

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7114446号
(P7114446)

(45)発行日 令和4年8月8日(2022.8.8)

(24)登録日 令和4年7月29日(2022.7.29)

(51)国際特許分類

F I

B 3 2 B	9/00 (2006.01)	B 3 2 B	9/00	A
G 0 6 F	3/041(2006.01)	G 0 6 F	3/041	6 6 0
H 0 1 B	5/14 (2006.01)	G 0 6 F	3/041	4 9 5
H 0 1 B	13/00 (2006.01)	H 0 1 B	5/14	A
C 2 3 F	1/02 (2006.01)	H 0 1 B	13/00	5 0 3 B

請求項の数 4 (全17頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-222015(P2018-222015)
 (22)出願日 平成30年11月28日(2018.11.28)
 (65)公開番号 特開2020-82566(P2020-82566A)
 (43)公開日 令和2年6月4日(2020.6.4)
 審査請求日 令和3年10月13日(2021.10.13)

(73)特許権者 000003964
 日東電工株式会社
 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
 (74)代理人 100103517
 弁理士 岡本 寛之
 (74)代理人 100149607
 弁理士 宇田 新一
 (72)発明者 片山 隆平
 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
 (72)発明者 松本 圭祐
 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
 (72)発明者 安藤 豪彦
 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
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電性フィルム、および、そのパターンニング方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明基材と、

前記透明基材の厚み方向一方側に配置され、第1無機酸化物層、金属層および第2無機酸化物層を順に備える透明導電層と、

前記透明導電層の厚み方向一方側に配置される銅層と、

前記銅層の厚み方向一方側に配置される酸化銅層と

を備えることを特徴とする、導電性フィルム。

【請求項2】

前記酸化銅層の厚みが、13nm以下であることを特徴とする、請求項1に記載の導電性フィルム。

【請求項3】

前記銅層および前記酸化銅層が、パターンニングされていることを特徴とする、請求項1または2に記載の導電性フィルム。

【請求項4】

請求項1または2に記載の導電性フィルムを用意する工程と、

前記導電性フィルムの厚み方向一方面に中性エッチング液を接触させることにより、前記酸化銅層および前記銅層をパターンニングする工程と

を備えることを特徴とする、導電性フィルムのパターンニング方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性フィルム、および、そのパターニング方法、詳しくは、光学用途に好適に用いられる導電性フィルムおよびそのパターニング方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、透明導電層を備える透明導電性フィルムが、タッチパネルなどの光学用途に用いられることが知られている。

【0003】

例えば、透明基材と、光透過性無機層とを備え、光透過性無機層は、第1無機酸化物層と、金属層と、第2無機酸化物層とを順に備える透明導電性フィルムが記載されている（例えば、特許文献1参照）。

10

【0004】

特許文献1の透明導電性フィルムでは、例えば銀層などの金属層が導電層としての役割を果たすため、従来の酸化インジウム酸化物からなる透明導電層よりも、優れた導電性（低抵抗）を発揮することが知られている。

【0005】

一方、透明導電性フィルムにおいて、タッチ入力領域の外縁部に引き回り配線を形成して狭額縁化を達成するために、透明導電層の上面に銅層を積層した銅層付き導電性フィルムが提案されている。このような銅層付き導電性フィルムでは、銅層が酸化され易く、経時的に導電性が変化するため、長時間経過後において平面視において、表面抵抗（シート抵抗）などの導電性がばらつく不具合が生じる。そこで、銅層に、銅-ニッケル合金などの金属層を配置して、銅層の自然酸化を抑制することが知られている（例えば、特許文献2参照）。

20

【0006】

特許文献2の銅層付きの導電性フィルムでは、銅層および透明導電膜のそれぞれを順にパターニングすることにより、銅層から額縁部の引き回り配線を形成し、透明導電膜からタッチパネル部の電極パターンを形成する。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0007】

【文献】特開2016-155377号公報

特開2013-1009号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ところで、近年の様々なニーズに対応するため、特許文献1に代表される低抵抗の透明導電フィルムに対し、狭額縁化および額縁（銅層）の安定性を達成するために、透明導電層の上面に、さらに銅層および銅-ニッケル層を配置することが検討される。

【0009】

この場合、銅層とともに銅-ニッケル層もパターニングする必要があるため、酸系の強いエッチング液を用いる必要がある。そうすると、透明導電層の金属層（銀層）に到達し、金属層を損傷する不具合が生じる。その結果、金属層が、所望の電極パターンに形成できなかつたり、所望の表面抵抗を達成できない場合が生じる。

40

【0010】

本発明は、銅層の安定性に優れるとともに、銅層を容易にパターニングでき、透明導電層内の金属層の損傷を抑制することができる導電性フィルムおよびそのパターニング方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0011】

50

本発明 [1] は、透明基材と、前記透明基材の厚み方向一方側に配置され、第 1 無機酸化物層、金属層および第 2 無機酸化物層を順に備える透明導電層と、前記透明導電層の厚み方向一方側に配置される銅層と、前記銅層の厚み方向一方側に配置される酸化銅層とを備える、導電性フィルムを含む。

【 0 0 1 2 】

本発明 [2] は、前記酸化銅層の厚みが、13 nm 以下である、[1] に記載の導電性フィルムを含む。

【 0 0 1 3 】

本発明 [3] は、前記銅層および前記酸化銅層が、パターンニングされている、[1] または [2] に記載の導電性フィルムを含む。

10

【 0 0 1 4 】

本発明 [4] は、[1] または [2] に記載の導電性フィルムを用意する工程と、前記導電性フィルムの厚み方向一方面に中性エッチング液を接触させることにより、前記酸化銅層および前記銅層をパターンニングする工程とを備える、導電性フィルムのパターンニング方法を含む。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明の導電性フィルムによれば、第 1 無機酸化物層、金属層および第 2 無機酸化物層を順に備える透明導電層を備えるため、優れた導電性を備える。

【 0 0 1 6 】

本発明の導電性フィルムによれば、銅層の厚み方向一方側に配置される酸化銅層を備えるため、銅層の自然酸化を抑制して、銅層の安定性に優れる。

20

【 0 0 1 7 】

本発明の導電性フィルムによれば、酸化銅層を備えるため、酸化銅層および銅層を中性エッチング液で容易にエッチングすることができる。また、銅層の厚み方向他方側に配置される無機酸化物層は、中性エッチング液でエッチングされにくいため、透明導電層内の金属層の損傷を抑制することができる。

【 0 0 1 8 】

本発明のパターンニング方法によれば、導電性フィルムに中性エッチング液を接触させることにより、酸化銅層および銅層をパターンニングするため、酸化銅層の厚み方向他方側に配置される透明導電層のエッチングを抑制することができる。そのため、透明導電層内の金属層の損傷を抑制することができる。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 9 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明の導電性フィルムの一実施形態の断面図を示す。

【 図 2 】 図 2 A - F は、図 1 に示す導電性フィルムのパターンニング方法の工程図を示し、図 2 A は、ドライフィルムレジストを配置する工程、図 2 B は、酸化銅層および銅層をエッチングする工程、図 2 C は、ドライフィルムレジストを除去する工程、図 2 D は、ドライフィルムレジストを配置する工程、図 2 E は、透明導電層をエッチングする工程、図 2 F は、パターンニング導電性フィルムを得る工程を示す。

40

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 0 】

図 1 を参照して、本発明の一実施形態である導電性フィルム 1 について説明する。

【 0 0 2 1 】

図 1 において、紙面上下方向は、上下方向（厚み方向、第 1 方向）であって、紙面上側が、上側（厚み方向一方側、第 1 方向一方側）、紙面下側が、下側（厚み方向他方側、第 1 方向他方側）である。また、紙面左右方向および奥行き方向は、上下方向に直交する面方向である。具体的には、各図の方向矢印に準拠する。具体的には、各図の方向矢印に準拠する。

【 0 0 2 2 】

50

1. 導電性透明フィルム

導電性フィルム 1 は、所定の厚みを有するフィルム形状（シート形状を含む）をなし、厚み方向と直交する面方向に延び、平坦な上面（厚み方向一方向）および平坦な下面（厚み方向他方向）を有する。導電性フィルム 1 は、例えば、光学装置（例えば、画像表示装置）に備えられるタッチパネル用基材などの一部品であり、つまり、光学装置ではない。すなわち、導電性フィルム 1 は、光学装置などを作製するための部品であり、LCD モジュールなどの画像表示素子や、LED などの光源を含まず、単独で流通し、産業上利用可能なデバイスである。

【0023】

具体的には、図 1 に示すように、第 1 実施形態の導電性フィルム 1 は、順に、透明基材 2 と、透明導電層 3 と、銅層 4、酸化銅層 5 とを備える導電性フィルムである。つまり、導電性フィルム 1 は、透明基材 2 と、透明基材 2 の上側に配置される透明導電層 3 と、透明導電層 3 の上側に配置される銅層 4 と、銅層 4 の上側に配置される酸化銅層 5 とを備える。好ましくは、導電性フィルム 1 は、透明基材 2 と、透明導電層 3 と、銅層 4 と、酸化銅層 5 とのみからなる。以下、各層について詳述する。

10

【0024】

2. 透明基材

導電性フィルム 1 の機械的強度を確保する支持材である。すなわち、透明基材 2 は、透明導電層 3、銅層 4 および酸化銅層 5 を支持する。

【0025】

透明基材 2 は、フィルム形状を有しており、導電性フィルム 1 の最下層である。

20

【0026】

透明基材 2 は、例えば、透明性を有する高分子フィルムである。高分子フィルムの材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブ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樹脂、例えば、ポリメタクリレートなどの（メタ）アクリル樹脂（アクリル樹脂および/またはメタクリル樹脂）、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、シクロオレフィンポリマー（例えば、ノルボルネン類、シクロペンタジエン類、シクロヘキサジエン類などの重合体）などのオレフィン樹脂、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアイミド樹脂、セルロース樹脂、ポリスチレン樹脂などが挙げられる。高分子フィルムは、単独使用または 2 種以上併用することができる。

30

【0027】

透明性、耐熱性、機械的強度などの観点から、好ましくは、ポリエステル樹脂が挙げられ、より好ましくは、ポリエチレンテレフタレートが挙げられる。

【0028】

透明基材 2 の全光線透過率（JIS K 7375 - 2008）は、例えば、80%以上、好ましくは、85%以上である。

【0029】

透明基材 2 の厚みは、機械的強度、透明性、導電性フィルム 1 をタッチパネル用フィルムとした際の打点特性などの観点から、例えば、2 μm 以上、好ましくは、20 μm 以上であり、また、例えば、300 μm 以下、好ましくは、150 μm 以下である。

40

【0030】

透明基材 2 の厚みは、例えば、膜厚計（デジタルダイヤルゲージ）を用いて測定することができる。

【0031】

なお、透明基材 2 の上面および/または下面には、必要に応じて、易接着層、接着剤層、セパレータなどが配置されていてもよい。

【0032】

3. 透明導電層

透明導電層 3 は、後述する第 2 パターニング工程で所望のパターン（後述するパターン二

50

ング透明導電層 3 A) に形成して、例えば、タッチパネルのタッチ入力領域における電極パターンとなる導電層である。

【0033】

透明導電層 3 は、フィルム形状を有しており、透明基材 2 の上面全面に、透明基材 2 の上面と接触するように、配置されている。より具体的には、透明導電層 3 は、透明基材 2 と銅層 4 との間に、透明基材 2 の上面および銅層 4 の下面と接触するように、配置されている。

【0034】

透明導電層 3 は、第 1 無機酸化物層 6 と、金属層 7 と、第 2 無機酸化物層 8 とを順に備える。すなわち、透明導電層 3 は、透明基材 2 の上面に配置される第 1 無機酸化物層 6 と、第 1 無機酸化物層 6 の上面に配置される金属層 7 と、金属層 7 の上面に配置される第 2 無機酸化物層 8 とを備える。好ましくは、透明導電層 3 は、第 1 無機酸化物層 6 と、金属層 7 と、第 2 無機酸化物層 8 とのみからなる。

10

【0035】

透明導電層 3 の上面の表面抵抗は、例えば、 10Ω / 以下、好ましくは、 5Ω / 以下であり、また、例えば、 0.1Ω / 以上である。

【0036】

透明導電層 3 の全光線透過率 (J I S K 7375 - 2008) は、例えば、60% 以上、好ましくは、85% 以上である。

【0037】

透明導電層 3 の近赤外線 (波長 850 ~ 2500 nm) の平均反射率は、例えば、10% 以上、好ましくは、50% 以上であり、また、例えば、95% 以下である。

20

【0038】

透明導電層 3 の総厚み (すなわち、第 1 無機酸化物層 6、金属層 7 および第 2 無機酸化物層 8 の合計厚み) は、例えば、20 nm 以上、好ましくは、40 nm 以上であり、また、例えば、150 nm 以下、好ましくは、100 nm 以下である。透明導電層 3 の総厚みおよび各層の厚みは、例えば、透過型電子顕微鏡 (T E M) を用いて断面観察によって測定することができる。以下、第 1 無機酸化物層 6、金属層 7 および第 2 無機酸化物層 8 について詳述する。

【0039】

4. 第 1 無機酸化物層

第 1 無機酸化物層 6 は、透明基材 2 由来の水素元素や炭素元素が、金属層 7 に侵入することを抑制するバリヤ層である。また、第 1 無機酸化物層 6 は、第 2 無機酸化物層 8 とともに、金属層 7 の可視光反射率を抑制し、透明導電層 3 の可視光透過率 (透明性) を向上させる光学調整層でもある。また、好ましくは、第 1 無機酸化物層 6 は、金属層 7 とともに、透明導電層 3 に導電性を付与する導電層であり、より好ましくは、透明導電層である。

30

【0040】

第 1 無機酸化物層 6 は、フィルム形状を有しており、透明導電層 3 における最下層である。より具体的には、第 1 無機酸化物層 6 は、透明基材 2 の上面全面に、透明基材 2 の上面に接触するように、配置されている。

40

【0041】

第 1 無機酸化物層 6 を形成する無機酸化物としては、例えば、In、Sn、Zn、Ga、Sb、Ti、Si、Zr、Mg、Al、Au、Ag、Cu、Pd、W、Fe、Pb、Ni、Nb、Cr からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属から形成される金属酸化物などが挙げられる。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ドーピングすることができる。

【0042】

無機酸化物としては、好ましくは、表面抵抗を低下できる観点、および、優れた透明性を確保する観点から、酸化インジウムを含有する酸化物 (酸化インジウム含有酸化物) が挙げられる。

50

【0043】

酸化インジウム含有酸化物は、金属元素としてインジウム (In) のみを含有していてもよく、また、インジウム (In) 以外の (半) 金属元素を含んでいてもよい。酸化インジウム含有酸化物は、好ましくは、主金属元素がインジウム (In) である。主金属元素がインジウムである酸化インジウム含有酸化物は、優れたバリア機能を有し、水などの影響による金属層7の腐食を好適に抑制しやすい。

【0044】

酸化インジウム含有酸化物としては、具体的には、例えば、インジウム亜鉛複合酸化物 (IZO)、インジウムガリウム複合酸化物 (IGO)、インジウムガリウム亜鉛複合酸化物 (IGZO)、インジウムスズ複合酸化物 (ITO) が挙げられ、より好ましくは、インジウムスズ複合酸化物 (ITO) が挙げられる。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、例えば、上記群に示された金属元素、および、これらの組み合わせが挙げられる。追加成分の含有量は、例えば、5質量%以下である。

10

【0045】

ITOに含有される酸化スズ (SnO₂) の含有量は、酸化スズおよび酸化インジウム (In₂O₃) の合計量に対して、例えば、0.5質量%以上、好ましくは、3質量%以上、より好ましくは、10質量%以上であり、また、例えば、35質量%以下、好ましくは、20質量%以下、より好ましくは、15質量%以下である。酸化インジウムの含有量 (In₂O₃) は、酸化スズ (SnO₂) の含有量の残部である。ITOに含有される酸化スズ (SnO₂) の含有量が上記範囲であれば、ITO膜の結晶性を容易に調整することができる。

20

【0046】

第1無機酸化物層6は、結晶質および非晶質のいずれであってもよい。

【0047】

第1無機酸化物層6の厚みは、例えば、5nm以上、好ましくは、20nm以上であり、また、例えば、100nm以下、好ましくは、50nm以下である。第1無機酸化物層6の厚みが上記範囲であれば、透明導電層3の可視光透過率を高い水準に調整しやすい。

【0048】

5. 金属層

金属層7は、第1無機酸化物層6および第2無機酸化物層8とともに、透明導電層3に導電性を付与する導電層である。また、金属層7は、透明導電層3の表面抵抗を低下させる低抵抗層でもある。また、好ましくは、金属層7は、高い赤外線反射率を付与する赤外線反射層でもある。

30

【0049】

金属層7は、フィルム形状を有しており、第1無機酸化物層6の上面に、第1無機酸化物層6の上面に接触するように、配置されている。より具体的には、金属層7は、第1無機酸化物層6と第2無機酸化物層8との間に、第1無機酸化物層6の上面および第2無機酸化物層8の下面と接触するように、配置されている。

40

【0050】

金属層7を形成する金属は、表面抵抗が小さい金属であれば限定的でないが、例えば、Ti, Si, Nb, In, Zn, Sn, Au, Ag, Cu, Al, Co, Cr, Ni, Pb, Pd, Pt, Cu, Ge, Ru, Nd, Mg, Ca, Na, W, Zr, TaおよびHfからなる群から選択される1種の金属からなるか、または、それらの2種以上の金属を含有する合金が挙げられる。

【0051】

金属として、好ましくは、銀 (Ag)、銀合金が挙げられる。金属が、銀または銀合金であれば、透明導電層3の抵抗値を小さくすることができるのに加えて、近赤外線領域 (波長850~2500nm) の平均反射率が特に高い透明導電層3が得られ、屋外で使用

50

される画像表示装置用途にも好適に適用できる。

【0052】

銀合金は、銀を主成分として含有し、その他の金属を副成分として含有している。副成分の金属元素は限定的でない。銀合金としては、例えば、Ag-Cu合金、Ag-Pd合金、Ag-Pd-Cu合金、Ag-Pd-Cu-Ge合金、Ag-Cu-Au合金、Ag-Cu-In合金、Ag-Cu-Sn合金、Ag-Ru-Cu合金、Ag-Ru-Au合金、Ag-Nd合金、Ag-Mg合金、Ag-Ca合金、Ag-Na合金、Ag-Ni合金、Ag-Ti合金、Ag-In合金、Ag-Sn合金などが挙げられる。湿熱耐久性の観点から、銀合金として、好ましくは、Ag-Cu合金、Ag-Cu-In合金、Ag-Cu-Sn合金、Ag-Pd合金、Ag-Pd-Cu合金などが挙げられる。

10

【0053】

銀合金における銀の含有割合は、例えば、80質量%以上、好ましくは、90質量%以上、より好ましくは、95質量%以上であり、また、例えば、99.9質量%以下である。銀合金におけるその他の金属の含有割合は、上記した銀の含有割合の残部である。

【0054】

金属層7の厚みは、透明導電層3の透過率を向上させる観点から、例えば、1nm以上、好ましくは、5nm以上であり、また、例えば、20nm以下、好ましくは、10nm以下である。

【0055】

6. 第2無機酸化物層

第2無機酸化物層8は、外部の酸素や水分などが金属層7に侵入することを防止するバリア層である。また、第2無機酸化物層8は、第1無機酸化物層6とともに、金属層7の可視光反射率を抑制し、透明導電層3の可視光透過率を向上させる光学調整層でもある。また、好ましくは、第2無機酸化物層8は、金属層7とともに、透明導電層3に導電性を付与する導電層であり、より好ましくは、透明導電層である。

20

【0056】

第2無機酸化物層8は、フィルム形状を有しており、透明導電層3における最上層である。より具体的には、第2無機酸化物層8は、金属層7の上面全面に、金属層7の上面に接触するように、配置されている。

【0057】

第2無機酸化物層8を形成する無機酸化物は、第1無機酸化物層6で例示した無機酸化物が挙げられ、好ましくは、酸化インジウム含有酸化物が挙げられ、より好ましくは、ITOが挙げられる。

30

【0058】

第2無機酸化物層8を形成する無機酸化物は、第1無機酸化物層6を形成する無機酸化物と同一または異なってもよいが、パターンング特性の観点から、好ましくは、第1無機酸化物層6と同一の無機酸化物である。

【0059】

第2無機酸化物層8がITOからなる場合、ITOに含有される酸化スズ(SnO₂)の含有量は、第1無機酸化物層6と同様である。

40

【0060】

第2無機酸化物層8は、結晶質または非晶質のいずれであってもよい。

【0061】

第2無機酸化物層8の厚みは、例えば、5nm以上、好ましくは、20nm以上であり、また、例えば、100nm以下、好ましくは、50nm以下である。第2無機酸化物層8の厚みが上記範囲であれば、透明導電層3の可視光透過率を高い水準に調整しやすい。

【0062】

第1無機酸化物層6の厚みに対する、第2無機酸化物層8の厚みの比(第2/第1)は、例えば、0.5以上、好ましくは、0.75以上、また、例えば、1.5以下、好ましくは、1.25以下である。上記比が上記した範囲内であれば、金属層7の劣化をより一

50

層抑制することができる。

【0063】

金属層7の厚みに対する、第2無機酸化物層8の厚みの比(第2無機酸化物層/金属層)は、例えば、2.0以上、好ましくは、3.0以上であり、また、例えば、1.0以下、好ましくは、8.0以下である。

【0064】

7.銅層

銅層4は、後述する第1パターンニング工程で所望のパターン(後述するパターンニング銅層4A)に形成して、例えば、タッチ入力領域の外側(外周)の外縁部(外周縁部)における配線パターン(例えば、引き回し配線)となる導電層である。

【0065】

銅層4は、フィルム形状を有しており、透明導電層3の上面全面に、透明導電層3の上面と接触するように、配置されている。より具体的には、銅層4は、透明導電層3と酸化銅層5との間に、透明導電層3の上面および酸化銅層5の下面と接触するように、配置されている。

【0066】

銅層4の材料としては、例えば、銅または銅合金が挙げられる。銅合金を構成する金属としては限定的でなく、例えば、銀、錫、クロム、ジルコニウムなどが挙げられる。導電性などの観点から、好ましくは、銅が挙げられる。

【0067】

銅層4の厚みは、例えば、100nm以上、好ましくは、150nm以上であり、また、例えば、400nm以下、好ましくは、300nm以下である。金属層7の厚みが上記下限以上であれば、銅層4の導電性に優れる。そのため、タッチパネルの大型化に対応して、より幅狭でより長尺な配線パターン(額縁部の引き回し銅配線)を形成することができる。銅層4の厚みが上記上限以下であれば、額縁部の薄型化を図ることができる。

【0068】

銅層4の厚みは、例えば、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて断面観察によって測定することができる。

【0069】

8.酸化銅層

酸化銅層5は、銅層4の自然酸化による導電性の低下を抑制する保護層である。また、銅層4とともに所望のパターン(後述するパターンニング酸化銅層5A)に形成し、例えば、タッチパネルのタッチ入力領域の外側(外周)の外縁部(外周縁部)における配線パターン(例えば、引き回し配線)となる層である。

【0070】

酸化銅層5は、フィルム形状を有しており、導電性フィルム1の最上層である。より具体的には、酸化銅層5は、銅層4の上面全面に、銅層4の上面と接触するように、配置されている。

【0071】

酸化銅層5の材料は、銅または銅合金の酸化物である。銅合金を構成する金属としては限定的でなく、例えば、銀、錫、クロム、ジルコニウムなどが挙げられる。導電性などの観点から、好ましくは、銅酸化物が挙げられる。

【0072】

酸化銅層5の厚みは、例えば、1nm以上、好ましくは、3nm以上であり、また、例えば、30nm以下、好ましくは、13nm以下、より好ましくは、8nm以下、さらに好ましくは、6nm以下である。酸化銅層5の厚みが上記範囲内であれば、導電性フィルム1の上面(酸化銅層5および銅層4)において、その表面抵抗の経時的変化(自然酸化)をより一層抑制することができ、表面抵抗のばらつきをより一層低減することができる。

【0073】

銅層4の厚みに対する酸化銅層5の厚みの比(酸化銅層5/銅層4)は、例えば、1/

10

20

30

40

50

100以上、好ましくは、2/100以上であり、また、例えば、15/100以下、好ましくは、7/100以下、より好ましくは、5/100以下、さらに好ましくは、3/100以下である。上記比が範囲内であれば、表面抵抗のばらつきをより一層低減することができる。

【0074】

酸化銅層5の厚みは、例えば、走査型蛍光X線分析装置を用いて測定することができる。

【0075】

9. 導電性フィルムの製造方法

次に、導電性フィルム1を製造する方法を説明する。導電性フィルム1の製造方法は、例えば、透明基材2の上に、透明導電層3、銅層4および酸化銅層5を、順に配置(積層)する工程を備える。

【0076】

この方法では、まず、透明基材2を用意する。透明基材2は、公知または市販のものを用いることができる。

【0077】

次いで、透明導電層3を透明基材2の上面に配置する。例えば、乾式方法により、透明基材2の上面に、第1無機酸化物層6、金属層7および第2無機酸化物層8を、順に配置する。

【0078】

乾式方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などが挙げられる。好ましくは、スパッタリング法が挙げられる。

【0079】

スパッタリング法で用いられるガスとしては、例えば、Arなどの不活性ガスが挙げられる。また、必要に応じて、酸素などの反応性ガスを併用することができる。反応性ガスを併用する場合、不活性ガス流量に対する、反応性ガス流量の体積比(反応性ガス/不活性ガス)は、例えば、0.1/100以上、好ましくは、1/100以上であり、また、例えば、5/100以下である。

【0080】

具体的には、第1無機酸化物層6の形成において、ガスとして、好ましくは、不活性ガスおよび反応性ガスが併用される。金属層7の形成において、ガスとして、好ましくは、不活性ガスが単独使用される。第2無機酸化物層8の形成において、ガスとして、好ましくは、不活性ガスおよび反応性ガスが併用される。

【0081】

スパッタリング法を採用する場合、ターゲット材としては、各層を構成する上述の無機酸化物または金属が挙げられる。

【0082】

スパッタリング法で用いられる電源は、例えば、DC電源、MF/AC電源およびRF電源の単独使用または併用が挙げられ、好ましくは、DC電源が挙げられる。

【0083】

これにより、透明基材2の上面に、第1無機酸化物層6、金属層7および第2無機酸化物層8が順に形成される。

【0084】

必要に応じて、第1無機酸化物層6および/または第2無機酸化物層8を結晶化させるために、加熱を実施してもよい。

【0085】

加熱温度は、例えば、80以上、180以下であり、また、加熱時間は、例えば、10分以上、5時間以下である。加熱は、大気雰囲気下、不活性雰囲気下、真空下のいずれで実施してもよい。

【0086】

次いで、透明導電層3の上面に銅層4を配置する。例えば、乾式方法により、透明導電

10

20

30

40

50

層 3 の上面に銅層 4 を形成する。

【 0 0 8 7 】

乾式方法としては、透明導電層 3 の形成で上述したものと同様のものが挙げられ、好ましくは、スパッタリング法が挙げられる。この方法により、厚膜であっても、均一な厚みを有する銅層 4 を形成することができる。

【 0 0 8 8 】

銅層 4 におけるスパッタリング法の条件も、透明導電層 3 の形成で例示した条件と同一のものが挙げられる。好ましくは、銅層 4 の形成では、ガスとして、不活性ガスが単独使用される。また、ターゲット材料としては、好ましくは、無酸素銅が挙げられる。

【 0 0 8 9 】

次いで、銅層 4 の上面に酸化銅層 5 を配置する。例えば、乾式方法により、銅層 4 の上面に酸化銅層 5 を形成する。

【 0 0 9 0 】

乾式方法としては、透明導電層 3 の形成で上述したものと同様のものが挙げられ、好ましくは、スパッタリング法が挙げられる。この方法により、均一な厚みを有する酸化銅層 5 を密着性良く銅層 4 の上面に形成することができる。

【 0 0 9 1 】

酸化銅層 5 におけるスパッタリング法の条件も、透明導電層 3 の形成で例示した条件と同一のものが挙げられる。好ましくは、酸化銅層 5 の形成では、不活性ガスが単独使用、または、不活性ガスおよび反応性ガス（具体的には、酸素）が併用される。また、ターゲット材料としては、好ましくは、酸化銅（ CuO ）が挙げられる。

【 0 0 9 2 】

このようにして、図 1 に示すように、透明基材 2、透明導電層 3、銅層 4、および、酸化銅層 5 を備える導電性フィルム 1 が得られる。この導電性フィルム 1 は、銅層付き透明導電性フィルムである。

【 0 0 9 3 】

なお、上記した製造方法は、ロールトゥロール方式で実施できる。また、一部または全部をバッチ方式で実施することもできる。

【 0 0 9 4 】

10 . 導電性フィルムのパターンニング方法

次に、導電性フィルム 1 をパターンニングする方法を説明する。導電性フィルム 1 のパターンニング方法は、例えば、第 1 エッチング工程および第 2 エッチング工程を順に備える。

【 0 0 9 5 】

第 1 エッチング工程では、酸化銅層 5 および銅層 4 をエッチングする。すなわち、導電性フィルム 1 の上面（厚み方向一方向）、すなわち、酸化銅層 5 の上面に、中性エッチング液を接触させる。

【 0 0 9 6 】

例えば、平面視周端部（引き回し配線に相当する領域）に所望のパターン（引き回し配線）が形成されるように、酸化銅層 5 および銅層 4 の平面視中央部（タッチ入力領域）をエッチングにより除去する。

【 0 0 9 7 】

具体的には、まず、図 2 A に示すように、感光性のドライフィルムレジスト 10 を、酸化銅層 5 の上面全面に配置し、ドライフィルムレジスト 10 を所望のパターンに現像する。

【 0 0 9 8 】

続いて、ドライフィルムレジスト 10 から露出する酸化銅層 5 に、中性エッチング液を接触させる。これにより、図 2 B に示すように、酸化銅層 5 およびその下側に配置される銅層 4 は、中性エッチング液によって、エッチングされる。すなわち、酸化銅層 5 および銅層 4 は、同時にエッチングされる。一方、銅層 4 から露出される透明導電層 3 は、エッチングされない。

【 0 0 9 9 】

10

20

30

40

50

中性エッチング液のpHは、例えば、5.0以上、好ましくは、6.0以上であり、また、例えば、9.0以下、好ましくは、8.0以下である。

【0100】

中性エッチング液としては、例えば、塩化第二鉄水溶液、塩化第二銅水溶液、アミン化合物 - 有機酸 - 銅化合物系水溶液、硫酸銅(II)水溶液、硫酸 - 過酸化水素水系水溶液などが挙げられ、好ましくは、アミン化合物 - 有機酸 - 銅化合物系水溶液が挙げられる。

【0101】

その後、ドライフィルムレジスト10を、酸化銅層5の上面から、例えば、剥離などによって、除去する。

【0102】

これにより、図2Cに示すように、酸化銅層5および銅層4がパターンングされる。すなわち、パターンング酸化銅層5Aおよびパターンング銅層4Aが形成される。パターンング酸化銅層5Aおよびパターンング銅層4Aは、平面視において、互いに略同一パターンを備える。

【0103】

第2エッチング工程では、透明導電層3をエッチングする。すなわち、透明導電層3の上面に、酸性エッチング液を接触させる。

【0104】

例えば、平面視中央部(タッチ入力領域)に所望のパターン(電極パターン)が形成されるように、銅層4および酸化銅層5から露出した透明導電層3の平面視中央部をエッチングにより除去する。

【0105】

具体的には、まず、図2Dに示すように、感光性のドライフィルムレジスト10を、パターンング酸化銅層5Aおよびそれから露出される透明導電層3の上面全面に配置し、ドライフィルムレジスト10を所望のパターンに現像する。

【0106】

続いて、ドライフィルムレジスト10から露出する透明導電層3に、酸性エッチング液を接触させる。これにより、図2Eに示すように、透明導電層3は、酸性エッチング液によって、エッチングされる。

【0107】

酸性エッチング液のpHは、例えば、4.0未満、好ましくは、3.0未満である。

【0108】

酸性エッチング液としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、蔞酸、リン酸およびこれらの混酸などの酸を含有する水溶液が挙げられる。

【0109】

その後、ドライフィルムレジスト10を、透明導電層3の上面から、例えば、剥離などによって、除去する。

【0110】

これにより、透明導電層3がパターンングされて、パターンング透明導電層3A(パターンング第1無機酸化物層6A、パターンング金属層7Aおよびパターンング第2無機酸化物層8Aからなる積層体)が形成される。

【0111】

このようにして、図2Fに示すように、導電性フィルム1の一実施形態として、透明基材2、パターンング透明導電層3A、パターンング銅層4A、および、パターンング酸化銅層5Aを順に備えるパターンング導電性フィルム1Aが得られる。

【0112】

導電性フィルム1の総厚みは、例えば、2μm以上、好ましくは、20μm以上であり、また、例えば、300μm以下、好ましくは、200μm以下である。

【0113】

導電性フィルム1の上面(具体的には、酸化銅層5およびその下側の銅層4)の表面抵

10

20

30

40

50

抗は、例えば、 $1.0 / \Omega$ 以下、好ましくは、 $0.5 / \Omega$ 以下であり、また、例えば、 $0.001 / \Omega$ 以上である。

【0114】

11. 用途

導電性フィルム1は、例えば、画像表示装置に備えられるタッチパネル用基材に用いられる。タッチパネルの形式としては、例えば、静電容量方式、抵抗膜方式などの各種方式が挙げられ、特に静電容量方式のタッチパネルに好適に用いられる。具体的には、例えば、パターニング導電性フィルム1Aを保護ガラスなどの保護基材に配置することにより、タッチパネルとして用いる。

【0115】

また、導電性フィルム1は、例えば、近赤外線反射用基材として用いることができ、特に、屋外使用向けの画質表示装置に好適に用いることができる。具体的には、例えば、偏光子を導電性フィルム1に貼り合せた透明導電層付き偏光フィルムを、画像表示装置に配置することもできる。

【0116】

さらには、導電性フィルム1は、例えば、電気泳動方式、ツイストボール方式、サーマル・リライタブル方式、光書き込み液晶方式、高分子分散型液晶方式、ゲスト・ホスト液晶方式、トナー表示方式、クロミズム方式、電界析出方式などのフレキシブル表示素子にも好適に利用できる。

【0117】

この導電性フィルム1によれば、銅層4の上側に酸化銅層5を備えるため、銅層4の自然酸化を抑制して、導電性フィルム1の上面（銅層4および酸化銅層4）の経時的な変化に伴う表面抵抗のバラつきを抑制することができる。そのため、導電性フィルム1の上面（引き回し配線など）の表面抵抗の安定性に優れる。

【0118】

また、銅層4の上面に配置される保護層が、酸化銅層5であるため、これらの層（酸化銅層5および銅層4）を中性エッチング液で容易にエッチングすることができる。また、銅層4の下側に配置される第2無機酸化物層8は、中性エッチング液でエッチングされにくいため、透明導電層3内の金属層7の侵食、ひいては、金属層7の損傷を抑制することができる。

【0119】

また、導電性フィルム1のパターニング方法では、導電性フィルム1に中性エッチング液を接触させることにより、酸化銅層5および銅層4をパターニングするため、酸化銅層5の下側の透明導電層3のエッチングを抑制することができる。そのため、透明導電層3内の金属層7の侵食、ひいては、金属層7の損傷を抑制することができる。

【0120】

また、透明導電層3が、第1無機酸化物層6、金属層7および第2無機酸化物層8を備えるため、金属層7が導電層としての役割を果たし、優れた導電性を備える。また、透明導電層3が、このような3層構造であるため、優れた透明性を備え、透明導電層3をパターニングしたときに、パターンの視認を抑制することができる。

【0121】

また、導電性フィルム1では、金属層7が、銀層または銀合金層であれば、より低抵抗にすることができる。また、近赤外線領域の反射率が高く、太陽光などの熱線を効率的に遮断できる。そのため、パネル温度が上昇しやすい環境（例えば、屋外など）で使用される画像表示装置にも好適に適用できる。

【0122】

また、導電性フィルム1では、第1無機酸化物層6および第2無機酸化物層8のいずれもが、インジウムスズ複合酸化物を含有すれば、透明性に優れ、パターンの視認を効果的に抑制することができる。

【0123】

10

20

30

40

50

12. 変形例

上記実施形態では、図1に示すように、透明基材2、透明導電層3、銅層4および酸化銅層5を備えるが、例えば、透明基材2と透明導電層3との間に、ハードコート層、光学調整層、密着層などの機能層をさらに備えることができる。

【0124】

上記実施形態では、図1に示すように、透明基材2の上面のみに、透明導電層3、銅層4および酸化銅層5を備えるが、例えば、図示しないが、透明基材2の下面に、さらに、透明導電層3、銅層4および酸化銅層5を順に備えることもできる。

【実施例】

【0125】

以下に実施例および比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は、何ら実施例および比較例に限定されない。また、以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限値（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。

【0126】

実施例1

透明基材として、厚み50 μ mのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムを用意した。

【0127】

次いで、PETフィルムを真空スパッタ装置に導入して、スパッタリング法により、厚み40nmのインジウムスズ酸化物層、厚み8nmの銀層、厚み36nmのインジウムスズ酸化物層を下から順に形成して、透明導電層を形成した。

【0128】

なお、インジウムスズ酸化物層の形成には、12質量%の酸化スズと88質量%の酸化インジウムとの焼結体からなるターゲットを使用し、銀層の形成には、Ag合金からなるターゲットをそれぞれ使用した。

【0129】

次いで、透明導電層が積層されたPETフィルムを、真空スパッタ装置に導入して、スパッタリング法により、厚み200nmの銅層を形成した。

【0130】

具体的には、アルゴンガスを導入した気圧0.4Paの真空雰囲気下で、無酸素銅からなるCuターゲットを用いて、透明導電層に対してスパッタリングを実施した。

【0131】

次いで、銅層および透明導電層が積層されたPETフィルムを、真空スパッタ装置に導入して、スパッタリング法により、厚み4nmの酸化銅層を形成した。

【0132】

具体的には、アルゴンガスを導入した気圧0.4Paの真空雰囲気下で、CuOターゲットを用いて、透明導電層に対してスパッタリングを実施した。

【0133】

これにより、PETフィルム、透明導電層、銅層および酸化銅層を備える導電性フィルムを得た。

【0134】

実施例2～4

酸化銅層の厚みを表1に記載の厚みに変更した以外は、実施例1と同様にして、導電性フィルムを得た。

【0135】

比較例1

酸化銅層を形成しなかった以外は、実施例1と同様にして、導電性フィルム1を得た。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 6 】

比較例 2

酸化銅層の代わりに、厚み 15 nm の銅 - ニッケル - チタン合金層 (CuNiTi 層) を形成した以外は、実施例 1 と同様にして、導電性フィルムを得た。

【 0 1 3 7 】

(1) 厚み

基材の厚みは、膜厚計 (Peacock 社製 デジタルダイヤルゲージ DG - 205) を用いて測定した。第 1 無機酸化物層、金属層、第 2 無機酸化物層、および、銅層の厚みは、透過型電子顕微鏡 (日立社製、「HF - 2000」) を用いて、導電性フィルムの側断面を観測することによって、測定した。酸化銅層の厚みは、走査型蛍光 X 線分析装置 (リガク社製、「ZSX Primus II」) を用いて測定した。

10

【 0 1 3 8 】

(2) 表面抵抗の安定性

各実施例および各比較例の導電性フィルムを 60%、95 RH% の条件で 240 時間、放置した。その後、各導電性フィルムの表面抵抗を幅方向に、10 mm 間隔で 30 点測定した。表面抵抗の測定は、JIS K 7194 (1994 年) の 4 探針法に準拠して、実施した。

【 0 1 3 9 】

このとき、表面抵抗のばらつき (最大値または最小値) が、測定した表面抵抗の平均値の 5% 以内である場合を 5 と評価し、15% 以内である場合を 4 と評価し、30% 以内である場合を 3 と評価し、50% 以内である場合を 2 と評価し、50% を超過する場合を 1 (不良) と評価した。結果を表 1 に示す。

20

【 0 1 4 0 】

(3) 中性エッチング液によるパターンニング特性

各実施例および各実施例の導電性フィルムの上面において、10 mm 間隔のストライプとなるように、マスキングテープを貼付し、中性エッチング液 (メック社製、「メックブライト SF - 5404B」、pH 7.0、アミン化合物 - 有機酸 - 銅化合物系水溶液) を塗布し、上面をエッチングした。

【 0 1 4 1 】

導電性フィルムの透明導電層よりも上側の層 (各実施例では、銅層および酸化銅層、比較例 1 では、銅層、比較例 2 では、銅層および銅 - ニッケル - チタン合金層) がストライプ状のパターンに形成されていた場合を ○ と評価し、ストライプ状のパターンに形成されなかった場合を × と評価した。結果を表 1 に示す。

30

【 0 1 4 2 】

(4) 酸性エッチング液によるパターンニング特性

上記 (3) と同様の手順で、中性エッチングの代わりに酸性エッチング (30 wt% HNO₃ 水溶液、pH 1.0 以下) を用いて、エッチングを実施した。その後、銅層および酸化銅層から露出した透明導電層の表面を、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX、日本電子社製、「JED - 2300」) を用いて、元素マッピングによる観察を実施した。その結果、全ての導電性フィルムにおいて、銀元素が存在しない箇所が散見されていて、銀層に損傷を受けていることが判明した。また、透明導電層の表面の表面抵抗を、四端子抵抗測定器を用いて、測定したところ、全ての導電性フィルムにおいて、表面抵抗の値が 15% 以上も増加しており、導電性が低下していることも判明した。

40

【 0 1 4 3 】

50

【表 1】

[表1]

	酸化銅層 の厚み(nm)	CuNiTi層 の厚み(nm)	表面抵抗 の安定性	中性エッチング液に よるパターニング特性
実施例1	4	—	5	○
実施例2	8	—	4	○
実施例3	12	—	3	○
実施例4	15	—	2	○
比較例1	—	—	1	○
比較例2	—	15	5	×

10

【符号の説明】

【 0 1 4 4 】

- 1 導電性フィルム
- 2 透明基材
- 3 透明導電層
- 4 銅層
- 5 酸化銅層
- 6 第1無機酸化物層
- 7 金属層
- 8 第2無機酸化物層

20

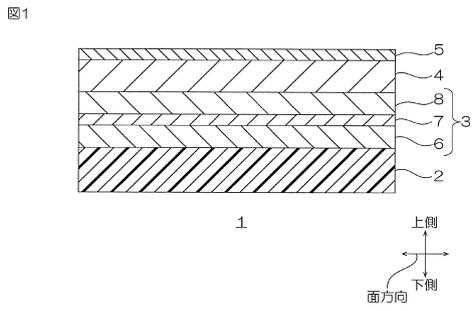
30

40

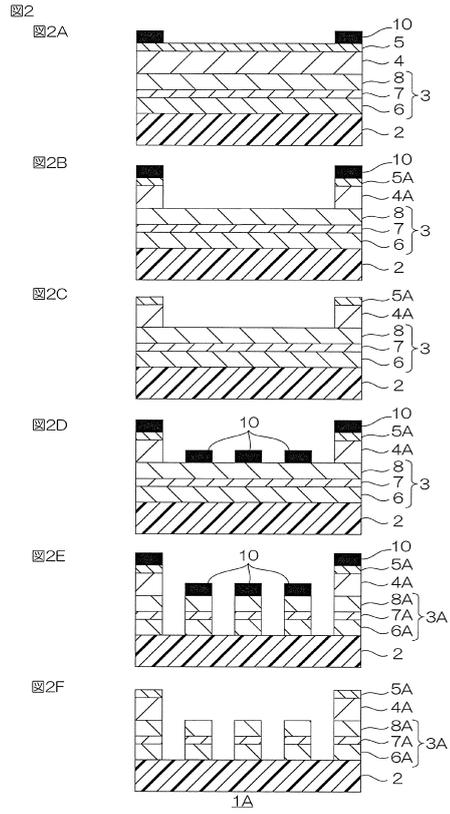
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I		
C 2 3 F 1/14 (2006.01)	H 0 1 B	13/00	5 0 3 D
	H 0 1 B	5/14	B
	C 2 3 F	1/02	
	C 2 3 F	1/14	

東電工株式会社内

審査官 増永 淳司

(56)参考文献

特開 2 0 1 8 - 1 8 1 7 2 2 (J P , A)

特開 2 0 1 6 - 2 1 0 1 9 2 (J P , A)

特開 2 0 1 6 - 1 5 5 3 7 7 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 6 / 2 0 8 6 5 4 (W O , A 1)

米国特許出願公開第 2 0 1 8 / 0 1 8 1 2 3 2 (U S , A 1)

中国特許出願公開第 1 0 7 7 0 9 0 0 0 (C N , A)

特開 2 0 1 3 - 1 0 0 9 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

B 3 2 B 9 / 0 0

G 0 6 F 3 / 0 4 1

H 0 1 B 5 / 1 4

H 0 1 B 1 3 / 0 0

C 2 3 F 1 / 0 2

C 2 3 F 1 / 1 4