



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I737586 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：104137941

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 17 日

(51)Int. Cl. : **B32B7/02 (2019.01)****H01B5/14 (2006.01)****G02B1/10 (2015.01)**

(30)優先權：2014/11/20 日本

2014-235284

2015/10/26 日本

2015-209739

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

日本

(72)發明人：藤野望 FUJINO, NOZOMI (JP)；加藤大貴 KATO, DAIKI (JP)；梨木智剛 NASHIKI, TOMOTAKE (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 103421437A

JP 2002-210861A

JP 2005-166427A

US 2009/0016209A1

US 2013/0280554A1

審查人員：蔡豐欽

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：7 共 43 頁

(54)名稱

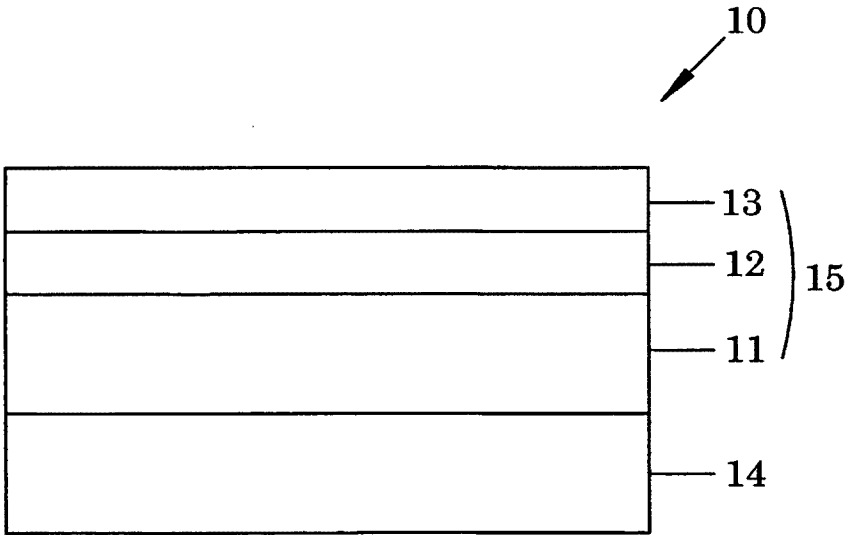
附有保護膜之透明導電性膜

(57)摘要

本發明實現一種附有保護膜之透明導電性膜，其耐擦傷性較高，且於製成片材狀時不會產生問題之程度之捲曲。

本發明係一種附有保護膜之透明導電性膜 10，其具備透明導電性膜 15 及保護膜 14，該透明導電性膜 15 具備膜基材 11、形成於膜基材 11 之一主面之光學調整層 12、及形成於光學調整層 12 上之透明導電層 13，該保護膜 14 貼合於膜基材 11 之與透明導電層 13 為相反側之主面，且透明導電性膜 15 及保護膜 14 具有於主面內之至少一方向熱收縮之特性，透明導電性膜 15 之主面內之最大熱收縮率(%)的絕對值較保護膜 14 之主面內之最大熱收縮率(%)的絕對值小，其差為 0.05%~0.6%。

指定代表圖：



符號簡單說明：

10 . . . 附有保護膜之透明導電性膜

11 . . . 膜基材

12 . . . 光學調整層

13 . . . 透明導電層

14 . . . 保護膜

15 . . . 透明導電性膜

圖1

I737586

發明摘要

※ 申請案號 : 104137941

※ 申請日 : 104年11月17日

※IPC 分類 : **B32B 7/02** (2019.01)
H01B 5/14 (2006.01)
G02B 1/10 (2015.01)

【發明名稱】

附有保護膜之透明導電性膜

TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM WITH PROTECTIVE FILM

【中文】

本發明實現一種附有保護膜之透明導電性膜，其耐擦傷性較高，且於製成片材狀時不會產生問題之程度之捲曲。

本發明係一種附有保護膜之透明導電性膜10，其具備透明導電性膜15及保護膜14，該透明導電性膜15具備膜基材11、形成於膜基材11之一主面之光學調整層12、及形成於光學調整層12上之透明導電層13，該保護膜14貼合於膜基材11之與透明導電層13為相反側之主面，且透明導電性膜15及保護膜14具有於主面內之至少一方向熱收縮之特性，透明導電性膜15之主面內之最大熱收縮率(%)的絕對值較保護膜14之主面內之最大熱收縮率(%)的絕對值小，其差為0.05%~0.6%。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- | | |
|----|--------------|
| 10 | 附有保護膜之透明導電性膜 |
| 11 | 膜基材 |
| 12 | 光學調整層 |
| 13 | 透明導電層 |
| 14 | 保護膜 |
| 15 | 透明導電性膜 |

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

附有保護膜之透明導電性膜

TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM WITH PROTECTIVE FILM

【技術領域】

本發明係關於一種附有保護膜之透明導電性膜。

【先前技術】

自先前以來，已知有於膜基材之一主面具備光學調整層與透明導電層之透明導電性膜。透明導電性膜使用於觸控面板等。作為提高透明導電性膜之耐擦傷性之方法之一例，有藉由以濺鍍法所代表之乾式成膜法形成光學調整層之方法。透明導電性膜代表性的是以於長條之膜基材上連續地進行各層之成膜之輥對輥方式而製造。

透明導電性膜自捲繞成捲狀之狀態被切斷為特定形狀尺寸之片材狀，且有時於實施用以使透明導電層結晶化之加熱處理之後，進行藉由圖案化或蝕刻而形成微細之配線之後加工。此時，為容易地進行透明導電性膜之片材之操作，於專利文獻1(日本專利第5245893號)中揭示有於膜基材之另一主面設置保護膜之技術。

然而，上述耐擦傷性優異之附有保護膜之透明導電性膜之片材，存在自加熱處理後隨時間經過而產生捲曲(翹曲)，且捲曲慢慢變大之問題。若捲曲變大，則附有保護膜之透明導電性膜之片材於觸控面板器件之製造步驟(例如透明導電層之加熱結晶化步驟或與其他材料之貼合步驟)中之操作變得困難。先前之觸控面板多為以行動電話所代表之小型之應用，故慣例係以小型尺寸(例如為10 cm×10 cm)之片材評估捲曲，並未顯現捲曲之問題，但近年，伴隨觸控面板之大型

化(例如為A4尺寸以上)，易較大地出現捲曲，從而顯現捲曲之問題。例如，將同一附有保護膜之透明導電性膜切斷為10 cm×10 cm與50 cm×50 cm之尺寸，並分別實施捲曲評估之結果有如下情形：即便10 cm×10 cm尺寸之片材之捲曲為充分小之水準(例如5 mm)，但50 cm×50 cm之片材之捲曲亦非常大(例如20 mm)。

另一方面，自先前以來有藉由以塗佈法所代表之濕式成膜法形成有光學調整層之透明導電性膜。於藉由濕式成膜法形成有光學調整層之透明導電性膜中，當設置有與上述相同之保護膜時，亦幾乎不會產生如上所述之捲曲之問題。然而，藉由濕式成膜法形成有光學調整層之透明導電性膜存在耐擦傷性較低之問題。因此，要求一種耐擦傷性較高、而且不會產生捲曲之問題之透明導電性膜。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利第5245893號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明之目的在於實現一種透明導電性膜，其耐擦傷性較高，且於製成片材狀之情形時不會產生成為問題之程度之捲曲。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人對上述課題進行努力研究之結果發現，藉由使透明導電性膜之最大熱收縮率之絕對值為較保護膜之最大熱收縮率之絕對值小之特定範圍而可解決上述課題，從而完成本發明。透明導電性膜之熱收縮率有時會根據主面內之方向而不同。該情形時，使用主面內之最大熱收縮率作為透明導電性膜之熱收縮率。保護膜之熱收縮率亦相同。

(1)本發明之附有保護膜之透明導電性膜具備包含積層體之透明

導電性膜，該積層體係於膜基材之一主面至少依序具備光學調整層與透明導電層。又，本發明之附有保護膜之透明導電性膜具備保護膜，其貼合於膜基材之與透明導電層為相反側之主面。光學調整層包含濺鍍膜。透明導電性膜及保護膜具有於主面內之至少一方向熱收縮之特性。透明導電性膜之主面內之最大熱收縮率(%)的絕對值較保護膜之主面內之最大熱收縮率(%)的絕對值小，其差為0.05%~0.6%。

(2)本發明之附有保護膜之透明導電性膜具備包含積層體之透明導電性膜，該積層體係於膜基材之一主面至少依序具備光學調整層與透明導電層。又，本發明之附有保護膜之透明導電性膜具備保護膜，其貼合於膜基材之與透明導電層為相反側之主面。光學調整層於厚度方向上包含碳原子之含量為0.2原子(atomic)%以下之區域。透明導電性膜及保護膜具有於主面內之至少一方向熱收縮之特性。透明導電性膜之主面內之最大熱收縮率(%)的絕對值較保護膜之主面內之最大熱收縮率(%)的絕對值小，其差為0.05%~0.6%。

(3)本發明之附有保護膜之透明導電性膜具備包含積層體之透明導電性膜，該積層體係於膜基材之一主面至少依序具備光學調整層與透明導電層。又，本發明之附有保護膜之透明導電性膜具備保護膜，其貼合於膜基材之與透明導電層為相反側之主面。光學調整層之透濕度為 $1.0 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ (天)以下。透明導電性膜及保護膜具有於主面內之至少一方向熱收縮之特性。透明導電性膜之主面內之最大熱收縮率(%)的絕對值較保護膜之主面內之最大熱收縮率(%)的絕對值小，其差為0.05%~0.6%。

(4)本發明之附有保護膜之透明導電性膜中，於將附有保護膜之透明導電性膜切割為正方形或長方形之片材之狀態下，將片材以溫度 140°C 加熱90分鐘，繼而於溫度 25°C 、相對濕度55%之環境中暴露1分鐘~4小時時所產生之捲曲之絕對值通過整個暴露時間而為片材之對

角線長之2.1%以下。

(5)本發明之附有保護膜之透明導電性膜中，於將附有保護膜之透明導電性膜切割為面積 600 cm^2 以上之正方形或長方形之片材之狀態下，將該片材以 140°C 加熱90分鐘，繼而於溫度 25°C 、相對濕度55%之環境中暴露1分鐘～4小時時所產生之捲曲之絕對值通過整個暴露時間而為15 mm以下。

(6)本發明之附有保護膜之透明導電性膜中，保護膜與膜基材之層間密接力於所有各層間之層間密接力中為最小。

(7)本發明之附有保護膜之透明導電性膜中，透明導電性膜於溫度 40°C 、相對濕度90%中之透濕度為 $1.0\text{ g/m}^2\cdot\text{day}$ 以下。

(8)本發明之附有保護膜之透明導電性膜中，關於在將附有保護膜之透明導電性膜切割為正方形或長方形之片材之狀態下，將片材以 140°C 加熱90分鐘，繼而於溫度 25°C 、相對濕度55%之環境中暴露1分鐘～4小時時所產生之捲曲之實測值，於將向透明導電性膜側之捲曲之實測值設為正值，且將向保護膜側之捲曲之實測值設為負值時，通過整個暴露時間而片材之四頂點之捲曲之實測值的平均值成為負值。

(9)本發明之附有保護膜之透明導電性膜中，於將附有保護膜之透明導電性膜切割為正方形或長方形之片材之狀態下，將片材以溫度 140°C 加熱90分鐘，繼而於溫度 25°C 、相對濕度55%之環境中暴露1分鐘～4小時時所產生的四頂點之捲曲之方向通過整個暴露時間而為向保護膜側之捲曲。

(10)本發明之附有保護膜之透明導電性膜中，膜基材及保護膜均包含聚對苯二甲酸乙二酯，且任一者之MD(Machine Direction，縱向)方向(流程方向)之熱收縮率均為最大熱收縮率。

[發明之效果]

根據本發明，可實現一種透明導電性膜，其耐擦傷性較高，且

於製成片材狀之情形時不會產生成為問題之程度之捲曲。

【圖式簡單說明】

圖1係本發明之附有保護膜之透明導電性膜之模式圖。

圖2(a)～(d)係抑制附有保護膜之透明導電性膜之捲曲之機制的說明圖。

圖3係先前之附有保護膜之透明導電性膜之第1例的模式圖。

圖4係先前之附有保護膜之透明導電性膜之第2例的模式圖。

圖5係本發明之實施例之附有保護膜之透明導電性膜的模式圖。

圖6係比較例3之附有保護膜之透明導電性膜之模式圖。

圖7係利用ESCA法之關於In、Si、O、C原子之深度分佈。

【實施方式】

[本發明之附有保護膜之透明導電性膜]

圖1中表示本發明之附有保護膜之透明導電性膜10之一例之模式圖。於圖1之附有保護膜之透明導電性膜10中，於膜基材11之一主面形成有光學調整層12，且於光學調整層12上形成有透明導電層13。於膜基材11之與透明導電層13為相反側之主面，例如藉由未圖示之黏著劑而貼合有保護膜14。將膜基材11、光學調整層12及透明導電層13之積層體稱為透明導電性膜15。透明導電性膜15及保護膜14通常由樹脂膜構成。樹脂膜藉由加熱而易產生尺寸變化，一般於主面內之至少一方向易產生熱收縮。由此，透明導電性膜15及保護膜14於主面內之至少一方向易產生熱收縮。透明導電性膜15之最大熱收縮率之絕對值較保護膜14之最大熱收縮率之絕對值小。再者，對透明導電性膜15之熱收縮率而言，厚度較厚之膜基材11之熱收縮率壓倒性地占支配地位。

膜基材11之熱收縮率有時於主面內根據方向而不同。因此，透明導電性膜15之熱收縮率有時於主面內根據方向而不同。作為透明導電性膜15之最大熱收縮率，使用主面內最大之熱收縮率。又，保護膜14

之熱收縮率有時亦於主面內根據方向而不同。關於保護膜14，亦使用主面內最大之熱收縮率作為最大熱收縮率。

附有保護膜之透明導電性膜10之最大熱收縮率較佳為0.06%~0.68%，更佳為0.10%~0.64%，進而佳為0.10%~0.54%。若最大熱收縮率為上述範圍，則即便於經過加熱步驟之情形時，亦可精度良好地實施透明導電層13之微細配線加工。

[膜基材]

膜基材11包含例如聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚烯烴、聚環烯烴、聚碳酸酯、聚醚砜、聚芳酯、聚醯亞胺、聚醯胺、聚苯乙烯、及降萘烯等。膜基材11之材質並不限定於此，但特佳為透明性、耐熱性、及機械特性優異之聚對苯二甲酸乙二醇酯。

膜基材11之厚度例如為20 μm 以上且300 μm 以下，較佳為超出40 μm 且300 μm 以下，但並不限定於此。但若膜基材11之厚度未達20 μm 則有難以操作之虞。若膜基材11之厚度超出300 μm ，則在安裝於觸控面板等時有時會產生透明導電性膜15之厚度過大之問題。

膜基材11之透濕度例如為3 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以上。雖未圖示，但於膜基材11之透明導電層13側之面與保護膜14側之面，視需要亦可具備易接著層、底塗層、或硬塗層等功能層。易接著層具有提高膜基材11與形成於膜基材11上之層(例如光學調整層12)之密接性之功能。底塗層具有調整膜基材11之反射率或光學色相之功能。硬塗層提高透明導電性膜15之耐擦傷性。上述功能層較佳為包含含有有機樹脂之組成。

膜基材11之最大熱收縮率較佳為0.05%~0.65%，更佳為0.10%~0.60%，進而佳為0.10%~0.50%。若膜基材11之最大熱收縮率未達0.05%，則透明導電層13之壓縮應力變得過小，從而有透明導電層13之耐加濕可靠性惡化之情形。若膜基材11之最大熱收縮率超出0.65%，則於將透明導電層13圖案化而形成配線時，有配線之位置精

度顯著惡化之虞。

[透明導電層]

透明導電層13係以金屬之導電性氧化物為主成分之薄膜層、或以含有主金屬與1種以上雜質金屬之複合金屬氧化物為主成分之透明薄膜層。透明導電層13只要為於可見光域具有透光性、且具有導電性者，則其構成材料並無特別限定。

透明導電層13可使用例如銦氧化物、銦錫氧化物(ITO：Indium Tin Oxide)、銦鋅氧化物(IZO：Indium Zinc Oxide)、銦鎵鋅氧化物(IGZO：Indium Gallium Zinc Oxide)等，但自低比電阻或透過色相之觀點而言，更佳為銦錫氧化物。透明導電層13既可為非晶質亦可為晶質，但更佳為晶質。

透明導電層13是否為晶質可藉由使用透過式電子顯微鏡(TEM：Transmission Electron Microscope)進行平面TEM觀察而確認。本說明書中，於25,000倍之平面TEM圖像中，於晶粒所占之面積比例為50%以下(較佳為0%以上30%以下)之情形時設為非晶質，於晶粒所占之面積比例超出50%(較佳為80%以上)時設為晶質。

晶質之透明導電層13之耐濕熱可靠性優異。晶質之透明導電層13具有晶粒界，故水易於經由粒界而通過，與非晶質之透明導電層相比可增大透濕度。透明導電層13之透濕度例如為 $1 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ (天)。又，晶質之透明導電層存在較非晶質之透明導電層之耐擦傷性差之情形，但本案之透明導電性膜15具備耐擦傷性優異之光學調整層12，故可較佳地使用晶質之透明導電層13。以低溫形成於膜基材11之銦錫氧化物層為非晶質，藉由對其加熱處理而自非晶質轉化為晶質。銦錫氧化物層藉由轉化為晶質而使表面電阻值變低。

透明導電層13之比電阻較佳為 $4 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，更佳為 $3.8 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，進而佳為 $3.5 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，最佳為 $3.3 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，

下限值例如為 $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。藉由減小透明導電層13之比電阻，亦可較佳地用作大型觸控面板之透明電極。又，若透明導電層13之比電阻較小，則無需使透明導電層之厚度過厚，從而可進而提高透明導電層13之透光率。透明導電層13若薄膜化則存在耐擦傷性惡化之情形，但本案之透明導電性膜15具備耐擦傷性優異之光學調整層12，故可較佳地使用比電阻較小之薄膜之透明導電層13。再者，透明導電層13之比電阻可使用依照JIS K7194(1994年)藉由四端子法測定之透明導電層13之表面電阻值($\Omega/\square$)、與藉由透過式電子顯微鏡測定之透明導電層13之厚度而求出。再者，透明導電層13之表面電阻值較佳為 $200 \Omega/\square$ 以下，更佳為 $150 \Omega/\square$ 以下，進而佳為 $100 \Omega/\square$ 以下，下限值例如為 $40 \Omega/\square$ 以上。若為上述範圍，則亦可較佳地用作大型觸控面板之透明電極。

[保護膜]

保護膜14包含例如聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚烯烴、聚環烯烴、聚碳酸酯、聚醚砜、聚芳酯、聚醯亞胺、聚醯胺、聚苯乙烯、及降萜烯等。保護膜14之材質並不限定於該等，但特佳為透明性、耐熱性、及機械特性優異之聚對苯二甲酸乙二酯。

保護膜14之厚度只要為可良好地進行附有保護膜之透明導電性膜10之操作之厚度，則並無特別限定，但較佳為 $20 \mu\text{m}$ 以上、 $300 \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $40 \mu\text{m}$ 以上、 $300 \mu\text{m}$ 以下。若保護膜14之厚度未達 $20 \mu\text{m}$ ，則有難以操作之虞。又，若保護膜14之厚度超出 $300 \mu\text{m}$ ，則有難以捲繞之虞。

保護膜14之厚度 T_p 與膜基材11之厚度 T_s 之比(T_s/T_p)較佳為 $0.1 \sim 3.0$ ，更佳為 $0.3 \sim 2.0$ ，進而佳為 $0.3 \sim 1.5$ 。只要 T_s/T_p 為上述範圍，則可確實地提高附有保護膜之透明導電性膜10之操作性。

保護膜14之透濕度例如為 $3 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以上。保護膜14之最大熱收

縮率較佳為0.10%~0.70%，更佳為0.15%~0.65%，進而佳為0.15%~0.55%。只要保護膜14之最大熱收縮率為上述範圍，則不存在使透明導電性膜15之各種特性惡化之虞。

保護膜14例如藉由未圖示之黏著劑而貼合於膜基材11。本發明之保護膜14於使透明導電性膜15貼合於例如觸控面板構件時，需要自膜基材11剝離。此時，若將光學調整層12自膜基材11剝離，或將透明導電層13自光學調整層12剝離，則透明導電性膜15被破壞。為防止此類情況，必須使保護膜14與膜基材11之層間密接力於所有層間密接力中為最小。作為上述層間密接力，於在將保護膜14自膜基材11剝離時不會使光學調整層12自膜基材11剝離、或不會使透明導電層13自光學調整層12剝離之範圍適當設定即可，例如較理想為3 N/50 mm以下。保護膜之剝離力可藉由基於JISZ0237之180°剝離試驗而測定。

本說明書中之保護膜14於組裝觸控面板時最終被剝離、廢棄。再者，於將膜基材11與保護膜14剝離時，較佳為於使存在於界面之黏著劑等接著於保護膜14之狀態下剝離。若以黏著劑接著於膜基材11之狀態剝離，則透明導電性膜之用途會受限定。又，即便於產生黏著劑等之不良情況之情形時(例如由加熱所致之黏著劑之發泡)，藉由成為於最終被剝離、廢棄之保護膜之側殘留黏著劑等之形態，而透明導電性膜15亦難以受到使用上之不良影響。

[光學調整層]

光學調整層12係設置於膜基材11與透明導電層13之間的用於折射率調整之層，藉由該層之存在而可使透明導電性膜15之光學特性(例如反射特性)最佳化。光學調整層12係藉由乾式成膜法而成膜於膜基材11上之乾式光學調整層，其組成包含無機氧化物，較佳為由無機氧化物構成。光學調整層12之形成方法只要為可獲得充分之耐擦傷性之乾式成膜法則無限定，但特佳為濺鍍法。以濺鍍法形成之膜與其他乾

式成膜法(例如真空蒸鍍法)相比，可穩定地獲得特別緻密之膜，故以濺鍍法形成之包含無機氧化物層之光學調整層12具有優異之耐擦傷性。

以濺鍍法成膜光學調整層12時之濺鍍氣體之壓力較佳為0.05 Pa～0.5 Pa，更佳為0.09 Pa～0.3 Pa。藉由將濺鍍氣體之壓力設為上述範圍而可形成更加緻密之膜。若濺鍍氣體之壓力超出0.5 Pa，則有無法獲得緻密之膜之虞。若濺鍍氣體之壓力低於0.05 Pa，則放電變得不穩定，從而有使透明導電性膜15之光學特性(例如透過率)惡化之虞。

光學調整層12之構成材料並未特別限定，例如為矽氧化物(一氧化矽(SiO)、二氧化矽(SiO₂，通常將其稱為氧化矽)、低氧化矽(SiO_x：x為1以上且未達2))、氧化鋁(Al₂O₃)、氧化鈮(Nb₂O₅)、氧化鋯(ZrO₂)、及氧化鈦(TiO₂)等無機氧化物。光學調整層12既可為單層之無機氧化物層，亦可為主原子不同之無機氧化物層積層複數層而成之無機氧化物層積層體。包含無機氧化物而成之乾式光學調整層12較濕式光學調整層22(下述圖3)之耐擦傷性高，故可抑制透明導電層13之微細之配線圖案因擦傷而斷線。

為形成耐擦傷性優異之光學調整層12，光學調整層12之透濕度例如為1.0 g/m²·day以下，較佳為0.8 g/m²·day以下，更佳為0.6 g/m²·day以下，進而佳為0.4 g/m²·day以下，又，例如為0.001 g/m²·day以上，較佳為0.01 g/m²·day以上。此係較膜基材11或保護膜14之透濕度小約1位數以上之水準。若光學調整層12之透濕度為上述範圍，則無機氧化物層之膜密度充分高，故可獲得充分之耐擦傷性。若光學調整層12之透濕度小於0.001 g/m²·day，則無機氧化物層之膜密度變得過高，從而硬度過高而有耐彎曲性惡化之虞。又，若光學調整層12之透濕度超出1.0 g/m²·day，則有膜密度不足而耐擦傷性惡化之虞。再者，較佳為光學調整層12之透濕度於構成透明導電性膜15之層中為最

低，藉此可獲得膜密度充分高之光學調整層12，從而可獲得耐擦傷性優異之透明導電性膜15。

較佳為光學調整層12具有實質上不包含除構成無機氧化物之無機原子及氧原子以外之雜質原子之區域，具體而言較佳為具有碳原子為0.2原子%以下之區域。光學調整層12中有可能包含之碳原子例如係源自膜基材11或以濕式施工法形成於膜基材11之硬塗層(未圖示)之雜質原子。又，濕式光學調整層22(下述圖3)有包含源自有機樹脂之碳原子之情形。

於本說明書中，碳原子為0.2原子%以下之區域之有無係藉由以X射線光電子分光法(通稱ESCA：Electron Spectroscopy for Chemical Analysis，電子光譜化學分析)進行深度分佈測定而判斷。

碳原子使光學調整層12之膜密度降低而導致耐擦傷性降低。藉由使光學調整層12具有碳原子為0.2原子%以下之區域而可獲得充分之耐擦傷性。光學調整層12中包含之碳原子越少越佳，但於X射線光電子分光法中，若碳原子為0.2原子%以下，則成為裝置檢測極限以下之水準，從而有無法檢測之情形。因此，於本說明書中，若碳原子為0.2原子%以下，則判斷為實質上不含有雜質原子。將光學調整層12之總厚度(即乾式光學調整層之總厚度)設為100%時的碳原子為0.2原子%以下之區域之厚度之比例例如為10%以上，較佳為15%以上，更佳為20%以上，進而佳為25%以上，最佳為30%以上。將「碳原子為0.2原子%以下之區域」之求法之詳情記載於[光學調整層內之雜質原子(碳原子)之存在區域之評估]欄。碳原子為0.2原子%以下之區域之比例係藉由求出乾式光學調整層之總厚度A(nm)、與於乾式光學調整層內檢測出碳原子之區域之厚度B(nm)，且對式「 $100 - (B/A) \times 100$ 」(單位：%)進行計算而求出。若碳原子為0.2原子%以下之區域為10%以上，則可獲得充分之耐擦傷性。碳原子為0.2原子%以下之區域之比例越高越

佳，但就分析上之問題而言，例如於光學調整層12之膜基材11附近會檢測出構成膜基材11之碳原子，故實質上無法獲得100%之分析結果。碳原子為0.2原子%以下之區域之上限值例如為90%。

不包含雜質原子之光學調整層12例如係藉由於不將膜基材11加熱至過度之溫度之狀態下形成而可較佳地獲得。例如，一面將膜基材11之與形成光學調整層12之側為相反側冷卻至 $-20^{\circ}\text{C} \sim 15^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $-20^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ ，一面形成光學調整層12。藉由於使膜基材11冷卻之狀態下形成光學調整層12而可抑制膜基材中包含之氣體成分之釋出，從而光學調整層12中難以包含雜質原子。

光學調整層12之厚度例如為1 nm以上，較佳為5 nm以上，更佳為8 nm以上，進而佳為10 nm以上，又，為200 nm以下，較佳為100 nm以下，更佳為80 nm以下，最佳為50 nm以下。若光學調整層12之厚度未達1 nm，則有透明導電性膜15之耐擦傷性不足之情形。若光學調整層12之厚度超出200 nm，則有透明導電性膜15之耐彎曲性惡化之虞。

[透明導電性膜之透濕度]

透明導電性膜15於溫度 40°C 、相對濕度90%中之透濕度較佳為 $1.0 \text{ g/m}^2\cdot\text{day}$ 以下，更佳為 $0.5 \text{ g/m}^2\cdot\text{day}$ 以下。若透濕度超出 $1.0 \text{ g/m}^2\cdot\text{day}$ ，則有透明導電層13之耐加濕可靠性惡化之情形。

[透明導電性膜之最大熱收縮率與保護膜之最大熱收縮率之差]

透明導電性膜15之最大熱收縮率之絕對值、與保護膜14之最大熱收縮率之絕對值之差較佳為 $0.05\% \sim 0.6\%$ ，更佳為 $0.05\% \sim 0.5\%$ ，進而佳為 $0.05\% \sim 0.4\%$ ，最佳為 $0.1\% \sim 0.4\%$ 。藉由如此般，可將附有保護膜之透明導電性膜10之片材之捲曲控制於適當之範圍。膜基材11及保護膜14之最大熱收縮率有時會因膜基材11及保護膜14之材料、延伸歷程、方向等而為負(熱膨脹)。因此，以最大熱收縮率之絕對值進

行比較。

較佳為透明導電性膜15之主面內之最大熱收縮率與透明導電性膜15之主面內之最大尺寸變化率之絕對值相等。透明導電性膜15存在如下情形，即於主面內，於一方向(例如MD：Machine Direction，縱向)顯示熱收縮，且於另一方向(例如TD：Transverse Direction，橫向)顯示熱膨脹。所謂最大熱收縮率與最大尺寸變化率之絕對值相等係指最大熱收縮率之絕對值較最大熱膨脹率之絕對值大。

例如，透明導電性膜15於在主面內於MD顯示最大熱收縮率1.0%，且於TD顯示最大熱膨脹率0.5%之情形時，最大熱收縮率(1.0%)較最大熱膨脹率(0.5%)大，且最大熱收縮率與最大尺寸變化率之絕對值相等。

所謂最大熱收縮率與最大尺寸變化率之絕對值相等係指熱收縮率之值為正值(並非為熱膨脹)，且表示由加熱所致之尺寸變化之支配性原因為熱收縮。於在透明導電性膜15之主面內尺寸變化之支配性原因為熱收縮之情形時，不存在伴隨尺寸變化而於透明導電層13產生龜裂之虞。

保護膜14之主面內之最大熱收縮率亦與透明導電性膜15同樣地，較佳為與保護膜14之主面內之最大尺寸變化率之絕對值相等。藉由如此設計，即便於將保護膜14與透明導電性膜15貼合之情形時，亦無於透明導電層13產生龜裂之虞。

透明導電性膜15之最大熱收縮率(實質上為膜基材11之最大熱收縮率)與保護膜14之最大熱收縮率之差係藉由使各者之形成條件不同而獲得。例如，即便於膜基材11與保護膜14同樣包含聚對苯二甲酸乙二酯(PET)，且各者之厚度相同之情形時，只要各者之延伸條件不同亦可使最大熱收縮率不同。

對先前之附有保護膜之透明導電性膜產生捲曲之機制進行說

明，其次，對本發明之附有保護膜之透明導電性膜之捲曲變小之機制進行說明。

圖3係先前之附有保護膜之透明導電性膜20之第1例的模式圖。於圖3之先前之附有保護膜之透明導電性膜20中，於膜基材21之一主面形成有濕式光學調整層22，且於濕式光學調整層22上形成有透明導電層23。將膜基材21、濕式光學調整層22及透明導電層23之積層體稱為透明導電性膜25。於膜基材21之與透明導電層23為相反側之主面貼合有保護膜24。所謂濕式光學調整層22係將有機樹脂材料(例如丙烯酸樹脂)溶解於溶劑(例如甲基異丁基酮)中並塗佈(濕式施工法)於膜基材21上而形成之光學調整層(例如為用於折射率之調整之層)。

於先前之附有保護膜之透明導電性膜20之第1例中，以使膜基材21之熱收縮率與保護膜24之熱收縮率大致相等之方式設計。由於膜基材21與保護膜24之熱收縮率大致相等，故幾乎不會因溫度變化而產生附有保護膜之透明導電性膜20之片材之捲曲。

於先前之附有保護膜之透明導電性膜20之第1例中，濕式光學調整層22之透濕度非常大。因此，自空氣中通過透明導電層23與濕式光學調整層22而被吸收於膜基材21之水之吸收速度、與自空氣中被直接吸收於保護膜24之水之吸收速度之差較小。膜基材21與保護膜24均吸水膨脹，但因膜基材21之吸水速度與保護膜24之吸水速度之差較小，故膜基材21與保護膜24以相同之方式吸水膨脹。因此，藉由吸水膨脹而產生之附有保護膜之透明導電性膜20之片材之捲曲較小。由此，先前之附有保護膜之透明導電性膜20之第1例的片材無論因溫度變化還是因吸水膨脹而產生之捲曲均較小，故不會產生捲曲之問題。然而，於先前之附有保護膜之透明導電性膜20之第1例中，存在耐擦傷性較低之問題。

圖4表示先前之附有保護膜之透明導電性膜30之第2例的模式

圖。為解決先前之附有保護膜之透明導電性膜20之第1例之耐擦傷性較低的問題，於先前之附有保護膜之透明導電性膜30之第2例中，使用耐擦傷性較高之乾式光學調整層32。

於圖4之附有保護膜之透明導電性膜30中，於膜基材31之一主面形成有乾式光學調整層32，於乾式光學調整層32上形成有透明導電層33。將膜基材31、乾式光學調整層32及透明導電層33之積層體稱為透明導電性膜35。於膜基材31之與透明導電層33為相反側之主面貼合有保護膜34。乾式光學調整層32例如係以濺鍍法(乾式施工法)形成之二氧化矽(SiO_2)層。

於先前之附有保護膜之透明導電性膜30之第2例中，亦以使膜基材31之熱收縮率與保護膜34之熱收縮率大致相等之方式設計。由於膜基材31與保護膜34之熱收縮率大致相等，故幾乎不會因溫度變化而產生附有保護膜之透明導電性膜30之片材之捲曲。

乾式光學調整層32之透濕度較濕式光學調整層22之透濕度小約1位數以上。例如，濕式光學調整層22之透濕度為 $20 \text{ g/m}^2\cdot\text{day} \sim 300 \text{ g/m}^2\cdot\text{day}$ 左右，相對於此，乾式光學調整層32之透濕度為 $0.001 \text{ g/m}^2\cdot\text{day} \sim 1.0 \text{ g/m}^2\cdot\text{day}$ 左右。於先前之附有保護膜之透明導電性膜30之第2例中，乾式光學調整層32之透濕度較濕式光學調整層22之透濕度小1位數以上，故自空氣中通過透明導電層33與乾式光學調整層32而於單位時間被吸收於膜基材31之水之量，較自空氣中被直接吸收於保護膜34之水之量頗少。膜基材31通過保護膜34亦會吸收空氣中之水，但該情形時膜基材31吸收水之時序較保護膜34延遲。

保護膜34之吸水膨脹量較膜基材31之吸水膨脹量多，故吸水膨脹之結果，保護膜34之尺寸較膜基材31之尺寸大。因此，於附有保護膜之透明導電性膜30之片材產生由吸水膨脹所致之較大之捲曲。捲曲較大之附有保護膜之透明導電性膜30之片材於大型觸控面板器件之製

造步驟、例如透明導電層之加熱結晶化步驟或與其他材料之貼合步驟中之操作極其困難。

[本發明之捲曲抑制機制]

藉由圖2而說明本發明之附有保護膜之透明導電性膜10之片材之捲曲的抑制機制(圖2之符號與圖1共通)。再者，對圖2中透明導電性膜15及保護膜14均熱收縮(熱收縮率為正)之情形進行說明。圖2(a)係於透明導電性膜15貼合有保護膜14之附有保護膜之透明導電性膜10之片材之模式圖。該貼合係於常溫下進行。於該時間點，附有保護膜之透明導電性膜10之片材幾乎無捲曲。

圖2(b)係對附有保護膜之透明導電性膜10之片材加熱時之模式圖。附有保護膜之透明導電性膜10於製造觸控面板器件時，於任一步驟中均經過加熱步驟之情形較多。例如，觸控面板器件於面板邊框部形成引繞配線，但該配線材料常使用銀漿。銀漿包含大量溶劑，為以配線形式固化而必須進行高溫(例如140℃)之加熱。

又，透明導電層13例如於銦錫氧化物(ITO)之情形時，為使銦錫氧化物結晶化而降低表面電阻值，故必須將附有保護膜之透明導電性膜10例如以140℃進行加熱。藉由加熱而透明導電性膜15及保護膜14均熱收縮，但各者之熱收縮率不同。透明導電性膜15之熱收縮率較保護膜14之熱收縮率小，故產生圖示之方向(保護膜14方向)之捲曲。

圖2(c)表示將加熱後之附有保護膜之透明導電性膜10之片材放置於常溫之大氣中時之捲曲之變化。於本發明之附有保護膜之透明導電性膜10中，光學調整層12之透濕度非常小。因此，自空氣中通過透明導電層13與光學調整層12而被吸收於膜基材11之水之吸收速度，較自空氣中被直接吸收於保護膜14之水之吸收速度頗慢。膜基材11通過保護膜14亦會吸收空氣中之水，但該情形時，膜基材11吸收水之時序較保護膜14延遲。其結果，膜基材11與保護膜14均吸水膨脹，但因保護

膜14之吸水速度較膜基材11之吸水速度快，故保護膜14之吸水膨脹較膜基材11之吸水膨脹大。因此，藉由熱收縮而產生之圖2(b)之捲曲慢慢被矯正而如圖2(c)般成為大致平坦之捲曲較小之狀態。

若取得透明導電性膜15與保護膜14之熱收縮率之差、和透明導電性膜15與保護膜14之吸水速度之差之平衡，則可實現圖2(c)之狀態(捲曲較小之狀態)。若透明導電性膜15與保護膜14之最大熱收縮率之差過大(超出0.6%)，則藉由熱收縮而產生之剛加熱後(吸水前)之捲曲過大。因此，無法充分地藉由吸水膨脹而矯正，故吸水膨脹後亦成為圖2(b)之狀態(向保護膜14側捲曲之狀態)。相反，若透明導電性膜15與保護膜14之最大熱收縮率之差過小(未達0.05%)，則藉由熱收縮而產生之捲曲利用吸水膨脹而過度矯正，從而於吸水膨脹後會以圖2(d)之狀態(向透明導電性膜15側捲曲之狀態)較大地捲曲。

光學調整層12之透濕度為 $1.0 \text{ g/m}^2\cdot\text{day}$ 以下，透明導電性膜15之主面內之最大熱收縮率(%)的絕對值較保護膜14之主面內之最大熱收縮率(%)的絕對值小，且於其差為0.05%~0.6%時，發現可取得透明導電性膜15與保護膜14之熱收縮率之差、和透明導電性膜15與保護膜14之吸水速度之差之平衡。

透濕度為 $1.0 \text{ g/m}^2\cdot\text{day}$ 以下之光學調整層12較佳為藉由濺鍍膜而實現。

又，於光學調整層12中包含碳原子之含量為0.2原子%以下之區域，透明導電性膜15之主面內之最大熱收縮率(%)的絕對值較保護膜14之主面內之最大熱收縮率(%)的絕對值小，於其差為0.05%~0.6%時，發現可取得透明導電性膜15與保護膜14之熱收縮率之差、和透明導電性膜15與保護膜14之吸水速度之差之平衡。碳原子之含量為0.2原子%以下之區域較佳為藉由濺鍍膜而實現。

關於附有保護膜之透明導電性膜之片材(自附有保護膜之透明導

電性膜切割為之片材)之測定捲曲時之形狀，自容易明確捲曲之測定點，且於實際之製造步驟中大部分以正方形或長方形操作之觀點而言，較佳為正方形或長方形，更佳為正方形。

又，附有保護膜之透明導電性膜之片材之面積較佳為 600 cm^2 以上，更佳為 600 cm^2 以上 2500 cm^2 以下，進而佳為 620 cm^2 以上 2500 cm^2 以下，最佳為 1200 cm^2 以上 2500 cm^2 以下。捲曲測定時之附有保護膜之透明導電性膜之片材例如為A4之長方形(624 cm^2)、邊為 35 cm 之正方形(1225 cm^2)、及邊為 50 cm 之正方形(2500 cm^2)。若片材面積未達 600 cm^2 ，則即便實施捲曲試驗，亦難以確認於製造步驟中成為問題之程度之捲曲之有無。又，若片材面積超出 2500 cm^2 ，則無法藉由加熱設備均勻地加熱附有保護膜之透明導電性膜之片材，從而有捲曲之數值較大地不均之虞。

本說明書中，關於捲曲之測定，於切割出附有保護膜之透明導電性膜之片材且進行加熱處理之後，於片材之四頂點向透明導電性膜側捲曲之情形時，以使透明導電性膜為上側之狀態進行測定，於片材之四頂點向保護膜側捲曲之情形時，以使保護膜為上側之狀態進行測定。再者，存在附有保護膜之透明導電性膜之片材之四頂點中之一部分頂點之捲曲方向成為與其他頂點之捲曲方向相反的方向之情形，但該情形時，首先使透明導電性膜為上側，測定向透明導電性膜側捲曲之頂點之捲曲之實測值，其後，將片材反轉而使保護膜為上側，測定向保護膜側捲曲之頂點之捲曲之實測值。

本案之請求項及說明書中之捲曲之值只要無特別寫出之補充說明，則係指於正方形或長方形之附有保護膜之透明導電性膜之四頂點位置測定之各個捲曲之實測值的平均值。再者，捲曲之實測值係將片材之頂點向透明導電性膜側捲曲之情形(圖2(d))設為正值，且將片材之頂點向保護膜側捲曲之情形(圖2(b))設為負值。

將附有保護膜之透明導電性膜之片材以溫度 140°C 加熱90分鐘，繼而於溫度 25°C 、相對濕度55%之環境中暴露1分鐘～4小時時之捲曲之絕對值，較理想為通過整個暴露時間而為附有保護膜之透明導電性膜之片材之最大長度之2.1%以下。

於附有保護膜之透明導電性膜之片材之大小為 $50\text{ cm}\times 50\text{ cm}$ 之正方形之情形時，由於最大長度為對角線即約 70.7 cm ，故通過整個暴露時間而捲曲之絕對值較理想為 15 mm 以下(70.7 cm 之2.1%以下)。若捲曲之絕對值超出附有保護膜之透明導電性膜之片材之最大長度之2.1%，則有對附有保護膜之透明導電性膜之片材例如進行圖案化及蝕刻時之操作變得困難之虞。於附有保護膜之透明導電性膜之片材為正方形及長方形時，最大長度成為對角線。於附有保護膜之透明導電性膜之片材為不定形時，最大長度成為直徑最長之部分之長度。

將片材面積為 600 cm^2 以上且 2500 cm^2 以下之正方形或長方形之附有保護膜之透明導電性膜之片材以 140°C 加熱90分鐘，繼而於溫度 25°C 、相對濕度55%之環境中暴露1分鐘～4小時時之捲曲之絕對值，較佳為通過整個暴露時間而為 15 mm 以下。若捲曲之絕對值為 15 mm 以下，則即便為大型觸控面板器件之製造步驟，亦不會產生源自捲曲之步驟不良。

捲曲之方向如圖2(b)般，較理想為向保護膜側捲曲之狀態(捲曲為負值)。其原因在於，於將附有保護膜之透明導電性膜10之片材藉由光微影法等而圖案化及蝕刻時，將附有保護膜之透明導電性膜之片材之保護膜側吸附於真空吸附台較為方便。

以上，對本實施形態之附有保護膜之透明導電性膜進行了敘述，但本發明並不限定於記述之實施形態，可根據本發明之技術思想而進行各種變化及變更。

[實施例及比較例]

表1表示本發明之附有保護膜之透明導電性膜之實施例1~4與比較例1~4。各樣品為50 cm×50 cm(片材面積：2500 cm²)之正方形之片材。

[表1]

	透濕度 g/m ² ·day	最大熱收縮率(%)			捲曲(mm)				耐擦傷性
		透明導電性膜	保護膜	差	剛加熱後	30分鐘後	1小時後	4小時後	
實施例1	0.2	0.30	0.45	0.15	-5	-3	-2	-1	○
實施例2	0.2	0.20	0.51	0.31	-9	-7	-6	-4	○
實施例3	0.2	0.22	0.46	0.24	-6	-4	-3	-2	○
實施例4	0.6	0.22	0.46	0.24	-7	-5	-4	-2	○
比較例1	0.2	0.43	0.45	0.02	7	14	16	17	○
比較例2	0.2	0.51	0.48	-0.03	9	15	18	19	○
比較例3	25以上	0.46	0.45	-0.01	7	7	7	8	×
比較例4	6以上	0.30	0.45	0.15	-5	-4	-4	-4	×

[實施例1]

將實施例1之附有保護膜之透明導電性膜40之膜構成示於圖5(與圖1共通部分標註相同之符號)。於膜基材11之一主面上形成有硬塗層16，且於硬塗層16上形成有光學調整層12，於光學調整層12上形成有透明導電層13。將膜基材11、硬塗層16、光學調整層12及透明導電層13之積層體稱為透明導電性膜17。於膜基材11之與透明導電層13為相反側之主面貼合有保護膜14。膜基材11為厚度100 μm之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜，保護膜14為厚度120 μm之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜。硬塗層16係包含含有氧化鋯粒子與丙烯酸樹脂之紫外線硬化性樹脂之厚度0.3 μm之層。透明導電性膜17之最大熱收縮率實質上為膜基材11之最大熱收縮率。膜基材11與保護膜14之延伸條件不同。調整延伸條件而使透明導電性膜17之最大熱收縮率成為0.30%，且保護膜14之最大熱收縮率成為0.45%。

光學調整層12係包含厚度3 nm之 SiO_x ($x=1.5$)層、與形成於 SiO_x 層上之厚度17 nm之 SiO_2 層之共計厚度為20 nm的矽氧化物層。 SiO_x 層係藉由導入有氬及氧(氬：氧=100：1)之0.3 Pa之真空環境下濺射Si靶而形成於硬塗層16上。 SiO_2 層係藉由導入有氬及氧(氬：氧=100：38)之0.2 Pa之真空環境下濺射Si靶而形成於 SiO_x 層上。

透明導電層13係藉由對以90：10之重量比具有氧化銦與氧化錫之靶於導入有氬及氧(氬：氧=100：1)之0.4 Pa之真空環境下濺射而形成的厚度為22 nm之銦錫氧化物(ITO)層。將透明導電層13以140℃加熱90分鐘後之晶質之比電阻為 $3.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。再者，光學調整層12與透明導電層13係一面使膜基材11之與形成有光學調整層12之面為相反側接觸於0℃之成膜輥而將膜基材11冷卻一面形成。

[實施例2]

實施例2之附有保護膜之透明導電性膜除將透明導電性膜之最大熱收縮率設為0.20%，且將保護膜之最大熱收縮率設為0.51%之外，以與實施例1相同之方式製作。

[實施例3]

實施例3之附有保護膜之透明導電性膜除將透明導電性膜之最大熱收縮率設為0.22%，且將保護膜之最大熱收縮率設為0.46%之外，以與實施例1相同之方式製作。

[實施例4]

實施例4之附有保護膜之透明導電性膜除將構成光學調整層12之 SiO_2 層之成膜時之氣壓設為0.3 Pa之外，以與實施例3相同之方式製作。藉由改變 SiO_2 層之成膜時之氣壓而可調整 SiO_2 層之密度及透濕度。

[比較例1]

比較例1之附有保護膜之透明導電性膜除將透明導電性膜之最大

熱收縮率設為0.43%，且將保護膜之最大熱收縮率設為0.45%之外，以與實施例1相同之方式製作。

[比較例2]

比較例2之附有保護膜之透明導電性膜除將透明導電性膜之最大熱收縮率設為0.51%，且將保護膜之最大熱收縮率設為0.48%之外，以與實施例1相同之方式製作。

[比較例3]

將比較例3之附有保護膜之透明導電性膜50之膜構成示於圖6(對與圖3共通之部分標註相同之符號)。於膜基材21之一主面上形成有硬塗層26，且於硬塗層26上形成有濕式光學調整層22，於濕式光學調整層22上形成有透明導電層23。於膜基材21之與透明導電層23為相反側之主面貼合有保護膜24。膜基材21為厚度100 μm 之聚對苯二甲酸乙二酯膜，保護膜24為厚度120 μm 之聚對苯二甲酸乙二酯膜。透明導電性膜27之最大熱收縮率(實質上為膜基材21之最大熱收縮率)為0.46%，保護膜24之最大熱收縮率為0.45%，故大致相等。濕式光學調整層22係將三聚氰胺樹脂：醇酸樹脂：有機矽烷縮合物之重量比為2：2：1之熱硬化樹脂以厚度35 nm塗佈形成於硬塗層26上而成者。硬塗層26與透明導電層23以與實施例1相同之方式製作。將透明導電層23以140℃加熱90分鐘後之品質之比電阻為 $3.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[比較例4]

比較例4之附有保護膜之透明導電性膜除形成藉由電子束蒸鍍法而形成之厚度8 nm之 SiO_2 層作為乾式光學調整層之外，以與實施例1相同之方式製作。

[透濕度]

表1中記載之實施例1～4及比較例1、2、4之透濕度係於透明導電性膜(不具備保護膜)藉由蝕刻僅去除透明導電層之附有乾式光學調

整層之膜之於溫度40℃、相對濕度90%的透濕度。表1中記載之比較例3之透濕度係於透濕度更高之薄型PET膜(厚度23 μm)上，以與比較例3相同之材料及塗佈條件形成厚度0.3 μm 之硬塗層及厚度35 nm之熱硬化樹脂而製作成的附有濕式光學調整層之薄型PET膜之於溫度40℃、相對濕度90%的透濕度。

實施例1～4及比較例1、2之透濕度較低之原因在於，於實施例1～4及比較例1、2之形成條件下濺鍍成膜之乾式光學調整層之透濕度較低。比較例3之透濕度懸殊較高之原因在於，濕式光學調整層(以塗佈法形成之厚度35 nm之熱硬化樹脂層)之透濕度懸殊較高。比較例4之透濕度較高之原因在於，以電子束蒸鍍法形成之乾式光學調整層之透濕度較高。

[最大熱收縮率]

表1中記載之最大熱收縮率係將透明導電性膜及保護膜以140℃加熱90分鐘時之各者之於主面內之最大熱收縮率(%)。於實施例1～4、比較例1～4中，透明導電性膜及保護膜之最大熱收縮率之值均為正(熱收縮)，故表1之數值與各例之最大熱收縮率之絕對值為相同值。本發明中，透明導電性膜之最大熱收縮率(絕對值)與保護膜之最大熱收縮率(絕對值)之大小關係及其差之大小較為重要。透明導電性膜之最大熱收縮率之絕對值較保護膜之最大熱收縮率之絕對值小，其差必須為0.05%～0.6%。實施例1～4滿足該條件。

[捲曲]

表1中記載之捲曲之值係分別於將附有保護膜之透明導電性膜之片材於熱處理爐內以140℃加熱90分鐘並剛自熱處理爐取出後，於室溫(溫度25℃，相對濕度55%)環境下放置30分鐘之時間點、於室溫下放置1小時之時間點、及於室溫下放置4小時之時間點測定所得者。實施例1～4及比較例4之捲曲之值均為負。比較例1～3之捲曲之值均為

正。剛自熱處理爐取出後，透明導電性膜及保護膜均尚未吸收空氣中之水分。

於實施例1～4中，捲曲之值於全部測定時間為負，捲曲之絕對值於剛加熱後(剛自熱處理爐取出之後)為最大，隨時間經過而變小。於實施例1～4之任一者中，於自剛加熱後至4小時後為止之整個暴露時間中，捲曲之絕對值之大小為15 mm(樣品之最大長度(對角線)之2.1%)以下。再者，對實施例1～4進行比較，若透明導電性膜與保護膜之最大熱收縮率之差變大，則於全部測定時間捲曲之絕對值有變大之傾向。然而，任一者並非均為於實用上成為問題之大小之捲曲。

於比較例1、2中，捲曲之值於全部測定時間為正，捲曲之絕對值於剛加熱後為最小，且隨時間經過而變大。比較例1中，透明導電性膜較保護膜之最大熱收縮率小，但因其差過小(未達0.05%)，故無法以最大熱收縮率之差抵消保護膜之吸水膨脹。因此有捲曲隨時間之經過而變大之傾向。於比較例1、2中，剛加熱後捲曲為15 mm以下，但於1時間後、4小時後超出15 mm(樣品之最大長度(對角線)之2.1%)。

比較例2中，透明導電性膜較保護膜之最大熱收縮率大，故藉由最大熱收縮率之差而使保護膜之吸水膨脹進一步擴大。因此，有捲曲隨時間之經過而變大之傾向。當然，比較例2之捲曲之大小較比較例1大。

比較例3因使用濕式光學調整層故為參考例，但以於透明導電性膜與保護膜幾乎不存在最大熱收縮率之差之方式設計。使用與乾式光學調整層相比透濕度懸殊較高之濕式光學調整層，故透明導電性膜與保護膜之吸水膨脹之差較小。其結果，捲曲之大小較小，且即便吸水膨脹隨時間之經過而進展，捲曲之大小亦幾乎未變化。

比較例4中，捲曲之值於全部測定時間為負，捲曲之絕對值隨時

間之經過而幾乎未變化。比較例4之乾式光學調整層與實施例1~4、比較例1、2之乾式光學調整層相比，透濕度懸殊較大。因此，與比較例3同樣地，透明導電性膜與保護膜之吸水膨脹之差較小。其結果，即便吸水膨脹隨時間之經過而進展，捲曲之變化亦較小。

再者，雖表1中未記載，但將實施例1、比較例1之附有保護膜之透明導電性膜切割為10 cm×10 cm，以與實施例1~4、比較例1~4相同之方式評估捲曲之結果為如下之結果，即，實施例1之捲曲之絕對值於剛加熱後為最大(捲曲之值為-4 mm)，比較例1之捲曲之絕對值於4小時後為最大(捲曲之值為8 mm)。即，即便於實施例、比較例之任一情形時，捲曲值之絕對值均為低水準(15 mm以下)。

此意味著於先前之小面積之捲曲測定中，難以檢測大面積地使用本發明形態之附有保護膜之透明導電性膜時成為問題之捲曲，大面積之捲曲之絕對值較小，且耐擦傷性優異之附有保護膜之透明導電性膜之技術性設計於先前之技術性常識的範圍可謂不可能。

[耐擦傷性]

實施例1~4及比較例1、2中，具備透濕度充分低、且膜密度較高之乾式光學調整層(以濺鍍法形成之厚度20 nm之矽氧化物層)，故即便於實施擦傷性試驗之後，電阻值之變化亦較小($R_{20}/R_0=1.1$ 以下)，耐擦傷性良好。

比較例3中，具有透濕度較高、且膜密度較低之光學調整層(以塗佈法形成之厚度35 nm之熱硬化樹脂層)，故藉由擦傷性試驗而使電阻值較大地變化($R_{20}/R_0=1.9$)，顯示耐擦傷性並不充分。

比較例4中，具備透濕度較高、且膜密度較低之乾式光學調整層，故藉由擦傷性試驗而使電阻值較大地變化($R_{20}/R_0=1.8$)，顯示耐擦傷性並不充分。

[光學調整層內之雜質原子(碳原子)之存在區域之有無]

利用X射線光電子分光法於實施例1~4及比較例1、2中之光學調整層12(以濺鍍法形成之厚度20 nm之矽氧化物層)，確認到碳原子為0.2原子%以下之區域於厚度方向上至少有50%以上。利用X射線光電子分光法於比較例3之濕式光學調整層22(以塗佈法形成之厚度35 nm之熱硬化樹脂層)及比較例4之光學調整層12(以電子束蒸鍍法形成之厚度8 nm之SiO₂層)，確認到不存在碳原子為0.2原子%以下之區域。

[測定方法]

[最大熱收縮率]

首先，將附有保護膜之透明導電性膜分離為透明導電性膜與保護膜(附有黏著層)。其次，對透明導電性膜及保護膜之各者，取於流程方向(MD：Machine Direction)為10 cm(L1)、且於流程方向之正交方向(垂直方向(TD：Transverse Direction))為10 cm之正方形樣品，並將樣品於140℃、90分鐘之條件下加熱。測定加熱後之最大熱收縮方向(實施例1~4、比較例1~4中為MD方向)之樣品長度(L2)，根據式「最大熱收縮率(%)= { (L1 - L2)/L1 } ×100」計算出最大熱收縮率。

[捲曲]

捲曲之測定係將自附有保護膜之透明導電性膜切割之正方形之片材(50 cm×50 cm)以140℃加熱90分鐘之後載置於壓盤，測定正方形之四頂點之高度(捲曲之實測值)，計算其等實測值之平均值來作為捲曲之值。

[光學調整層之透濕度]

於實施例1~4、比較例1、2、4中，將透明導電性膜(不具備保護膜)之非晶質透明導電層(加熱處理前之透明導電層)藉由於20℃之鹽酸(濃度：10重量%)中浸漬2分鐘蝕刻除去而形成附有光學調整層之膜基材(亦包含硬塗層)。其後，藉由通稱之等壓法測定附有光學調整層之膜基材之透濕度，將該測定值作為光學調整層之透濕度。具體而言，

使用試驗裝置「PERMATRAN W3/33(MOCON公司製造)」，依照JIS K7129：2008，於40℃、相對濕度90%之環境下實施透濕度測定。

關於比較例3，濕式光學調整層之透濕度較厚度100 μm 之聚對苯二甲酸乙二酯膜(PET)基材(透濕度6 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$)高，故即便以附有濕式光學調整層之膜之形式評估透濕度，其值亦會成為聚對苯二甲酸乙二酯膜基材之透濕度之值，無法測定濕式光學調整層之透濕度。

於本說明書中，為確認相對於本實施例之氧化矽層及膜基材而濕式光學調整層之透濕度為何種程度之水準，而準備較厚度100 μm 之聚對苯二甲酸乙二酯基材之透濕度更高之薄型聚對苯二甲酸乙二酯膜(厚度23 μm ，透濕度25 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$)。於薄型聚對苯二甲酸乙二酯膜上，以與比較例3相同之材料及塗佈條件形成厚度0.3 μm 之硬塗層與厚度35 nm之濕式光學調整層，以附有濕式光學調整層之薄型PET膜之形式，以與實施例1~3、比較例1、2相同之方法評估透濕度。

其結果，附有濕式光學調整層之薄型PET膜之透濕度為25 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ ，判明濕式光學調整層之透濕度較薄型聚對苯二甲酸乙二酯膜之透濕度高。因此，雖無法測定濕式光學調整層之準確之透濕度，但判明其數值為25 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以上，故設為25 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以上

比較例4中，與比較例3同樣地，乾式光學調整層之透濕度與膜基材11(100 μm 之PET基材)之透濕度相等(透濕度為6 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$)，無法進行透濕度之嚴格之測定。因此，比較例4之乾式光學調整層之透濕度設為6 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以上。

再者，作為參考，製作將設比較例4之乾式光學調整層之厚度為30 nm之 SiO_2 膜積層於膜基材11(100 μm 之PET基材)而成之附有真空蒸鍍膜之PET基材，測定透濕度。其結果，即便使乾式光學調整層之厚度為實施例1~4之1.5倍之厚度30 nm，乾式光學調整層之透濕度亦與100 μm 之PET基材之透濕度相等(透濕度為6 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$)。由此可知，比

較例4具備之乾式光學調整層較實施例1~4、比較例1、2所示之包含濺鍍膜之乾式光學調整層而透濕度明顯大。

又，對以140℃加熱90分鐘而使透明導電層結晶化之比較例3之透明導電性膜(不具備保護膜)進行透濕度評估之結果，透濕度為1.2 g/m²·day。100 μm之PET基材之透濕度為6 g/m²·day，比較例3之濕式光學調整層之透濕度為25 g/m²·day以上，故該數值實質上為透明導電層之透濕度。

若對實施例1~4、比較例1、2之乾式光學調整層之透濕度、與透明導電層之透濕度及膜基材11之透濕度加以比較則可知，實施例1~4、比較例1、2之乾式光學調整層之透濕度於構成透明導電性膜15之層中為最低。

[光學調整層內之雜質原子(碳原子)之存在區域之評估]

光學調整層內之雜質原子(碳原子)之厚度方向之存在區域之評估係使用測定裝置Quantum2000(ULVAC-PHI公司製造)，以X射線光電子分光法(通稱ESCA法)進行。具體而言，一面自附有保護膜之透明導電性膜之透明導電層側向膜基材方向以Ar離子進行蝕刻，一面進行與In、Si、O、C原子相關之深度分佈測定，利用SiO₂換算計算出每1 nm之上述4元素之元素比率(atomic%)。光學調整層內之雜質原子(碳原子)之厚度方向之存在區域係根據利用深度分佈測定出之SiO₂層之膜厚T₁、與檢測出碳原子之區域之厚度T₂，利用式 $(T_2/T_1) \times 100(\%)$ 求出，且以此為基礎，利用式「 $100 - (T_2/T_1) \times 100$ 」(%)計算出碳原子為0.2原子%以下之區域。

以下說明SiO₂層之膜厚T₁之求法。圖7係利用SiO₂換算於每1 nm測定出之上述4元素之深度分佈。橫軸表示厚度方向(nm)，縱軸表示元素比率(atomic%)。圖7中，左端為透明導電層側(表面側)，右端為硬塗層側。ESCA於分析之特質上，深度分佈成為帶有斜面之形狀，

但就 SiO_2 之膜厚 T_1 而言，將相對於Si之元素比率之最大值而分別於表面側及膜基材側減半之位置設為 SiO_2 層之最表部、最深部，且將其等之間之厚度設為 SiO_2 層之膜厚 T_1 。

計算以此方式求出之膜厚 T_1 中以雜質原子之形式檢測出C原子之區域之厚度 T_2 ，而求出雜質原子之存在區域 $(T_2/T_1) \times 100(\%)$ 。

[耐擦傷性]

將以 140°C 加熱90分鐘之附有保護膜之透明導電性膜以5 cm×11 cm之長方形切割，將銀漿塗覆於長邊側之兩端部5 mm部分並使其自然乾燥48小時。其次，將附有保護膜之透明導電性膜之保護膜剝離，將透明導電性膜之與透明導電層為相反側貼附於附有黏著劑之玻璃板而獲得擦傷性評估用樣品。使用10連式筆型試驗機(MTM公司製造)，於擦傷性評估用樣品之短邊側之中央位置(2.5 cm位置)，於下述條件下，於長邊方向以10 cm之長度摩擦擦傷性評估用樣品之透明導電層表面。以如下方法評估耐擦傷性，即，於擦傷性評估用樣品之長邊側之中央位置(5.5 cm位置)，使測試機接觸於兩端部之銀漿部而測定摩擦前之擦傷性評估用樣品之電阻值(R_0)、與摩擦後之擦傷性評估用樣品之電阻值(R_{20})，且求出電阻變化率(R_{20}/R_0)。將電阻變化率為1.5以下之情形評估為「○」，將超出1.5之情形評估為「×」。

·擦傷器：Anticon Gold(CNOTEC公司製造)

·負荷：127 g/cm²

·擦傷速度：13 cm/秒(7.8 m/分鐘)

·擦傷次數：20次(往復10次)

[各構成之厚度]

膜基材及保護膜之厚度係使用膜厚計(尾崎製作所(Peacock(註冊商標))公司製造，裝置名「數位標度盤式量規(digital dial gauge)DG-205」)測定。又，硬塗層、光學調整層、及透明導電層之厚度係藉由

透過式電子顯微鏡(日立製作所製造，裝置名「H-7650」)進行剖面觀察而測定出。

[產業上之可利用性]

本發明之附有保護膜之透明導電性膜之用途並無限制，但本發明之附有保護膜之透明導電性膜特別適合用於觸控面板。

【符號說明】

10	附有保護膜之透明導電性膜
11	膜基材
12	光學調整層
13	透明導電層
14	保護膜
15	透明導電性膜
16	硬塗層
17	透明導電性膜
20	附有保護膜之透明導電性膜
21	膜基材
22	濕式光學調整層
23	透明導電層
24	保護膜
25	透明導電性膜
26	硬塗層
27	透明導電性膜
30	附有保護膜之透明導電性膜
31	膜基材
32	乾式光學調整層
33	透明導電層

34	保護膜
35	透明導電性膜
40	附有保護膜之透明導電性膜
50	附有保護膜之透明導電性膜
T1	膜厚
T2	區域厚

申請專利範圍

1. 一種附有保護膜之透明導電性膜，其具備：

透明導電性膜，其包含積層體，該積層體係於膜基材之一主面至少依序具備光學調整層與透明導電層；及

保護膜，其貼合於上述膜基材之與上述透明導電層為相反側之主面；且

上述光學調整層包含濺鍍膜，

上述透明導電性膜及上述保護膜具有於主面內之至少一方向熱收縮之特性，

上述透明導電性膜之主面內之最大熱收縮率(%)的絕對值較上述保護膜之主面內之最大熱收縮率(%)的絕對值小，其差為0.05%~0.6%，

於切割出面積為600 cm²以上之正方形或長方形之片材之狀態下，將上述片材以140℃加熱90分鐘，繼而於溫度25℃、相對濕度55%之環境中暴露1分鐘~4小時時所產生之捲曲之絕對值，通過整個暴露時間而為15 mm以下。

2. 一種附有保護膜之透明導電性膜，其具備：

透明導電性膜，其包含積層體，該積層體係於膜基材之一主面至少依序具備光學調整層與透明導電層；及

保護膜，其貼合於上述膜基材之與上述透明導電層為相反側之主面；且

上述光學調整層於厚度方向上包含碳原子之含量為0.2原子%以下之區域，

上述透明導電性膜及上述保護膜具有於主面內之至少一方向熱收縮之特性，

上述透明導電性膜之主面內之最大熱收縮率(%)的絕對值較上述保護膜之主面內之最大熱收縮率(%)的絕對值小，其差為0.05%~0.6%，

於切割出面積為600 cm²以上之正方形或長方形之片材之狀態下，將上述片材以140℃加熱90分鐘，繼而於溫度25℃、相對濕度55%之環境中暴露1分鐘~4小時時所產生之捲曲之絕對值，通過整個暴露時間而為15 mm以下。

3. 一種附有保護膜之透明導電性膜，其具備：

透明導電性膜，其包含積層體，該積層體於膜基材之一主面至少依序具備光學調整層與透明導電層；及

保護膜，其貼合於上述膜基材之與上述透明導電層為相反側之主面；且

上述光學調整層之透濕度為1.0 g/m²·day以下，

上述透明導電性膜及上述保護膜具有於主面內之至少一方向熱收縮之特性，

上述透明導電性膜之主面內之最大熱收縮率(%)的絕對值較上述保護膜之主面內之最大熱收縮率(%)的絕對值小，其差為0.05%~0.6%，

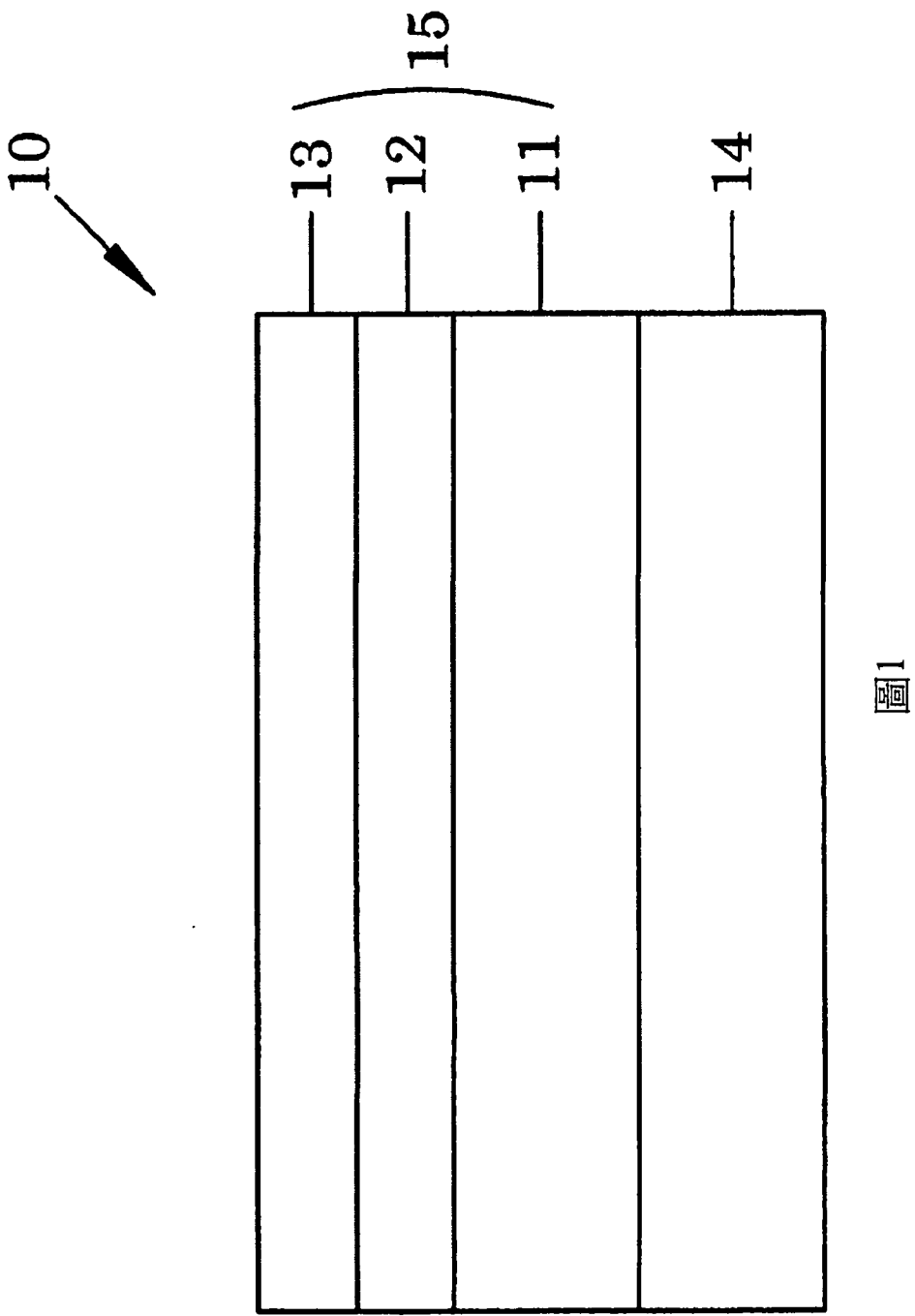
於切割出面積為600 cm²以上之正方形或長方形之片材之狀態下，將上述片材以140℃加熱90分鐘，繼而於溫度25℃、相對濕度55%之環境中暴露1分鐘~4小時時所產生之捲曲之絕對值，通過整個暴露時間而為15 mm以下。

4. 如請求項1至3中任一項之附有保護膜之透明導電性膜，其中於切割為正方形或長方形之片材之狀態下，將上述片材以溫度140℃加熱90分鐘，繼而於溫度25℃、相對濕度55%之環境中暴露1分鐘~4小時時所產生之捲曲之絕對值，通過整個暴露時間而為

上述片材之對角線長之2.1%以下。

5. 如請求項1至3中任一項之附有保護膜之透明導電性膜，其中上述保護膜與上述膜基材之層間密接力於所有各層間之層間密接力中為最小。
6. 如請求項1至3中任一項之附有保護膜之透明導電性膜，其中上述透明導電性膜於溫度40℃、相對濕度90%中之透濕度為1.0 g/m²·day以下。
7. 如請求項1至3中任一項之附有保護膜之透明導電性膜，其中關於在切割為正方形或長方形之片材之狀態下，將上述片材以140℃加熱90分鐘，繼而於溫度25℃、相對濕度55%之環境中暴露1分鐘～4小時時所產生之捲曲之實測值，於將向上述透明導電性膜側之捲曲之實測值設為正值，且將向上述保護膜側之捲曲之實測值設為負值時，通過整個暴露時間而上述片材之四頂點之上述捲曲之實測值的平均值成為負值。
8. 如請求項1至3中任一項之附有保護膜之透明導電性膜，其中於切割為正方形或長方形之片材之狀態下，將上述片材以溫度140℃加熱90分鐘，繼而於溫度25℃、相對濕度55%之環境中暴露1分鐘～4小時時所產生的上述片材之四頂點之捲曲之方向，通過整個暴露時間而為向上述保護膜側之捲曲。
9. 如請求項1至3中任一項之附有保護膜之透明導電性膜，其中膜基材及保護膜均包含聚對苯二甲酸乙二酯，且任一者之MD(Machine Direction)方向之熱收縮率均為最大熱收縮率。

圖式



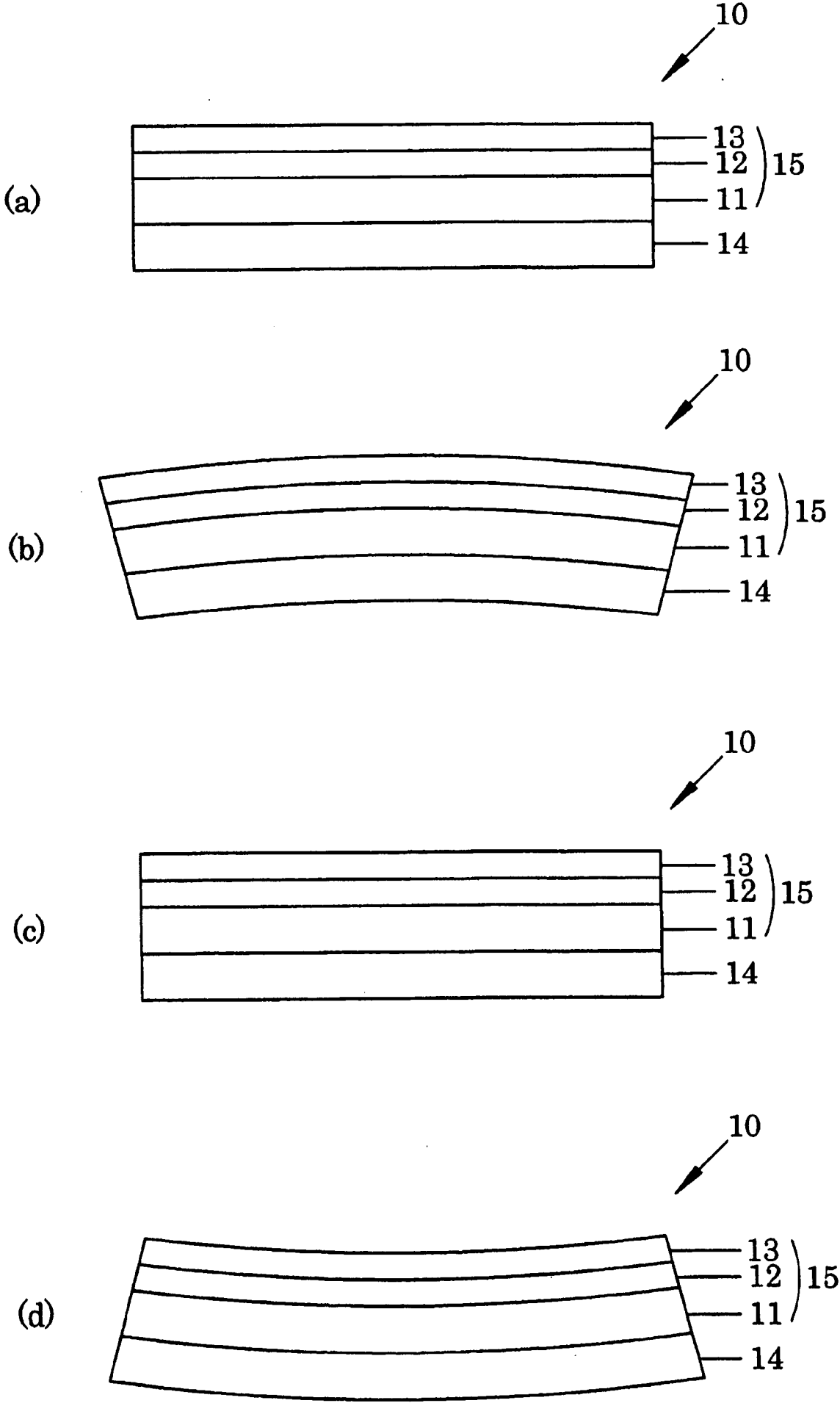


圖2

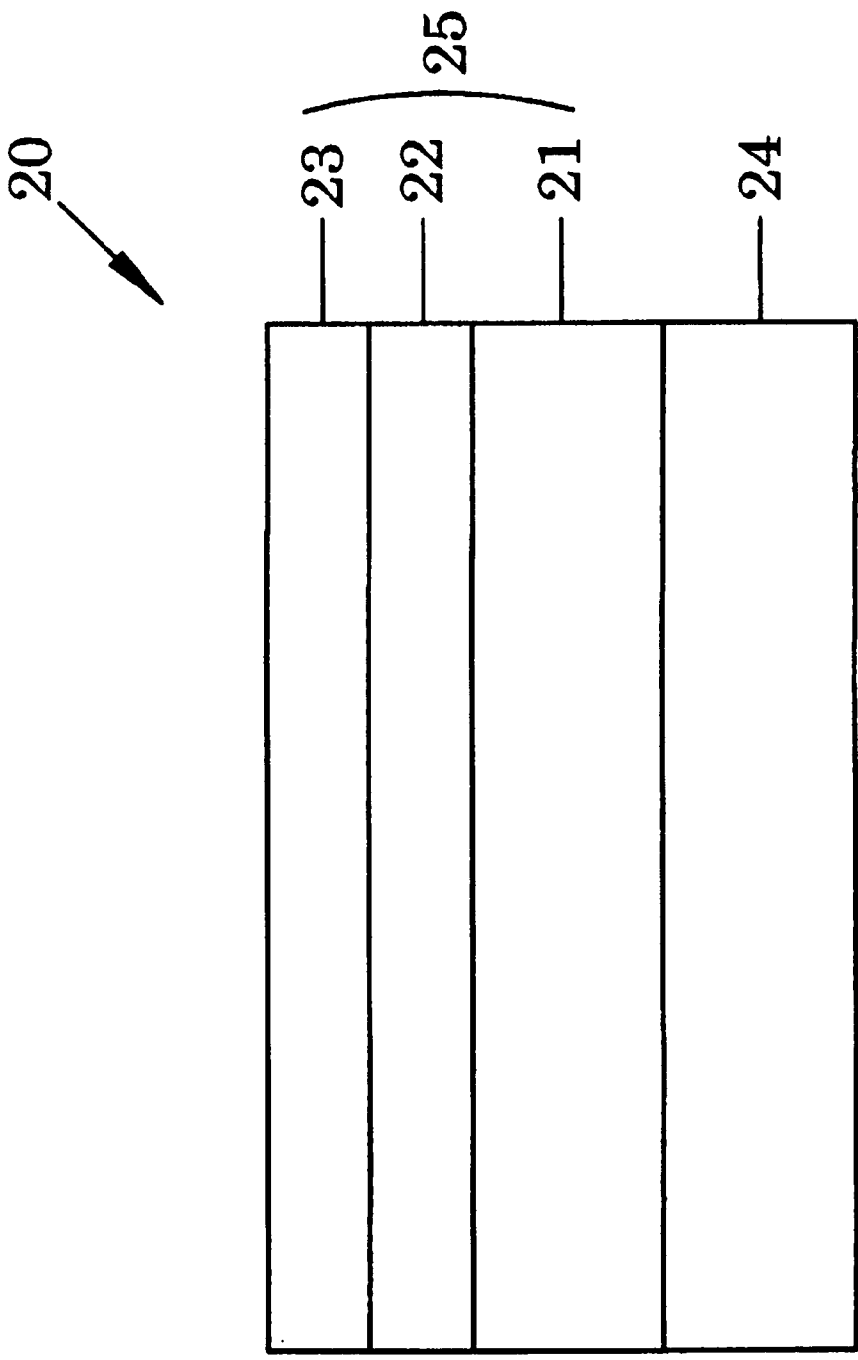


圖3

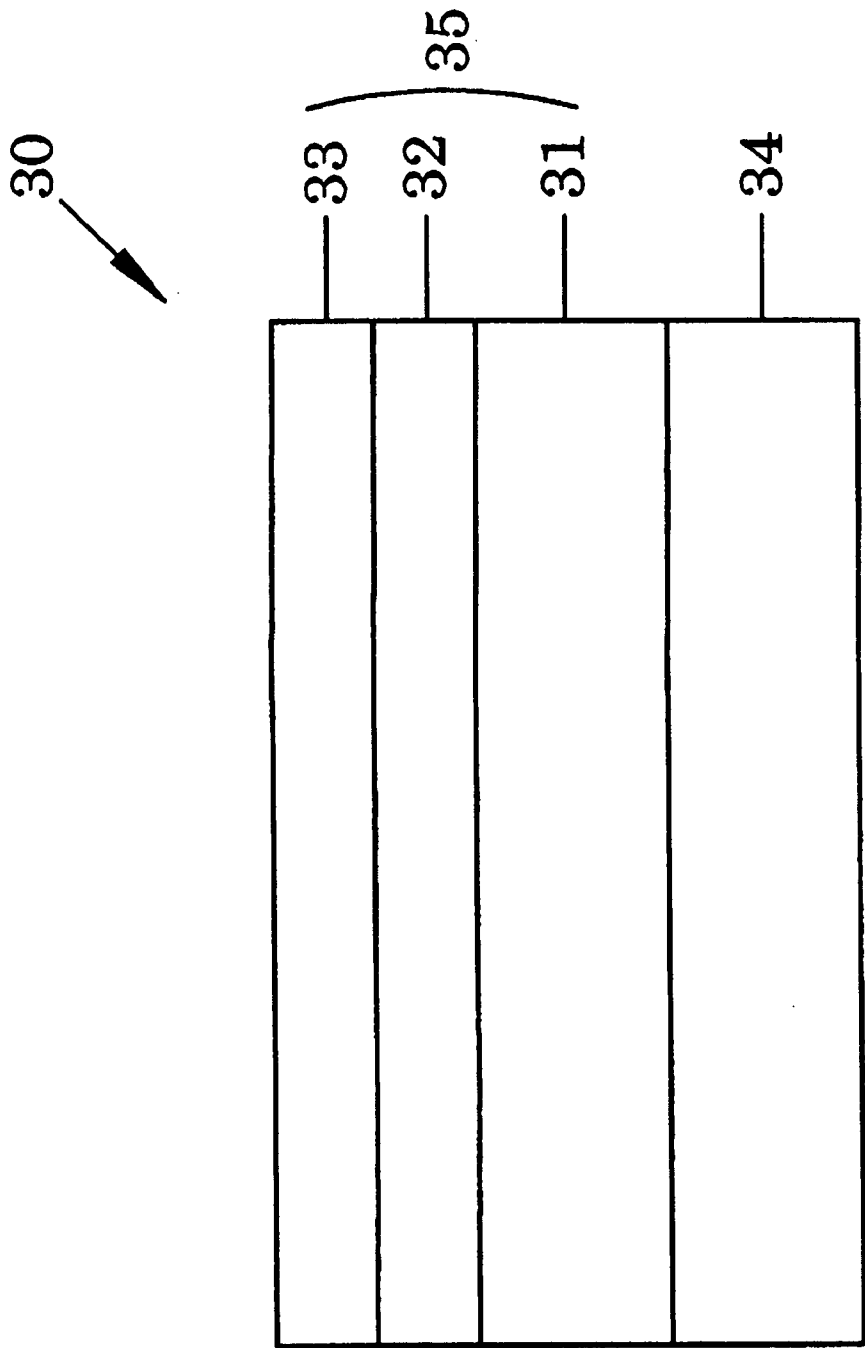


圖4



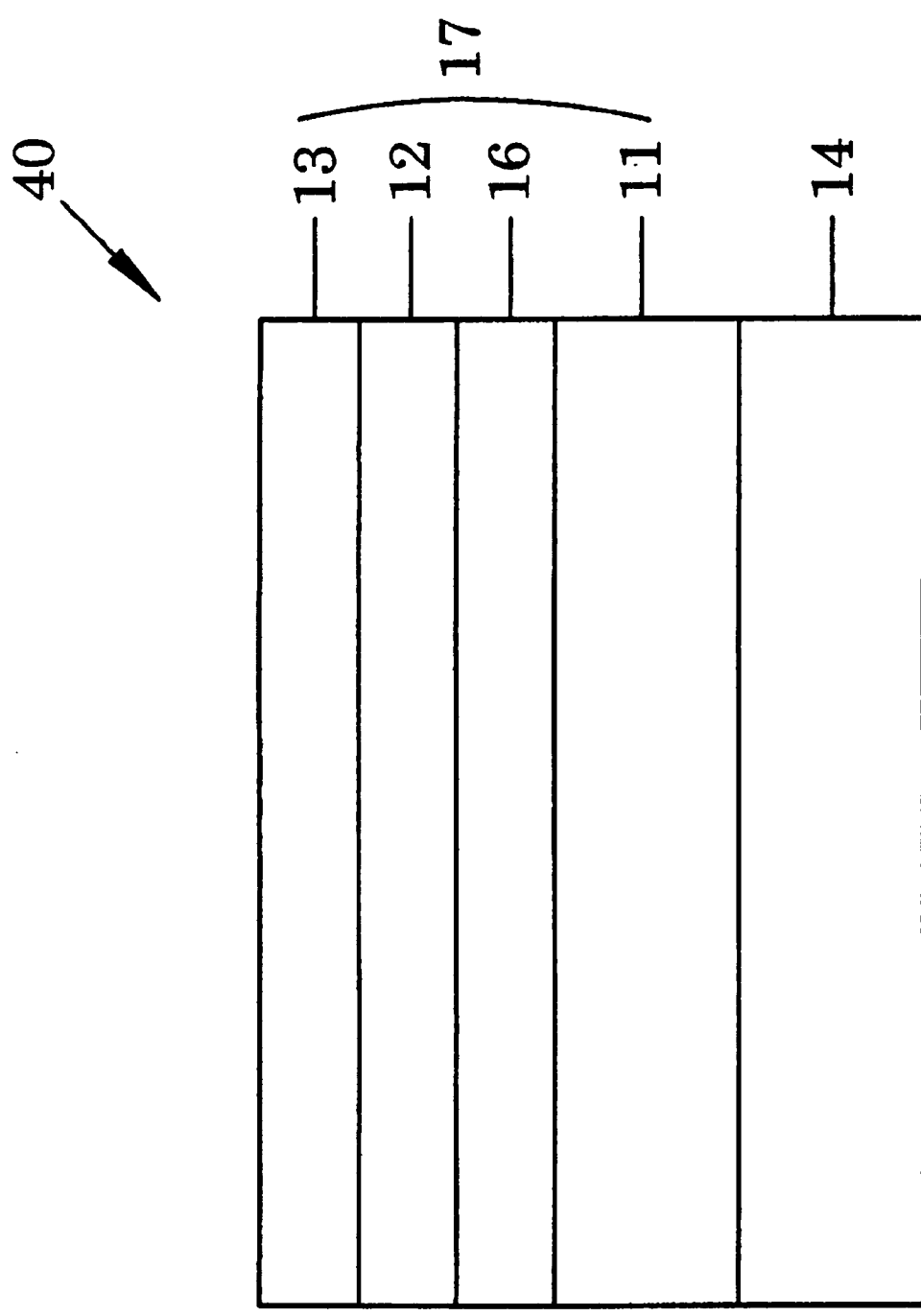


圖5

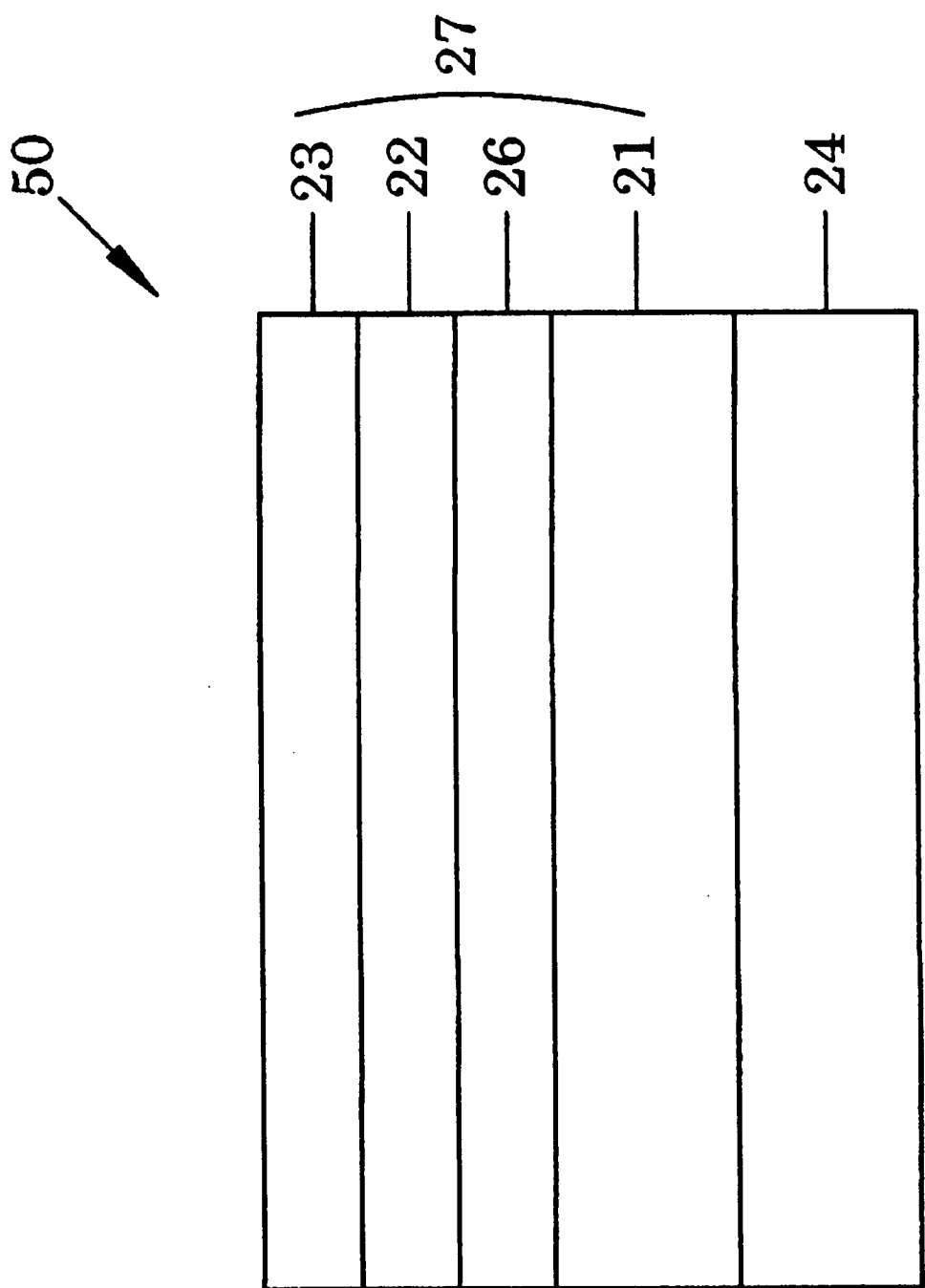
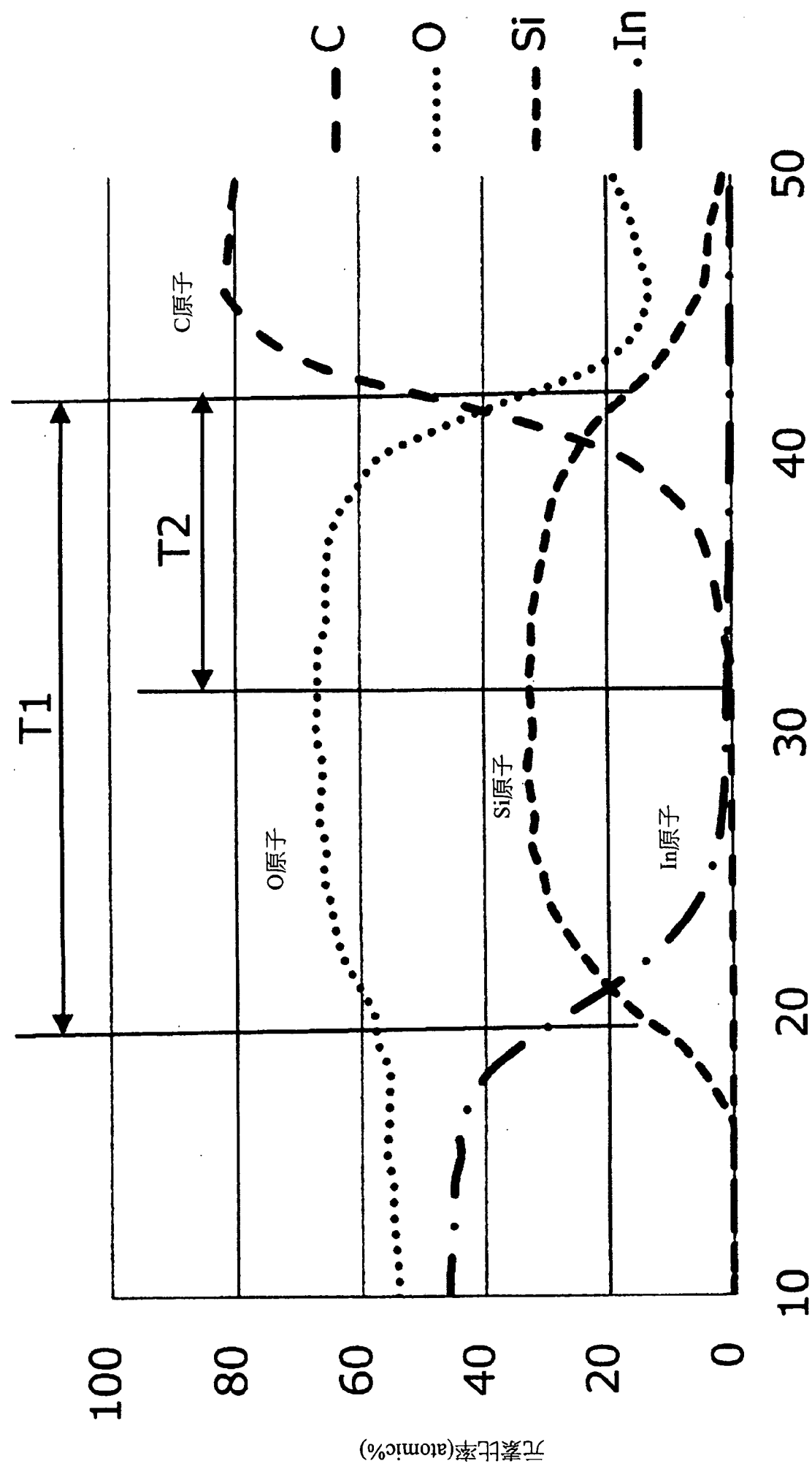


圖6





以SiO₂换算之厚度(nm)

圖7