



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I875998 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：110110069

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 03 月 19 日

(51)Int. Cl. : **H01B5/14 (2006.01)****H01B13/00 (2006.01)****C23C14/08 (2006.01)****G02F1/1343 (2006.01)**

(30)優先權：2020/03/19 日本

2020-049864

2020/04/20 日本

2020-074853

2020/04/20 日本

2020-074854

2020/08/07 日本

2020-134832

2020/08/07 日本

2020-134833

2020/08/21 日本

2020-140241

2020/12/02 日本

2020-200421

2020/12/02 日本

2020-200422

(71)申請人：日商日東電工股份有限公司(日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)  
日本

(72)發明人：藤野望 FUJINO, NOZOMI (JP)；鴉田泰介 KARASUDA, TAISUKE (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201505040A

TW 201601939A

JP H5-334924A

WO 2016/088378A1

審查人員：羅佳凌

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：5 共 44 頁

(54)名稱

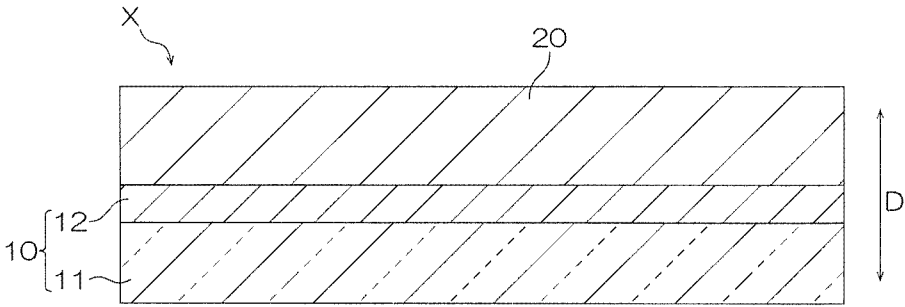
透明導電性膜

(57)摘要

本發明提供一種適於抑制透光性導電層之後期電阻值變動之透明導電性膜。

本發明之透明導電性膜 X 於厚度方向上依序具備樹脂膜 11 及透光性導電層 20。透光性導電層 20 於與厚度方向 D 正交之面內第 1 方向上具有第 1 壓縮殘留應力，且於與厚度方向 D 及面內第 1 方向各者正交之面內第 2 方向上，具有小於第 1 壓縮殘留應力之第 2 壓縮殘留應力。第 2 壓縮殘留應力相對於第 1 壓縮殘留應力之比率為 0.82 以下。

指定代表圖：



符號簡單說明：

10:透明樹脂基材

11:樹脂膜

12:功能層

20:透光性導電層

D:厚度方向

X:透明導電性膜

【圖1】



# 公告本

I875998

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

透明導電性膜

### 【中文】

本發明提供一種適於抑制透光性導電層之後期電阻值變動之透明導電性膜。

本發明之透明導電性膜X於厚度方向上依序具備樹脂膜11及透光性導電層20。透光性導電層20於與厚度方向D正交之面內第1方向上具有第1壓縮殘留應力，且於與厚度方向D及面內第1方向各者正交之面內第2方向上，具有小於第1壓縮殘留應力之第2壓縮殘留應力。第2壓縮殘留應力相對於第1壓縮殘留應力之比率為0.82以下。

### 【指定代表圖】

圖1

### 【代表圖之符號簡單說明】

10:透明樹脂基材

11:樹脂膜

12:功能層

20:透光性導電層

D:厚度方向

X:透明導電性膜

【發明說明書】

【中文發明名稱】

透明導電性膜

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種透明導電性膜。

【先前技術】

【0002】

先前已知有於厚度方向上依序具備透明基材膜及透明導電層(透光性導電層)之透明導電性膜。透光性導電層例如作為導體膜，用於液晶顯示器、觸控面板、及光感測器等各種器件中之透明電極之圖案化。又，透光性導電層有時亦用作器件所具備之防靜電層。透光性導電層係藉由例如利用濺鍍法於樹脂製基材膜上使導電性氧化物成膜而形成。於該濺鍍法中，先前使用氬氣等惰性氣體作為濺鍍氣體，該濺鍍氣體用於與靶(成膜材料供給材)碰撞而使靶表面之原子濺射出來。例如於下述專利文獻1中記載有與此種透明導電性膜相關之技術。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]日本專利特開平5-334924號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0004】

於透明導電性膜之製造過程中，有時採用於基材膜上形成非晶質透光性導電層後，對該透光性導電層進行加熱而使其轉變為結晶質之方法。於該情形時，結晶化製程之加熱溫度越高，所形成之結晶質透光性導電層之電阻值越容易變小。

#### 【0005】

另一方面，透明導電性膜由於具備樹脂製基材膜，故若結晶化製程中之加熱溫度過高，則因樹脂製基材膜之尺寸變化等而產生各種缺陷(例如，透光性導電層之破裂)。若為了避免此種缺陷而降低結晶化製程中之加熱溫度，則所形成之結晶質透光性導電層可能無法獲得足夠小之電阻值。於具有此種透光性導電層之透明導電性膜在具備該膜之裝置等之製造過程中歷經加熱製程之情形時，透明導電性膜之透光性導電層之電阻值可能會發生變動(例如減小)。不希望製造後之透明導電性膜中之透光性導電層之電阻值發生變動。

#### 【0006】

本發明提供一種適於抑制透光性導電層之後期電阻值變動之透明導電性膜。

[解決問題之技術手段]

#### 【0007】

本發明[1]包含一種透明導電性膜，於厚度方向上依序具備透明樹脂基材及透光性導電層，上述透光性導電層於與上述厚度方向正交之面內第1方向上具有第1壓縮殘留應力，且於與上述厚度方向及上述面內第1方向各者正交之面內第2方向上，具有小於上述第1壓縮殘留應力之第2壓縮殘留應力，上述第2壓縮殘留應力相對於上述第1壓縮殘留應力之比率為0.82

以下。

**【0008】**

本發明[2]包含如上述[1]中記載之透明導電性膜，其中上述透光性導電層含有氮。

**【0009】**

本發明[3]包含如上述[1]或[2]中記載之透明導電性膜，其中上述透明樹脂基材不與玻璃基材鄰接。

**【0010】**

本發明[4]包含如上述[1]至[3]中任一項中記載之透明導電性膜，其中上述透光性導電層具有未達 $2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 之比電阻。

**【0011】**

本發明[5]包含如上述[1]至[4]中任一項中記載之透明導電性膜，其中上述透光性導電層具有100 nm以上之厚度。

[發明之效果]

**【0012】**

關於本發明之透明導電性膜，透光性導電層於面內第1方向上具有第1壓縮殘留應力，於與面內第1方向正交之面內第2方向上具有小於第1壓縮殘留應力之第2壓縮殘留應力，且第2壓縮殘留應力相對於第1壓縮殘留應力之比率為0.82以下。因此，本發明之透明導電性膜適於抑制透光性導電層中之透光性導電層之後期電阻值變動。

**【圖式簡單說明】**

**【0013】**

圖1係本發明之透明導電性膜之一實施方式之剖面模式圖。

圖2係本發明之透明導電性膜之變化例之剖面模式圖。圖2A表示透光性導電層自透明樹脂基材側起依序包含第1區域及第2區域之情形。圖2B表示透光性導電層自透明樹脂基材側起依序包含第2區域及第1區域之情形。

圖3表示圖1所示之透明導電性膜之製造方法。圖3A表示準備樹脂膜之步驟，圖3B表示於樹脂膜上形成功能層之步驟，圖3C表示於功能層上形成透光性導電層之步驟，圖3D表示使透光性導電層結晶化之步驟。

圖4表示圖1所示之透明導電性膜中之透光性導電層被圖案化之情形。

圖5係表示藉由濺鍍法形成透光性導電層時之氧導入量與所形成之透光性導電層之比電阻的關係之圖表。

#### 【實施方式】

##### 【0014】

圖1係作為本發明之透明導電性膜之一實施方式的透明導電性膜X之剖面模式圖。透明導電性膜X朝向厚度方向D之一側依序具備透明樹脂基材10及透光性導電層20。透明導電性膜X具有於與厚度方向D正交之方向(面方向)上擴展之形狀。透過性導電膜X係觸控感測裝置、調光元件、光電轉換元件、熱射線控制構件、天線構件、電磁波屏蔽構件、加熱器構件、照明裝置、及圖像顯示裝置等所具備之一要素。

##### 【0015】

於本實施方式中，透明樹脂基材10朝向厚度方向D之一側依序具備樹脂膜11及功能層12。透明樹脂基材10具有於與厚度方向D正交之方向(面方向)上擴展之形狀。具體而言，透明樹脂基材10於與厚度方向D正交之

面內第1方向上延伸，且於與厚度方向D及面內第1方向各者正交之面內第2方向上延伸。於本實施方式中，透明樹脂基材10具有於面內第1方向上較長之長條形狀。於本實施方式中，面內第1方向係指透明樹脂基材10所含之樹脂膜11之製造過程中之樹脂流動方向(MD方向)，面內第2方向係指與樹脂流動方向及厚度方向D各者正交之寬度方向(TD方向)。又，於本實施方式中，面內第1方向係透明樹脂基材10之加熱尺寸變化率(最大熱縮率)最大之方向，面內第2方向係與面內第1方向及厚度方向D各者正交之方向。透明樹脂基材10之加熱尺寸變化率最大之方向可以如下方式求出，即，以透明樹脂基材10中於任意方向上延伸之軸為基準軸( $0^\circ$ )，測定自該基準軸起每隔 $15^\circ$ 之軸向上之加熱前後尺寸變化率。作為用於求出加熱尺寸變化率之加熱溫度，可根據樹脂膜11之耐熱溫度來設定適當溫度。於樹脂膜11為聚對苯二甲酸乙二酯(PET)之情形時，例如可採用 $150^\circ\text{C}$ 之加熱溫度，於為環烯烴聚合物之情形時，例如可採用 $110^\circ\text{C}$ 之加熱溫度。該加熱之時間例如為1小時。

#### 【0016】

樹脂膜11係具有可撓性之透明樹脂膜。樹脂膜11具有於與厚度方向D正交之方向(面方向)上擴展之形狀。具體而言，樹脂膜11於與厚度方向D正交之面內第1方向上延伸，且於與厚度方向D及面內第1方向各者正交之面內第2方向上延伸。於本實施方式中，樹脂膜11具有於面內第1方向上較長之長條形狀。於本實施方式中，面內第1方向係指上述MD方向，面內第2方向係指上述TD方向。

#### 【0017】

作為樹脂膜11之材料，例如可列舉聚酯樹脂、聚烯烴樹脂、丙烯酸

樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚醚砜樹脂、聚芳酯樹脂、三聚氰胺樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、纖維素樹脂、及聚苯乙烯樹脂。作為聚酯樹脂，例如可列舉聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二酯、及聚萘二甲酸乙二酯。作為聚烯烴樹脂，例如可列舉聚乙烯、聚丙烯、及環烯烴聚合物。作為丙烯酸樹脂，例如可列舉聚甲基丙烯酸酯。作為樹脂膜11之材料，例如就透明性及強度之觀點而言，較佳為使用聚酯樹脂，更佳為使用PET(polyethylene terephthalate，聚對苯二甲酸乙二酯)。

#### 【0018】

樹脂膜11之功能層12側之表面亦可進行表面改質處理。作為表面改質處理，例如可列舉電暈處理、電漿處理、臭氧處理、底塗處理、輝光處理、及偶合劑處理。

#### 【0019】

樹脂膜11之厚度較佳為1  $\mu\text{m}$ 以上，更佳為10  $\mu\text{m}$ 以上，進而較佳為30  $\mu\text{m}$ 以上。樹脂膜11之厚度較佳為300  $\mu\text{m}$ 以下，更佳為200  $\mu\text{m}$ 以下，進而較佳為100  $\mu\text{m}$ 以下，尤佳為75  $\mu\text{m}$ 以下。與樹脂膜11之厚度相關之該等構成適於確保透明導電性膜X之操作性。

#### 【0020】

樹脂膜11之全光線透過率(JIS K 7375-2008)較佳為60%以上，更佳為80%以上，進而較佳為85%以上。此種構成適於在觸控感測裝置、調光元件、光電轉換元件、熱射線控制構件、天線構件、電磁波屏蔽構件、加熱器構件、照明裝置、及圖像顯示裝置等具備透明導電性膜X之情形時，確保該透明導電性膜X所需之透明性。樹脂膜11之全光線透過率例如為100%以下。

**【0021】**

於本實施方式中，功能層12位於樹脂膜11之厚度方向D之一面上。又，於本實施方式中，功能層12係用以使透光性導電層20之露出表面(於圖1中為上表面)不易形成擦傷之硬塗層。

**【0022】**

硬塗層係硬化性樹脂組合物之硬化物。作為硬化性樹脂組合物所含有之樹脂，例如可列舉聚酯樹脂、丙烯酸樹脂、胺基甲酸酯樹脂、醯胺樹脂、矽酮樹脂、環氧樹脂、及三聚氰胺樹脂。又，作為硬化性樹脂組合物，例如可列舉紫外線硬化型樹脂組合物、及熱硬化型樹脂組合物。基於無需高溫加熱即可實現硬化從而有助於提高透明導電性膜X之製造效率之觀點，較佳為使用紫外線硬化型樹脂組合物作為硬化性樹脂組合物。作為紫外線硬化型樹脂組合物，具體而言，可列舉日本專利特開2016-179686號公報中記載之硬塗層形成用組合物。

**【0023】**

功能層12之透光性導電層20側之表面亦可進行表面改質處理。作為表面改質處理，例如可列舉電暈處理、電漿處理、臭氧處理、底塗處理、輝光處理、及偶合劑處理。

**【0024】**

硬塗層型之功能層12之厚度較佳為0.1  $\mu\text{m}$ 以上，更佳為0.5  $\mu\text{m}$ 以上，進而較佳為1  $\mu\text{m}$ 以上。此種構成適於使透光性導電層20表現出充分之耐摩擦性。基於確保功能層12之透明性之觀點，硬塗層型之功能層12之厚度較佳為10  $\mu\text{m}$ 以下，更佳為5  $\mu\text{m}$ 以下，進而較佳為3  $\mu\text{m}$ 以下。

**【0025】**

透明樹脂基材10之厚度較佳為1  $\mu\text{m}$ 以上，更佳為10  $\mu\text{m}$ 以上，進而較佳為15  $\mu\text{m}$ 以上，尤佳為30  $\mu\text{m}$ 以上。透明樹脂基材10之厚度較佳為310  $\mu\text{m}$ 以下，更佳為210  $\mu\text{m}$ 以下，進而較佳為110  $\mu\text{m}$ 以下，尤佳為80  $\mu\text{m}$ 以下。與透明樹脂基材10之厚度相關之該等構成適於確保透明導電性膜X之操作性。

#### 【0026】

透明樹脂基材10之全光線透過率(JIS K 7375-2008)較佳為60%以上，更佳為80%以上，進而較佳為85%以上。此種構成適於在觸控感測裝置、調光元件、光電轉換元件、熱射線控制構件、天線構件、電磁波屏蔽構件、加熱器構件、照明裝置、及圖像顯示裝置等具備透明導電性膜X之情形時，確保該透明導電性膜X所需之透明性。透明樹脂基材10之全光線透過率例如為100%以下。

#### 【0027】

於本實施方式中，透明導電性膜X不具備玻璃基材。透明樹脂基材10不與玻璃基材鄰接。該等構成適於確保透明導電性膜X之可撓性。

#### 【0028】

於本實施方式中，透光性導電層20位於樹脂膜11之厚度方向D之一面上。透光性導電層20係兼具透光性與導電性之結晶質膜。

#### 【0029】

透光性導電層20係由透光性導電材料形成之層。透光性導電材料含有例如導電性氧化物作為主成分。

#### 【0030】

作為導電性氧化物，例如可列舉含有選自由In、Sn、Zn、Ga、Sb、

Ti、Si、Zr、Mg、Al、Au、Ag、Cu、Pd、W所組成之群中之至少一種金屬或半金屬的金屬氧化物。具體而言，作為導電性氧化物，可列舉含銦導電性氧化物及含銻導電性氧化物。作為含銦導電性氧化物，例如可列舉銦錫複合氧化物(ITO)、銦鋅複合氧化物(IZO)、銦鎵複合氧化物(IGO)、及銦鎵鋅複合氧化物(IGZO)。作為含銻導電性氧化物，例如可列舉銻錫複合氧化物(ATO)。基於實現較高之透明性及良好之導電性之觀點，作為導電性氧化物，較佳為使用含銦導電性氧化物，更佳為使用ITO。該ITO亦可以少於In及Sn各者之含量的量含有除In及Sn以外之金屬或半金屬。

### 【0031】

於使用ITO作為導電性氧化物之情形時，該ITO中氧化錫之含量相對於氧化銦( $\text{In}_2\text{O}_3$ )及氧化錫( $\text{SnO}_2$ )之合計含量的比率較佳為0.1質量%以上，更佳為3質量%以上，進而較佳為5質量%以上，尤佳為7質量%以上。所使用之ITO中錫原子數相對於銦原子數之比率(錫原子數/銦原子數)較佳為0.001以上，更佳為0.03以上，進而較佳為0.05以上，尤佳為0.07以上。此種構成適於確保透光性導電層20之耐久性。又，所使用之ITO中氧化錫之含量相對於氧化銦( $\text{In}_2\text{O}_3$ )及氧化錫( $\text{SnO}_2$ )之合計含量的比率較佳為15質量%以下，更佳為13質量%以下，進而較佳為12質量%以下。所使用之ITO中錫原子數相對於銦原子數之比率(錫原子數/銦原子數)較佳為0.16以下，更佳為0.14以下，進而較佳為0.13以下。該等構成適於獲得容易藉由加熱而結晶化之透光性導電層20。ITO中錫原子數相對於銦原子數之比率可藉由例如利用X射線光電子光譜法(X-ray Photoelectron Spectroscopy)特定出測定對象物中銦原子與錫原子之存在比率而求出。ITO中之氧化錫之上述含有比率例如可根據以此方式特定出之銦原子與錫

原子之存在比率而求出。ITO中之氧化錫之上述含有比率亦可根據濺鍍成膜時所用的ITO靶之氧化錫( $\text{SnO}_2$ )含有比率來進行判斷。

### 【0032】

透光性導電層20亦可含有稀有氣體原子。作為稀有氣體原子，例如可列舉氬(Ar)、氪(Kr)、及氙(Xe)。於本實施方式中，透光性導電層20中之稀有氣體原子來自用於形成透光性導電層20的下述濺鍍法中用作濺鍍氣體之稀有氣體原子。於本實施方式中，透光性導電層20係藉由濺鍍法形成之膜(濺鍍膜)。

### 【0033】

透光性導電層20中之稀有氣體原子之含有比率(例如，Kr與Ar之合計含量之比率)於厚度方向D之全域，較佳為1.2原子%以下，更佳為1.1原子%以下，進一步較佳為1.0原子%以下，進一步更佳為0.8原子%以下，進而較佳為0.5原子%以下，進而更佳為0.4原子%以下，特別較佳為0.3原子%以下，尤佳為0.2原子%以下。此種構成適於在透明導電性膜X之製造過程中，藉由加熱使非晶質透光性導電層(下述透光性導電層20')結晶化而形成透光性導電層20時，適於形成實現良好之結晶生長之較大晶粒，因此，適於獲得低電阻透光性導電層20(透光性導電層20內之晶粒越大，透光性導電層20之電阻越低)。又，透光性導電層20於厚度方向D之至少一部分包含稀有氣體原子含有比率例如為0.0001原子%以上之區域。透光性導電層20中之稀有氣體原子含有比率較佳為於厚度方向D之全域例如為0.0001原子%以上。

### 【0034】

透光性導電層20中之Kr等稀有氣體原子之有無及含量例如可藉由下

文就實施例所述之拉塞福背向散射能譜術(Rutherford Backscattering Spectrometry)來進行鑑定。透光性導電層20中之Kr等稀有氣體原子之有無例如可藉由下文就實施例所述之螢光X射線分析來進行鑑定。關於分析對象之透光性導電層，當根據拉塞福背向散射能譜術，由於稀有氣體原子含量不在檢測極限值(下限值)以上，故無法進行定量，且根據螢光X射線分析，鑑定出存在稀有氣體原子時，判斷該透光性導電層包含Kr等稀有氣體原子之含有比率為0.0001原子%以上之區域。

### 【0035】

基於降低透明導電性膜X之製造成本之觀點，透光性導電層20較佳不含Xe。

### 【0036】

基於於透明導電性膜X之製造過程中形成透光性導電層20時實現良好之結晶生長而形成較大晶粒之觀點，透光性導電層20較佳為含有Kr作為稀有氣體原子，更佳為僅含有Kr作為稀有氣體原子。適於使透光性導電層20中形成較大晶粒之該構成適於實現透光性導電層20之低電阻化。又，適於使透光性導電層20中形成較大晶粒之該構成適於降低所形成之透光性導電層20中 useful 之壓縮殘留應力。

### 【0037】

透光性導電層20於厚度方向D之一部分包含Kr含有比率較佳為1.0原子%以下、更佳為0.7原子%以下、進而較佳為0.5原子%以下、進而更佳為0.3原子%以下、特別較佳為0.2原子%以下、尤佳為未達0.1原子%之區域。該區域之Kr含有比率例如為0.0001原子%以上。較佳為透光性導電層20於厚度方向D之全域滿足此種Kr含有比率。具體而言，透光性導電層20

中之Kr含有比率於厚度方向D之全域，較佳為1.0原子%以下，更佳為0.7原子%以下，進而較佳為0.5原子%以下，進而更佳為0.3原子%以下，特別較佳為0.2原子%以下，尤佳為未達0.1原子%。該等構成適於在透明導電性膜X之製造過程中，藉由加熱使非晶質透光性導電層(下述透光性導電層20')結晶化而形成透光性導電層20時，實現良好之結晶生長而形成較大晶粒，因此，適於獲得低電阻透光性導電層20(透光性導電層20內之晶粒越大，透光性導電層20之電阻越低)。

### 【0038】

透光性導電層20中之Kr含有比率於厚度方向D上亦可不一致。例如，亦可於厚度方向D上，Kr含有比率隨著遠離透明樹脂基材10而逐漸增加或逐漸減少。或者，亦可於厚度方向D上，Kr含有比率隨著遠離透明樹脂基材10而逐漸增加之部分區域位於透明樹脂基材10側，且Kr含有比率隨著遠離透明樹脂基材10而逐漸減少之部分區域位於透明樹脂基材10之相反側。或者，亦可於厚度方向D上，Kr含有比率隨著遠離透明樹脂基材10而逐漸減少之部分區域位於透明樹脂基材10側，且Kr含有比率隨著遠離透明樹脂基材10而逐漸增加之部分區域位於透明樹脂基材10之相反側。

### 【0039】

如圖2所例示，透光性導電層20亦可於厚度方向D之一部分區域含有Kr。圖2A表示透光性導電層20自透明樹脂基材10側起依序包含第1區域21及第2區域22之情形。第1區域21含Kr。第2區域22不含Kr，含有例如除Kr以外之稀有氣體原子。圖2B表示透光性導電層20自透明樹脂基材10側起依序包含第2區域22及第1區域21之情形。於圖2中，用假想線描繪出第

1區域21與第2區域22之邊界，但於除含量稀少之稀有氣體原子以外之組成中，第1區域21與第2區域22無顯著不同之情形時等，可能無法明確辨別第1區域21與第2區域22之邊界。

#### 【0040】

基於降低透光性導電層20中之壓縮殘留應力並且降低比電阻之觀點，則透光性導電層20自透明樹脂基材10側起依序包含第1區域21(含Kr之區域)及第2區域22(不含Kr之區域)。

#### 【0041】

於透光性導電層20包含第1區域21及第2區域22之情形時，第1區域21之厚度相對於第1區域21與第2區域22之合計厚度的比率較佳為1%以上，更佳為20%以上，進而較佳為30%以上，進而更佳為40%以上，尤佳為50%以上。該比率未達100%。又，第2區域22之厚度相對於第1區域21與第2區域22之合計厚度的比率較佳為99%以下，更佳為80%以下，進而較佳為70%以下，進而更佳為60%以下，尤佳為50%以下。於透光性導電層20包含第1區域21及第2區域22之情形時，與第1區域21及第2區域22各者之厚度之比率相關的該構成適於兼顧透光性導電層20中之壓縮殘留應力之降低與比電阻之降低。

#### 【0042】

第1區域21中之Kr含有比率於第1區域21之厚度方向D之全域，較佳為1.0原子%以下，更佳為0.7原子%以下，進一步較佳為0.5原子%以下，進而較佳為0.3原子%以下，進而更佳為0.2原子%，尤佳為未達0.1原子%。此種構成適於實現降低透光性導電層20中之上述低電阻化及殘留應力之壓縮。又，第1區域21中之Kr含有比率於第1區域21之厚度方向D之全

域，例如為0.0001原子%以上。

**【0043】**

又，第1區域21中之Kr含有比率於第1區域21之厚度方向D上亦可不一致。例如，亦可於第1區域21之厚度方向D上，Kr含有比率隨著遠離透明樹脂基材10而逐漸增加或逐漸減少。或者，亦可於第1區域21之厚度方向D上，Kr含有比率隨著遠離透明樹脂基材10而逐漸增加之部分區域位於透明樹脂基材10側，且Kr含有比率隨著遠離透明樹脂基材10而逐漸減少之部分區域位於透明樹脂基材10之相反側。或者，亦可於第1區域21之厚度方向D上，Kr含有比率隨著遠離透明樹脂基材10而逐漸減少之部分區域位於透明樹脂基材10側，且Kr含有比率隨著遠離透明樹脂基材10而逐漸增加之部分區域位於透明樹脂基材10之相反側。

**【0044】**

透光性導電層20之厚度例如為10 nm以上。透光性導電層20之厚度較佳為超過40 nm，更佳為100 nm以上，進而較佳為110 nm以上，進而更佳為120 nm以上。此種構成適於實現透光性導電層20之低電阻化。又，透光性導電層20之厚度例如為1000 nm以下，較佳為未達300 nm，更佳為250 nm以下，進而較佳為200 nm以下，進而更佳為160 nm以下，尤佳為未達150 nm，最佳為148 nm以下。此種構成適於抑制透明導電性膜X之翹曲。

**【0045】**

透光性導電層20之表面電阻例如為200  $\Omega/\square$ 以下，較佳為100  $\Omega/\square$ 以下，更佳為50  $\Omega/\square$ 以下，進而較佳為15  $\Omega/\square$ 以下，進而更佳為15  $\Omega/\square$ 以下，尤佳為13  $\Omega/\square$ 以下。透光性導電層20之表面電阻例如為1  $\Omega/\square$ 以上。

與表面電阻相關之該等構成適於在觸控感測裝置、調光元件、光電轉換元件、熱射線控制構件、天線構件、電磁波屏蔽構件、加熱器構件、照明裝置、及圖像顯示裝置等具備透明導電性膜X之情形時，確保透光性導電層20所需之低電阻性。表面電阻可藉由依據JIS K7194之四端子法來進行測定。

#### 【0046】

透光性導電層20之比電阻例如為 $2.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，較佳為未達 $2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ，更佳為 $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，進而較佳為 $1.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，尤佳為 $1.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。透光性導電層20之比電阻較佳為 $0.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上，更佳為 $0.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上，進而較佳為 $1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。比電阻相關之該等構成適於在觸控感測裝置、調光元件、光電轉換元件、熱射線控制構件、天線構件、電磁波屏蔽構件、加熱器構件、照明裝置、及圖像顯示裝置等具備透明導電性膜X之情形時，確保透光性導電層20所需之低電阻性。比電阻係將表面電阻與厚度相乘而求出。比電阻可藉由例如調整透光性導電層20中之稀有氣體原子含有比率、及調整進行透光性導電層20之濺鍍成膜時之各種條件來進行控制。作為該條件，例如可列舉供透光性導電層20成膜之基底(於本實施方式中為透明樹脂基材10)之溫度、向成膜室內導入之氧量、成膜室內之氣壓、及靶上之水平磁場強度。

#### 【0047】

透光性導電層20之全光線透過率(JIS K 7375-2008)較佳為60%以上，更佳為80%以上，進而較佳為85%以上。此種構成適於確保透光性導電層20之透明性。又，透光性導電層20之全光線透過率例如為100%以

下。

#### 【0048】

例如可以如下方式判斷透光性導電層為結晶質。首先，將透光性導電層(若為透明導電性膜X，則為透明樹脂基材10上之透光性導電層20)於濃度5質量%之鹽酸中，於20℃下浸漬15分鐘。然後，對透光性導電層進行水洗後，進行乾燥。然後，測定透光性導電層之露出平面(若為透明導電性膜X，則為透光性導電層20之與透明樹脂基材10為相反側之表面)中，分離距離為15 mm之一對端子間之電阻(端子間電阻)。於該測定中，於端子間電阻為10 kΩ以下之情形時，透光性導電層為結晶質。又，亦可藉由用穿透式電子顯微鏡俯視觀察透光性導電層中之晶粒之存在，來判斷該透光性導電層為結晶質。

#### 【0049】

透光性導電層20於面內第1方向上具有第1壓縮殘留應力，且於面內第2方向上具有小於第1壓縮殘留應力之第2壓縮殘留應力。即，於透光性導電層20中，相較於其面內之至少一方向(面內第1方向)上之壓縮殘留應力(第1壓縮殘留應力)，與該面內第1方向正交之面內第2方向上之壓縮殘留應力(第2壓縮殘留應力)較小。於本實施方式中，面內第1方向係指上述MD方向，面內第2方向係指上述TD方向(面內第1方向與厚度方向D正交。面內第2方向與厚度方向D及面內第1方向各者正交)。

#### 【0050】

第1壓縮殘留應力較佳為620 MPa以下，更佳為600 MPa以下，進而較佳為550 MPa以下。第1壓縮殘留應力例如為1 MPa以上。第2壓縮殘留應力只要小於第1壓縮殘留應力即可，較佳為530 MPa以下，更佳為500

MPa以下，進而較佳為450 MPa以下。第2壓縮殘留應力只要小於第1壓縮殘留應力即可，例如為1 MPa以上。該等構成適於降低透光性導電層20中  
有用之內部應力。適於降低透光性導電層20之壓縮殘留應力之情形，適於抑制所製造之透明導電性膜X產生翹曲。

#### 【0051】

第2壓縮殘留應力相對於第1壓縮殘留應力之比率為0.82以下，較佳為0.8以下。該比率例如為0.1以上，較佳為0.3以上，更佳為0.4以上。面內第2方向(於本實施方式中為TD方向)之第2壓縮殘留應力以該程度小於面內第1方向(於本實施方式中為MD方向)之第1壓縮殘留應力的構成有助於實現較高之結晶穩定性。

#### 【0052】

透明導電性膜X例如以如下方式進行製造。

#### 【0053】

首先，如圖3A所示，準備樹脂膜11。

#### 【0054】

然後，如圖3B所示，於樹脂膜11之厚度方向D之一面上形成功能層12。藉由在樹脂膜11上形成功能層12，而製成透明樹脂基材10。

#### 【0055】

硬塗層型之上述功能層12可藉由在樹脂膜11上塗佈硬化性樹脂組合物而形成塗膜後，使該塗膜硬化而形成。於硬化性樹脂組合物含有紫外線硬化型樹脂之情形時，藉由紫外線照射使上述塗膜硬化。於硬化性樹脂組合物含有熱硬化型樹脂之情形時，藉由加熱使上述塗膜硬化。

#### 【0056】

樹脂膜11上所形成之功能層12之露出表面可視需要進行表面改質處理。於進行電漿處理作為表面改質處理之情形時，使用例如氬氣作為惰性氣體。又，電漿處理中之放電功率例如為10 W以上，又，例如為5000 W以下。

#### 【0057】

然後，如圖3C所示，於透明樹脂基材10上形成非晶質透光性導電層20'(成膜步驟)。具體而言，藉由濺鍍法，於透明樹脂基材10中之功能層12上，使材料成膜而形成非晶質透光性導電層20'。透光性導電層20'係兼具透光性與導電性之非晶質膜(透光性導電層20'於下述結晶化步驟中，藉由加熱而轉變為結晶質透光性導電層20)。

#### 【0058】

於濺鍍法中，較佳為使用能夠以卷對卷式方式實施成膜製程之濺鍍成膜裝置。於透明導電性膜X之製造中，使用卷對卷式方式之濺鍍成膜裝置時，使長條狀之透明樹脂基材10自裝置所具備之捲出輥移行至捲取輥，同時於該透明樹脂基材10上，使材料成膜而形成透光性導電層20'。又，於該濺鍍法中，可使用具備一個成膜室之濺鍍成膜裝置，亦可使用具備沿透明樹脂基材10之移行路徑依序配置之複數個成膜室的濺鍍成膜裝置(於形成上述包含第1區域21及第2區域22之透光性導電層20'之情形時，使用具備2個以上之複數個成膜室之濺鍍成膜裝置)。

#### 【0059】

於濺鍍法中，具體而言，於真空條件下，向濺鍍成膜裝置所具備之成膜室內導入濺鍍氣體(惰性氣體)，同時對配置於成膜室內之陰極上之靶施加負電壓。藉此，產生輝光放電而使氣體原子離子化，使該氣體離子高

速碰撞靶表面，將靶材料自靶表面撞擊出來，使撞擊出之靶材料堆積於透明樹脂基材10之功能層12上。

#### 【0060】

作為配置於成膜室內之陰極上的靶之材料，使用上文就透光性導電層20所述之導電性氧化物，較佳為使用含銦導電性氧化物，更佳為使用ITO。於使用ITO之情形時，該ITO中氧化錫之含量相對於氧化錫及氧化銦之合計含量的比率較佳為0.1質量%以上，更佳為1質量%以上，進而較佳為3質量%以上，進一步較佳為5質量%以上，尤佳為7質量%以上，又，較佳為15質量%以下，更佳為13質量%以下，進而較佳為12質量%以下。

#### 【0061】

濺鍍法較佳為反應性濺鍍法。於反應性濺鍍法中，除濺鍍氣體以外，還向成膜室內導入反應性氣體。

#### 【0062】

於形成在厚度方向D之全域含有稀有氣體原子之透光性導電層20'之情形時(於第1種情形時)，導入至濺鍍成膜裝置所具備之1個或2個以上之成膜室內的氣體含有濺鍍氣體及作為反應性氣體之氧。作為濺鍍氣體，於本實施方式中使用稀有氣體原子。作為稀有氣體原子，可列舉Ar、Kr、及Xe，較佳為使用Kr。於濺鍍氣體含有除Kr以外之惰性氣體之情形時，其含有比率較佳為80體積%以下，更佳為50體積%以下。

#### 【0063】

於形成上述包含第1區域21及第2區域22之透光性導電層20'之情形時(於第2種情形時)，導入至用於形成第1區域21之成膜室內的氣體含有作為

濺鍍氣體之Kr及作為反應性氣體之氧。濺鍍氣體亦可含有除Kr以外之惰性氣體。濺鍍氣體中之除Kr以外之惰性氣體之含有比率與上文就第1種情形時所述之含有比率相同。

**【0064】**

又，於上述第2種情形時，導入至用於形成第2區域22之成膜室內的氣體含有作為濺鍍氣體之除Kr以外之惰性氣體及作為反應性氣體之氧。作為除Kr以外之惰性氣體，可列舉Ar及Xe，較佳為使用Ar。

**【0065】**

相對於反應性濺鍍法中導入至成膜室內之濺鍍氣體及氧之合計導入量，氧導入量之比率例如為0.01流量%以上，又，例如為15流量%以下。

**【0066】**

藉由濺鍍法進行之成膜(濺鍍成膜)中，成膜室內之氣壓例如為0.02 Pa以上，又，例如為1 Pa以下。

**【0067】**

濺鍍成膜中之透明樹脂基材10之溫度例如為100℃以下。濺鍍成膜中，基於抑制來自透明樹脂基材10之釋氣或透明樹脂基材10之熱膨脹之觀點，較佳為將該透明樹脂基材10冷卻。上述釋氣之抑制及上述熱膨脹之抑制有助於在透光性導電層20中實現較高之結晶穩定性。就此種觀點而言，濺鍍成膜中之透明樹脂基材10之溫度較佳為20℃以下，更佳為10℃以下，進而較佳為5℃以下，尤佳為0℃以下，又，例如為-50℃以上，較佳為-20℃以上，更佳為-10℃以上，進而較佳為-7℃以上。

**【0068】**

作為用於對靶施加電壓之電源，例如可列舉DC(Direct Current，直

流)電源、AC(Alternating Current，交流)電源、MF(Middle Frequency，中頻)電源及RF(Radio Frequency，射頻)電源。作為電源，亦可將DC電源與RF電源併用。濺鍍成膜中之放電電壓之絕對值例如為50 V以上，又，例如為500 V以下。

#### 【0069】

於本製造方法中，接著如圖3D所示，藉由加熱使透光性導電層20自非晶質轉變為結晶質(結晶化)(結晶化步驟)。作為加熱機構，例如可列舉紅外線加熱器及烘箱(熱媒加熱式烘箱、熱風加熱式烘箱)。加熱時之環境可為真空環境及大氣環境之任一者。較佳為於氧存在下實施加熱。基於確保較高之結晶化速度之觀點，加熱溫度例如為100℃以上，較佳為120℃以上。基於抑制加熱對透明樹脂基材10之影響之觀點，加熱溫度例如未達200℃，較佳為180℃以下，更佳為170℃以下，進而較佳為165℃以下。加熱時間例如為10小時以下，較佳為200分鐘以下，更佳為90分鐘以下，進而較佳為60分鐘以下，又，例如為1分鐘以上，較佳為5分鐘以上。

#### 【0070】

於本步驟中之加熱後，恢復至常溫後，透明樹脂基材10產生收縮。透光性導電層20含Kr之構成適於在恢復至常溫後之該狀態下，使收縮之透明基材10上之透光性導電層20適當收縮(透光性導電層20中之較佳之Kr含有比率如上所述)。恢復至常溫後之透光性導電層20之收縮有助於降低透光性導電層20中之壓縮殘留應力。

#### 【0071】

以如上方式製造透明導電性膜X。

#### 【0072】

如圖4中模式性所示，透明導電性膜X中之透光性導電層20亦可被圖案化。藉由經由特定蝕刻遮罩對透光性導電層20進行蝕刻處理，能夠使透光性導電層20圖案化。透光性導電層20之圖案化可於上述結晶化步驟之前實施，亦可於結晶化步驟之後實施。被圖案化之透光性導電層20例如作為配線圖案發揮功能。

### 【0073】

關於透明導電性膜X，如上所述，透明樹脂基材10上之透光性導電層20於面內第1方向上具有第1壓縮殘留應力，於面內第2方向(與面內第1方向正交)具有小於第1壓縮殘留應力之第2壓縮殘留應力，且第2壓縮殘留應力相對於第1壓縮殘留應力之比率為0.82以下，較佳為0.8以下。此種構成適於在透光性導電層20中實現較高之結晶穩定性。即，透明導電性膜X中面內第2方向之第2壓縮殘留應力以該程度小於面內第1方向之第1壓縮殘留應力的構成亦適於抑制如下透明導電性膜X中之透光性導電層20之後期電阻值變動，該透明導電性膜X係如上所述般歷經相對低溫下之結晶化製程而形成結晶質透光性導電層20者。具體而言，如下述實施例及比較例所示。

### 【0074】

於透明導電性膜X中，功能層12亦可為用於實現透光性導電層20對透明樹脂基材10之較高密接性之密接性提高層。功能層12為密接性提高層之構成適於確保透明樹脂基材10與透光性導電層20之間之密接力。

### 【0075】

功能層12亦可為用於調整透明樹脂基材10之表面(厚度方向D之一面)之反射率的折射率調整層(index-matching layer)。功能層12為折射率調整

層之構成適於在透明樹脂基材10上之透光性導電層20被圖案化之情形時，使該透光性導電層20之圖案形狀不易被視認。

#### 【0076】

功能層12亦可為用於能夠在實際應用時將透光性導電層20自透明樹脂基材10剝離之剝離功能層。功能層12為剝離功能層之構成適於將透光性導電層20自透明樹脂基材10剝離後將該透光性導電層20轉印至其他構件。

#### 【0077】

功能層12亦可為複數個層於厚度方向D上相連之複合層。複合層較佳為包含選自由硬塗層、密接性提高層、折射率調整層、及剝離功能層所組成之群中之2個以上之層。此種構成適於使功能層12綜合發揮所選擇之各層之上述功能。於較佳之一形態中，功能層12於樹脂膜11上，朝向厚度方向D之一側依序具備密接性提高層、硬塗層、及折射率調整層。於較佳之另一形態中，功能層12於樹脂膜11上，朝向厚度方向D之一側依序具備剝離功能層、硬塗層、及折射率調整層。

#### 【0078】

透明導電性膜X係以固定於物品且視需要使透光性導電層20圖案化之狀態使用。透明導電性膜X例如經由固著功能層而貼合於物品。於本發明之一實施方式中，透明導電性膜X之透明樹脂基材10不與玻璃基材鄰接，透明樹脂基材10與玻璃基材之間亦可介存有黏著劑或接著劑等固著功能層。

#### 【0079】

作為物品，例如可列舉元件、構件、及裝置。即，作為附透明導電

性膜之物品，例如可列舉附透明導電性膜之元件、附透明導電性膜之構件、及附透明導電性膜之裝置。

#### 【0080】

作為元件，例如可列舉調光元件及光電轉換元件。作為調光元件，例如可列舉電流驅動型調光元件及電場驅動型調光元件。作為電流驅動型調光元件，例如可列舉電致變色(EC)調光元件。作為電場驅動型調光元件，例如可列舉PDLC(polymer dispersed liquid crystal，聚合物分散液晶)調光元件、PNLC(polymer network liquid crystal，聚合物網絡液晶)調光元件、及SPD(suspended particle device，懸浮粒子裝置)調光元件。作為光電轉換元件，例如可列舉太陽電池等。作為太陽電池，例如可列舉有機薄膜太陽電池及色素增感太陽電池。作為構件，例如可列舉電磁波屏蔽構件、熱射線控制構件、加熱器構件、及天線構件。作為裝置，例如可列舉觸控感測裝置、照明裝置、及圖像顯示裝置。

#### 【0081】

附透明導電性膜之物品由於適於在其等所具備之透明導電性膜X之透光性導電層20中實現較高之結晶穩定性，故適於使透光性導電層20表現出穩定之特性。

#### 【0082】

作為上述固著功能層，例如可列舉黏著層及接著層。作為固著功能層之材料，只要為具有透明性且發揮固著功能之材料，即可無特別限制地使用。固著功能層較佳為由樹脂形成。作為樹脂，例如可列舉丙烯酸樹脂、矽酮樹脂、聚酯樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚乙烷基醚樹脂、乙酸乙烯酯/氯乙烯共聚物、改性聚烯烴樹脂、環氧樹脂、氟樹

脂、天然橡膠、及合成橡膠。基於顯示出凝聚性、接著性、適度之潤濕性等黏著特性且透明性優異、耐候性及耐熱性優異之觀點，作為上述樹脂，較佳為丙烯酸樹脂。

### 【0083】

固著功能層(形成固著功能層之樹脂)中亦可調配防腐蝕劑，以抑制透光性導電層20之腐蝕。固著功能層(形成固著功能層之樹脂)中亦可調配防遷移劑(例如，日本專利特開2015-022397號中揭示之材料)，以抑制透光性導電層20之遷移。又，固著功能層(形成固著功能層之樹脂)中亦可調配紫外線吸收劑，以抑制物品於室外使用時劣化。作為紫外線吸收劑，例如可列舉二苯甲酮化合物、苯并三唑化合物、水楊酸化合物、草醯苯胺化合物、氰基丙烯酸酯化合物、及三吡化合物。

### 【0084】

又，於將透明導電性膜X之透明基材10經由固著功能層而固定於物品之情形時，於透明導電性膜X中，透光性導電層20(包含圖案化後之透光性導電層20)露出來。於此種情形時，亦可於透光性導電層20之該露出面配置覆蓋層。覆蓋層係被覆透光性導電層20之層，可使透光性導電層20之可靠性提高，又，可抑制透光性導電層20受損傷而引起之功能劣化。此種覆蓋層較佳為由介電材料形成，更佳為由樹脂與無機材料之複合材料形成。作為樹脂，例如可列舉上文就固著功能層所述之樹脂。作為無機材料，例如可列舉無機氧化物及氟化物。作為無機氧化物，例如可列舉氧化矽、氧化鈦、氧化鋯、氧化鋁、二氧化銻、及氧化鈣。作為氟化物，例如可列舉氟化鎂。又，覆蓋層(樹脂與無機材料之混合物)中亦可調配上述防腐蝕劑、防遷移劑、及紫外線吸收劑。

## [實施例]

## 【0085】

以下，列舉實施例具體地說明本發明。本發明並不限定於實施例。又，以下記載之調配量(含量)、物性值、參數等之具體數值可替換為上述「實施方式」中記載的相應之調配量(含量)、物性值、參數等之上限(以「以下」或「未達」之形式定義之數值)或下限(以「以上」或「超過」之形式定義之數值)。

## 【0086】

## [實施例1]

於作為樹脂膜之長條形PET膜(厚度50  $\mu\text{m}$ ，東麗公司製造)之一面塗佈含有丙烯酸樹脂之紫外線硬化性樹脂而形成塗膜。然後，藉由紫外線照射使該塗膜硬化而形成硬塗層(厚度2  $\mu\text{m}$ )。以此方式製作具備樹脂膜及作為功能層之硬塗層的透明樹脂基材(該透明基材於165°C下加熱處理1小時後的收縮最大之方向上的熱縮率(最大熱縮率，於本實施例中為MD方向之熱縮率)為0.63%)。

## 【0087】

然後，藉由反應性濺鍍法，於透明樹脂基材中之硬塗層上形成厚度130 nm之非晶質透光性導電層(成膜步驟)。於反應性濺鍍法中，使用能夠以卷對卷式方式實施成膜製程之濺鍍成膜裝置(DC磁控濺鍍裝置)。本實施例中之濺鍍成膜之條件如下所述。

## 【0088】

作為靶，使用氧化銮與氧化錫之燒結體(氧化錫濃度為10質量%)。作為用於對靶施加電壓之電源，使用DC電源。靶上之水平磁場強度設為90

mT。成膜溫度(供透光性導電層積層之透明樹脂基材之溫度)設為 $-5^{\circ}\text{C}$ 。又，對成膜室內進行真空排氣直至裝置所具備之成膜室內之極限真空度達到 $0.8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 為止，然後向成膜室內導入作為濺鍍氣體之Kr、及作為反應性氣體之氧，將成膜室內之氣壓設為 $0.2 \text{ Pa}$ 。相對於導入至成膜室內之Kr及氧之合計導入量，氧導入量之比率約為2.5流量%，該氧導入量係以如圖5所示，於比電阻-氧導入量曲線之區域R內，所形成之膜之比電阻值成為 $6.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 之方式進行調整。關於圖5所示之比電阻-氧導入量曲線，可預先確定除氧導入量以外之條件均與上述相同之條件下，藉由反應性濺鍍法形成透光性導電層時，透光性導電層之比電阻對氧導入量之依存性而生成。

#### 【0089】

然後，藉由熱風烘箱內之加熱，使透明樹脂基材上之透光性導電層結晶化(結晶化步驟)。於本步驟中，加熱溫度設為 $165^{\circ}\text{C}$ ，加熱時間設為1小時。

#### 【0090】

以如上方式製作實施例1之透明導電性膜。實施例1之透明導電性膜之透光性導電層(厚度130 nm，結晶質)係由單個含Kr之ITO層構成。

#### 【0091】

#### [實施例2]

除了變更成膜步驟中之一部分成膜條件及變更結晶化步驟之加熱條件以外，以與實施例1之透明導電性膜相同之方式製作實施例2之透明導電性膜。於本實施例中之成膜步驟中，將成膜室內之氣壓設為 $0.4 \text{ Pa}$ ，將所形成之透光性導電層之厚度設為160 nm。於本實施例中之結晶化步驟

中，將加熱溫度設為155℃，將加熱時間設為2小時。

### 【0092】

實施例2之透明導電性膜之透光性導電層(厚度160 nm，結晶質)係由單個含Kr之ITO層構成。

### 【0093】

#### [實施例3]

於成膜步驟中，依序實施於透明樹脂基材上形成透光性導電層之第1區域(厚度50 nm)的第1濺鍍成膜、及於該第1區域上形成透光性導電層之第2區域(厚度80 nm)的第2濺鍍成膜，除此以外，以與實施例1之透明導電性膜相同之方式製作實施例3之透明導電性膜。

### 【0094】

本實施例中之第1濺鍍成膜之條件如下所述。作為靶，使用氧化銦與氧化錫之燒結體(氧化錫濃度為10質量%)。作為用於對靶施加電壓之電源，使用DC電源。靶上之水平磁場強度設為90 mT。成膜溫度設為-5℃。又，對第1成膜室內進行真空排氣直至裝置所具備之第1成膜室內之極限真空度達到 $0.8 \times 10^{-4}$  Pa為止，然後向第1成膜室內導入作為濺鍍氣體之Kr、及作為反應性氣體之氧，將成膜室內之氣壓設為0.2 Pa。向成膜室內導入之氧量係以所形成之膜之比電阻值成為 $6.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 之方式進行調整。

### 【0095】

本實施例中之第2濺鍍成膜之條件如下所述。對第2成膜室內進行真空排氣直至裝置所具備之第2成膜室內之極限真空度達到 $0.8 \times 10^{-4}$  Pa為止，然後向第2成膜室內導入作為濺鍍氣體之Ar、及作為反應性氣體之氧，將成膜室內之氣壓設為0.4 Pa。於本實施例中，第2濺鍍成膜之其他

條件與第1濺鍍成膜相同。

### 【0096】

以如上方式製作實施例3之透明導電性膜。實施例3之透明導電性膜之透光性導電層(厚度130 nm，結晶質)自透明樹脂基材側起依序具有由含Kr之ITO層構成的第1區域(厚度50 nm)、及由含Ar之ITO層構成的第2區域(厚度80 nm)。

### 【0097】

[實施例4～6]

關於成膜步驟中形成之透光性導電層，將第1區域之厚度由50 nm變更為66 nm(實施例4)、85 nm(實施例5)、或87 nm(實施例6)，並將第2區域之厚度由80 nm變更為64 nm(實施例4)、45 nm(實施例5)、或38 nm(實施例6)，除此以外，以與實施例3之透明導電性膜相同之方式製作實施例4～6之各透明導電性膜。

### 【0098】

實施例4之透明導電性膜之透光性導電層(厚度130 nm，結晶質)自透明樹脂基材側起依序具有由含Kr之ITO層構成的第1區域(厚度66 nm)、及由含Ar之ITO層構成的第2區域(厚度64 nm)。實施例5之透明導電性膜之透光性導電層(厚度130 nm)自透明樹脂基材側起依序具有由含Kr之ITO層構成的第1區域(厚度85 nm)、及由含Ar之ITO層構成的第2區域(厚度45 nm)。實施例6之透明導電性膜之透光性導電層(厚度125 nm)自透明樹脂基材側起依序具有由含Kr之ITO層構成的第1區域(厚度87 nm)、及由含Ar之ITO層構成的第2區域(厚度38 nm)。

### 【0099】

### [實施例7]

除於濺鍍成膜中如下設定以外，以與實施例1之透明導電性膜相同之方式製作實施例7之透明導電性膜。作為濺鍍氣體，使用氪與氬之混合氣體(Kr為90體積%，Ar為10體積%)。將成膜室內之氣壓設為0.2 Pa。相對於導入至成膜室內之混合氣體及氧之合計導入量，將氧導入量之比率設為約2.7流量%，該氧導入量係以所形成之膜之比電阻值成為 $5.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 之方式進行調整。

#### 【0100】

實施例7之透明導電性膜之透光性導電膜(厚度130 nm，結晶質)係由含Kr及Ar之單個ITO層構成。

#### 【0101】

### [比較例1]

於成膜步驟中，使用Ar來代替Kr作為濺鍍氣體，並將成膜壓力由0.2 Pa變更為0.4 Pa，除此以外，以與實施例1之透明導電性膜相同之方式製作比較例1之透明導電性膜。比較例1之透明導電性膜之透光性導電層(厚度130 nm，結晶質)係由單個含Ar之ITO層構成。

#### 【0102】

### [比較例2]

於成膜步驟中，使用Ar來代替Kr作為濺鍍氣體，且將成膜壓力由0.2 Pa變更為0.4 Pa，且於結晶化步驟中，實施於170℃下加熱5分鐘之第1加熱處理、及於165℃下加熱1小時之第2加熱處理，而非於165℃下加熱處理1小時，除此以外，以與實施例2之透明導電性膜相同之方式製作比較例2之透明導電性膜。比較例2之透明導電性膜之透光性導電層(厚度160

nm，結晶質)係由單個含Ar之ITO層構成。

### 【0103】

#### <透光性導電層之厚度>

藉由FE-TEM(Field Emission Transmission Electron Microscope，場發射穿透式電子顯微鏡)觀察來測定實施例1～7及比較例1、2中之各透明導電性膜之透光性導電層之厚度。具體而言，首先，藉由FIB(Focused Ion Beam，聚焦離子束)微採樣法，製作實施例1～7及比較例1、2中之各透光性導電層之剖面觀察用樣品。於FIB微採樣法中，使用FIB裝置(商品名「FB2200」，Hitachi製造)，將加速電壓設為10 kV。然後，藉由FE-TEM觀察來測定剖面觀察用樣品中之透光性導電層之厚度。於FE-TEM觀察中，使用FE-TEM裝置(商品名「JEM-2800」，JEOL製造)，將加速電壓設為200 kV。

### 【0104】

實施例3～6中之各透光性導電層之第1區域之厚度係以如下方式測得，即，由在該第1區域上形成第2區域前之中間製品製作剖面觀察用樣品，對該樣品進行FE-TEM觀察。實施例3～6中之各透光性導電層之第2區域之厚度係自實施例3～6中之各透光性導電層之總厚度減去第1區域之厚度而求出。關於透光性導電層之厚度方向上的第1區域之比率，於實施例3中為38.5%，於實施例4中為50.8%，於實施例5中為65.4%，於實施例6中為69.6%。

### 【0105】

#### <比電阻>

針對實施例1～7及比較例1、2之各透明導電性膜，調查透光性導電

層之比電阻。具體而言，藉由依據JIS K 7194(1994年)之四端子法測定透光性導電層之表面電阻後，將表面電阻值與透光性導電層之厚度相乘而求出比電阻( $\Omega \cdot \text{cm}$ )。將結果示於表1中。

### 【0106】

#### <透光性導電層內之稀有氣體原子之定量分析>

藉由拉塞福背向散射能譜術(RBS)分析實施例1~7及比較例1、2之各透明導電性膜之透光性導電層所含的Kr及Ar原子之含量。藉由求出作為檢測元素之In + Sn(於拉塞福背向散射能譜術中，In與Sn難以分開進行測定，因此，將2元素累加起來進行評價)、O、Ar、Kr之5元素的元素比率，來求出透光性導電層中之Kr原子及Ar原子之存在量(原子%)。使用裝置及測定條件如下所述。作為分析結果，將Kr含量(原子%)、Ar含量(原子%)、及稀有氣體原子含量(原子%)示於表1中。關於Kr含量之分析，於實施例1~7中，未獲得檢測極限值(下限值)以上之可靠測定值(檢測極限值可能根據加以測定之透光性導電層之厚度而異)。因此，於表1中，為了表示透光性導電層之Kr含量低於該層之厚度下的檢測極限值之情況，而記作「<加以測定之透光性導電層之厚度下之具體檢測極限值」(稀有氣體原子含量之記載方法亦相同)。

### 【0107】

#### <使用裝置>

Pelletron 3SDH(National Electrostatics Corporation製造)

#### <測定條件>

入射離子： $^4\text{He}^{++}$

入射能：2300 keV

入射角：0 deg

散射角：160 deg

試樣電流：6 nA

射束直徑：2 mm $\phi$

面內旋轉：無

照射量：75  $\mu$ C

### 【0108】

#### <透光性導電層內之Kr原子之確認>

以如下方式確認實施例1~7中之各透光性導電層含有Kr原子。首先，使用掃描式螢光X射線分析裝置(商品名「ZSX Primus IV」，Rigaku公司製造)，於下述測定條件下，重複進行5次螢光X射線分析測定，算出各掃描角度之平均值，製成X射線光譜。繼而，確認於所製成之X射線光譜中，於掃描角度28.2°附近出現波峰，從而確認透光性導電層中含有Kr原子。

### 【0109】

#### <測定條件>

光譜：Kr-KA

測定直徑：30 mm

氣體氛圍：真空

靶：Rh

管電壓：50 kV

管電流：60 mA

一階濾波器：Ni40

掃描角度(deg)：27.0～29.5

步進(deg)：0.020

速度(deg/分)：0.75

衰减器：1/1

狹縫：S2

分光結晶：LiF(200)

檢測器：SC

PHA(Pulse Height Analysis，脈衝高度分析)：100～300

### 【0110】

<透光性導電層之壓縮殘留應力>

根據透光性導電層之晶格應變，間接求出實施例1～7及比較例1、2之各透明導電性膜之透光性導電層(結晶質ITO膜)之壓縮殘留應力。具體而言，如下所述。

### 【0111】

首先，自透明導電性膜切出矩形之測定試樣(50 mm×50 mm)。然後，利用粉末X射線繞射裝置(商品名「SmartLab」，Rigaku股份有限公司製造)，針對測定試樣，於測定散射角 $2\theta = 60 \sim 61.6^\circ$ 之範圍內，每隔 $0.02^\circ$ 地測定繞射強度( $0.15^\circ/\text{分鐘}$ )。然後，基於所獲得之繞射圖式之波峰(ITO之(622)面之波峰)角 $2\theta$ 、及X射線源之波長 $\lambda$ ，算出測定試樣之透光性導電層之晶格間隔 $d$ ，根據 $d$ 算出晶格應變 $\varepsilon$ 。計算 $d$ 時，使用下述式(1)，計算 $\varepsilon$ 時，使用下述式(2)。

### 【0112】

[數1]

$$2d \sin \theta = \lambda \quad \cdots (1)$$

$$\varepsilon = (d - d_0) / d_0 \quad \cdots (2)$$

### 【0113】

於式(1)及式(2)中， $\lambda$ 係X射線源(Cu-K $\alpha$ 射線)之波長(=0.15418 nm)， $d_0$ 係無應力狀態之ITO之晶格面間隔(=0.1518967 nm)。分別針對膜面法線與ITO晶面法線所成之角 $\Psi$ 為65°、70°、75°、及85°之情形實施上述X射線繞射測定，算出各 $\Psi$ 下之晶格應變 $\varepsilon$ 。膜面法線與ITO晶面法線所成之角 $\Psi$ 係藉由以測定試樣(透明導電性膜之一部分)中之透明樹脂基材之TD方向(面內與MD方向正交之方向)為旋轉軸中心使試樣旋轉而進行調整(角 $\Psi$ 之調整)。ITO膜面內方向之殘留應力 $\sigma$ 係由繪製 $\sin^2 \Psi$ 與晶格應變 $\varepsilon$ 之關係之直線的斜率，根據下述式(3)而求出。將所求出之殘留應力 $\sigma$ 作為MD方向上之第1壓縮殘留應力 $S_1$ (MPa)示於表1中。

### 【0114】

[數2]

$$\varepsilon = \frac{1+\nu}{E} \sigma \sin^2 \Psi - \frac{2\nu}{E} \sigma \quad \cdots (3)$$

### 【0115】

於式(3)中， $E$ 係ITO之楊氏模數(=115 GPa)、 $\nu$ 係ITO之帕松比(=0.35)。

### 【0116】

又，藉由以測定試樣中之透明樹脂基材之MD方向(面內與TD方向正交之方向)而非TD方向為旋轉軸中心使試樣旋轉，來實現X射線繞射測定中之上述角 $\Psi$ 之調整，除此以外，以與第1壓縮殘留應力 $S_1$ 相同之方式求出TD方向上之第2壓縮殘留應力 $S_2$ (MPa)。將其值示於表1中。又，於表1

中，亦示出第1壓縮殘留應力 $S_1$ 相對於第2壓縮殘留應力 $S_2$ 之比率( $S_1/S_2$ )。

【0117】

＜結晶穩定性＞

針對實施例1～7及比較例1、2之各透明導電性膜，確定透光性導電層之結晶穩定性。具體而言，首先，藉由依據JIS K 7194(1994年)之四端子法測定透明導電性膜之透光性導電層之第1表面電阻 $R_1$ (加熱處理前之表面電阻)。然後，對透明導電性膜進行加熱處理。於加熱處理中，加熱溫度為175℃，加熱時間為1小時。然後，藉由依據JIS K 7194(1994年)之四端子法測定透明導電性膜之透光性導電層之第2表面電阻 $R_2$ (加熱處理後之表面電阻)。繼而，求出第2表面電阻 $R_2$ 相對於第1表面電阻 $R_1$ 之比率( $R_2/R_1$ )。將其值示於表1中。 $R_2/R_1$ 之值越接近1，表示加熱處理引起之透光性導電層之電阻值變化越小，因此，表示該層之結晶穩定性較高。

【0118】 [表1]

|      | 透光性導電層     |               |               |                       | 成膜條件           |               | 比電阻<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | 壓縮殘留應力              |                     | $S_2/S_1$ | 結晶<br>穩定<br>性<br>( $R_2/R_1$ ) |
|------|------------|---------------|---------------|-----------------------|----------------|---------------|-------------------------------------|---------------------|---------------------|-----------|--------------------------------|
|      | 厚度<br>(nm) | Kr含量<br>(原子%) | Ar含量<br>(原子%) | 稀有氣體原<br>子含量<br>(原子%) | 氣<br>壓<br>(Pa) | 溫<br>度<br>(℃) |                                     | $S_1$ [MD]<br>(MPa) | $S_2$ [TD]<br>(MPa) |           |                                |
| 實施例1 | 130        | <0.18         | —             | <0.18                 | 0.2            | -5            | $1.6 \times 10^{-4}$                | 395                 | 147                 | 0.37      | 0.97                           |
| 實施例2 | 160        | <0.20         | —             | <0.20                 | 0.4            | -5            | $1.6 \times 10^{-4}$                | 296                 | 123                 | 0.42      | 0.95                           |
| 實施例3 | 80[第2區域]   | —             | 0.14          | <0.32                 | 0.4            | -5            | $1.6 \times 10^{-4}$                | 600                 | 480                 | 0.80      | 0.96                           |
|      | 50[第1區域]   | <0.18         | —             |                       | 0.2            | -5            |                                     |                     |                     |           |                                |
| 實施例4 | 64[第2區域]   | —             | 0.14          | <0.32                 | 0.4            | -5            | $1.5 \times 10^{-4}$                | 515                 | 392                 | 0.76      | 0.96                           |
|      | 66[第1區域]   | <0.18         | —             |                       | 0.2            | -5            |                                     |                     |                     |           |                                |
| 實施例5 | 45[第2區域]   | —             | 0.14          | <0.32                 | 0.4            | -5            | $1.4 \times 10^{-4}$                | 463                 | 285                 | 0.62      | 0.96                           |
|      | 85[第1區域]   | <0.18         | —             |                       | 0.2            | -5            |                                     |                     |                     |           |                                |
| 實施例6 | 38[第2區域]   | —             | 0.14          | <0.32                 | 0.4            | -5            | $1.5 \times 10^{-4}$                | 539                 | 290                 | 0.54      | 0.97                           |
|      | 87[第1區域]   | <0.18         | —             |                       | 0.2            | -5            |                                     |                     |                     |           |                                |
| 實施例7 | 130        | <0.18         | 0.04          | <0.22                 | 0.2            | -5            | $1.6 \times 10^{-4}$                | 434                 | 256                 | 0.59      | 0.95                           |
| 比較例1 | 130        | —             | 0.14          | 0.14                  | 0.4            | -5            | $2.3 \times 10^{-4}$                | 630                 | 560                 | 0.89      | 0.89                           |
| 比較例2 | 160        | —             | 0.14          | 0.14                  | 0.4            | -5            | $2.2 \times 10^{-4}$                | 780                 | 650                 | 0.83      | 0.91                           |

【符號說明】

【0119】

10:透明樹脂基材

11:樹脂膜

12:功能層

20:透光性導電層

20':透光性導電層

21:第1區域

22:第2區域

D:厚度方向

X:透明導電性膜

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

一種透明導電性膜，其於厚度方向上依序具備透明樹脂基材及透光性導電層，

上述透光性導電層為結晶質膜，

上述透光性導電層於與上述厚度方向正交之面內第1方向上具有第1壓縮殘留應力，且於與上述厚度方向及上述面內第1方向各者正交之面內第2方向上，具有小於上述第1壓縮殘留應力之第2壓縮殘留應力，

上述第2壓縮殘留應力相對於上述第1壓縮殘留應力之比率為0.82以下。

### 【請求項2】

如請求項1之透明導電性膜，其中上述透光性導電層含有氮。

### 【請求項3】

如請求項1之透明導電性膜，其中上述透明樹脂基材不與玻璃基材鄰接。

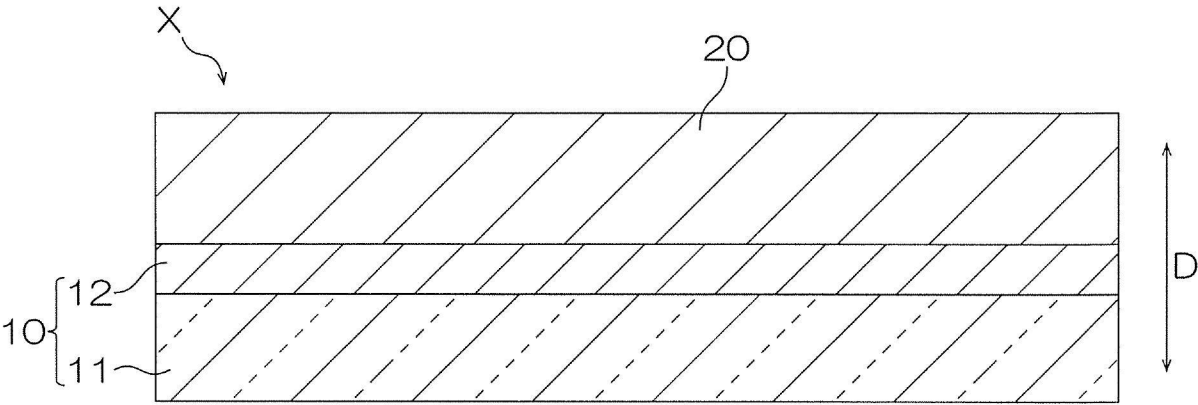
### 【請求項4】

如請求項1之透明導電性膜，其中上述透光性導電層具有未達 $2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 之比電阻。

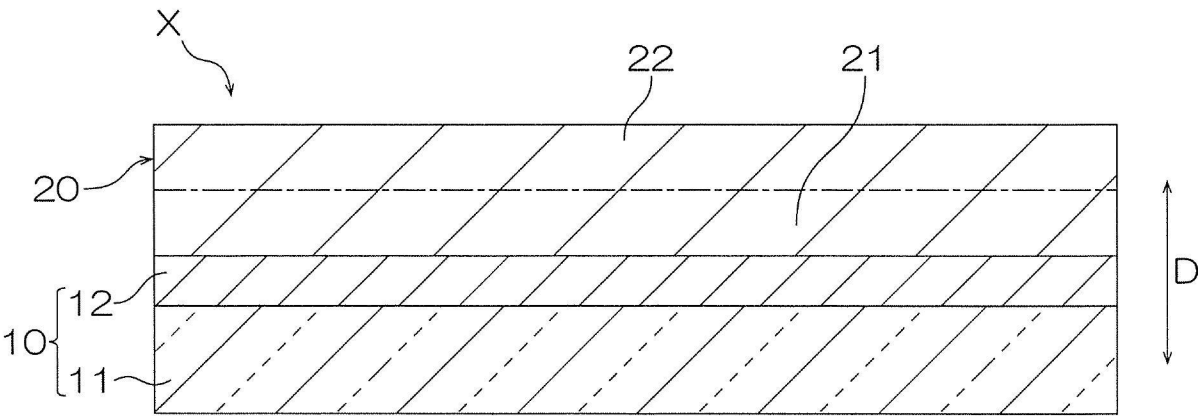
### 【請求項5】

如請求項1至4中任一項之透明導電性膜，其中上述透光性導電層具有100 nm以上之厚度。

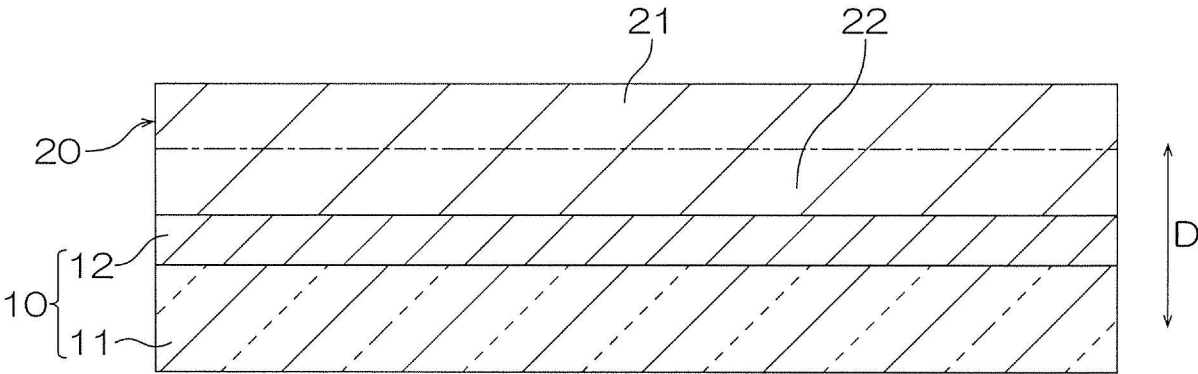
【發明圖式】



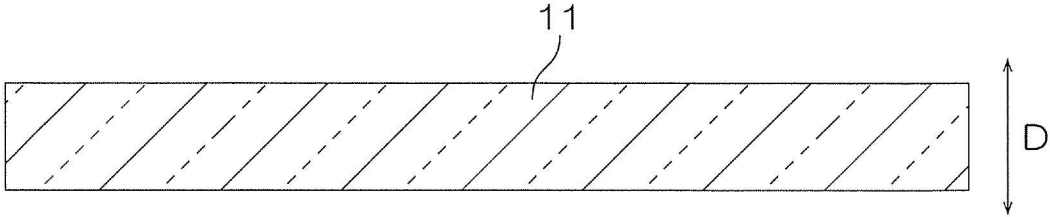
【圖1】



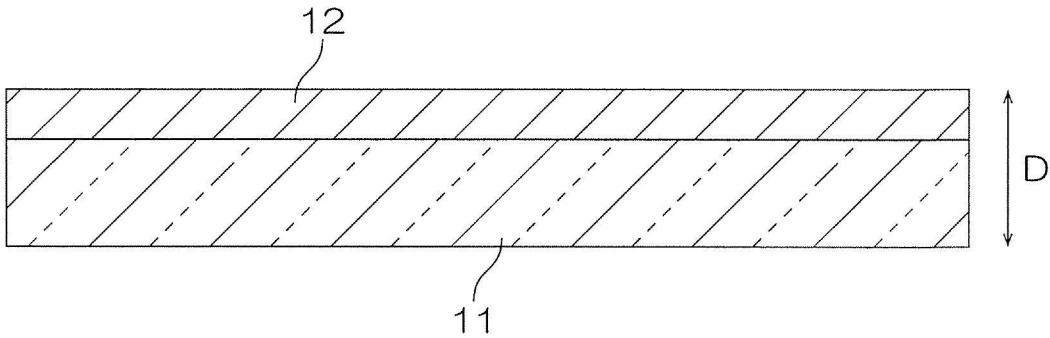
【圖2A】



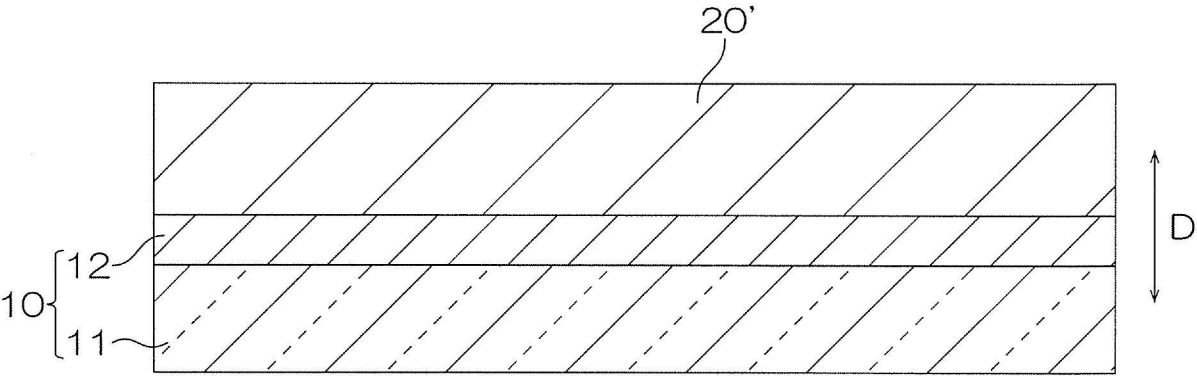
【圖2B】



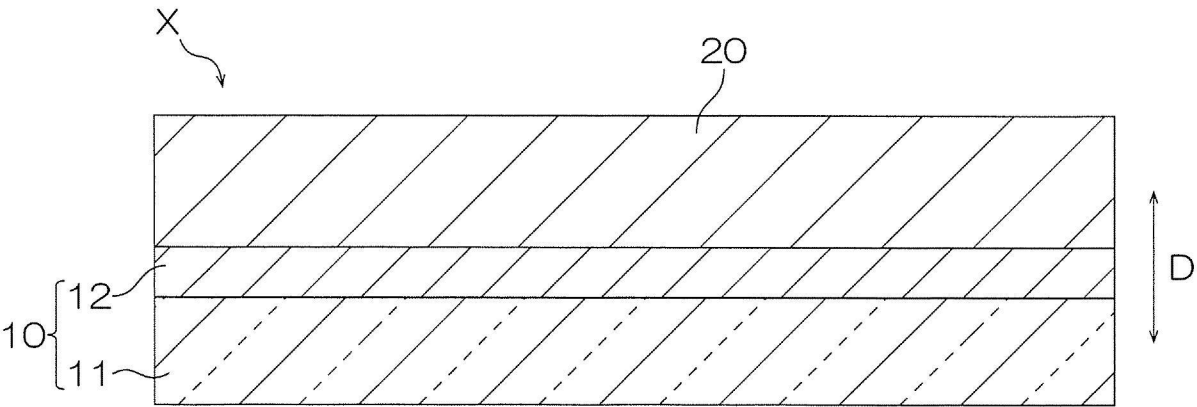
【圖3A】



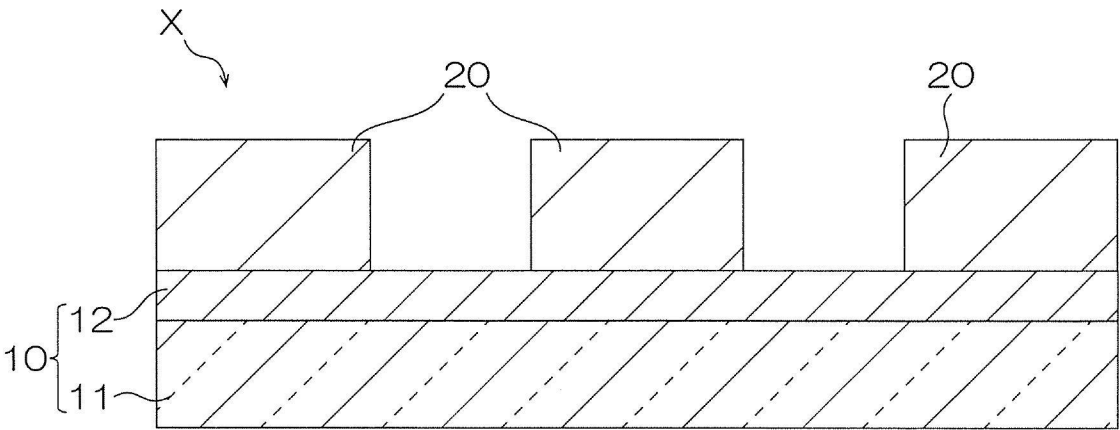
【圖3B】



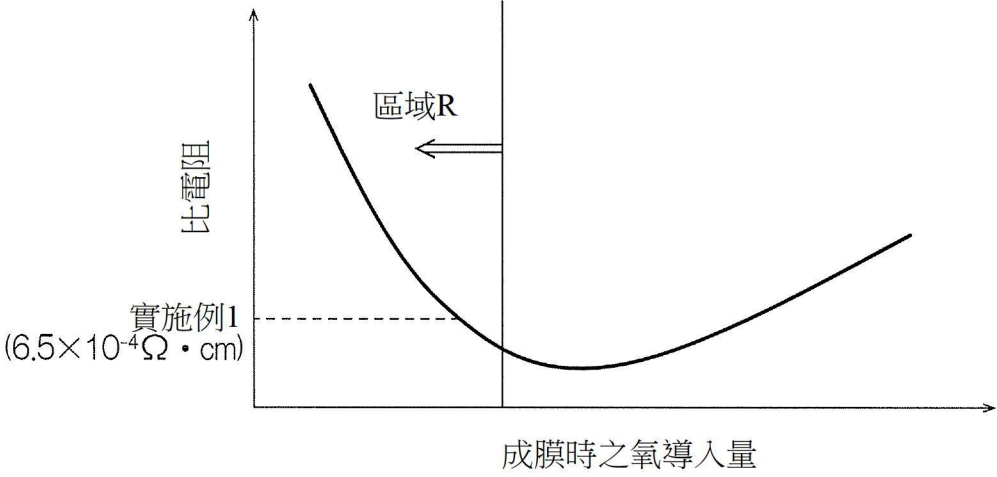
【圖3C】



【圖3D】



【圖4】



【圖5】