(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
2015 年 10 月 22 日(22.10.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/159799 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 5/14 (2006.01) *B32B 9/00* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) *H01B 1/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/061124

(22) 国際出願日: 2015 年 4 月 9 日(09.04.2015)

(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 2014-085584 2014 年 4 月 17 日(17.04.2014) JP
特願 2015-077614 2015 年 4 月 6 日(06.04.2015) 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: 特許業務法人　ユニアス国際特許事務所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島５丁目１３－９　新大阪ＭＴビル１号館２階 Osaka (JP).

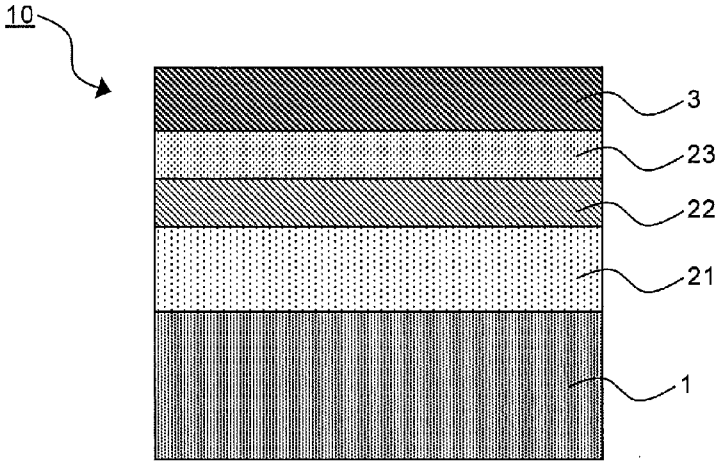
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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,

[続葉有]

(54) **Title**: TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(54) 発明の名称 : 透明導電性フィルム



(57) **Abstract**: This invention provides a transparent conductive film, in which the specific resistance of a transparent conductive layer can be reduced, that resists heat and humidity well. This invention is a transparent conductive film comprising a transparent film substrate, three or more undercoat layers, and a crystalline transparent conductive layer, in that order. The three or more undercoat layers include a first undercoat layer that is formed from the film-substrate side via a wet coating method, a second undercoat layer consisting of an oxygen-deficient metal-oxide layer, and a third undercoat layer consisting of a metal-oxide layer having a stoichiometric composition. The transparent conductive layer has a surface roughness (Ra) between 0.1 and 1.6 nm, inclusive, and a specific resistance between 1.1×10^{-4} and 3.8×10^{-4} Ω·cm, inclusive.

(57) 要約:　透明導電層の低比抵抗化が可能であり、かつ優れた耐湿熱性を有する透明導電性フィルムを提供する。本発明は、透明なフィルム基材と、少なくとも３層のアンダーコート層と、結晶質の透明導電層とをこの順で備える透明導電性フィルムであって、前記少なくとも３層のアンダーコート層は、前記フィルム基材側から湿式塗工法により形成されている第１アンダーコート層と、酸素欠損を有する金属酸化物層である第２アンダーコート層と、化学量論組成の金属酸化物層である第３アンダーコート層とを含み、前記透明導電層の表面粗さＲａは０．１ｎｍ以上１．６ｎｍ以下であり、前記透明導電層の比抵抗は１．１×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ以上３．８×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ以下である。

WO 2015/159799 A1

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)）

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] 近年、急速に普及しているタッチパネル表示装置では、インジウム－スズ複合酸化物（ＩＴＯ）等の透明導電層からなる透明電極が用いられている。タッチパネルに使用される透明電極付き導電体は基本的にガラスもしくはプラスチックフィルムを基板として用いているが、特に携帯性が求められるスマートフォンやタブレットでは、薄さ・重量の観点から、プラスチックフィルムを使用した透明導電性フィルムが好んで使用されている。

[0003] 近年、タッチパネルの高品位化を背景に、透明電極のセンサ感度や分解能の向上が要望されるようになっている。これを受けて、透明導電性層に求められる比抵抗値の水準はますます低くなる傾向にある。

[0004] ところで、透明導電層は脆弱なため、外的因子の影響により容易に劣化が生じ、比抵抗値が上昇しやすい。したがって、透明導電性フィルムの比抵抗値を低く保つには、透明導電層の比抵抗値を数値的に下げるのみならず、その値を極力維持できるよう、透明導電性フィルムの比抵抗値の維持信頼性を高める必要がある。

[0005] 上記劣化の原因となる外的因子の１つに、熱と水分がある。概して、透明導電層は湿熱耐久性に課題があり、湿熱環境下では比抵抗値が容易に上昇しやすい。このため、高温高湿度下に置かれることのあるスマートフォンやカーナビ等に搭載されるタッチパネル用途では、たとえば８５℃８５％ＲＨに代表される厳しい条件下であっても、動作に支障の出ない高い湿熱耐久性が強く要望されている。

[0006] 湿熱耐久性の向上手段として、透明な樹脂基板の一方の面に第１の薄膜層、第２の薄膜層及び透明導電膜を有し、４０℃９０％Ｒｈでの水蒸気透過速

度が１．０ｇ／ｍ^2・ｄａｙ以下である多層フィルム（特許文献１参照）や、透明なフィルム基材の一方の面に、厚さ１０～１００ｎｍ、光の屈折率１．４０～１．８０、平均表面粗さＲａが０．８～３．０ｎｍであるＳｉＯｘ（ｘ＝１．０～２．０）薄膜を介して、インジウム・スズ複合酸化物からなる透明な導電性薄膜を有する透明導電性フィルム（特許文献２参照）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第５２４５８９３号

特許文献2：特許第３８１９９２７号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記文献に記載されている透明導電層の比抵抗値は比較的高い領域であり、３．８×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ以下という比抵抗値の水準での実用に耐えうる耐湿熱性を実現できてはいない。

[0009] 具体的には、特許文献１では、耐湿熱性の確保にあたり透明導電層の表面粗さが考慮されていない。また、透明導電層の比抵抗値も比較的高い。特許文献２では、表面粗さを制御する方法として、乾式塗工法によるアンダーコート層の形成を開示するのみである。また、アンダーコート層が一層のみであり、層間密着性と膜密度の両立に改善の余地がある。

[0010] 低比抵抗値の領域では、高比抵抗値の領域に比して、透明導電層の劣化に伴う比抵抗値の基準値からの変動率が相対的に高くなる。従って、低比抵抗の導電性フィルムは、実用途において劣化による支障をより生じやすく、より高い耐湿熱性が要求される。その一方で、近年、タッチパネルにおける高い表示品位を確保する観点から、光線透過率を高めるために透明導電層はより薄く、脆弱になる傾向にある。このように、本分野において、耐湿熱性は重視されるようになっている反面、むしろ、その確保はより難しくなってき

ている。

[0011] 本発明は前記問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、優れた耐湿熱性を有し、低比抵抗値を維持できる透明導電性フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本願発明者等は、前記従来の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、下記の構成を採用することにより前記目的を達成できることを見出して、本発明を完成させるに至った。

[0013] すなわち、本発明は、透明なフィルム基材と、

少なくとも３層のアンダーコート層と、

結晶質の透明導電層と

をこの順で備える透明導電性フィルムであって、

前記少なくとも３層のアンダーコート層は、前記フィルム基材側から

湿式塗工法により形成されている第１アンダーコート層と、

酸素欠損を有する金属酸化物層である第２アンダーコート層と、

化学量論組成の金属酸化物層である第３アンダーコート層と

を含み、

前記透明導電層の表面粗さＲａは０．１ｎｍ以上１．６ｎｍ以下であり、

前記透明導電層の比抵抗は１．１×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ以上３．８×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ以下である透明導電性フィルムに関する。

[0014] 透明導電層は結晶質であるので、透明性の向上が可能であるとともに、薄膜であっても湿熱耐久性が高い。

[0015] 透明導電層の比抵抗を低下させるには、その表面粗さＲａを小さくする必要がある。当該透明導電性フィルムでは、結晶質の透明導電層の表面粗さＲａを０．１ｎｍ以上１．６ｎｍ以下という範囲に小さくしているので、比抵抗を１．１×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ以上３．８×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ以下という極めて低い範囲にまで低減することができる。

[0016] また、上述のように透明導電層の表面粗さＲａが透明導電層の比抵抗に影

響するところ、当該透明導電性フィルムは透明導電層の下地層として湿式塗工法により形成されている第１アンダーコート層を備えている。フィルム基材の厚みは他の要素と比較して一般的に厚くなっていることから、フィルム基材が上層の表面粗さＲａに与える影響も大きくなる。第１アンダーコート層を湿式塗工法にて形成することにより、フィルム基材の表面凹凸を埋めることができ、これにより上層に形成されることになる透明導電層の表面粗さＲａも小さくすることができる。

[0017] また、透明導電層の表面粗さＲａを上記の小さい値としているので、高温高湿雰囲気中の水分子と接触する表面積を小さくすることができ、透明導電層の劣化の契機となり得る事象をできる限り排除することができる。

[0018] さらに、透明導電層の劣化は、透明導電層の下地層となるフィルム基材や有機物を含むアンダーコート層中に含まれる水分や有機ガス成分等によっても引き起こされると考えられるが、当該透明導電性フィルムは透明導電層の下地層として化学量論組成の金属酸化物層である第３アンダーコート層を備えているので、これがバリア層となって下地層からの劣化の誘発をも抑制することができる。

[0019] ただし、第３アンダーコート層は化学量論組成の金属酸化物層であり、化学的に安定した格子構造を有しているので、第１アンダーコート層上に直接形成するとフィルム基材との間には物理的な投錨力しか作用せずに、密着性が低くなってしまう。この状態で透明導電性フィルムを高温高湿環境下におくと第１アンダーコート層と第３アンダーコート層との間で剥離が生じ、湿熱耐久性が得られなくなってしまう。

[0020] 当該透明導電性フィルムでは、第１アンダーコート層と第３アンダーコート層との間に、酸素欠陥を有する金属酸化物層である第２アンダーコート層を形成しているので、この第２アンダーコート層が接着層として作用し、その結果、第３アンダーコート層の剥離を防止することができる。第２アンダーコート層が接着作用を奏する理由は定かではないが、酸素欠損を有することで金属酸化物中には結合が完全ではない金属原子が存在することになり、

この金属原子が第１アンダーコート層の最表面における原子との間で共有結合を形成することで、第３アンダーコート層の下地層への密着性を高めることができると考えられる。

[0021] このように、第２アンダーコート層による密着性向上作用と、第３アンダーコート層によるバリア作用により、透明導電層の背面（フィルム基材側の面）からの水分子等の劣化因子の接近を抑制するとともに、過酷環境による第３アンダーコート層の剥離を防止することができ、その結果、高温高湿環境へ長時間暴露された後であっても透明導電層の抵抗変化を小さくすることができる。

[0022] 前記第２アンダーコート層及び第３アンダーコート層は、スパッタリング法により形成されていることが好ましい。目的の層の形成が容易であるとともに、緻密層を形成可能であるので透明導電層の背面への劣化因子の接近を効率良く抑制することができる。

[0023] 前記フィルム基材と前記少なくとも３層のアンダーコート層との積層体の透湿度が０．０１ｇ／ｍ^2・ｄａｙ以上３．０ｇ／ｍ^2・ｄａｙ以下であることが好ましい。これによりアンダーコート層による水分子の遮断作用を高めることができ、より耐湿熱性を向上させることができる。

[0024] 前記第２アンダーコート層及び前記第３アンダーコート層が、互いに同種の金属元素を含むことが好ましい。これにより第２アンダーコート層と第３アンダーコート層との親和性が高まり、より密着性を向上させることができる。

[0025] 前記第２アンダーコート層は、透明性、耐久性及び密着性の観点から、ＳｉＯ$_x$膜（ｘは１．０以上２未満）であることが好ましい。

[0026] 前記第３アンダーコート層は、透明性、緻密性及び耐久性の観点から、ＳｉＯ$_2$膜であることが好ましい。

[0027] 一実施形態において、前記第１アンダーコート層は有機樹脂を含んでいてもよい。これにより湿式塗工法に適した塗工液を調製することができるとともに、表面粗さを安定的に小さくすることができる。

[0028] 一実施形態において、前記第１アンダーコート層は、有機樹脂とともに、さらに無機粒子を含んでいてもよい。無機粒子の配合により屈折率の調整が容易となるとともに、機械的特性や耐久性を向上させることができる。

[0029] 前記透明導電層の屈折率は１．８９以上２．２０以下であることが好ましい。当該範囲の屈折率を採用することで、透明導電層の膜密度が高くなり、低比抵抗かつ耐湿熱性も有する透明導電フィルムとなる。

[0030] 前記第１アンダーコート層の前記第２アンダーコート層側の表面粗さＲａが０．１ｎｍ以上１．５ｎｍ以下であることが好ましい。第１アンダーコート層を湿式塗工法により形成してフィルム基材の表面凹凸を埋めつつ、第１アンダーコート層の表面粗さＲａを上記範囲とすることにより、その表面粗さＲａが順次上層に継承されて透明導電性の表面粗さＲａを所定範囲とすることが容易となる。

[0031] 前記フィルム基材の厚みが２０μｍ以上２００μｍ以下であることが好ましい。前記フィルム基材を前記範囲とすることで、外観品位に優れる透明導電性フィルムを製造することができる。本発明の透明導電性フィルムは、耐湿熱性に優れるものであるので、厚膜フィルム基材を採用した場合であっても、透明導電層の劣化を好ましく抑制することができる。さらに、フィルム基材の厚みの下限が４０μｍ以上であると、耐擦傷性やロール・トゥ・ロールでの搬送容易性を向上させることができる。

[0032] 前記フィルム基材の水分含有率は、０．００１％～３．０％であることが好ましい。これによりフィルム基材中の水分子の存在量を低減することができ、透明導電層の劣化をより効率的に抑制することができる。

[0033] 前記透明導電層は、インジウムースズ複合酸化物層であることが好ましい。透明導電層がインジウムースズ複合酸化物（以下、「ＩＴＯ」ともいう。）層であることにより、より低抵抗で、透明性が高く、結晶化が容易であり、耐湿熱性の良好な透明導電層を形成することができる。

[0034] 前記インジウムースズ複合酸化物層における酸化スズの含有量が、酸化スズ及び酸化インジウムの合計量に対し０．５重量％～１５重量％であること

が好ましい。これによりキャリア密度を高めることができ、より低比抵抗化を進めることができる。前記酸化スズの含有量は、透明導電層の比抵抗に応じて上記範囲で適宜選択できる。

[0035] 前記透明導電層は、複数のインジウムースズ複合酸化物層が積層された構造を有し、

前記複数のインジウムースズ複合酸化物層のうち少なくとも２層では互いにスズの存在量が異なることが好ましい。透明導電層における表面粗さＲａのみならず、透明導電層をこのような特定の層構造とすることにより、結晶転化時間の短縮化や透明導電層のさらなる低抵抗化を促進することができる。

[0036] 本発明の一実施形態において、前記透明導電層は、前記フィルム基材側から、第１のインジウムースズ複合酸化物層及び第２のインジウムースズ複合酸化物層をこの順で有し、前記第１のインジウムースズ複合酸化物層における酸化スズの含有量が、酸化スズ及び酸化インジウムの合計量に対し６重量％～１５重量％であり、前記第２のインジウムースズ複合酸化物層における酸化スズの含有量が、酸化スズ及び酸化インジウムの合計量に対し０．５重量％～５．５重量％であることが好ましい。前記２層構造にすることで透明導電層の結晶転化時間を短縮することができ、比抵抗値も抑制できる。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]本発明の一実施形態に係る透明導電性フィルムを示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0038] 本発明の実施の形態について、図を参照しながら以下に説明する。ただし、説明に不要な部分は省略し、また説明を容易にする為に拡大又は縮小等して図示した部分がある。上下等の位置関係を示す用語は、特段の言及がない限り、単に説明を容易にするために用いられており、本発明の構成を限定する意図は一切ない。

[0039] 図１は、本発明の一実施形態に係る透明導電性フィルムを示す断面模式図

である。すなわち、透明導電性フィルム１０は、透明なフィルム基材１と、少なくとも３層のアンダーコート層と、結晶質の透明導電層３とをこの順で備える。少なくとも３層のアンダーコート層は、フィルム基材１側から、湿式塗工法により形成されている第１アンダーコート層２１と、酸素欠損を有する金属酸化物層である第２アンダーコート層２２と、化学量論組成の金属酸化物層である第３アンダーコート層２３とを含んでいる。

[0040] ＜フィルム基材＞

フィルム基材１は、取り扱い性に必要な強度を有し、かつ可視光領域において透明性を有する。フィルム基材としては、透明性、耐熱性、表面平滑性に優れたフィルムが好ましく用いられ、例えば、その材料として、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などのポリエステル、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、ポリエーテルスルフォン、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単一成分の高分子または他の成分との共重合高分子等が挙げられる。中でも、ポリエステル系樹脂は、透明性、耐熱性、および機械特性に優れることから好適に用いられる。ポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）やポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）等が特に好適である。また、フィルム基材は強度の観点から延伸処理が行われていることが好ましく、二軸延伸処理されていることがより好ましい。延伸処理としては特に限定されず、公知の延伸処理を採用することができる。

[0041] フィルム基材１の標準試験方法ＪＩＳ Ｋ ７２５１：２００２－Ｂ法に準じて求めた水分含有率は、０．００１％～３．０％が好ましく、０．００１％～２．０％がより好ましく、０．００１％～１．０％がさらに好ましい。フィルム基材１の水分含有率を上記範囲とすることによりフィルム基材１自体から発せられる水分子の量を低減することができ、ひいては透明導電層３の劣化を防止することができる。

[0042] フィルム基材の厚みとしては特に限定されないものの、２０μｍ以上２００μｍ以下の範囲内であることが好ましく、４０μｍ以上１５０μｍ以下の

範囲内であることがさらに好ましい。フィルムの厚みが２０μｍ未満であると、真空成膜時にかかる熱量によりフィルム外観が悪化する場合がある。一方、フィルムの厚みが２００μｍを超えると、透明導電層２の耐擦傷性やタッチパネルを形成した場合の打点特性等の向上が図れない場合がある。また、フィルム基材の厚みの下限が４０μｍ以上であれば、耐擦傷性やロール・トゥ・ロールでの搬送容易性を向上させることができる。

[0043] 基材の表面には、予めスパッタリング、コロナ放電、ボンバード、紫外線照射、電子線照射、エッチング処理や下塗り処理を施して、基材上に形成される第１アンダーコート層２１との密着性を向上させるようにしてもよい。また、第１アンダーコート層２１を形成する前に、必要に応じて溶剤洗浄や超音波洗浄などにより、基材表面を除塵、清浄化してもよい。

[0044] フィルム基材１としての高分子フィルムは、長尺フィルムをロール状に巻回したものとして供され、その上に透明導電層３がロール・トゥ・ロール法によって連続的に成膜されて、長尺透明導電性フィルムを得ることができる。

[0045] ＜第１アンダーコート層＞

第１アンダーコート層２１は、湿式塗工法にて形成されている。湿式塗工法では、例えば有機樹脂やその他添加物を溶剤にて希釈し、混合した材料溶液をフィルム基材に塗布し、硬化処理（例えば、熱硬化処理やＵＶ硬化処理）を施すことで有機アンダーコート層を好適に形成することができる。

[0046] 上記湿式塗工法としては、上記材料溶液および所望のアンダーコート層特性に応じて適時選択することができ、例えば、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法などを採用することができる。

[0047] 湿式塗工法によるアンダーコート層は、通常、溶剤や樹脂等に由来する残渣成分が存在する。このため、該残渣成分を分析し、検出することで、湿式塗工法により作成した膜か否か特定することが可能である。分析方法は特に

限定されないが、例えばＸ線光電子分光法（ＥＳＣＡ：Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ ｆｏｒ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ａｎａｌｙｓｉｓ）や二次イオン質量分析法（ＳＩＭＳ：Ｓｅｃｏｎｄａｒｙ Ｉｏｎ Ｍａｓｓ Ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ）等にて分析可能であり、分析試料を所定の元素イオンでエッチングしながら分析することで、前記残渣成分を検出することができる。上記分析対象となる残渣成分として、一般的には、カーボン（Ｃ）、水素（Ｈ）、窒素（Ｎ）などを採用することができる。

[0048] なお、アンダーコート層の形成材料として有機樹脂を用いる場合、通常、乾式塗工法を採用することはできない。従って、アンダーコート層の主成分が有機樹脂である場合、湿式塗工法にて作成された膜とみなすことができる。

[0049] 従来、フィルム基材の透明導電層を積層する面側に乾式塗工法によるアンダーコート層を設けることで、透明導電層の一定の湿熱耐性を確保できることが知られていた（上記特許文献１）。これは、上記アンダーコート層が、水蒸気のバリア層として機能するためと考えられる。しかしながら、本発明者らの検討の結果、基材の透明導電層を積層する面側にこのような乾式塗工法による多層のアンダーコート層を設けた場合であっても、さらに湿式塗工法による第１アンダーコート層を設けることで、透明導電層の湿熱耐性をさらに向上できることが判明した。

[0050] 通常、透明導電性フィルムにおいて、耐湿熱性の観点からは、湿式塗工法によるアンダーコート層を有することは必ずしも好ましくない。この理由は、第１に、湿式塗工法に適した材料は、一般に水分との親和性が高い傾向にあり、その内部に水分を保持しやすいためである。第２に、湿式塗工法では、真空成膜法等の乾式塗工法と比較して、形成したアンダーコート層の膜密度が低い傾向があるためである。いずれの事実も、湿式塗工法によるアンダーコート層は周囲の環境由来の水分を保持、透過させやすいことを示すものであり、このようなアンダーコート層の存在は耐湿熱性には有利には働かないと考えられる。

[0051] このような従来の技術常識に反し、本発明者らは、湿式塗工法による第１アンダーコート層と、後述する第２アンダーコート層と第３アンダーコート層とを組み合わせて一体のアンダーコート層とすることで、驚くべきことに、従来の湿式塗工膜を有しない透明導電性フィルムよりもさらに高い耐湿熱性を実現するに至った。

[0052] また、一般に、ロール・トゥ・ロール法に適した長尺フィルム基材は、良好な搬送性を担保するため一定の表面粗さを有する。本実施形態の透明導電フィルムでは、第１アンダーコート層を介在させることにより、このようなフィルム基材の表面粗さが透明導電層に転写されることを抑制することができる。この結果、本実施形態の透明導電層は高い平滑性を有し、より低い比抵抗値水準を達成できると考えられる。

[0053] 第１アンダーコート層２１の形成材料としては、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、シロキサン系ポリマー、有機シラン縮合物などの屈折率が１．４～１．６程度の有機樹脂が好ましい。

[0054] 第１アンダーコート層２１は、さらに無機粒子を含むことが好ましい。これにより屈折率の調整を容易に行うことができるとともに、機械的強度も向上させることができる。無機粒子としては、例えば、酸化ケイ素（シリカ）、中空ナノシリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム等の微粒子があげられる。これらの中でも、酸化ケイ素（シリカ）、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウムの微粒子が好ましい。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。粒子の平均粒径は第１アンダーコート層の表面粗さを小さくする観点から、７０ｎｍ以下が好ましく、３０ｎｍ以下がより好ましい。

[0055] 第１アンダーコート層２１の形成材料に有機樹脂と無機粒子との混合物を用いることにより、容易に屈折率を調整することができる。第１アンダーコート層２１の光屈折率は１．５５～１．７５が好ましく、１．６０～１．７５がより好ましく、１．６３～１．７０がさらに好ましい。前記範囲とすることにより、透過率の向上や透明導電層をパターニングした際のアンダーコ

ート層面と透明導電層面の反射率差を小さくすることができる。

[0056] 第１アンダーコート層２１の厚みは、本発明の効果を妨げない範囲で適宜設定してよい。例えば、上記無機粒子を含まない場合であれば、０．０１μｍ～２．５μｍであることが好ましく、０．０２μｍ～１．５μｍであることがより好ましく、０．０３μｍ～１．０μｍであることがさらに好ましい。一方、上記無機粒子を含む場合は、含有粒子に起因するアンダーコート層中の凹凸を低減する観点から、０．０５μｍ～２．５μｍであることが好ましく、０．０７～１．５μｍがより好ましく、０．３μｍ～１．０μｍがさらに好ましい。無機粒子の存否を問わず、第１アンダーコート層の厚みが薄すぎると、フィルム基材の表面凹凸を十分に埋めることができない場合があり、透明導電層の比抵抗を安定的に低減することができない。また、厚すぎると、第１アンダーコート層の耐屈曲性が低下し、クラックが生じやすくなる傾向がある。

[0057] 第１アンダーコート層２１の表面粗さＲａは０．１ｎｍ～１．５ｎｍが好ましく、０．１ｎｍ～１．０ｎｍがより好ましく、０．１ｎｍ～０．８ｎｍがさらに好ましく、０．１～０．７ｎｍが特に好ましい。第１アンダーコート層２１の表面粗さＲａを０．１ｎｍ未満にすると、第２アンダーコート層との密着性が悪化する懸念があり、１．５ｎｍを超えると、比抵抗を低く抑制することができない。なお、本明細書における表面粗さＲａとは、ＡＦＭ（Ａｔｏｍｉｃ　Ｆｏｒｃｅ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ：原子間力顕微鏡）により測定される、算術平均粗さＲａを意味する。

[0058] ＜第２アンダーコート層＞

第１アンダーコート層２１上に形成される第２アンダーコート層２２は、酸素欠損を有する金属酸化物層である。本明細書において、酸素欠損を有するとは非化学量論組成であることを意味する。酸素欠損を有する金属酸化物としては、SiO_x（ｘは１．０以上２未満）、Al_2O_x（ｘは１．５以上３未満）、TiO_x（ｘは１．０以上２未満）、Ta_2O_x（ｘは２．５以上５未満）、ZrO_x（ｘは１．０以上２未満）、ZnO_x（ｘは０を超えて１未満

）、Nb_2O_x（ｘは２．５以上５．０未満）等が挙げられ、中でもSiO_x（ｘは１．０以上２未満）が好ましい。

[0059] ここで、金属酸化物が酸素欠損を有すること、ひいては非化学量論組成であることの確認は、Ｘ線光電子分光法（Ｘ－ｒａｙ　Ｐｈｏｔｏｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）により、金属酸化物の酸化状態を分析することで行うことができる。

[0060] SiO_xを例にとると、Ｘ線光電子分光法によりＳｉ２ｐ軌道の結合エネルギーを算出すればよい。この時、その算出値が、化学量論組成であるSiO_2の結合エネルギーよりも低いものであれば、非化学量論組成であると判断できる。通常、上記算出値が、１０４ｅＶ未満であれば、SiO_xが少なくとも非化学量論組成であると判断できる。

[0061] 第２アンダーコート層２２は、ドライプロセスで形成することが好ましい。上記組成式中のｘ値は、たとえばスパッタリング法を採用する場合は、スパッタ装置のチャンバー内の酸素導入量を調整することで制御できる。SiO_xを例にとると、金属ターゲットに純金属Ｓｉを用いた場合、スパッタガス１００％に対して酸素導入量は０％～２０％の範囲で調整すればよく、金属ターゲットに亜酸化物（SiO_x）を用いた場合、前記範囲より低い水準で調整すればよい。スパッタリングされた金属原子は、高い運動エネルギーを保持して第１アンダーコート層２１面に衝突し、これが連続的に繰り返されることで金属原子が積層され第２アンダーコート層が形成される。その際、チャンバー内の酸素が膜内に取り込まれることで、一定量の酸素を有する第２アンダーコート層が形成される。

[0062] 一般に、第１アンダーコート層のような平滑性が高い層は、その上層との接触面積の総量が小さくなり、２層の間で物理的な投錨力が充分に得られず、密着性が確保し難い。しかしながら、第１アンダーコート層の上層として第２アンダーコート層を設けることにより、第２アンダーコート層における結合が完全ではない金属原子と第１アンダーコート層２１の最表面に存在する原子との間で化学結合を形成できるため、第２アンダーコート層２２を表

面粗さが小さい第１アンダーコート層２１上に形成する場合であっても化学結合による強固な密着性が得られると考えられる。

[0063] アンダーコート層間に空隙が存在すると、その空隙から水分が侵入、滞留しやすい。このような滞留水分は、透明導電性フィルムの耐湿熱性を悪化させる要因になる。透明導電性フィルム１０は、第２アンダーコート層を有するので、第１アンダーコート層との間に空隙を生じにくく、耐湿熱性が良好である。

[0064] 第２アンダーコート層２２の厚みは１ｎｍ～１０ｎｍが好ましく、１ｎｍ～８ｎｍがより好ましい。１ｎｍよりも薄いと連続膜が形成できず、密着性を保持できず、１０ｎｍよりも厚いと第２アンダーコート層２２が吸収を発現してしまい、透過率が低下する傾向がある。

[0065] 第２アンダーコート層２２は、厚み方向で均一な組成である必要はない。例えば、第１アンダーコート層２１との界面を含む近傍領域のみｘ値を低い値とし、他領域ではｘ値を高くしてもよい。上記近傍領域におけるｘ値が充分に低いものであれば、第１アンダーコート層との高い密着性を確保することができる。近傍領域の範囲は、第２アンダーコート層の厚みの１０～３０％としてよい。

[0066] 第２アンダーコート層２２は第１アンダーコート層２１と接していることが好ましいが、本発明の目的を損なわない限り、その間に更に別途の層が介在していてもよい。

このような層としては、例えば、酸化されていない金属からなる金属層が挙げられる。このような金属層が介在することで、第２アンダーコート層２２と第１アンダーコート層２１との密着性をさらに向上できる可能性がある。

[0067] ＜第３アンダーコート層＞

第２アンダーコート層２２上に形成される第３アンダーコート層２３は、実質的に化学量論組成である金属酸化物からなる。形成材料としては、SiO_2、Al_2O_3、TiO_2、Ta_2O_5、ZrO_2、ＺｎＯ等が挙げられ、Ｓｉ

O_2及びAl_2O_3が好ましく、SiO_2が特に好ましい。

[0068] ここで、化学量論組成であることの確認は、Ｘ線光電子分光法（Ｘ－ｒａｙ Ｐｈｏｔｏｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）により、金属酸化物の酸化状態を分析することで行うことができる。ただし、Ｘ線光電子分光法では、理論的に完全酸化し得る状態を経て得たものであっても、測定の条件によっては化学量論組成と判断されない場合がある。その場合、第３アンダーコート層については、金属酸化物の屈折率を測定することで化学量論組成であるか否かを判断する。SiO_2を例にとると、１．４３以上１．４９以下の屈折率であれば化学量論組成であると判断され、１．５０以上１．９０以下であれば酸素欠損を有すると判断される。

[0069] 本明細書において、屈折率は、高速分光エリプソメーター（Ｊ．Ａ．Ｗｏｏｌｌａｍ社製、Ｍ－２０００ＤＩ）を用いて、測定波長１９５ｎｍ～１６８０ｎｍ、入射角６５°、７０°、７５°の条件で測定することで求めることができる。なお、本明細書に記載の屈折率の数値は、波長５５０ｎｍの屈折率である。

[0070] 第３アンダーコート層２３は、スパッタリング法で形成されることが好ましい。スパッタリング法で形成した膜は、ドライプロセスの手法の中でも、特に緻密な膜を安定して得ることができる。スパッタリング法は、たと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透湿度が低く、表面粗さも抑制されるので、透明導電性フィルムを耐湿熱性に優れたものとできる。

[0071] 第３アンダーコート層２３を形成する際は、第２アンダーコート層２２により、フィルム基材１から放出される反応性ガスが抑制されていることから、第３アンダーコート層２３を安定的に化学量論組成とするために、酸素ガスを導入しながら反応性スパッタリングすることで形成することができる。SiO_2を例にとると、金属ターゲットに純金属Ｓｉを用いた場合、スパッタガス１００％に対して酸素導入量を２１％以上導入すればよく、好ましくは２１～６０％の範囲とするのがよい。金属ターゲットに亜酸化物（SiO_x）を用いた場合、前記範囲より低い水準で調整すればよい。適量の酸素ガスを

導入しながら成膜することで、膜密度が高く、透明性の高い第３アンダーコート層を形成できる。

[0072] 第３アンダーコート層２３をスパッタリングにより形成する際の気圧は０．０９Ｐａ～０．５Ｐａが好ましく、０．０９Ｐａ～０．３Ｐａがより好ましい。気圧を上記範囲とすることで、より高密度な金属酸化膜を形成できる。

[0073] 本実施形態において、フィルム基材１と３層のアンダーコート層２１、２２及び２３との積層体（すなわち、透明導電性フィルムより透明導電層を除いた積層構造）の透湿度は０．０１ｇ／ｍ²・ｄａｙ以上３ｇ／ｍ²・ｄａｙ以下が好ましく、０．０１ｇ／ｍ²・ｄａｙ以上１ｇ／ｍ²・ｄａｙ以下がより好ましく、０．０１ｇ／ｍ²・ｄａｙ以上０．５ｇ／ｍ²・ｄａｙ以下がさらに好ましく、０．０１ｇ／ｍ²・ｄａｙ以上０．３ｇ／ｍ²・ｄａｙ以下が特に好ましい。透湿度は、ＪＩＳ　Ｋ７１２９：２００８　附属書Ｂに準じ、４０℃／９０％ＲＨの条件で測定して求められる。なお、上記積層体を得るには、透明導電性フィルムから透明導電層を除去すればよい。除去方法としては、所定のエッチャント及び条件によるウェットエッチングが好ましく、透明導電層がＩＴＯ膜である場合は、塩酸を用いたウェットエッチングが好ましい。なお、ウェットエッチングの条件は、ＩＴＯ膜が確実に除去されるように適宜設定すればよい。例えば、通常、５０℃の塩酸（濃度：１０重量％）に２分間浸漬することで、ＩＴＯ膜が非晶質、結晶質のいずれであっても確実に除去することができる。ＩＴＯ膜が非晶質である場合は、温度条件が室温（例えば、２０℃）であってもよい。

[0074] 第２アンダーコート層と第３アンダーコート層とは、互いに同種の金属元素を含むことが好ましい。前記構成とすることで、層間の密着力向上を図ることができる。さらに、前述構成とすれば、明確な層境界が形成されにくく、第２アンダーコート層と第３アンダーコート層との層間への水分の侵入を抑制することができる。

[0075] 第２アンダーコート層と第３アンダーコート層とは、層境界を有さない連

続層としてもよい。前記構成とすることで、第２アンダーコート層と第３アンダーコート層との層間への水分侵入を失くすことができる。このような連続層は、たとえば層形成の方法にスパッタリング法を採用した場合、第２アンダーコート層を形成後、第２アンダーコート層の表面を大気に開放することなく、第３アンダーコート層を連続的に形成することで形成可能である。

[0076] 第３アンダーコート層と透明導電層の間には、さらに酸素欠損を有する金属酸化物層を第４アンダーコート層として有してもよい。第４アンダーコート層としては、上記第２アンダーコート層と同一のものを採用できる。前記構成にすることで、第３アンダーコート層と透明導電層との密着性を向上でき、耐湿熱性をより向上できる。

[0077] ＜透明導電層＞

透明導電層３の構成材料は特に限定されず、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１種の金属の金属酸化物が好適に用いられる。当該金属酸化物には、必要に応じて、さらに上記群に示された金属原子を含んでいてもよい。例えばインジウム－スズ複合酸化物（ＩＴＯ）、アンチモン－スズ複合酸化物（ＡＴＯ）などが好ましく用いられ、ＩＴＯが特に好ましく用いられる。

[0078] 透明導電層３の表面粗さＲａは０．１ｎｍ以上１．６ｎｍ以下である。表面粗さＲａの上限は１．５ｎｍ以下が好ましく、１．３ｎｍ以下がより好ましく、１．２ｎｍ以下がさらに好ましい。表面粗さＲａの下限は、０．３以上ｎｍが好ましい。表面粗さＲａが０．１ｎｍよりも小さいと、フィルム同士のブロッキングが起こりやすく、透明度等の外観が悪くなったり、加工不良を起こしたりする可能性がある。また、表面粗さＲａが１．６ｎｍより大きいと、比抵抗及び耐湿熱性が悪化する傾向にある。

[0079] 透明導電層３は、結晶質であることが好ましい。結晶質とすることで、薄膜であったとしても比抵抗が低く、湿熱耐久性を有する透明導電層とすることができる。この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。結晶質は、非晶質と比較してエネルギー的に安定な構造をとるため、湿熱環境下に長期間暴露した場合であっても、比抵抗の変化を抑制できると考えられる。

[0080] 透明導電層３が結晶質膜であることは、透明導電層３がＩＴＯ膜である場合は、２０℃の塩酸（濃度５重量％）に１５分間浸漬した後、水洗・乾燥し、１５ｍｍ程度の間の端子間抵抗を測定することで判断できる。本明細書においては、塩酸（２０℃、濃度：５重量％）への浸漬・水洗・乾燥後に、１５ｍｍ間の端子間抵抗が１０ｋΩ以下である場合、ＩＴＯ膜の結晶転化が完了したものとする。

[0081] 透明導電層が非晶質である場合、加熱処理により結晶転化することができる。結晶転化のための加熱温度及び加熱時間は、確実に透明導電層を結晶化できる条件であればよい。生産性の観点からは、通常、１５０℃、４５分以下が好ましく、１５０℃、３０分以下がより好ましい。

[0082] 透明導電層を結晶転化することにより、表面抵抗値を低下させることができる。結晶質の透明導電層の表面抵抗値は、４０Ω／□～２００Ω／□が好ましく、４０Ω／□～１５０Ω／□がより好ましく、４０Ω／□～１４０Ω／□であることがさらに好ましい。

[0083] 結晶質の透明導電層３は、比抵抗値として１．１×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ以上３．８×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ以下の低い値を有していればよい。比抵抗値は、１．１×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ以上３．５×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ以下であるのが好ましく、１．１×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ以上３．４×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ以下であるのがより好ましく、１．１×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ以上３．２×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ以下であるのがさらに好ましい。

[0084] 透明導電層３の構成材料としてＩＴＯ（インジウムースズ複合酸化物）が用いられる場合、該金属酸化物中の酸化スズ（SnO_2）含有量が、酸化スズ及び酸化インジウム（In_2O_3）の合計量に対して、０．５重量％～１５重量％であることが好ましく、３～１５重量％であることが好ましく、５～１２重量％であることがより好ましく、６～１２重量％であることがさらに好

ましい。酸化スズの量が少なすぎると、ＩＴＯ膜の耐久性に劣る場合がある。また、酸化スズの量が多すぎると、ＩＴＯ膜が結晶化され難くなり、透明性や抵抗値の安定性が十分でない場合がある。

[0085] 本明細書中における“ＩＴＯ”とは、少なくともインジウム（Ｉｎ）とスズ（Ｓｎ）とを含む複合酸化物であればよく、これら以外の追加成分を含んでもよい。追加成分としては、例えば、Ｉｎ、Ｓｎ以外の金属元素が挙げられ、具体的には、Ｚｎ、Ｇａ、Ｓｂ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ｚｒ、Ｍｇ、Ａｌ、Ａｕ、Ａｇ、Ｃｕ、Ｐｄ、Ｗ、Ｆｅ、Ｐｂ、Ｎｉ、Ｎｂ、Ｃｒ、Ｇａ、及び、これらの組み合わせが挙げられる。追加成分の含有量は特に制限されないが、３重量％以下としてよい。

[0086] 透明導電層３は、互いにスズの存在量が異なる複数のインジウムースズ複合酸化物層が積層された構造を有していてもよい。この場合、ＩＴＯ膜は２層でも３層以上であってもよい。

[0087] 透明導電層３が、フィルム基材１側から、第１のインジウムースズ複合酸化物層及び第２のインジウムースズ複合酸化物層がこの順で積層された２層構造を有する場合、第１のインジウムースズ複合酸化物層における酸化スズ含有量は、酸化スズ及び酸化インジウムの合計量に対し６重量％～１５重量％であることが好ましく、６～１２重量％であることがより好ましく、６．５～１０．５重量％であることがさらに好ましい。また、第２のインジウムースズ複合酸化物層における酸化スズ含有量は、酸化スズ及び酸化インジウムの合計量に対し０．５重量％～５．５重量％であることが好ましく、１～５．５重量％であることがより好ましく、１～５重量％であることがさらに好ましい。各ＩＴＯ膜のスズの量を上記範囲内とすることにより、加熱による結晶転化時間が短く、比抵抗の低い透明導電膜を作成することができる。

[0088] 透明導電層３が、フィルム基材１側から、第１のインジウムースズ複合酸化物層、第２のインジウムースズ複合酸化物層及び第３のインジウムースズ複合酸化物層がこの順で積層された３層構造を有する場合、第１のインジウムースズ複合酸化物層における酸化スズ含有量は、酸化スズ及び酸化インジ

ウムの合計量に対し０．５重量％～５．５重量％であることが好ましく、１～４重量％であることがより好ましく、２～４重量％であることがさらに好ましい。また、第２のインジウム－スズ複合酸化物層における酸化スズ含有量は、酸化スズ及び酸化インジウムの合計量に対し６重量％～１５重量％であることが好ましく、７～１２重量％であることがより好ましく、８～１２重量％であることがさらに好ましい。また、第３のインジウム－スズ複合酸化物層における酸化スズ含有量は、酸化スズ及び酸化インジウムの合計量に対し０．５重量％～５．５重量％であることが好ましく、１～４重量％であることがより好ましく、２～４重量％であることがさらに好ましい。各ＩＴＯ膜のスズの量を上記範囲内とすることにより、比抵抗が小さく、しかも、結晶転化が容易な透明導電膜を作成することができる。

[0089] 透明導電層３の厚み（積層構造の場合は総厚）は、１５ｎｍ以上４０ｎｍ以下が好ましく、１５ｎｍ以上３５ｎｍ以下がより好ましく、１５ｎｍ以上３０ｎｍ未満が更に好ましい。前記範囲にすることにより、タッチパネル用途に好適に適用することができる。

[0090] 透明導電層３の形成方法は特に限定されず、透明導電層３を形成する材料や必要とする膜厚に応じて適宜の方法を採用し得る。膜厚の均一性や成膜効率の観点からは、化学気相成長法（ＣＶＤ）や物理気相成長法（ＰＶＤ）等の真空成膜法が好適に採用される。中でも、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法等の物理気相成長法が好ましく、スパッタリング法が特に好ましい。

[0091] 長尺状の積層体を得る観点から、透明導電層３の成膜は、例えばロール・トウー・ロール法等によりフィルム基材を搬送させながら行われることが好ましい。

[0092] スパッタターゲットとしては、上記ＩＴＯ組成を有するターゲットを好適に用いることができる。スパッタ成膜にあたり、まず、スパッタ装置内の真空度（到達真空度）を好ましくは１×１０$^{-3}$Ｐａ以下、より好ましくは１×１０$^{-4}$Ｐａ以下となるまで排気して、スパッタ装置内の水分や基材から発生

する有機ガスなどの不純物を取り除いた雰囲気とすることが好ましい。水分や有機ガスの存在は、スパッタ成膜中に発生するダングリングボンドを終結させ、ＩＴＯ等の導電性酸化物の結晶成長を妨げるからである。

[0093] このように排気したスパッタ装置内に、Ａｒ等の不活性ガスとともに、必要に応じて反応性ガスである酸素ガス等を導入して、基材を搬送させながら、１Ｐａ以下の減圧下でスパッタ成膜を行う。成膜時の圧力は０．０５Ｐａ～１Ｐａであることが好ましく、０．１Ｐａ～０．７Ｐａであることがより好ましい。成膜圧力が高すぎると成膜速度が低下する傾向があり、逆に圧力が低すぎると放電が不安定となる傾向がある。

[0094] ＩＴＯをスパッタ成膜する際の基材温度は－１０℃～１９０℃であることが好ましく、－１０℃～１５０℃であることがより好ましい。

[0095] フィルム基材１の透明導電層３形成面と反対側の面には、必要に応じてハードコート層や易接着層、ブロッキング防止層等が設けられていてもよい。

実施例

[0096] 以下、本発明に関し実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。また、各例中、部は特記がない限りいずれも重量基準である。

[0097]（実施例１）

（第１アンダーコート層の形成）

アクリル系樹脂と酸化ジルコニウム粒子（平均粒径２０ｎｍ）とが混合されてなるＵＶ硬化型樹脂組成物を、固形分濃度が５重量％となるようにメチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）で希釈した。得られた希釈組成物を、厚み５０μｍのＰＥＴフィルム（三菱樹脂製、商品名「ダイアホイル」）からなる高分子フィルム基材の一方主面に塗布乾燥し、ＵＶ照射にて硬化させ、膜厚０．５μｍ（５００ｎｍ）の有機アンダーコート層を形成した。

[0098] （第２アンダーコート層及び第３アンダーコート層の形成）

上記有機アンダーコート層上に、ＡＣ／ＭＦ電源を用いたスパッタリング法により第２アンダーコート層及び第３アンダーコート層を順次形成した。

第２アンダーコート層は、Ａｒを導入した気圧０．３Ｐａの真空雰囲気に、インピーダンス制御によりO_2を導入しながら（Ａｒ：O_2＝１００：１）、Ｓｉターゲット（三井金属鉱業社製）をスパッタリングすることにより、第１アンダーコート層上に形成した。得られた第２アンダーコート層は、厚み３ｎｍのSiO_x（ｘ＝１．５）層であった。第３アンダーコート層は、Ａｒを導入して０．２Ｐａとした真空雰囲気に、インピーダンス制御によりO_2を導入しながら（Ａｒ：O_2＝１００：４０）、Ｓｉターゲット（三井金属鉱業社製）をスパッタリングすることにより、前記第２アンダーコート層上に形成した。得られた第３アンダーコート層は、厚み２０ｎｍのSiO_2膜であった。

[0099] （透明導電層の形成）

さらに、上記第３アンダーコート層上に、１０重量％の酸化スズと９０重量％の酸化インジウムとの焼結体をターゲットとして用いて、Ａｒ：O_2＝９９：１の気圧０．３Ｐａの真空雰囲気下で、水平磁場を３０ｍＴとするＤＣマグネトロンスパッタリング法により、厚み２４ｎｍのインジウム－スズ複合酸化物層からなる透明導電層を形成した。以上の手順で、非晶質の透明導電層を含む透明導電性フィルムを作製した。作製した透明導電性フィルムは、１５０℃温風オーブンにて４５分加熱し、透明導電層の結晶転化処理を行い、結晶質の透明導電層を含む透明導電性フィルムを作製した。

[0100] 得られた上記透明導電性フィルムを、濃度５重量％の塩酸に１５分間浸漬した後、水洗・乾燥し、透明導電層表面の任意の３箇所について１５ｍｍ間の端子間抵抗をテスタにて測定した。表面抵抗の測定値はいずれの箇所も１０ｋΩ以下であり、透明導電層の結晶転化は完了していた。

[0101] （実施例２）

第１アンダーコート層の厚みを０．０８μｍとしたこと以外は、実施例１と同様にして透明導電性フィルムを作製した。

[0102] （実施例３）

第１アンダーコート層の厚みを０．０６μｍとしたこと以外は、実施例１

と同様にして透明導電性フィルムを作製した。

[0103] （実施例４）

透明導電層を、下記手順に従って２層構成としたこと以外は、実施例１と同様にして透明導電性フィルムを作製した。

[0104] 具体的には、１０重量％の酸化スズと９０重量％の酸化インジウムとの焼結体をターゲットとして用いて、Ａｒ：O_2＝９９：１の気圧０．３Ｐａの真空雰囲気下で、水平磁場を３０ｍＴとするＤＣマグネトロンスパッタリング法により、厚み２２ｎｍのインジウム－スズ複合酸化物層からなる第１透明導電膜を形成し、前記第１透明導電膜上に、３重量％の酸化スズと９７重量％の酸化インジウムとの焼結体をターゲットとして用いて、Ａｒ：O_2＝９９：１の気圧０．３Ｐａの真空雰囲気下で、水平磁場を３０ｍＴとするＤＣマグネトロンスパッタリング法により、厚み２ｎｍのインジウム－スズ複合酸化物層からなる第２透明導電膜を形成した。

[0105] （実施例５）

水平磁場を１００ｍＴとしたこと以外は、実施例４と同様にして透明導電性フィルムを作製した。

[0106] （実施例６）

Ａｒを導入して０．１５Ｐａとした真空雰囲気に、インピーダンス制御によりO_2を導入しながら（Ａｒ：O_2＝１００：４０）第３アンダーコート層を形成したこと以外は、実施例４と同様にして透明導電性フィルムを作製した。

[0107] （実施例７）

Ａｒを導入して０．３Ｐａとした真空雰囲気に、インピーダンス制御によりO_2を導入しながら（Ａｒ：O_2＝１００：４０）第３アンダーコート層を形成したこと以外は、実施例４と同様にして透明導電性フィルムを作製した。

[0108] （比較例１）

透明導電層の結晶転化処理を未実施としたこと以外は、実施例１と同様に

して透明導電性フィルムを作製した。

[0109] （比較例２）

第１アンダーコート層の厚みを０．０４μｍとしたこと以外は、実施例２と同様にして透明導電性フィルムを作製した。

[0110] （比較例３）

第１アンダーコート層を形成しなかったこと以外は、実施例１と同様にして透明導電性フィルムを作製した。

[0111] （比較例４）

第３アンダーコートとして、シリカコート法により、シリカゾル〔コルコート（株）製の「コルコートＰ」を固形分濃度が２重量％となるようにエタノールで希釈したもの〕を塗布し、１５０℃で２分加熱乾燥して、硬化させ、厚さが２０ｎｍのＳｉＯ$_2$層を形成したこと以外は、実施例１と同様にして透明導電性フィルムを作製した。

[0112] 得られた上記透明導電性フィルムを、濃度５重量％の塩酸に１５分間浸漬した後、水洗・乾燥し、透明導電層表面の任意の３箇所について１５ｍｍ間の端子間抵抗をテスタにて測定した。表面抵抗の測定値はいずれの箇所も１０ｋΩ以上となり、透明導電層の結晶転化が完了していなかった。

[0113] （比較例５）

第３アンダーコート層を形成しなかったこと以外は、実施例１と同様にして透明導電性フィルムを作製した。

[0114] 得られた上記透明導電性フィルムを、濃度５重量％の塩酸に１５分間浸漬した後、水洗・乾燥し、透明導電層表面の任意の３箇所について１５ｍｍ間の端子間抵抗をテスタにて測定した。表面抵抗の測定値はいずれの箇所も１０ｋΩ以上となり、透明導電層の結晶転化が完了していなかった。

[0115] ＜評価＞

実施例及び比較例において作製した透明導電性フィルムに対する測定ないし評価方法は以下のとおりである。各評価結果を表１に示す。

[0116] （１）膜厚の測定

有機アンダーコート層、SiO_x膜、SiO_2膜、ＩＴＯ膜の厚みは、透過型電子顕微鏡（日立社製、ＨＦ－２０００）により、断面観察を行って測定した。

[0117] （２）表面粗さＲａ

表面粗さＲａは、ＡＦＭ（Ａｔｏｍｉｃ　Ｆｏｒｃｅ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ：原子間力顕微鏡）により測定した。具体的には、ＡＦＭとしてＳＰＩ３８００（セイコーインスツルメンツ社製）を用い、モード；コンタクトモード、短針；Si_3N_4製（バネ定数０．０９Ｎ／ｍ）、スキャンサイズ；１μｍ□の条件下で測定することで表面粗さＲａを確認した。

[0118] （３）透湿度

非晶質の状態の透明導電層を、２０℃の塩酸（濃度：１０重量％）に２分間浸漬することでエッチング除去し、フィルム基材とアンダーコート層との積層フィルムとし、１５０℃４５分にて加熱を行った。得られた積層フィルムの透湿度を、ＪＩＳ　Ｋ７１２９：２００８　附属書Ｂに準じ、試験装置「ＰＥＲＭＡＴＲＡＮ　Ｗ３／３３（ＭＯＣＯＮ社製）」を用いて、下記試験条件により測定した。

試験温度：４０℃

試験湿度：９０％ＲＨ

透過方向：アンダーコート層面をセンサ側に配置

[0119] （４）結晶質ＩＴＯ膜の比抵抗の測定

得られた結晶質の透明導電層の表面抵抗（Ω／□）をＪＩＳ　Ｋ７１９４（１９９４年）に準じて四端子法により測定した。上記（１）膜厚の測定にて求めた透明導電層の厚みと前記表面抵抗から比抵抗を算出した。

[0120] （５）耐湿熱特性

得られた結晶質の透明導電層の表面抵抗値を上記（４）に記載の手順で測定し、これを初期の表面抵抗値Ｒ０とした。つぎに、８５℃、８５％ＲＨに設定した恒温恒湿機（エスペック社製、ＬＨＬ－１１３）に５００時間放置した際の表面抵抗値Ｒ５００を測定した。これらより抵抗変化率としてＲ５

ＯＯ／ＲＯを求めた。

[0121]

[表1]

	アンダーコート層			ITO		透湿度	表面粗さ（Ra）		比抵抗	湿熱試験
	第1層 (μm)	第2層 (nm)	第3層 (nm)	第1層 (nm)	第2層 (nm)	g/m^2·day	第1アンダーコート層 (nm)	ITO (nm)	×10^{-4} (Ω·cm)	R500/R0
実施例1	0.5	3	20	24	—	0.2	0.6	1.0	3.4	1.2
実施例2	0.08	3	20	24	—	0.2	0.7	1.1	3.4	1.3
実施例3	0.06	3	20	24	—	0.2	0.9	1.3	3.6	1.4
実施例4	0.5	3	20	22	2	0.2	0.6	1.0	3.2	1.2
実施例5	0.5	3	20	22	2	0.2	0.6	1.0	2.1	1.2
実施例6	0.5	3	20	22	2	0.1	0.6	1.0	3.2	1.1
実施例7	0.5	3	20	22	2	0.6	0.6	1.0	3.2	1.2
比較例1	0.5	3	20	24	—	0.2	0.6	1.0	7.2	1.7
比較例2	0.04	3	20	24	—	0.2	1.4	1.8	4.0	1.6
比較例3	—	3	20	24	—	0.2	—	2.2	4.1	1.7
比較例4	0.5	3	20(湿式)	24	—	10	0.5	0.8	4.7	1.6
比較例5	0.5	3	—	24	—	10	0.6	0.9	4.4	1.6

[0122] 実施例の透明導電性フィルムでは、比抵抗及び耐湿熱性のいずれも良好な結果であった。一方、比較例では、比抵抗及び耐湿熱性のいずれもが劣る結果となった。

符号の説明

[0123]

１ フィルム基材

２１ 第１アンダーコート層

２２ 第２アンダーコート層

２３ 第３アンダーコート層

３ 透明導電層

１０ 透明導電性フィルム

請求の範囲

[請求項1] 透明なフィルム基材と、

少なくとも３層のアンダーコート層と、

結晶質の透明導電層と

をこの順で備える透明導電性フィルムであって、

前記少なくとも３層のアンダーコート層は、前記フィルム基材側から

湿式塗工法により形成されている第１アンダーコート層と、

酸素欠損を有する金属酸化物層である第２アンダーコート層と、

化学量論組成の金属酸化物層である第３アンダーコート層と

を含み、

前記透明導電層の表面粗さＲａは０．１ｎｍ以上１．６ｎｍ以下であり、

前記透明導電層の比抵抗は１．１×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ以上３．８×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ以下である透明導電性フィルム。

[請求項2] 前記第２アンダーコート層及び第３アンダーコート層は、スパッタリング法により形成されている請求項１に記載の透明導電性フィルム。

[請求項3] 前記フィルム基材と前記少なくとも３層のアンダーコート層との積層体の透湿度が０．０１ｇ／ｍ^{2}・ｄａｙ以上３．０ｇ／ｍ^{2}・ｄａｙ以下である請求項１又は２に記載の透明導電性フィルム。

[請求項4] 前記第２アンダーコート層及び前記第３アンダーコート層が、互いに同種の金属元素を含む請求項１～３のいずれか１項に記載の透明導電性フィルム。

[請求項5] 前記第２アンダーコート層はSiO_x膜（ｘは１．０以上２未満）である請求項１～４のいずれか１項に記載の透明導電性フィルム。

[請求項6] 前記第３アンダーコート層はSiO_2膜である請求項１～５のいずれか１項に記載の透明導電性フィルム。

[請求項7] 前記第１アンダーコート層が有機樹脂を含む請求項１～６のいずれか１項に記載の透明導電性フィルム。

[請求項8] 前記第１アンダーコート層がさらに無機粒子を含む請求項７に記載の透明導電性フィルム。

[請求項9] 前記透明導電層の屈折率が１．８９以上２．２０以下である請求項１～８のいずれか１項に記載の透明導電性フィルム。

[請求項10] 前記第１アンダーコート層の前記第２アンダーコート層側の表面粗さＲａが０．１ｎｍ以上１．５ｎｍ以下である請求項１～９のいずれか１項に記載の透明導電性フィルム。

[請求項11] 前記フィルム基材の水分含有率が０．００１％～３．０％である請求項１～１０のいずれか１項に記載の透明導電性フィルム。

[請求項12] 前記フィルム基材の厚みが２０μｍ以上２００μｍ以下である請求項１～１１のいずれか１項に記載の透明導電性フィルム。

[請求項13] 前記フィルム基材の厚みが４０μｍ以上２００μｍ以下である請求項１～１１のいずれか１項に記載の透明導電性フィルム。

[請求項14] 前記透明導電層は、インジウムースズ複合酸化物層である請求項１～１３のいずれか１項に記載の透明導電性フィルム。

[請求項15] 前記インジウムースズ複合酸化物層における酸化スズの含有量が、酸化スズ及び酸化インジウムの合計量に対し０．５重量％～１５重量％である請求項１４に記載の透明導電フィルム。

[請求項16] 前記透明導電層は、複数のインジウムースズ複合酸化物層が積層された構造を有し、

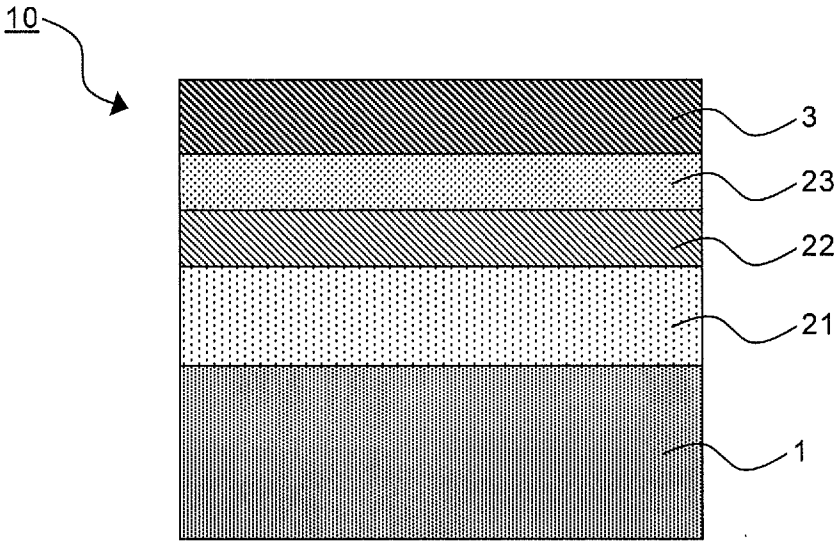
前記複数のインジウムースズ複合酸化物層のうち少なくとも２層では互いにスズの存在量が異なる請求項１～１３のいずれか１項に記載の透明導電フィルム。

[請求項17] 前記透明導電層は、前記フィルム基材側から、第１のインジウムースズ複合酸化物層及び第２のインジウムースズ複合酸化物層をこの順で有し、

前記第１のインジウム－スズ複合酸化物層における酸化スズの含有量が、酸化スズ及び酸化インジウムの合計量に対し６重量％～１５重量％であり、

前記第２のインジウム－スズ複合酸化物層における酸化スズの含有量が、酸化スズ及び酸化インジウムの合計量に対し０．５重量％～５．５重量％である請求項１６に記載の透明導電フィルム。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/061124

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01B5/14(2006.01)i, *B32B7/02*(2006.01)i, *B32B9/00*(2006.01)i, *H01B1/02*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01B5/14, B32B7/02, B32B9/00, H01B1/02

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	WO 2013/111681 A1 (Kaneka Corp.), 01 August 2013 (01.08.2013), entire text; all drawings & US 2014/0370275 A1 & CN 104067353 A & KR 10-2014-0117484 A & TW 201349308 A	1-17
A	WO 2012/063903 A1 (Kitagawa Industries Co., Ltd.), 18 May 2012 (18.05.2012), entire text; all drawings & JP 2012-103958 A & US 2013/0213703 A1 & EP 2639057 A1 & CN 103201105 A & KR 10-2013-0106861 A	1-17

☒ 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	Date of mailing of the international search report
03 July 2015 (03.07.15)	14 July 2015 (14.07.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/061124

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/112057 A1 (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 23 December 2004 (23.12.2004), entire text; all drawings & JP 4468894 B2 & US 2006/0261447 A1 & EP 1635361 A1 & CN 1809898 A	1-17
A	JP 2004-362842 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 24 December 2004 (24.12.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-17
A	WO 2014/054532 A1 (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 10 April 2014 (10.04.2014), entire text; all drawings & JP 2014-73642 A & TW 201420336 A	1-17
P,A	JP 2014-164882 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 08 September 2014 (08.09.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-17
P,A	JP 2014-124914 A (Lintec Corp.), 07 July 2014 (07.07.2014), entire text; all drawings & CN 103902096 A & KR 10-2014-0085291 A & TW 201426768 A	1-17
P,A	JP 2014-168938 A (Kaneka Corp.), 18 September 2014 (18.09.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-17

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６１１２４

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, B32B9/00(2006.01)i, H01B1/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B5/14, B32B7/02, B32B9/00, H01B1/02

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2013/111681 A1 (株式会社カネカ) 2013.08.01, 全文,全図 & US 2014/0370275 A1 & CN 104067353 A & KR 10-2014-0117484 A & TW 201349308 A	1-17
A	WO 2012/063903 A1 (北川工業株式会社) 2012.05.18, 全文,全図 & JP 2012-103958 A & US 2013/0213703 A1 & EP 2639057 A1 & CN 103201105 A & KR 10-2013-0106861 A	1-17

☑　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

「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

「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）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０３．０７．２０１５	１４．０７．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｘ　４１４５
小森　重樹
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

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2004/112057 A1（日本板硝子株式会社）2004.12.23, 全文,全図 & JP 4468894 B2 & US 2006/0261447 A1 & EP 1635361 A1 & CN 1809898 A	1-17
A	JP 2004-362842 A（日本板硝子株式会社）2004.12.24, 全文,全図 (ファミリーなし)	1-17
A	WO 2014/054532 A1（日本電気硝子株式会社）2014.04.10, 全文,全図 & JP 2014-73642 A & TW 201420336 A	1-17
P,A	JP 2014-164882 A（大日本印刷株式会社）2014.09.08, 全文,全図 (ファミリーなし)	1-17
P,A	JP 2014-124914 A（リンテック株式会社）2014.07.07, 全文,全図 & CN 103902096 A & KR 10-2014-0085291 A & TW 201426768 A	1-17
P,A	JP 2014-168938 A（株式会社カネカ）2014.09.18, 全文,全図 (ファミリーなし)	1-17