

(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  
2021年9月23日(23.09.2021)



(10) 国際公開番号

**WO 2021/187580 A1**

(51) 国際特許分類:

*B32B 9/00* (2006.01) *H01Q 1/52* (2006.01)  
*B32B 9/04* (2006.01) *H05K 9/00* (2006.01)  
*H01L 31/0224* (2006.01) *B32B 7/00* (2019.01)  
*H01B 5/14* (2006.01) *B32B 7/023* (2019.01)  
*H01B 5/16* (2006.01) *B32B 7/025* (2019.01)  
*H01B 13/00* (2006.01) *G02F 1/1333* (2006.01)  
*C23C 14/08* (2006.01) *G02F 1/1343* (2006.01)  
*C23C 14/34* (2006.01) *G06F 3/041* (2006.01)  
*H01Q 1/38* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/011155

(22) 国際出願日: 2021年3月18日(18.03.2021)

(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 2020-049864 | 2020年3月19日(19.03.2020) | JP |
| 特願 2020-074854 | 2020年4月20日(20.04.2020) | JP |
| 特願 2020-074853 | 2020年4月20日(20.04.2020) | JP |
| 特願 2020-134833 | 2020年8月7日(07.08.2020)  | JP |
| 特願 2020-200421 | 2020年12月2日(02.12.2020) | JP |
| 特願 2020-200422 | 2020年12月2日(02.12.2020) | JP |

(71) 出願人: 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).

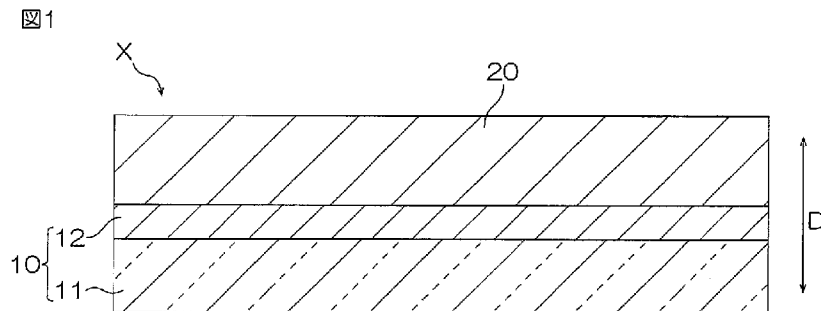
(72) 発明者: 梶原 大輔 (KAJIHARA, Daisuke); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 藤野 望 (FUJINO, Nozomi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 碓井 圭太 (USUI, Keita); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 岡本 寛之, 外 (OKAMOTO, Hiroyuki et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原4丁目5番36号 ONE ST 新大阪スクエア3階 いくみ特許事務所内 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, IT, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: TRANSPARENT ELECTROCONDUCTIVE FILM

(54) 発明の名称: 透明導電性フィルム



(57) Abstract: A transparent electroconductive film (X) according to the present invention comprises a transparent substrate (10) and an amorphous translucent electroconductive layer (20) in that order in the through-thickness direction (D). The translucent electroconductive layer (20) contains krypton, and has a carrier density of at least  $40 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

(57) 要約: 本発明の透明導電性フィルム(X)は、透明基材(10)と非晶質の光透過性導電層(20)とを厚さ方向(D)にこの順で備える。光透過性導電層(20)は、クリプトンを含み、 $40 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上のキャリア密度を有する。

[続葉有]

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,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, 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, 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))

## 明 細 書

発明の名称：透明導電性フィルム

### 技術分野

[0001] 本発明は、透明導電性フィルムに関する。

### 背景技術

[0002] 従来、透明な基材フィルムと透明な導電層（光透過性導電層）とを厚さ方向に順に備える透明導電性フィルムが知られている。光透過性導電層は、液晶ディスプレイ、タッチパネル、および光センサなどの各種デバイスにおける透明電極をパターン形成するための導体膜として用いられる。光透過性導電層の形成過程では、例えば、まず、スパッタリング法によって基材フィルム上に光透過性導電材料の非晶質膜が形成される（成膜工程）。次に、基材フィルム上の非晶質の光透過性導電層が加熱によって結晶化される（結晶化工程）。成膜工程におけるスパッタリング法では、従来、ターゲット（成膜材料供給材）に衝突してターゲット表面の原子を弾き出すためのスパッタリングガスとして、アルゴンなどの不活性ガスが用いられる。このような透明導電性フィルムに関する技術については、例えば下記の特許文献1に記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2017-71850号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 透明導電性フィルムの製造効率の観点からは、結晶化工程での加熱による光透過性導電層の結晶化の速度は、高い方が好ましい。

[0005] しかしながら、従来の光透過性導電層は、加熱による結晶化の速度が高いほど、低温（例えば常温）の条件下でも結晶化しやすい。結晶化速度が高い光透過性導電層を備える透明導電性フィルムが例えば常温下で一時的に保存

される場合、光透過性導電層において結晶化が部分的に進行することがある。そのような光透過性導電層の結晶化工程では、結晶化が開始されて進行する部分と、保存時に既に結晶化している部分との境界において、歪みが生じる。この歪みは、形成される結晶質光透過性導電層においてクラックが生ずる原因となることがある。光透過性導電層におけるクラックの発生は、透明導電性フィルムの製造歩留りの観点、および、透明導電性フィルムを備えるデバイスの製造歩留りの観点から、好ましくない。そのため、非晶質の光透過性導電層には、低温（例えば常温）の条件下で保存される場合に結晶化が抑制されて良好に保存可能であることが、求められる。

[0006] 本発明は、光透過性導電層において高い結晶化速度を実現するとともに良好な保存性を確保するのに適した透明導電性フィルムを提供する。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明〔1〕は、透明基材と非晶質の光透過性導電層とを厚さ方向にこの順で備え、前記光透過性導電層が、クリプトンを含有し、 $40 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上のキャリア密度を有する、透明導電性フィルムを含む。

[0008] 本発明〔2〕は、前記光透過性導電層が、インジウム含有導電性酸化物を含む、上記〔1〕に記載の透明導電性フィルムを含む。

[0009] 本発明〔3〕は、前記光透過性導電層が、 $40 \text{ nm}$ 以上の厚さを有する、上記〔1〕または〔2〕に記載の透明導電性フィルムを含む。

[0010] 本発明〔4〕は、前記光透過性導電層が、 $18 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以下のホール移動度を有する、上記〔1〕から〔3〕のいずれか一つに記載の透明導電性フィルムを含む。

[0011] 本発明〔5〕は、前記光透過性導電層が、 $130^\circ\text{C}$ で1.5時間の加熱処理後に $2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の比抵抗を有する、上記〔1〕から〔4〕のいずれか一つに記載の透明導電性フィルムを含む。

### 発明の効果

[0012] 本発明の透明導電性フィルムは、光透過性導電層が、クリプトンを含有し且つ $40 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上のキャリア密度を有することから、光透過性導

電層において高い結晶化速度を実現するとともに良好な保存性を確保するのに適する。

### 図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の透明導電性フィルムの一実施形態の断面模式図である。

[図2]図1に示す透明導電性フィルムの製造方法を表す。図2Aは、樹脂フィルムを用意する工程を表し、図2Bは、樹脂フィルム上に機能層を形成する工程を表し、図2Cは、機能層上に光透過性導電層を形成する工程を表す。

[図3]図1に示す透明導電性フィルムにおいて、非晶質の光透過性導電層が結晶質の光透過性導電層に転化された場合を表す。

[図4]図1に示す透明導電性フィルムにおいて、光透過性導電層がパターンニングされた場合を表す。

[図5]スパッタリング法により光透過性導電層を形成する際の酸素導入量と、形成される光透過性導電層の表面抵抗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

[0014] 図1は、本発明の透明導電性フィルムの一実施形態である透明導電性フィルムXの断面模式図である。透明導電性フィルムXは、透明基材10と、光透過性導電層20とを、厚さ方向Dの一方側に向かってこの順で備える。透明導電性フィルムXは、厚さ方向Dと直交する方向（面方向）に広がる形状を有する。透過性導電フィルムXは、タッチセンサ装置、調光素子、光電変換素子、熱線制御部材、アンテナ部材、電磁波シールド部材、照明装置、および画像表示装置などに備えられる一要素である。

[0015] 透明基材10は、本実施形態では、樹脂フィルム11と、機能層12とを、厚さ方向Dの一方側に向かってこの順で備える。透明基材10は、厚さ方向Dと直交する方向（面方向）に広がる形状を有する。

[0016] 樹脂フィルム11は、可撓性を有する透明な樹脂フィルムである。樹脂フィルム11の材料としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、セ

ルロース樹脂、およびポリスチレン樹脂が挙げられる。ポリエステル樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、およびポリエチレンナフタレートが挙げられる。ポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびシクロオレフィンポリマー（COP）が挙げられる。アクリル樹脂としては、例えばポリメタクリレートが挙げられる。樹脂フィルム11の材料としては、例えば透明性および強度の観点から、好ましくはポリオレフィン樹脂が用いられ、より好ましくはCOPが用いられる。

[0017] 樹脂フィルム11における機能層12側表面は、表面改質処理されていてもよい。表面改質処理としては、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、オゾン処理、プライマー処理、グロウ処理、およびカップリング剤処理が挙げられる。

[0018] 樹脂フィルム11の厚さは、好ましくは1 $\mu$ m以上、より好ましくは10 $\mu$ m以上、さらに好ましくは30 $\mu$ m以上である。樹脂フィルム11の厚さは、好ましくは300 $\mu$ m以下、より好ましくは200 $\mu$ m以下、さらに好ましくは100 $\mu$ m以下、とくに好ましくは75 $\mu$ m以下である。樹脂フィルム11の厚さに関するこれら構成は、透明導電性フィルムXの取り扱い性を確保するのに適する。

[0019] 樹脂フィルム11の全光線透過率（JIS K 7375-2008）は、好ましくは60%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは85%以上である。このような構成は、タッチセンサ装置、調光素子、光電変換素子、熱線制御部材、アンテナ部材、電磁波シールド部材、照明装置、および画像表示装置などに透明導電性フィルムXが備えられる場合に当該透明導電性フィルムXに求められる透明性を確保するのに適する。樹脂フィルム11の全光線透過率は、例えば100%以下である。

[0020] 機能層12は、本実施形態では、樹脂フィルム11における厚さ方向Dの一方面上に位置する。また、本実施形態では、機能層12は、光透過性導電層20の露出表面（図1では上面）に擦り傷が形成されにくくするためのハ

ードコート層である。

[0021] ハードコート層は、硬化性樹脂組成物の硬化物である。硬化性樹脂組成物が含有する樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、アミド樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、およびメラミン樹脂が挙げられる。また、硬化性樹脂組成物としては、例えば、紫外線硬化型の樹脂組成物、および、熱硬化型の樹脂組成物が挙げられる。高温加熱せずに硬化可能であるために透明導電性フィルムXの製造効率向上に役立つ観点から、硬化性樹脂組成物としては、好ましくは、紫外線硬化型の樹脂組成物が用いられる。紫外線硬化型の樹脂組成物としては、具体的には、特開2016-179686号公報に記載のハードコート層形成用組成物が挙げられる。

[0022] 機能層12における光透過性導電層20側表面は、表面改質処理されていてもよい。表面改質処理としては、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、オゾン処理、プライマー処理、グロー処理、およびカップリング剤処理が挙げられる。

[0023] ハードコート層としての機能層12の厚さは、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上である。このような構成は、光透過性導電層20において十分な耐擦過性を発現させるのに適する。ハードコート層としての機能層12の厚さは、機能層12の透明性を確保する観点からは、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下である。

[0024] 透明基材10の厚さは、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $15\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $30\mu\text{m}$ 以上である。透明基材10の厚さは、好ましくは $310\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $210\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $110\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $80\mu\text{m}$ 以下である。透明基材10の厚さに関するこれら構成は、透明導電性フィルムXの取り扱い性を確保するのに適する。

[0025] 透明基材10の全光線透過率（JIS K 7375-2008）は、好ま

しくは60%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは85%以上である。このような構成は、タッチセンサ装置、調光素子、光電変換素子、熱線制御部材、アンテナ部材、電磁波シールド部材、照明装置、および画像表示装置などに透明導電性フィルムXが備えられる場合に当該透明導電性フィルムXに求められる透明性を確保するのに適する。透明基材10の全光線透過率は、例えば100%以下である。

[0026] 光透過性導電層20は、本実施形態では、透明基材10における厚さ方向Dの一方向上に位置する。光透過性導電層20は、光透過性と導電性とを兼ね備えた非晶質膜である。非晶質の光透過性導電層20は、加熱によって結晶質の光透過性導電層（後記の光透過性導電層20'）に転化されて、比抵抗が下がる。

[0027] 光透過性導電層20は、光透過性導電材料から形成された層である。光透過性導電材料は、主成分として、例えば導電性酸化物を含有する。

[0028] 導電性酸化物としては、例えば、In、Sn、Zn、Ga、Sb、Ti、Si、Zr、Mg、Al、Au、Ag、Cu、Pd、Wからなる群より選択される少なくとも一種の金属または半金属を含有する金属酸化物が挙げられる。具体的には、導電性酸化物としては、インジウム含有導電性酸化物およびアンチモン含有導電性酸化物が挙げられる。インジウム含有導電性酸化物としては、例えば、インジウムスズ複合酸化物（ITO）、インジウム亜鉛複合酸化物（IZO）、インジウムガリウム複合酸化物（IGO）、およびインジウムガリウム亜鉛複合酸化物（IGZO）が挙げられる。アンチモン含有導電性酸化物としては、例えば、アンチモンスズ複合酸化物（ATO）が挙げられる。高い透明性と良好な導電性とを実現する観点からは、導電性酸化物としては、好ましくはインジウム含有導電性酸化物が用いられ、より好ましくはITOが用いられる。このITOは、InおよびSn以外の金属または半金属を、InおよびSnのそれぞれの含有量より少ない量で含有してもよい。

[0029] 導電性酸化物としてITOが用いられる場合、光透過性導電層20におけ

る酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) および酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ ) の合計含有量に対する酸化スズの含有量の割合 (酸化スズ含有割合) は、好ましくは 1 質量% 以上、より好ましくは 3 質量% 以上、さらに好ましくは 5 質量% 以上、特に好ましくは 7 質量% 以上である。このような構成は、光透過性導電層 20 の耐久性を確保するのに適する。また、加熱により結晶化しやすい光透過性導電層 20 を得る観点からは、酸化スズ含有割合は、好ましくは 15 質量% 以下、より好ましくは 13 質量% 以下、さらに好ましくは 12 質量% 以下である。酸化スズの上記含有割合は、測定対象物について X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy) によって測定される XPS スペクトルから、求められる。

[0030] 光透過性導電層 20 における酸化スズ含有割合は、厚さ方向 D において非一様であってもよい。例えば、光透過性導電層 20 は、酸化スズ含有割合が相対的に高い第 1 層と、酸化スズ含有割合が相対的に低い第 2 層とを、透明基材 10 側からこの順で含んでもよい。第 1 層における酸化スズ含有割合は、好ましくは 5 質量% 以上、より好ましくは 8 質量% 以上である。第 1 層における酸化スズ含有割合は、好ましくは 15 質量% 以下、より好ましくは 13 質量% 以下である。第 2 層における酸化スズ含有割合は、好ましくは 0.5 質量% 以上、より好ましくは 2 質量% 以上である。第 2 層における酸化スズ含有割合は、好ましくは 8 質量% 以下、より好ましくは 5 質量% 以下である。光透過性導電層 20 の厚さにおける第 1 層の厚さの割合は、好ましくは 50% 以上、より好ましくは 60% 以上、さらに好ましくは 70% 以上である。また、光透過性導電層 20 の厚さにおける第 2 層の厚さの割合は、好ましくは 50% 以下、より好ましくは 40% 以下、さらに好ましくは 30% 以下である。

[0031] 光透過性導電層 20 は、希ガス原子としてクリプトン (Kr) を含有する。光透過性導電層 20 における希ガス原子は、本実施形態では、後述のスパッタリング法においてスパッタリングガスとして用いられる希ガス原子に由来する。本実施形態において、光透過性導電層 20 は、スパッタリング法で

形成された膜（スパッタ膜）である。

- [0032] スパッタリングガスとしてK rが用いられて形成されたスパッタ膜である光透過性導電層20は、スパッタリングガスとしてArが用いられて形成されたスパッタ膜である従来の光透過性導電層よりも、光透過性導電層において高い結晶化速度を実現するのに適する。すなわち、光透過性導電層20がK rを含有する構成は、光透過性導電層20において高い結晶化速度を実現するのに適する。また、当該構成は、非晶質の光透過性導電層20において、低温（例えば常温）の条件下での結晶化を抑制するのに適し、従って、良好な保存性を確保するのに適する。光透過性導電層20におけるK rの存否は、例えば、実施例に関して後述する蛍光X線分析によって同定される。
- [0033] 光透過性導電層20におけるK rの含有割合は、厚さ方向Dの全域において、例えば0.5原子%以下であり、好ましくは0.3原子%以下、より好ましくは0.2原子%以下である。このような構成は、非晶質の光透過性導電層20を加熱により結晶化させる時に、良好な結晶成長を実現して大きな結晶粒を形成するのに適し、従って、低抵抗の光透過性導電層20'を得るのに適する（光透過性導電層20'内の結晶粒が大きいほど、光透過性導電層20'の抵抗は低い）。また、光透過性導電層20におけるK rの含有割合は、厚さ方向Dの全域において、例えば0.0001原子%以上である。
- [0034] 光透過性導電層20におけるK rの含有割合は、厚さ方向Dにおいて非一様であってもよい。例えば、厚さ方向Dにおいて、透明基材10から遠ざかるほどK r含有割合が漸増または漸減してもよい。或いは、厚さ方向Dにおいて、透明基材10から遠ざかるほどK r含有割合が漸増する部分領域が透明基材10側に位置し、且つ、透明基材10から遠ざかるほどK r含有割合が漸減する部分領域が透明基材10とは反対側に位置してもよい。或いは、厚さ方向Dにおいて、透明基材10から遠ざかるほどK r含有割合が漸減する部分領域が透明基材10側に位置し、且つ、透明基材10から遠ざかるほどK r含有割合が漸増する部分領域が透明基材10とは反対側に位置してもよい。

- [0035] 光透過性導電層20は、希ガス原子としてKrのみを含有するのが好ましい。このような構成は、光透過性導電層20'において低抵抗を実現する観点から好ましい。また、当該構成は、非晶質の光透過性導電層20において、低温条件下での結晶化を抑制するのに適し、従って、良好な保存性を確保するのに適する。
- [0036] 光透過性導電層20が、Kr以外の希ガス原子を含有する場合、Kr以外の希ガス原子としては、例えば、アルゴン(Ar)およびキセノン(Xe)が挙げられる。透明導電性フィルムXの製造コスト低減の観点からは、光透過性導電層20は、好ましくはXeを含有しない。
- [0037] 光透過性導電層20における希ガス原子(Krを含む)の含有割合は、厚さ方向Dの全域において、例えば0.5原子%以下であり、好ましくは0.3原子%以下、より好ましくは0.2原子%以下である。このような構成は、非晶質の光透過性導電層20を加熱により結晶化させる時に、良好な結晶成長を実現して大きな結晶粒を形成するのに適し、従って、低抵抗の光透過性導電層20'を得るのに適する。また、光透過性導電層20における希ガス原子含有割合は、厚さ方向Dの全域において、例えば0.0001原子%以上である。
- [0038] 光透過性導電層20の厚さは、例えば10nm以上、好ましくは30nm以上、より好ましくは35nm以上、さらに好ましくは40nm以上である。このような構成は、光透過性導電層20'の低抵抗化を図るのに適する。また、当該構成は、非晶質の光透過性導電層20において、低温の条件下での結晶化を抑制するのに適し、従って、良好な保存性を確保するのに適する。
- [0039] 光透過性導電層20の厚さは、例えば1000nm以下、好ましくは300nm未満、より好ましくは250nm以下、さらに好ましくは200nm以下、ことさらに好ましくは160nm以下、特に好ましくは150nm未満、最も好ましくは148nm以下である。このような構成は、光透過性導電層20の圧縮残留応力を低減して、透明導電性フィルムXの反りを抑制す

るのに適する。

[0040] 光透過性導電層20の全光線透過率(JIS K 7375-2008)は、好ましくは60%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは85%以上である。このような構成は、光透過性導電層20において透明性を確保するのに適する。また、光透過性導電層20の全光線透過率は、例えば100%以下である。

[0041] 光透過性導電層20の表面抵抗は、好ましくは200Ω/□以下、より好ましくは175Ω/□以下である。このような構成は、低抵抗の光透過性導電層20'を光透過性導電層20から形成するのに適する。光透過性導電層20の表面抵抗は、例えば120Ω/□以上である。導体膜の表面抵抗は、JIS K 7194に準拠した4端子法によって測定できる。

[0042] 光透過性導電層20の、130℃で1.5時間の加熱処理後の比抵抗は、好ましくは $2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、さらに好ましくは $1.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、特に好ましくは $1.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。このような構成は、低抵抗の光透過性導電層20'を光透過性導電層20から形成するのに適する。光透過性導電層20の比抵抗は、例えば $7.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。比抵抗は、表面抵抗に厚さを乗じて求められる。

[0043] 光透過性導電層20におけるキャリア密度は、 $40 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上であり、好ましくは $45 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上、より好ましくは $47 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上である。光透過性導電層20におけるキャリア密度は、好ましくは $100 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下、より好ましくは $80 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。このような構成は、光透過性導電層20において高い結晶化速度を実現するのに適する。また、当該構成は、非晶質の光透過性導電層20において、低温の条件下での結晶化を抑制するのに適し、従って、良好な保存性を確保するのに適する。キャリア密度は、例えば、光透過性導電層20におけるKr含有割合の調整、および、光透過性導電層20をスパッタ成膜する時の各種条件の調整により、調整できる。当該条件としては、例えば、光透過性導

電層 20 が成膜される下地（本実施形態では透明基材 10）の温度、および、成膜室内への酸素導入量が挙げられる。また、比抵抗は、光透過性導電層 20 が成膜される下地の表面性状（本実施形態では、機能層 12 の表面性状）の調整によっても調整可能である。

[0044] 光透過性導電層 20 におけるホール移動度は、好ましくは  $5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  以上、より好ましくは  $8 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  以上、さらに好ましくは  $10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  以上である。光透過性導電層 20 のホール移動度は、好ましくは  $18 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  以下、より好ましくは  $17 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  以下である。このような構成は、光透過性導電層 20 において高い結晶化速度を実現するのに適する。また、当該構成は、非晶質の光透過性導電層 20 において、低温の条件下での結晶化を抑制するのに適し、従って、良好な保存性を確保するのに適する。ホール移動度は、例えば、光透過性導電層 20 における Kr 含有割合の調整、および、光透過性導電層 20 をスパッタ成膜する時の各種条件の調整により、調整できる。当該条件としては、例えば、非晶質光透過性導電層が成膜される下地（本実施形態では透明基材 10）の温度や、基材側（本実施形態では透明基材 10 側）のスパッタ出力などが挙げられる。また、ホール移動度は、非晶質光透過性導電層が成膜される下地の表面形状など表面性状（本実施形態では、機能層 12 の表面性状）の調整によっても調整可能である。

[0045] 光透過性導電層が結晶質であることは、例えば、次のようにして判断できる。まず、光透過性導電層（透明導電性フィルム X では、透明基材 10 上の光透過性導電層 20）を、濃度 5 質量%の塩酸に、 $35^\circ\text{C}$  で 15 分間、浸漬する。次に、光透過性導電層を、水洗した後、乾燥する。次に、光透過性導電層の露出平面（透明導電性フィルム X では、光透過性導電層 20 における透明基材 10 とは反対側の表面）において、離隔距離 15 mm の一対の端子の間の抵抗（端子間抵抗）を測定する。この測定において、端子間抵抗が  $10 \text{ k}\Omega$  以下である場合、光透過性導電層は結晶質である。

[0046] 透明導電性フィルム X は、例えば以下のように製造される。

- [0047] まず、図 2 A に示すように、樹脂フィルム 1 1 を用意する。
- [0048] 次に、図 2 B に示すように、樹脂フィルム 1 1 の厚さ方向 D の一方向上に機能層 1 2 を形成する。樹脂フィルム 1 1 上への機能層 1 2 の形成により、透明基材 1 0 が作製される。
- [0049] ハードコート層としての上述の機能層 1 2 は、樹脂フィルム 1 1 上に、硬化性樹脂組成物を塗布して塗膜を形成した後、この塗膜を硬化させることによって形成できる。硬化性樹脂組成物が紫外線化型樹脂を含有する場合には、紫外線照射によって前記塗膜を硬化させる。硬化性樹脂組成物が熱硬化型樹脂を含有する場合には、加熱によって前記塗膜を硬化させる。
- [0050] 樹脂フィルム 1 1 上に形成された機能層 1 2 の露出表面は、必要に応じて、表面改質処理される。表面改質処理としてプラズマ処理する場合、不活性ガスとして例えばアルゴンガスを用いる。また、プラズマ処理における放電電力は、例えば 1 0 0 W 以上であり、また、例えば 5 0 0 W 以下である。
- [0051] 次に、図 2 C に示すように、透明基材 1 0 上に、光透過性導電層 2 0 を形成する（成膜工程）。具体的には、スパッタリング法により、透明基材 1 0 における機能層 1 2 上に材料を成膜して非晶質の光透過性導電層 2 0 を形成する。
- [0052] スパッタリング法では、ロールトゥロール方式で成膜プロセスを実施できるスパッタ成膜装置を使用するのが好ましい。透明導電性フィルム X の製造において、ロールトゥロール方式のスパッタ成膜装置を使用する場合、長尺状の透明基材 1 0 を、装置が備える繰出しロールから巻取りロールまで走行させつつ、当該透明基材 1 0 上に材料を成膜して光透過性導電層 2 0 を形成する。また、当該スパッタリング法では、一つの成膜室を備えるスパッタ成膜装置を使用してもよいし、透明基材 1 0 の走行経路に沿って順に配置された複数の成膜室を備えるスパッタ成膜装置を使用してもよい（上述の第 1 層および第 2 層を含む光透過性導電層 2 0 を形成する場合には、2 以上の複数の成膜室を備えるスパッタ成膜装置を使用する）。
- [0053] スパッタリング法では、具体的には、成膜室内に真空条件下でスパッタリ

ングガス（不活性ガス）を導入しつつ、成膜室内のカソード上に配置されたターゲットにマイナスの電圧を印加する。これにより、グロー放電を発生させてガス原子をイオン化し、当該ガスイオンを高速でターゲット表面に衝突させ、ターゲット表面からターゲット材料を弾き出し、弾き出たターゲット材料を透明基材 10 における機能層 12 上に堆積させる。

[0054] 成膜室内のカソード上に配置されるターゲットの材料としては、光透過性導電層 20 に関して上述した導電性酸化物が用いられ、好ましくはインジウム含有導電性酸化物が用いられ、より好ましくは ITO が用いられる。ITO が用いられる場合、当該 ITO における酸化スズおよび酸化インジウムの合計含有量に対する酸化スズの含有量の割合は、好ましくは 1 質量%以上、より好ましくは 3 質量%以上、さらに好ましくは 5 質量%以上、特に好ましくは 7 質量%以上であり、また、好ましくは 15 質量%以下、より好ましくは 13 質量%以下、さらに好ましくは 12 質量%以下である。

[0055] スパッタリング法は、好ましくは、反応性スパッタリング法である。反応性スパッタリング法では、スパッタリングガスに加えて反応性ガスが、成膜室内に導入される。

[0056] 厚さ方向 D の全域にわたって Kr を含有する光透過性導電層 20 を形成する場合、成膜室に導入されるガスは、スパッタリングガスとしての Kr と反応性ガスとしての酸素とを含有する。スパッタリングガスは、Kr 以外の不活性ガスを含有してもよい。Kr 以外の不活性ガスとしては、例えば、Kr 以外の希ガス原子が挙げられる。希ガス原子としては、例えば、Ar および Xe が挙げられる。スパッタリングガスが Kr 以外の不活性ガスを含有する場合、その含有割合は、好ましくは 5 体積%以下、より好ましくは 3 体積%以下である。

[0057] 反応性スパッタリング法において成膜室に導入されるスパッタリングガスおよび酸素の合計導入量に対する、酸素の導入量の割合は、例えば 0.1 流量%以上であり、また、例えば 5 流量%以下である。

[0058] スパッタリング法による成膜（スパッタ成膜）中の成膜室内の気圧は、例

例えば0.02 Pa以上であり、また、例えば1 Pa以下である。

[0059] スパッタ成膜中の透明基材10の温度は、例えば100℃以下、好ましくは50℃以下、より好ましくは30℃以下であり、また、例えば−20℃以上、好ましくは−10℃以上、より好ましくは−7℃以上である。

[0060] ターゲットに対する電圧印加のための電源としては、例えば、DC電源、AC電源、MF電源、およびRF電源が挙げられる。電源としては、DC電源とRF電源とを併用してもよい。スパッタ成膜中の放電電圧は、例えば200V以上であり、また、例えば400V以下である。

[0061] 例えば以上のようにして、透明導電性フィルムXを製造できる。

[0062] 透明導電性フィルムXにおける光透過性導電層20は、図3に模式的に示すように、パターニングされてもよい。所定のエッチングマスクを介して光透過性導電層20をエッチング処理することにより、光透過性導電層20をパターニングできる。パターニングされた光透過性導電層20は、例えば、配線パターンとして機能する。

[0063] また、透明導電性フィルムXにおける光透過性導電層20は、加熱により、結晶質の光透過性導電層20'（図4に示す）に転化される。加熱の手段としては、例えば、赤外線ヒーターおよびオーブンが挙げられる。加熱温度は、高い結晶化速度を確保する観点からは、例えば100℃以上であり、好ましくは120℃以上である。加熱温度は、透明基材10への加熱の影響を抑制する観点から、好ましくは200℃以下であり、より好ましくは180℃以下、さらに好ましくは170℃以下である。加熱温度は、好ましくは120℃以上、より好ましくは130℃以上である。加熱時間は、好ましくは120分以下、より好ましくは90分以下、さらに好ましくは70分以下である。加熱時間は、好ましくは10分以上、より好ましくは20分以上である。光透過性導電層20の上述のパターニングは、結晶化のための加熱より前に実施されてもよいし、結晶化のための加熱より後に実施されてもよい。

[0064] 光透過性導電層20'の表面抵抗は、例えば200Ω/□以下、好ましくは100Ω/□以下、より好ましくは50Ω/□以下、さらに好ましくは4

5 Ω/□以下である。光透過性導電層 20' の表面抵抗は、例えば 1 Ω/□ 以上である。表面抵抗に関するこれらの構成は、タッチセンサ装置、調光素子、光電変換素子、熱線制御部材、アンテナ部材、電磁波シールド部材、照明装置、および画像表示装置などに、光透過性導電層 20' を有する透明導電性フィルム X が備えられる場合に、光透過性導電層 20' に求められる低抵抗性を確保するのに適する。

[0065] 光透過性導電層 20' の比抵抗は、好ましくは  $2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  以下、より好ましくは  $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  以下、さらに好ましくは  $1.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  以下、特に好ましくは  $1.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  以下である。光透過性導電層 20' の比抵抗は、例えば  $0.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  以上である。比抵抗に関するこれらの構成は、タッチセンサ装置、調光素子、光電変換素子、熱線制御部材、アンテナ部材、電磁波シールド部材、照明装置、および画像表示装置などに、光透過性導電層 20' を有する透明導電性フィルム X が備えられる場合に、光透過性導電層 20' に求められる低抵抗性を確保するのに適する。

[0066] 光透過性導電層 20' の全光線透過率 (J I S K 7375-2008) は、好ましくは 60% 以上、より好ましくは 80% 以上、さらに好ましくは 85% 以上である。このような構成は、光透過性導電層 20' において透明性を確保するのに適する。また、光透過性導電層 20' の全光線透過率は、例えば 100% 以下である。

[0067] 透明導電性フィルム X では、上述のように、光透過性導電層 20 がクリプトンを含有し、且つ、光透過性導電層 20 におけるキャリア密度が、 $40 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  以上であり、好ましくは  $45 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  以上、より好ましくは  $47 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  以上である。

[0068] 透明導電性フィルム X におけるこのような構成は、光透過性導電層 20 において高い結晶化速度を実現するとともに良好な保存性を確保するのに適する。具体的には、後記の実施例および比較例をもって示すとおりである。

[0069] 透明導電性フィルム X において、機能層 12 は、透明基材 10 に対する光

透過性導電層（光透過性導電層 20 または光透過性導電層 20'。以降において同じ）の高い密着性を実現するための密着性向上層であってもよい。機能層 12 が密着性向上層である構成は、透明基材 10 と光透過性導電層との間の密着力を確保するのに適する。

[0070] 機能層 12 は、透明基材 10 の表面（厚さ方向 D の一方面）の反射率を調整するための屈折率調整層（index-matching layer）であってもよい。機能層 12 が屈折率調整層である構成は、透明基材 10 上の光透過性導電層がパターンニングされている場合に、当該光透過性導電層のパターン形状を視認されにくくするのに適する。

[0071] 機能層 12 は、透明基材 10 から光透過性導電層を実用的に剥離可能にするための剥離機能層であってもよい。機能層 12 が剥離機能層である構成は、透明基材 10 から光透過性導電層を剥離して、当該光透過性導電層を他の部材に転写するのに適する。

[0072] 機能層 12 は、複数の層が厚さ方向 D に連なる複合層であってもよい。複合層は、好ましくは、ハードコート層、密着性向上層、屈折率調整層、および剥離機能層からなる群より選択される 2 以上の層を含む。このような構成は、選択される各層の上述の機能を、機能層 12 において複合的に発現するのに適する。好ましい一形態では、機能層 12 は、樹脂フィルム 11 上において、密着性向上層と、ハードコート層と、屈折率調整層とを、厚さ方向 D の一方側に向かってこの順で備える。好ましい他の形態では、機能層 12 は、樹脂フィルム 11 上において、剥離機能層と、ハードコート層と、屈折率調整層とを、厚さ方向 D の一方側に向かってこの順で備える。

[0073] 透明導電性フィルム X は、物品に対して貼り合わされ、且つ必要に応じてパターンニングされた状態で、利用される。透明導電性フィルム X は、例えば固着機能層を介して、物品に対して貼り合わされる。

[0074] 物品としては、例えば、素子、部材、および装置が挙げられる。すなわち、透明導電性フィルム付き物品としては、例えば、透明導電性フィルム付き素子、透明導電性フィルム付き部材、および透明導電性フィルム付き装置が

挙げられる。

[0075] 素子としては、例えば、調光素子および光電変換素子が挙げられる。調光素子としては、例えば、電流駆動型調光素子および電界駆動型調光素子が挙げられる。電流駆動型調光素子としては、例えば、エレクトロクロミック（EC）調光素子が挙げられる。電界駆動型調光素子としては、例えば、PDLC（polymer dispersed liquid crystal）調光素子、PNLC（polymer network liquid crystal）調光素子、および、SPD（suspended particle device）調光素子が挙げられる。光電変換素子としては、例えば太陽電池などが挙げられる。太陽電池としては、例えば、有機薄膜太陽電池および色素増感太陽電池が挙げられる。部材としては、例えば、電磁波シールド部材、熱線制御部材、ヒーター部材、およびアンテナ部材が挙げられる。装置としては、例えば、タッチセンサ装置、照明装置、および画像表示装置が挙げられる。

[0076] 上述の固着機能層としては、例えば、粘着層および接着層が挙げられる。固着機能層の材料としては、透明性を有し且つ固着機能を発揮する材料であれば、特に制限なく用いられる。固着機能層は、好ましくは、樹脂から形成されている。樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルエーテル樹脂、酢酸ビニル／塩化ビニルコポリマー、変性ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、天然ゴム、および合成ゴムが挙げられる。凝集性、接着性、適度な濡れ性などの粘着特性を示すこと、透明性に優れること、並びに、耐候性および耐熱性に優れることから、前記樹脂としては、アクリル樹脂が好ましい。

[0077] 固着機能層（固着機能層を形成する樹脂）には、光透過性導電層20'の腐食抑制のために、腐食防止剤を配合してもよい。固着機能層（固着機能層を形成する樹脂）には、光透過性導電層20'のマイグレーション抑制のために、マイグレーション防止剤（例えば、特開2015-022397号に開示の材料）を配合してもよい。また、固着機能層（固着機能層を形成する

樹脂)には、物品の屋外使用時の劣化を抑制するために、紫外線吸収剤を配合してもよい。紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、サリチル酸化合物、シュウ酸アニリド化合物、シアノアクリレート化合物、および、トリアジン化合物が挙げられる。

[0078] また、透明導電性フィルムXの透明基材10を、物品に対して固着機能層を介して固定した場合、透明導電性フィルムXにおいて光透過性導電層20' (パターンニング後の光透過性導電層20'を含む)は露出する。このような場合、光透過性導電層20'の当該露出面にカバー層を配置してもよい。カバー層は、光透過性導電層20'を被覆する層であり、光透過性導電層20'の信頼性を向上させ、また、光透過性導電層20'の受傷による機能劣化を抑制できる。そのようなカバー層は、好ましくは、誘電体材料から形成されており、より好ましくは、樹脂と無機材料との複合材料から形成されている。樹脂としては、例えば、固着機能層に関して上記した樹脂が挙げられる。無機材料としては、例えば、無機酸化物およびフッ化物が挙げられる。無機酸化物としては、例えば、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、および酸化カルシウムが挙げられる。フッ化物としては、例えばフッ化マグネシウムが挙げられる。また、カバー層(樹脂および無機材料の混合物)には、上記の腐食防止剤、マイグレーション防止剤、および紫外線吸収剤を配合してもよい。

## 実施例

[0079] 本発明について、以下に実施例を示して具体的に説明する。本発明は、実施例に限定されない。また、以下に記載されている配合量(含有量)、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上述の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合量(含有量)、物性値、パラメータなどの上限(「以下」または「未満」として定義されている数値)または下限(「以上」または「超える」として定義されている数値)に代替できる。

[0080] [実施例1]

透明な樹脂フィルム（基材）としての長尺のシクロオレフィンポリマー（COP）フィルム（商品名「ゼオノア」，厚さ $40\mu\text{m}$ ，ゼオン社製）の一方の面に、アクリル樹脂を含有する紫外線硬化性樹脂組成物を塗布して塗膜を形成した。次に、紫外線照射によって当該塗膜を硬化させてハードコート層（厚さ $1\mu\text{m}$ ）を形成した。次に、ハードコート層上に、屈折率調整層形成用の紫外線硬化性樹脂組成物（ジルコニア粒子含有の複合樹脂組成物）を塗布して塗膜を形成した。次に、紫外線照射によって当該塗膜を硬化させて、ハードコート層上に屈折率調整層（厚さ $90\text{nm}$ ，屈折率 $1.62$ ）を形成した。このようにして、樹脂フィルムと、ハードコート層と、屈折率調整層とをこの順で備える透明基材を作製した（透明基材作製工程）。

[0081] 次に、反応性スパッタリング法により、透明基材におけるハードコート層上に、厚さ $43\text{nm}$ の非晶質の光透過性導電層を形成した（成膜工程）。反応性スパッタリング法では、ロールトゥロール方式で成膜プロセスを実施できるスパッタ成膜装置（DCマグネトロンスパッタリング装置）を使用した。本実施例におけるスパッタ成膜の条件は、次のとおりである。

[0082] ターゲットとしては、酸化インジウムと酸化スズとの焼結体（酸化スズ濃度は $10\text{質量}\%$ ）を用いた。ターゲットに対する電圧印加のための電源としては、DC電源を用いた。ターゲット上の水平磁場強度は $90\text{mT}$ とした。成膜温度（光透過性導電層が積層される透明基材の温度）は $20^{\circ}\text{C}$ とした。また、装置が備える成膜室内の到達真空度が $0.8 \times 10^{-4}\text{Pa}$ に至るまで成膜室内を真空排気した後、成膜室内に、スパッタリングガスとしてのKrと、反応性ガスとしての酸素とを導入し、成膜室内の気圧を $0.2\text{Pa}$ とした。成膜室に導入されるKrおよび酸素の合計導入量に対する酸素導入量の割合は約 $2\text{流量}\%$ であり、その酸素導入量は、図5に示すように、表面抵抗－酸素導入量曲線の領域R内であって、形成される膜の表面抵抗の値が $175\Omega/\square$ になるように調整した。図5に示す表面抵抗－酸素導入量曲線は、酸素導入量以外の条件は上記と同じ条件で光透過性導電層を反応性スパッタリング法で形成した場合の、光透過性導電層の表面抵抗の酸素導入量依存性を、

予め調べて作成できる。

[0083] 以上のようにして、実施例1の透明導電性フィルムを作製した。実施例1の透明導電性フィルムの光透過性導電層（厚さ43nm、非晶質）は、単一のKr含有ITO層からなる。

[0084] [実施例2および比較例1]

以下のこと以外は、実施例1の透明導電性フィルムと同様にして、実施例2および比較例1の各透明導電性フィルムを作製した。

[0085] 実施例2の透明導電性フィルムの作製過程では、成膜工程において、形成される膜の表面抵抗が135Ω/□となるように酸素導入量を調整し、且つ、形成される光透過性導電層の厚さを55nmとした。

[0086] 比較例1の透明導電性フィルムの作製過程では、成膜工程において、形成される光透過性導電層の厚さを51nmとした。

[0087] 実施例2および比較例1の各透明導電性フィルムの光透過性導電層（非晶質）は、単一のKr含有ITO層からなる。

[0088] [実施例3]

成膜工程において、形成される光透過性導電層の厚さを43nmに代えて41nm（実施例2）としたこと以外は、実施例1の透明導電性フィルムと同様にして、実施例3の透明導電性フィルムを作製した。実施例3の透明導電性フィルムの光透過性導電層（非晶質）は、単一のKr含有ITO層からなる。

[0089] [比較例2～4]

以下のこと以外は、実施例1の透明導電性フィルムと同様にして、比較例2～4の各透明導電性フィルムを作製した。

[0090] 比較例2の透明導電性フィルムの製造過程では、透明基材作製工程において、上記COPフィルムの代わりに長尺のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（厚さ50μm、三菱ケミカル社製）を用い、且つ、成膜工程において、スパッタリングガスとしてArを用い、成膜圧力を0.4Paとし、形成される膜の表面抵抗が115Ω/□（比較例2）となるように酸素

導入量を調整し、形成される光透過性導電層の厚さを35 nmとした。

[0091] 比較例3の透明導電性フィルムの製造過程では、成膜工程において、スパッタリングガスとしてArを用い、成膜圧力を0.4 Paとし、形成される膜の表面抵抗が67  $\Omega/\square$ （比較例2）となるように酸素導入量を調整し、形成される光透過性導電層の厚さを70 nmとした。

[0092] 比較例4の透明導電性フィルムの製造過程では、透明基材作製工程において、上記COPフィルムの代わりに長尺のPETフィルム（厚さ50  $\mu\text{m}$ ，三菱ケミカル社製）を用い、且つ、成膜工程において、スパッタリングガスとしてArを用い、成膜圧力を0.4 Paとし、形成される膜の表面抵抗が64  $\Omega/\square$ （比較例2）となるように酸素導入量を調整し、形成される光透過性導電層の厚さを60 nmとした。

[0093] 比較例2～4の各透明導電性フィルムの光透過性導電層（結晶質）は、単一のAr含有ITO層からなる。

[0094] [比較例5]

以下のこと以外は、実施例1の透明導電性フィルムと同様にして、比較例5の透明導電性フィルムを作製した。

[0095] 成膜工程において、透明基材上に第1層（厚さ17 nm）を形成する第1スパッタ成膜と、当該第1層上に第2層（厚さ8 nm）を形成する第2スパッタ成膜とを順次を実施したこと。

[0096] 第1スパッタ成膜の条件は、次のとおりである。ターゲットとしては、酸化インジウムと酸化スズとの焼結体（酸化スズ濃度は10質量%）を用いた。ターゲットに対する電圧印加のための電源としては、DC電源を用いた。ターゲット上の水平磁場強度は90 mTとした。成膜温度は-5℃とした。また、装置が備える第1成膜室内の到達真空度が $0.8 \times 10^{-4}$  Paに至るまで第1成膜室内を真空排気した後、第1成膜室内に、スパッタリングガスとしてのArと、反応性ガスとしての酸素とを導入し、成膜室内の気圧を0.4 Paとした。成膜室への酸素導入量は、形成される膜の表面抵抗の値が230  $\Omega/\square$ になるように調整した。

[0097] 第2スパッタ成膜の条件は、次のとおりである。ターゲットとしては、酸化インジウムと酸化スズとの焼結体（酸化スズ濃度は3質量%）を用いた。装置が備える第2成膜室内の到達真空度が $0.8 \times 10^{-4}$  Paに至るまで第2成膜室内を真空排気した後、第2成膜室内に、スパッタリングガスとしてのArと、反応性ガスとしての酸素とを導入し、成膜室内の気圧を0.4 Paとした。第2スパッタ成膜の他の条件は、第1スパッタ成膜と同じである。

[0098] 比較例5の透明導電性フィルムの光透過性導電層（厚さ25 nm、非晶質）は、Ar含有ITO層からなる第1層（厚さ17 nm）と、Ar含有ITO層からなる第2層（厚さ8 nm）とを、透明基材側から順に有する。

[0099] 〈光透過性導電層の厚さ〉

実施例1～3および比較例1～5の各透明導電性フィルムにおける光透過性導電層の厚さを、FE-TEM観察により測定した。具体的には、まず、FIBマイクロサンプリング法により、実施例1～3および比較例1～5における各光透過性導電層の断面観察用サンプルを作製した。FIBマイクロサンプリング法では、FIB装置（商品名「FB2200」、Hitachi製）を使用し、加速電圧を10 kVとした。次に、断面観察用サンプルにおける光透過性導電層の厚さを、FE-TEM観察によって測定した。FE-TEM観察では、FE-TEM装置（商品名「JEM-2800」、JEOL製）を使用し、加速電圧を200 kVとした。

[0100] 比較例5における光透過性導電層の第1層の厚さは、当該第1層の上に第2層を形成する前の中間作製物から断面観察用サンプルを作製し、当該サンプルのFE-TEM観察により測定した。比較例3における光透過性導電層の第2層の厚さは、比較例5における光透過性導電層の総厚から第1層の厚さを差し引いて求めた。

[0101] 〈ホール移動度およびキャリア密度〉

実施例1～3および比較例1～5の各透明導電性フィルムについて、光透過性導電層のホール移動度およびキャリア密度を測定した。本測定には、ホール効果測定システム（商品名「HL5500PC」、バイオラッド社製）

を使用した。本測定により得られたホール移動度 ( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ) およびキャリア密度 ( $\text{cm}^{-3}$ ) の値を表 1 に示す。

[0102] 〈比抵抗〉

実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 5 の各透明導電性フィルムについて、加熱処理後の光透過性導電層の比抵抗を調べた。加熱処理では、加熱手段として熱風オーブンを使用し、加熱温度を  $130^\circ\text{C}$  とし、加熱時間を 90 分とした。JIS K 7194 (1994 年) に準拠した四端子法により、光透過性導電層の表面抵抗を測定した後、表面抵抗値と光透過性導電層の厚さとを乗じることにより、光透過性導電層の比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) を求めた (比較例 1 における光透過性導電層は、上記加熱処理によっては結晶化しなかったもので、同層の比抵抗は測定できなかった)。その結果を表 1 に示す。

[0103] 〈結晶化速度〉

実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 5 の各透明導電性フィルムについて、光透過性導電層の結晶化速度を調べた。具体的には、まず、各透明導電性フィルムについて、2 種類のサンプル (第 1 サンプル, 第 2 サンプル) を用意した。第 1 サンプルは、透明導電性フィルムを、 $140^\circ\text{C}$  で 30 分間、加熱処理することによって用意した。第 2 サンプルは、透明導電性フィルムを、 $140^\circ\text{C}$  で 60 分間、加熱処理することによって用意した。次に、サンプルを、濃度 5 質量% の塩酸に、 $35^\circ\text{C}$  で 15 分間、浸漬した。次に、サンプルを、水洗した後、乾燥した。次に、サンプルの光透過性導電層の露出平面において、離隔距離 15 mm の一対の端子の間の抵抗 (端子間抵抗) を測定した。この測定において、端子間抵抗が  $10 \text{ k}\Omega$  以下である場合、光透過性導電層の結晶化が完了していると判断した。

[0104] 第 1 サンプルおよび第 2 サンプルの両方において結晶化が完了している場合、光透過性導電層の結晶化完了時間は 30 分以下であり、結晶化速度を◎と評価した。第 1 サンプルにおいては結晶化が完了せず、且つ、第 2 サンプルにおいては結晶化が完了している場合、光透過性導電層の結晶化完了時間は 30 分を超え且つ 60 分以下であり、結晶化速度を○と評価した。第 1 サ

ンプルおよび第2サンプルの両方において結晶化が完了していない場合、光透過性導電層の結晶化完了時間は60分を超え、結晶化速度を×と評価した。これら評価結果を表1に示す。

[0105] 〈保存性〉

実施例1～3および比較例1～5の各透明導電性フィルムについて、非晶質の光透過性導電層の保存性（保存時における結晶化抑制の程度）を調べた。具体的には、まず、各透明導電性フィルムについて、2種類のサンプル（第3サンプル、第4サンプル）を用意した。第3サンプルは、透明導電性フィルムを、50℃で15時間、静置することによって用意した。第4サンプルは、透明導電性フィルムを、80℃で6時間、静置することによって用意した。次に、熱風オーブン内でサンプルを加熱処理した（光透過性導電層の結晶化）。加熱温度は130℃とし、加熱時間は90分間とした。次に、サンプルにおける光透過性導電層の表面を光学顕微鏡で観察し、クラックの有無を確認した（倍率100倍、観察範囲は2cm×2cm）。

[0106] 透明導電性フィルムの保存性について、第3サンプルおよび第4サンプルの両方において光透過性導電層にクラックが確認されなかった場合を◎と評価し、第3サンプルおよび第4サンプルのいずれかで光透過性導電層にクラックが確認された場合を○と評価し、第3サンプルおよび第4サンプルの両方において光透過性導電層にクラックが確認された場合を×と評価した。これら評価結果を表1に示す。

[0107] 〈光透過性導電層内のKr原子の確認〉

実施例1～3および比較例1における各光透過性導電層がKr原子を含有することは、次のようにして確認した。まず、走査型蛍光X線分析装置（商品名「ZSX Primus IV」、リガク社製）を使用して、下記の測定条件にて蛍光X線分析測定を5回繰り返し、各走査角度の平均値を算出し、X線スペクトルを作成した。作成されたX線スペクトルにおいて、走査角度28.2°近傍にピークが出ていることを確認することにより、光透過性導電層にKr原子が含有されることを確認した。

## [0108] &lt;測定条件&gt;

スペクトル ; K  $\alpha$  - K  $\beta$

測定径 : 30 mm

雰囲気 : 真空

ターゲット : Rh

管電圧 : 50 kV

管電流 : 60 mA

1次フィルタ : Ni 40

走査角度(deg) : 27.0 ~ 29.5

ステップ(deg) : 0.020

速度(deg/分) : 0.75

アッテネータ : 1 / 1

スリット : S2

分光結晶 : LiF (200)

検出器 : SC

PHA : 100 - 300

## [0109]

[表1]

|       | 基材  | 光透過性導電層    |           |            | ホール移動度<br>( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ) | キャリア密度<br>( $\times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) | 比抵抗<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | 結晶化速度 | 保存性 |
|-------|-----|------------|-----------|------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------|-------|-----|
|       |     | 厚さ<br>(nm) | 成膜条件      |            |                                                     |                                               |                                     |       |     |
|       |     |            | スパッタリングガス | 気圧<br>(Pa) |                                                     |                                               |                                     |       |     |
| 実施例 1 | COP | 43         | K r       | 0.2        | 16.7                                                | 47.7                                          | $1.64 \times 10^{-4}$               | ◎     | ◎   |
| 実施例 2 | COP | 55         | K r       | 0.2        | 17.0                                                | 60.6                                          | $1.48 \times 10^{-4}$               | ◎     | ◎   |
| 実施例 3 | COP | 41         | K r       | 0.2        | 16.5                                                | 53.6                                          | $1.45 \times 10^{-4}$               | ◎     | ◎   |
| 比較例 1 | COP | 51         | K r       | 0.2        | 42.3                                                | 33.5                                          | —                                   | ×     | ◎   |
| 比較例 2 | PET | 35         | A r       | 0.4        | 18.6                                                | 69.1                                          | $2.45 \times 10^{-4}$               | ×     | ◎   |
| 比較例 3 | COP | 70         | A r       | 0.4        | 24.6                                                | 68.9                                          | $2.30 \times 10^{-4}$               | ◎     | ×   |
| 比較例 4 | PET | 60         | A r       | 0.4        | 34.5                                                | 38.3                                          | $2.01 \times 10^{-4}$               | ×     | ◎   |
| 比較例 5 | COP | 8[第2層]     | A r       | 0.4        | 27.4                                                | 39.8                                          | $2.41 \times 10^{-4}$               | ×     | ◎   |
|       |     | 17[第1層]    | A r       | 0.4        |                                                     |                                               |                                     |       |     |

表 1

[0110] [評価]

実施例 1 ～ 3 の各透明導電性フィルムでは、光透過性導電層が Kr を含有し、且つ、当該光透過性導電層におけるキャリア密度が  $40 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$

以上である。このような実施例 1～3 の各透明導電性フィルムでは、光透過性導電層において、高い結晶化速度が実現され、且つ良好な保存性が確保された。これに対し、比較例 1 の透明導電性フィルム（光透過性導電層のキャリア密度が  $4.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  未満である）、比較例 2, 3 の各透明導電性フィルム（光透過性導電層が Kr を含有せず、且つ同層のキャリア密度が  $4.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以上である）、および、比較例 4, 5 の各透明導電性フィルム（光透過性導電層が Kr を含有せず、且つ同層のキャリア密度が  $4.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  未満である）では、高い結晶化速度と良好な保存性とを両立できなかった。

### 産業上の利用可能性

[0111] 本発明の透明導電性フィルムは、例えば、液晶ディスプレイ、タッチパネル、および光センサなどの各種デバイスにおける透明電極をパターン形成するための導体膜の供給材として用いることができる。

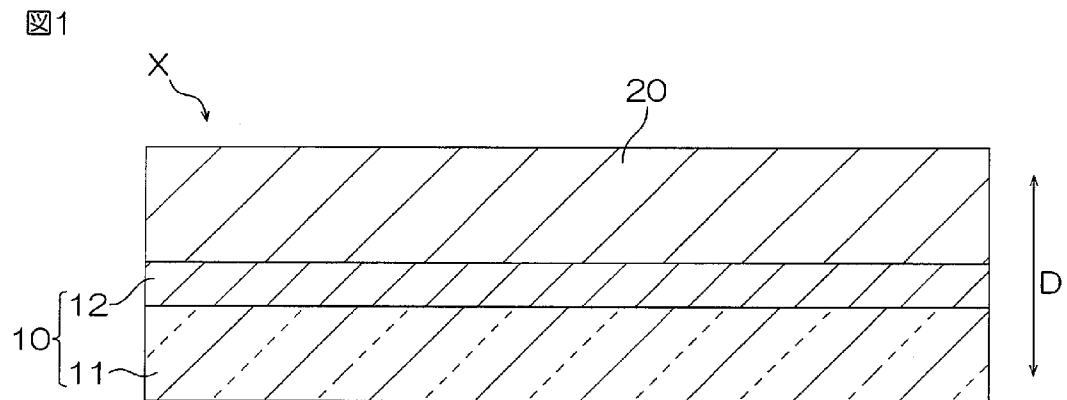
### 符号の説明

- [0112] X 透明導電性フィルム  
D 厚さ方向  
10 透明基材  
11 樹脂フィルム  
12 機能層  
20 光透過性導電層

### 請求の範囲

- [請求項1] 透明基材と非晶質の光透過性導電層とを厚さ方向にこの順で備え、前記光透過性導電層が、クリプトンを含有し、 $4.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上のキャリア密度を有する、透明導電性フィルム。
- [請求項2] 前記光透過性導電層が、インジウム含有導電性酸化物を含む、請求項1に記載の透明導電性フィルム。
- [請求項3] 前記光透過性導電層が、30 nm以上の厚さを有する、請求項1または2に記載の透明導電性フィルム。
- [請求項4] 前記光透過性導電層が、 $18 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以下のホール移動度を有する、請求項1から3のいずれか一つに記載の透明導電性フィルム。
- [請求項5] 前記光透過性導電層が、130℃で1.5時間の加熱処理後に $2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の比抵抗を有する、請求項1から4のいずれか一つに記載の透明導電性フィルム。

[図1]



[図2]

図2A

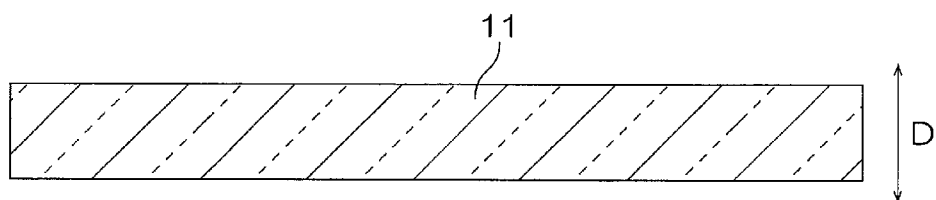


図2B

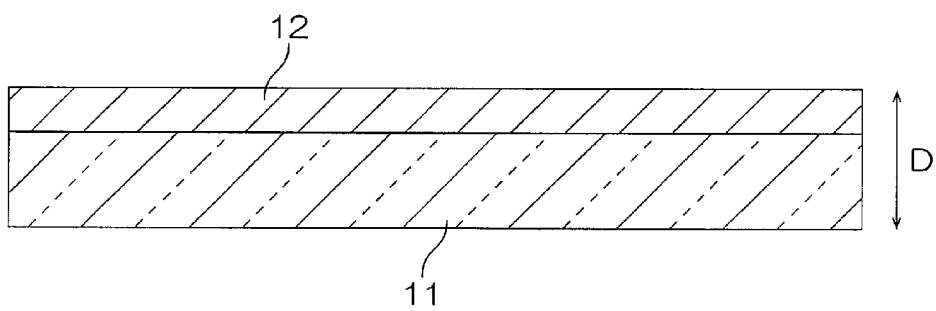
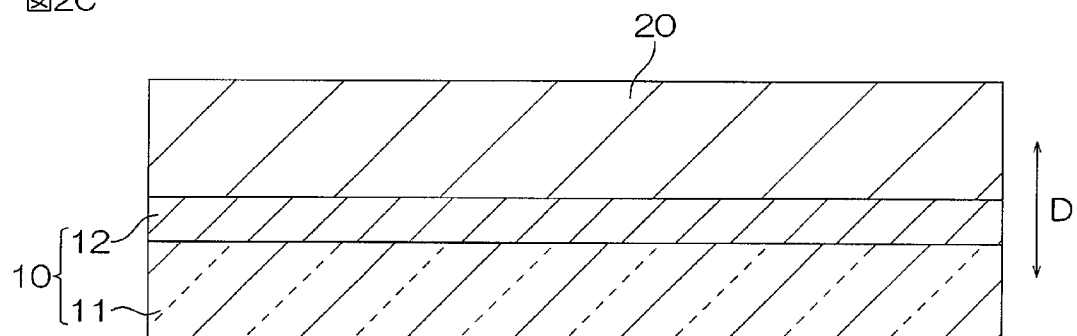
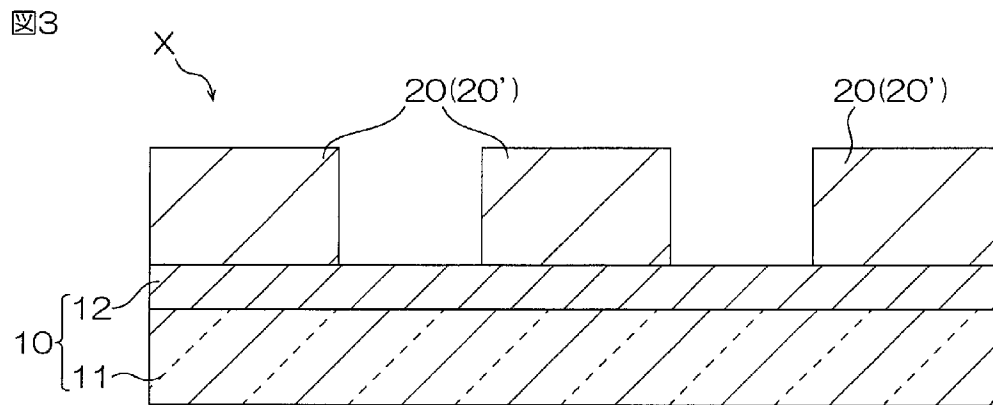


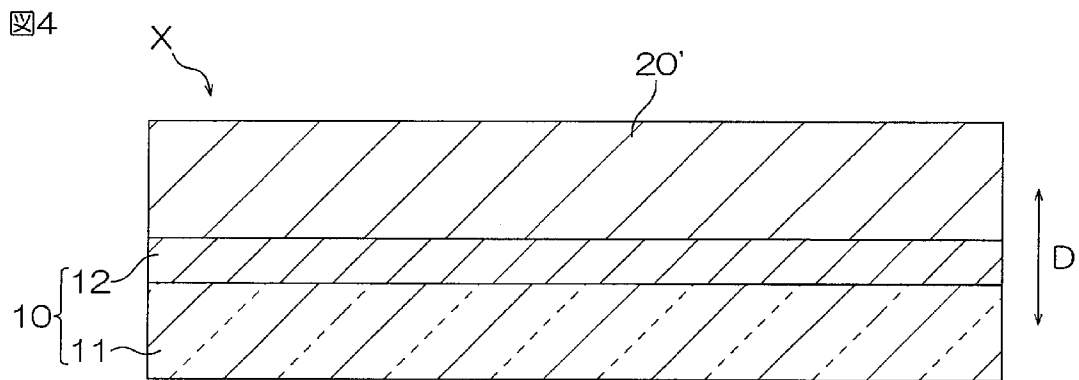
図2C



[図3]

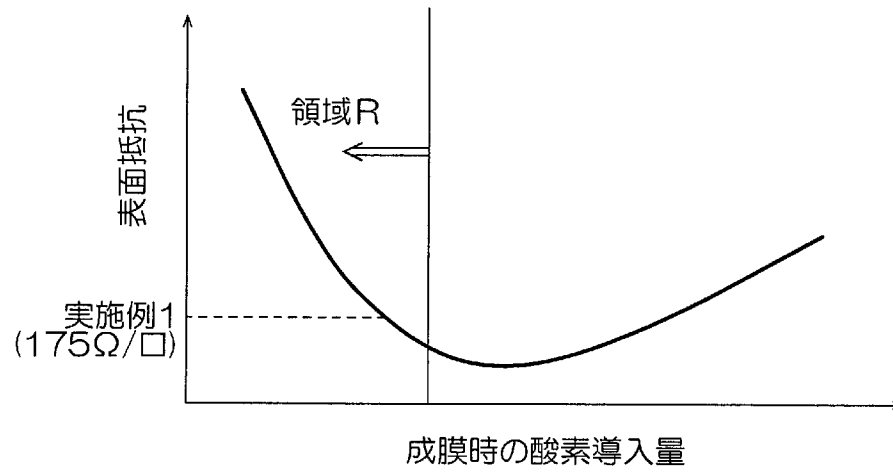


[図4]



[図5]

図5



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/011155

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B32B9/00(2006.01)i, B32B9/04(2006.01)i, H01L31/0224(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B5/16(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, H01Q1/38(2006.01)i, H01Q1/52(2006.01)i, H05K9/00(2006.01)i, B32B7/00(2019.01)i, B32B7/023(2019.01)i, B32B7/025(2019.01)i, G02F1/1333(2006.01)i, G02F1/1343(2006.01)i, G06F3/041(2006.01)i  
FI: H01B5/14 A, H01B13/00 503B, B32B7/023, G06F3/041 400, G06F3/041 660, G06F3/041 495, C23C14/08 D, C23C14/34 M, H05K9/00 V, B32B9/00 A, B32B9/04, B32B7/00, H01Q1/52, G02F1/1343, G02F1/1333, H01Q1/38, H01L31/04 266, B32B7/025, H01B5/16

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. B32B9/00, B32B9/04, H01L31/0224, H01B5/14, H01B5/16, H01B13/00, C23C14/08, C23C14/34, H01Q1/38, H01Q1/52, H05K9/00, B32B7/00, B32B7/023, B32B7/025, G02F1/1333, G02F1/1343, G06F3/041

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 1971-2021  
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021  
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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 05-334924 A (TONEN CORP.) 17 December 1993, claims, example 6                   | 1-5                   |

☐ 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  
15.04.2021

Date of mailing of the international search report  
27.04.2021

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

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/011155

| Patent Documents referred to in<br>the Report | Publication Date | Patent Family  | Publication Date |
|-----------------------------------------------|------------------|----------------|------------------|
| JP 05-334924 A                                | 17.12.1993       | (Family: none) |                  |

| <p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B32B 9/00(2006.01)i; B32B 9/04(2006.01)i; H01L 31/0224(2006.01)i; H01B 5/14(2006.01)i; H01B 5/16(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i; C23C 14/08(2006.01)i; C23C 14/34(2006.01)i; H01Q 1/38(2006.01)i; H01Q 1/52(2006.01)i; H05K 9/00(2006.01)i; B32B 7/00(2019.01)i; B32B 7/023(2019.01)i; B32B 7/025(2019.01)i; G02F 1/1333(2006.01)i; G02F 1/1343(2006.01)i; G06F 3/041(2006.01)i</p> <p>FI: H01B5/14 A; H01B13/00 503B; B32B7/023; G06F3/041 400; G06F3/041 660; G06F3/041 495; C23C14/08 D; C23C14/34 M; H05K9/00 V; B32B9/00 A; B32B9/04; B32B7/00; H01Q1/52; G02F1/1343; G02F1/1333; H01Q1/38; H01L31/04 266; B32B7/025; H01B5/16</p> |                                                              |                                                                              |                 |                                   |                |            |                                                              |            |             |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|----------------|------------|--------------------------------------------------------------|------------|-------------|------------|
| <p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B32B9/00; B32B9/04; H01L31/0224; H01B5/14; H01B5/16; H01B13/00; C23C14/08; C23C14/34; H01Q1/38; H01Q1/52; H05K9/00; B32B7/00; B32B7/023; B32B7/025; G02F1/1333; G02F1/1343; G06F3/041</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> <p>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）</p>                                                                                                      |                                                              |                                                                              | 日本国実用新案公報       | 1922-1996年                        | 日本国公開実用新案公報    | 1971-2021年 | 日本国実用新案登録公報                                                  | 1996-2021年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2021年 |
| 日本国実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 1922-1996年                                                   |                                                                              |                 |                                   |                |            |                                                              |            |             |            |
| 日本国公開実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 1971-2021年                                                   |                                                                              |                 |                                   |                |            |                                                              |            |             |            |
| 日本国実用新案登録公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 1996-2021年                                                   |                                                                              |                 |                                   |                |            |                                                              |            |             |            |
| 日本国登録実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 1994-2021年                                                   |                                                                              |                 |                                   |                |            |                                                              |            |             |            |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の<br/>カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する<br/>請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 05-334924 A（東燃株式会社）17.12.1993（1993-12-17）<br/>特許請求の範囲、実施例6</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                              |                                                                              | 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 | X          | JP 05-334924 A（東燃株式会社）17.12.1993（1993-12-17）<br>特許請求の範囲、実施例6 | 1-5        |             |            |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                                                               |                 |                                   |                |            |                                                              |            |             |            |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | JP 05-334924 A（東燃株式会社）17.12.1993（1993-12-17）<br>特許請求の範囲、実施例6 | 1-5                                                                          |                 |                                   |                |            |                                                              |            |             |            |
| <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                              |                                                                              |                 |                                   |                |            |                                                              |            |             |            |
| <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>                                                                                                                                                                           |                                                              |                                                                              |                 |                                   |                |            |                                                              |            |             |            |
| <p>国際調査を完了した日</p> <p>15.04.2021</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                              | <p>国際調査報告の発送日</p> <p>27.04.2021</p>                                          |                 |                                   |                |            |                                                              |            |             |            |
| <p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                              | <p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>和田 財太 5G 9459</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3526</p> |                 |                                   |                |            |                                                              |            |             |            |

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/011155

| 引用文献           | 公表日        | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|----------------|------------|-------------|-----|
| JP 05-334924 A | 17.12.1993 | (ファミリーなし)   |     |