

(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  
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/104046 A1

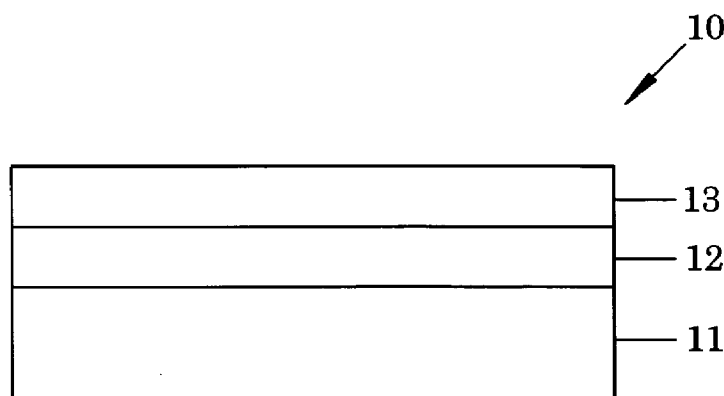
- (51) 国際特許分類:  
H01B 5/14 (2006.01) G06F 3/041 (2006.01)  
B32B 7/02 (2006.01) C23C 14/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/083339
- (22) 国際出願日: 2015年11月27日(27.11.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2014-258382 2014年12月22日(22.12.2014) JP  
特願 2015-223724 2015年11月16日(16.11.2015) 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: 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). 加藤 大貴(KATO, Daiki); 〒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). 梨木 智剛(NASHIKI, Tomotake); 〒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: 楠本 高義, 外(KUSUMOTO, Takayoshi et al.); 〒5200832 滋賀県大津市粟津町4番7号 近江鉄道ビル5F 楠本特許事務所 Shiga (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(54) 発明の名称: 透明導電性フィルム



(57) Abstract: [Problem] To achieve a transparent conductive film which comprises a dry optical adjustment layer in order to increase scratch resistance, and still has an adequate etching rate of a transparent conductive layer. [Solution] A transparent conductive film 10 which is obtained by sequentially laminating an optical adjustment layer 12 and a transparent conductive layer 13 in this order on a main surface of a transparent film base 11. The optical adjustment layer 12 comprises a dry optical adjustment layer that contains an inorganic oxide. The transparent conductive layer 13 contains a metal oxide that contains indium. The transparent conductive layer 13 is crystalline, and has at least X-ray diffraction peaks corresponding to the (400) plane and the (440) plane; and if  $I_{400}$  is the X-ray diffraction peak intensity of the (400) plane and  $I_{440}$  is the X-ray diffraction peak intensity of the (440) plane, the X-ray diffraction peak intensity ratio  $I_{440}/I_{400}$  is within the range of 1.0-2.2.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/104046 A1



【課題】耐擦傷性を高くするため乾式光学調整層を含みながらも、透明導電層の適切なエッチング速度を有する透明導電性フィルムを実現する。 【解決手段】透明なフィルム基材 11 の主面に、光学調整層 12 と、透明導電層 13 とがこの順に積層された透明導電性フィルム 10。光学調整層 12 は、無機酸化物を含む乾式光学調整層を含む。透明導電層 13 は、インジウムを含む金属酸化物を含む。透明導電層 13 は結晶質であって、少なくとも(400)面、(440)面に対応する X 線回折ピークを有し、(400)面の X 線回折ピーク強度を  $I_{400}$  とし、(440)面の X 線回折ピーク強度を  $I_{440}$  としたとき、X 線回折ピーク強度の比  $I_{440}/I_{400}$  が 1.0 ~ 2.2 の範囲である。

## 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] 従来から透明なフィルム基材の一方の主面に透明導電層を積層した透明導電性フィルムが知られている。透明導電性フィルムはタッチパネル等の機器に広く使用されている。透明導電性フィルムをタッチパネル等に使用する際、例えば、フォトリソグラフィにて透明導電層に微細な配線パターンを生成し、現像した後、ウェットエッチングすることで微細な配線パターンを形成する。このとき透明導電層のエッチング速度が速すぎると、例えば、微細配線のサイドエッチング等の問題により、配線パターンが精度良く形成できない。逆に透明導電層のエッチング速度が遅すぎるとパターンニング工程の生産性が低下する。このように、透明導電層のエッチング速度には適切な範囲がある（例えば、特許文献１：特許第５４２５３５１号）。

[0003] 透明導電性フィルムにおいて、フィルム基材と透明導電層の間に光学調整層（IM層：Index Matching Layerインデックスマッチング層）を形成し、透明導電層の配線パターンが視認されにくくする技術が知られている（例えば、特許文献２：特開２０１２－１１４０７０）。一般に、光学調整層として、湿式工法により形成された湿式光学調整層と、乾式工法により形成された乾式光学調整層が知られている。湿式光学調整層は、例えば、メラミン樹脂とアルキド樹脂と有機シラン縮合物の混合物からなる熱硬化樹脂を有機溶媒に溶解してフィルム基材に塗工し、硬化処理（例えば、加熱処理）を施すことで形成される。一方、乾式光学調整層は、例えば、酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )や酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )等の無機酸化物をフィルム基材にスパッタリング法などにより成膜して形成される。

[0004] 図３に従来の透明導電性フィルム３０の模式図を示す。透明導電性フィル

ム 3 0 においては、透明なフィルム基材 3 1 と湿式光学調整層 3 2 と透明導電層 3 3 がこの順に積層されている。

[0005] 湿式光学調整層 3 2 は膜密度が低く、硬度が低いため、透明導電性フィルム 3 0 の耐擦傷性が低いという欠点がある。一方、乾式光学調整層（図示しない）は、湿式光学調整層 3 2 に比して高膜密度、高硬度になりやすく、透明導電性フィルムの耐擦傷性に優れるという特徴がある。近年、透明導電層の配線が微細化するに従い、微小な傷でも配線が断線するおそれが高くなっている。そのため、耐擦傷性の低い湿式光学調整層 3 2 の代わりに、耐擦傷性の高い乾式光学調整層を採用する場合が増えている。

[0006] 湿式光学調整層上に透明導電層を形成した場合、透明導電層は適切な速度でエッチングすることができる。しかし、乾式光学調整層上に透明導電層を形成した場合、透明導電層のエッチング速度が遅くなるため、パターニング工程の生産性が低下するおそれがある。すなわち、透明導電層のエッチング性の観点からは湿式光学調整層が優れている。しかし、耐擦傷性の観点からは乾式光学調整層が優れている。従来、耐擦傷性の高い乾式光学調整層を有し、しかも透明導電層のエッチング速度が適切な透明導電性フィルムは知られていなかった。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0007] 特許文献1：特許第 5 4 2 5 3 5 1 号公報

特許文献2：特開 2 0 1 2 - 1 1 4 0 7 0 公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、耐擦傷性の観点から乾式光学調整層を含む光学調整層を備え、しかも透明導電層のエッチング速度が適切である透明導電性フィルムを実現することである。

## 課題を解決するための手段

[0009] 本願発明者は鋭意検討の結果、光学調整層が乾式光学調整層を含んでいても、透明導電層の結晶配向性を適切に制御することにより、透明導電層のエッチング速度を適切な範囲に制御できることを見出し、本発明を完成した。

[0010] (1) 本発明の透明導電性フィルムは、透明なフィルム基材の少なくとも一方の主面に、少なくとも、光学調整層と、透明導電層とが、この順に積層されてなる。光学調整層は、無機酸化物を含む乾式光学調整層を含む。透明導電層は、インジウムを含む金属酸化物を含む。透明導電層は結晶質であって、少なくとも(400)面、(440)面に対応するX線回折ピークを有する。(400)面のX線回折ピーク強度を $I_{400}$ とし、(440)面のX線回折ピーク強度を $I_{440}$ としたとき、X線回折ピーク強度の比 $I_{440}/I_{400}$ が1.0～2.2の範囲である。

[0011] (2) 本発明の透明導電性フィルムは、透明なフィルム基材の少なくとも一方の主面に、少なくとも、光学調整層と、透明導電層とが、この順に積層されてなる。光学調整層は、無機酸化物を含む乾式光学調整層を含む。透明導電層は、インジウムを含む金属酸化物を含む。透明導電層は結晶質であって、少なくとも(222)面、(400)面、(440)面に対応するX線回折ピークを有する。(222)面のX線回折ピーク強度を $I_{222}$ とし、(400)面のX線回折ピーク強度を $I_{400}$ とし、(440)面のX線回折ピーク強度を $I_{440}$ としたとき、X線回折ピーク強度の比 $I_{400}/I_{222}$ が0.10～0.26の範囲であり、X線回折ピーク強度の比 $I_{440}/I_{400}$ が1.0～2.2の範囲である。

[0012] (3) 本発明の透明導電性フィルムにおいて、乾式光学調整層は、厚さ方向において、炭素原子の含有量が0.2 atomic%以下の無機酸化物の領域を含む。

[0013] (4) 本発明の透明導電性フィルムにおいて、透明導電層は2層以上の透明導電性薄膜の積層体からなる透明導電性薄膜積層体である。全ての透明導電性薄膜はインジウム以外に1種以上の不純物金属元素を含む。フィルム基材から最も離れた位置にある透明導電性薄膜を第1透明導電性薄膜とすると、第1透明導電性薄膜における、インジウムに対する不純物金属元素の含

有比は、透明導電性薄膜積層体を構成する全ての透明導電性薄膜における、インジウムに対する不純物金属元素の含有比の中で最大ではない。例えば、透明導電層が、フィルム基材側から、第2透明導電性薄膜および第1透明導電性薄膜の2層からなる場合、第1透明導電性薄膜のインジウムに対する不純物金属元素の含有比は、第2透明導電性薄膜のインジウムに対する不純物金属元素の含有比より小さい。

[0014] なお、本願における「インジウムに対する不純物金属元素の含有比」は、透明導電層中のインジウム元素の原子数 $N_p$ に対する不純物金属元素の原子数 $N_D$ の比「 $N_D/N_p$ 」で表される。例えば、インジウムスズ酸化物における、インジウムに対するスズの含有比は、透明導電性薄膜におけるインジウム元素の原子数 $N_{In}$ に対するスズ元素の原子数 $N_{Sn}$ の比「 $N_{Sn}/N_{In}$ 」で表される。

[0015] (5) 本発明の透明導電性フィルムにおいて、第1透明導電性薄膜におけるインジウムに対する不純物金属元素の含有比は、透明導電性薄膜積層体を構成する全ての透明導電性薄膜におけるインジウムに対する不純物金属元素の含有比の中で最小である。

[0016] (6) 本発明の透明導電性フィルムにおいて、第1透明導電性薄膜は、インジウムに対する不純物金属元素の含有比が0.004以上0.05未満である。

[0017] (7) 本発明の透明導電性フィルムにおいて、透明導電性薄膜積層体を構成する全ての透明導電性薄膜の中で、第1透明導電性薄膜を除く透明導電性薄膜は、インジウムに対する不純物金属元素の含有比が0.05以上0.16以下である。

[0018] (8) 本発明の透明導電性フィルムにおいては、透明導電性薄膜積層体を構成する複数の透明導電性薄膜において、第1透明導電性薄膜の膜厚は、第1透明導電性薄膜を除く他の全ての透明導電性薄膜の膜厚より小さい。

[0019] (9) 本発明の透明導電性フィルムにおいて、不純物金属元素はスズ(Sn)からなる。

## 発明の効果

[0020] 本発明により、光学調整層が耐擦傷性の高い乾式光学調整層を含んでいながら、透明導電層のエッチング速度が適切な透明導電性フィルム、すなわち耐擦傷性とエッチング性を両立した透明導電性フィルムが実現された。

## 図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の透明導電性フィルムの第1の実施形態の模式図

[図2]本発明の透明導電性フィルムの第2の実施形態の模式図

[図3]従来の透明導電性フィルムの模式図

[図4]X線光電子分光法(ESCA)のプロファイル図の一例

## 発明を実施するための形態

[0022] [透明導電性フィルム：第1の実施形態]

図1は本発明の第1の実施形態に係る透明導電性フィルム10の模式図である。透明導電性フィルム10においては、透明なフィルム基材11と光学調整層12と透明導電層13がこの順に積層されている。光学調整層12は乾式成膜法にて形成された無機酸化物の層(乾式光学調整層)を含む。透明導電層13はインジウムを含んだ金属酸化物を含む。透明導電層13は結晶質であって、少なくとも(400)面、(440)面に対応するX線回折ピークを有する結晶構造を含む。(400)面のX線回折ピーク強度を $I_{400}$ とし、(440)面のX線回折ピーク強度を $I_{440}$ としたとき、X線回折ピーク強度の比 $I_{440}/I_{400}$ は1.0~2.2の範囲である。

[0023] より好ましくは、透明導電層13は更に(222)面に対応するX線回折ピークを有する結晶構造を含み、(222)面のX線回折ピーク強度を $I_{222}$ とすると、X線回折ピーク強度の比 $I_{400}/I_{222}$ が0.10~0.26の範囲である。

[0024] [フィルム基材]

フィルム基材は、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリオレフィン、ポリシクロオレフィン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリイミド、ポリアミド、ポリスチレン、ノルボルネンなどの高分子フィルムからなる。フィルム基材の材

質はこれらに限定されることはないが、透明性、耐熱性、および機械特性に優れるポリエチレンテレフタレート（PET）が、特に好ましい。

[0025] フィルム基材の厚さは、好ましくは、 $20\mu\text{m}$ 以上、 $300\mu\text{m}$ 以下であるが、これに限定されることはない。但しフィルム基材の厚さが $20\mu\text{m}$ 未満である则取り扱いが困難になるおそれがある。フィルム基材の厚さが $300\mu\text{m}$ を超えると、タッチパネルなどに実装したときに透明導電性フィルムが厚すぎるとして問題となるおそれがある。

[0026] 図示しないが、フィルム基材の透明導電層側の面とその反対側の面には、必要に応じて、易接着層、アンダーコート層、アンチブロッキング層、オリゴマー防止層、あるいはハードコート層等の機能層を備えていてもよい。易接着層はフィルム基材とフィルム基材上に形成される層（例えば光学調整層）との密着性を高める機能を有する。アンダーコート層はフィルム基材の反射率や光学色相を調整する機能を有する。アンチブロッキング層は、透明導電性フィルムの巻回によって生じる圧着（ブロッキング）を抑制する機能を有する。オリゴマー防止層は、フィルム基材（例えばPETフィルム基材）を加熱したとき析出する低分子量成分を抑える機能を有する。ハードコート層は透明導電性フィルムの耐擦傷性を高める機能を有する。前記機能層は、好ましくは有機樹脂を含む組成から成る。

[0027] [光学調整層]

光学調整層は、フィルム基材と透明導電層との間に設けられる屈折率調整のための層である。光学調整層を設けることにより透明導電性フィルムの光学特性（例えば反射特性）を最適化することができる。光学調整層により、透明導電層の配線パターンのある部分と配線パターンのない部分の反射率の差が小さくなるため、透明導電層の配線パターンが視認されにくくなる（透明導電層の配線パターンが視認されることは望ましくない）。

[0028] 光学調整層は、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法などの乾式成膜法により成膜される乾式蒸着膜から成る乾式光学調整層（図示しない）を含む。乾式光学調整層は無機酸化物層を含み、好ましくは無機酸化物層からな

る。なお、乾式光学調整層の製法は、十分な耐擦傷性が得られる乾式成膜法であれば特に限定はなく、前述したスパッタリング法、真空蒸着法、CVD法に限定されることはない。真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどは「物理蒸着」、CVDは「化学蒸着」といわれることがあり、両者を合わせて単に「蒸着」といわれることがある。この用語を用いると、「乾式成膜法により成膜された、無機酸化物を含む乾式光学調整層」は、「無機酸化物を含む蒸着層からなる乾式光学調整層」となる。

[0029] 光学調整層は、湿式光学調整層と乾式光学調整層の多層構造であってもよい。乾式光学調整層を含む光学調整層は、硬度が高い層（乾式光学調整層）を含むため透明導電性フィルムの耐擦傷性が高くなる。また、光学調整層が、無機酸化物層を含む乾式光学調整層を含むため、光学調整層にガスバリア性がある。そのためフィルム基材から発生するガス（例えば、水分）による透明導電層の膜質劣化を防止することができる。

[0030] 光学調整層が湿式光学調整層と乾式光学調整層の多層構造である場合、湿式光学調整層の上（透明導電層側）に乾式光学調整層が積層されていることが好ましい。湿式光学調整層は、ガス（例えば、有機溶媒に起因するガス）を多く含むことがあり、透明導電層の膜質劣化を引き起こす場合がある。湿式光学調整層の上に、ガスバリア性を有する乾式光学調整層が積層された構造とすることで、フィルム基材から発生するガスと湿式光学調整層から発生するガスによる透明導電層の膜質劣化をより確実に抑制することができる。

[0031] 光学調整層が湿式光学調整層と乾式光学調整層の多層構造である場合、より好ましくは、湿式光学調整層の上に乾式光学調整層が積層され、かつ、乾式光学調整層が透明導電層と隣接して積層されている。前記の構成とすることで、ガスによる透明導電層の膜質劣化を抑制できる上、透明導電層の直下に硬度の高い乾式光学調整層が積層されていることにより、耐擦傷性を確実に向上することができる。

[0032] 乾式光学調整層の構成材料は特に限定されないが、例えば、ケイ素酸化物（一酸化ケイ素（SiO）、二酸化ケイ素（SiO<sub>2</sub>）（通常これを酸化ケイ素とい

う)、亜酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_x$  :  $x$  は1を超え2未満) 、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ )、酸化ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 等の無機酸化物である。無機酸化物の組成は、化学量論的組成であっても、非化学量論的組成であってもよい。乾式光学調整層は、化学量論的組成の無機酸化物層と非化学量論的組成の無機酸化物層とが積層された複合層であってもよい。

[0033] 乾式光学調整層は、単層の無機酸化物層であっても、無機元素の異なる無機酸化物層が複数層積層されてなる、無機酸化物層の積層体であってもよい。乾式光学調整層を含む光学調整層は、湿式光学調整層と比して耐擦傷性が高いため、光学調整層が乾式光学調整層を含まない場合より、透明導電層の耐擦傷性が高い。乾式光学調整層は、好ましくは、透明導電層と隣接して積層される。乾式光学調整層が透明導電層と接して積層されることで、硬度の高い乾式光学調整層が、透明導電層を直接支持する構造となるため、透明導電層の耐擦傷性がより高くなる。

[0034] 光学調整層の厚さは、必ずしも限定されないが、例えば、2 nm以上であり、好ましくは、5 nm以上であり、より好ましくは、10 nm以上であり、また、例えば、100 nm以下であり、好ましくは、80 nm以下であり、より好ましくは60 nm以下である。光学調整層の厚さが2 nm未満であると、耐擦傷性が不足する場合がある。光学調整層の厚さが100 nmを超えると、透明導電性フィルムの耐屈曲性が悪化するおそれがある。

[0035] 無機酸化物層の成膜方法は必ずしも限定されないが、スパッタリング法で成膜されることが好ましい。一般にスパッタリング法で形成したスパッタ膜は、ドライプロセスの中でも、特に緻密な膜を安定して得ることができるため、スパッタリング法で形成した無機酸化物層を含む光学調整層は、例えば、真空蒸着法で形成した光学調整層と比較して、耐擦傷性が高い。また一般に、スパッタリング法は、例えば真空蒸着法と比べて形成される膜の密度が高いため、ガスバリア性にも優れた膜を得ることができる。無機酸化物層の膜密度は高いほど好ましく、例えば、無機酸化物層が二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) か

らなる場合、確実に耐擦傷性とガスバリア性を得るため、膜密度は $2.1 \text{ g/cm}^3$ 以上であることが好ましい。無機酸化物層の膜密度はX線反射率法により求めることができる。

[0036] 無機酸化物層を成膜する際のスパッタリングガスの圧力に限定はないが、例えば、 $0.09 \text{ Pa} \sim 0.5 \text{ Pa}$ が好ましく、 $0.09 \text{ Pa} \sim 0.3 \text{ Pa}$ がより好ましい。スパッタリングガスの圧力を上記範囲とすることで、より緻密なスパッタ膜を形成することができ、良好な耐擦傷性、ガスバリア性を得やすくなる。スパッタリングガスの圧力が $0.5 \text{ Pa}$ を超えると、緻密な膜が得られなくなるおそれがある。スパッタリングガスの圧力が $0.09 \text{ Pa}$ を下回ると放電が安定しなくなり、無機酸化物層に空隙ができるおそれがある。

[0037] スパッタリング法で無機酸化物層を成膜する場合、反応性スパッタリング法を採用することにより、効率よく成膜ができる。例えば、スパッタリングターゲットにケイ素(Si)を用い、スパッタリングガスとしてアルゴンを導入し、反応性ガスとして酸素を導入(導入量は、例えば、アルゴンに対して $10 \text{ 体積}\% \sim 80 \text{ 体積}\%$ )することにより、耐擦傷性、ガスバリア性の高いケイ素酸化物(例えば、二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ ))膜が得られる。

[0038] 光学調整層が乾式光学調整層を含むとき、特に、乾式光学調整層が透明導電層と隣接して積層されたとき、透明導電層のエッチング速度が遅くなる理由については、いかなる理論にも限定されないが、次のように推定される。光学調整層が湿式光学調整層から成る場合、透明導電層の加熱結晶化処理(例えば $140^\circ\text{C}$ 、 $60 \text{ 分間}$ )を施した場合であっても、透明導電層のフィルム基材側の領域(例えば、湿式光学調整層に隣接した厚み $3 \text{ nm}$ 程度の領域)は、フィルム基材および湿式光学調整層に由来するガス(例えば、水分)により、安定的な結晶構造を取りにくく、相対的に非晶質に近い構造となる。

[0039] 結晶質と非晶質のエッチング速度を比較すると、非晶質のエッチング速度が極端に速いため、透明導電層が表面側(フィルム基材とは反対の側)から

フィルム基材側に向かってエッチングされていくにしたがってエッチング速度は速くなると考えられる。一方、光学調整層が乾式光学調整層を含む場合、乾式光学調整層がガスバリア性を有するため、フィルム基材に由来するガスの影響を受けない。そのため、透明導電層は厚み方向全体に亘って均一な結晶質が得られる。その結果、透明導電層の厚み方向におけるエッチング速度に変化はなく、結果としてエッチング速度は遅くなると考えられる。

[0040] 本発明において、光学調整層を構成する乾式光学調整層は、厚さ方向において、無機酸化物（例えば、二酸化ケイ素）を構成する無機原子（例えば、ケイ素原子）及び酸素原子以外の不純物原子（代表的には炭素原子）を実質的に含まない領域を有することが好ましく、具体的には厚さ方向において、炭素原子が0.2 atomic%以下の領域を有することが好ましい（本願では後述の理由により、炭素原子が0.2 atomic%以下であれば実質的に炭素原子は含まれないとする）。

[0041] 乾式光学調整層が炭素原子を含む場合、その炭素原子は、例えば、フィルム基材やフィルム基材に湿式工法にて形成された湿式ハードコート層に由来する。また、湿式光学調整層は、有機樹脂に由来する炭素原子を含む場合がある。

[0042] 本明細書において、炭素原子が0.2 atomic%以下の領域の有無は、X線光電子分光法（ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis）にてデプスプロファイル測定を行うことで判断する。

[0043] 炭素原子は乾式光学調整層の膜密度を低下させ、透明導電性フィルムの耐擦傷性低下を招く。光学調整層が、炭素原子が0.2 atomic%以下の（実質的に炭素原子を含まない）領域を厚さ方向に有することにより、透明導電性フィルムの十分な耐擦傷性を得ることができる。

[0044] 乾式光学調整層に含まれる炭素原子は少ない程良いが、X線光電子分光法において0.2 atomic%以下になると、装置検出限界以下の水準となり、炭素原子を検出できない場合がある。そのため、本願では炭素原子が0.2 atomic%以下であれば炭素原子を実質的に含まないと判断する。

[0045] 乾式光学調整層の総厚の割合を100%とすると、炭素原子の含有量が0.2 atomic%以下の領域の厚さ方向の割合は、例えば、10%以上であり、好ましくは、15%以上であり、より好ましくは、20%以上であり、更に好ましくは、25%以上であり、最も好ましくは30%以上である。「炭素原子が0.2 atomic%以下の領域」は、X線光電子分光法により求められ、求め方の詳細は「光学調整層の炭素原子含有量及び存在領域の評価」欄に記述する。炭素原子が0.2 atomic%以下の領域の厚さ方向の割合は、乾式光学調整層の厚さA (nm) と、乾式光学調整層内で炭素原子が検出された領域の厚さB (nm) を求め、式「 $100 - (B/A) \times 100$ 」(単位: %) を計算することで求められる。炭素原子が0.2 atomic%以下の領域の厚さ方向の割合が10%以上であれば十分な耐擦傷性が得られる。炭素原子が0.2 atomic%以下の領域の厚さ方向の割合は高いほど良いが、分析上の限界があり、例えば、光学調整層の、フィルム基材近傍付近ではフィルム基材を構成する炭素原子を検出してしまうため100%という分析結果は得られない。炭素原子が0.2 atomic%以下の領域の厚さ方向の割合の上限値は、例えば90%である。

[0046] 不純物原子（代表的には炭素原子）を含まない乾式光学調整層を得るためには、フィルム基材の温度を過度に加熱しない状態で乾式光学調整層を成膜するのが望ましい。例えば、フィルム基材の光学調整層を成膜する側の反対側（成膜ロールと接する側）の面を $-20^{\circ}\text{C} \sim +15^{\circ}\text{C}$ に冷却しながら成膜することが望ましい。フィルム基材を冷却した状態で成膜することにより、フィルム基材に含まれるガス成分の放出が抑制され、乾式光学調整層に不純物原子（代表的には炭素原子）が含まれにくくなり、膜密度の高い乾式光学調整層を得やすくなる。

[0047] [透明導電層]

透明導電層は、インジウムを含んだ金属酸化物を含む層、すなわち酸化インジウムを主成分とする透明薄膜層、又はインジウムと1種以上の不純物金属元素を含有する複合金属酸化物を主成分とする透明薄膜層を含む。透明導

電層はインジウムを含む層を含み、可視光域で光透過性を有し、かつ、導電性を有するものであれば、その構成材料が特に限定されることはない。また、透明導電層は、好ましくは、インジウムを含んだ金属酸化物からなる。

[0048] 透明導電層の材質として、例えばインジウム酸化物、インジウムスズ酸化物(ITO : Indium Tin Oxide)、インジウムガリウム亜鉛酸化物(IGZO : Indium Gallium Zinc Oxide)等が用いられるが、低比抵抗や透過色相の観点からインジウムスズ酸化物(ITO : Indium Tin Oxide)が好ましい。

[0049] 透明導電層に含まれる1種以上の不純物金属元素とは、例えばインジウムスズ酸化物(ITO : Indium Tin Oxide)の場合はスズ(Sn)であり、インジウムガリウム亜鉛酸化物(IGZO : Indium Gallium Zinc Oxide)の場合はガリウム(Ga)、亜鉛(Zn)である。透明導電層には、更に任意の金属元素、例えば、チタン(Ti)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、金(Au)、銀(Ag)、銅(Cu)などの不純物金属元素が含まれていてもよい。透明導電層はスパッタリング法、蒸着法などにより光学調整層の上に形成されるが、製法がこれに限定されることはない。

[0050] 透明導電層がインジウムスズ酸化物(ITO)のように、インジウム以外に1種以上の不純物金属元素を含む場合、インジウムに対する不純物金属元素の含有比は0.004以上0.16以下の範囲内で適宜採用できるが、0.03以上0.15以下であることが好ましく、0.09以上0.13以下であることがより好ましい。不純物金属元素の含有比が0.004未満となると、透明導電層13の表面抵抗値が著しく上昇するおそれがあり、0.16を超えると透明導電層の面内の表面抵抗値の均一性が失われるおそれがある。

[0051] 透明導電層としてインジウムスズ酸化物(ITO)が用いられる場合、すなわち、主金属がインジウムであり不純物金属元素がスズである場合に、インジウムに対する不純物金属元素の前記の含有比を、酸化スズ含有率( $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{SnO}_2$ の重量の合計に対する $\text{SnO}_2$ の重量の百分率)で表すと、それぞれ、概ね0.5重量%以上1.5重量%以下、3重量%以上1.5重量%以下、9重量%以上12.5重量%以下となる。

- [0052] なお、本願における「不純物金属酸化物の含有率」は、インジウム酸化物と不純物金属酸化物の合計重量に対する不純物金属酸化物の重量比（百分率）をいう。例えば酸化スズ含有率は、インジウム酸化物（ $\text{In}_2\text{O}_3$ ）とスズ酸化物（ $\text{SnO}_2$ ）の合計重量に対するスズ酸化物（ $\text{SnO}_2$ ）の重量比（百分率）、すなわち、 $\{\text{SnO}_2\text{の重量} / (\text{In}_2\text{O}_3\text{の重量} + \text{SnO}_2\text{の重量})\} \times 100 (\%)$ をいう。
- [0053] 低温で形成された透明導電層（例えば、インジウムスズ酸化物（ITO）層）は非晶質であり、これを加熱処理することにより、非晶質から結晶質に転化させることができる。透明導電層は結晶質に転化することにより表面抵抗値が低くなる。透明導電層を結晶質に転化させる際の条件は、生産性の観点から、例えば、温度 $140^\circ\text{C}$ 、時間90分以下が好ましい。
- [0054] 透明導電層が結晶質であるか否かは、透過型電子顕微鏡（TEM：Transmission Electron Microscope）を用いて平面TEM観察を行うことで確認することができる。また、透明導電層がインジウムスズ酸化物（ITO）から形成される場合は、透明導電層を、 $20^\circ\text{C}$ の塩酸（濃度5重量%）に15分間浸漬した後、水洗・乾燥し、15mm間の二端子間抵抗を測定することによっても、結晶質であるか否かを判断し得る。非晶質インジウムスズ酸化物（ITO）膜は塩酸によりエッチングされて消失するために、塩酸への浸漬により抵抗が増大する。本明細書においては、塩酸への浸漬・水洗・乾燥後に、15mm間の二端子間抵抗が $10\text{ k}\Omega$ を超えない場合、インジウムスズ酸化物（ITO）膜が結晶質であるものとする。
- [0055] 透明導電性フィルムにおいて、透明導電層は結晶質であって、少なくとも（400）面、（440）面に対応するX線回折ピークを有する。透明導電層の（400）面のX線回折ピーク強度を $I_{400}$ とし、（440）面のX線回折ピーク強度を $I_{440}$ としたとき、X線回折ピーク強度の比 $I_{440} / I_{400}$ は、例えば、1.0以上であり、好ましくは、1.1以上であり、より好ましくは1.2以上であり、また、例えば、2.2以下であり、好ましくは、2.0以下であり、より好ましくは1.9以下であり、更に好ましくは1.8以下である。透明導電層のX線回折ピーク強度の比 $I_{440} / I_{400}$ が前記の範囲、即ち、1.0～2

、 2 の範囲であると、光学調整層に乾式光学調整層が含まれているにもかかわらず、透明導電層のエッチング速度を適切な範囲に制御できる。

[0056] 透明導電層は、(400)面、(440)面に対応するX線回折ピークに加えて、更に(222)面に対応するX線回折ピークを有することが好ましく、(222)面のX線回折ピーク強度を $I_{222}$ とすると、X線回折ピーク強度の比 $I_{400}/I_{222}$ は、例えば、0.10以上であり、好ましくは、0.11以上であり、より好ましくは、0.12以上であり、また、例えば、0.26以下であり、好ましくは、0.25以下であり、より好ましくは、0.24以下であり、更に好ましくは0.22以下であり、最も好ましくは0.21以下である。透明導電層のX線回折ピーク強度の比 $I_{400}/I_{222}$ が前記範囲、即ち、0.10～0.26の範囲であれば、透明導電層のエッチング速度が適切な範囲に制御できる。

[0057] 透明導電性フィルムにおいて、より好ましくは、透明導電層のX線回折ピーク強度の比 $I_{440}/I_{400}$ が1.0～2.2の範囲であり、かつ、X線回折ピーク強度の比 $I_{400}/I_{222}$ が0.10～0.26の範囲である。X線回折ピーク強度の比が前記の範囲であれば、透明導電層のエッチング速度を更に適切な範囲に制御できる。なお、本願における各X線回折ピーク強度はバックグラウンドを差し引いた値を用いるものとする。

[0058] X線回折ピーク強度の比( $I_{400}/I_{222}$ 及び $I_{440}/I_{400}$ )が前記範囲であることにより、透明導電層のエッチング速度が好適な範囲に制御される理由は、いかなる理論にも限定されないが、次のように推定される。透明導電層はその結晶配向性によりエッチング速度が異なる場合がある。そのため、例えば、インジウムスズ酸化物層(ITO)のように、透明導電層が多結晶配向である場合、その結晶配向性を制御することにより、エッチング速度を好適な範囲に調整できると考えられる。

[0059] 特に、光学調整層が乾式光学調整層を含む場合は、前述の通り、フィルム基材由来のガスの影響を受けず、透明導電層は厚み方向全体に亘って均一な結晶質が得られるため、結晶配向性の因子がエッチング速度に対して特に大

きく影響すると考えられる。一方、光学調整層が湿式光学調整層から成る場合は、フィルム基材および湿式光学調整層のガスの影響により、透明導電膜のフィルム基材側の一部がエッチングされやすい非晶質に類似した膜質になるため、結晶配向性の因子よりもフィルム基材側の膜質の因子の作用が大きく、その結果好適なエッチング速度が安定的に得られると考えられる。

[0060] 透明導電層のX線回折ピークの強度を調整する手段は、特に限定されない。例えば、透明導電層の製造条件（例えば、成膜圧力や成膜時の基材温度）や透明導電層の膜組成（例えば、不純物金属元素の種類や含有比）、膜厚、或いは膜構成（例えば、不純物金属元素の含有比が異なる透明導電層の積層化）を適宜変更することで、(400)面、(440)面、或いは(222)面に対応するX線回折ピークの強度を好適な水準に調整することができる。例えば、成膜時の基材温度は、 $-40^{\circ}\text{C}$ 以上 $180^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、 $-30^{\circ}\text{C}$ 以上 $140^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましい。 $-40^{\circ}\text{C}$ より低温になると透明導電層が結晶質になりにくくなり、 $180^{\circ}\text{C}$ を超えると透明導電層のX線回折ピークの強度比（ $I_{400}/I_{222}$ 及び $I_{440}/I_{400}$ ）を好適な水準に調整できないおそれがある。なお、本願明細書において、「成膜時の基材温度」とは、スパッタ成膜時の基材の下地の設定温度である。例えば、ロールスパッタ装置により連続的にスパッタ成膜を行う場合の基材温度とは、スパッタ成膜が行われる成膜ロールの温度である。

[0061] 透明導電層の算術表面粗さRaは $0.1\text{ nm}$ 以上 $2.0\text{ nm}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\text{ nm}$ 以上 $1.5\text{ nm}$ 以下であることがより好ましい。算術表面粗さRaが $2.0\text{ nm}$ を上回ると、透明導電層の抵抗値が大きく上昇するおそれがある。算術表面粗さRaが $0.1\text{ nm}$ を下回ると、透明導電層をフォトリソグラフィでパターンニング配線を形成する際、フォトレジストと透明導電層の密着性が低下しエッチング不良を起こすおそれがある。

[0062] 透明導電層の比抵抗値は、例えば、 $4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、好ましくは、 $3.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、より好ましくは、 $3.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、更に好ましくは、 $3.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下で

あり、より更に好ましくは、 $2.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、最も好ましくは、 $2.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、また、例えば、 $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。透明導電層の比抵抗値を小さくすることで、大型タッチパネルの透明電極としても好適に用いることができる。

[0063] 比抵抗値の小さい透明導電層は、結晶粒径が大きく、エッチング速度が遅くなる傾向がある。また、その傾向は、乾式光学調整層上に形成された低比抵抗透明導電層において、特に顕著である。しかし、本願の透明導電性フィルムは、透明導電層の結晶配向性を制御し、(400)面、(440)面、或いは(222)面に対応するX線回折ピークの強度を、エッチングに対して好適な水準に調整しているため、比抵抗値の小さい透明導電層を好適に採用することができる。

[0064] なお、透明導電層の比抵抗値は、JIS K 7194 (1994年)に準じて、四端子法により測定した透明導電層の表面抵抗値 ( $\Omega/\square$ ) と、透過型電子顕微鏡により測定した透明導電層の厚みとを用いて求めることができる。

[0065] 透明導電層の膜厚は、必ずしも限定されないが、10 nm以上50 nm以下であることが好ましく、13 nm以上45 nm以下であることがより好ましく、15 nm以上40 nm以下であることが更に好ましく、15 nm以上35 nm以下であることが特に好ましい。透明導電層の膜厚を前記の範囲とすることで、透明導電性フィルムをタッチパネル用途に特に好適に適用することができる。透明導電層の膜厚が10 nmを下回ると、結晶質になり難しく、透明導電層の表面抵抗値が上昇するおそれがある。透明導電層の膜厚が50 nmを上回ると、透明導電性フィルムの光学特性（例えば、光透過率）が悪化する、あるいは、透明導電層のエッチング速度が遅くなるおそれがある。

[0066] [透明導電性フィルム：第2の実施形態]

図2は本発明の第2の実施形態に係る透明導電性フィルム20の模式図である（図1の構成と共通の要素には同じ符号を用いる）。透明導電性フィル

ム20は、少なくとも、透明なフィルム基材11と、光学調整層12と、第2透明導電性薄膜15と、第1透明導電性薄膜14とがこの順に積層されている。透明導電層は第1透明導電性薄膜14と第2透明導電性薄膜15からなり、第1透明導電性薄膜14および第2透明導電性薄膜15はインジウム以外に1種以上の不純物金属元素を含む。光学調整層12は無機酸化物層を含む乾式光学調整層を含む。

[0067] 第1透明導電性薄膜14および第2透明導電性薄膜15はいずれも結晶質であって、少なくとも(400)面、(440)面に対応するX線回折ピークを有する結晶構造を含む。(400)面のX線回折ピーク強度を $I_{400}$ とし、(440)面のX線回折ピーク強度を $I_{440}$ としたとき、X線回折ピーク強度の比 $I_{440}/I_{400}$ は1.0~2.2の範囲である。より好ましくは、第1透明導電性薄膜14および第2透明導電性薄膜15は更に(222)面に対応するX線回折ピークを有する結晶構造を含み、(222)面のX線回折ピーク強度を $I_{222}$ とすると、X線回折ピーク強度の比 $I_{400}/I_{222}$ が0.10~0.26の範囲である。

[0068] 第1透明導電性薄膜14および第2透明導電性薄膜15の、インジウムに対する不純物金属元素の含有比は、0.004以上、0.16以下であることが好ましく、0.01以上、0.15以下であることがより好ましく、0.03以上、0.13以下であることが更に好ましい。インジウムに対する不純物金属元素の含有比が0.004未満となると、透明導電層の表面抵抗値が著しく上昇するおそれがあり、0.16を超えると透明導電層の面内の表面抵抗値の均一性が失われるおそれがある。これらの含有比を、第1透明導電性薄膜14および第2透明導電性薄膜15としてインジウムスズ酸化物が用いられる場合、すなわち、主金属がインジウムであり不純物金属元素がスズである場合における、酸化スズ含有率( $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{SnO}_2$ との重量の合計に対する $\text{SnO}_2$ の重量の百分率)で表すと、それぞれ、概ね0.5重量%以上、15重量%以下、1重量%以上、15重量%以下、3重量%以上、12.5重量%以下となる。

[0069] 第2透明導電性薄膜15は、インジウムに対する不純物金属元素の含有比

が、0.05以上、0.16以下であることが更に好ましく、0.06以上、0.16以下であることが特に好ましく、0.09以上、0.13以下であることが最も好ましい。インジウムに対する不純物金属元素の含有比が前記の範囲であれば、低抵抗特性に優れる透明導電性薄膜を得ることができる。これらの含有比を、第2透明導電性薄膜15としてインジウムスズ酸化物が用いられる場合、すなわち、主金属がインジウムであり不純物金属元素がスズである場合における、酸化スズ含有率( $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{SnO}_2$ との重量の合計に対する $\text{SnO}_2$ の重量の百分率)で表すと、それぞれ、概ね、5重量%以上、15重量%以下、6重量%以上、15重量%以下、9重量%以上、12.5重量%以下となる。

[0070] 第1透明導電性薄膜14は、インジウムに対する不純物金属元素の含有比が、0.004以上、0.05未満であることがより好ましく、0.01以上、0.04以下であることが特に好ましい。インジウムに対する不純物金属元素の含有比が前記の範囲であれば、短時間の加熱処理(例えば、140℃、45分)で結晶化できるような、結晶化速度の速い透明導電性薄膜を得ることができる。前記の含有比の範囲を、第1透明導電性薄膜14としてインジウムスズ酸化物が用いられる場合、すなわち、主金属がインジウムであり不純物金属元素がスズである場合における、酸化スズ含有率( $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{SnO}_2$ との重量の合計に対する $\text{SnO}_2$ の重量の百分率)で表すと、それぞれ、概ね0.5重量%以上、5重量%未満、1重量%以上、4重量%以下となる。

[0071] 例えば、インジウムに対する不純物金属元素の含有比が0.05以上、0.16以下である第2透明導電性薄膜15の上に、インジウムに対する不純物金属元素の含有比が0.004以上、0.05未満である第1透明導電性薄膜14を積層することで、結晶化速度が速く、かつ、低抵抗な透明導電層が得られるのに加えて、透明導電層のX線回折ピーク強度の比( $I_{400}/I_{222}$ 及び $I_{440}/I_{400}$ )を容易に調整しやすくなる。

[0072] 第1透明導電性薄膜14中のインジウムに対する不純物金属元素の含有比は、第2透明導電性薄膜15中のインジウムに対する不純物金属元素の含有

比より小さい。図示しないが、透明導電層が3層以上の透明導電性薄膜が積層された透明導電性薄膜積層体の場合、フィルム基材から最も離れた位置にある透明導電性薄膜を第1透明導電性薄膜とすると、第1透明導電性薄膜のインジウムに対する不純物金属元素の含有比は、全ての透明導電性薄膜のインジウムに対する不純物金属元素の含有比の中で最大ではない。即ち、第1透明導電性薄膜よりインジウムに対する不純物金属元素の含有比の大きい透明導電性薄膜を他に備える。より好ましくは、第1透明導電性薄膜中のインジウムに対する不純物金属元素の含有比が、全ての透明導電性薄膜のインジウムに対する不純物金属元素の含有比の中で最小である。

[0073] インジウムに対する不純物金属元素の含有比が少ない透明導電層は、結晶化したときの抵抗値が高いが、結晶化しやすい。またインジウムに対する不純物金属元素の含有比が多い透明導電層は結晶化しにくい、結晶化したとき抵抗値が低い。透明導電層を、インジウムに対する不純物金属元素の含有比が少ない第1透明導電性薄膜14と、インジウムに対する不純物金属元素の含有比が多い第2透明導電性薄膜15の2層構造とすると、第1透明導電性薄膜14により透明導電層全体の結晶化が促進され、透明導電層全体が結晶化したとき、第2透明導電性薄膜15により抵抗値の低い膜が得られる。結晶化後の抵抗値を低くするためには、第1透明導電性薄膜14の厚さより第2透明導電性薄膜15の厚さが大きい方が有利である。同様に、透明導電層が3層以上の場合も、第1透明導電性薄膜が他の透明導電性薄膜よりインジウムに対する不純物金属元素の含有比が少なく、第1透明導電性薄膜が他の透明導電性薄膜より厚さが薄い方が、透明導電層全体の結晶化が促進され、しかも、透明導電層全体が結晶化したとき、抵抗値の低い膜が得られる。第1透明導電性薄膜14の厚みは、透明導電層の厚み（例えば、2層構成の場合は、第1透明導電性薄膜14及び第2透明導電性薄膜15の合計厚み）に対して、例えば、50%未満であり、好ましくは、45%以下であり、より好ましくは40%以下であり、更に好ましくは30%以下である。

[0074] [実施例および比較例]

本発明の透明導電性フィルムの具体的な実施形態について、実施例と比較例を対比しながら説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、本発明の技術思想に基づいて各種の変形および変更が可能である。

[0075]     [実施例 1]

実施例 1 の透明導電性フィルムは図 2 に示す層構成である。フィルム基材は厚さ  $100\text{ }\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムである。光学調整層は、スパッタリングで形成されたケイ素酸化物層からなり、厚さは  $20\text{ nm}$  である。第 1 透明導電性薄膜は第 1 インジウムスズ酸化物 (IT0) 層 (厚さ  $3\text{ nm}$ )、第 2 透明導電性薄膜は第 2 インジウムスズ酸化物 (IT0) 層 (厚さ  $19\text{ nm}$ ) からなる。第 1 インジウムスズ酸化物層 (第 1 透明導電性薄膜) の、インジウムに対するスズ (不純物金属元素) の含有比 ( $I_n$  原子数に対する  $S_n$  原子数の原子数比  $S_n / I_n$ ) は  $0.03$ 、第 2 インジウムスズ酸化物層 (第 2 透明導電性薄膜) の、インジウムに対するスズ (不純物金属元素) の含有比 ( $I_n$  原子数に対する  $S_n$  原子数の原子数比  $S_n / I_n$ ) は  $0.10$  である。

[0076]     [フィルム基材]

厚さ  $100\text{ }\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレートフィルム (三菱樹脂製) の主面 (光学調整層を形成する側の面) に、アクリル樹脂を含む紫外線硬化性樹脂からなる、厚さ  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  のハードコート層を形成し、フィルム基材とした。

[0077]     [光学調整層の形成]

光学調整層 (及び後に記す第 1 透明導電性薄膜、第 2 透明導電性薄膜) はロール・トゥ・ロール型スパッタリング装置を用いて形成された。

[0078]     フィルム基材のロールをスパッタリング装置の供給部に設置し、 $1 \times 10^{-4}\text{ Pa}$  以下の真空状態で  $15$  時間保管した。その後、供給部からフィルム基材を繰出し、フィルム基材の背面 (ハードコート層面とは反対側の面) を、表面温度を  $0^\circ\text{C}$  とした成膜ロールに接触させながら搬送し、フィルム基材上 (ハードコート層上) に光学調整層を成膜した。光学調整層は、厚さ  $3\text{ nm}$  の

亜酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_x$  ( $x = 1.5$ )) 層と、亜酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_x$  ( $x = 1.5$ )) 層上に形成された厚さ  $17 \text{ nm}$  の二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) 層とから成る、合計厚さ  $20 \text{ nm}$  のケイ素酸化物層であった。得られたケイ素酸化物層を、X線反射率法 (X-ray reflectivity) により膜密度を評価したところ、膜密度は  $2.2 \text{ g/cm}^3$  であった。

[0079] 亜酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_x$  ( $x = 1.5$ )) 層は、アルゴン及び酸素（流量比はアルゴン：酸素 =  $100 : 1$ ）を導入した  $0.3 \text{ Pa}$  の真空雰囲気下で、ケイ素 (Si) ターゲット (住友金属鉱山社製) を、交流・中周波 (AC/MF) 電源を用いてスパッタリングすることにより、フィルム基材上（ハードコート層上）に形成された。二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) 層は、アルゴン及び酸素（流量比はアルゴン：酸素 =  $100 : 38$ ）を導入した  $0.2 \text{ Pa}$  の真空雰囲気下で、ケイ素 (Si) ターゲット (住友金属鉱山社製) を、AC/MF 電源を用いてスパッタリングすることにより、亜酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_x$  ( $x = 1.5$ )) 層上に形成された。

[0080] [透明導電層の形成]

光学調整層に引き続き透明導電層を形成した。透明導電層は、第2透明導電性薄膜と第1透明導電性薄膜の2層構造からなる透明導電性薄膜積層体とした。光学調整層が形成されたフィルム基材の背面（光学調整層とは反対側の面）を、表面温度を  $0^\circ\text{C}$  とした成膜ロールに接触させながら搬送し、光学調整層上に、厚さ  $19 \text{ nm}$  の第2透明導電性薄膜（スズ/インジウム含有比  $\text{Sn/In} = 0.10$ ）を形成し、続けて第2透明導電性薄膜上に、厚さ  $3 \text{ nm}$  の第1透明導電性薄膜（スズ/インジウム含有比  $\text{Sn/In} = 0.03$ ）を形成した。

[0081] 第2透明導電性薄膜は、アルゴン及び酸素（流量比はアルゴン：酸素 =  $99 : 1$ ）を導入した  $0.4 \text{ Pa}$  の真空雰囲気下で、 $10$  重量%の酸化スズと  $90$  重量%の酸化インジウムの焼結体から成るインジウムスズ酸化物ターゲットを、水平磁場  $30 \text{ mT}$  のマグネット及び直流 (DC) 電源を用いてスパッタリングすることで形成した。

[0082] 第1透明導電性薄膜は、アルゴン及び酸素（流量比はアルゴン：酸素 =  $9$

9 : 1) を導入した 0.4 Pa の真空雰囲気、3 重量%の酸化スズと 97 重量%の酸化インジウムの焼結体から成るインジウムスズ酸化物ターゲットを、水平磁場 30 mT のマグネット及び直流 (DC) 電源を用いてスパッタリングすることで形成した。このようにして、第 1 透明導電性薄膜と第 2 透明導電性薄膜とが積層されてなる非晶質透明導電層を形成した後、大気下で 140 °C、90 分間加熱して結晶化処理を行い、結晶質の透明導電層を備える、実施例 1 の透明導電性フィルムを作製した。

[0083] [実施例 2]

第 1 インジウムスズ酸化物層 (第 1 透明導電性薄膜) の厚さを 6 nm、第 2 インジウムスズ酸化物層 (第 2 透明導電性薄膜) の厚さを 16 nm とした以外は実施例 1 と同様にして、実施例 2 の透明導電性フィルムを作製した。

[0084] [実施例 3]

第 1 インジウムスズ酸化物層 (第 1 透明導電性薄膜) の厚さを 8 nm、第 2 インジウムスズ酸化物層 (第 2 透明導電性薄膜) の厚さを 14 nm とした以外は実施例 1 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。

[0085] [実施例 4]

第 1 インジウムスズ酸化物層 (第 1 透明導電性薄膜) の厚さを 4 nm、第 2 インジウムスズ酸化物層 (第 2 透明導電性薄膜) の厚さを 18 nm とした以外は実施例 1 と同様にして、実施例 4 の透明導電性フィルムを作製した。

[0086] [実施例 5]

水平磁場 100 mT のマグネットを用いて、第 1 インジウムスズ酸化物層 (第 1 透明導電性薄膜) 及び第 2 インジウムスズ酸化物層 (第 2 透明導電性薄膜) を形成したこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 5 の透明導電性フィルムを作製した。水平磁場を 30 mT から 100 mT に強くすることにより、透明導電層の比抵抗値が低くなる。

[0087] [比較例 1]

比較例 1 の透明導電性フィルムの膜構成は図 3 に示すものである。比較例 1 は光学調整層が湿式光学調整層である。湿式光学調整層は、メラミン樹脂

とアルキド樹脂と有機シラン縮合物の混合物（メラミン樹脂：アルキド樹脂：有機シラン縮合物の重量比は2：2：1）からなる熱硬化樹脂を、有機溶媒に溶解し、フィルム基材に塗工した後、熱硬化させて形成された。湿式光学調整層の厚さは35 nmであった。透明導電層は第1インジウムスズ酸化物層および第2インジウムスズ酸化物層の2層からなり、その形成方法は、第1インジウムスズ酸化物層の厚さを4 nm、第2インジウムスズ酸化物層の厚さを18 nmとした以外は、実施例1と同様にして、比較例1の透明導電性フィルムを作製した。

[0088]      [比較例2]

比較例2の透明導電性フィルムは、インジウムスズ酸化物層が1層であり、膜構成は図1と同じである。アルゴン及び酸素（流量比はアルゴン：酸素＝99：1）を導入した0.3 Paの真空雰囲気中で、8重量%の酸化スズと92重量%の酸化インジウムの焼結体から成るインジウムスズ酸化物ターゲットを、スパッタリングすることで、厚さ21 nmのインジウムスズ酸化物層（インジウム/スズ含有比Sn/In＝0.08）を作成した。これ以外は実施例1と同様にして、比較例2の透明導電性フィルムを作製した。

[0089]      [比較例3]

比較例3の透明導電性フィルムは、インジウムスズ酸化物層が1層であり、膜構成は図1と同じである。アルゴン及び酸素（流量比はアルゴン：酸素＝99：1）を導入した0.3 Paの真空雰囲気中で、7重量%の酸化スズと93重量%の酸化インジウムの焼結体から成るインジウムスズ酸化物ターゲットをスパッタリングすることで、厚さ22 nmのインジウムスズ酸化物層（インジウム/スズ含有比Sn/In＝0.07）を作成した。これ以外は実施例1と同様にして、比較例3の透明導電性フィルムを作製した。

[0090]      表1に本発明の透明導電性フィルムの実施例1～5および比較例1～3の透明導電性フィルムの構成と特性を示す。なお、表1には記載しないが、実施例1～5、比較例1～3の透明導電性フィルムにおける透明導電層の比抵抗値は、実施例1～4、比較例1～3においては、 $3.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$

～ $3.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲であり、実施例5においては、 $2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であることを確認した。実施例1～5、比較例1～3の透明導電性フィルムは、透明導電層が結晶質であるので、前述範囲の比抵抗値が得られる。前述の比抵抗値であれば、得られた透明導電性フィルムは、タッチパネル用途等に好適に使用することができる。

[0091]

[表1]

|      | 光学調整層の厚み<br>nm | 光学調整層内の炭素原子が0.2atomic%以下の領域の割合 | 透明導電層の厚み                           |                                    | インジウムスズ酸化物層の含有比(Sn/In)       |                              | エッチング時間 |    | X線回折ピーク比  |           | 機械特性 |
|------|----------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------|----|-----------|-----------|------|
|      |                |                                | 第1透明導電性薄膜<br>(第1インジウムスズ酸化物層)<br>nm | 第2透明導電性薄膜<br>(第2インジウムスズ酸化物層)<br>nm | 第1透明導電性薄膜<br>(第1インジウムスズ酸化物層) | 第2透明導電性薄膜<br>(第2インジウムスズ酸化物層) | 秒       | 判定 | I400/I222 | I440/I400 |      |
| 実施例1 | 20             | 50%以上                          | 3                                  | 19                                 | 0.03                         | 0.10                         | 90      | ○  | 0.16      | 1.44      | ○    |
| 実施例2 | 20             | 50%以上                          | 6                                  | 16                                 | 0.03                         | 0.10                         | 100     | ○  | 0.13      | 1.64      | ○    |
| 実施例3 | 20             | 50%以上                          | 8                                  | 14                                 | 0.03                         | 0.10                         | 100     | ○  | 0.21      | 1.31      | ○    |
| 実施例4 | 20             | 50%以上                          | 4                                  | 18                                 | 0.03                         | 0.10                         | 90      | ○  | 0.20      | 1.34      | ○    |
| 実施例5 | 20             | 50%以上                          | 3                                  | 19                                 | 0.03                         | 0.10                         | 100     | ○  | 0.15      | 1.55      | ○    |
| 比較例1 | 35             | 無し                             | 4                                  | 18                                 | 0.03                         | 0.10                         | 60      | ○  | 0.06      | 3.50      | ×    |
| 比較例2 | 20             | 50%以上                          | 21                                 | -                                  | 0.08                         | -                            | 120     | ×  | 0.09      | 2.32      | ○    |
| 比較例3 | 20             | 50%以上                          | 22                                 | -                                  | 0.07                         | -                            | 130     | ×  | 0.27      | 0.91      | ○    |

## [0092] [炭素原子含有量]

実施例 1 ～ 5 および比較例 2、3 における、光学調整層（スパッタリング法で形成された厚さ 20 nm のケイ素酸化物層）には、炭素原子が 0.2 atomic% 以下の領域が、厚さ方向に少なくとも 50% 以上あることを X 線光電子分光法（ESCA : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis）にて確認した。比較例 1 における、湿式光学調整層（塗工法で形成された厚さ 35 nm の熱硬化樹脂層）には、厚さ方向に炭素原子が 0.2 atomic% 以下の領域が無いことを X 線光電子分光法にて確認した。

## [0093] [エッチング時間]

実施例および比較例の透明導電層のエッチング速度は、透明導電層の実質的な導電性が失われる（2 端子間抵抗が 60 MΩ を超える）のに要する時間で測定した。本願では、本明細書のエッチング試験条件（後述）において、エッチング時間が 110 秒以下である場合を「○」とし、110 秒を超えた場合を「X」とした。

[0094] 湿式光学調整層を備えた比較例 1 の透明導電層のエッチング時間は 60 秒であった。また、乾式光学調整層を備えた実施例 1 ～ 5 の透明導電層のエッチング時間は 90 秒～100 秒であった。実施例 1 ～ 5 の透明導電層のエッチング時間は比較例 1 より長いものの、110 秒以下であるため合格（○印）の水準である。比較例 2 ～ 3 の透明導電層のエッチング時間は 120 秒～130 秒であり、不合格（X 印）の水準であった。

[0095] また、参考例につき、表 1 には記載しないが、水平磁場 100 mT のマグネットを用いて、第 1 インジウムスズ酸化物層（第 1 透明導電性薄膜）及び第 2 インジウムスズ酸化物層（第 2 透明導電性薄膜）を形成した以外は比較例 1 と同様にして、結晶質の透明導電層を備える、参考例の透明導電性フィルムを作成した。次いで、参考例の透明導電性フィルムに関し、実施例、比較例と同様にして、比抵抗、エッチング時間、耐擦傷性の評価を行なった。その結果、比抵抗値は  $2.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  であり、エッチング時間は 90 秒であり、耐擦傷性は「X」であった。

[0096] 湿式光学調整層を備える比較例1と参考例を比較すると、参考例は比較例1に比して、比抵抗値が小さく（具体的には、比較例1が $3.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ～ $3.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であるのに対し、参考例は $2.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ）、エッチング時間が遅くなっている（具体的には、比較例1が60秒であるのに対し、参考例は90秒）。このように、湿式光学調整層を備える透明導電性フィルムにおいても、透明導電層の比抵抗値を小さくするとエッチング時間が長くなる傾向があり、乾式光学調整層を備える透明導電性フィルムでは、湿式光学調整層を備える透明導電性フィルムより、更にその傾向が顕著である。

[0097] しかし、本願の透明導電性フィルムは、透明導電層の結晶配向性を制御し、(400)面、(440)面、或いは(222)面に対応するX線回折ピークの強度を、好適な水準に調整しているため、乾式光学調整層を備え、かつ、低比抵抗（例えば、 $2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ）の透明導電層を用いた場合であっても、実施例5のように好適なエッチング速度（100秒）を実現できる。

[0098] [X線回折ピーク比とエッチング時間]

透明導電層の(222)面のX線回折ピーク強度を $I_{222}$ とし、(400)面のX線回折ピーク強度を $I_{400}$ とし、(440)面のX線回折ピーク強度を $I_{440}$ とする。X線回折ピーク強度の比 $I_{400}/I_{222}$ に注目すると、実施例1は0.16、実施例2は0.13、実施例3は0.21、実施例4は0.20、実施例5は0.15であり、いずれも0.10～0.26の範囲内にあった。一方、比較例1は0.06、比較例2は0.09、比較例3は0.27であり、いずれも0.10～0.26の範囲内になかった。

[0099] 次にX線回折ピーク強度の比 $I_{440}/I_{400}$ に注目すると、実施例1は1.44、実施例2は1.64、実施例3は1.31、実施例4は1.34、実施例5は1.55であり、いずれも1.0～2.2の範囲内にあった。一方、比較例1は3.50、比較例2は2.32、比較例3は0.91であり、いずれも1.0～2.2の範囲内になかった。

[0100] この結果、少なくとも、X線回折ピーク強度の比 $I_{440}/I_{400}$ が1.0～

2. 2の範囲内にあれば、エッチング時間（エッチング速度）は適切な範囲にあることが分かった。更に、X線回折ピーク強度の比 $I_{400}/I_{222}$ が0.10～0.26の範囲内にあればより好ましい。通常、エッチング時間（エッチング速度）が適切な範囲にあれば、エッチング精度は高く維持される。

[0101] [耐擦傷性]

実施例1～5、比較例2、3は光学調整層が乾式光学調整層を含んでいるため、耐擦傷性は問題無かった（○印）。一方、比較例1は光学調整層が湿式光学調整層のみであるため、耐擦傷性が低かった（×印）。

[0102] [測定方法]

[膜厚]

フィルム基材の厚さは、膜厚計（尾崎製作所（Peacock（登録商標））社製、装置名「デジタルダイヤルゲージ DG-205」）を用いて測定した。また、ハードコート層、光学調整層、透明導電層の厚さは、透過型電子顕微鏡（日立製作所製、装置名「HF-2000」）を用いた断面観察により測定した。

[0103] [比抵抗値]

実施例、比較例の透明導電性フィルムの表面抵抗値をJIS K7194に準じて、4端子法を用いて測定した。次いで、測定した表面抵抗値と上記「膜厚」項に記載の方法で求めた透明導電層の厚みとを用いて比抵抗値を算出した。

[0104] [エッチング時間]

実施例、比較例の透明導電性フィルムを5cm角の正方形シートに切り出して、温度を50℃に調整した10重量%塩酸に浸漬し、浸漬時間10秒ごとに取り出して水洗浄及び水の拭き取り（乾燥）を行い、任意の3地点における2端子間抵抗をテスターで測定した。なお、2端子間抵抗を測定する際の端子間距離は1.5cmとし、任意の3地点における2端子間抵抗が全て60MΩを超えた時点でエッチングが完了したと判断し、エッチング完了までに要した時間をエッチング時間とした。

[0105] [光学調整層の炭素原子含有量及び存在領域の評価]

光学調整層の炭素原子の厚さ方向の存在領域の評価は、測定装置Quantum 2000（アルバック・ファイ社製）を用いて、X線光電子分光法（ESCA）により行った。

[0106] 図4にX線光電子分光法のプロファイルの一例を示す。透明導電性フィルムの透明導電層の側からフィルム基材方向に向かってアルゴンArイオンで透明導電層をエッチングしながら、インジウムIn、ケイ素Si、酸素O、炭素Cの各元素に関するデプスプロファイル測定を行い、二酸化ケイ素SiO<sub>2</sub>換算で1 nmごとの、前記4元素の元素比率（atomic%）を算出した。不純物原子（炭素原子）の厚さ方向の存在領域は、デプスプロファイルで測定した二酸化ケイ素SiO<sub>2</sub>層の膜厚T<sub>1</sub>と、炭素原子が検出された領域の厚さT<sub>2</sub>により、式 $(T_2/T_1) \times 100$ （%）で求めた。

[0107] 以下にケイ素酸化物層の膜厚T<sub>1</sub>の求め方を説明する。図4は二酸化ケイ素（SiO<sub>2</sub>）換算で1 nmごとに測定した、前記4元素のデプスプロファイルである。横軸は厚さ方向(nm)を示し、縦軸は元素比率（atomic%）を示す。図4において、左端が透明導電層側（表面側）、右端がフィルム基材側である。X線光電子分光法ESCAは分析の特質上、デプスプロファイルが裾野を引く形状となるが、ケイ素酸化物層の膜厚T<sub>1</sub>は、ケイ素Siの元素比率の最大値に対して、それぞれ表面側およびフィルム基材側で半減した位置をケイ素酸化物層の最表部、最深部とし、その間の厚さをケイ素酸化物層の膜厚T<sub>1</sub>とした。

[0108] そのようにして求めた膜厚T<sub>1</sub>のうち、不純物原子として炭素C原子が検出された領域の厚さT<sub>2</sub>を算出し、不純物原子の存在領域 $(T_2/T_1) \times 100$ （%）を求め、これをもとに、炭素原子の含有量が0.2 atomic%以下の領域を、式 $100 - (T_2/T_1) \times 100$ （%）により算出した。

[0109] [X線回折ピーク比]

各実施例、比較例の透明導電性フィルムにおける透明導電層のX線回折ピークは、水平型X線回折装置SmartLab（Rigaku社製）を用いて、X線回折測定することにより取得した。なお、測定は下記の条件通りに行い、各ピーク強度はバックグラウンドを差し引いた値とした。前記のようにして(222)面、

(400)面、(440)面に対応するX線回折ピーク強度  $I_{222}$ 、 $I_{400}$ 、 $I_{440}$  を求め、それにより  $I_{440}/I_{400}$  および  $I_{400}/I_{222}$  を求めた。

- ・平行ビーム光学配置

- ・光源：CuK $\alpha$ 線（波長：1.54186 Å）

- ・出力：45 kV、200 mA

- ・入射側スリット系：ソーラスリット5.0°

- ・高さ制御スリット：10 mm

- ・入射スリット：0.1 mm

- ・受光側スリット：パラレルスリットアナライザー（PSA）0.114 d

e.g.

- ・検出器：シンチレーションカウンター

- ・試料ステージ：通常ホルダを用い、ポンプにより試料を吸着固定した。

- ・X線入射角：0.50°（ただし、十分な強度が得られない場合は、入射角を0.40°、0.45°、0.55°、0.60°でそれぞれ測定し、目的とするピークが最も強くなる結果を採用した。）

- ・ステップ間隔：0.01°

- ・測定スピード：3.0°/分

- ・測定範囲：10°～60°

#### [0110] [耐擦傷性]

各実施例、比較例の透明導電性フィルムを5 cm X 11 cmの長方形に切り出し、長辺側の両端部5 mm部分に銀ペーストを塗着して、48時間自然乾燥させた。次に、透明導電性フィルムの、透明導電層とは反対の側を、粘着剤付ガラス板に貼付し、擦傷性評価用サンプルを得た。

[0111] 10連式ペン試験機（エム・ティー・エム社製）を用いて、擦傷性評価用サンプルの短辺側における中央位置（2.5 cm位置）で、下記条件にて、長辺方向に10 cmの長さで擦傷性評価用サンプルの透明導電層表面を擦った。擦る前の擦傷性評価用サンプルの抵抗値（R0）と、擦った後の擦傷性評価用サンプルの抵抗値（R20）とを、擦傷性評価用サンプルの長辺側に

おける中央位置（5.5 cm位置）で、両端部の銀ペースト部にテスターをあてることで測定し、抵抗変化率（ $R_{20}/R_0$ ）を求めることで耐擦傷性を評価した。抵抗変化率が1.5以下であった場合を「○」、1.5を超えた場合を「X」として評価した。

- ・ 擦傷子：アンティコンゴールド（コンテック社製）
- ・ 荷重：127 g / cm<sup>2</sup>
- ・ 擦傷速度：13 cm / 秒（7.8 m / 分）
- ・ 擦傷回数：20回（往復10回）

### 産業上の利用可能性

[0112] 本発明の透明導電性フィルムの用途に制限は無いが、タッチパネルに特に好適に用いられる。

## 請求の範囲

### [請求項1]

透明なフィルム基材の少なくとも一方の主面に、  
少なくとも、光学調整層と、透明導電層とが、この順に積層されてなる透明導電性フィルムであって、  
前記光学調整層は、無機酸化物を含む乾式光学調整層を含み、  
前記透明導電層は、インジウムを含む金属酸化物を含み、  
前記透明導電層は結晶質であって、少なくとも(400)面、(440)面に対応するX線回折ピークを有し、  
前記(400)面のX線回折ピーク強度を $I_{400}$ とし、前記(440)面のX線回折ピーク強度を $I_{440}$ としたとき、  
前記X線回折ピーク強度の比 $I_{440}/I_{400}$ が1.0～2.2の範囲である透明導電性フィルム。

### [請求項2]

透明なフィルム基材の少なくとも一方の主面に、  
少なくとも、光学調整層と、透明導電層とが、この順に積層されてなる透明導電性フィルムであって、  
前記光学調整層は、無機酸化物を含む乾式光学調整層を含み、  
前記透明導電層は、インジウムを含む金属酸化物を含み、  
前記透明導電層は結晶質であって、少なくとも(222)面、(400)面、(440)面に対応するX線回折ピークを有し、  
前記(222)面のX線回折ピーク強度を $I_{222}$ とし、前記(400)面のX線回折ピーク強度を $I_{400}$ とし、前記(440)面のX線回折ピーク強度を $I_{440}$ としたとき、  
前記X線回折ピーク強度の比 $I_{400}/I_{222}$ が0.10～0.26の範囲であり、  
前記X線回折ピーク強度の比 $I_{440}/I_{400}$ が1.0～2.2の範囲である透明導電性フィルム。

### [請求項3]

前記乾式光学調整層は、厚さ方向において、炭素原子の含有量が0.2 atomic%以下の無機酸化物の領域を含む、請求項1または2に記載

載の透明導電性フィルム。

[請求項4] 前記透明導電層は、2層以上の透明導電性薄膜の積層体からなる透明導電性薄膜積層体であり、

全ての前記透明導電性薄膜は、インジウム以外に1種以上の不純物金属元素を含み、

前記フィルム基材から最も離れた位置にある前記透明導電性薄膜を第1透明導電性薄膜とすると、

前記第1透明導電性薄膜における、前記インジウムに対する前記不純物金属元素の含有比は、前記透明導電性薄膜積層体を構成する全ての前記透明導電性薄膜における、前記インジウムに対する前記不純物金属元素の含有比の中で最大ではない請求項1乃至3のいずれかに記載の透明導電性フィルム。

[請求項5] 前記第1透明導電性薄膜における、前記インジウムに対する前記不純物金属元素の含有比が、前記透明導電性薄膜積層体を構成する全ての前記透明導電性薄膜における、前記インジウムに対する前記不純物金属元素の含有比の中で最小である、請求項4に記載の透明導電性フィルム。

[請求項6] 前記第1透明導電性薄膜は、前記インジウムに対する前記不純物金属元素の含有比が、0.004以上、0.05未満である請求項4または5に記載の透明導電性フィルム。

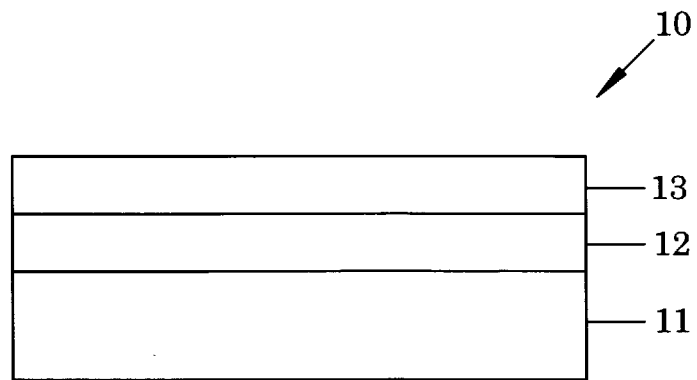
[請求項7] 前記透明導電性薄膜積層体を構成する全ての前記透明導電性薄膜の中で、前記第1透明導電性薄膜を除く前記透明導電性薄膜は、前記インジウムに対する前記不純物金属元素の含有比が、0.05以上、0.16以下である請求項4乃至6のいずれかに記載の透明導電性フィルム。

[請求項8] 前記透明導電性薄膜積層体を構成する複数の前記透明導電性薄膜において、前記第1透明導電性薄膜の膜厚が、前記第1透明導電性薄膜を除く全ての前記透明導電性薄膜の膜厚より小さい請求項4乃至7の

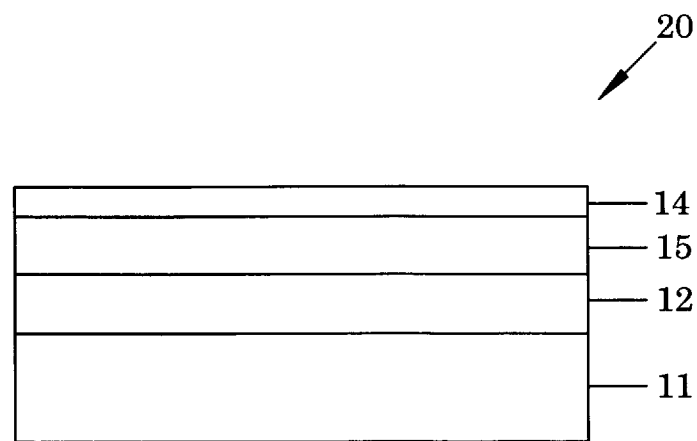
いずれかに記載の透明導電性フィルム。

[請求項9]       前記不純物金属元素がスズ(Sn)からなる、請求項4乃至8のいずれかに記載の透明導電性フィルム。

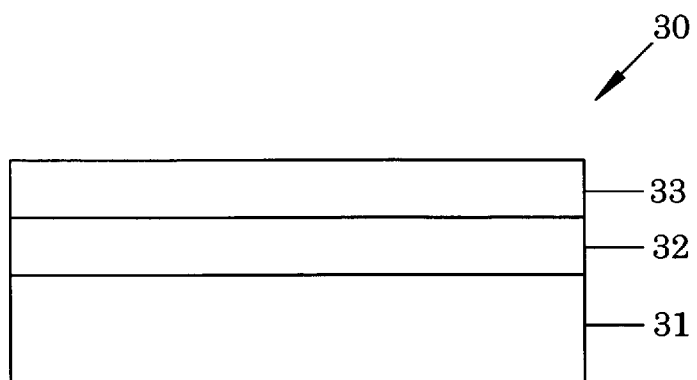
[図1]



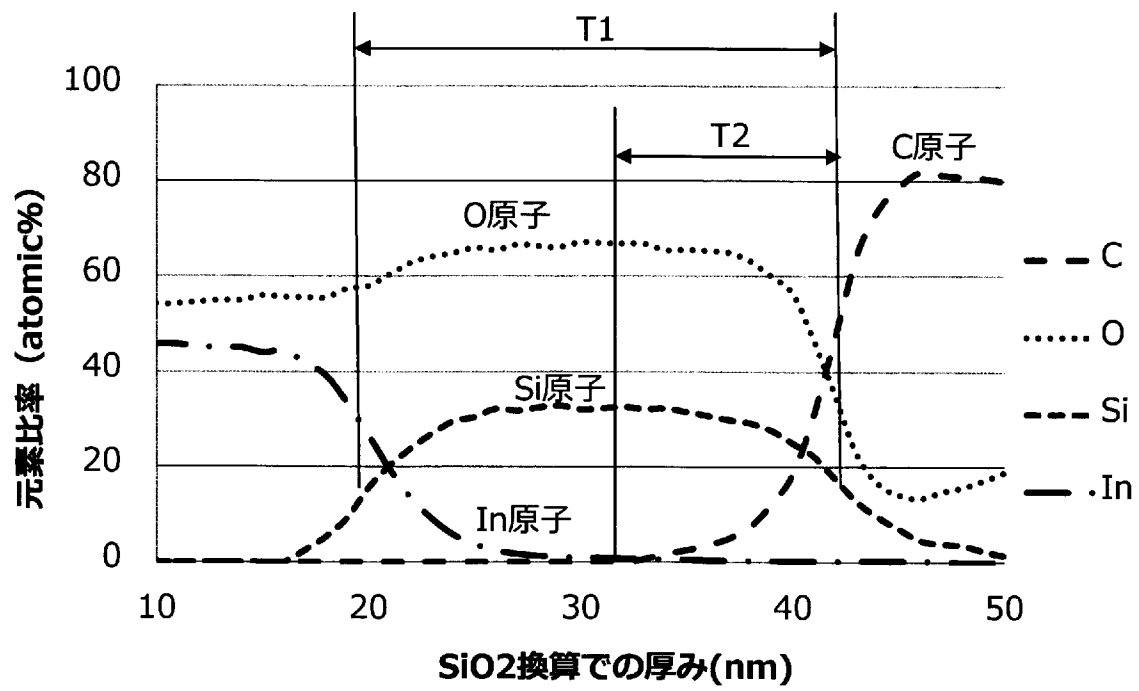
[図2]



[図3]



[図4]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/083339

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B5/14(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, G06F3/041(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)n

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)

H01B5/14, B32B7/02, G06F3/041, C23C14/08

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

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2016 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2016 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2016 |

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. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2007-141755 A (Dainippon Printing Co., Ltd.),<br>07 June 2007 (07.06.2007),<br>paragraphs [0025], [0038] to [0039], [0046],<br>[0064] to [0068], [0117]<br>(Family: none)                                                                                | 1-9                   |
| Y         | WO 00/51139 A1 (Teijin Ltd.),<br>31 August 2000 (31.08.2000),<br>page 21, lines 18 to 20; example 11<br>& US 6617056 B1<br>column 14, lines 28 to 32; example 11<br>& JP 2000-238178 A & JP 4759143 B2<br>& EP 1081718 A1 & CA 2330123 A1<br>& CN 1302442 A | 1-9                   |

☒ 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 February 2016 (15.02.16)

Date of mailing of the international search report  
23 February 2016 (23.02.16)

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

International application No.

PCT/JP2015/083339

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                       | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | WO 2013/141374 A1 (Sekisui Nano Coat Technology Co., Ltd.),<br>26 September 2013 (26.09.2013),<br>paragraphs [0004], [0027], [0035]<br>& JP 5425351 B1 & JP 2014-132440 A<br>& CN 103858182 A & KR 10-2014-0075816 A<br>& TW 201340122 A | 1-9                   |
| Y         | JP 2014-96222 A (Nitto Denko Corp.),<br>22 May 2014 (22.05.2014),<br>paragraphs [0044] to [0047]<br>& WO 2014/073310 A1 & TW 201429702 A<br>& KR 10-2015-0080587 A & CN 104903975 A                                                      | 4-9                   |
| A         | JP 2000-128698 A (Toyota Motor Corp.),<br>09 May 2000 (09.05.2000),<br>(Family: none)                                                                                                                                                    | 1-9                   |
| P,X       | JP 2015-146253 A (Dainippon Printing Co., Ltd.),<br>13 August 2015 (13.08.2015),<br>paragraphs [0014], [0017] to [0020], [0023];<br>fig. 9<br>(Family: none)                                                                             | 1-3                   |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01B5/14(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, G06F3/041(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)n

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01B5/14, B32B7/02, G06F3/041, C23C14/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2016年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2016年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2016年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<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 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 2007-141755 A（大日本印刷株式会社）2007.06.07,<br>[0025], [0038]-[0039], [0046], [0064]-[0068], [0117]<br>（ファミリーなし）                                                                                      | 1-9            |
| Y               | WO 00/51139 A1（帝人株式会社）2000.08.31,<br>第21頁第18行-同頁第20行、実施例11<br>& US 6617056 B1 第14欄第28行-同欄第32行、EXAMPLE 11<br>& JP 2000-238178 A & JP 4759143 B2 & EP 1081718 A1<br>& CA 2330123 A1 & CN 1302442 A | 1-9            |

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

|                                                               |                                                                     |
|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                                | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの     |
| 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                        | 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                     |
| 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） | 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                     | 「&」 同一パテントファミリー文献                                                   |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                  |                                                                     |

国際調査を完了した日

15.02.2016

国際調査報告の発送日

23.02.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小森 重樹

4 X

4145

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                    |                |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 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 |
| Y                     | WO 2013/141374 A1 (積水ナノコートテクノロジー株式会社)<br>2013. 09. 26,<br>[0004], [0027], [0035]<br>& JP 5425351 B1 & JP 2014-132440 A & CN 103858182 A<br>& KR 10-2014-0075816 A & TW 201340122 A | 1-9            |
| Y                     | JP 2014-96222 A (日東電工株式会社) 2014. 05. 22,<br>[0044]-[0047]<br>& WO 2014/073310 A1 & TW 201429702 A<br>& KR 10-2015-0080587 A & CN 104903975 A                                       | 4-9            |
| A                     | JP 2000-128698 A (トヨタ自動車株式会社) 2000. 05. 09,<br>(ファミリーなし)                                                                                                                           | 1-9            |
| P, X                  | JP 2015-146253 A (大日本印刷株式会社) 2015. 08. 13,<br>[0014], [0017]-[0020], [0023], 図 9<br>(ファミリーなし)                                                                                      | 1-3            |