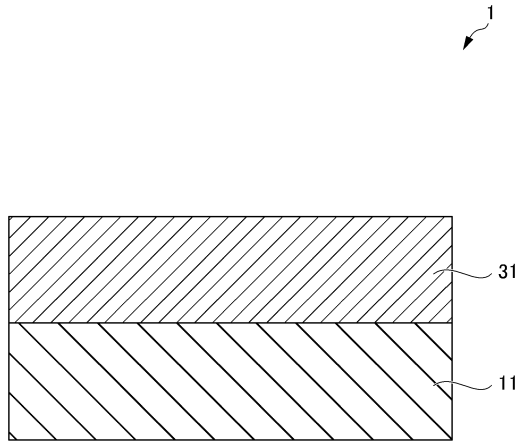
30

40

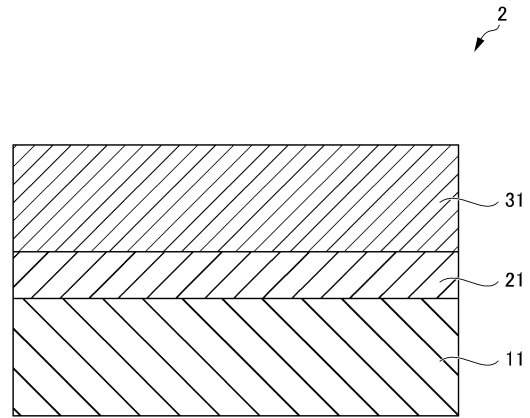
50

【 図面 】

【 図 1 】



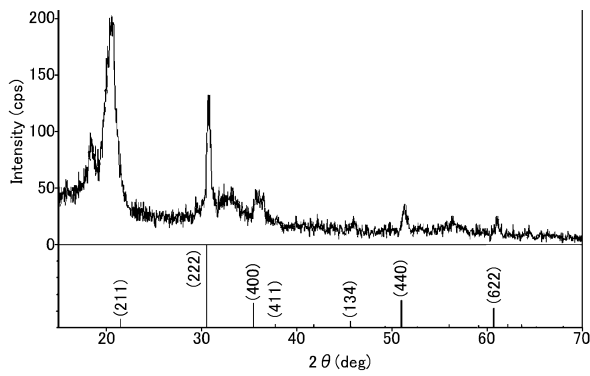
【 図 2 】



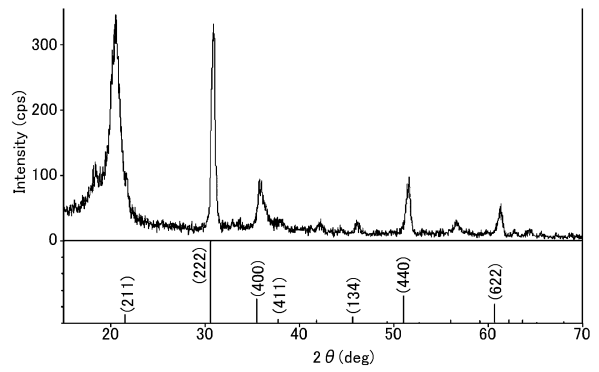
10

20

【 図 3 】



【 図 4 】

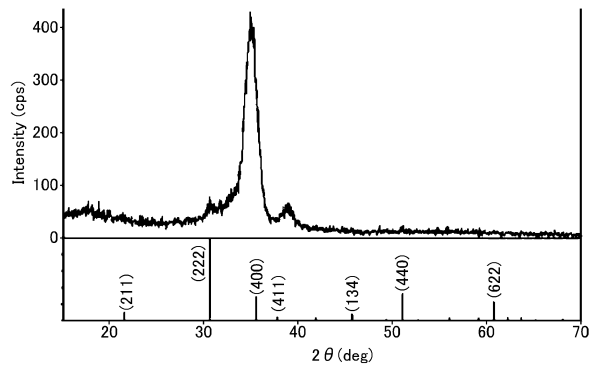


30

40

50

【 5 】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(51)国際特許分類

**H 1 0 N 30/30 (2023.01)**

F I

H 1 0 N 30/30

(56)参考文献

国際公開第 2 0 1 5 / 0 6 4 3 2 8 ( W O , A 1 )

国際公開第 2 0 1 9 / 1 0 2 6 3 5 ( W O , A 1 )

国際公開第 2 0 1 5 / 1 2 9 8 2 9 ( W O , A 1 )

国際公開第 2 0 1 4 / 1 8 5 5 3 0 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 1 0 N 3 0 / 8 5 7

H 1 0 N 3 0 / 8 7

H 1 0 N 3 0 / 0 6

B 3 2 B 7 / 0 2 5

B 3 2 B 9 / 0 0

H 1 0 N 3 0 / 3 0