

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2014/181538 A 1

(43) 国際公開日

2014年11月13日 (3.11.2014)

W I P O | P C T

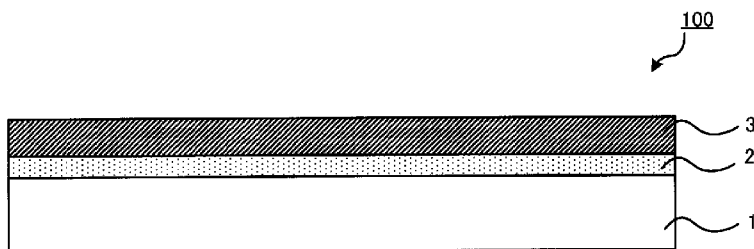
- (51) 国際特許分類 :
H01B 5/14 (2006.01) B32B 15/01 (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 14/002429
- (22) 国際出願日 : 2014年5月7日 (07.05.2014)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権データ :
特願 2013-098333 2013年5月8日 (08.05.2013) JP
- (71) 出願人 : コニカミノルタ株式会社 (KONICA MIN-
OLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸
の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者 : 粕谷 仁一 (KASUYA, Jinichi). 多田 一成
(TADA, Kazunari).
- (74) 代理人 : 鷲田 公一 (WASHIDA, Kimihito); 〒
1600023 東京都新宿区西新宿1-23-7 新
宿ファーストウエスト8階 Tokyo (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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, ML, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ
(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 CONDUCTOR AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 透明導電体及びその製造方法



(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide: a transparent conductor which has low surface electrical resistance and high light transmittance; and a method for producing the transparent conductor. For the purpose of achieving the above-described objective, a transparent conductor of the present invention sequentially comprises, in the following order, a transparent substrate, a base layer that has a thickness of 3 nm or less and is formed of palladium or an alloy containing 20% by mass or more of palladium, and a transparent metal film that is arranged adjacent to the base layer and has a thickness of 15 nm or less. This transparent conductor is configured to have a transmittance of 50% or more over the entire wavelength range of 400-800 nm.

(57) 要約 : 本発明は、表面電気抵抗値が低く、かつ光透過性が高い透明導電体、及びその製造方法を提供することを課題とする。上記課題を解決するため、透明基板と、パラジウム、またはパラジウムを20質量%以上含む合金からなり、かつ厚みが3nm以下である下地層と、前記下地層に隣接して配設され、かつ厚みが15nm以下である透明金属膜と、をこの順に含む透明導電体であって、前記透明導電体の透過率が、波長400~800nmの全範囲で50%以上である、透明導電体とする。



WO 2014/181538 A1

明 細 書

発明の名称 : 透明導電体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、透明導電体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイ、無機及び有機EL（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイ等の表示装置の電極材料や、無機及び有機EL素子の電極材料、タッチパネル材料、太陽電池材料等の各種装置に透明導電膜が使用されている。

[0003] このような透明導電膜を構成する材料として、Au、Ag、Pt、Cu、Rh、Pd、Al、Cr等の金属や In_2O_3 、 CdO 、 CdIn_2O_4 、 Cd_2SnO_4 、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、ITO（酸化インジウムスズ）等の酸化物半導体が知られている。

[0004] 近年、静電容量方式のタッチパネルが開発され、この方式では、表面電気抵抗値が低く、かつ透明性の高い透明導電膜が求められている。しかし、ITO膜では、表面電気抵抗値を十分に低くすることが難しい。また、ITO膜は割れやすく、フレキシブル性が求められる用途に適用できない、という問題もある。そこで、ITOに代わる透明導電膜として、Agをメッシュ状に形成した透明導電膜が提案されている（特許文献1）。また、カーボンナノチューブや、Agナノワイヤをコーティングした透明導電膜も提案されている（特許文献2及び3）。

[0005] また、Agからなる薄膜を透明導電膜とすることも提案されており；アルミニウムからなる下地層と、Ag層とが積層された透明導電体等も提案されている（特許文献4）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1 : 特開2006—352073号公報

特許文献2 :特表 2 0 0 4 — 5 2 6 8 3 8 号公報

特許文献3 :特開 2 0 1 1 _ 1 6 7 8 4 8 号公報

特許文献4 :特開 2 0 0 8 _ 1 7 1 6 3 7 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、特許文献 1 に記載の Ag メッシュは、金属部の線幅が 2 0 斗m程度である。そのため、Ag メッシュが視認されやすく、高い透明性が必要とされる用途には適用できない。また、特許文献 2 や特許文献 3 の透明導電膜は、いまだ表面電気抵抗値が高い。そのため、さらに表面電気抵抗値を低くすることが求められている。

[0008] 一方、特許文献 4 の透明導電体は、可視光の平均透過率が 7 0 % 未満であり、光透過性をさらに高めることが求められている。

[0009] 本発明はこのような状況に鑑みてなされたものである。本発明は、表面電気抵抗値が低く、かつ光透過性が高い透明導電体、及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[001 0] 即ち、本発明の第一は、以下の透明導電体に関する。

[1] 透明基板と、パラジウム、またはパラジウムを 2 0 質量 % 以上含む合金からなり、かつ厚みが 3 n m 以下である下地層と、前記下地層に隣接して配設され、かつ厚みが 1 5 n m 以下である透明金属膜と、をこの順に含む透明導電体であって、前記透明導電体の透過率が、波長 4 0 0 ~ 8 0 0 n m の全範囲で 5 0 % 以上である、透明導電体。

[001 1] [2] 前記透明基板と前記下地層との間に、前記透明基板の波長 5 7 0 n m の光の屈折率より、波長 5 7 0 n m の光の屈折率が高い誘電性材料または酸化物半導体材料を含む第一高屈折率層をさらに有し、前記透明金属膜上に、前記透明基板の波長 5 7 0 n m の光の屈折率より、波長 5 7 0 n m の光の屈折率が高い誘電性材料または酸化物半導体材料を含む第二高屈折率層をさらに有する、 [1] に記載の透明導電体。

[3] 前記透明導電体の波長 4 0 0 ~ 8 0 0 n m の光の平均透過率が 7 0 % 以上である、 [2] に記載の透明導電体。

[001 2] [4] 前記下地層の前記透明基板側表面、及び前記透明金属膜の前記下地層とは反対側の表面のうち、いずれか一方の面もしくは両方の面に、波長 5 7 0 n m の光の屈折率が 1 . 8 以下である誘電性材料または酸化物半導体材料を含む低屈折率層をさらに有する、 [1] ~ [3] のいずれかに記載の透明導電体。

[001 3] 本発明の第二は、以下の透明導電体の製造方法に関する。

[5] 透明基板と、パラジウム、またはパラジウムを 2 0 質量 % 以上含む合金からなり、かつ厚みが 3 n m 以下である下地層と、厚みが 1 5 n m 以下である透明金属膜と、をこの順に有する透明導電体の製造方法であって、透明基板上に、蒸着法またはスパッタ法で下地層を成膜する工程と、前記下地層上に、気相成膜法で透明金属膜を成膜する工程とを含む、透明導電体の製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、高い透明性と、低い表面電気抵抗値とを兼ね備えた、透明導電体が得られる。

図面の簡単な説明

[001 5] [図 1] 本発明の透明導電体の層構成の一例を示す概略断面図である。

[図 2] 本発明の透明導電体の層構成の他の例を示す概略断面図である。

[図 3] 本発明の実施例及び比較例の透明導電体の光の透過率を示すグラフである。

[図 4] 本発明の実施例及び比較例の透明導電体の光の吸収率を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[001 6] 1 . 透明導電体について

本発明の透明導電体の層構成の例を図 1 及び図 2 に示す。図 1 及び図 2 に示されるように、本発明の透明導電体 1 0 0 は、透明基板 1 / 下地層 2 / 透

明金属膜 3 がこの順に積層された積層体でありうる。図 2 に示されるように、透明導電体 100 には、必要に応じて、他の層が含まれてもよい。例えば、下地層 2 及び透明金属膜 3 が、屈折率の高い第一高屈折率層 4 と第二高屈折率層 5 とで挟み込まれていてもよい。また、下地層 2 の透明基板 1 側の表面、もしくは透明金属膜 3 上に、下地層 2 及び透明金属膜 3 のプラズモン吸収を抑制するための低屈折率層 6 が含まれてもよい。

[001 7] 透明基板上に直接 Ag 等からなる透明金属膜を成膜すると、高い光透過性と、低い表面電気抵抗とを兼ね備えた透明金属膜になり難かった。その理由は、以下のように推察される。一般的な気相成膜法で、基板上に Ag 層を成膜すると、成膜初期には、透明基板に到達した Ag 原子が透明基板上をマイグレート (表面移動) する。そして、多数の Ag 原子が寄り集まって非連続な島状構造を多数形成する。

[001 8] さらに Ag 原子を供給すると、当該島状構造を起点に Ag 膜が成長し、隣り合う塊同士の一部が繋がって、電気の導通が可能になる。しかし、Ag 膜の厚みが薄いと、塊同士の間隙が完全に埋まらない。そのため、プラズモン吸収が生じて、光透過性が十分に高まらない。一方、Ag 膜の厚みが増えると、Ag 膜の表面が平滑になるため、表面電気抵抗値が低くなり、プラズモン吸収も発生しなくなる。しかし、Ag 本来の反射が生じるため、Ag 層の光透過性が高まらない。

[001 9] そこで前述のように、透明基板と Ag 層との間に、アルミニウムからなる下地層を配設することが提案されている。しかしこの方法においても、上記プラズモン吸収を十分に抑制することはできなかった。これは、下地層を構成する原子 (アルミニウム等) と Ag との親和性が十分でなく、当該下地層が成長核になり難い、もしくは下地層を構成する原子が、Ag 原子同様にマイグレートして、非連続な島状構造 (大きな塊) を形成しやすいためであると推察される。

[0020] これに対し、本発明の透明導電体では、透明基板 1 と透明金属膜 3 との間に、パラジウム、またはパラジウムが 20 質量%以上含まれる合金からなる

下地層 2 が配設されている。パラジウムが一定以上含まれる層は、一般的な気相成膜法で均一に成膜されやすい。またパラジウムは、被成膜面（例えば透明基板 1 表面）でマイグレートし難く、前述の島状構造を形成し難い。このような下地層 2 上に透明金属膜を成膜すると、透明金属膜 3 の構成原子がマイグレートし難く、透明金属膜は、厚みが薄くとも平滑な膜になる。したがって、本発明の透明導電体では、透明金属膜の高い光透過性と、低い表面電気抵抗値が両立する。

[0021] 1. 1) 透明基板

透明導電体 100 に含まれる透明基板 1 は、各種表示デバイスの透明基板と同様でありうる。透明基板 1 は、ガラス基板や、セルロースエステル樹脂（例えば、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース等）、ポリカーボネート樹脂（例えばパンライト、マルチロン（いずれも帝人社製））、シクロオレフィン樹脂（例えばゼオノア（日本ゼオン社製）、アートン（JSR社製）、アベル（三井化学社製））、アクリル樹脂（例えばポリメチルメタクリレート、「アクリライト（三菱レイヨン社製）、スミベックス（住友化学社製）」）、ポリイミド、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリフエニレンエーテル（PPE）樹脂、ポリエステル樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート）、ポリエーテルスルホン、ABS/A S樹脂、MBS樹脂、ポリスチレン、メタクリル樹脂、ポリビニルアルコール/EVOH（エチレンビニルアルコール樹脂）、スチレン系ブロックコポリマー樹脂等からなる透明樹脂フィルムでありうる。透明基板が透明樹脂フィルムである場合、当該フィルムには2種以上の樹脂が含まれてもよい。

[0022] 透明性の観点から、透明基板 1 はガラス基板、もしくはセルロースエステル樹脂、ポリエステル樹脂（特にポリエチレンテレフタレート）、トリアセチルセルロース、シクロオレフィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリフエニレンエーテル（PPE）樹脂、ポリエーテルスルホン、ABS/A S樹脂、MBS樹脂、ポリスチレン、メタクリル樹脂、ポリビニルアルコ

ール／EVOH（エチレンビニルアルコール樹脂）、またはスチレン系ブロックコポリマー樹脂からなるフィルムであることが好ましい。

[0023] 透明基板 1 は、可視光に対する透明性が高いことが好ましく、波長 450～800 nm の光の平均透過率が 70% 以上であることが好ましく、80% 以上であることがより好ましく、85% 以上であることがさらに好ましい。透明基板 1 の光の平均透過率が 70% 以上であると、透明導電体 100 の光透過性が高まりやすい。また、透明基板 1 の波長 450～800 nm の光の平均吸収率は 10% 以下であることが好ましく、より好ましくは 5% 以下、さらに好ましくは 3% 以下である。

[0024] 透明基板 1 の平均透過率は、透明基板 1 の表面の法線に対して、5° 傾けた角度から光を入射させて測定する。一方、透明基板 1 の平均吸収率は、平均透過率と同様の角度から光を入射させて、透明基板 1 の平均反射率を測定し、平均吸収率 = 100 - (平均透過率 + 平均反射率) として算出する。平均透過率及び平均反射率は分光光度計で測定する。

[0025] 透明基板 1 の波長 570 nm の光の屈折率は 1.40～1.95 であることが好ましく、より好ましくは 1.45～1.75 であり、さらに好ましくは 1.45～1.70 である。透明基板の屈折率は、通常、透明基板の材質によって定まる。透明基板の屈折率は、エリプソメーターで測定される。

[0026] 透明基板 1 のヘイズ値は 0.01～2.5 であることが好ましく、より好ましくは 0.1～1.2 である。透明基板のヘイズ値が 2.5 以下であると、透明導電体のヘイズ値を抑制できる。ヘイズ値は、ヘイズメーターで測定される。

[0027] 透明基板 1 の厚みは、1 μm～20 mm であることが好ましく、より好ましくは 10 μm～2 mm である。透明基板の厚みが 1 μm 以上であると、透明基板 1 の強度が高まり、第一高屈折率層 2 の作製時に割れたり、裂けたりし難くなる。一方、透明基板 1 の厚みが 20 mm 以下であれば、透明導電体 100 のフレキシブル性が十分となる。さらに透明導電体 100 を用いた機器の厚みを薄くできる。また、透明導電体 100 を用いた機器を軽量化する

こともできる。

[0028] 1. 2) 下地層

下地層 2 は、透明基板 1 と透明金属膜 3 との間、かつ透明金属膜 3 と接して配設され、かつパラジウム単体、もしくはパラジウムと他の金属との合金からなる層である。下地層 2 に含まれるパラジウムの量は、20 質量%以上であり、好ましくは40 質量%以上であり、さらに好ましくは60 質量%以上である。またコストの面からもパラジウムが多い方が望ましい。

[0029] 下地層 2 にパラジウム原子が20 質量%以上含まれると、下地層 2 の形成時に、下地層 2 の材料がマイグレートし難くなるため、下地層 2 の厚みや密度が均一になりやすい。その結果、当該下地層 2 を起点にして形成される透明金属膜 3 の表面平滑性が高まりやすい。また、パラジウムは、透明金属膜 3 を構成する原子との親和性が高い。したがって、下地層 2 にパラジウムが20 質量%以上含まれると、下地層 2 と透明金属膜 3 との密着性が高まりやすい。

[0030] 下地層 2 に含まれるパラジウム以外の金属の例には、パラジウム以外のインジウム、白金族、金、コバルト、ニッケル、チタン、アルミニウム、クロム、ニオブ、亜鉛等が含まれる。下地層 2 には、これらの金属が1種のみ含まれてもよく、2種以上含まれてもよい。これらの金属の中でも、好ましくはインジウムである。

[0031] 下地層 2 の厚みは、3 nm以下であり、好ましくは0.5 nm以下であり、単原子膜であることがより好ましい。さらに、透明基板 1 上に金属原子が互いに離間して付着している膜でもありうる。透明基板 1 上に金属原子からなる金属原子が離間して付着していると、透明金属膜 3 の成膜時に、透明金属膜 3 の材料である原子がマイグレートし難い。したがって、透明金属膜 3 がこの金属原子を起点に成長しやすく、透明金属膜 3 が平坦になりやすい。

[0032] 1. 3) 透明金属膜

透明金属膜 3 は、透明導電体において電気を導通させるための膜であり；前記下地層 2 に隣接して配設される。透明金属膜 3 に含まれる金属は、導電

性の高い金属であれば特に制限されず、例えば銀、銅、金、白金族、チタン、クロム等でありうる。透明金属膜には、これらの金属が1種のみ含まれてもよく、2種以上含まれてもよい。導電性が高いとの観点から、透明金属膜は銀または銀が90at%以上含まれる合金からなることが好ましい。銀と組み合わせられる金属は、亜鉛、金、銅、パラジウム、アルミニウム、マンガン、ビスマス、ネオジム等でありうる。例えば銀と亜鉛とが組み合わせられると、透明金属膜の耐硫化性が高まる。銀と金とが組み合わせられると、耐塩(NaCl)性が高まる。さらに銀と銅とが組み合わせられると、耐酸化性が高まる。

[0033] また、透明金属膜3のプラズモン吸収率は、波長400nm～800nmにわたって(全範囲で)10%以下であることが好ましい。透明金属膜3の上記プラズモン吸収率は7%以下であることがより好ましく、さらに好ましくは5%以下である。

[0034] 透明金属膜3の波長400nm～800nmにおけるプラズモン吸収率は、以下の手順で測定される。

(i) ガラス基板上に、白金パラジウム(パラジウム含有量20質量%)をマグネトロンスパッタ装置にて0.1nm成膜する。白金パラジウムの平均厚みは、スパッタ装置のメーカー公称値の成膜速度等から算出する。その後、白金パラジウムが付着した基板上に蒸着機にて測定対象と同様の金属からなる膜を20nm成膜する。

[0035] (ii) そして、得られた金属膜の表面の法線に対して、5°傾けた角度から測定光を入射させて、金属膜の透過率及び反射率を測定する。そして各波長における透過率及び反射率から、吸収率 = $100 - (\text{透過率} + \text{反射率})$ を算出し、これをリファレンスデータとする。透過率及び反射率は、分光光度計で測定する。

[0036] (iii) 続いて、測定対象の透明金属膜について、同様に透過率及び反射率を測定する。そして、得られた吸収率から上記リファレンスデータを差し引き、算出された値を、プラズモン吸収率とする。

[0037] 透明金属膜 3 の厚みは 15 nm 以下であり、好ましくは 3 ~ 13 nm であり、さらに好ましくは 7 ~ 12 nm である。透明金属膜 3 の厚みが 15 nm 以下であれば、透明金属膜 3 に含まれる金属本来の反射が生じ難く、透明導電体の光透過性が高まりやすい。

[0038] 1. 4) 第一高屈折率層及び第二高屈折率層

本発明の透明導電体 100 には、前述のように、下地層 2 及び透明金属膜 3 を挟み込むように、比較的屈折率の高い層 ;つまり第一高屈折率層 4 及び第二高屈折率層 5 が配設されていてもよい。透明導電体の反射特性は、透明導電体の層構成によって大きく依存する。そして、下地層 2 及び透明金属膜 3 を挟み込むように、第一高屈折率層 4 及び第二高屈折率層 5 が配設されると、透明導電体表面の反射率が低下し、透明導電体の光透過性が高まりやすい。

[0039] 第一高屈折率層 4 及び第二高屈折率層 5 には、透明基板 1 の波長 570 nm の光の屈折率より、波長 570 nm の光の屈折率が高い誘電性材料または酸化物半導体材料が含まれることが好ましい。当該誘電性材料または酸化物半導体材料の波長 570 nm の光の屈折率は、透明基板 1 の波長 570 nm の光の屈折率より 0.1 ~ 1.1 大きいことが好ましく、0.4 ~ 1.0 大きいことがより好ましい。第一高屈折率層 4 及び第二高屈折率層 5 に含まれる誘電性材料または酸化物半導体材料の具体的な波長 570 nm の光の屈折率は 1.5 より大きいことが好ましく、1.6 ~ 2.5 であることがより好ましく、さらに好ましくは 1.8 ~ 2.5 である。誘電性材料または酸化物半導体材料の屈折率が 1.5 より大きいと、第一高屈折率層 4 及び第二高屈折率層 5 によって、透明導電体 100 の反射率が低下しやすい。なお、第一高屈折率層 4 及び第二高屈折率層 5 の屈折率は、上記誘電性材料または酸化物半導体材料の屈折率や、各層の密度で調整される。

[0040] 第一高屈折率層 4 及び第二高屈折率層 5 に含まれる誘電性材料または酸化物半導体材料は、絶縁性の材料であってもよく、導電性の材料であってもよい。第一高屈折率層 4 及び第二高屈折率層 5 に含まれる誘電性材料または酸

化物半導体材料は、金属酸化物または金属硫化物であることが好ましい。金属酸化物または金属硫化物の例には、 TiO_2 、ITO（酸化インジウムスズ）、 ZnO 、 ZnS 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 Ta_2O_5 、 Ti_3O_5 、 Ti_4O_7 、 Ti_2O_3 、 TiO 、 SnO_2 、 $La_2Ti_2O_7$ 、IZO（酸化インジウム・酸化亜鉛）、AZO（Alドープ ZnO ）、GZO（Gaドープ ZnO ）、ATO（Sbドープ SnO ）、ICO（インジウムセリウムオキシド）、 WO_3 等が含まれる。金属酸化物または金属硫化物は、屈折率や生産性の観点から TiO_2 、ITO、 ZnO 、 Nb_2O_5 または ZnS であることが好ましい。第一高屈折率層4及び第二高屈折率層5には、上記金属酸化物または金属硫化物が1種のみ含まれてもよく、2種以上が含まれてもよい。

[0041] 第一高屈折率層4及び第二高屈折率層5の厚みは、アドミッタンス図を用いた光学設計によって設定されることが好ましい。第一高屈折率層4及び第二高屈折率層5の厚みは、通常10～150nmであることが好ましく、より好ましくは20～80nmである。第一高屈折率層4及び第二高屈折率層5が10nm以上であると、第一高屈折率層4及び第二高屈折率層5によって、透明導電体100の反射率が十分に低くなる。一方、第一高屈折率層4及び第二高屈折率層5の厚みが150nm以下であれば、透明導電体100の光透過性が低下し難い。第一高屈折率層4及び第二高屈折率層5の厚みは、エリプソメーターで測定される。

[0042] 1.5) 低屈折率層

本発明の透明導電体100には、下地層2及び透明金属膜3のプラズモン吸収を抑制するための低屈折率層6が配設されていてもよい。低屈折率層6は、下地層2の透明基板1側の表面、及び透明金属膜3の下地層2と隣接しない側の表面のうち、いずれか一方の面、または両方の面に配設される。

[0043] 下地層2の透明基板1側の表面、もしくは透明金属膜3の下地層2と隣接しない側の表面に低屈折率層6が配設されると、下地層2及び透明金属膜3のプラズモン吸収が抑制される理由は以下の通りである。

[0044] 前述の下地層2及び透明金属膜3を一つの層とみなし、これらが金属微細

球で構成されるとすると、局在プラズモン吸収断面積 C_{abs} は下記の式で表される。

[数 1]

$$C_{obs} = \frac{24\pi^2 r_1^3 n_2^3}{\lambda \varepsilon_1''}$$

n_2 : 金属微細球の周両の層の屈折率

λ : 入射波長

ε_1'' : 金属の誘電率虚部

r_1 : 金属微細球の半径

[0045] 上記式に基づけば、下地層 2 及び透明金属膜 3 の周囲に接する層の屈折率が、低ければ低いほど、下地層 2 及び透明金属膜 3 の局在プラズモン吸収断面積が小さくなる。つまり、比較的屈折率の低い低屈折率層 6 が下地層 2 や透明金属膜 3 の表面に配設されると、下地層 2 や透明金属膜 3 のプラズモン吸収が抑制される。

[0046] ここで、低屈折率層 6 には、波長 570 nm の光の屈折率が 1.8 未満である誘電性材料または酸化物半導体材料が含まれることが好ましく、より好ましくは 1.30 ~ 1.6 であり、特に好ましくは 1.35 ~ 1.5 である。なお、低屈折率層 6 の屈折率は主に、低屈折率層 6 に含まれる材料の屈折率や、低屈折率層 6 の密度で調整される。

[0047] 低屈折率層 6 に含まれる誘電性材料または酸化物半導体材料は、 MgF_2 、 SiO_2 、 AlF_3 、 CaF_2 、 CeF_3 、 CdF_3 、 LaF_3 、 LiF 、 NaF 、 NdF_3 、 YF_3 、 YbF_3 、 Ga_2O_3 、 $LaAlO_3$ 、 Na_3AlF_6 、 Al_2O_3 、 MgO 、及び ThO_2 等でありうる。誘電性材料または酸化物半導体材料は中でも、 MgF_2 、 SiO_2 、 CaF_2 、 CeF_3 、 LaF_3 、 LiF 、 NaF 、 NdF_3 、 Na_3AlF_6 、 Al_2O_3 、 MgO 、または ThO_2 であることが好ましく、屈折率が低いとの観点から、 MgF_2 及び SiO_2 が特に好ましい。低屈折率層 6 には、これらの材料が 1 種のみ含まれてもよく、2 種以上含まれてもよい。

[0048] 低屈折率層 6 の厚みは、透明導電体 100 の光学特性に大きく影響しない

厚みであることが好ましい。低屈折率層6の厚みは0.1～15nmであることが好ましく、1～10nmであることがより好ましく、さらに好ましくは3～8nmである。

[0049] 2. 透明導電体の製造方法

前述の透明導電体の製造方法には、以下の2つの工程が含まれることが好ましい。

(i) 透明基板上に、蒸着法またはスパッタ法で下地層を成膜する工程

(ii) 下地層上に、気相成膜法で透明金属膜を成膜する工程

また、透明導電体の層構成に応じて、第一高屈折率層を成膜する工程や第二高屈折率層を成膜する工程、低屈折率層を成膜する工程が含まれてもよい。

[0050] 2. 1) 下地層成膜工程

透明基板上に、蒸着法またはスパッタ法で、前述の下地層を成膜する。ただし、金属の種類によっては、十分に蒸着できないものがある。このような金属原子を含む材料を蒸着すると、得られる下地層の厚みや密度にムラが生じる場合がある。したがって、下地層を蒸着法で成膜する場合には、材料中に含まれるパラジウムの量が多いことが好ましい。パラジウムの具体的な含有量は、20質量%以上であることが好ましく、より好ましくは40質量%以上であり、さらに好ましくは60質量%以上である。パラジウムが20質量%以上含まれる材料は、蒸着法で均一に成膜されやすい。またコストの面からもパラジウムが多い方が望ましい。

[0051] 下地層を成膜するための蒸着法の例には、真空蒸着法、電子線蒸着法、イオンプレーティング法、イオンビーム蒸着法等が含まれる。蒸着時間は、成膜する下地層の厚みや成膜速度に合わせて適宜選択される。蒸着速度は、好ましくは0.1～15A/秒であり、より好ましくは0.1～7A/秒である。

[0052] 一方、下地層をスパッタ法で成膜する場合には、材料中に含まれるパラジウムの量は特に制限されず、下地層の組成に応じて適宜選択される。

[0053] スパッタ法の例には、イオンビームスパッタ法や、マグネトロンスパッタ法、反応性スパッタ法、2極スパッタ法、バイアスパッタ法等が含まれる。スパッタ時間は、所望の下地層の厚み、及び成膜速度に合わせて適宜選択する。スパッタ成膜速度は、好ましくは0.1～15 A/秒であり、より好ましくは0.1～7 A/秒である。

[0054] 2. 2) 透明金属膜形成工程

前述の下地層上に、気相成膜法で金属を積層して、透明金属膜を形成する。前述のように、下地層上に透明金属膜を成膜することで、透明金属膜の構成原子がマイグレートし難くなり、得られる透明金属膜の表面が平滑になりやすい。

[0055] 透明金属膜の成膜方法は、一般的な気相成膜法であれば特に制限されず、例えば真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法、熱CVD法等でありうる。

[0056] これらの中でも、好ましくは真空蒸着法またはスパッタ法である。真空蒸着法またはスパッタ法によれば、均一かつ、所望の厚みの透明金属膜が得られやすい。透明金属膜の成膜速度は、気相成膜法の種類や、所望の膜密度等に応じて適宜選択する。

[0057] 2. 3) その他の工程

前述のように、透明導電体の製造方法には、所望の透明導電体の層構成に応じて、透明基板上に第一高屈折率層を成膜する工程や、透明金属膜上に第二高屈折率層を成膜する工程、低屈折率層を成膜する工程等が含まれてもよい。

[0058] 第一高屈折率層の成膜方法、第二高屈折率層の成膜方法、及び低屈折率層の成膜方法は、いずれも一般的な気相成膜法であれば特に制限されず、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法、熱CVD法等であり得る。

[0059] 3. 透明導電体の物性について

本発明の透明導電体は、波長400 nm～800 nmの光の全範囲で、光

の透過率が50%以上であり、好ましくは60%以上であり、さらに好ましくは70%以上である。波長400~800nmの全範囲で、透過率が50%以上であると、透明導電体が着色し難い。また、波長400nm~800nmの光の平均透過率は、好ましくは60%以上であり、より好ましくは70%以上であり、さらに好ましくは80%以上である。透明導電体の上記波長範囲の光の平均透過率が85%以上であると、透明導電体を特に高い透明性が要求される用途にも適用できる。

[0060] 一方、透明導電体の波長500nm~700nmの光の平均反射率は、20%以下であることが好ましく、より好ましくは15%以下であり、さらに好ましくは10%以下である。上記透過率及び反射率は、透明導電体の表面の法線に対して5°傾けた角度から測定光を透明導電体に入射させて測定される。透過率及び反射率は、分光光度計で測定される。

[0061] また、透明導電体は、波長400~800nmの光の全範囲で、15%以下であることが好ましく、より好ましくは10%以下である。波長400~800nmの全範囲で、吸収率が15%以下であると、透明導電体が着色し難い。

[0062] また、波長400nm~800nmの光の平均吸収率が20%以下であることが好ましく、より好ましくは15%以下であり、さらに好ましくは10%以下である。透明導電体の光の吸収率は、透明金属膜の吸収率や、各層を構成する材料の光吸収率を抑制することで、低減される。透明導電体の吸収率は、 $\text{吸収率} = 100 - (\text{透過率} + \text{反射率})$ として算出される。

[0063] 透明導電体のL*a*b*表色系におけるa*値及びb*値は±30以内であることが好ましく、より好ましくは±5以内であり、さらに好ましくは±3.0以内であり、特に好ましくは±2.0以内である。L*a*b*表色系におけるa*値及びb*値は±30以内であれば、透明導電体が無色透明に観察される。L*a*b*表色系におけるa*値及びb*値は、分光光度計で測定される。

[0064] 透明導電体の表面電気抵抗は、50Ω/□以下であることが好ましく、さ

らに好ましくは $30\ \Omega/\square$ 以下である。表面電気抵抗値が $50\ \Omega/\square$ 以下である透明導電体は、静電容量方式のタッチパネル用の透明導電パネル等に適用できる。透明導電体の表面電気抵抗値は、透明金属膜の厚み等によって調整できる。透明導電体の表面電気抵抗値は、例えばJIS K 7194、ASTM D 257等に準拠して測定できる。また、市販の表面電気抵抗率計によっても測定できる。

実施例

[0065] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。しかしながら、本発明の範囲はこれによって何ら制限を受けない。

[0066] [実施例 1]

山中セミコンダクターの白板基板 ($\Phi 30\ \text{mm}$ 、厚み $2\ \text{mm}$) を超純水 (Millipore製の超純水装置 Synergy UV) 中で超音波洗浄した。超音波洗浄機はアズワン製 VS_100PI を用いた。上記白板基板 (透明基板) 上に、下記の方法で、下地層及び透明金属膜を成膜した。

[0067] (下地層)

前記透明基板上に、シンクロン社製の BMC-800T 蒸着機により、 $240\ \text{Å}$ 、成膜レート $0.1\ \text{Å}/\text{s}$ でパラジウム (Pd) を抵抗加熱式蒸着した。下地層の厚みは $0.2\ \text{nm}$ であった。厚みは、成膜レート及び成膜時間から算出した。

[0068] (透明金属膜)

前記下地層上に、Optorun社の Gener 1300 ($210\ \text{Å}$ の抵抗加熱) にて Ag を蒸着し、Ag からなる透明金属膜 ($6\ \text{nm}$) を得た。成膜レートは $3\ \text{Å}/\text{s}$ とした。厚みは、J. A. Wooliam Co. Inc. 製の VB_250 型 VASE エリプソメーターで測定した。

[0069] [実施例 2]

下地層を、白金及びパラジウムの合金 (組成比 $80 : 20$) からなる層とした以外は、実施例 1 と同様に透明導電体を作製した。

[0070] [実施例 3]

シンクロン社製のBMC—800T蒸着機により、360mA、成膜レート0.1A/sで金及びパラジウムの合金（組成比80：20）を抵抗加熱式蒸着（RH）にて蒸着して下地層を成膜した以外は、実施例1と同様に透明導電体を作製した。得られた下地層（Au/Pd層）の厚みは、0.2nmであった。

[0071] [実施例4]

シンクロン社製のBMC—800T蒸着機により、330mA、成膜レート0.1A/sで白金及びパラジウムの合金（組成比80：20）を抵抗加熱式蒸着（RH）にて蒸着して下地層を成膜した以外は、実施例1と同様に透明導電体を作製した。得られた下地層（Pd/Pt層）の厚みは、3.0nmであった。

[0072] [実施例5]

第一高屈折率層及び第二高屈折率層を以下の方法で成膜した以外は、実施例1と同様の方法で、透明基板/第一高屈折率層/下地層/透明金属膜/第二高屈折率層をこの順に有する透明導電体を作製した。

[0073] （第一高屈折率層及び第二高屈折率層）

シンクロン社製のBMC—800T蒸着機により、酸素導入下（ 2×10^{-2} Pa）、320mA、成膜レート3A/sでTiO₂を電子ビーム（EB）蒸着し、第一高屈折率層（厚み37nm）及び第二高屈折率層（厚み37nm）を、それぞれ成膜した。

[0074] [実施例6]

透明金属膜の厚みを6nmとした以外は、実施例5と同様に透明導電体を作製した。

[0075] [実施例7]

低屈折率層A及び低屈折率層Bを以下の方法で成膜した以外は、実施例6と同様の方法で、透明基板/第一高屈折率層/低屈折率層A/下地層/透明金属膜/低屈折率層B/第二高屈折率層をこの順に有する透明導電体を作製した。

[0076] (低屈折率層 A 及び低屈折率層 B)

シンクロン社製の BMC—800T 蒸着機により、酸素導入下 (2×10^{-2} Pa)、100 mA、成膜レート $10 \text{ \AA} / \text{s}$ で SiO_2 を電子ビーム (EB) 蒸着し、低屈折率層 A (厚み 5 nm) 及び低屈折率層 B (厚み 5 nm) をそれぞれ成膜した。

[0077] [比較例 1]

下地層を成膜しなかった以外は、実施例 1 と同様に透明導電体を作製した。

[0078] [比較例 2]

下地層を、以下の方法で成膜した以外は、実施例 1 と同様に透明導電体を作製した。

[0079] (下地層)

シンクロン社製の BMC—800T 蒸着機により、310 mA、成膜レート $5 \text{ \AA} / \text{s}$ で Al を抵抗加熱式蒸着 (RH) にて蒸着し、下地層 (厚み 1 nm) を得た。

[0080] [比較例 3]

透明金属膜の厚みを 10 nm とした以外は、比較例 2 と同様に透明導電体を作製した。

[0081] [評価]

(透明導電体の透過率及び吸収率)

各実施例及び比較例で得られた透明導電体の透過率、及び吸収率を以下のように算出した。得られた透明導電体について、透明金属膜の表面 (第二高屈折率層を表面に有する場合は第二高屈折率層の表面) の法線に対して 5° 傾けた位置から測定光を入射させた。そして、透明導電体の透過率及び反射率を分光光度計 (日立ハイテック社製 U4100) で測定した。さらに、光の吸収率を、 $\text{吸収率} = 100 - (\text{透過率} + \text{反射率})$ として算出した。結果を表 1、図 3 のグラフ (透過率)、及び図 4 のグラフ (吸収率) に示す。

[0082] (表面電気抵抗)

実施例及び比較例で得られた透明導電体の表面電気抵抗を、三菱化学アナリティック製の口レスタEP MCP-T360にて測定した。結果を表1に示す。

[0083] [表 1]

| | 透明基板 | | 第一高屈折率層 | | | 低屈折率層 A | | | 下地層 | | 透明金属膜 | | 低屈折率層 B | | | 第二高屈折率層 | | | 透明導電体の透過率 (%) | | 透明導電体の吸収率 (%) | | 表面電気抵抗 (Ω/□) |
|-------|------|------|------------------|---------|------|------------------|---------|------|-----|---------|-------|------------------|---------|---------|-----|---------|---------|-----|---------------|------|---------------|------|--------------|
| | 種類 | 屈折率 | 組成 | 厚み (nm) | 屈折率 | 組成 | 厚み (nm) | 屈折率 | 組成 | 厚み (nm) | 金属 | 厚み (nm) | 組成 | 厚み (nm) | 屈折率 | 組成 | 厚み (nm) | 屈折率 | 平均 | 最小 | 平均 | 最大 | |
| 実施例 1 | 白板基板 | 1.52 | - | - | - | Pd | 0.2 | - | - | - | Ag | 6 | - | - | - | - | - | - | 68.1 | 58.2 | 8.1 | 8.3 | 12.8 |
| 実施例 2 | 白板基板 | 1.52 | - | - | - | Pt/Pd (80:20) | 0.2 | - | - | - | Ag | 6 | - | - | - | - | - | - | 66.9 | 57.0 | 9.2 | 9.5 | 13.2 |
| 実施例 3 | 白板基板 | 1.52 | - | - | - | Au/Pd (80:20) | 0.2 | - | - | - | Ag | 6 | - | - | - | - | - | - | 69.2 | 60.8 | 9.0 | 9.2 | 14.2 |
| 実施例 4 | 白板基板 | 1.52 | - | - | - | Pt/Pd (80:20) | 3 | - | - | - | Ag | 6 | - | - | - | - | - | - | 61.8 | 50.7 | 12.7 | 15.7 | 19.2 |
| 実施例 5 | 白板基板 | 1.52 | TiO ₂ | 37 | 2.35 | - | 0.2 | - | - | - | Ag | 15 | - | - | - | - | - | - | 83.1 | 65.2 | 5.2 | 6.7 | 3.5 |
| 実施例 6 | 白板基板 | 1.52 | TiO ₂ | 37 | 2.35 | - | 0.2 | - | - | - | Ag | 9 | - | - | - | - | - | - | 85.4 | 71.9 | 7.7 | 10.5 | 11.0 |
| 実施例 7 | 白板基板 | 1.52 | TiO ₂ | 37 | 2.35 | SiO ₂ | 5 | 1.46 | 0.2 | Ag | 9 | SiO ₂ | 5 | 1.46 | - | - | - | - | 88.0 | 72.2 | 6.1 | 7.6 | 10.0 |
| 比較例 1 | 白板基板 | 1.52 | - | - | - | - | - | - | - | - | Ag | 6 | - | - | - | - | - | - | 40.4 | 32.5 | 34.7 | 40.0 | ∞ |
| 比較例 2 | 白板基板 | 1.52 | - | - | - | Al | 1 | - | - | - | Ag | 6 | - | - | - | - | - | - | 44.3 | 37.1 | 31.8 | 37.2 | ∞ |
| 比較例 3 | 白板基板 | 1.52 | - | - | - | Al | 1 | - | - | - | Ag | 10 | - | - | - | - | - | - | 35.0 | 21.8 | 29.3 | 38.9 | ∞ |

[0084] 表 1 に示されるように、下地層を有さない透明導電体では、波長 400 ~ 800 nm の光の平均透過率 40 % 程度であり、さらに最大透過率も低かった (比較例 1)。透明導電体に含まれる透明金属膜の表面平滑性が低く、プラズモン吸収が生じたと推察される。

一方、Al からなる下地層を有する比較例 2 及び比較例 3 では、下地層を有さない比較例 1 と比較して、透明導電体の光の透過率が高まらず、光の吸収も十分に抑制できなかった。さらに、表面電気抵抗も高いことから、透明金属膜の表面の平滑性が低かったと推察される。

[0085] これに対し、Pd を 20 質量 % 以上含む下地層を有する実施例 1 ~ 7 の透明導電体では、波長 400 ~ 800 nm の光の平均透過率が 60 % を超え、さらに波長 400 ~ 800 nm の光の平均吸収率が 13 % 以下であった。また、表面電気抵抗も 20 Ω/□ であった。上記下地層によって、表面平滑性の高い、透明金属膜が得られたと推察される。

[0086] 特に、透明金属膜が、第一高屈折率層及び第二高屈折率層で挟み込まれた実施例 5 ~ 7 の透明導電体では、波長 400 ~ 800 nm の光の平均透過率が 83 % 以上であり、光透過性が良好であった。また特に、第一高屈折率層と下地層との間、及び透明金属膜と第二高屈折率層との間に、それぞれ低屈折率層を有する実施例 7 では、平均透過率が 88 % であり、非常に高かった。低屈折率層によって、プラズモン吸収が抑制されたと推察される。

産業上の利用可能性

[0087] 本発明で得られる透明導電体は、表面電気抵抗値が低く、かつ透明性にも優れる。したがって、各種方式のディスプレイをはじめ、タッチパネルや携帯電話、電子ペーパー、各種太陽電池、各種エレクトロルミネッセンス調光素子など様々なオプトエレクトロニクスデバイスに好ましく用いられる。

符号の説明

- [0088]
- 1 透明基板
 - 2 下地層
 - 3 透明金属膜

4 第一高屈折率層

5 第二高屈折率層

6 低屈折率層

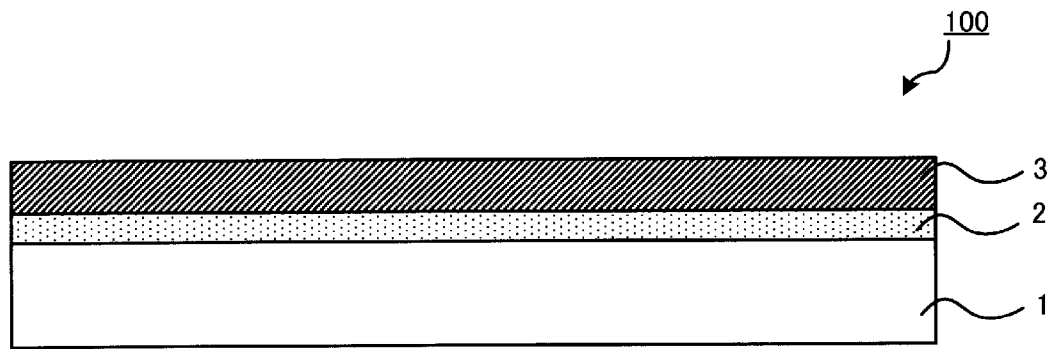
100 透明導電體

請求の範囲

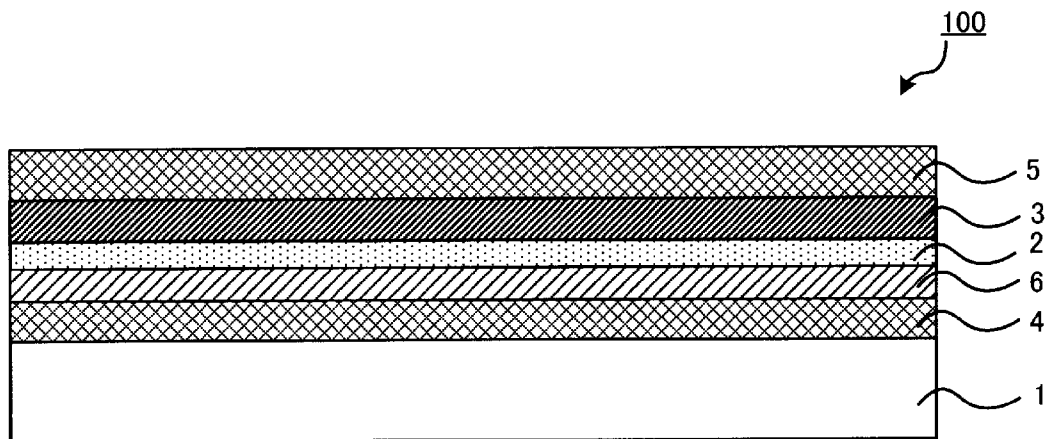
- [請求項1] 透明基板と、
パラジウム、またはパラジウムを20質量%以上含む合金からなり、かつ厚みが3nm以下である下地層と、
前記下地層に隣接して配設され、かつ厚みが15nm以下である透明金属膜と、をこの順に含む透明導電体であって、
前記透明導電体の透過率が、波長400～800nmの全範囲で50%以上である、透明導電体。
- [請求項2] 前記透明基板と前記下地層との間に、前記透明基板の波長570nmの光の屈折率より、波長570nmの光の屈折率が高い誘電性材料または酸化物半導体材料を含む第一高屈折率層をさらに有し、
前記透明金属膜上に、前記透明基板の波長570nmの光の屈折率より、波長570nmの光の屈折率が高い誘電性材料または酸化物半導体材料を含む第二高屈折率層をさらに有する、請求項1に記載の透明導電体。
- [請求項3] 前記透明導電体の波長400～800nmの光の平均透過率が70%以上である、請求項2に記載の透明導電体。
- [請求項4] 前記下地層の前記透明基板側表面、及び前記透明金属膜の前記下地層とは反対側の表面のうち、いずれか一方の面もしくは両方の面に、波長570nmの光の屈折率が1.8以下である誘電性材料または酸化物半導体材料を含む低屈折率層をさらに有する、請求項1に記載の透明導電体。
- [請求項5] 透明基板と、パラジウム、またはパラジウムを20質量%以上含む合金からなり、かつ厚みが3nm以下である下地層と、厚みが15nm以下である透明金属膜と、をこの順に有する透明導電体の製造方法であって、
透明基板上に、蒸着法またはスパッタ法で下地層を成膜する工程と、

前記下地層上に、気相成膜法で透明金属膜を成膜する工程とを含む、透明導電体の製造方法。

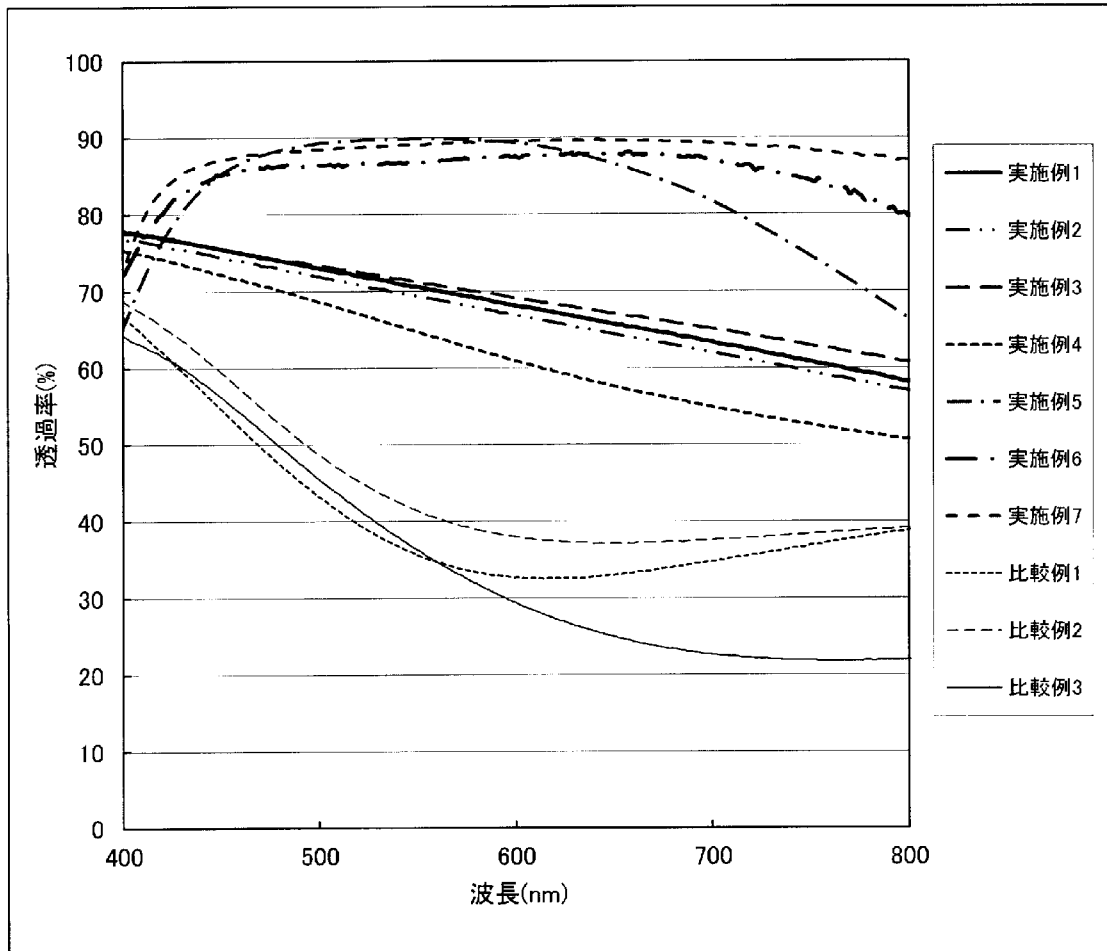
[図1]



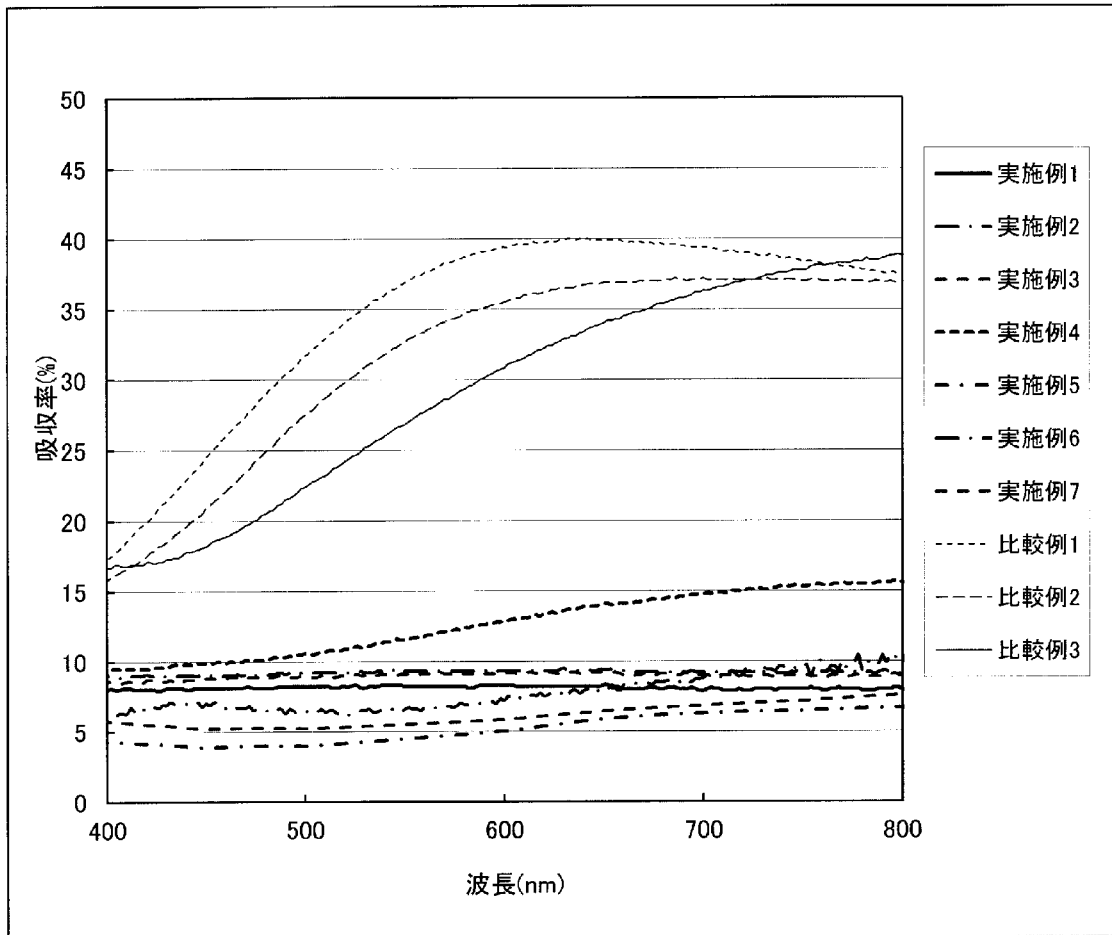
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 014 / 002429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B5/14 (2006.01)i, B32B 7/02 (2006.01)i, B32B1 5/0 1 (2006.01)i, H01B1 3/0 0 (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, B32B15/01, H01B13/00

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 | 1996-2014 |
| Kokai | Jitsuyo | Shinan | 1971-2014 | Toroku | Jitsuyo | Shinan | Koho | 1994-2014 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X Y | JP 10-241464 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 September 1998 (11.09.1998), paragraphs [0013], [0027], [0031], [0033], [0034], [0044], [0050]; tables 1, 3; fig. 6(a) (Family: none) | 1, 5 2-4 |
| Y A | JP 7-105740 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 21 April 1995 (21.04.1995), claims 1, 2; paragraphs [0011], [0012]; fig. 1 to 3 (Family: none) | 2, 3 1, 4, 5 |
| Y A | JP 2002-371350 A (Nitto Denko Corp.), 26 December 2002 (26.12.2002), claim 1; paragraphs [0004], [0007] (Family: none) | 2, 3 1, 4, 5 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"G" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 July, 2014 (08.07.14)

Date of mailing of the international search report

15 July, 2014 (15.07.14)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 014 / 002429

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y A | JP 2001-179868 A (Nitto Denko Corp.), 03 July 2001 (03.07.2001), claim 1; paragraphs [0004], [0015] to [0023]; fig. 1, 2 (Family: none) | 2-4 1, 5 |
| Y A | JP 2004-345278 A (Sony Corp.), 09 December 2004 (09.12.2004), claims 1, 2; paragraphs [0011] to [0013], [0059], [0085] (Family: none) | 4 1-3, 5 |
| Y A | JP 8-77832 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 22 March 1996 (22.03.1996), claim 1; paragraphs [0029] to [0031] (Family: none) | 4 1-3, 5 |
| A | JP 9-291355 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 November 1997 (11.11.1997), paragraphs [0073], [0075]; table 1 (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 2000-147244 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 26 May 2000 (26.05.2000), claim 8; paragraphs [0025], [0026], [0082] to [0100] (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 2002-324431 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 08 November 2002 (08.11.2002), paragraph [0036] (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 61-253722 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 11 November 1986 (11.11.1986), claims (Family: none) | 1-5 |

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, B32B15/01 (2006. 01) i, H01B13/00 (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, B32B15/01, H01B13/00

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 1 9 2 2 -
 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2
 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 -
 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2

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

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 |
|-----------------|---|-----------------|
| X Y | JP 10-241464 A (旭硝子株式会社) 1998. 09. 11, D013], D027], D031], D033], D034], D044], D050], 表 1], 表 3], 図 6] (a) (ファミリーなし) | 1, 5 2-4 |
| Y A | JP 7-105740 A (三井東圧化学株式会社) 1995. 04. 21, 請求項 1], 請求項 2], D011], D012], 図 1] - 図 3] (ファミリーなし) | 2, 3 1, 4, 5 |
| Y A | JP 2002-371350 A (日東電工株式会社) 2002. 12. 26, 請求項 1], D004], [0007] (ファミリーなし) | 2, 3 1, 4, 5 |

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、一般的な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」
 F 「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)」
 G 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
 H 「国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献」
 I 「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」
 J 「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」
 K 「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」
 L 「同一パテントファミリー文献」

| | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 国際調査を完了した日 0 8 . 0 7 . 2 0 1 4 | 国際調査報告の発送日 1 5 . 0 7 . 2 0 1 4 |
|-----------------------------------|-----------------------------------|

| | | | |
|--|--|-----|---------|
| 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 1 0 0 - 8 9 1 5 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) 山内 達人 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7 | 4 X | 3 3 4 8 |
|--|--|-----|---------|

| 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 |
| Y A | JP 2001-179868 A (日東電工株式会社) 2001. 07. 03, 請求項 11、 D004 1、 D015 1 - D023 1、 図 1)、 図 2) (ファミリーなし) | 2-4 1, 5 |
| Y A | JP 2004-345278 A (ソニー株式会社) 2004. 12. 09, 請求項 1)、 請 求項 21、 D011 1 - D013 1、 D059 1、 D085 1 (ファミリーなし) | 4 1-3, 5 |
| Y A | JP 8-77832 A (触媒化成工業株式会社) 1996. 03. 22, 請求項 11、 D029 1 - D031 1 (ファミリーなし) | 4 1-3, 5 |
| A | JP 9-291355 A (旭硝子株式会社) 1997. 11. 11, D073 1 D075 1)、 表 1) (ファミリーなし) | 1-5 |
| A | JP 2000-147244 A (三井化学株式会社) 2000. 05. 26, 請求項 81、 D025 1、 D026 1、 D082 1 - D100 1 (ファミリーなし) | 1-5 |
| A | JP 2002-324431 A (三井化学株式会社) 2002. 11. 08, D036 1) (フ ファミリーなし) | 1-5 |
| A | JP 61-253722 A (住友電気工業株式会社) 1986. 11. 11, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし) | 1-5 |