



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0156819
(43) 공개일자 2022년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 14/08 (2006.01) C23C 14/00 (2018.01)
C23C 14/34 (2006.01) C23C 14/56 (2006.01)
C23C 14/58 (2006.01) H01B 5/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 14/086 (2013.01)
C23C 14/0057 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7030813
(22) 출원일자(국제) 2021년03월18일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년09월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/011164
(87) 국제공개번호 WO 2021/187587
국제공개일자 2021년09월23일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-049864 2020년03월19일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
닛토덴코 가부시키키가이샤
일본국 오사카후 이바라키시 시모호츠미 1-1-2
(72) 발명자
가지하라 다이ске
일본국 오사카후 이바라키시 시모호츠미 1-1-2 닛
토덴코 가부시키키가이샤 나이
우스이 게이타
일본국 오사카후 이바라키시 시모호츠미 1-1-2 닛
토덴코 가부시키키가이샤 나이
후지노 노조미
일본국 오사카후 이바라키시 시모호츠미 1-1-2 닛
토덴코 가부시키키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리어나

전체 청구항 수 : 총 4 항

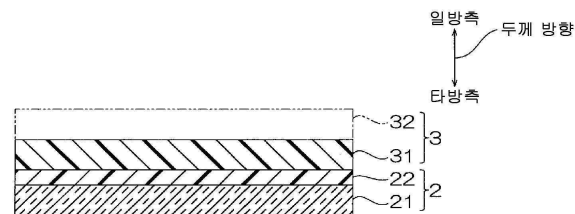
(54) 발명의 명칭 투명 도전성 필름

(57) 요약

본 발명의 투명 도전성 필름 (1) 은, 투명 수지 기재 (21) 와 투명 도전층 (3) 을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비한다. 투명 도전층 (3) 은, 크립톤을 함유하고, 투명 도전층 (3) 의 홀 이동도가 $20.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이상이다.

대표도 - 도1

도 1



1

(52) CPC특허분류

C23C 14/34 (2013.01)
C23C 14/562 (2013.01)
C23C 14/5873 (2013.01)
H01B 5/14 (2020.05)

(30) 우선권주장

JP-P-2020-074854	2020년04월20일	일본(JP)
JP-P-2020-074853	2020년04월20일	일본(JP)
JP-P-2020-134832	2020년08월07일	일본(JP)
JP-P-2020-134833	2020년08월07일	일본(JP)
JP-P-2020-140238	2020년08월21일	일본(JP)
JP-P-2020-140239	2020년08월21일	일본(JP)
JP-P-2020-140240	2020년08월21일	일본(JP)
JP-P-2020-140241	2020년08월21일	일본(JP)
JP-P-2020-149474	2020년09월04일	일본(JP)
JP-P-2020-181349	2020년10월29일	일본(JP)
JP-P-2020-200421	2020년12월02일	일본(JP)
JP-P-2020-200422	2020년12월02일	일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

투명 수지 기재와 투명 도전층을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비하고,
상기 투명 도전층이 크립톤을 함유하고,
상기 투명 도전층의 홀 이동도가 $20.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이상인, 투명 도전성 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 투명 도전층이 인듐주석 복합 산화물을 함유하는, 투명 도전성 필름.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 투명 도전층의 비저항이 $2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 미만인, 투명 도전성 필름.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 투명 도전층이 패턴 형상을 갖는, 투명 도전성 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 투명 도전성 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 투명 도전성 필름 등의 광학 필름은, 터치 패널 등의 광학 용도에 사용되는 것이 알려져 있다. 투명 도전성 필름은, 예를 들어, 유기 고분자 필름 기재와, 투명 도전막을 순서대로 구비한다.

[0003] 이와 같은 투명 도전성 필름은, 스퍼터링에 의해, 아르곤 가스 존재하에서, 유기 고분자 필름 기재의 표면에 투명 도전막을 성막함으로써 얻어진다.

[0004] 그런데, 최근, 투명 도전층의 비저항의 저감이 요망되고 있다. 그래서, 크립톤 가스 및/또는 크세논 가스 존재하에서, 스퍼터링을 실시하는 투명 도전 박막의 제조법이 제안되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평5-334924호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 특허문헌 1 에 기재된 투명 도전 박막은, 산에 의해 에칭되는 경우가 있다. 그러나, 특허문헌 1 에 기재된

투명 도전 박막은, 에칭에 있어서, 1 nm 의 에칭에 필요로 하는 초수 (sec/nm, 이하 에칭 레이트라고 한다) 가 과도하게 작아, 원하는 형상으로 패터닝하는 것이 곤란해지는 경우가 있다.

[0007] 본 발명은, 투명 도전층의 비저항을 낮게 할 수 있으면서, 투명 도전층을 원하는 형상으로 안정적으로 패터닝할 수 있는 투명 도전성 필름을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명 [1] 은, 투명 수지 기재와 투명 도전층을 두께 방향으로 순서대로 구비하고, 상기 투명 도전층이, 크립톤 원자를 함유하고, 상기 투명 도전층의 홀 이동도가 $20.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이상인, 투명 도전성 필름을 포함한다.

[0009] 본 발명 [2] 는, 상기 투명 도전층이 인듐주석 복합 산화물을 함유하는, 상기 [1] 에 기재된 투명 도전성 필름을 포함한다.

[0010] 본 발명 [3] 은, 상기 투명 도전층의 비저항이 $2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 미만인, 상기 [1] 또는 [2] 에 기재된 투명 도전성 필름을 포함한다.

[0011] 본 발명 [4] 는, 상기 투명 도전층이 패턴 형상을 갖는, 상기 [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 투명 도전성 필름을 포함한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 투명 도전성 필름에서는, 투명 도전층이, 크립톤 원자를 함유하고, 또한, $20.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이상의 홀 이동도를 가지고 있다. 그 때문에, 투명 도전층의 비저항을 낮게 할 수 있으면서, 투명 도전층을, 산에 의해 에칭할 때에 바람직한 에칭 레이트를 확보할 수 있어, 원하는 형상으로 안정적으로 패터닝할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1 은, 본 발명의 투명 도전성 필름의 일 실시형태를 나타내는 개략도이다.

도 2 는, 도 1 에 나타내는 투명 도전성 필름의 제조 방법의 일 실시형태를 나타내는 개략도이다. 도 2A 는, 투명 수지 기재를 준비하는 공정을 나타낸다. 도 2B 는, 투명 기재의 두께 방향 일방면에 기능층을 배치하는 공정을 나타낸다. 도 2C 는, 기능층의 두께 방향 일방면에 크립톤 함유 투명 도전층을 배치하는 공정을 나타낸다. 도 2D 는, 크립톤 함유 투명 도전층의 두께 방향 일방면에 크립톤 불함유 투명 도전층을 배치하는 공정을 나타낸다. 도 2E 는, 투명 도전층을 가열하는 공정을 나타낸다.

도 3 은, 비정성의 투명 도전층의 표면 저항과 산소 도입량의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 4 는, 본 발명의 투명 도전성 필름이 부착된 물품의 일 실시형태를 나타내는 개략도이다.

도 5 는, 각 실시예 및 각 비교예에 있어서의, 홀 이동도와 에칭 레이트의 상관을 나타내는 그래프를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] <투명 도전성 필름>

[0015] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 투명 도전성 필름 (1) 은, 소정의 두께를 갖는 필름 형상 (시트 형상을 포함한다) 을 갖는다. 투명 도전성 필름 (1) 은, 두께 방향과 직교하는 면 방향으로 연장된다. 투명 도전성 필름 (1) 은, 평탄한 상면 및 평탄한 하면을 갖는다.

[0016] 투명 도전성 필름 (1) 은, 기재층 (2) 과 투명 도전층 (3) 을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비한다. 보다 구체적으로는, 투명 도전성 필름 (1) 은, 기재층 (2) 과, 기재층 (2) 의 상면 (두께 방향 일방면) 에 배치되는 투명 도전층 (3) 을 구비한다. 바람직하게는 투명 도전성 필름 (1) 은, 기재층 (2) 과 투명 도전층 (3) 만을 구비한다.

[0017] 투명 도전성 필름 (1) 은, 예를 들어, 화상 표시 장치에 구비되는 터치 패널용 기재나 전자과 실드 등의 일부품이며, 요컨대, 화상 표시 장치는 아니다. 즉, 투명 도전성 필름 (1) 은, 화상 표시 장치 등을 제조하기 위한 부품으로, OLED 모듈 등의 화상 표시 소자를 포함하지 않고, 부품 단독으로 유통되며, 산업상 이용 가능한 디바이스이다.

- [0018] 투명 도전성 필름 (1) 의 두께는, 예를 들어 1000 μm 이하, 바람직하게는 500 μm 이하, 보다 바람직하게는 250 μm 이하, 또, 예를 들어 50 μm 이상이다.
- [0019] <기재층>
- [0020] 기재층 (2) 은, 투명 도전성 필름 (1) 의 기계 강도를 확보하기 위한 투명한 기재이다.
- [0021] 기재층 (2) 은, 필름 형상을 갖는다. 기재층 (2) 은, 투명 도전층 (3) 의 하면에 접촉하도록, 투명 도전층 (3) 의 하면 전체면에 배치되어 있다.
- [0022] 기재층 (2) 은, 투명 수지 기재 (21) 와 기능층 (22) 을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비한다. 구체적으로는, 기재층 (2) 은, 투명 수지 기재 (21) 와, 투명 수지 기재 (21) 의 두께 방향 일방면에 배치되는 기능층 (22) 을 구비한다.
- [0023] <투명 수지 기재>
- [0024] 투명 수지 기재 (21) 는, 필름 형상을 갖고, 가요성을 갖는다.
- [0025] 투명 수지 기재 (21) 의 재료로는, 예를 들어, 올레핀 수지, 폴리에스테르 수지, (메트)아크릴 수지 (아크릴 수지 및/또는 메타크릴 수지), 폴리카보네이트 수지, 폴리에테르술폰 수지, 폴리아릴레이트 수지, 멜라민 수지, 폴리아미드 수지, 폴리이미드 수지, 셀룰로오스 수지, 및 폴리스티렌 수지를 들 수 있다. 올레핀 수지로서, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 시클로올레핀 폴리머 (COP) 를 들 수 있다. 폴리에스테르 수지로서, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트, 및 폴리에틸렌나프탈레이트를 들 수 있다. (메트)아크릴 수지로서, 예를 들어, 폴리메타크릴레이트를 들 수 있다. 투명 수지 기재 (21) 의 재료로서, 바람직하게는 폴리올레핀 수지를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 COP 를 들 수 있다.
- [0026] 투명 수지 기재 (21) 는, 투명성을 가지고 있다. 구체적으로는, 투명 수지 기재 (21) 의 전광선 투과율 (JIS K 7375-2008) 은, 예를 들어, 60 % 이상, 바람직하게는 80 % 이상, 보다 바람직하게는 85 % 이상이다.
- [0027] 투명 수지 기재 (21) 의 두께는, 예를 들어 1 μm 이상, 바람직하게는 10 μm 이상, 보다 바람직하게는 30 μm 이상, 또, 예를 들어 300 μm 이하, 바람직하게는 200 μm 이하, 보다 바람직하게는 100 μm 이하, 더욱 바람직하게는 60 μm 이하이다.
- [0028] <기능층>
- [0029] 기능층 (22) 은, 투명 수지 기재 (21) 의 두께 방향 일방면에 배치되어 있다. 기능층 (22) 은, 필름 형상을 갖는다. 기능층 (22) 으로서, 예를 들어 하드 코트층 및 광학 조정층을 들 수 있다.
- [0030] 하드 코트층은, 투명 도전성 필름 (1) 에 상처가 발생하는 것을 억제하기 위한 보호층이다. 기재층 (2) 은, 예를 들어 투명 수지 기재 (21) 와 하드 코트층을, 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비한다.
- [0031] 하드 코트층은, 예를 들어, 하드 코트 조성물로 형성된다.
- [0032] 하드 코트 조성물은, 수지, 및 필요에 따라 입자를 함유한다. 요컨대, 하드 코트층은, 수지, 및 필요에 따라 입자를 함유한다.
- [0033] 수지로는, 예를 들어, 열가소성 수지, 및 경화성 수지를 들 수 있다.
- [0034] 열가소성 수지로는, 예를 들어, 폴리올레핀 수지를 들 수 있다.
- [0035] 경화성 수지로는, 예를 들어, 활성 에너지선 (예를 들어, 자외선 및 전자선) 의 조사에 의해 경화되는 활성 에너지선 경화성 수지, 및 가열에 의해 경화되는 열경화성 수지를 들 수 있다. 경화성 수지로서, 바람직하게는 활성 에너지선 경화성 수지를 들 수 있다.
- [0036] 활성 에너지선 경화성 수지로서, 예를 들어, (메트)아크릴계 자외선 경화성 수지, 우레탄 수지, 멜라민 수지, 알키드 수지, 실록산계 폴리머, 및 유기 실란 촉합물을 들 수 있다. 활성 에너지선 경화성 수지로서, 바람직하게는 (메트)아크릴계 자외선 경화성 수지를 들 수 있다.
- [0037] 또, 수지는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2008-88309호에 기재된 반응성 희석제를 함유할 수 있다. 구체적으로는 수지는, 다관능 (메트)아크릴레이트를 함유할 수 있다.
- [0038] 수지는, 단독 사용 또는 2 종 이상 병용할 수 있다.

- [0039] 입자로는, 예를 들어, 금속 산화물 미립자 및 유기계 미립자를 들 수 있다. 금속 산화물 미립자의 재료로서, 예를 들어, 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 산화칼슘, 산화주석, 산화인듐, 산화카드뮴, 및 산화안티몬을 들 수 있다. 유기계 미립자의 재료로서, 폴리메틸메타크릴레이트, 실리콘, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 아크릴-스티렌 공중합체, 벤조구아나민, 멜라민, 및 폴리카보네이트를 들 수 있다.
- [0040] 입자는, 단독 사용 또는 2 종 이상 병용할 수 있다.
- [0041] 또, 하드 코트 조성물에는, 필요에 따라, 텍소트로피 부여제, 광중합 개시제, 충전제 (예를 들어, 유기 점토), 및 레벨링제를 적절한 비율로 배합할 수 있다. 또, 하드 코트 조성물은, 공지된 용제로 희석할 수 있다.
- [0042] 또, 하드 코트층을 형성하려면, 상세하게는 후술하지만, 하드 코트 조성물의 희석액을 임시 지지체의 두께 방향 일방면에 도포하고, 필요에 따라 가열하여, 건조시킨다. 건조 후, 예를 들어, 활성 에너지선 조사에 의해 하드 코트 조성물을 경화시킨다. 이로써, 하드 코트층을 형성한다.
- [0043] 하드 코트층의 두께는, 예를 들어, 0.1 μm 이상, 바람직하게는 1 μm 이상, 또, 예를 들어, 10 μm 이하, 바람직하게는 5 μm 이하이다.
- [0044] 광학 조정층은, 투명 도전층 (3) 의 패턴 시인을 억제하거나, 투명 도전성 필름 (1) 내의 계면에서의 반사를 억제하면서, 투명 도전성 필름 (1) 에 우수한 투명성을 확보하기 위해서, 도전성 필름 (10) 의 광학 물성 (예를 들어, 굴절률) 을 조정하는 층이다.
- [0045] 기능층 (22) 은, 바람직하게는 하드 코트층 및 광학 조정층을 함께 갖는다 (하드 코트층 및 광학 조정층을 포함하는 다층). 기재층 (2) 은, 바람직하게는, 투명 수지 기재 (21) 와 하드 코트층과 광학 조정층을, 두께 방향 일방향을 향하여 순서대로 구비한다. 또한, 이하에서는, 기능층 (22) 이, 하드 코트층 및 광학 조정층을 함께 갖는 양태에 대해서 설명한다.
- [0046] 또, 광학 조정층을 형성하기 위해서는, 상세하게는 후술하지만, 광학 조정 수지 조성물을 하드 코트층의 두께 방향 일방면에 도포하고, 필요에 따라 가열하여 건조시킨다. 건조 후, 예를 들어, 활성 에너지선 조사에 의해, 광학 조정 수지 조성물을 경화시킨다. 이로써, 광학 조정층을 형성한다.
- [0047] 광학 조정층의 두께는, 예를 들어, 30 nm 이상, 바람직하게는 60 nm 이상, 또한, 예를 들어 200 nm 이하, 바람직하게는 120 nm 이하이다.
- [0048] <투명 도전층>
- [0049] 투명 도전층 (3) 은, 소정의 두께를 갖는 필름 형상 (시트 형상을 포함한다) 을 갖는다. 투명 도전층 (3) 은, 두께 방향과 직교하는 면 방향으로 연장된다. 투명 도전층 (3) 은, 평탄한 상면 및 평탄한 하면을 갖는다. 투명 도전층 (3) 은, 기능층 (22) 의 상면 (두께 방향 일방면) 에 배치되어 있고, 기능층 (22) 에 대해 투명 수지 기재 (21) 의 반대측에 위치한다. 바꾸어 말하면, 투명 도전성 필름 (1) 은, 투명 수지 기재 (21) 와 기능층 (22) 과 투명 도전층 (3) 을 두께 방향 일방향을 향하여 순서대로 구비한다.
- [0050] 투명 도전층 (3) 은, 우수한 도전성을 발현하는 투명한 층이다. 투명 도전층 (3) 은, 결정질이다.
- [0051] 투명 도전층 (3) 은, 크립톤 원자를 함유한다. 바꾸어 말하면, 투명 도전층 (3) 은, 크립톤 원자를 함유하는 크립톤 함유 투명 도전층 (31) (Kr ITO 라고 부르는 경우가 있다) 을 구비한다.
- [0052] 또, 투명 도전층 (3) 은, 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 과 함께, 크립톤 원자를 함유하지 않는 크립톤 불함유 투명 도전층 (32) 을 구비할 수도 있다.
- [0053] <크립톤 함유 투명 도전층>
- [0054] 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 은, 금속 산화물과, 미량의 크립톤 원자를 함유한다. 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 은, 바람직하게는 금속 산화물과, 미량의 크립톤 원자로 이루어진다. 구체적으로는, 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 에서는, 금속 산화물 매트릭스 중에, 미량의 크립톤 원자가 존재한다.
- [0055] 금속 산화물로서, 예를 들어 In, Sn, Zn, Ga, Sb, Ti, Si, Zr, Mg, Al, Au, Ag, Cu, Pd 및 W 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 및/또는 반금속의 산화물을 들 수 있다. 금속 산화물로서, 구체적으로는, 인듐 함유 산화물 및 안티몬 함유 산화물을 들 수 있다. 인듐 함유 산화물로서, 예를 들어, 인듐주석 복합 산화물 (ITO), 인듐갈륨 복합 산화물 (IGO), 인듐아연 복합 산화물 (IZO) 및 인듐갈륨아연 복합 산화물 (IGZO) 을 들 수 있다. 안티몬 함유 산화물로서, 예를 들어, 안티몬주석 복합 산화물 (ATO) 을 들

수 있다.

- [0056] 금속 산화물로서, 바람직하게는 인듐 함유 산화물, 보다 바람직하게는 인듐주석 복합 산화물 (ITO) 을 들 수 있다. 요컨대, 바람직하게는, 크립톤 함유 투명 도전층 (31) (투명 도전층 (3)) 은, 인듐주석 복합 산화물 (ITO) 을 함유한다. 크립톤 함유 투명 도전층 (31) (투명 도전층 (3)) 이 인듐주석 복합 산화물 (ITO) 을 함유하면, 투명 도전층 (3) 의 비저항을 낮게 할 수 있다.
- [0057] 금속 산화물이 인듐주석 복합 산화물 (ITO) 인 경우, 산화주석의 함유 비율은, 산화주석 및 산화인듐의 합계량에 대하여, 예를 들어, 0.5 질량% 이상, 바람직하게는 3 질량% 이상, 보다 바람직하게는 5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 8 질량% 이상, 특히 바람직하게는 9 질량% 이상, 또한, 예를 들어, 20 질량% 이하, 바람직하게는 15 질량% 이하, 보다 바람직하게는 12 질량% 이하이다.
- [0058] 산화주석의 함유 비율이 상기한 하한 이상이면, 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 의 저저항화가 촉진된다. 산화주석의 함유 비율이 상기한 상한 이하이면, 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 은, 가열 안정성이 우수하다.
- [0059] 또, 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 은, 크립톤 원자를 함유한다. 투명 도전층 (3) (크립톤 함유 투명 도전층 (31)) 이 크립톤 원자를 함유하면, 투명 도전층이 아르곤 원자 함유 투명 도전층만으로 이루어지는 경우와 비교하여, 투명 도전층 (3) 의 비저항의 저감을 도모할 수 있다.
- [0060] 크립톤 원자는, 후술하는 스퍼터링 가스로서의 크립톤 가스에서 유래한다. 바꾸어 말하면, 상세한 것은 후술하지만, 스퍼터링법에 있어서, 스퍼터링 가스로서의 크립톤 가스가, 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 에 도입된다.
- [0061] 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 에 있어서의 크립톤 원자의 함유량은, 예를 들어, 0.5 원자% 이하, 바람직하게는 0.2 원자% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 원자% 이하, 또 예를 들어 0.001 원자% 이상이다. 또한, 크립톤 원자의 함유량은, 러더포드 후방 산란 분광법에 의해 측정할 수 있다. 또한, 크립톤 원자의 존재는, 형광 X 선 분석에 의해 확인할 수 있다.
- [0062] 또, 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 은, 결정질이다. 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 이 결정질이면, 비저항을 작게 할 수 있다.
- [0063] 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 의 결정질성은, 예를 들어, 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 을 염산 (20 ℃, 농도 5 질량%) 에 15 분간 침지하고, 계속해서, 수세 및 건조시킨 후, 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 측의 표면에 대해 15 mm 정도의 사이의 단자간 저항을 측정함으로써 판단할 수 있다. 상기 침지·수세·건조 후의 투명 도전층 (3) 에 있어서, 15 mm 사이의 단자간 저항이 10 kΩ 이하인 경우, 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 은 결정질이다. 한편, 상기 저항이 10 kΩ 을 초과하는 경우, 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 은 비정질이다.
- [0064] 투명 도전층 (3) (크립톤 함유 투명 도전층 (31)) 의 두께는, 예를 들어 10 nm 이상, 바람직하게는 30 nm 이상, 보다 바람직하게는 40 nm 이상, 또 예를 들어 500 nm 이하, 바람직하게는 300 nm 이하, 보다 바람직하게는 200 nm 이하, 더욱 바람직하게는 100 nm 이하, 특히 바람직하게는 60 nm 이하이다. 또한, 투명 도전층 (3) 의 두께는, 예를 들어, 투과형 전자 현미경을 사용하여, 투명 도전성 필름 (1) 의 단면을 관찰함으로써 측정할 수 있다.
- [0065] 투명 도전층 (3) (크립톤 함유 투명 도전층 (31)) 의 두께가 상기 하한 이상이면, 투명 도전층 (3) 의 비저항의 저감을 한층 더 확실하게 도모할 수 있다. 투명 도전층 (3) (크립톤 함유 투명 도전층 (31)) 의 두께가 상기 상한 이하이면, 투명 도전층 (3) (크립톤 함유 투명 도전층 (31)) 의 내산성의 향상을 도모할 수 있어, 예칭에 있어서 예칭 레이트가 과도하게 작아지는 것을 억제할 수 있다.
- [0066] 투명 도전층 (3) (크립톤 함유 투명 도전층 (31)) 은, 투명성을 가지고 있다. 구체적으로는, 투명 도전층 (3) 의 전광선 투과율 (JIS K 7375-2008) 은, 예를 들어, 60 % 이상, 바람직하게는 80 % 이상, 보다 바람직하게는 85 % 이상이다.
- [0067] 투명 도전층 (3) (크립톤 함유 투명 도전층 (31)) 의 비저항은, 예를 들어, $2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 미만, 바람직하게는 $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하, 보다 바람직하게는 $1.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $1.65 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하, 또, 예를 들어, $0.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상이다. 비저항은, JIS K 7194 에 준거하여, 4 단자법에 의해 측정할 수 있다.

- [0068] 투명 도전층 (3) (크립톤 함유 투명 도전층 (31))의 표면 저항값은, 예를 들어, 200 $\Omega/\square$ 이하, 바람직하게는 80 $\Omega/\square$ 이하, 보다 바람직하게는 60 $\Omega/\square$ 이하, 더욱 바람직하게는 50 $\Omega/\square$ 이하, 특히 바람직하게는 30 $\Omega/\square$ 이하, 가장 바람직하게는 20 $\Omega/\square$ 이하, 또, 통상, 0 $\Omega/\square$ 초과, 또한 1 $\Omega/\square$ 이상이다. 또한, 표면 저항값은, JIS K 7194 에 준거하여, 4 단자법에 의해 측정할 수 있다.
- [0069] 투명 도전층 (3) (크립톤 함유 투명 도전층 (31))의 홀 이동도는, 20.5 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이상, 바람직하게는 25 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이상, 또, 예를 들어 53 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이하, 바람직하게는 35 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이하, 보다 바람직하게는 32 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이하이다. 또한, 홀 이동도는, 홀 효과 측정 시스템 (상품명 「HL5500PC」, 바이오래드사 제조)에 의해 측정할 수 있고, 구체적으로는 후술하는 실시예에 준거하여 측정할 수 있다.
- [0070] 투명 도전층 (3)의 홀 이동도가 상기한 하한 이상이면, 투명 도전층 (3) (크립톤 함유 투명 도전층 (31))의 내산성의 향상을 도모할 수 있어, 에칭에 있어서 에칭 레이트가 과도하게 작아지는 것을 억제할 수 있다. 그 때문에, 투명 도전층 (3)을 원하는 형상으로 안정적으로 패터닝할 수 있다. 투명 도전층 (3)의 홀 이동도가 상기한 상한 이하이면, 투명 수지 기재 (21)를 구비하는 투명 도전성 필름 (1)을 안정적으로 제조할 수 있다.
- [0071] 또한, 투명 도전층 (3)의 홀 이동도는, 투명 도전층 (3) (크립톤 함유 투명 도전층 (31))의 두께, 및 후술하는 비정질의 투명 도전층 (3) (크립톤 함유 투명 도전층 (31))의 표면 저항값 (초기 저항값)에 의해 조정할 수 있다. 보다 구체적으로는, 비정질의 투명 도전층 (3) (크립톤 함유 투명 도전층 (31))의 표면 저항값을 후술하는 범위로 조정함과 함께, 결정질의 투명 도전층 (3) (크립톤 함유 투명 도전층 (31))의 두께를 상기의 범위로 조정한다. 이로써, 결정질의 투명 도전층 (3) (크립톤 함유 투명 도전층 (31))의 홀 이동도를 상기의 범위로 조정할 수 있다.
- [0072] 또, 투명 도전층 (3)의 홀 이동도는, 예를 들어, 투명 도전층 (3)에 있어서의 크립톤 원자의 함유량의 조정, 및 비정질의 투명 도전층 (3)을 스퍼터 성막할 때의 각종 조건의 조정에 의해서도 조정할 수 있다. 당해 조건으로는, 예를 들어, 비정질의 투명 도전층 (3)이 성막되는 하지 (下地) (본 실시형태에서는 기재층 (2))의 온도, 및 기재층 (본 실시형태에서는 기재층 (2)층)의 스퍼터 출력을 들 수 있다. 또, 홀 이동도는, 비정질의 투명 도전층 (3)이 성막되는 하지의 표면 형상 등의 표면 성상 (본 실시형태에서는, 기능층 (22)의 표면 성상)의 조정에 의해서도 조정 가능하다.
- [0073] <크립톤 불함유 투명 도전층>
- [0074] 투명 도전층 (3)이 크립톤 불함유 투명 도전층 (32)을 구비하는 경우, 투명 도전성 필름 (1)은, 기재층 (2)과 크립톤 함유 투명 도전층 (31)과 크립톤 불함유 투명 도전층 (32)을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비한다. 구체적으로는, 크립톤 불함유 투명 도전층 (32)은, 크립톤 함유 투명 도전층 (31)의 상면 (두께 방향 일방면)에 배치된다.
- [0075] 크립톤 불함유 투명 도전층 (32)은, 크립톤 원자를 함유하지 않는다. 상세하게는 후술하지만, 크립톤 불함유 투명 도전층 (32)은, 스퍼터링법에 있어서, 크립톤 가스 이외의 스퍼터링 가스 (예를 들어, 아르곤 가스)에서 유래하는 원자를 함유한다.
- [0076] 크립톤 불함유 투명 도전층 (32)으로서, 예를 들어, 아르곤 함유 투명 도전층 (ArITO 라고 부르는 경우가 있다)을 들 수 있다.
- [0077] 아르곤 함유 투명 도전층은, 상기한 금속 산화물과, 미량의 아르곤 원자를 함유한다. 아르곤 함유 투명 도전층은, 함유하는 회가스 원자가 크립톤 원자에서 아르곤 원자로 변경되어 있는 것을 제외하고, 크립톤 함유 투명 도전층 (31)과 동일하게 설명된다. 그 때문에, 아르곤 함유 투명 도전층의 설명을 생략한다.
- [0078] 아르곤 함유 투명 도전층에 있어서의 아르곤 원자의 함유량은, 예를 들어, 0.5 원자% 이하, 바람직하게는 0.2 원자% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 원자% 이하, 또, 예를 들어, 0.001 원자% 이상이다. 또한, 아르곤 원자의 함유량은, 러더포드 후방 산란 분광법에 의해 측정할 수 있다. 또한, 아르곤 원자의 존재는, 형광 X선 분석에 의해 확인할 수 있다.
- [0079] <투명 도전성 필름의 제조 방법>
- [0080] 도 2A ~ 도 2E에 나타내는 바와 같이, 투명 도전성 필름 (1)의 제조 방법은, 기재층 (2)을 준비하는 제 1 공정과, 기재층 (2)의 두께 방향 일방면에 투명 도전층 (3)을 배치하는 제 2 공정과, 투명 도전층 (3)을 가

열하는 제 3 공정을 구비한다. 또, 이 제조 방법에서는, 각 층을, 예를 들어 롤 투 롤 방식으로 순서대로 배치한다.

[0081] <제 1 공정>

[0082] 도 2A 및 도 2B 에 나타내는 바와 같이, 제 1 공정에서는 기재층 (2) 을 준비한다.

[0083] 기재층 (2) 을 준비하기 위해서는, 도 2A 에 나타내는 바와 같이, 투명 수지 기재 (21) 를 준비한다.

[0084] 이어서, 도 2B 에 나타내는 바와 같이, 기능층 (22) 이 하드 코트층 및 광학 조정층을 함께 갖는 경우에는, 투명 수지 기재 (21) 의 두께 방향 일방면에 하드 코트 조성물의 회석액을 도포하고, 건조 후, 자외선 조사 또는 가열에 의해, 하드 코트 조성물을 경화시킨다. 이로써, 투명 수지 기재 (21) 의 두께 방향 일방면에, 하드 코트층을 형성한다. 이어서, 하드 코트층의 두께 방향 일방면에, 광학 조정 수지 조성물을 도포하고, 건조 후, 자외선 조사 또는 가열에 의해, 광학 조정 수지 조성물을 경화시킨다. 이로써, 하드 코트층의 두께 방향 일방면에, 광학 조정층을 형성한다. 이상에 의해, 기능층 (22) 이 형성되고, 기재층 (2) 이 준비된다.

[0085] <제 2 공정>

[0086] 도 2C ~ 도 2D 에 나타내는 바와 같이, 제 2 공정에서는, 기재층 (2) (하드 코트층) 의 두께 방향 일방면에, 투명 도전층 (3) 을 배치한다. 먼저, 기재층 (2) 의 두께 방향 일방면에, 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 을 배치한다.

[0087] 구체적으로는, 스퍼터링 장치에 있어서, 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 의 재료로 이루어지는 타겟에, 기재층 (2) 의 두께 방향 일방면을 대향시키면서, 크립톤 가스 존재하, 스퍼터링한다. 또, 스퍼터링에 있어서, 기재층 (2) 은, 성막 롤의 둘레 방향을 따라서 밀착되어 있다. 또한, 이 때, 크립톤 가스 이외에, 예를 들어, 산소 등의 반응성 가스를 존재시킬 수도 있다.

[0088] 스퍼터링 장치 내에 있어서의 크립톤 가스의 분압은, 예를 들어, 0.1 Pa 이상, 바람직하게는 0.3 Pa 이상, 또한 예를 들어, 10 Pa 이하, 바람직하게는 5 Pa 이하, 보다 바람직하게는 1 Pa 이하이다.

[0089] 도 3 에 나타내는 바와 같이, 반응성 가스의 도입량은, 비정질의 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 의 표면 저항에 의해 어림잡을 수 있다. 상세하게는, 비정질의 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 내부에 도입되는 반응성 가스의 도입량에 의해 비정질의 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 의 막질 (표면 저항) 이 변화되기 때문에, 목적으로 하는 비정질의 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 의 표면 저항에 따라서, 반응성 가스의 도입량을 조절할 수 있다. 또한, 비정질의 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 을 가열하여 결정막의 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 을 얻기 위해서는, 도 3 의 영역 X 의 범위에서 반응성 가스의 도입량을 조정하여, 비정질의 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 을 얻는 것이 좋다.

[0090] 구체적으로는, 비정질의 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 의 표면 저항이, 예를 들어, 200 $\Omega/\square$ 이하, 바람직하게는 180 $\Omega/\square$ 이하, 또, 예를 들어, 120 $\Omega/\square$ 이상, 바람직하게는 110 $\Omega/\square$ 이상이 되도록 반응성 가스를 도입한다.

[0091] 스퍼터링 장치 내에 있어서의 압력은, 크립톤 가스의 분압, 및 반응성 가스의 분압의 합계 압력이다.

[0092] 전원은, 예를 들어, DC 전원, AC 전원, MF 전원, 및 RF 전원 중 어느 것이어도 된다. 또, 이들의 조합이어도 된다.

[0093] 방전 출력은, 예를 들어, 10 kW 이상, 바람직하게는 20 kW 이상, 또, 예를 들어, 305 kW 이하이다.

[0094] 그리고, 타겟으로부터 튕겨져 나온 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 의 재료는, 가열되어 있다. 그 때문에, 이 방법에서는, 성막 롤에 의해, 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 을 냉각시켜, 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 의 결정화를 억제한다.

[0095] 상세하게는, 성막 롤의 온도는, 예를 들어, -10 $^{\circ}\text{C}$ 이상이고, 또, 예를 들어, 20 $^{\circ}\text{C}$ 이하이다.

[0096] 이로써, 기재층 (2) 의 두께 방향 일방면에, 비정질의 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 을 배치한다.

[0097] 또, 상기한 바와 같이, 스퍼터링 가스로서의 크립톤 가스를 사용하고 있기 때문에, 크립톤 가스에서 유래하는 크립톤 원자가, 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 에 도입된다.

[0098] 투명 도전층 (3) 이 크립톤 불함유 투명 도전층 (32) 을 구비하는 경우, 기재층 (2) 의 두께 방향 일방면에 크

립톤 함유 투명 도전층 (31) 을 배치한 후, 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 의 두께 방향 일방면에, 크립톤 불함유 투명 도전층 (32) 을 배치한다. 또한, 이하의 설명에서는, 크립톤 불함유 투명 도전층 (32) 이, 아르곤 함유 투명 도전층인 경우에 대해 상세히 서술한다.

- [0099] 이 경우, 스퍼터링 장치에 있어서, 아르곤 함유 투명 도전층의 재료로 이루어지는 타깃에, 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 의 두께 방향 일방면을 대향시키면서, 아르곤 가스 존재하, 스퍼터링한다. 또, 스퍼터링에 있어서, 기재층 (2) (크립톤 함유 투명 도전층 (31) 을 구비하는 기재층 (2)) 은, 성막 물의 돌레 방향을 따라서 밀착되어 있다. 또한, 이 때, 아르곤 가스 이외에, 예를 들어 산소 등의 반응성 가스를 존재시킬 수도 있다.
- [0100] 스퍼터링 장치 내에 있어서의 아르곤 가스의 분압은, 예를 들어, 0.1 Pa 이상, 바람직하게는 0.3 Pa 이상, 또한 예를 들어, 10 Pa 이하, 바람직하게는 5 Pa 이하, 보다 바람직하게는 1 Pa 이하이다.
- [0101] 반응성 가스의 도입량은, 상기한 반응성 가스의 도입량과 동일하다. 스퍼터링 장치 내에 있어서의 압력은, 아르곤 가스의 분압 및 반응성 가스의 분압의 합계 압력이다.
- [0102] 그리고, 타깃으로부터 뿜겨져 나온 아르곤 함유 투명 도전층의 재료는, 가열되어 있다. 그 때문에, 이 방법에서는, 성막 물에 의해 아르곤 함유 투명 도전층을 냉각시켜, 아르곤 함유 투명 도전층의 결정화를 억제한다.
- [0103] 성막 물의 온도는, 상기한 성막 물의 온도와 동일하다.
- [0104] 이로써, 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 의 두께 방향 일방면에, 비정질의 아르곤 함유 투명 도전층을 배치한다.
- [0105] 또, 상기한 바와 같이, 스퍼터링 가스로서의 아르곤 가스를 사용하고 있기 때문에, 아르곤 가스에서 유래하는 아르곤 원자가, 아르곤 함유 투명 도전층에 도입된다.
- [0106] 상기한 바와 같이, 기재층 (2) 의 두께 방향 일방면에, 비정질의 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 과, 비정질의 아르곤 함유 투명 도전층을 순서대로 배치한다.
- [0107] 이상에 의해, 기재층 (2) 의 두께 방향 일방면에, 비정질의 투명 도전층 (3) (비정질의 크립톤 함유 투명 도전층 (31), 또는, 비정질의 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 및 비정질의 아르곤 함유 투명 도전층) 을 배치한다.
- [0108] <제 3 공정>
- [0109] 도 2E 에 나타내는 바와 같이, 제 3 공정에서는, 비정질의 투명 도전층 (3) 을 가열한다. 예를 들어, 가열 장치 (예를 들어, 적외선 히터 및 열풍 오븐) 에 의해, 비정질의 투명 도전층 (3) 을 가열한다.
- [0110] 가열 온도는, 예를 들어, 80 ℃ 이상, 바람직하게는 110 ℃ 이상, 또한 예를 들어, 200 ℃ 미만, 바람직하게는 180 ℃ 이하이다. 또한, 가열 시간은, 예를 들어 10 분간 이상, 보다 바람직하게는 30 분간 이상, 또한, 예를 들어 4 시간 이하, 바람직하게는 2 시간 이하이다.
- [0111] 이로써, 비정질의 투명 도전층 (3) 이 결정화되어, 결정질의 투명 도전층 (3) 이 형성된다.
- [0112] 이로써, 기재층 (2) 과 투명 도전층 (3) 을 순서대로 구비하는 투명 도전성 필름 (1) 이 얻어진다.
- [0113] 그 후, 투명 도전층 (3) 을 패터닝할 수도 있다. 패터닝은, 예를 들어 산을 사용한 에칭에 의해 실시된다. 투명 도전층 (3) 을 패터닝하면, 투명 도전층 (3) 은 패터닝 형상을 갖는다. 투명 도전층 (3) 에서는, 산에 의한 에칭에 있어서 에칭 레이트가 과도하게 작아지는 것이 억제되어 있다. 그 때문에, 투명 도전층 (3) 을 원하는 형상으로 안정적으로 패터닝할 수 있다.
- [0114] <작용 효과>
- [0115] 투명 도전층 (3) 은, 크립톤 원자를 함유하고, 또한 투명 도전층 (3) (크립톤 함유 투명 도전층 (31)) 의 홀 이동도가 $20.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이상이다. 그 때문에, 투명 도전층 (3) 의 비저항을 낮게 할 수 있으면서, 투명 도전층 (3) 의 내산성의 향상을 도모할 수 있다.
- [0116] 그 때문에, 투명 도전층 (3) 을, 산에 의해 에칭할 때에 바람직한 에칭 레이트를 확보할 수 있어, 원하는 형상으로 안정적으로 패터닝할 수 있다.
- [0117] 또, 투명 도전성 필름 (1) 의 제조 방법에 있어서, 제 2 공정에서는, 크립톤 가스 존재하에서 스퍼터링함으로써, 비정질의 투명 도전층 (3) (크립톤 함유 투명 도전층 (31)) 을 배치한다.
- [0118] 통상, 스퍼터링법에 의해 비정질의 투명 도전층 (3) 을 배치하는 경우에는, 스퍼터링 가스가 비정질의 투명 도

전층 (3) 에 도입된다.

[0119] 그러나, 이 방법에서는, 스퍼터링 가스로서, 통상 사용되는 아르곤 대신에, 아르곤보다 원자량이 큰 크립톤 가스를 사용한다. 그 때문에, 크립톤 원자가 비정질의 투명 도전층 (3) 에 도입되는 것을 억제할 수 있다.

[0120] 그리고, 이와 같은 비정질의 투명 도전층 (3) 은, 제 3 공정에 있어서, 결정질의 투명 도전층 (3) 이 된다.

[0121] 결정질의 투명 도전층 (3) (크립톤 함유 투명 도전층 (31)) 은 크립톤 원자를 함유하지만, 상기한 바와 같이, 크립톤 원자가 도입되어 있는 양은 억제되어 있다. 그 때문에, 제 3 공정에 있어서, 투명 도전층 (3) 의 결정화가 촉진되어, 결정립이 커진다. 그리고, 비정질의 투명 도전층 (3) 의 표면 저항값 (초기 저항값), 및 결정질의 투명 도전층 (3) 의 두께를 조정하면, 투명 도전층 (3) 의 홀 이동도를 소정의 범위로 조정할 수 있다. 그 결과, 내산성이 우수하고, 또한 비저항을 낮게 할 수 있는 투명 도전성 필름 (1) 을 제조할 수 있다.

[0122] <투명 도전성 필름이 부착된 물품>

[0123] 도 4 에 나타내는 바와 같이, 투명 도전성 필름 (1) 을, 물품 (4) 의 두께 방향 일방면에 배치하여, 투명 도전성 필름이 부착된 물품 (41) 을 얻을 수도 있다. 투명 도전성 필름이 부착된 물품 (41) 은, 예를 들어, 물품 (4) 과 투명 도전성 필름 (1) 을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비한다. 투명 도전성 필름 (1) 은, 물품에 대해 첩합 (貼合) 되고, 또한 필요에 따라 투명 도전층 (3) 이 패터닝된 상태로 이용된다. 투명 도전성 필름 (1) 은, 예를 들어 고착 기능층 (도시 생략) 을 개재하여, 물품 (4) 에 대해 첩합된다. 투명 도전성 필름이 부착된 물품 (41) 은, 투명 도전성 필름 (1) 을 구비한다. 그 때문에, 투명 도전층 (3) 의 비저항을 낮게 할 수 있다.

[0124] 물품 (4) 으로는, 예를 들어, 소자, 부재 및 장치를 들 수 있다. 즉, 투명 도전성 필름이 부착된 물품으로는, 예를 들어, 투명 도전성 필름 부착 소자, 투명 도전성 필름 부착 부재, 및 투명 도전성 필름 부착 장치를 들 수 있다.

[0125] 소자로는, 예를 들어, 조광 소자 및 광전 변환 소자를 들 수 있다. 조광 소자로는, 예를 들어, 전류 구동형 조광 소자 및 전계 구동형 조광 소자를 들 수 있다. 전류 구동형 조광 소자로는, 예를 들어, 일렉트로크로믹 (EC) 조광 소자를 들 수 있다. 전계 구동형 조광 소자로는, 예를 들어, PDLC (polymer dispersed liquid crystal) 조광 소자, PNLC (polymer network liquid crystal) 조광 소자, 및 SPD (suspended particle device) 조광 소자를 들 수 있다. 광전 변환 소자로는, 예를 들어 태양 전지 등을 들 수 있다. 태양 전지로는, 예를 들어 유기 박막 태양 전지 및 색소 증감 태양 전지를 들 수 있다. 부재로는, 예를 들어 전자과 실드 부재, 열선 제어 부재, 히터 부재 및 안테나 부재를 들 수 있다. 장치로는, 예를 들어, 터치 센서 장치, 조명 장치 및 화상 표시 장치를 들 수 있다.

[0126] 상기 서술한 고착 기능층으로는, 예를 들어, 점착층 및 점착층을 들 수 있다. 고착 기능층의 재료로는, 투명성을 갖고 또한 고착 기능을 발휘하는 재료이면, 특별히 제한없이 사용된다. 고착 기능층은, 바람직하게는 수지로 형성되어 있다. 수지로는, 예를 들어, 아크릴 수지, 실리콘 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리아미드 수지, 폴리비닐에테르 수지, 아세트산비닐/염화비닐 코폴리머, 변성 폴리올레핀 수지, 에폭시 수지, 불소 수지, 천연 고무 및 합성 고무를 들 수 있다. 응집성, 점착성, 적당한 젖음성 등의 점착 특성을 나타내는 것, 투명성이 우수한 것, 그리고 내후성 및 내열성이 우수한 것에서, 상기 수지로는 아크릴 수지가 바람직하다.

[0127] 고착 기능층 (고착 기능층을 형성하는 수지) 에는, 투명 도전층 (3) 의 부식 억제를 위해서, 부식 방지제를 배합해도 된다. 고착 기능층 (고착 기능층을 형성하는 수지) 에는, 투명 도전층 (3) 의 마이그레이션 억제를 위해서, 마이그레이션 방지제 (예를 들어, 일본 공개특허공보 2015-022397호에 개시된 재료) 를 배합해도 된다. 또, 고착 기능층 (고착 기능층을 형성하는 수지) 에는, 물품의 옥외 사용시의 열화를 억제하기 위해서, 자외선 흡수제를 배합해도 된다. 자외선 흡수제로는, 예를 들어, 벤조페논 화합물, 벤조트리아졸 화합물, 살리실산 화합물, 옥살산아닐리드 화합물, 시아노아크릴레이트 화합물, 및 트리아진 화합물을 들 수 있다.

[0128] 또, 투명 도전성 필름 (1) 의 투명 기재 (10) 를, 물품에 대해 고착 기능층을 개재하여 고정시킨 경우, 투명 도전성 필름 (1) 에 있어서 투명 도전층 (3) (패터닝 후의 투명 도전층 (3) 을 포함한다) 은 노출된다. 이와 같은 경우, 투명 도전층 (3) 의 당해 노출면에 커버층을 배치해도 된다. 커버층은, 투명 도전층 (3) 을 피복하는 층으로, 투명 도전층 (3) 의 신뢰성을 향상시키고, 또한, 투명 도전층 (3) 에 상처가 생기는 것에 의한 기능 열화를 억제할 수 있다. 그러한 커버층은, 바람직하게는 유전체 재료로 형성되어 있고, 보다 바람직하

게는 수지와 무기 재료의 복합 재료로 형성되어 있다. 수지로는, 예를 들어, 고착 기능층에 관하여 상기한 수지를 들 수 있다. 무기 재료로는, 예를 들어, 무기 산화물 및 불화물을 들 수 있다. 무기 산화물로는, 예를 들어, 산화규소, 산화티탄, 산화니오브, 산화알루미늄, 이산화지르코늄, 및 산화칼슘을 들 수 있다. 불화물로는, 예를 들어 불화마그네슘을 들 수 있다. 또, 커버층(수지 및 무기 재료의 혼합물)에는, 상기의 부식 방지제, 마이그레이션 방지제, 및 자외선 흡수제를 배합해도 된다.

[0129] <변형예>

[0130] 변형예는, 특기하는 것 이외에, 상기한 실시형태와 동일한 작용 효과를 발휘할 수 있다. 또한, 실시형태 및 그 변형예를 적절히 조합할 수 있다.

[0131] 상기한 실시형태에서는, 투명 도전성 필름 (1) 은, 기재층 (2) 과 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 과 크립톤 불함유 투명 도전층 (32) 을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비한다. 한편, 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 과 크립톤 불함유 투명 도전층 (32) 의 순서는 특별히 한정되지 않는다. 상세하게는, 투명 도전성 필름 (1) 은, 기재층 (2) 과 크립톤 불함유 투명 도전층 (32) 과 크립톤 함유 투명 도전층 (31) 을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비할 수도 있다.

[0132] **실시예**

[0133] 본 발명에 대하여, 이하에 실시예를 나타내어 구체적으로 설명한다. 본 발명은, 실시예에 한정되지 않는다. 또, 이하에 기재되어 있는 배합량 (함유량), 물성값, 파라미터 등의 구체적 수치는, 상기 서술한 「발명을 실시하기 위한 형태」에 있어서 기재되어 있는, 그것들에 대응하는 배합량 (함유량), 물성값, 파라미터 등의 상한 (「이하」 또는 「미만」으로서 정의되어 있는 수치) 또는 하한 (「이상」 또는 「초과한다」로서 정의되어 있는 수치) 으로 대체할 수 있다.

[0134] [실시예 1]

[0135] <제 1 공정>

[0136] 투명 수지 기재로서의 장척 (長尺) 의 시클로올레핀 폴리머 (COP) 필름 (상품명 「체오노아」, 두께 40 μm , 체온사 제조) 의 일방의 면에, 하드 코트 조성물 (아크릴 수지를 함유하는 자외선 경화성 수지 조성물) 을 도포하여 도막을 형성하였다. 다음으로, 자외선 조사에 의해, 도막을 경화시켰다. 이로써, 하드 코트층 (두께 1 μm) 을 형성하였다.

[0137] 다음으로, 하드 코트층 상에, 광학 조정 수지 조성물 (지르코니아 입자 함유의 복합 수지 조성물) 을 도포하여 도막을 형성하였다. 다음으로, 자외선 조사에 의해 도막을 경화시켜, 하드 코트층 상에 광학 조정층 (두께 90 nm, 굴절률 1.62) 을 형성하였다. 이와 같이 하여, 수지 투명 필름과, 하드 코트층과, 광학 조정층을 두께 방향으로 순서대로 구비하는 투명 기재를 준비하였다.

[0138] <제 2 공정>

[0139] 다음으로, 반응성 스퍼터링법에 의해, 투명 기재에 있어서의 광학 조정층 상에, 두께 56 nm 의 비정질의 투명 도전층 (크립톤 함유 투명 도전층) 을 형성하였다. 반응성 스퍼터링법에서는, 롤 투 롤 방식으로 성막 프로세스를 실시할 수 있는 스퍼터 성막 장치 (DC 마그네트론 스퍼터링 장치) 를 사용하였다.

[0140] 상세하게는, 타깃으로는, 산화인듐과 산화주석의 소결체 (산화주석 농도는 10 질량%) 를 사용하였다. 타깃에 대한 전압 인가를 위한 전원으로는, DC 전원을 사용하였다. 타깃 상의 수평 자장 강도는 90 mT 로 하였다. 스퍼터링 장치에 있어서, 기재층을, 성막 롤의 둘레 방향을 따라서 밀착시켰다. 성막 롤의 온도는, 20 $^{\circ}\text{C}$ 로 하였다. 또한, 스퍼터 성막 장치가 구비하는 성막실 내의 도달 진공도가 0.8×10^{-4} Pa 에 이를 때까지 성막실 내를 진공 배기한 후, 스퍼터 성막 장치 내에, 스퍼터링 가스로서의 크립톤과, 반응성 가스로서의 산소를 도입하고, 스퍼터 성막 장치 내의 기압을 0.2 Pa 로 하였다. 스퍼터 성막 장치에 도입되는 크립톤 및 산소의 합계 도입량에 대한 산소 도입량의 비율은 약 2 유량% 였다. 또, 산소 도입량은, 도 3 에 나타내는 바와 같이, 표면 저항-산소 도입량 곡선의 영역 X 내로서, 비정질의 크립톤 함유 투명 도전층의 표면 저항의 값이 133 $\Omega/\square$ 가 되도록 조정하였다. 도 3 에 나타내는 표면 저항-산소 도입량 곡선은, 산소 도입량 이외의 조건은 상기과 동일한 조건으로, 비정질의 크립톤 함유 투명 도전층을 반응성 스퍼터링법으로 형성한 경우의, 비정질의 크립톤 함유 투명 도전층의 비저항의 산소 도입량 의존성을 미리 조사하여 작성할 수 있다.

[0141] <제 2 공정>

- [0142] 이어서, 투명 도전층을 열풍 오븐 내에서의 가열에 의해 결정화시켰다. 본 공정에 있어서, 가열 온도는 130 °C 로 하고, 가열 시간은 1.5 시간으로 하였다.
- [0143] 이상과 같이 하여, 실시예 1 의 투명 도전성 필름을 제조하였다. 실시예 1 의 투명 도전성 필름의 투명 도전층 (두께 56 nm, 결정질) 은, 단일의 크립톤 함유 투명 도전층으로 이루어진다.
- [0144] [실시예 2, 3 및 비교예 1]
- [0145] 이하의 것 이외에는, 실시예 1 의 투명 도전성 필름과 동일하게 하여, 실시예 2, 3 및 비교예 1 의 각 투명 도전성 필름을 제조하였다.
- [0146] 실시예 2 의 투명 도전성 필름의 제조 과정에서는, 성막 공정에 있어서, 형성되는 막 (비정질의 투명 도전층) 의 표면 저항이 176 Ω/□ 가 되도록 산소 도입량을 조정함과 함께, 형성되는 투명 기재 도전층 (결정질) 의 두께를 56 nm 에서 41 nm 로 변경하였다.
- [0147] 실시예 3 의 투명 도전성 필름의 제조 과정에서는, 성막 공정에 있어서, 형성되는 막 (비정질의 투명 도전층) 의 표면 저항이 175 Ω/□ 가 되도록 산소 도입량을 조정함과 함께, 형성되는 투명 기재 도전층의 두께를 56 nm 에서 43 nm 로 변경하였다.
- [0148] 비교예 1 의 투명 도전성 필름의 제조 과정에서는, 성막 공정에 있어서, 형성되는 막 (비정질의 투명 도전층) 의 표면 저항이 105 Ω/□ 가 되도록 산소 도입량을 조정함과 함께, 형성되는 투명 기재 도전층의 두께를 56 nm 에서 66 nm 로 변경하였다.
- [0149] 실시예 2, 3 및 비교예 1 의 각 투명 도전성 필름의 투명 도전층 (결정질) 은, 단일의 크립톤 함유 투명 도전층으로 이루어진다.
- [0150] [비교예 2 ~ 4]
- [0151] 이하의 것 이외에는, 실시예 1 의 투명 도전성 필름과 동일하게 하여, 비교예 2 ~ 4 의 각 투명 도전성 필름을 제조하였다.
- [0152] 비교예 2 의 투명 도전성 필름의 제조 과정에서는, 성막 공정에 있어서, 스퍼터링 가스를 크립톤에서 아르곤으로 변경하고, 성막 압력을 0.2 Pa 에서 0.4 Pa 로 변경하고, 형성되는 막의 표면 저항이 67 Ω/□ 가 되도록 산소 도입량을 조정함과 함께, 형성되는 투명 도전층의 두께를 56 nm 에서 69 nm 로 변경하였다.
- [0153] 비교예 2 의 투명 도전성 필름의 투명 도전층 (두께 69 nm, 결정질) 은, 단일의 아르곤 함유 투명 도전층으로 이루어진다.
- [0154] 비교예 3 의 투명 도전성 필름의 제조 과정에서는, 성막 공정에 있어서, 스퍼터링 가스를 크립톤에서 아르곤으로 변경하고, 성막 압력을 0.2 Pa 에서 0.4 Pa 로 변경함과 함께, 형성되는 막의 표면 저항이 187 Ω/□ 가 되도록 산소 도입량을 조정하였다.
- [0155] 비교예 3 의 투명 도전성 필름의 투명 도전층 (두께 56 nm, 결정질) 은, 단일의 아르곤 함유 투명 도전층으로 이루어진다.
- [0156] 비교예 4 의 투명 도전성 필름의 제조 과정에서는, 성막 공정에 있어서, 스퍼터링 가스를 크립톤에서 아르곤으로 변경하고, 성막 압력을 0.2 Pa 에서 0.4 Pa 로 변경하고, 형성되는 막의 표면 저항이 204 Ω/□ 가 되도록 산소 도입량을 조정함과 함께, 형성되는 투명 도전층의 두께를 56 nm 에서 41 nm 로 변경하였다.
- [0157] 비교예 4 의 투명 도전성 필름의 투명 도전층 (두께 41 nm, 결정질) 은, 단일의 아르곤 함유 투명 도전층으로 이루어진다.
- [0158] 비교예 5 의 투명 도전성 필름의 제조 과정에서는, 성막 공정에 있어서, 스퍼터링 가스를 크립톤에서 아르곤으로 변경하고, 형성되는 막의 표면 저항이 201 Ω/□ 가 되도록 산소 도입량을 조정함과 함께, 형성되는 투명 도전층의 두께를 56 nm 에서 43 nm 로 변경하였다.
- [0159] 비교예 5 의 투명 도전성 필름의 투명 도전층 (두께 43 nm, 결정질) 은, 단일의 아르곤 함유 투명 도전층으로 이루어진다.
- [0160] <투명 도전층의 두께>
- [0161] 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 5 의 각 투명 도전성 필름에 있어서의 투명 도전층의 두께를, FE-TEM 관찰에 의

해 측정하였다. 구체적으로는, 먼저, FIB 마이크로 샘플링법에 의해, 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 5에 있어서의 각 투명 도전층의 단면 관찰용 샘플을 제조하였다. FIB 마이크로 샘플링법에서는, FIB 장치 (상품명 「FB2200」, Hitachi 제조)를 사용하고, 가속 전압을 10 kV로 하였다. 다음으로, 단면 관찰용 샘플에 있어서의 투명 도전층의 두께를, FE-TEM 관찰에 의해 측정하였다. FE-TEM 관찰에서는, FE-TEM 장치 (상품명 「JEM-2800」, JEOL 제조)를 사용하고, 가속 전압을 200 kV로 하였다.

[0162] <홀 이동도>

[0163] 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 5의 각 투명 도전성 필름에 대해, 투명 도전층의 홀 이동도를 측정하였다. 본 측정에는, 홀 효과 측정 시스템 (상품명 「HL5500PC」, 바이오래드사 제조)을 사용하였다. 본 측정에 의해 얻어진 홀 이동도 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)의 값을 표 1에 나타낸다.

[0164] <비저항>

[0165] 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 5의 각 투명 도전성 필름에 대해, 가열 처리 후의 투명 도전층의 비저항을 조사하였다. JIS K 7194 (1994년)에 준거한 4 단자법에 의해, 투명 도전층의 표면 저항을 측정한 후, 표면 저항값과 투명 도전층의 두께를 곱함으로써, 비저항 ($\Omega \cdot \text{cm}$)을 구했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0166] <에칭 레이트>

[0167] 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 5의 각 투명 도전성 필름에 대해, 투명 도전층의 에칭 레이트 [sec/nm]를 조사하였다. 구체적으로는, 투명 도전성 필름에 대해, 다음과 같은 제 1 스텝, 제 2 스텝, 및 제 3 스텝이 이 순서로 실시되는 1 사이클을 반복하였다 (제 3 스텝에 있어서, 후기하는 기준에 기초하여 에칭이 완료되었다고 판정될 때까지, 1 사이클을 반복하였다).

[0168] 제 1 스텝에서는, 투명 도전성 필름을, 농도 7 질량%의 염산에 침지하였다. 침지 온도는 35 °C로 하였다. 침지 시간은 15 초간으로 하였다. 제 2 스텝에서는, 투명 도전성 필름을 수세하고, 그 후에 건조시켰다. 제 3 스텝에서는, 투명 도전성 필름의 투명 도전층의 노출면에 있어서, 표면 저항 측정 테스트를 사용하여, 이격 거리 15 mm의 1 쌍의 단자 사이의 저항 (단자간 저항)을 측정하였다. 측정된 단자간 저항이 50 k Ω 을 초과한 경우, 또는 측정 불능이었던 경우에, 제 3 스텝이 속하는 사이클의 제 1 스텝에 있어서 에칭이 완료되었다고 판정하였다. 복수 사이클에 있어서의 복수의 제 1 스텝의 누적 침지 시간 (에칭 시간)을 투명 도전층의 두께로 나눔으로써, 에칭 레이트 (sec/nm)를 구했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 각 실시예 및 각 비교예에 있어서의, 홀 이동도와 에칭 레이트의 상관을 도 5에 나타낸다. 도 5에 나타내는 바와 같이, 실시예의 크립톤 함유 투명 도전층의 홀 이동도와 비교예의 아르곤 함유 투명 도전층의 홀 이동도가 동일한 정도인 경우, 실시예의 크립톤 함유 투명 도전층의 에칭 레이트는, 비교예의 아르곤 함유 투명 도전층의 에칭 레이트보다 과도하게 작은 것이 확인되었다.

[0169] <투명 도전층 내의 크립톤 원자의 확인>

[0170] 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1에 있어서의 각 투명 도전층이 크립톤 원자를 함유하는 것은, 다음과 같이 하여 확인하였다. 먼저, 주사형 형광 X선 분석 장치 (상품명 「ZSX PrimusIV」, 리가쿠사 제조)를 사용하여, 하기의 측정 조건으로 형광 X선 분석 측정을 5회 반복하고, 각 주사 각도의 평균값을 산출하여, X선 스펙트럼을 작성하였다. 작성된 X선 스펙트럼에 있어서, 주사 각도 28.2° 근방에 피크가 나타나 있는 것을 확인함으로써, 투명 도전층에 Kr 원자가 함유되는 것을 확인하였다.

[0171] <측정 조건>

[0172] 스펙트럼 ; Kr-KA

[0173] 측정 직경 : 30 mm

[0174] 분위기 : 진공

[0175] 타겟 : Rh

[0176] 관전압 : 50 kV

[0177] 관전류 : 60 mA

[0178] 1차 필터 : Ni40

- [0179] 주사 각도 (deg) : 27.0 ~ 29.5
- [0180] 스텝 (deg) : 0.020
- [0181] 속도 (deg/분) : 0.75
- [0182] 어테뉴에이터 : 1/1
- [0183] 슬릿 : S2
- [0184] 분광 결정 : LiF (200)
- [0185] 검출기 : SC
- [0186] PHA : 100-300

표 1

No.	스퍼터링 가스	투명 도전층 두께 (nm)	표면 저항값(Ω)		비저항 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	홀 이동도 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	에칭 레이트 (sec/nm)
			가열 전 (비정질)	가열 후 (결정질)			
실시예 1	Kr	56	133	28	1.59×10^{-4}	26.2	16.1
실시예 2	Kr	41	176	35	1.45×10^{-4}	29.9	20.7
실시예 3	Kr	43	175	38	1.64×10^{-4}	31.8	17.4
비교예 1	Kr	66	105	26	1.70×10^{-4}	20.3	13.6
비교예 2	Ar	69	67	33	2.27×10^{-4}	26.9	29.7
비교예 3	Ar	56	187	42	2.34×10^{-4}	17.5	16.1
비교예 4	Ar	41	204	54	2.20×10^{-4}	22	20.7

[0187]

산업상 이용가능성

- [0189] 본 발명의 투명 도전성 필름은, 예를 들어, 액정 디스플레이, 터치 패널, 및 광 센서 등의 각종 디바이스에 있어서의 투명 전극을 패턴 형성하기 위한 도체막의 공급재로서 사용할 수 있다.

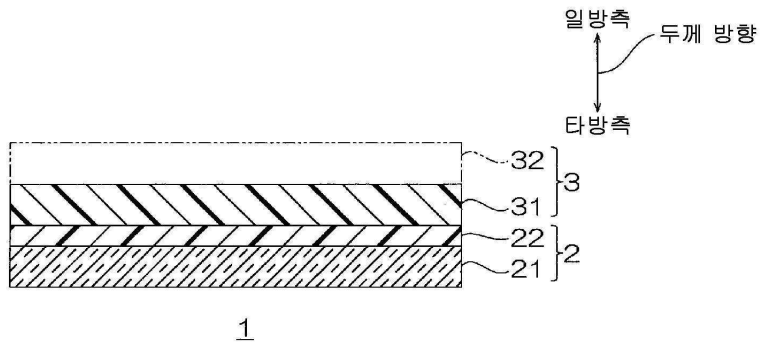
부호의 설명

- [0190] 1 : 투명 도전성 필름
- 2 : 기재층
- 21 : 투명 수지 기재
- 3 : 투명 도전층

도면

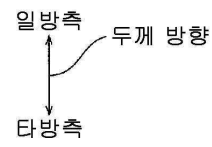
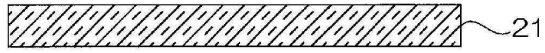
도면1

도 1



도면2

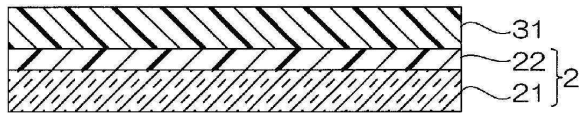
도 2A



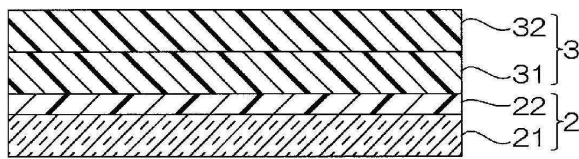
도 2B



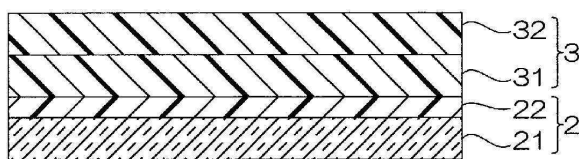
도 2C



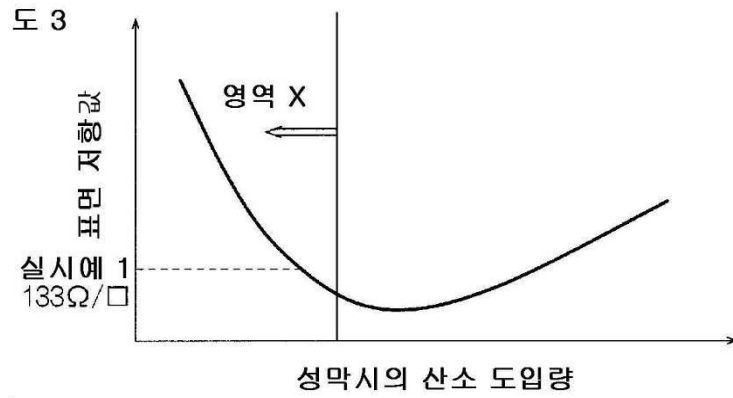
도 2D



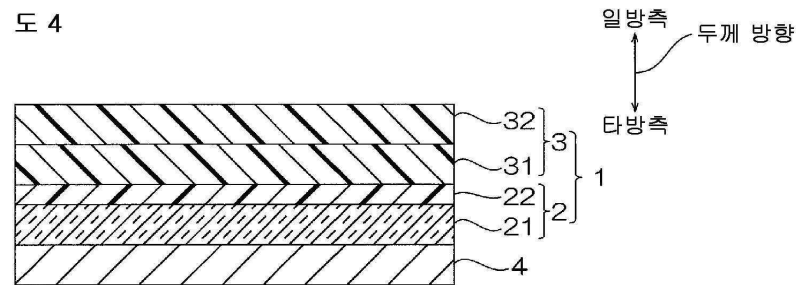
도 2E



도면3



도면4



41

도면5

