

(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
2020年1月2日(02.01.2020)



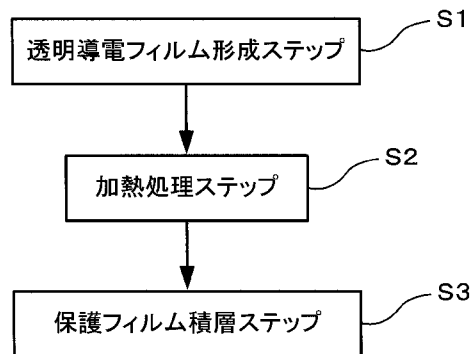
(10) 国際公開番号

WO 2020/004289 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 13/00 (2006.01) *C23C 14/34* (2006.01)
B32B 7/06 (2019.01) *C23C 14/58* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/024849
- (22) 国際出願日: 2019年6月22日(22.06.2019)
- (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 2018-122674 2018年6月28日(28.06.2018) JP
- (71) 出願人: グンゼ株式会社 (**GUNZE LIMITED**)
[JP/JP]; 〒6238511 京都府綾部市青野町膳所1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 佐々木 邦晃 (**SASAKI Kuniaki**);
〒5248501 滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 藤飯 章弘(**FUJII Akihiro**); 〒5330033 大阪府大阪市東淀川区東中島1丁目6-14 第2日大ビル 6階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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,

(54) **Title:** TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM LAMINATE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 透明導電フィルム積層体の製造方法



S1 Transparent conductive film formation step
S2 Heat treatment step
S3 Protective film lamination step

(57) **Abstract:** Provided is a transparent conductive film laminate production method that makes it possible to expand the range from which a protective film can be selected. A transparent conductive film laminate production method is characterized by comprising a transparent conductive film formation step for forming a transparent conductive film by forming a transparent conductive layer on one surface of a transparent film, a heat treatment step for heat treating the transparent conductive film at a temperature of at least 135°C for at least 0.2 hours, and a protective film lamination step for adhering a protective film that protects the other surface of the transparent film and can be peeled away, wherein the protective film lamination step is carried out after the heat treatment step.

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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：保護フィルムの選択幅を拡げることができる透明導電フィルム積層体の製造方法を提供する。透明フィルムの一方面に透明導電層を成膜し、透明導電フィルムを形成する透明導電フィルム形成ステップと、前記透明導電フィルムを少なくとも135℃の温度で少なくとも0.2時間加熱処理を行う加熱処理ステップと、前記透明フィルムの他方面を保護し、剥離可能な保護フィルムを貼り合わせる保護フィルム積層ステップとを備え、前記保護フィルム積層ステップは、前記加熱処理ステップ後に実施されることを特徴とする透明導電フィルム積層体の製造方法。

明 細 書

発明の名称：透明導電フィルム積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、透明導電フィルム積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、透明導電フィルムを用いて入力位置を検出するためのタッチパネルが知られている。このタッチパネルの構成は、従来から種々検討されているが、一例として静電容量式のタッチパネルが知られている。例えば、特許文献1に開示されたタッチパネルは、それぞれ所定のパターン形状を有する透明導電層を備えた一対の透明導電フィルムの間に誘電体層が介在されて構成されており、指などが操作面に触れると、人体を介して接地されることによる静電容量の変化を利用して、タッチ位置を検出することができる。

[0003] 上述のタッチパネルは、液晶表示装置やC R Tなどの表面に装着して使用されるが、タッチパネルを構成する透明導電フィルムは、機械的なこすれや打撃に弱いために、製造過程での取り扱いには細心の注意が必要である。また、透明導電層が形成されている面の反対側の面においても、外観が重要な用途であることから傷がつかないようにしなければならず、この反対面に対しては、保護フィルムを貼り合わせることで、透明導電フィルムを損傷から防ぐことが行われている。

[0004] このような保護フィルムを備える透明導電フィルムは、特許文献2に開示されているように、透明フィルムに粘着層を介して保護フィルムを貼り合わせた後、該保護フィルムが貼り合わされた面とは反対側の透明フィルムの面上に、透明導電層（ITO）を成膜し、透明導電層（ITO）を結晶化させるための加熱処理を行うか、或いは透明フィルムの一方面に透明導電層（ITO）を成膜し、該透明導電層（ITO）を成膜した面とは反対側の透明フィルムの面に、粘着層を介して保護フィルムを貼り合わせた後、透明導電層（ITO）を結晶化させるための加熱処理を行って製造される。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2003-173238号公報

特許文献2：特開平07-068690号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述のような方法で製造された保護フィルム付きの透明導電フィルム（透明導電フィルム積層体）を用いてタッチパネルを構成する場合、信号検出のための配線（引き回し配線）を透明導電フィルム上に形成する必要があるが、この配線は、例えば銀ペーストを所定の形態で透明導電フィルム上に塗布した後、焼成のための加熱処理を行うことにより形成される。

[0007] しかしながら、上記配線を形成する際の加熱処理によって、保護フィルムから析出物（オリゴマー）が発生してしまうという問題があった。透明導電フィルムの製造過程や、この透明導電フィルムを用いたタッチパネルの製造過程、タッチパネルを表示装置等に積層する過程等においては、各段階で、透明導電フィルム（タッチパネル）の外観検査を行って傷等の損傷の発生の有無を確認するが、析出物（オリゴマー）が発生してフィルムが白濁してしまうと、精度の高い外観検査を行うことができなくなってしまう。

[0008] また、いわゆるロールツウロール（roll to roll）方式で、保護フィルム付きの透明導電フィルム（透明導電フィルム積層体）をロール状に多層に巻き取りながら連続的に製造するような場合、透明導電層（ITO）と保護フィルム表面との接触により、析出物（オリゴマー）が透明導電層（ITO）の表面を汚染してしまうリスクがある。

[0009] 従って、保護フィルムとしては、透明導電層（ITO）を結晶化させるための加熱処理及び配線形成時の加熱処理が行われたとしても析出物（オリゴマー）が発生しにくいものを特別に選定して使用する必要があり、保護フィルムの選択幅が狭いという問題があった。

[0010] そこで、本発明は、保護フィルムの選択幅を広げることができる透明導電フィルム積層体の製造方法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

[0011] 本発明の上記目的は、透明フィルムの一方面に透明導電層を成膜し、透明導電フィルムを形成する透明導電フィルム形成ステップと、前記透明導電フィルムを少なくとも135℃の温度で少なくとも0.2時間加熱処理を行う加熱処理ステップと、前記透明フィルム他方面を保護し、剥離可能な保護フィルムを貼り合わせる保護フィルム積層ステップとを備え、前記保護フィルム積層ステップは、前記加熱処理ステップ後に実施されることを特徴とする透明導電フィルム積層体の製造方法によって達成される。

[0012] また、この透明導電フィルム積層体の製造方法において、前記透明導電フィルム形成ステップは、少なくとも180℃以下でスパッタリング法により前記透明フィルムの一方面に前記透明導電層を形成する工程を備えることが好ましい。

[0013] また、前記加熱処理ステップは、前記透明導電層を結晶化処理する工程であることが好ましい。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、保護フィルムの選択幅を広げることができる透明導電フィルム積層体の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明に係る透明導電フィルム積層体の製造方法を説明するためのブロック図である。

[図2]透明導電フィルム形成ステップにおける工程を説明するための模式断面説明図である。

[図3] (a) (b) 共に、成膜される透明導電層のパターン形態を説明するための模式平面図である。

[図4]保護フィルム積層ステップにおける工程を説明するための模式断面説明図である。

[図5]保護フィルム本体の厚み (μm) と熱収縮率 (%) との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明に係る透明導電フィルム積層体の製造方法について説明する。この本発明の製造方法は、図1のブロック図に示すように、透明導電フィルム3形成ステップS1と、加熱処理ステップS2と、保護フィルム4積層ステップS3とを備えている。

[0017] なお、本明細書において、「～」で結ばれた数値は、「～」の前後の数値を下限値及び上限値として含む数値範囲を意味する。複数の下限値と複数の上限値が別個に記載されている場合、任意の下限値と上限値を選択し、「～」で結ぶことができるものとする。

[0018] 透明導電フィルム3形成ステップS1は、図2の模式断面説明図に示すように、透明フィルム1の一方面に透明導電層2を成膜して透明導電フィルム3を形成する工程である。

[0019] 透明フィルム1としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリイミド (PI)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリエーテルサルフォン (PES)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリカーボネート (PC)、ポリプロピレン (PP)、ポリアミド (PA)、ポリアクリル (PAC)、アクリル、非晶質ポリオリフィン系樹脂、環状ポリオリフィン系樹脂、脂肪族環状ポリオレフィン、ノルボルネン系の熱可塑性透明樹脂などの可撓性フィルムやこれら2種以上の積層体により形成される。透明フィルム1の厚みの下限値は、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $50\mu\text{m}$ 以上が挙げられ、上限値については、好ましくは $300\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下さらに好ましくは $125\mu\text{m}$ 以下が挙げられる。また、透明フィルム1を形成する場合、透明フィルム1の表面に密着性等の向上のために、易接着層を形成し、コロナ処理などの表面処理を予め施してもよい。

[0020] また、透明フィルム1の一方面、或いは、両面に、ハードコート層 (図示

せず)を設けてもよい。ハードコート層は、透明フィルム1の表面強度を担保するための層であり、上述した材料を透明フィルム1の表面上に公知の印刷法やコーティング法等を用いて塗布・乾燥して形成することができる。また、ハードコート層の乾燥後の厚みは、例えば、 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲となるように設定することが好ましい。ハードコート層を形成する材料としては、電離放射線硬化型材料や、熱硬化型材料を用いることができる。電離放射線硬化型材料は、例えば、アクリル系材料を用いることができる。アクリル系材料としては、多価アルコールのアクリル酸またはメタクリル酸エステルのような単官能、2官能または3官能以上の(メタ)アクリレート化合物、ジソシアネートと多価アルコール及びアクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシエステル等から合成されるような多官能のウレタン(メタ)アクリレート化合物を使用することができる。また、熱硬化性材料としては、例えばオルガノポリシロキサンを用いることができる。オルガノポリシロキサンからなる層は、オルガノシロキサンを出発原料として湿式法に従い加水分解および脱水重縮合によりえられた層であり、シロキサン($\text{Si}-\text{O}$)骨格に基づく三次元網目構造のポリマーネットワークをなすように構成されている。

[0021] 透明導電層2の材料としては、好ましくはインジウム錫酸化物(ITO)を用いることができるが、このインジウム錫酸化物(ITO)の他、酸化インジウム、アンチモン添加酸化錫、フッ素添加酸化錫、アルミニウム添加酸化亜鉛、ガリウム添加酸化亜鉛、シリコン添加酸化亜鉛や、酸化亜鉛-酸化錫系、酸化インジウム-酸化錫系、酸化亜鉛-酸化インジウム-酸化マグネシウム系、酸化亜鉛、スズ酸化膜等の透明導電材料、或いは、スズ、銅、アルミニウム、ニッケル、クロムなどの金属材料、金属酸化物材料等、並びに、これら2種以上を複合した材料を用いることもできる。

[0022] 透明導電層2の形成方法としては、例えば、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法などのPVD法や、CVD法、塗工法、印刷法などを例示することができる。ここで、スパッタリング法により透明導電層

2を形成する場合、少なくとも180℃以下の温度条件で成膜することが好ましい。より好ましくは、170℃以下、更に好ましくは、160℃以下の温度条件が好ましい。

[0023] 成膜される透明導電層2の厚みとしては、たとえば、下限値については、好ましくは10nm以上、より好ましくは15nm以上、さらに好ましくは20nm以上が挙げられ、上限値については、好ましくは100nm以下、より好ましくは90nm以下、さらに好ましくは80nm以下が挙げられる。

[0024] また、成膜される透明導電層2は、所定形状にパターンニングされて構成されてもよい。例えば、図3(a)の模式平面図に示すように、平行に延びる複数の帯状導電部2aの集合体として透明導電層2を形成することができる。なお、透明導電層2のパターン形状は、図3(a)に示す形態に限定されず、指などの接触ポイントを検出可能である限り、任意の形状とすることが可能である。例えば、図3(b)に示すように、透明導電層2における帯状導電部2aを、複数の菱形状電極部21が直線状に連結された構成とすることもできる。ここで、所定パターン形状を有する透明導電層2は、透明フィルム1上に透明導電膜を所定厚さで成膜した後、当該透明導電膜の表面に所望のパターン形状を有するマスク部を形成して露出部分を酸液などでエッチング除去した後、アルカリ液などによりマスク部を溶解または剥離させることにより形成することができる。

[0025] 加熱処理ステップS2は、透明フィルム1の一方面に成膜された透明導電層2を加熱処理する工程であり、透明導電フィルム3を少なくとも135℃の温度で少なくとも0.2時間加熱処理を行う工程である。透明導電層2がインジウム錫酸化物(ITO)により形成されている場合には、このインジウム錫酸化物(ITO)を結晶化させて低抵抗化する工程となる。

[0026] 加熱処理ステップS2の加熱温度は、例えば、135℃、140℃、150℃というように、135℃以上150℃以下の範囲から適宜選択できる。また、加熱時間についても同様に0.2時間、0.5時間、1時間というよ

うに、0、2時間以上1時間以下の範囲から適宜選択できる。なお、上記加熱処理ステップは生産性の点から高温で実施することが好ましい。

[0027] 加熱処理ステップS2に供される加熱処理装置は特に限定されず、例えば、電気炉や、GRTA (Gas Rapid Thermal Anneal) 装置、LRTA (Lamp Rapid Thermal Anneal) 装置等のRTA (Rapid Thermal Anneal) 装置を用いることができる。GRTA装置は、高温のガスを用いて加熱処理を行う装置である。LRTA装置は、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、キセノンアークランプ、カーボンアークランプ、高圧ナトリウムランプ、高圧水銀ランプなどのランプから発する光（電磁波）の輻射により、被処理物を加熱する装置である。

[0028] 保護フィルム4積層ステップS3は、上記の加熱処理ステップS2の後に実施される工程であり、図4の模式断面説明図に示すように、透明フィルム1の他方面を保護し、剥離可能な保護フィルム4を貼り合わせる工程である。

[0029] 保護フィルム4は、透明フィルム1の透明導電層2が形成される面とは反対側の面を保護するものであり、保護フィルム本体41と、保護フィルム本体41の片側面に設けられる粘着剤層42とを備えて構成される。この保護フィルム4は、透明フィルム1に対して剥離可能に積層されている。保護フィルム本体41を構成する材料としては、特に制限されず、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（PEN）などのポリエステル、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン／ポリプロピレンブレンド物、ポリアミド、ポリイミド、セルロースアセテート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルサルフォン（PES）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリカーボネート（PC）、ポリアクリル（PAC）、アクリル、非晶質ポリオリフィン系樹脂、環状ポリオリフィン系樹脂、脂

肪族環状ポリオレフィン、ノルボルネン系の熱可塑性透明樹脂などの可撓性フィルムなどがあげられる。なかでも、透明性や耐熱性が要求される場合には、PET、PEN、PPS、非晶質ポリオリフィン系樹脂、環状ポリオリフィン系樹脂、脂肪族環状ポリオレフィンが好ましく、加工適正の点から、保護フィルム本体41を構成する材料は透明フィルム1と同等の熱収縮率であることが良いため、同一の材料であることが好ましい。

[0030] 保護フィルム本体41の厚みは、特に制限されないが、下限値は、好ましくは10 μ m以上、より好ましくは20 μ m以上、さらに好ましくは50 μ m以上が挙げられ、上限値については、好ましくは300 μ m以下、より好ましくは200 μ mさらに好ましくは125 μ mが挙げられる。厚みが薄すぎると、表面保護フィルム41を剥離する際の強度や、表面保護機能が不十分となる傾向がある。また、厚みが厚すぎると、取り扱い性やコスト面で不利になる傾向がある。

[0031] 粘着剤層42を形成する粘着剤としては、再剥離用粘着剤（アクリル系、ゴム系、合成ゴム系等）を特に制限なく使用できる。なかでも組成により粘着力をコントロールし易いアクリル系粘着剤が好ましい。

[0032] 上記構成の保護フィルム4を透明フィルム1の他方面上に貼り合わせる方法については、特に限定されないが、好ましい貼合方式として、いわゆるロールツウロール（roll to roll）方式をあげることができる。

[0033] 上述のように、透明フィルム1の一方面に透明導電層2を成膜して透明導電フィルム3を形成し、加熱処理を行った後において、保護フィルム4を透明フィルム1の他方面側に貼り合わせるという順番で透明導電フィルム積層体（保護フィルム4付き透明導電フィルム3）を製造する本発明によれば、この製造された透明導電フィルム積層体に付与される熱負荷は、配線を形成する際の加熱処理や透明導電層を所望のパターンに加工する際のエッチング後乾燥工程等のみとなり、透明導電層2を加熱処理して焼成する際の熱負荷が付与されなくなる為、保護フィルム4に与える熱負荷を軽減させることができ、析出物（オリゴマー）の発生を効果的に抑制することができる。

[0034] 析出物（オリゴマー）の発生を抑制できる結果、透明導電フィルム 3 が白濁することが無く、透明導電フィルム 3 の製造過程や、この透明導電フィルム 3 を用いたタッチパネルの製造過程等において実施される外観検査時に、透明導電フィルム 3 上の傷等の損傷をより早期に確実に発見することができ、高精度での外観検査を行うことが可能となる。また、いわゆるロールツウロール（roll to roll）方式で、透明導電フィルム積層体（保護フィルム 4 付きの透明導電フィルム 3）をロール状に多層に巻き取りながら連続的に製造するような場合であっても、透明導電層 2（ITO 膜）と保護フィルム 4 表面との接触により、析出物（オリゴマー）が透明導電層 2（ITO 膜）の表面を汚染することを効果的に防止することが可能となる。

[0035] このように、析出物（オリゴマー）の発生を効果的に抑制することができる本発明に係る透明導電フィルム積層体の製造方法によれば、従来のように、保護フィルム 4 として、析出物（オリゴマー）が発生しにくいものを特別に選定して使用する必要性が低下し、幅広い品種の保護フィルム 4 を使用して透明導電フィルム積層体（保護フィルム 4 付きの透明導電フィルム 3）を製造することが可能となる。

[0036] 上記透明導電フィルム積層体（保護フィルム 4 付きの透明導電フィルム 3）の厚みの下限値としては、良好な取り扱いを確保するという観点から、好ましくは $100\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $125\ \mu\text{m}$ 以上が挙げられ、上限値としては、好ましくは $250\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $200\ \mu\text{m}$ 以下が挙げられる。

[0037] ここで、発明者は、透明導電フィルム積層体のサンプルを各種作成して、本発明の上記効果を確認する試験を行ったので、その試験内容及び結果について以下に示す。

[0038] 試験に供される透明導電フィルム積層体として、サンプル A～H を作成した。サンプル A～D は、本発明に係る製造方法により製造したものであり、サンプル E～H は、従来の製造方法により製造したものである。より具体的に説明すると、サンプル A～D は、透明フィルム 1 の一方面にスパッタリン

グ法によりITO膜（透明導電層2）を成膜して透明導電フィルム3を形成し、その後、ITO膜の結晶化処理のための加熱処理を行い、その後、透明フィルム1の他方面上に剥離可能な保護フィルム4を貼り合わせて作製している。加熱処理は、150℃の温度で1時間の加熱を行っている。

[0039] 一方、サンプルE～Hは、透明フィルム1の一方面にスパッタリング法によりITO膜（透明導電層2）を成膜して透明導電フィルム3を形成し、その後、透明フィルム1の他方面上に剥離可能な保護フィルム4を貼り合わせた後、透明導電層（ITO）を結晶化させるための加熱処理を行うことにより作製している。加熱処理は、150℃の温度で1時間の加熱を行っている。

[0040] ここで、サンプルA～Hのいずれも、厚み100μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの両面にアクリル形電離放射線硬化型ハードコート層をロールツウロール（roll to roll）コーティング法にて塗布・乾燥して形成したハードコートフィルムを透明フィルム1として採用し、当該透明フィルム1上に、ロールツウロール（roll to roll）マグネトロンスパッタリング法にて、SiO₂層を成膜した後、厚み40nmのITO層（透明導電層2）を成膜している。得られたロール状の透明導電フィルムをA4サイズの矩形状に切り出し保護フィルム積層体作成用の資材とした。

[0041] また、保護フィルム4に関しては、サンプルA～Iのいずれも、ポリエチレンテレフタレートフィルムを保護フィルム本体41として採用し、当該保護フィルム本体41の一方面上に、アクリル系粘着剤から形成された粘着剤層42を設けて構成しているロール状の保護フィルムをA4サイズの矩形状に切り出し保護フィルム積層体作成用の資材とした。

[0042] また、保護フィルム4の厚み（粘着剤層42の厚みを含む）については、下記表1に示すように、サンプルAとサンプルEとを60μmの同一厚さとして構成し（保護フィルム本体41の厚み（38μm）；粘着剤層42の厚み（22μm））、サンプルBとサンプルFとを50μmの同一厚さとして構成している（保護フィルム本体41の厚み（38μm）；粘着剤層42の

厚み（ $12\ \mu\text{m}$ ）。また、サンプルCとサンプルGとを $110\ \mu\text{m}$ の同一厚さとして構成し（保護フィルム本体41の厚み（ $100\ \mu\text{m}$ ）；粘着剤層42の厚み（ $10\ \mu\text{m}$ ））、サンプルDとサンプルHとを $150\ \mu\text{m}$ の同一厚さとして構成している（保護フィルム本体41の厚み（ $125\ \mu\text{m}$ ）；粘着剤層42の厚み（ $25\ \mu\text{m}$ ））。また、表1中においては、サンプルA～Hにおける各保護フィルム本体41に関し、 $150^\circ\text{C}\times 1$ 時間での加熱処理を施した際の熱収縮率（％）の値についても併せて記載している。ここで、MD方向とは、保護フィルム本体形成時の樹脂流れ方向を意味し、TD方向とは、MD方向に対して垂直な方向を意味する。該保護フィルム本体の熱収縮率（％）は、図5に示すように、保護フィルム本体41の厚みが大きくなるほど、その値（熱収縮率％）が小さくなる傾向が認められる。

[0043] [表1]

		保護フィルムの厚み (μm)	保護フィルム本体の厚み (μm)	粘着剤層の厚み (μm)	保護フィルム本体の熱収縮率	
					MD方向(%)	TD方向(%)
本発明に係る方法	サンプルA	60	38	22	1.13	-0.23
	サンプルB	60	38	12	1.07	-0.27
	サンプルC	110	100	10	0.92	0
	サンプルD	150	125	25	0.5	-0.07
従来の方法	サンプルE	60	38	22	1.13	-0.23
	サンプルF	60	38	12	1.07	-0.27
	サンプルG	110	100	10	0.92	0
	サンプルH	150	125	25	0.5	-0.07

[0044] 上記構成のサンプルA～Hに対して、ITO膜の結晶化処理のための 150°C の温度で1時間の加熱処理（サンプルA～Dについては透明導電フィルム3を保護フィルム4貼り合わせ前に加熱処理）と「その表面上に配線を焼成する場合を想定」して、 120°C の温度で30分間の加熱処理を施し、この加熱処理によって表面に白濁（ヘイズ）が発生するか否かについての官能試験を行った。この官能試験の結果（白濁度官能評価結果）を表2に示す。また、参考として、 120°C の温度で30分間の加熱処理を施す前段階にお

けるサンプルA～Hの白濁度官能評価結果、及び、保護フィルム4に付与された熱履歴を併せて表示している。なお、白濁度官能評価結果に関しては、「保護フィルム4貼合状態でフィルム外観検査が可能と判断されるものを“○”」とし、「白濁が発生し保護フィルム4貼合状態でフィルム外観検査が困難であると判断されるものを“△”」とし、「白濁が激しく析出物による汚染が懸念されると判断されるものを“×”」としている。

[0045] [表2]

		白濁度官能評価結果 (加熱処理前)	白濁度官能評価結果 (加熱処理後)	保護フィルムにおける熱履歴
本 発 明 方 法	サンプルA	○	○	120℃×30分
	サンプルB	○	○	120℃×30分
	サンプルC	○	○	120℃×30分
	サンプルD	○	○	120℃×30分
従 来 の 方 法	サンプルE	△	△	150℃×1時間+120℃×30分
	サンプルF	×	×	150℃×1時間+120℃×30分
	サンプルG	×	×	150℃×1時間+120℃×30分
	サンプルH	○	○	150℃×1時間+120℃×30分

[0046] また、上記サンプルA～Hに関して、透明導電フィルム3に保護フィルム4を貼り合わせた後の加熱処理前後のヘイズ値についても測定したのでその測定結果についても表3に示す。また、参考として、120℃の温度で30分間の加熱処理を施す前段階におけるサンプルA～Hのヘイズ値、及び、保護フィルム4に付与された熱履歴を併せて表示している。ここで、ヘイズ値は、JISK7136に基づき、日本電色工業株式会社製「NDH-5000」で測定した。ヘイズ値の測定に際しては、φ7mm穴の黒鉄板で校正し、測定時に黒鉄板の穴部にサンプルを設置して測定した。

[0047]

[表3]

		ヘイズ値(%) (加熱処理前)	ヘイズ値(%) (加熱処理後)	保護フィルムにおける熱履歴
本 発 明 方 法	サンプルA	3. 1	3. 4	120°C × 30分
	サンプルB	3. 6	4. 25	120°C × 30分
	サンプルC	3. 0	3. 4	120°C × 30分
	サンプルD	4. 3	4. 5	120°C × 30分
従 来 の 方 法	サンプルE	3. 0	8. 3	150°C × 1時間 + 120°C × 30分
	サンプルF	3. 3	13. 8	150°C × 1時間 + 120°C × 30分
	サンプルG	3. 2	13. 2	150°C × 1時間 + 120°C × 30分
	サンプルH	4. 2	4. 9	150°C × 1時間 + 120°C × 30分

[0048] 上記表2に示されているように、本発明の製造方法によって製造されたサンプルA～Dに係る透明導電フィルム積層体においては、その全てが、保護フィルム4貼合状態でフィルム外観検査が可能なものであり、析出物による汚染の懸念も全くないものであることが分かる。これに対し、従来の製造方法によって製造されたサンプルE～Hに係る透明導電フィルム積層体に関しては、サンプルHのみが保護フィルム4貼合状態でのフィルム外観検査が可能であり、このサンプルH以外のものについては、白濁が発生してしまい保護フィルム4貼合状態でのフィルム外観検査が不可能なものとなった。特に、これら3つのサンプル（サンプルE、F、G）の内、二種類（サンプルF及びG）に関しては、析出物による汚染が懸念されるほどの白濁が発生するという結果となった。

[0049] また、表2のサンプルBとF、サンプルCとGの結果に特に着目すると、従来の製造方法で製造したサンプルF、Gに比べて、本発明に係る製造方法で製造したサンプルB、Cが、他のサンプルAとE、及び、サンプルDとHの結果に比べて、格段に白濁（析出物）の発生が防止されており、顕著な効果が認められる。この理由についての詳細は不明な点もあるが、サンプルBやC（サンプルFやG）における保護フィルムが有する粘着剤層の厚みが10μm前後であり、他のサンプルAやD（サンプルGやH）よりも薄いことが影響していると推測される。このことから、保護フィルムが有する粘着剤

層の好ましい範囲としては、 $17\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $12\mu\text{m}$ 以下であるといえることができる。なお、粘着剤層の数値範囲の上限値である $17\mu\text{m}$ という数値は、サンプルAにおける粘着剤層の厚み： $22\mu\text{m}$ と、サンプルBにおける粘着剤層の厚み： $12\mu\text{m}$ との算術平均として算出している。

[0050] また、表3に示されるように、本発明の製造方法によって製造されたサンプルA～Dに係る透明導電フィルム積層体に関しては、加熱処理後のヘイズ値が、7%以下と小さいことが分かる。また、この 120°C の温度での30分間の加熱処理の前後において、そのヘイズ値の変化が小さく、いずれもヘイズ値の上昇値が、1.0ポイント以下に収まっていることも分かる。具体的に示すと、サンプルAについては、加熱処理前のヘイズ値が3.1%であるのに対し、加熱処理後のヘイズ値が3.4%となり、その上昇値は、0.3ポイントであり、サンプルBについては、加熱処理前のヘイズ値が3.6%であるのに対し、加熱処理後のヘイズ値が4.2%となり、その上昇値は、0.6ポイントとなっている。また、サンプルCについては、加熱処理前のヘイズ値が3.0%であるのに対し、加熱処理後のヘイズ値が3.4%となり、その上昇値は、0.4ポイントであり、サンプルDについては、加熱処理前のヘイズ値が4.3%であるのに対し、加熱処理後のヘイズ値が4.5%となり、その上昇値は、0.3ポイントとなっている。

[0051] これに対し、従来の製造方法によって製造されたサンプルE～Hに係る透明導電フィルム積層体に関しては、サンプルH以外のサンプルE, F, Gについては、ヘイズ値が7%を超える結果となっていることが分かる。

[0052] 以上の結果から、従来の製造方法を採用する場合、使用できる保護フィルム4としては、サンプルE～Hに係る保護フィルム4の内、析出物（オリゴマー）が発生しにくいサンプルHに係る保護フィルム4しか使用することができないのに対し、本発明に係る製造方法を採用する場合、サンプルA～Dの全てに係る保護フィルム4を使用することが可能となり、析出物（オリゴマー）が発生しにくいものを特別に選定して使用するという負担が軽減され

、使用できる保護フィルム4の選択肢の幅を大幅に広げることができ、効率よく透明導電フィルム積層体（保護フィルム4付きの透明導電フィルム3）を製造することが可能となる。なお、表1から分かるように、サンプルA～Dに係る保護フィルム4は、それぞれ、サンプルE～Hに係る保護フィルム4と同一のものである。

[0053] また、発明者は、上記サンプルA～Hに係る透明導電フィルム積層体に関して、保護フィルム4の剥離強度を測定する試験も行ったので、その試験内容及び結果について以下に示す。

[0054] 剥離強度定試験は、上記サンプルA～Hのそれぞれについて、幅20mmで短冊状に切り出したものを使用した。測定器は、新東化学社製の表面性測定機HEIDON-14DRを使用し、180°剥離にて、20mm幅に切りだした試料について剥離強度を測定した。なお、剥離スピード（引張速度）は0.2m/分とした。

[0055] 上記剥離強度試験の結果を下記表4に示す。また、剥離強度に関する官能評価結果について下記表5に示す。なお、表5においては、「容易に剥離可能で好適に使用可能であると判断されるものを“○”」とし、「やや剥離しにくいが使用可能であると判断されるものを“△”」とし、「剥離しにくくITO膜等に損傷を与える可能性があり使用不可能であると判断されるものを“×”」としている。また、参考として、表4及び表5中に、加熱処理を施す前段階におけるサンプルA～Hの剥離強度試験結果又は剥離強度官能評価結果、並びに、保護フィルム4に付与された熱履歴を併せて表示している。

[0056]

[表4]

		剥離強度測定結果 (gf/cm) (加熱処理前)	剥離強度測定結果 (gf/cm) (加熱処理後)	保護フィルムにおける熱履歴
本 発 明 方 法	サンプルA	7.25	6.50	120°C × 30分
	サンプルB	3.50	1.75	120°C × 30分
	サンプルC	3.25	1.50	120°C × 30分
	サンプルD	3.00	2.25	120°C × 30分
従 来 の 方 法	サンプルE	6.25	10.50	150°C × 1時間 + 120°C × 30分
	サンプルF	3.75	4.25	150°C × 1時間 + 120°C × 30分
	サンプルG	3.00	2.00	150°C × 1時間 + 120°C × 30分
	サンプルH	3.75	3.75	150°C × 1時間 + 120°C × 30分

[0057] [表5]

		剥離強度官能評価結果 (加熱処理前)	剥離強度官能評価結果 (加熱処理後)	保護フィルムにおける熱履歴
本 発 明 方 法	サンプルA	△	△	120°C × 30分
	サンプルB	○	○	120°C × 30分
	サンプルC	○	○	120°C × 30分
	サンプルD	○	○	120°C × 30分
従 来 の 方 法	サンプルE	×	×	150°C × 1時間 + 120°C × 30分
	サンプルF	○	○	150°C × 1時間 + 120°C × 30分
	サンプルG	○	○	150°C × 1時間 + 120°C × 30分
	サンプルH	○	○	150°C × 1時間 + 120°C × 30分

[0058] 表4及び表5に示されるように、本発明の製造方法によって製造されたサンプルA～Dに係る透明導電フィルム積層体に関しては、加熱処理後の保護フィルム4の剥離強度が、いずれも6.5 gf/cm以下であり、容易に剥離可能なものであることが分かる。これに対し、従来の製造方法により製造されたサンプルE～Hに係る透明導電フィルム積層体に関しては、サンプルF～Hについては、低い剥離強度を有する結果となったが、サンプルEについては、剥離強度が10.50 gf/cmと高い結果となり、保護フィルム4を剥離しにくく、該保護フィルム4を剥離させた場合に透明導電層2（ITO膜）等に損傷を与える可能性が懸念されるものであることが分かる。ここで、上記表4及び表5の結果から、保護フィルム4の剥離時に透明導電層

2（ITO膜）等に損傷を与えることが無い剥離強度の上限値としては、サンプルEの加熱処理後の測定結果である10.50 gf/cmと、サンプルAの加熱処理前の測定結果である7.25 gf/cmとの間の数値である9.0 gf/cm近傍であると推測することができるため、透明導電フィルム積層体が備える保護フィルム4の剥離強度としては、9.0 gf/cm以下に設定することが好ましいといえる。

[0059] 上記のように、従来の製造方法を採用する場合、使用できる保護フィルム4としては、サンプルE～Hに係る4種類の保護フィルム4の内、サンプルF～Hの3種類であるのに対し、本発明に係る製造方法を採用する場合、サンプルA～Dの全てに係る4種類の保護フィルム4を使用することが可能となり、剥離特性という観点からも、使用できる保護フィルム4の選択肢の幅を拡げることができ、効率よく透明導電フィルム積層体（保護フィルム4付きの透明導電フィルム3）を製造することが可能となることが分かる。また、本発明に係る製造方法を採用する場合、保護フィルム4に与える熱負荷を軽減できる結果、従来の製造方法と比べて、保護フィルムが有する粘着剤層42の剥離強度が上昇することを抑制できていることが分かる。

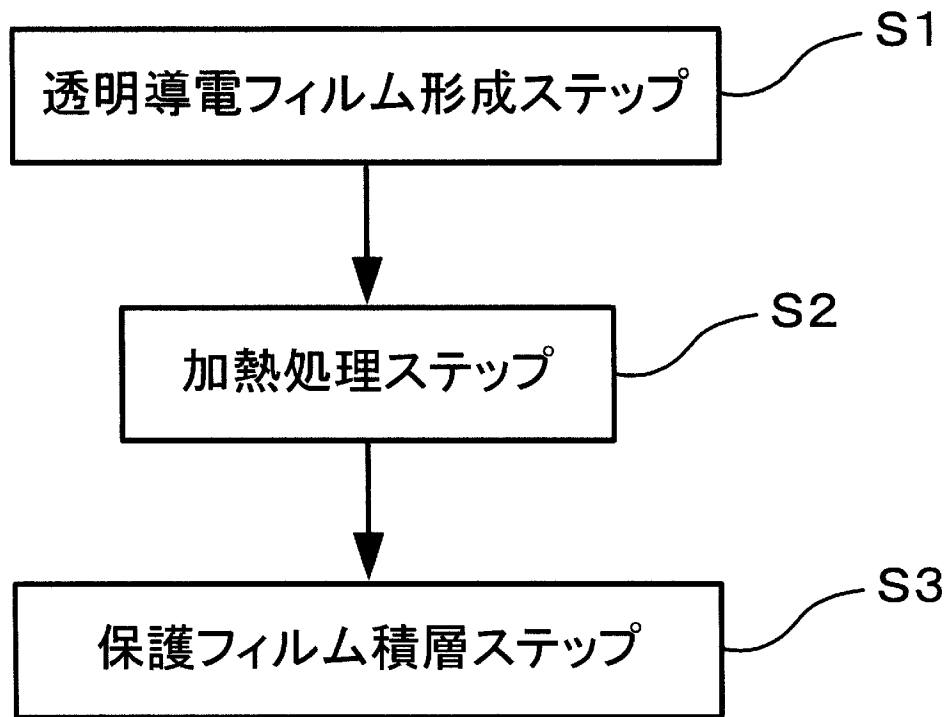
符号の説明

- [0060] 1 透明フィルム
2 透明導電層
3 透明導電フィルム
4 保護フィルム
41 保護フィルム本体
42 粘着剤層

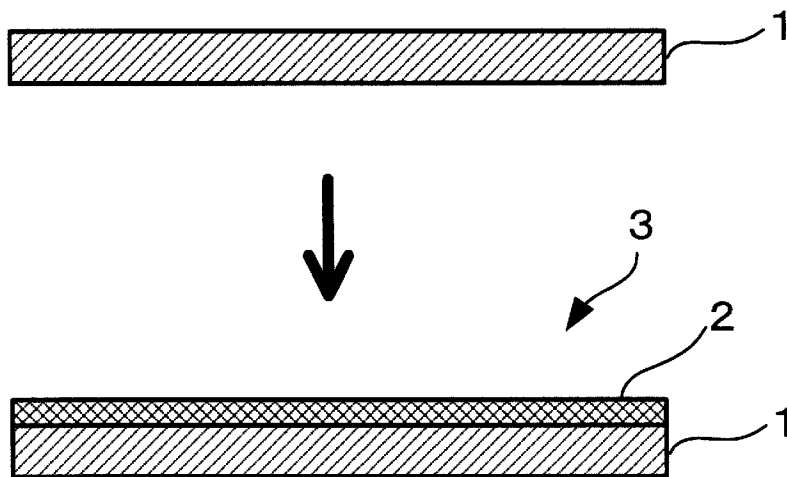
請求の範囲

- [請求項1] 透明フィルムの一方面に透明導電層を成膜し、透明導電フィルムを形成する透明導電フィルム形成ステップと、
前記透明導電フィルムを少なくとも135℃の温度で少なくとも0.2時間加熱処理を行う加熱処理ステップと、
前記透明フィルム他方面を保護し、剥離可能な保護フィルムを貼り合わせる保護フィルム積層ステップとを備え、
前記保護フィルム積層ステップは、前記加熱処理ステップ後に実施されることを特徴とする透明導電フィルム積層体の製造方法。
- [請求項2] 前記透明導電フィルム形成ステップは、少なくとも180℃以下のスパッタリング法により透明フィルムの一方面に前記透明導電層を形成する工程を備えることを特徴とする請求項1に記載の透明導電フィルム積層体の製造方法。
- [請求項3] 前記加熱処理ステップは、前記透明導電層を結晶化処理する工程である請求項1又は2に記載の透明導電フィルム積層体の製造方法。

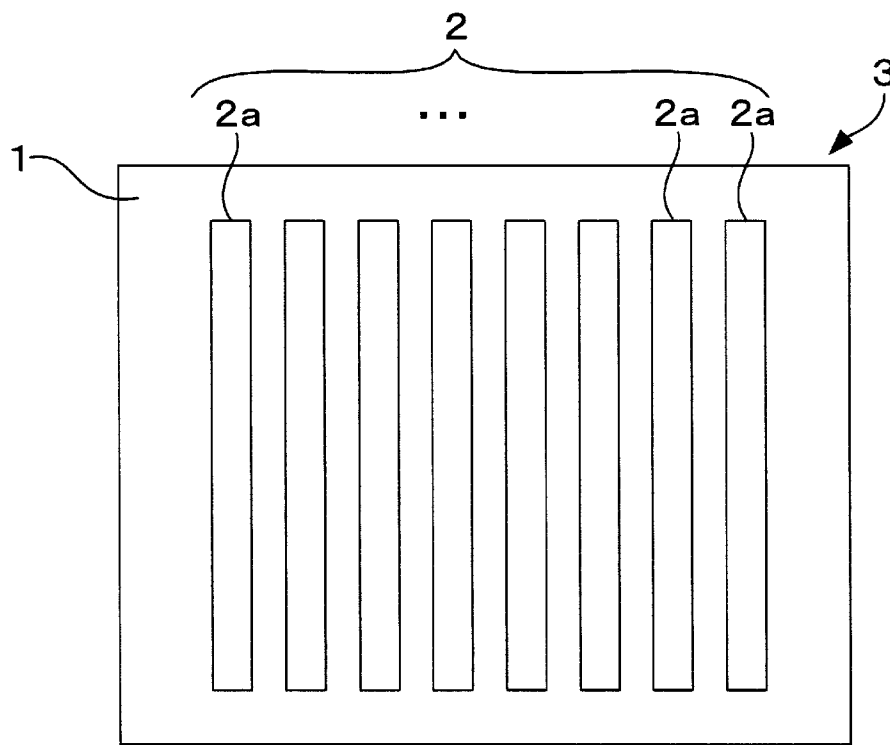
[図1]



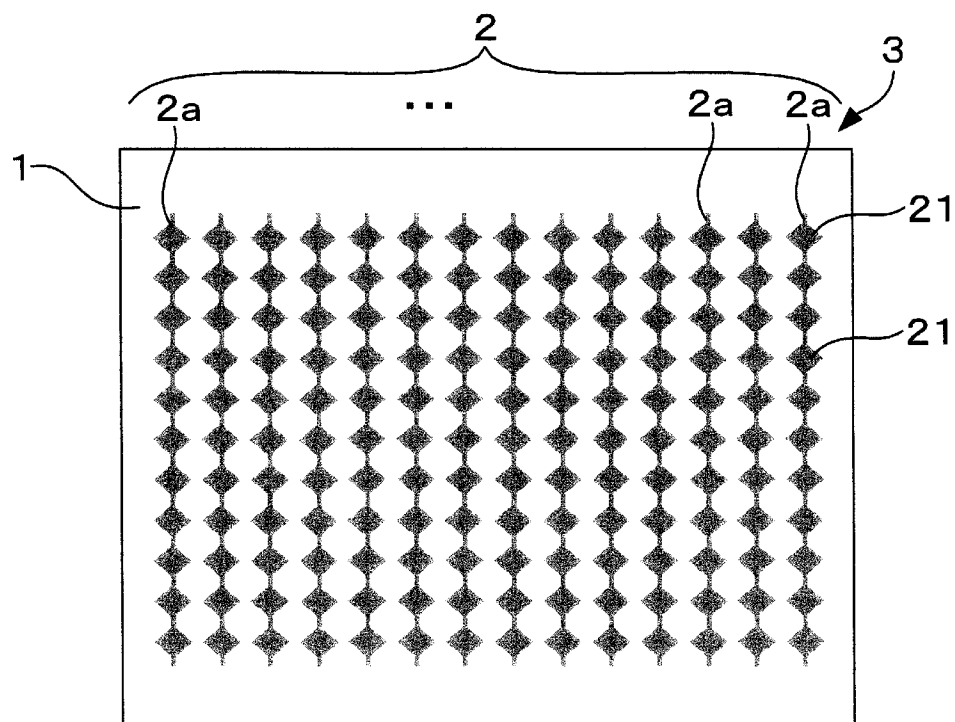
[図2]



[図3]

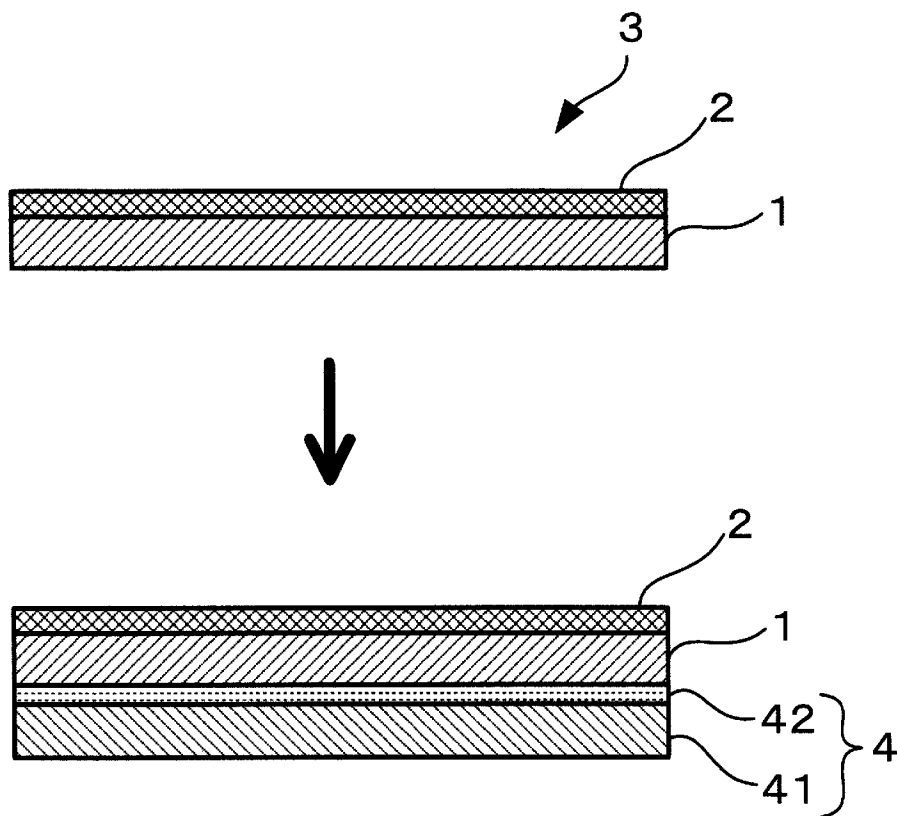


(a)

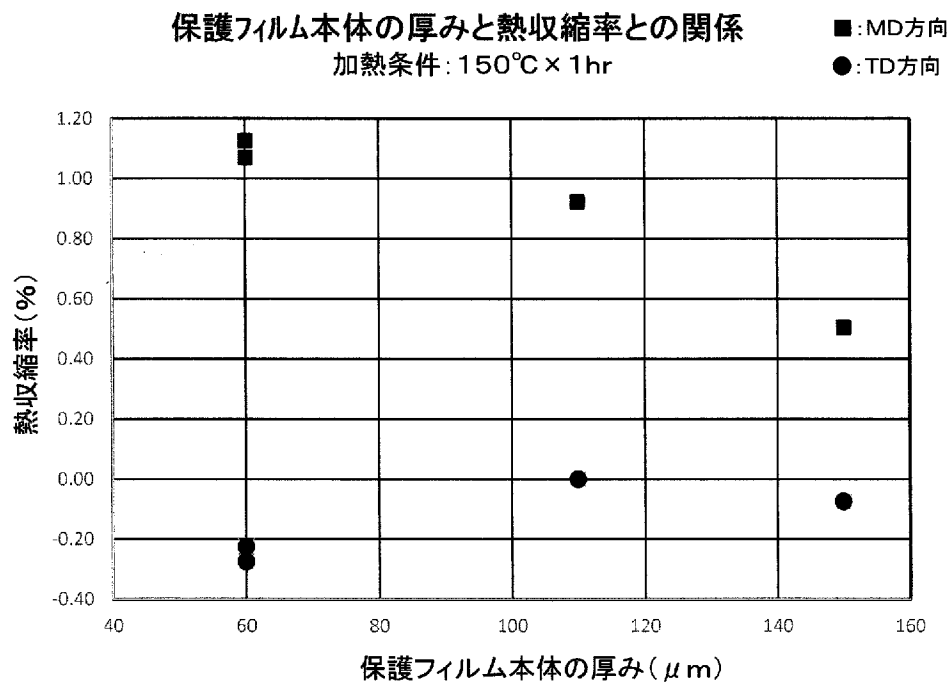


(b)

[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/024849

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01B13/00 (2006.01) i, B32B7/06 (2019.01) i, C23C14/34 (2006.01) i,
C23C14/58 (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)

Int.Cl. H01B13/00, B32B7/06, C23C14/34, C23C14/58

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-30374 A (NITTO DENKO CORP.) 07 March 2016, paragraphs [0030]-[0081], fig. 1 (Family: none)	1-3
A	JP 2016-56423 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 21 April 2016, paragraphs [0010]-[0037], fig. 1-2 (Family: none)	1-3



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
12 September 2019 (12.09.2019)

Date of mailing of the international search report
24 September 2019 (24.09.2019)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B13/00(2006.01)i, B32B7/06(2019.01)i, C23C14/34(2006.01)i, C23C14/58(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B13/00, B32B7/06, C23C14/34, C23C14/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 9 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	JP 2016-30374 A（日東電工株式会社）2016.03.07, 段落[0030]-[0081], 図1（ファミリーなし）	1-3
A	JP 2016-56423 A（凸版印刷株式会社）2016.04.21, 段落[0010]-[0037], 図1-2（ファミリーなし）	1-3

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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

1 2 . 0 9 . 2 0 1 9

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 9 . 2 0 1 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

北嶋 賢二

5 G

3 7 9 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 2 6