

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-134884

(P2017-134884A)

(43) 公開日 平成29年8月3日(2017. 8. 3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 B 13/00 (2006.01)	H O 1 B 13/00 5 O 3 B	4 K O 2 9
G O 6 F 3/041 (2006.01)	G O 6 F 3/041 6 6 O	5 G 3 O 1
H O 1 B 1/22 (2006.01)	H O 1 B 1/22 A	5 G 3 O 3
H O 1 B 3/02 (2006.01)	H O 1 B 3/02 Z	5 G 3 2 3
C 2 3 C 14/14 (2006.01)	C 2 3 C 14/14 D	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 31 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-121109 (P2014-121109)	(71) 出願人	000001270
(22) 出願日	平成26年6月12日 (2014. 6. 12)		コニカミノルタ株式会社
			東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
		(74) 代理人	110001254
			特許業務法人光陽国際特許事務所
		(72) 発明者	平田 健一郎
			東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
			ニカミノルタ株式会社内
		(72) 発明者	柏谷 仁一
			東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
			ニカミノルタ株式会社内
		(72) 発明者	多田 一成
			東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
			ニカミノルタ株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 透明導電体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、光透過性に優れ、接続配線と導電層の導通性が良好な透明導電体の製造方法を提供することである。

【解決手段】本発明の透明導電体の製造方法は、少なくとも、導電層と絶縁層と前記導電層に導通する接続配線とを有する透明導電体の製造方法であって、前記絶縁層の表面端部に接続配線を形成した後に交流電圧を前記導電層と前記接続配線間に印加する導通工程を経て、前記導電層と前記接続配線とを導通させることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも、導電層と絶縁層と前記導電層に導通する接続配線とを有する透明導電体の製造方法であって、前記絶縁層の表面端部に接続配線を形成した後に交流電圧を前記導電層と前記接続配線間に印加する導通工程を経て、前記導電層と前記接続配線とを導通させることを特徴とする透明導電体の製造方法。

【請求項 2】

前記接続配線が、少なくとも銀ペーストからなることを特徴とする請求項 1 に記載の透明導電体の製造方法。

【請求項 3】

前記導電層が、銀を含有する導電層であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の透明導電体の製造方法。

【請求項 4】

前記導電層が、硫化亜鉛を含有する二つの絶縁層で挟持されていることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれか一項に記載の透明導電体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光透過性に優れ、接続配線と導電層の導通性が良好な透明導電体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイ、無機及び有機 EL（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイ等の表示装置、タッチパネル、太陽電池等の各種装置に透明導電体が使用されている。

【0003】

タッチパネル型の表示装置等では、表示素子の画像表示面上に、透明導電体を含む配線が配置される。したがって、透明導電体には、光の透過性が高いことが求められる。このような各種表示装置には、光透過性の高い ITO（インジウム・スズ酸化物）を用いた透明導電体が多用されている。

【0004】

近年、静電容量方式のタッチパネル表示装置が開発され、透明導電体の表面電気抵抗をさらに低くすることが求められている。しかし、従来の ITO 膜では、表面電気抵抗を十分に下げられないという問題があった。

【0005】

そこで、銀を蒸着又はスパッタして形成する層（以下、Ag 層ともいう。）を透明導電層に用いることが検討されている（例えば、特許文献 1 参照。）。また、透明導電体の光透過性を高めるため、Ag 層を屈折率の高い膜（例えば、酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）、IZO（インジウム・亜鉛酸化物）、ICO（インジウム・セリウム酸化物）、a-GIO（ガリウム・インジウム・酸素の非晶質酸化物）等からなる膜）で挟み込むことも提案されている（例えば、特許文献 2 及び非特許文献 1 参照。）。さらに、Ag 層を、硫化亜鉛を含有する層（以下、ZnS 含有層ともいう。）で挟み込むことが提案されている（例えば、非特許文献 2～4 参照。）。

【0006】

しかし、特許文献 2 に示されるように、酸化ニオブや IZO 等の誘電体層で Ag 層が挟み込まれた透明導電体では、耐湿性が十分でなかった。その結果、高湿度環境下で透明導電体を使用すると、Ag 層が腐食しやすい等の問題があった。

【0007】

一方、Ag 層が ZnS 含有層に挟み込まれた透明導電体では、透明導電体の耐湿性が十分に高いものの、Ag 層を形成する際、若しくは ZnS 含有層を形成する際に、銀が硫化

10

20

30

40

50

されて硫化銀が生じやすい。その結果、透明導電体の光透過性が低くなるという問題があった。

【0008】

また、導電性ペーストを基板に印刷することで、配線回路を形成させる技術は公知であるが（例えば、特許文献3及び4参照。）、導電層にZnS含有層等の高屈折率層を積層する構成は、高屈折率層が絶縁体又は高抵抗体であることが多く、接続配線を形成する際導通がとれないといった問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

10

【特許文献1】特表2011-508400号公報

【特許文献2】特開2008-226581号公報

【特許文献3】特開2012-89252号公報

【特許文献4】特開2012-38614号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】Transparent Conductive Film Nb₂O₅/Ag/IZO with an Anti-Reflection Design, Ywh-Tarng Leu, et al., SID 2012 DIGEST p. 352-353

20

【非特許文献2】Xuanjie Liu, et al, (2003). Thin Solid Films 441, 200-206

【非特許文献3】Optically transparent IR reflective heat mirror films of ZnS-Ag-ZnS, Bruce W. Smith, May 1989. Rochester Institute Of Technology Center For Imaging Science

【非特許文献4】Investigation of ZnS-SiO₂/Ag/ZnS-SiO₂ as high stable transparent and conductive multilayer films, Guoyun Long, Yongyou Geng, Applied Surface Science, 263 (2012) p. 546-552

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、光透過性に優れ、接続配線と導電層の導通性が良好な透明導電体の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、絶縁層の表面端部に接続配線を配設した後に交流電圧を前記導電層と前記接続配線間に印加することにより導電層と接続配線間の良好な導通性が得られることを見だし本発明に至った。

40

【0013】

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

【0014】

1. 少なくとも、導電層と絶縁層と前記導電層に導通する接続配線とを有する透明導電体の製造方法であって、前記絶縁層の表面端部に接続配線を形成した後に交流電圧を前記導電層と前記接続配線間に印加する導通工程を経て、前記導電層と前記接続配線とを導通させることを特徴とする透明導電体の製造方法。

50

【0015】

2. 前記接続配線が、少なくとも銀ペーストからなることを特徴とする第1項に記載の透明導電体の製造方法。

【0016】

3. 前記導電層が、銀を含有する導電層であることを特徴とする第1項又は第2項に記載の透明導電体の製造方法。

【0017】

4. 前記導電層が、硫化亜鉛を含有する二つの絶縁層で挟持されていることを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の透明導電体の製造方法。

【発明の効果】

10

【0018】

本発明の上記手段により、光透過性に優れ、接続配線と導電層の導通性が良好な透明導電体の製造方法を提供することができる。

【0019】

本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

【0020】

導電層と接続配線間に交流電圧を印加することにより、高屈折率層中に存在する異物から電気トリが成長し、導電性ペーストと導電層間で絶縁破壊が発生するためと考えられる。

20

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1A】透明導電体の層構成の一例を示す概略断面図

【図1B】パターニングされた透明導電体の層構成の一例を示す概略断面図

【図1C】導電性ペーストが塗布された透明導電体の一例を示す概略断面図

【図2】透明導電体の層構成の他の一例を示す概略断面図

【図3】パターニングされた透明導電体の全体を示す模式図

【図4】タッチパネルの一例を示す概略断面図

【発明を実施するための形態】

【0022】

30

本発明の透明導電体の製造方法は、少なくとも、導電層と絶縁層と前記導電層に導通する接続配線とを有する透明導電体の製造方法であって、前記絶縁層の表面端部に接続配線を形成した後に交流電圧を前記導電層と前記接続配線間に印加する導通工程を経て、前記導電層と前記接続配線とを導通させることを特徴とする。この特徴は、請求項1から請求項4までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

【0023】

本発明の実施態様としては、接続配線が、少なくとも銀ペーストからなることが好ましい。また、導電層が、銀を含有する導電層であることが、高い導電性を得られることから好ましい。さらに、導電層が、硫化亜鉛を含有する二つの絶縁層で挟持されていることが、耐湿性向上の効果が得られることから、好ましい。

40

【0024】

以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

【0025】

《透明導電体の製造方法の概要》

本発明の透明導電体の製造方法は、少なくとも、導電層と絶縁層と前記導電層に導通する接続配線とを有する透明導電体の製造方法であって、前記絶縁層の表面端部に接続配線を形成した後に交流電圧を前記導電層と前記接続配線間に印加する導通工程を経て、前記導電層と前記接続配線とを導通させることを特徴とする。

50

【0026】

本発明に係る導電層が、導電性ペーストからなる接続配線に導通する工程の概略を、一例として図1A～図1Cに示す。

【0027】

図1Aは透明導電体の層構成の一例を示す概略断面図である。本発明に係る透明導電体は、図1Aに示すように、基板1上に、例えば、高い屈折率を有する硫化亜鉛を含有する第1高屈折率層2と導電層3と硫化亜鉛を含有する絶縁層3（第2高屈折率層）とが積層されている。第1高屈折率層2は、好ましい態様として、光透過性を高くし、耐湿性を向上するために設けられている。

【0028】

導電層としては、銀を用いることが高い導電性を得られることから好ましい。また、導電層として銀を用いる場合、導電層に隣接する層に硫化防止層を設けて、硫化銀の生成に起因する光透過性の劣化を防ぐことができる。このような構成とすることで高い光透過性を有する積層体10を形成することができる。

【0029】

図1Bは、パターニングされた透明導電体の層構成の一例を示す概略断面図である。積層体10は、パターニングにより、導通領域aと絶縁領域bが形成されていてもよい。導通領域aから引き出されている引き出し配線部（以下、単に「引き出し配線」ともいう。）を有していることが好ましい。

【0030】

図1Cは、導電性ペーストが塗布された透明導電体の一例を示す概略断面図である。パターニングされた透明導電体の絶縁層の表面端部に導電性ペーストを塗布する。この導電性ペーストは接続配線として、パターニングされた透明導電体の導電層と回路基板を電気的に接続する機能を有している。しかし、導電層の上にZnS含有層等の第2高屈折率層を積層する構成は、高屈折率層が絶縁体又は高抵抗体であることが多く、接続配線を形成する際、導通がとれないといった問題があった。

【0031】

本発明では、接続配線（導電性ペースト）を形成した後に、交流電圧を前記導電層と前記接続配線間に印加することにより、導電層と接続配線間に良好な導通性を得ることができる。

【0032】

この効果の発現機構ないし作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

【0033】

導電層と接続配線間に交流電圧を印加することにより、高屈折率層中に存在する異物から電気トリが成長し、導電性ペーストと導電層間で絶縁破壊が発生するためと考えられる。一般的に極性が逆転し高電圧が印加されること、電子の移動量が大きいこと、渦電流損失などにより配線等が加熱されることなどから交流の方が絶縁破壊しやすいと言われている。また、導電性ペーストを用いる場合、電解が導電性ペーストに含まれる金属粒子の最先端の粒子一点に集中するため絶縁破壊が起きやすいとも考えられる。

【0034】

《透明導電体の製造方法》

本発明の透明導電体の製造方法は、少なくとも、導電層と絶縁層を成膜する成膜工程と、成膜した後絶縁層の表面端部に接続配線形成工程と、その後に交流電圧を導電層と接続配線間に印加する導通工程とを少なくとも含み、更に必要に応じて、パターニングをする工程等のその他の工程を含むことができる。

【0035】

以下に、透明導電体の製造方法をより詳細に説明する。

【0036】

<成膜工程>

10

20

30

40

50

成膜工程としては、基板の一方の面上に少なくとも導電層とその上に絶縁層を成膜する。絶縁層は高屈折率を有する層（第2高屈折率層）であることが好ましい。必要に応じて導電層と基板との間に第1高屈折率層を設けることもできる。また目的に応じて、適宜硫化防止層、下地層などを選択することができる。

【0037】

透明導電体の好ましい層構成の一例として、図2に示したような、基板1の一方の面上に第1高屈折率層2、第1硫化防止層5a、導電層3、第2硫化防止層5b及び絶縁層（第2高屈折率層）4をこの順に形成した積層体を挙げることができる。

【0038】

このような積層体を形成する工程であれば、成膜方法は特に限定されない。例えば真空蒸着法やスパッタリング等の公知の方法により薄膜を形成することができる。また必要に応じて、スピンコート法、インクジェット法、印刷法等の公知の湿式法により薄膜を形成することもできる。

【0039】

< 接続配線形成工程 >

接続配線形成工程では、成膜した積層体の表面に位置する絶縁層の表面端部と回路基板間に接続配線を形成する。接続配線は、透明導電体の導電層と回路基板との電氣的接続を可能とするために設けられる。具体的には、導電性ペーストや金属を用い基板上に接続配線として導電層と回路基板とを配設する。配設する際、パターニングされた積層体の引き出し配線を用いて導電層と回路基板とを配設することが好ましい。

【0040】

接続配線は、パターニングして得られた絶縁層の表面の端が覆われていればよい。具体的には、絶縁層の表面端部とは、端から少なくとも300 μm 程度覆われていればよい。導電層を含む端面は導電性ペーストに接していることが好ましいが、必ずしも接していなくともよい。絶縁層の表面端部が、接続配線に覆われていればよい。

【0041】

接続配線の幅は、必要に応じて変えることができるが、10～100 μm の範囲内とすることができる。また厚さは5nm～50 μm の範囲内とすることができる。

【0042】

（接続配線）

接続配線は、透明導電体の導電層と回路基板との電氣的接続を可能とするために設けられる。したがって抵抗が $10^{-4}\Omega/\square$ 以下の導電体であることが好ましい。より好ましくは抵抗が $10^{-5}\Omega/\square$ 以下であることである。

【0043】

接続配線に用いられる材料は、導電性ペースト又は金属が好ましい。好ましくは大掛かりな装置を用いずに安価に形成できることから、導電性ペーストが好ましく、銀ペーストであることがより好ましい。

【0044】

接続配線に金属を用いる場合、金属配線は金属をスパッタ又は蒸着し配線を行ったものでも良い。この場合均一かつ正確に配線できるため、不良を少なくすることができる。金属としてはCu、Ag、Au、Cr、Ni、Mg、Ti、Mn、Fe、Co、Zn、In、Sn、Ta、W、Os、Pt、Zr、Nb、Mo、Ru、Pd、Bi及びこれらの合金などから選ぶことが可能であるが、導電性の面からCu、Ag、Au、Ptが好ましく、耐久性の面からCr、Niが好ましい。

【0045】

接続配線に導電性ペーストを用いる場合、導電性ペーストを透明基板上に配設する塗布方法は、インクジェット、スクリーン印刷、グラビア印刷等の配線基板に用いる公知の方法を適宜用いることができる。これらの中では均一に仕上がることからスクリーン印刷、グラビア印刷等の印刷法が好ましい。

【0046】

10

20

30

40

50

導電性ペーストは、少なくとも銀又は銅を含有していることが好ましい。導電性ペーストに含有される銀又は銅は、球状の粒子として含有されていることが好ましい。銀粒子又は銅粒子は、それぞれの粒子のメジアン径（D50）が、0.2～0.9 μmの範囲内であることが好ましい。

【0047】

例えば、大研化学製造販売（株）製CA-T30、InkTec社製TEC-PR030（ペーストA）、InkTec社製TEC-PA010（ペーストB）、三ツ星ベルト（株）製MDot-SLP、東洋インキ（株）製RAF5039、RAF5045、RAF5088、藤倉化成（株）製ナノドータイトXA-3541、同XA-9053、（株）アサヒ化学研究所製LS-450-5、LS-450-7H、LS-462H-2、LS-453-2、LS-470L-2、LS-460H-1、ペルノックス（株）製K-3100、ペルトロンK-3107S、K-3111、太陽インキ製造（株）製ECM-100 AF6100 L10、EPH-300TR67004、旭硝子（株）製スクリーン印刷用銅ペースト「EPRIMA CU」、ナミックス（株）製XE108-6、XE108-6K等を用いることができる。

【0048】

銀粒子又は銅粒子の導電性ペースト中の含有率は、70～97質量%の範囲内であることが好ましく、75～92質量%の範囲内であることがより好ましい。この範囲であると、良好な導電性を有する接続配線を配設することができる。

【0049】

当該導電性ペーストは、銀粒子又は銅粒子とともに、有機溶媒や樹脂を含有する。導電性ペーストが含有する有機溶媒及び樹脂は、銀粒子又は銅粒子と反応性を有さないものであればよい。

【0050】

導電性ペーストが含有する有機溶媒として、導電性ペースト用の公知の有機溶媒を用いることができる。具体的には、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテートを好ましく用いることができる。これらは、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。また、有機溶媒の沸点は、乾燥速度の観点から、120～180℃の範囲内であることが好ましい。

【0051】

また、導電性ペーストが含有する樹脂として、具体的には、ビニルアクリル樹脂を用いることができる。例えば、ポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。これらは、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用して用いてもよい。

【0052】

これらの有機溶媒又は樹脂を含有することで、印刷に適した導電性ペーストが得られる。

【0053】

（焼結）

導電性ペーストで配設したあと、焼結により、接続配線を固定することが好ましい。基板として樹脂を用いた場合、温度が高いと樹脂の変形が起きやすくなるため、焼結の温度は90～160℃の範囲内とすることができる。また焼結時間は3～30分の範囲が好ましい。焼結は公知の加熱炉を用いて行うことができる。

【0054】

＜導通工程＞

導通工程では、導電層と接続配線間に交流電圧を印加して、導電層と前記接続配線を導通させる。導電層の両端に接続配線を有する場合、導電層を介して両端の接続配線間に交流電圧を印加することにより、導電層の両端の2か所の導通を一回の交流電圧の印加で可能にすることもできる。

【0055】

単に接続配線を配設しただけでは、導通は不十分である。導電層と接続配線間に交流電圧を印加することにより、十分な導通性を得ることができる。なお、本発明において導通するとは、抵抗が導電層の理論値の10倍以下であることをいう。

【0056】

印加する交流電圧の電圧としては、100V（家庭用電源）以下が好ましく、特に1～5Vの範囲内が好ましい。

【0057】

用いる周波数としては、2Hz～20MHzの範囲内が好ましく、10Hz～1MHzの範囲内が更に好ましく、20～200Hzの範囲内が特に好ましい。また、13.56MHzの周波数も工業用途として広く用いられており汎用性が高く好ましい。

10

【0058】

印加時間は、電圧にもよるが、10分以下が好ましく、1分以下が更に好ましく、1～5秒の範囲内が特に好ましい。

【0059】

交流電圧を印加するには、市販の装置を適宜用いることができる。例えば、日置電機社製、HIOKI LCR Hi Tester（型番3522-50）等を用いることができる。

【0060】

《透明導電体の構成要素》

本発明に係る透明導電体は、少なくとも導電層と絶縁層と接続配線とを有する。これらの層は透明基板上に有していることが好ましい。絶縁層は高屈折率を有する層（第2高屈折率層）であることが好ましい。必要に応じて導電層と基板との間に第1高屈折率層を設けることもできる。また目的に応じて、適宜硫化防止層、下地層などを選択することができる。具体的な一例として、図2に示した、基板1の一方の面上に第1高屈折率層2、第1硫化防止層5a、導電層3、第2硫化防止層5b及び絶縁層（第2高屈折率層）4をこの順に積層した本発明に係る透明導電体の各層について詳細に説明する。

20

【0061】

〔第1高屈折率層〕

第1高屈折率層は、透明導電体の導通領域、つまり導電層が形成されている領域の光透過性を調整する層であり、少なくとも透明導電体の導通領域に形成される。第1高屈折率層は、透明導電体の絶縁領域にも形成されていてもよいが、導通領域及び絶縁領域からなるパターンを視認され難くするとの観点から、導通領域のみに形成されていることが好ましい。

30

【0062】

第1高屈折率層には、後述する基板の屈折率より高い屈折率を有する誘電性材料又は酸化物半導体材料が含まれることが好ましい。当該誘電性材料又は酸化物半導体材料の波長570nmの光の屈折率（測定温度25℃）は、基板の波長570nmの光の屈折率より0.1～1.1大きいことが好ましく、0.4～1.0大きいことがより好ましい。

【0063】

一方、第1高屈折率層に含まれる誘電性材料又は酸化物半導体材料の波長570nmの光の具体的な屈折率は1.5より大きいことが好ましく、1.7～2.5の範囲内であることがより好ましく、さらに好ましくは1.8～2.5の範囲内である。誘電性材料又は酸化物半導体材料の屈折率が1.5より大きいと、第1高屈折率層によって、透明導電体の導通領域aの光透過性が十分に調整される。

40

【0064】

なお、第1高屈折率層の屈折率は、第1高屈折率層に含まれる材料の屈折率や、第1高屈折率層に含まれる材料の密度で調整される。

【0065】

第1高屈折率層に含まれる誘電性材料又は酸化物半導体材料は、絶縁性の材料であってもよく、導電性の材料であってもよい。誘電性材料又は酸化物半導体材料は、金属酸化物

50

でありうる。金属酸化物の例には TiO_2 、 ITO （インジウム・スズ酸化物）、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 Ta_2O_5 、 Ti_3O_5 、 Ti_4O_7 、 Ti_2O_3 、 TiO 、 SnO_2 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 IZO （インジウム・亜鉛酸化物）、 AZO （アルミニウム・亜鉛酸化物）、 GZO （ガリウム・亜鉛酸化物）、 ATO （アンチモンズズ酸化物）、 ICO （インジウム・セリウム酸化物）、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、 GeO_2 、 WO_3 、 HfO_2 、 a-GIO （ガリウム・インジウム・酸素の非晶質酸化物）、 IGZO （インジウム・ガリウム・亜鉛酸化物）等が含まれる。第1高屈折率層には、当該金属酸化物が一種のみ含まれてもよく、二種以上が含まれてもよい。

【0066】

また、第1高屈折率層に含まれる誘電性材料又は酸化物半導体材料は、 ZnS でもありうる。第1高屈折率層に ZnS が含まれると、基板側から水分が透過し難くなり、導電層の腐食が抑制される。第1高屈折率層には、 ZnS のみが含まれてもよく、 ZnS とともに他の材料が含まれてもよい。 ZnS とともに含まれる材料は、上記誘電性材料又は酸化物半導体材料でありうる金属酸化物や SiO_2 等であり、特に好ましくは SiO_2 である。 ZnS とともに SiO_2 が含まれると、第1高屈折率層が非晶質になりやすく、透明導電体のフレキシブル性が高まりやすい。

【0067】

第1高屈折率層に ZnS とともに他の材料が含まれる場合、 ZnS の量は、第1高屈折率層を構成する材料の総モル数に対して、0.1～95質量%の範囲内であることが好ましく、50～90質量%であることがより好ましく、さらに好ましくは60～85質量%の範囲内である。

【0068】

ZnS の比率が高いとスパッタ速度が速くなり、第1高屈折率層の形成速度が速くなる。一方、 ZnS 以外の成分が多く含まれると、第1高屈折率層の非晶質性が高まり、第1高屈折率層の割れが抑制される。

【0069】

第1高屈折率層の厚さは、15～150nmの範囲内であることが好ましく、より好ましくは20～80nmである。第1高屈折率層の厚さが15nm以上であると、第1高屈折率層によって、透明導電体の導通領域の光透過性が十分に調整される。一方、第1高屈折率層の厚さが150nm以下であれば、第1高屈折率層が含まれる領域の光透過性が低下し難い。第1高屈折率層の厚さは、エリプソメーターで測定される。

【0070】

第1高屈折率層は、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法及び熱CVD法等の一般的な気相成膜法で形成された層でありうる。第1高屈折率層の屈折率（密度）が高まるとの観点から、第1高屈折率層は、電子ビーム蒸着法又はスパッタ法で形成された層であることが好ましい。電子ビーム蒸着法の場合は膜密度を高めるため、イオンアシスト法（Ion Assisted Deposition: IAD）などによるアシストがあることが望ましい。

【0071】

また、第1高屈折率層が所望の形状にパターニングされた層である場合、パターニング方法は特に制限されない。第1高屈折率層は、例えば、所望のパターンを有するマスク等を被形成面に配置して、気相成膜法でパターン状に形成された層であってもよく、公知のエッチング法によってパターニングされた層であってもよい。

【0072】

〔第1硫化防止層〕

第1高屈折率層に ZnS が含まれる場合、つまり第1高屈折率層が硫化亜鉛含有層である場合、第1高屈折率層と導電層との間に第1硫化防止層が設けられることが好ましい。第1硫化防止層は、透明導電体の絶縁領域にも形成されていてもよいが、導通領域及び絶縁領域からなるパターンを視認され難くするとの観点から、導通領域のみに形成されていることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0073】

当該第1硫化防止層は、金属酸化物、金属窒化物、金属フッ化物等、又はZnを含む層でありうる。第1硫化防止層には、これらが一種のみ含まれてもよく、二種以上含まれてもよい。ただし、第1高屈折率層と、第1硫化防止層と、導電層とが連続的に形成される場合には、金属酸化物が硫黄と反応可能、又は硫黄を吸着可能な化合物であることが好ましい。金属酸化物が、硫黄と反応する化合物である場合、金属酸化物と硫黄との反応物は、可視光の透過性が高いことが好ましい。

【0074】

金属酸化物の例には、 TiO_2 、ITO、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 Ta_2O_5 、 Ti_3O_5 、 Ti_4O_7 、 Ti_2O_3 、 TiO 、 SnO_2 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、IZO、AZO、GZO、ATO、ICO、 Bi_2O_3 、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 GeO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 HfO_2 、 SiO 、 MgO 、 Y_2O_3 、 WO_3 、IGZO等が含まれる。

【0075】

金属フッ化物の例には、 LaF_3 、 BaF_2 、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 、 Na_3AlF_6 、 AlF_3 、 MgF_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 CeF_3 、 NdF_3 、 YF_3 等が含まれる。

【0076】

金属窒化物の例には、 Si_3N_4 、AlN等が含まれる。

【0077】

上記の化合物を用いることができるが、十分な硫化防止機能、耐久性を持たせるために、特に ZnO 、GZO、IGZOを用いることが好ましい。

【0078】

ここで、第1硫化防止層の厚さは、導電層の形成時の衝撃から、第1高屈折率層の表面を保護可能な厚さであることが好ましい。一方で、第1高屈折率層に含まれ得るZnSは、導電層に含まれる金属との親和性が高い。そのため、第1硫化防止層の厚さが非常に薄く、第1高屈折率層の一部が僅かに露出していると、当該露出部分を中心に導電層が成長し、導電層が緻密になりやすい。つまり、第1硫化防止層は比較的薄いことが好ましく、0.1~10nmであることが好ましく、より好ましくは0.5~5nmであり、さらに好ましくは1~3nmである。第1硫化防止層の厚さは、エリブソメーターで測定される。

【0079】

第1硫化防止層は、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法、熱CVD法等、一般的な気相成膜法で形成された層でありうる。

【0080】

第1硫化防止層が、所望の形状にパターニングされた層である場合、パターニング方法は特に制限されない。第1硫化防止層は、例えば、所望のパターンを有するマスク等を被形成面に配置して、気相成膜法でパターン状に形成された層であってもよく、公知のエッチング法によってパターニングされた層であってもよい。

【0081】

〔導電層〕

導電層は、透明導電体において電気を導通させるための層である。本発明に係る透明導電体に設けられる導電層では、導電層が基板の全面に積層されていてもよく、図3に示すように、目的とするデバイスの用途に合わせて所望の形状にパターニングされていてもよい。本発明に係る透明導電体において、導電層が積層されている領域が、電気が導通する領域（以下、「導通領域」とも称する。）である。一方、導電層が含まれない領域が絶縁領域である。

【0082】

導通領域及び絶縁領域からなるパターンは、透明導電体の用途に応じて、適宜選択される。例えば透明導電体が静電方式のタッチパネルに適用される場合には、複数の導通領域と、これを区切るライン状の絶縁領域とを含むパターン等でありうる。

【0083】

導電層に含まれる金属は、導電性の高い金属であれば特に制限されず、例えば、銀、銅、金、白金、チタン、クロム等でありうる。導電層には、これらの金属が一種のみ含まれてもよく、二種以上含まれてもよい。導電性が高いとの観点から、導電層は銀、又は銀が90原子%以上含まれる合金からなることが好ましい。

【0084】

銀と組み合わせられる金属としては、亜鉛、金、銅、パラジウム、アルミニウム、マンガン、ビスマス、ネオジム、モリブデン等でありうる。例えば銀と亜鉛とが組み合わせられると、導電層の耐硫化性が高まる。銀と金とが組み合わせられると、耐塩(NaCl)性が高まる。さらに銀と銅とが組み合わせられると、耐酸化性が高まる。また、パラジウム、銅を含有することにより耐湿性が向上する。

10

【0085】

導電層のプラズモン吸収率は、波長400～800nmにわたって(全範囲で)10%以下であることが好ましく、7%以下であることがより好ましく、さらに好ましくは5%以下である。波長400～800nmの一部にプラズモン吸収率が大きい領域があると、透明導電体の導通領域aの透過光が着色しやすくなる。

【0086】

導電層の波長400～800nmにおけるプラズモン吸収率は、以下の手順で測定される。

【0087】

(i) ガラス基板上に、白金パラジウムをマグネトロンスパッタ装置にて0.1nm成膜する。白金パラジウムの平均厚さは、スパッタ装置のメーカー公称値の成膜速度等から算出する。その後、白金パラジウムが付着した基板上にスパッタ法にて金属からなる膜を20nm形成する。

20

【0088】

(ii) そして、得られた金属膜の表面の法線に対して、5°傾けた角度から測定光を入射させ、金属膜の光透過率及び光反射率を測定する。そして各波長における光透過率及び光反射率から、光吸収率=100-(光透過率+光反射率)を算出し、これをリファレンスデータとする。光透過率及び光反射率は、分光光度計で測定する。

【0089】

(iii) 続いて、測定対象の導電層を同様のガラス基板上に形成する。そして、当該導電層について、同様に光透過率及び光反射率を測定する。得られた光吸収率から上記リファレンスデータを差し引き、算出された値を、プラズモン吸収率とする。

30

【0090】

導電層の厚さは10nm以下が好ましく、より好ましくは3～9nmであり、さらに好ましくは5～8nmである。本発明に係る透明導電体では、導電層の厚さが10nm以下であると、導電層に金属本来の反射が生じ難い。さらに、導電層の厚さが10nm以下であると、第1高屈折率層及び第2高屈折率層によって、透明導電体の光透過性が調整されやすく、導通領域表面での光の反射が抑制されやすい。導電層の厚さは、エリプソメータで測定される。

40

【0091】

導電層は、いずれの形成方法で形成された層でありうるが、導電層の平均透過率を変えるためには、スパッタ法で形成された層、若しくは後述する下地層上に形成された層であることが好ましい。

【0092】

スパッタ法では、形成時に材料が被形成体に高速で衝突するため、緻密かつ平滑な層が得られやすく、導電層の光透過性が高まりやすい。また、導電層がスパッタ法により形成された層であると、導電層が高温かつ低湿度な環境においても腐食し難くなる。スパッタ法の種類は特に制限されず、イオンビームスパッタ法や、マグネトロンスパッタ法、反応性スパッタ法、2極スパッタ法、バイアススパッタ法、対向スパッタ法等でありうる。導

50

電層は、特に対向スパッタ法で形成された層であることが好ましい。すなわち、導電層が、対向スパッタ法で形成された層であると、導電層が緻密になり、表面平滑性が高まりやすい。その結果、導電層の表面電気抵抗がより低くなり、光の透過率も高まりやすい。

【0093】

一方、導電層が後述する下地層上に形成された層である場合、導電層の形成時に下地層が成長核となるため、導電層が平滑な層になりやすい。その結果、導電層が薄くとも、プラズモン吸収が生じ難くなる。この場合、導電層の形成方法は特に制限されず、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法、熱CVD法等、一般的な気相成膜法でありうる。

【0094】

また、導電層が所望の形状にパターニングされた層である場合、パターニング方法は特に制限されない。導電層は、例えば、所望のパターンを有するマスクを配置して形成された層であってもよく、公知のエッチング法によってパターニングされた層であってもよい。

【0095】

〔第2硫化防止層〕

後述する第2高屈折率層が硫化亜鉛含有層である場合、導電層と第2高屈折率層との間に第2硫化防止層が形成されることが好ましい。第2硫化防止層は、透明導電体の絶縁領域にも形成されていてもよいが、導通領域及び絶縁領域からなるパターンを視認され難くするとの観点から、導通領域のみに形成されていることが好ましい。

【0096】

当該第2硫化防止層は、金属酸化物、金属窒化物、金属フッ化物等、又はZnを含む層である。第2硫化防止層には、これらが一種のみ含まれてもよく、二種以上が含まれてもよい。金属酸化物、金属窒化物、金属フッ化物は、第1高屈折率層に含まれる金属酸化物、金属窒化物、金属フッ化物と同様でありうる。

【0097】

一方、第2硫化防止層の厚さは、第2高屈折率層の形成時の衝撃から、導電層の表面を保護可能な厚さであることが好ましい。一方で、導電層に含まれる金属と、第2高屈折率層に含まれるZnSは、親和性が高い。そのため、第2硫化防止層の厚さが非常に薄く、導電層の一部が僅かに露出していると、導電層や第2硫化防止層と第2高屈折率層との密着性が高まりやすい。したがって、第2硫化防止層bの具体的な厚さは0.1～10nmであることが好ましく、より好ましくは0.5～5nmであり、さらに好ましくは1～3nmである。第2硫化防止層の厚さは、エリプソメーターで測定される。

【0098】

第2硫化防止層は、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法、熱CVD法等、一般的な気相成膜法で形成された層でありうる。

【0099】

第2硫化防止層が、所望の形状にパターニングされた層である場合、パターニング方法は特に制限されない。第2硫化防止層は、例えば、所望のパターンを有するマスク等を被形成面に配置して、気相成膜法でパターン状に形成された層であってもよく、公知のエッチング法によってパターニングされた層であってもよい。

【0100】

なお、第1高屈折率層及び第2高屈折率層の両方が硫化亜鉛含有層である場合、いずれか一方の第1高屈折率層又は第2高屈折率層と導電層との間に、硫化防止層が設けられればよいが、透明導電体の光透過性を十分に高めるとの観点から、各第1高屈折率層及び第2高屈折率層と導電層との間に、それぞれ硫化防止層が設けられることが好ましい。つまり、第1高屈折率層と導電層との間、及び導電層と第2高屈折率層との間に、それぞれ、第1硫化防止層と第2硫化防止層とが設けられることが好ましい。

【0101】

〔絶縁層〕

絶縁層は第2高屈折率層であることが、光透過率を高める上で好ましい。しかし導電層にZnS含有層等の第2高屈折率層を積層する構成は、高屈折率層が絶縁体又は高抵抗体であることが多く、接続配線を形成する際導通が取れないといった問題があった。本発明はZnSのような絶縁性の高屈折率層を有していても、導電層と接続配線との優れた導通性を得ることができる。

【0102】

ここで、本発明において絶縁層とは、導電層の10倍を超える抵抗値を有する層をいう。特に $10^{-4} \Omega/\square$ を超える抵抗を有する層に好ましく適用できる。

【0103】

第2高屈折率層は、透明導電体の導通領域、つまり導電層が形成されている領域の光透過性を調整するための層であり、少なくとも透明導電体の導通領域に形成される。したがって、第2高屈折率層は、透明導電体の絶縁領域に形成されてもよいが、導通領域及び絶縁領域からなるパターンを視認され難くすると観点から、導通領域のみに形成されていることが好ましい。

【0104】

第2高屈折率層には透明基板の屈折率より高い屈折率を有する誘電性材料又は酸化物半導体材料が含まれることが、光透過性の観点から好ましい。当該誘電性材料又は酸化物半導体材料の波長570nmの光の屈折率は、透明基板1の波長570nmの光の屈折率より0.1~1.1大きいことが好ましく、0.4~1.0大きいことがより好ましい。一方、第2高屈折率層に含まれる誘電性材料又は酸化物半導体材料の波長570nmの光の具体的な屈折率は1.5より大きいことが好ましく、1.7~2.5であることがより好ましく、さらに好ましくは1.8~2.5である。誘電性材料又は酸化物半導体材料の屈折率が1.5より大きいと、第2高屈折率層によって、透明導電体の導通領域の光透過性が十分に調整される。なお、第2高屈折率層の屈折率は、第2高屈折率層に含まれる材料の屈折率や、第2高屈折率層に含まれる材料の密度で調整される。

【0105】

第2高屈折率層に含まれる誘電性材料又は酸化物半導体材料は、絶縁性の材料であり、金属酸化物でありうる。当該金属酸化物は、第1高屈折率層に含まれる金属酸化物と同様でありうる。第2高屈折率層には、当該金属酸化物が一種のみ含まれてもよく、二種以上が含まれてもよい。

【0106】

また、第2高屈折率層に含まれる誘電性材料又は酸化物半導体材料は、ZnSでもありうる。第2高屈折率層にZnSが含まれると、第2高屈折率層側から水分が透過し難くなり耐湿性が向上し、導電層の腐食が抑制される。耐湿性向上の観点からは、第2高屈折率層及び第1高屈折率層の両方にZnSが含まれることが好ましい。すなわち導電層が、ZnSを含有する二つの絶縁層で挟持されていることが好ましい。第2高屈折率層には、ZnSのみが含まれてもよく、ZnSとともに他の材料が含まれてもよい。ZnSとともに含まれる材料は、上記誘電性材料又は酸化物半導体材料でありうる金属酸化物、若しくはSiO₂であり、特に好ましくはSiO₂である。ZnSとともにSiO₂が含まれると、第2高屈折率層が非晶質になりやすく、透明導電体のフレキシブル性が高まりやすい。

【0107】

第2高屈折率層にZnSとともに他の材料が含まれる場合、ZnSの量は、第2高屈折率層を構成する成分の総モル数に対して、0.1質量%以上95質量%以下であることが好ましく、50質量%以上90質量%以下であることがより好ましく、さらに好ましくは60質量%以上85質量%以下である。ZnSの比率が高いとスパッタ速度が速くなり、第2高屈折率層の形成速度が早くなる。一方、ZnS以外の成分が多くなると、第2高屈折率層の非晶質性が高まり、第2高屈折率層の割れが抑制される。

【0108】

第2高屈折率層の厚さは、好ましくは15~150nmであり、さらに好ましくは20~80nmである。第2高屈折率層の厚さが15nm以上であると、第2高屈折率層によ

って、透明導電体の導通領域の光透過性が十分に調整される。一方、第2高屈折率層の厚さが150nm以下であれば、第2高屈折率層が含まれる領域の光透過性が低下し難い。第2高屈折率層の厚さは、エリプソメーターで測定される。

【0109】

第2高屈折率層の形成方法は特に制限されず、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法、熱CVD法等、一般的な気相成膜法で形成された層であり得る。第2高屈折率層の透湿性が低くなるとの観点から、第2高屈折率層はスパッタ法で形成された層であることが特に好ましい。

【0110】

また、第2高屈折率層が所望の形状にパターニングされた層である場合、パターニング方法は特に制限されない。第2高屈折率層は、例えば、所望のパターンを有するマスク等を被形成面に配置して、気相成膜法でパターン状に形成された層であってもよい。また、公知のエッチング法によってパターニングされた層であってもよい。

【0111】

〔透明導電体のその他の構成〕

透明導電体に設けられるその他の構成について説明する。

【0112】

〔下地層〕

透明導電体には、導電層の形成時に成長核となる下地層が設けられてもよい。下地層は、導電層より基板側、かつ導電層に隣接して形成された層、つまり、第1高屈折率層と導電層との間、又は第1硫化防止層と導電層との間に形成された層でありうる。下地層は、少なくとも透明導電体の導通領域に形成されていることが好ましく、透明導電体の絶縁領域に形成されていてもよい。

【0113】

透明導電体下地層が設けられると、導電層の厚さが薄くとも、導電層の表面の平滑性が高まる。その理由は以下のとおりである。

【0114】

一般的な気相成膜法で導電層の材料を、例えば第1高屈折率層上に堆積させると、形成初期には、第1高屈折率層上に付着した原子がマイグレート（移動）し、原子が寄り集まって塊（島状構造）を形成する。そして、この塊にまわりつきながら膜が成長する。そのため、形成初期の層では、塊同士の間隙があり、導通しない。この状態からさらに塊が成長すると、塊同士の一部がつながり、辛うじて導通する。しかし、塊同士の間隙はまだ隙間があるため、プラズモン吸収が生じる。そして、さらに形成が進むと、塊同士が完全につながって、プラズモン吸収が少なくなる。しかしその一方で、金属本来の反射が生じ、層の光透過性が低下する。

【0115】

これに対し、第1高屈折率層上をマイグレートし難い金属からなる下地層が形成されていると、当該下地層を成長核として、導電層が成長する。つまり、導電層の材料がマイグレートし難くなり、前述の島状構造を形成せずに膜が成長する。その結果、厚さが薄くとも平滑な導電層が得られやすくなる。

【0116】

ここで、下地層には、パラジウム、モリブデン、亜鉛、ゲルマニウム、ニオブ又はインジウム、あるいはこれらの金属と他の金属との合金や、これらの金属の酸化物や硫化物（例えばZnS）が含まれることが好ましい。下地層には、これらが一種のみ含まれてもよく、二種以上が含まれてもよい。

【0117】

下地層に含まれるパラジウム、モリブデン、亜鉛、ゲルマニウム、ニオブ又はインジウムの量は、20質量%以上であることが好ましく、より好ましくは40質量%以上であり、さらに好ましくは60質量%以上である。下地層に上記金属が20質量%以上含まれると、下地層と導電層との親和性が高まり、下地層と導電層との密着性が高まりやすい。下

10

20

30

40

50

地層にはパラジウム又はモリブデンが含まれることが特に好ましい。

【0118】

一方、パラジウム、モリブデン、亜鉛、ゲルマニウム、ニオブ又はインジウムと合金を形成する金属は特に制限されないが、例えばパラジウム以外の白金族、金、コバルト、ニッケル、チタン、アルミニウム、クロム等でありうる。

【0119】

下地層の厚さは、3 nm以下が好ましく、より好ましくは0.5 nm以下であり、さらに好ましくは単原子膜である。下地層は、基板上に金属原子が互いに離間して付着している膜でもありうる。下地層の付着量が3 nm以下であれば、下地層が透明導電体の光透過性や光学アドミッタンスに影響を及ぼし難い。下地層の有無はICP-MS法で確認される。また、下地層の厚さは、形成速度と形成時間との積から算出される。

10

【0120】

下地層は、スパッタ法又は蒸着法で形成された層でありうる。スパッタ法の例には、イオンビームスパッタ法や、マグネトロンスパッタ法、反応性スパッタ法、2極スパッタ法、バイアススパッタ法等が含まれる。下地層形成時のスパッタ時間は、所望の下地層の平均厚さ、及び形成速度に合わせて適宜選択される。スパッタ形成速度は、好ましくは0.1~15 Å/秒であり、より好ましくは0.1~7 Å/秒である。

【0121】

一方、蒸着法の例には、真空蒸着法、電子線蒸着法、イオンプレーティング法、イオンビーム蒸着法等が含まれる。蒸着時間は、所望の下地層の厚さ及び形成速度に合わせて適宜選択される。蒸着速度は、好ましくは0.1~15 Å/秒であり、より好ましくは0.1~7 Å/秒である。

20

【0122】

下地層が所望の形状にパターニングされた層である場合、パターニング方法は特に制限されない。下地層は、例えば、所望のパターンを有するマスク等を被形成面に配置して、気相成膜法でパターン状に形成された層であってもよく、公知のエッチング法によってパターニングされた層であってもよい。

【0123】

〔基板〕

透明導電体が有する基板は、各種表示デバイスの透明基板と同様でありうる。基板は、ガラス基板や、セルロースエステル樹脂（例えば、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース等）、ポリカーボネート樹脂（例えばバンライト、マルチロン（いずれも帝人社製））、シクロオレフィン樹脂（例えばゼオノア（日本ゼオン社製）、アートン（JSR社製）、アペル（三井化学社製））、アクリル樹脂（例えばポリメチルメタクリレート、「アクリライト（三菱レイヨン社製）、スミペックス（住友化学社製））、ポリイミド、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル（PPE）樹脂、ポリエステル樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート）、ポリエーテルスルホン、ABS/AS樹脂、MBS樹脂、ポリスチレン、メタクリル樹脂、ポリビニルアルコール/EVOH（エチレンビニルアルコール樹脂）、スチレン系ブロックコポリマー樹脂等からなる透明樹脂フィルムでありうる。基板が透明樹脂フィルムである場合、当該フィルムには二種以上の樹脂が含まれてもよい。

30

40

【0124】

透明性の観点から、基板はガラス基板、又はセルロースエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂（特にポリエチレンテレフタレート）、トリアセチルセルロース、シクロオレフィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル（PPE）樹脂、ポリエーテルスルホン、ABS/AS樹脂、MBS樹脂、ポリスチレン、メタクリル樹脂、ポリビニルアルコール/EVOH（エチレンビニルアルコール樹脂）、又はスチレン系ブロックコポリマー樹脂からなるフィルムであることが好ましい。

【0125】

50

基板は、可視光に対する透明性が高いことが好ましく、波長450～800nmの光の平均透過率が70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、85%以上であることがさらに好ましい。基板の光の平均透過率が70%以上であると、透明導電体の光透過性が高まりやすい。また、基板の波長450～800nmの光の平均吸収率は10%以下であることが好ましく、より好ましくは5%以下、さらに好ましくは3%以下である。

【0126】

上記平均透過率は、基板の表面の法線に対して、5°傾けた角度から光を入射させて測定する。一方、平均吸収率は、平均透過率と同様の角度から光を入射させて、基板の平均反射率を測定し、平均吸収率＝100－（平均透過率＋平均反射率）として算出する。平均透過率及び平均反射率は分光光度計で測定される。

10

【0127】

基板の波長570nmの光の屈折率は1.40～1.95の範囲内であることが好ましく、より好ましくは1.45～1.75であり、さらに好ましくは1.45～1.70の範囲内である。基板の屈折率は、通常、基板の材質によって定まる。基板の屈折率は、エリプソメーターで測定される。

【0128】

基板1のヘイズ値は0.01～2.5%であることが好ましく、より好ましくは0.1～1.2%の範囲内である。基板のヘイズ値が2.5%以下であると、透明導電体のヘイズ値が抑制される。ヘイズ値は、ヘイズメーターで測定される。

20

【0129】

基板1の厚さは、1μm～20mmの範囲内であることが好ましく、より好ましくは10μm～2mmの範囲内である。基板の厚さが1μm以上であると、基板の強度が高まり、第1高屈折率層の作製時に割れたり、裂けたりし難くなる。一方、基板の厚さが20mm以下であれば、透明導電体のフレキシブル性が十分となる。さらに透明導電体を用いた機器の厚さを薄くできる。また、透明導電体を用いた機器を軽量化することもできる。

【0130】

〔透明導電体の物性〕

本発明に係る透明導電体の波長450～800nmの光の平均透過率は、導通領域及び絶縁領域のいずれにおいても83%以上であることが好ましく、より好ましくは85%以上であり、さらに好ましくは88%以上である。上記波長範囲における平均透過率が83%以上であると、透明導電体を、可視光に対して高い透明性が要求される用途に適用することができる。

30

【0131】

一方、透明導電体の波長400～1000nmの光の平均透過率は、導通領域及び絶縁領域のいずれにおいても80%以上であることが好ましく、より好ましくは83%以上、さらに好ましくは85%以上である。波長400～1000nmの光の平均透過率が80%以上であると、広い波長範囲の光に対して透明性が要求される用途、例えば太陽電池にも透明導電体を適用することができる。

【0132】

一方、透明導電体の波長400～800nmの光の平均吸収率は、導通領域及び絶縁領域のいずれにおいても10%以下であることが好ましく、より好ましくは8%以下であり、さらに好ましくは7%以下である。また、透明導電体の波長450～800nmの光の吸収率の最大値は、導通領域及び絶縁領域のいずれにおいても15%以下であることが好ましく、より好ましくは10%以下であり、さらに好ましくは9%以下である。一方、透明導電体の波長500～700nmの光の平均反射率は、導通領域及び絶縁領域のいずれにおいても、20%以下であることが好ましく、より好ましくは15%以下であり、さらに好ましくは10%以下である。透明導電体の平均吸収率及び平均反射率が低いほど、前述の平均透過率が高まる。

40

【0133】

50

上記平均透過率、平均吸収率、及び平均反射率は、透明導電体の使用環境下での平均透過率、平均吸収率、及び平均反射率であることが好ましい。具体的には、透明導電体が有機樹脂と貼り合わせて使用される場合には、透明導電体上に有機樹脂からなる層を作製して平均透過率及び平均反射率測定することが好ましい。一方、透明導電体が大気中で使用される場合には、大気中での平均透過率及び平均反射率を測定することが好ましい。透過率及び反射率は、透明導電体の表面の法線に対して 5° 傾けた角度から測定光を入射させて分光光度計で測定することができる。吸収率は、 $100 - (\text{透過率} + \text{反射率})$ の計算式より算出される。

【0134】

また、透明導電体が導通領域及び絶縁領域を有する場合、導通領域の反射率及び絶縁領域の反射率がそれぞれ近似することが好ましい。具体的には、導通領域の視感反射率と、絶縁領域の視感反射率との差 ΔR が 5% 以下であることが好ましく、 3% 以下であることがより好ましく、さらに好ましくは 0.5% 以下であり、特に好ましくは 0.3% 以下である。一方、導通領域及び絶縁領域の視感反射率は、それぞれ 5% 以下であることが好ましく、より好ましくは 3% 以下であり、さらに好ましくは 1% 以下である。視感反射率は、分光測色計（CM-5；コニカミノルタ株式会社製）で測定される Y 値である。

【0135】

また、透明導電体が導通領域及び絶縁領域を有する場合、いずれの領域においても、 $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* 値及び b^* 値は ± 30 以内であることが好ましく、より好ましくは ± 5 以内であり、さらに好ましくは ± 3.0 以内であり、特に好ましくは a^* 値が $-0.5 \sim 0$ の範囲内、 b^* 値が $0 \sim 2.0$ の範囲内である。 $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* 値及び b^* 値が ± 30 以内であれば、導通領域及び絶縁領域のいずれの領域も無色透明に観察される。 $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* 値及び b^* 値は、分光光度計で測定される。

【0136】

透明導電体の導通領域の表面電気抵抗は、 $50 \Omega/\square$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $30 \Omega/\square$ 以下である。導通領域の表面電気抵抗値が $50 \Omega/\square$ 以下である透明導電体は、静電容量方式のタッチパネル用の透明導電パネル等に適用できる。導通領域の表面電気抵抗値は、導電層の厚さ等によって調整される。導通領域の表面電気抵抗値は、例えば JIS K 7194-1994、ASTM D 257 等に準拠して測定される。また、市販の表面電気抵抗率計によっても測定される。

【0137】

〔タッチパネル〕

本発明に係る透明導電体は、種々の方式のタッチパネルのタッチセンサー（以下において、「タッチセンサー電極部」ともいう。）に適用され得る。例えば、表面型静電容量方式タッチパネル、投影型静電容量方式タッチパネル、抵抗膜式タッチパネルなどにおいて用いることができる。

【0138】

タッチセンサー部の層構成が、透明電極として 2 枚の透明導電体を貼合する貼合方式、一枚の基材の両面に透明電極として透明導電体を具備する方式、片面ジャンパー又はスルーホール方式又は片面積層方式のいずれかであることが好ましい。

【0139】

また、投影型静電容量式タッチセンサーは、DC 駆動より AC 駆動が好ましく、電極への電圧印加時間が少ない駆動方式がより好ましい。

【0140】

図 3 は、パターンニングされた透明導電体の全体を示す模式図である。本発明に係る透明導電体をタッチセンサーに適用する場合には、例えば、図 3 に示されるように、複数の導通領域 a と、これを区切るライン状の絶縁領域 b とを含むパターンを有する透明電極として成形して用いることができる。

【0141】

図 3 に示す状態から、さらに接着剤 15 によって、ディスプレイパネル 16 と、透明導電体 100 と、配線パターン 14 を有するフレキシブル基板 8 とを貼り合わせることで、タッチパネル 200 を製造することができる（図 4 参照）。図 4 に示すように、透明導電層は、接続配線 6 により、回路基板に配設された電極 7 から配線パターン 14 へと電氣的に接続されている。

【0142】

透明導電体 100 にディスプレイパネル 16 を貼り合わせることで、タッチパネルとした場合、図 3 に示す破線で囲まれた領域がタッチセンサー部 13 として機能する。

【0143】

透明導電体 100 にディスプレイパネル 16 を貼り合わせてタッチパネルを製造する方法については、公知の方法を適宜利用することができる。

10

【0144】

〔電極パターンを有する透明導電体の形成方法〕

本発明に係る透明導電体に対し、図 3 で示すような導通領域 a 及び絶縁領域 b からなるパターンの形成方法について説明する。

【0145】

本発明に係る透明導電体 100 においては、上記のような方法で基板 1 上に、第 1 高屈折率層 2 と、導電層 3 と、絶縁層（第 2 高屈折率層）4 とをこの順で積層して製造した後、透明導電体 100 を所定の形状にパターニングして、金属電極を形成することが好ましい。

20

【0146】

具体的には、フォトリソグラフィー法により、エッチング液を用いて、例えば、図 3 に示すような電極パターンを形成することが好ましい。形成する電極の線幅としては、50 μm 以下であることが好ましく、特に好ましくは、20 μm 以下である。

【0147】

（製造工程）

以下、フォトリソグラフィー法による電極パターンの形成方法について説明する。本発明に適用するフォトリソグラフィー法とは、硬化性樹脂等のレジスト塗布、予備加熱、露光、現像（未硬化樹脂の除去）、リンス、エッチング液によるエッチング処理、レジスト剥離の各工程を経ることにより、銀薄膜層を、例えば、図 3 に示すようなパターンに加工

30

【0148】

本発明では、従来公知の一般的なフォトリソグラフィー法を適宜利用することができる。例えば、レジストとしてはポジ型又はネガ型のいずれのレジストでも使用可能である。また、レジスト塗布後、必要に応じて予備加熱又はプリベークを実施することができる。露光に際しては、所定のパターンを有するパターンマスクを配置し、その上から、用いたレジストに適合する波長の光、一般には紫外線や電子線等を照射すればよい。露光後、用いたレジストに適合する現像液で現像を行う。現像後、水等のリンス液で現像を止めるとともに洗浄を行うことで、レジストパターンが形成される。

【0149】

40

次いで、形成されたレジストパターンを、必要に応じて前処理又はポストベークを実施してから、有機溶媒を含むエッチング液によるエッチングで、レジストで保護されていない領域の中間層の溶解及び銀薄膜電極の除去を行う。エッチング後、残留するレジストを剥離することによって、所定のパターンを有する透明電極が得られる。このように、適用されるフォトリソグラフィー法は、当業者に一般に認識されている方法であり、その具体的な適用態様は当業者であれば所定の目的に応じて容易に選定することができる。

【0150】

次いで、図を交えて、本発明に適用可能な電極パターンの形成方法について説明する。

【0151】

第 1 ステップとして、基板上に、第 1 高屈折率層、第 1 硫化防止層、導電層、第 2 硫化

50

防止層及び絶縁層（第2高屈折率層）をこの順で形成した積層体を作製する（図2参照）。

【0152】

次いで、レジスト膜の形成工程で、積層体上に感光性樹脂組成物等から構成されるレジスト膜を均一に塗設する。感光性樹脂組成物としては、ネガ型感光性樹脂組成物あるいはポジ型感光性樹脂組成物を用いることができる。

【0153】

塗布方法としては、マイクログラビアコーティング、スピンコーティング、ディップコーティング、カーテンフローコーティング、ロールコーティング、スプレーコーティング、スリットコーティングなどの公知の方法によって、積層体上に塗布し、ホットプレート、オープンなどの加熱装置でプリベークすることができる。プリベークは、例えば、ホットプレート等を用いて、50～150℃の範囲内で30秒～30分間行うことができる。

10

【0154】

次いで、露光工程で、所定の電極パターンにより作製したマスクを介して、ステッパー、ミラープロジェクションマスクアライナー（MPA）、パラレルライトマスクアライナーなどの露光機を用いて、10～4000J/m²程度（波長365nm露光量換算）の光を、次工程で除去するレジスト膜に照射する。露光光源に制限はなく、紫外線、電子線や、KrF（波長248nm）レーザー、ArF（波長193nm）レーザーなどを用いることができる。

20

【0155】

次いで、現像工程で、露光済みの透明導電体を、現像液に浸漬して、光照射した領域のレジスト膜を溶解する。

【0156】

現像方法としては、シャワー、ディッピング、パドルなどの方法で現像液に5秒～10分間浸漬することが好ましい。現像液としては、公知のアルカリ現像液を用いることができる。具体例としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩などの無機アルカリ、2-ジエチルアミノエタノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、コリンなどの4級アンモニウム塩を一種あるいは二種以上含む水溶液などが挙げられる。現像後、水でリンスすることが好ましく、続いて50～150℃の範囲内で乾燥ベークを行ってもよい。

30

【0157】

次いで、エッチング液を用いたエッチング処理を行う。

【0158】

本発明に適用可能なエッチング液としては、無機酸あるいは有機酸を含有する液が好ましく、シュウ酸、塩酸、酢酸、リン酸を挙げることができ、特に、シュウ酸、酢酸、リン酸が好ましい。

【0159】

具体的には、例えば、有機酸等を含むエッチング液に、レジスト膜を有する積層体を浸漬し、レジスト膜で保護されていない絶縁領域bの積層体を溶解し、レジスト膜で保護している導通領域aの積層体を所定の電極パターンとして形成する。

40

【0160】

最後に、レジスト膜剥離液、例えば、ナガセケムテックス社製のN-300に浸漬して、レジスト膜を除去して、電極パターンを有する積層体を作製することができる。

【0161】

なお、本発明に係るタッチセンサーに使用する画像表示装置は、特に制限されず、小型電子端末に通常使用される液晶表示装置や、有機EL装置などが使用できる。

【0162】

〔透明導電体の用途〕

透明導電体は、液晶、プラズマ、有機エレクトロルミネッセンス、フィールドエミッシ

50

ョンなど各種方式のディスプレイをはじめ、タッチパネルや携帯電話、電子ペーパー、各種太陽電池、各種エレクトロルミネッセンス調光素子など様々なオプトエレクトロニクスデバイスの基板等に好ましく用いることができる。特にタッチパネル用の電極に好ましく適用することができる。

【実施例】

【0163】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」又は「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

【0164】

10

〔実施例1〕

《透明導電体1の作製》

〈成膜工程〉

〈積層体1の作製〉

基板として、株式会社きもと製クリアハードコート付きPETフィルム（G1SBF、「HCPET」と称する。厚さ125 μ m）を用い、HCPETフィルム上に、下記の方法に従って、蒸着法により導電層（Ag）／絶縁層（第2高屈折率層：ZnS-SiO₂）をこの順に積層した。次いで、当該積層体を下記の方法でパターンニングして、引き出し配線を有する積層体1を、バッチ方式で作製した。なお、各層の厚さは、J. A. Wooliam Co. Inc. 製のVB-250型VASEエリプソメーターで測定した。

20

【0165】

（導電層（Ag）の形成）

真空スパッタ装置として、大阪真空社製のマグネトロンスパッタ装置を用い、Ar 20sccm、スパッタ圧0.5Pa、室温下、ターゲット側電力150W、成膜レート14Å/秒でAgを高周波（RF）スパッタ（周波数13.56MHz）した。ターゲット-基板間距離は90mmであった。Ag層の層厚は7nmであった。

【0166】

（絶縁層（第2高屈折率層（ZnS-SiO₂））の形成）

次いで、Ar 20sccm、O₂ 0sccm、スパッタ圧0.1Pa、室温下、ターゲット側電力150W、成膜レート3.8Å/秒でターゲット（ZnS-SiO₂の焼成体）を高周波（RF）スパッタ（周波数13.56MHz）した。ターゲット-基板間距離は90mmであった。層厚は40nmであった。

30

【0167】

なお、第2高屈折率層におけるZnSとSiO₂の体積比率は、X線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy：XPS）を用いて測定した結果、ZnSとSiO₂の体積比率が80：20であることを確認した。

【0168】

〈パターンニング工程〉

〈積層体1のパターンニング〉

次いで、上記作製した導電層及び絶縁層（第2高屈折率層）を有する積層体に対し、前述したパターンニング方法に従って、図3に示す導通領域と絶縁領域を有するパターン（引き出し配線を有する2枚の電極パターン）を形成した。

40

【0169】

積層体上に、フォトリソグラフィ法でレジスト層をパターン状に形成し、導電層及び絶縁層（第2高屈折率層）を、エッチング液を用いて、複数の導通領域と、これを区切るライン状の絶縁領域とを含むパターン状にエッチングした。複数の導通領域は、それぞれ引き出し配線12を介して接続端子11に配置した。

【0170】

エッチング液としては、関東化学社製の「混液SEA-5」（リン酸：55質量%、酢酸：30質量%、水その他の成分：15質量%）を用いた。絶縁領域には、基板のみが

50

含まれるものとした。また、ライン状の絶縁領域の幅は $16\ \mu\text{m}$ とした。

【0171】

〈接続配線形成工程〉

東海商事社製スクリーン印刷装置にて導電性ペーストとして Ag ペースト（大研化学製造販売株式会社製 C A - T 3 0）を用い、積層体の両方の端部について、それぞれの表面端部（絶縁層）と透明基板上に接続配線としてスクリーン印刷し、両端部に導電性ペーストを有する積層体を作製した。これを 150°C で 30 分間焼結した。線幅は $50\ \mu\text{m}$ 、高さは $5\ \mu\text{m}$ だった。

【0172】

さらに以下の導通工程を経ることにより、透明導電体 1 を作製した。具体的な作製方法を説明する。

10

【0173】

〈導通工程〉

それぞれの接続配線について、片方の導電性ペーストのみ塗布されている接続配線部分と、他端の導電性ペーストのみ塗布されている接続配線部分に、積層体（導電層）を介して電圧 3 V、周波数 100 Hz の交流電圧を 3 秒間印加した。交流電圧の印加は、H I O K I L C R H i T e s t e r（日置電機社製、型番 3 5 2 2 - 5 0）を用いて行った。このようにして透明導電体 1 を作製した。

【0174】

《透明導電体 2 ～ 3 9 の作製》

20

〈成膜工程〉

〈積層体 2 ～ 3 9 の作製〉

透明導電体 1 の作製において、基板、導電層及び絶縁層を、それぞれ、表 1 及び表 2 に示した材料と厚さに代え、さらに基板、第 1 高屈折率層、第 1 硫化防止層、導電層、第 2 硫化防止層及び絶縁層からなる積層体を、この順で形成して、積層体 2 ～ 3 9 を作製した。なお、表中「—」は、層が形成されなかったことを表す。

【0175】

表 1 及び表 2 に記載した各層の形成条件は以下のとおりである。

【0176】

〔基板〕

30

フィルム：上記株式会社きもと製クリアハードコート付き P E T フィルム

ガラス：ヤマナカヒューテック株式会社製 B K 7（厚さ 2 mm ）

〔第 1 高屈折率層の形成〕

（Z n S 層の形成）

真空スパッタ装置として、大阪真空社製のマグネトロンスパッタ装置を用い、Ar 20 sccm 、 O_2 0 sccm 、スパッタ圧 0.1 Pa 、室温下、ターゲット側電力 150 W 、成膜レート $3.8\ \text{\AA}/\text{秒}$ でターゲット（Z n S の焼成体）を高周波（R F）スパッタ（周波数 13.56 MHz ）した。ターゲット—基板間距離は 90 mm であった。層厚は 40 nm であった。

【0177】

40

（Z n S - S i O ₂ 層の形成）

真空スパッタ装置として、大阪真空社製のマグネトロンスパッタ装置を用い、Ar 20 sccm 、 O_2 0 sccm 、スパッタ圧 0.1 Pa 、室温下、ターゲット側電力 150 W 、成膜レート $3.8\ \text{\AA}/\text{秒}$ でターゲット（Z n S - S i O ₂ の焼成体）を高周波（R F）スパッタ（周波数 13.56 MHz ）した。ターゲット—基板間距離は 90 mm であった。層厚は 40 nm であった。

【0178】

なお、第 1 高屈折率層における Z n S と S i O ₂ の体積比率は、X 線光電子分光法（X - r a y P h o t o e l e c t r o n S p e c t r o s c o p y : X P S）を用いて測定した結果、Z n S と S i O ₂ の体積比率が 8 0 : 2 0 であることを確認した。

50

【0179】

(TiO₂層の形成)

アネルバ社のL-430S-FHSスパッタ装置を用い、Ar 20 sccm、O₂ 0 sccm、スパッタ圧0.25 Pa、室温下、形成速度0.07 nm/秒で、層厚が40 nmとなるようTiO₂を高周波(RF)スパッタ(周波数13.56 MHz)した。ターゲット-基板間距離は86 mmであった。

【0180】

(ZnS-GZO層の形成)

ZnS-GZOとは、GZO(Gaを10質量%含有したZnO)に、さらに、ZnSを4 at%含有させたものを表す。

10

【0181】

アネルバ社のL-430S-FHSスパッタ装置を用い、Ar 20 sccm、O₂ 0 sccm、スパッタ圧0.25 Pa、室温下、形成速度0.07 nm/秒で、層厚が3 nmとなるよう、また組成比が上記となるようにGZO(ガリウム・亜鉛酸化物)とZnSを高周波(RF)スパッタ(周波数13.56 MHz)した。ターゲット-基板間距離は86 mmであった。

【0182】

[第1硫化防止層の形成]

(GZO層の形成)

アネルバ社のL-430S-FHSスパッタ装置を用い、Ar 20 sccm、O₂ 0 sccm、スパッタ圧0.25 Pa、室温下、形成速度0.07 nm/秒で、層厚が3 nmとなるようGZO(ガリウム・亜鉛酸化物)を高周波(RF)スパッタ(周波数13.56 MHz)した。ターゲット-基板間距離は86 mmであった。

20

【0183】

(ZnO層の形成)

真空スパッタ装置として大阪真空社製のマグネトロンスパッタ装置を用い、Ar 20 sccm、スパッタ圧0.1 Pa、室温下、ターゲット側電力150 W、成膜レート1.1 Å/秒でZnOを高周波(RF)スパッタ(周波数13.56 MHz)した。ターゲット-基板間距離は90 mmであった。ZnO層の層厚は3 nmであった。

【0184】

(ZTO層の形成)

真空スパッタ装置として、大阪真空社製のマグネトロンスパッタ装置を用い、Ar 20 sccm、スパッタ圧0.1 Pa、室温下、ターゲット側電力150 W、成膜レート1.1 Å/秒でZTOを高周波(RF)スパッタ(周波数13.56 MHz)した。ターゲット-基板間距離は90 mmであった。ZTO層の層厚は3 nmであった。

30

【0185】

[導電層の形成]

(導電層(Ag)の形成)

上記積層体1に用いた導電層(Ag)の形成方法と同様にして形成した。

【0186】

(導電層(Cu)の形成)

上記積層体1に用いた導電層(Ag)の形成方法において、AgをCuに代えて、上記積層体1と同様にして厚さが7 nmとなるようにして形成した。

40

【0187】

(導電層(APC)の形成)

上記積層体1に用いた導電層(Ag)の形成方法において、Agを、AgとPdとCuとの合金(Ag: Pd: Cu = 98.6: 1.2: 0.2(質量比): 表2ではAPCと略記した。)に代えて、上記積層体1と同様にして厚さが7 nmとなるようにして形成した。

【0188】

50

〔第2硫化防止層の形成〕

GZO層の形成、ZnO層の形成及びZTO層の形成方法は、第1硫化防止層の形成に記載した方法と同様にしてそれぞれ行った。

【0189】

〔絶縁層の形成〕

ZnS-SiO₂層の形成は積層体1の作製方法と同様に行った。

【0190】

ZnS層の形成、TiO₂層及びZnS-GZO層の形成は、第1高屈折率層の形成に記載した方法と同様にしてそれぞれ行った。

【0191】

〈パターンニング工程〉

透明導電体1の作製におけるパターンニング工程と同様にして積層体2～39のパターンニングを行った。

【0192】

〈接続配線形成工程〉

透明導電体1の作製における接続配線形成工程、及び焼結工程と同様にして導電性ペーストを用いた。透明導電体1の作製において用いた導電性ペーストを*1として表1及び表2に記載した。その他の導電性ペーストとして下記の三種を用いた。それぞれ、*2、*3、*4として記載した。なお、焼結時間と温度は以下のように変えた。

1：大研化学製造販売（株）製 CA-T30、焼結温度150℃、焼結時間30分

2：InkTec社製 TEC-PR030（ペーストA）、焼結温度140℃、焼結時間5分

3：InkTec社製 TEC-PA010（ペーストB）、焼結温度140℃、焼結時間5分

4：三ツ星ベルト（株）製 MDot-SLP、焼結温度120℃、焼結時間30分

さらに、下記に示す金属からなる接続配線も形成した。表2では*5、*6、*7と略記した。

5：蒸着Cu配線

6：スパッタCu配線

7：蒸着Cr配線

（蒸着Cu配線の形成）

接続配線する部分以外に厚さ0.1mmのSUS板にパターン穴を開けたものでマスクし、蒸着機BMC-800T（（株）シンクロン社製）を用いてCu蒸着を行った。蒸着にはタングステンボートを用いた抵抗加熱を用いて、200Aの電流値でレート10Å/秒で50nm堆積を行った。

【0193】

（スパッタCu配線の形成）

接続配線する部分以外に厚さ0.1mmのSUS板にパターン穴を開けたものでマスクし、真空スパッタ装置として、大阪真空社製のマグネトロンスパッタ装置を用い、Ar 20sccm、スパッタ圧0.1Pa、室温下、ターゲット側電力50W、成膜レート1.1Å/秒でCuを直流（DC）スパッタした。ターゲットー基板間距離は90mmであった。Cu層の層厚は50nmであった。

【0194】

（蒸着Cr配線の形成）

接続配線する部分以外に厚さ0.1mmのSUS板にパターン穴を開けたものでマスクし、蒸着機BMC-800T（（株）シンクロン社製）を用いてCr蒸着を行った。蒸着にはCuハースを用いた電子ビーム加熱方式を用いて、10Å/秒で50nm堆積を行った。

【0195】

〈導通工程〉

透明導電体 1 の作製の導通工程において、電圧、周波数、印加時間を表 1 及び表 2 のように変えて透明導電体 1 の作製の導通工程と同様にして交流電圧を印加して透明導電体 2 ～ 39 を作製した。なお、周波数の欄の ‘ M ’ はメガを表し、1 M は M H z の周波数であることを表す。また時間の欄の ‘ s ’ 、 ‘ m ’ は、それぞれ、秒、分を表す。

【 0 1 9 6 】

《 評価 》

作製した透明導電体 1 ～ 39 のそれぞれについて、以下の光透過性、導通性及び耐湿性の評価を行った。

【 0 1 9 7 】

〈 光透過性 〉

パターン状に形成された透明導電体を用いて導通領域における平均透過率を以下の方法に従って測定した。

【 0 1 9 8 】

パターン状に形成された透明導電体の第 2 高屈折率層側の表面に、マッチングオイル（ニコン社製 屈折率 = 1. 5 1 5）を塗布した。そして、透明導電体とコーニング社製無アルカリガラス基板（E A G L E X G（厚さ 7 m m × 縦 3 0 m m × 横 3 0 m m））とを貼り合わせた。そして、無アルカリガラス基板側から、透明導電体の 4 5 0 ～ 8 0 0 n m の波長範囲における平均透過率（%）を測定した。このとき、無アルカリガラス基板の表面の法線に対して、5 ° 傾けた角度から、導通領域に測定光を入射させ、（株）日立ハイテクノロジーズ：分光光度計 U 4 1 0 0 にて、光の透過率及び反射率を測定した。

【 0 1 9 9 】

なお、無アルカリガラス基板と大気との界面での反射（4 %）、及び透明導電体の透明基板と大気との界面での反射（4 %）を差し引いた値を考慮し、透過率の測定値に 8 % 足した値を透明導電体の各平均透過率とした。以上の測定値をもとに、以下のランク付けを行った。

【 0 2 0 0 】

◎：平均透過率が 8 8 % 以上である

○：平均透過率が 8 5 % 以上 8 8 % 未満である

△：平均透過率が 8 3 % 以上 8 5 % 未満である

×：平均透過率が 8 3 % 未満である

〈 導通性 〉

導通性の評価は、作製した電極パターンの導通性の歩留りを測定することで行った。すなわち上記透明導電体 1 ～ 39 のそれぞれを 1 0 ずつ作製して、それぞれ、導電層の両端の接続配線の導通性を測定した。その際、導通がとれたもの（理論抵抗値の 1 0 倍以下になったもの）の歩留りを交流電圧印加前後で評価した。

【 0 2 0 1 】

測定はカスタム社製 C D M - 2 0 0 0 D を用いて 2 端子法にて測定した。具体的には、複数の接続端子のうち、図 3 で示す接続端子 1 1 a と 1 1 b とにカスタム社製 C D M - 2 0 0 0 D をあてることにより導通があることを確認した。これを全ての接続配線について行った。

【 0 2 0 2 】

導通性は、以下の評価基準で評価した。

【 0 2 0 3 】

◎：図 3 の 1 0 個の電極パターンの 1 4 か所の接続端子 1 1 で全て導通がとれたものが 1 0 0 % である

○：図 3 の 1 0 個の電極パターンの 1 4 か所の接続端子 1 1 で全て導通がとれたものが 9 0 % 以上 1 0 0 % 未満である

△：図 3 の 1 0 個の電極パターンの 1 4 か所の接続端子 1 1 で全て導通がとれたものが 7 0 % 以上 9 0 % 未満である

×：図 3 の 1 0 個の電極パターンの 1 4 か所の接続端子 1 1 で全て導通がとれたものが

10

20

30

40

50

70%未満である

〈耐湿性〉

耐湿性の評価は、水分により腐食された透明金属層の腐食数を観察することで行った。具体的には、温度65℃、相対湿度95%の環境下で透明導電体1～39を100時間さらしたのち、上記作製した各透明導電体を目視することにより、下記の基準に従って評価した。

【0204】

- ◎：クラックや変色等が認められない
- ：クラックや変色等がほとんど認められない
- △：クラックや変色等が少し認められる
- ×：クラックや変色等が多数認められる

以上の結果を透明導電体の構成とともに、表1及び表2に示した。

【0205】

なお絶縁層の抵抗値は、別途測定し、導電層の理論値の10倍を超える値であることを確認した。

【0206】

【表 1】

透明 導電体 番号	基板 材料	第1高屈折率層		第1硫化 防止層		導電層		第2硫化 防止層		絶縁層 (第2高屈折率層)		接続 配線 材料	交流電圧印加			評価結果			備考
		材料	厚さ (nm)	材料	厚さ (nm)	材料	厚さ (nm)	材料	厚さ (nm)	材料	厚さ (nm)		電圧 (V)	周波数 (Hz)	時間	光 透過性	導通 性	耐湿 性	
1	フィルム	—	—	—	—	Ag	7	—	—	ZnS-SiO ₂	40	* 1	3	100	3s	△	◎	○	本発明
2	フィルム	—	—	—	—	Ag	7	—	—	ZnS-SiO ₂	40	* 1	1	100	10s	△	◎	○	本発明
3	ガラス	—	—	—	—	Ag	7	—	—	ZnS-SiO ₂	40	* 1	3	2	10m	△	◎	○	本発明
4	フィルム	ZnS	40	—	—	Ag	7	—	—	ZnS	40	* 1	3	100	3s	○	◎	◎	本発明
5	ガラス	ZnS	40	—	—	Ag	7	—	—	ZnS	40	* 1	10	13.56M	10s	○	◎	◎	本発明
6	フィルム	ZnS-SiO ₂	40	—	—	Ag	7	—	—	ZnS-SiO ₂	40	* 1	3	100	3s	○	◎	◎	本発明
7	ガラス	ZnS-SiO ₂	40	—	—	Ag	7	—	—	ZnS-SiO ₂	40	* 1	3	100	1m	○	◎	◎	本発明
8	フィルム	ZnS-SiO ₂	40	—	—	Ag	7	—	—	TiO ₂	40	* 1	2	100	5s	○	◎	○	本発明
9	フィルム	TiO ₂	40	—	—	Ag	7	—	—	ZnS-SiO ₂	40	* 1	3	100	3s	○	◎	○	本発明
10	ガラス	TiO ₂	40	—	—	Ag	7	—	—	TiO ₂	40	* 1	50	1k	5s	○	◎	△	本発明
11	フィルム	ZnS-SiO ₂	40	—	—	Ag	7	—	—	ZnS-GZO	40	* 1	2	100	5s	○	◎	◎	本発明
12	ガラス	ZnS-SiO ₂	40	—	—	Ag	7	—	—	ZnS-GZO	40	* 1	5	200	20s	○	◎	◎	本発明
13	フィルム	ZnS-GZO	40	—	—	Ag	7	—	—	ZnS-GZO	40	* 1	3	100	3s	○	◎	◎	本発明
14	フィルム	ZnS-GZO	40	—	—	Ag	7	—	—	ZnS-GZO	40	* 1	300	100	2s	○	◎	◎	本発明
15	ガラス	ZnS-GZO	40	—	—	Ag	7	—	—	ZnS-GZO	40	* 1	100	1k	5s	○	◎	◎	本発明
16	フィルム	ZnS-SiO ₂	40	GZO	3	Ag	7	GZO	3	ZnS-SiO ₂	40	* 1	3	100	3s	◎	◎	◎	本発明
17	ガラス	ZnS-SiO ₂	40	GZO	3	Ag	7	GZO	3	ZnS-SiO ₂	40	* 1	200	10	1m	◎	◎	◎	本発明
18	フィルム	ZnS-SiO ₂	40	ZnO	3	Ag	7	ZnO	3	ZnS-SiO ₂	40	* 1	5	1M	10s	◎	◎	◎	本発明
19	ガラス	ZnS-SiO ₂	40	ZnO	3	Ag	7	ZnO	3	ZnS-SiO ₂	40	* 1	3	100	3s	◎	◎	◎	本発明
20	ガラス	ZnS-SiO ₂	40	ZnO	3	Ag	7	ZnO	3	ZnS-SiO ₂	40	* 2	3	100	3s	◎	◎	◎	本発明
21	ガラス	ZnS-SiO ₂	40	ZnO	3	Ag	7	ZnO	3	ZnS-SiO ₂	40	* 3	3	100	3s	◎	◎	◎	本発明
22	ガラス	ZnS-SiO ₂	40	ZnO	3	Ag	7	ZnO	3	ZnS-SiO ₂	40	* 4	3	100	3s	◎	◎	◎	本発明

* 1 : 大研化学製造販売(株)製 CA-T30

* 2 : InkTec社製 TEC-PR030(ペーストA)

* 3 : InkTec社製 TEC-PA010(ペーストB)

* 4 : 三ツ星ベルト(株)製 MDot-SLP

【表 2】

透明 導電体 番号	基板	第1高屈折率層		第1硫化 防止層		導電層		第2硫化 防止層		絶縁層 (第2高屈折率層)		接続 配線	交流電圧印加			評価結果			備考
		材料	厚さ (nm)	材料	厚さ (nm)	材料	厚さ (nm)	材料	厚さ (nm)	材料	厚さ (nm)		電圧 (V)	周波数 (Hz)	時間	光 透過性	導通 性	耐湿 性	
23	フィルム	ZnS-SiO ₂	40	ZTO	3	Ag	7	ZTO	3	ZnS-SiO ₂	40	* 1	3	100	3s	◎	◎	◎	本発明
24	フィルム	ZnS-SiO ₂	40	ZTO	3	Ag	7	ZTO	3	ZnS-SiO ₂	40	* 1	3	2	3s	◎	◎	◎	本発明
25	フィルム	ZnS-SiO ₂	40	ZTO	3	Ag	7	ZTO	3	ZnS-SiO ₂	40	* 1	3	13.56M	3s	◎	◎	◎	本発明
26	フィルム	ZnS-SiO ₂	40	ZTO	3	Ag	7	ZTO	3	ZnS-SiO ₂	40	* 1	3	27.12M	3s	◎	◎	◎	本発明
27	ガラス	ZnS-SiO ₂	40	ZTO	3	Ag	7	ZTO	3	ZnS-SiO ₂	40	* 1	3	10M	3s	◎	◎	◎	本発明
28	フィルム	ZnS-SiO ₂	40	GZO	3	APC	7	GZO	3	ZnS-SiO ₂	40	* 1	100	50	50m	◎	◎	◎	本発明
29	ガラス	ZnS-SiO ₂	40	GZO	3	APC	7	GZO	3	ZnS-SiO ₂	40	* 1	3	100	3s	◎	◎	◎	本発明
30	ガラス	ZnS-SiO ₂	40	GZO	3	APC	7	GZO	3	ZnS-SiO ₂	40	* 1	3	100	3s	◎	◎	◎	本発明
31	ガラス	ZnS-SiO ₂	40	—	—	Cu	7	—	—	ZnS-SiO ₂	40	* 1	3	100	3s	○	○	◎	本発明
32	ガラス	ZnS-SiO ₂	40	—	—	Ag	7	—	—	ZnS-SiO ₂	40	* 5	5	100	3s	○	◎	◎	本発明
33	フィルム	ZnS-SiO ₂	40	GZO	3	APC	7	GZO	3	ZnS-SiO ₂	40	* 5	3	50	3s	◎	◎	◎	本発明
34	ガラス	ZnS-SiO ₂	40	ZnO	3	Ag	7	ZnO	3	ZnS-SiO ₂	40	* 6	50	10	3s	◎	◎	◎	本発明
35	フィルム	ZnS-GZO	40	—	—	Ag	7	—	—	ZnS-GZO	40	* 6	3	10k	3s	○	◎	◎	本発明
36	ガラス	—	—	—	—	Ag	7	—	—	ZnS-SiO ₂	40	* 7	10	100k	3s	△	◎	◎	本発明
37	フィルム	TiO ₂	40	—	—	Ag	7	—	—	ZnS-SiO ₂	40	* 7	3	10	3s	○	◎	◎	本発明
38	フィルム	ZnS-SiO ₂	40	—	—	Ag	7	—	—	ZnS-SiO ₂	40	* 1	なし	なし	なし	○	×	○	比較例
39	ガラス	ZnS-SiO ₂	40	—	—	Ag	7	—	—	ZnS-SiO ₂	40	* 1	なし	なし	なし	○	×	○	比較例

* 1 : 大研化学製造販売(株)製 CA-T30

* 5 : 蒸着Cu配線

* 6 : スパッタCu配線

* 7 : 蒸着Cr配線

表 1 及び表 2 から、本発明の透明導電体は、光透過性と導通性に優れていることが分かり、タッチパネル用の電極として有用であることが分かった。

【0209】

〔実施例 2〕

実施例 1 の透明導電体 13 の作製において、導電性ペーストの種類、焼結温度及び焼結時間を以下のように変えて透明導電体 13 と同様にして透明導電体をそれぞれ作製した。

【0210】

実施例 1 と同様にして、作製した透明導電体のそれぞれの光透過性、導通性及び耐湿性を評価した。その結果、透明導電体 13 と同様な良好な結果を得た。

東洋インキ（株）製：

RA FS039、焼結温度 80℃、焼結時間 20 分

RA FS045、焼結温度 135℃、焼結時間 30 分

RA FS088、焼結温度 130℃、焼結時間 30 分

藤倉化成（株）製：

ナノドータイト XA-3541、焼結温度 140℃、焼結時間 20 分

ナノドータイト XA-9053、焼結温度 150℃、焼結時間 30 分

（株）アサヒ化学研究所製：

LS-450-5、焼結温度 130℃、焼結時間 30 分

LS-450-7H、焼結温度 130℃、焼結時間 30 分

LS-462H-2、焼結温度 130℃、焼結時間 30 分

LS-453-2、焼結温度 130℃、焼結時間 30 分

LS-470L-2、焼結温度 130℃、焼結時間 30 分

LS-460H-1、焼結温度 130℃、焼結時間 30 分

ペルノックス（株）製：

K-3100、焼結温度 130℃、焼結時間 15 分

ペルトロン K-3107S、焼結温度 130℃、焼結時間 15 分

K-3111、焼結温度 135℃、焼結時間 20 分

太陽インキ製造（株）製：

ECM-100 AF6100 L10、焼結温度 130℃、焼結時間 30 分

EPH-300TR67004、焼結温度 140℃、焼結時間 30 分

旭硝子（株）製：

スクリーン印刷用銅ペースト「EPRIMA CU」、焼結温度 150℃、焼結時間 5 分

ナミックス（株）製：

XE108-6、焼結温度 150℃、焼結時間 30 分

XE108-6K、焼結温度 150℃、焼結時間 30 分

【符号の説明】

【0211】

1 基板

2 第 1 高屈折率層

3 導電層

4 第 2 高屈折率層

5a 第 1 硫化防止層

5b 第 2 硫化防止層

6 接続配線

7 電極

8 フレキシブル基板

10 積層体

11、11a、11b 接続端子

10

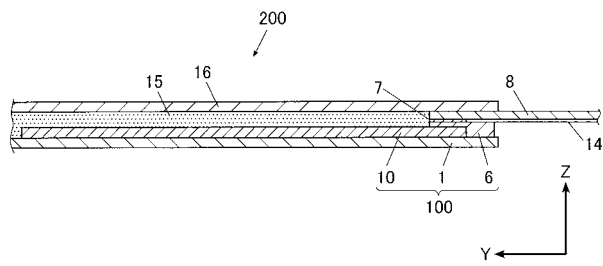
20

30

40

50

【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.				F I								テーマコード (参考)
G 0 6 F	3/044	(2006.01)		G 0 6 F	3/041		4 3 0					
				G 0 6 F	3/044		1 2 0					

F ターム(参考)	4K029	AA11	AA25	BA04	BA51	BB02	BC09	BD02	CA05	DC03	DC05
		DC09	DC16	DC39							
	5G301	DA03	DA06	DA42	DD01	DE01					
	5G303	AA10	AB20	BA02	BA06	CA11	CB27	CB38			
	5G323	BA01	BB04	BB05	BB06	BC01					