

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7451505号
(P7451505)

(45)発行日 令和6年3月18日(2024.3.18)

(24)登録日 令和6年3月8日(2024.3.8)

(51)国際特許分類	F I			
H 0 1 B 13/00 (2006.01)	H 0 1 B	13/00	5 0 3 B	
H 0 1 B 5/14 (2006.01)	H 0 1 B	5/14	A	
B 3 2 B 7/023(2019.01)	B 3 2 B	7/023		
G 0 6 F 3/041(2006.01)	G 0 6 F	3/041	4 0 0	
G 0 2 F 1/1343(2006.01)	G 0 6 F	3/041	6 6 0	
請求項の数 6 (全18頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願2021-517064(P2021-517064)	(73)特許権者	000003964
(86)(22)出願日	令和3年3月18日(2021.3.18)		日東電工株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/011149		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(87)国際公開番号	WO2021/187574	(74)代理人	100103517
(87)国際公開日	令和3年9月23日(2021.9.23)		弁理士 岡本 寛之
審査請求日	令和5年3月20日(2023.3.20)	(74)代理人	100149607
(31)優先権主張番号	特願2020-49864(P2020-49864)		弁理士 宇田 新一
(32)優先日	令和2年3月19日(2020.3.19)	(72)発明者	鴉田 泰介
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		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
(31)優先権主張番号	特願2020-74854(P2020-74854)	(72)発明者	藤野 望
(32)優先日	令和2年4月20日(2020.4.20)		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
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	鷹尾 寛行
(31)優先権主張番号	特願2020-74853(P2020-74853)		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		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 透明導電性フィルムの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明基材を用意する用意工程と、
前記透明基材上に、スパッタリング法により光透過性導電材料を成膜して、比抵抗 $4.5 \times 10^{-4} \sim 1.2 \times 10^{-4} \text{ } \cdot \text{ cm}$ 以上 $1.2 \times 10^{-4} \sim 0.4 \times 10^{-4} \text{ } \cdot \text{ cm}$ 以下の非晶質の光透過性導電層を形成する成膜工程と、を含み、

前記成膜工程の前記スパッタリング法では、アルゴンより原子番号が大きな希ガスを含むスパッタリングガスと、反応性ガスとを用い、反応性ガス割合が15流量%以下で且つ成膜気圧が0.04 Pa以上0.9 Pa以下の条件で、前記光透過性導電材料を成膜する、透明導電性フィルムの製造方法。

【請求項2】

前記希ガスが、クリプトンおよび/またはキセノンである、請求項1に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

【請求項3】

前記スパッタリングガスにおけるクリプトンの含有割合が、50体積%以上である、請求項1または2に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

【請求項4】

前記光透過性導電層が、155 で1時間の加熱処理の後に $2.2 \times 10^{-4} \text{ } \cdot \text{ cm}$ 以下の比抵抗を有する、請求項1から3のいずれか一つに記載の透明導電性フィルムの製造方法。

【請求項 5】

前記光透過性導電層を加熱して結晶化させる工程を更に含む、請求項 1 から 4 のいずれか一つに記載の透明導電性フィルムの製造方法。

【請求項 6】

前記光透過性導電層をパターニングする工程を更に含む、請求項 1 から 5 のいずれか一つに記載の透明導電性フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、透明導電性フィルムの製造方法に関する。

10

【背景技術】**【0002】**

従来、透明な基材フィルムと透明な導電層（光透過性導電層）とを厚さ方向に順に備える透明導電性フィルムが知られている。光透過性導電層は、例えば、液晶ディスプレイ、タッチパネル、および光センサなどの各種デバイスにおける透明電極をパターン形成するための導体膜として用いられる。また、光透過性導電層は、デバイスが備える帯電防止層として用いられることもある。光透過性導電層は、例えば、スパッタリング法で基材フィルム上に導電性酸化物を成膜することによって、形成される。そのスパッタリング法では、従来、ターゲット（成膜材料供給材）に衝突してターゲット表面の原子を弾き出すためのスパッタリングガスとして、アルゴンなどの不活性ガスが用いられる。このような透明導電性フィルムに関する技術については、例えば下記の特許文献 1 に記載されている。

20

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【文献】特開平 5 - 334924 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

透明導電性フィルムの光透過性導電層には、低抵抗であることが要求される。特に透明電極用途では、その要求が強い。

30

【0005】

一方、透明導電性フィルムの製造過程、および、同フィルムを備えるデバイスの製造過程では、透明導電性フィルムは、加熱プロセス（昇温とその後の降温のプロセス）を経る場合がある。その場合、透明導電性フィルムにおける基材フィルムと光透過性導電層との寸法変化率差に起因して、光透過性導電層においてクラックが生じることがある。光透過性導電層におけるクラックの発生は、透明導電性フィルムの製造歩留りの観点、および、透明導電性フィルムを備えるデバイスの製造歩留りの観点から、好ましくない。

【0006】

本発明は、クラックの発生が抑制された低抵抗の光透過性導電層を備える透明導電性フィルムを得るのに適した透明導電性フィルムの製造方法を提供する。

40

【課題を解決するための手段】**【0007】**

本発明 [1] は、透明基材を用意する用意工程と、前記透明基材上に、スパッタリング法により光透過性導電材料を成膜して非晶質の光透過性導電層を形成する成膜工程と、を含み、前記成膜工程の前記スパッタリング法では、アルゴンより原子番号が大きな希ガスを含むスパッタリングガスを用い、且つ成膜気圧が 0.04 Pa 以上 0.9 Pa 以下の条件で、前記光透過性導電材料を成膜する、透明導電性フィルムの製造方法を含む。

【0008】

本発明 [2] は、前記希ガスが、クリプトンおよび/またはキセノンである、上記 [1] に記載の透明導電性フィルムの製造方法を含む。

50

【 0 0 0 9 】

本発明 [3] は、前記スパッタリングガスにおけるクリプトンの含有割合が、50体積%以上である、上記 [1] または [2] に記載の透明導電性フィルムの製造方法を含む。

【 0 0 1 0 】

本発明 [4] は、前記光透過性導電層が、155 で1時間の加熱処理の後に $2 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ 以下の比抵抗を有する、上記 [1] から [3] のいずれか一つに記載の透明導電性フィルムの製造方法を含む。

【 0 0 1 1 】

本発明 [5] は、前記光透過性導電層を加熱して結晶化させる工程を更に含む、上記 [1] から [4] のいずれか一つに記載の透明導電性フィルムの製造方法を含む。

10

【 0 0 1 2 】

本発明 [6] は、前記光透過性導電層をパターンニングする工程を更に含む、上記 [1] から [5] のいずれか一つに記載の透明導電性フィルムの製造方法を含む。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

本発明の透明導電性フィルムの製造方法では、成膜工程のスパッタリング法において、アルゴンより原子番号が大きな希ガスを含むスパッタリングガスが用いられ、且つ成膜気圧が0.04 Pa以上0.9 Pa以下の条件で、光透過性導電材料が成膜されて非晶質の光透過性導電層が形成される。このような本製造方法は、クラックの発生が抑制された低抵抗な結晶質の光透過性導電層を備える透明導電性フィルムを得るのに適する。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 4 】

【 図 1 】 本発明の透明導電性フィルムの製造方法の一実施形態の工程図であり、図 1 A は、透明基材を用意する工程を表し、図 1 B は、透明基材上に光透過性導電層を形成する工程を表し、図 1 C は、光透過性導電層を結晶化させる工程を表す。

【 図 2 】 図 1 B に示す光透過性導電層を形成する工程の変形例を表す。

【 図 3 】 透明導電性フィルムの製造方法が光透過性導電層をパターンニングする工程をさらに含む場合の当該パターンニング工程を表す。

【 図 4 】 スパッタリング法により光透過性導電層を形成する際の酸素導入量と、形成される光透過性導電層の表面抵抗との関係を示すグラフである。

30

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 5 】

図 1 は、本発明の透明導電性フィルムの製造方法の一実施形態の工程図である。本製造方法は、本実施形態では、用意工程と、成膜工程と、結晶化工程とを含む。本製造方法は、好ましくは、ロールトゥロール方式で実施される。

【 0 0 1 6 】

まず、用意工程では、図 1 A に示すように、透明基材 10 を用意する。

【 0 0 1 7 】

透明基材 10 は、本実施形態では、透明樹脂フィルム 11 と、機能層 12 とを、厚さ方向 D の一方側に向かってこの順で備える。透明基材 10 は、厚さ方向 D に直交する方向（面方向）に広がる形状を有する。本製造方法がロールトゥロール方式で実施される場合、透明基材 10 は、長尺形状を有する。

40

【 0 0 1 8 】

透明樹脂フィルム 11 は、可撓性を有する透明な樹脂フィルムである。透明樹脂フィルム 11 の材料としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、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、ポリイミド樹脂、セルロース樹脂、およびポリスチレン樹脂が挙げられる。ポリエステル樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、およびポリエチレンナフタレートが挙げられる。ポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびシクロオレフィ

50

ンポリマーが挙げられる。アクリル樹脂としては、例えばポリメタクリレートが挙げられる。透明樹脂フィルム 11 の材料としては、例えば透明性および強度の観点から、好ましくはポリエステル樹脂が用いられ、より好ましくは P E T が用いられる。

【 0 0 1 9 】

透明樹脂フィルム 11 における機能層 12 側表面は、表面改質処理されていてもよい。表面改質処理としては、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、オゾン処理、プライマー処理、グロー処理、およびカップリング剤処理が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

透明樹脂フィルム 11 の厚さは、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以上である。透明樹脂フィルム 11 の厚さは、好ましくは $300 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $200 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $100 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $75 \mu\text{m}$ 以下である。透明樹脂フィルム 11 の厚さに関するこれら構成は、本製造方法によって製造される後記の透明導電性フィルム X の取り扱い性を確保するのに適する。

10

【 0 0 2 1 】

透明樹脂フィルム 11 の全光線透過率 (J I S K 7 3 7 5 - 2 0 0 8) は、好ましくは 60% 以上、より好ましくは 80% 以上、さらに好ましくは 85% 以上である。このような構成は、タッチセンサ、調光素子、光電変換素子、熱線制御部材、アンテナ部材、電磁波シールド部材、照明装置、および画像表示装置などに透明導電性フィルム X が備えられる場合に当該透明導電性フィルム X に求められる透明性を確保するのに適する。透明樹脂フィルム 11 の全光線透過率は、例えば 100% 以下である。

20

【 0 0 2 2 】

機能層 12 は、本実施形態では、透明樹脂フィルム 11 における厚さ方向 D の一方向上に位置する。また、本実施形態では、機能層 12 は、透明導電性フィルム X が備える後記の光透過性導電層 20 の表面 (図 1 B および図 1 C では上面) に擦り傷が形成されにくくするためのハードコート層である。

【 0 0 2 3 】

ハードコート層は、硬化性樹脂組成物の硬化物である。硬化性樹脂組成物が含有する樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、アミド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、およびメラミン樹脂が挙げられる。また、硬化性樹脂組成物としては、例えば、紫外線硬化型の樹脂組成物、および、熱硬化型の樹脂組成物が挙げられる。高温加熱せずに硬化可能であるために透明導電性フィルム X の製造効率向上に役立つ観点から、硬化性樹脂組成物としては、好ましくは、紫外線硬化型の樹脂組成物が用いられる。紫外線硬化型の樹脂組成物としては、具体的には、特開 2 0 1 6 - 1 7 9 6 8 6 号公報に記載のハードコート層形成用組成物が挙げられる。

30

【 0 0 2 4 】

ハードコート層としての機能層 12 は、透明樹脂フィルム 11 上に、硬化性樹脂組成物を塗布して塗膜を形成した後、この塗膜を硬化させることによって形成できる。硬化性樹脂組成物が紫外線硬化型樹脂を含有する場合には、紫外線照射によって前記塗膜を硬化させる。硬化性樹脂組成物が熱硬化型樹脂を含有する場合には、加熱によって前記塗膜を硬化させる。

40

【 0 0 2 5 】

機能層 12 における露出面 (図 1 A では上面) は、表面改質処理されていてもよい。表面改質処理としては、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、オゾン処理、プライマー処理、グロー処理、およびカップリング剤処理が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

ハードコート層としての機能層 12 の厚さは、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上である。このような構成は、光透過性導電層 20 において十分な耐擦過性を発現させるのに適する。ハードコート層としての機能層 12 の厚さは、機能層 12 の透明性を確保する観点からは、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下である。

50

【0027】

透明基材10の厚さは、好ましくは1 μ m以上、より好ましくは10 μ m以上、さらに好ましくは15 μ m以上、特に好ましくは30 μ m以上である。透明基材10の厚さは、好ましくは310 μ m以下、より好ましくは210 μ m以下、さらに好ましくは110 μ m以下、特に好ましくは80 μ m以下である。透明基材10の厚さに関するこれら構成は、透明導電性フィルムXの取り扱い性を確保するのに適する。

【0028】

透明基材10の全光線透過率(JIS K 7375 - 2008)は、好ましくは60%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは85%以上である。このような構成は、タッチセンサ、調光素子、光電変換素子、熱線制御部材、アンテナ部材、電磁波シールド部材、照明装置、および画像表示装置などに透明導電性フィルムXが備えられる場合に当該透明導電性フィルムXに求められる透明性を確保するのに適する。透明基材10の全光線透過率は、例えば100%以下である。

10

【0029】

次に、成膜工程では、図1Bに示すように、スパッタリング法により、透明基材10における機能層12の厚さ方向Dの一方面上に、光透過性導電材料を成膜して非晶質の光透過性導電層20を形成する。光透過性導電層20は、透明基材10上において面方向に広がる形状を有する。光透過性導電層20は、光透過性と導電性とを兼ね備える。

【0030】

スパッタリング法では、ロールトゥロール方式で成膜プロセスを実施できるスパッタ成膜装置を使用するのが好ましい。ロールトゥロール方式のスパッタ成膜装置を使用する場合、成膜工程では、長尺形状の透明基材10を、装置が備える繰出しロールから巻取りロールまで走行させつつ、当該透明基材10上に材料を成膜して光透過性導電層20を形成する。また、当該スパッタリング法では、一つの成膜室を備えるスパッタ成膜装置を使用してもよいし、透明基材10の走行経路に沿って順に配置された複数の成膜室を備えるスパッタ成膜装置を使用してもよい。

20

【0031】

スパッタリング法では、具体的には、スパッタ成膜装置が備える成膜室内を真空排気した後、当該成膜室内にスパッタリングガス(不活性ガス)を導入しつつ、成膜室内のカソード上に配置されたターゲット(光透過性導電材料供給材)にマイナスの電圧を印加する。これにより、グロー放電を発生させてガス原子をイオン化し、当該ガスイオンを高速でターゲット表面に衝突させ、ターゲット表面からターゲット材料を弾き出し、弾き出たターゲット材料を透明基材10における機能層12上に光透過性導電材料として堆積させる。

30

【0032】

スパッタリングガスとしては、アルゴン(Ar)より原子番号が大きな希ガスを含む不活性ガスを用いる。Arより原子番号が大きな希ガスとしては、例えば、クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)、およびラドン(Rn)が挙げられ、好ましくは、Krおよび/またはXeが用いられる。透明導電性フィルムXの製造コストの観点からは、スパッタリングガスとしては、Krを用いるのが好ましい。スパッタリングガスがKrを含有する場合、スパッタリングガスにおけるKrの含有割合は、例えば1体積%以上、好ましくは50体積%以上、より好ましくは99体積%以上、さらに好ましくは99.5体積%以上、特に好ましくは99.9体積%以上である。同含有割合は、例えば100体積%以下である。また、スパッタリングガスは、Arなどの他の不活性ガス(Arより原子番号が大きな希ガス以外の不活性ガス)を含有してもよい。

40

【0033】

スパッタリング法は、好ましくは、反応性スパッタリング法である。反応性スパッタリング法では、スパッタリングガスに加えて反応性ガスが、成膜室内に導入される。光透過性導電材料として後記の導電性酸化物を用いる場合、反応性ガスとしては、好ましくは酸素が用いられる。反応性スパッタリング法に用いられるスパッタリングガス(不活性ガス)と反応性ガスとの総流量に対する、酸素などの反応性ガスの流量の割合は、好ましくは

50

0.01 流量%以上、より好ましくは0.05 流量%以上、さらに好ましくは0.08 流量%以上である。同流量割合は、例えば15 流量%以下、好ましくは8 流量%以下、より好ましくは6 流量%以下、さらに好ましくは4 流量%以下である。

【0034】

真空排気された後にガス（反応性スパッタリング法ではスパッタリングガスおよび反応性ガス）が導入された成膜室内の気圧（成膜気圧）は、0.04 Pa 以上であり、好ましくは0.08 Pa 以上、より好ましくは0.1 Pa 以上である。同成膜気圧は、0.9 Pa 以下であり、好ましくは0.8 Pa 以下、より好ましくは0.7 Pa 以下である。

【0035】

本工程における透明基材10の温度（成膜温度）は、例えば100 以下、好ましくは50 以下、より好ましくは30 以下、さらに好ましくは25 以下、ことさらに好ましくは20 以下、特に好ましくは15 以下、一層好ましくは10 以下、最も好ましくは5 以下であり、また、例えば-50 以上、好ましくは-20 以上、より好ましくは-10 以上、さらに好ましくは-7 以上である。

10

【0036】

ターゲットに対する電圧印加のための電源としては、例えば、DC電源、AC電源、MF電源、およびRF電源が挙げられる。電源としては、DC電源とRF電源とを併用してもよい。スパッタ成膜中の放電電圧の絶対値は、例えば50V以上であり、また、例えば500V以下である。ターゲット表面上の水平磁場強度は、例えば10mT以上、好ましくは20mT以上、より好ましくは30mT以上、さらに好ましくは60mT以上であり、また、例えば300mT以下、好ましくは250mT以下である。このような構成は、光透過性導電層20内の不純物量を抑制するのに好ましい。光透過性導電層20内の不純物量の抑制は、光透過性導電層20の低抵抗化に役立ち、また、光透過性導電層20における加熱プロセスでのクラックの発生を抑制するのに役立つ。

20

【0037】

光透過性導電材料としては、例えば導電性酸化物が挙げられる。導電性酸化物としては、例えば、In、Sn、Zn、Ga、Sb、Ti、Si、Zr、Mg、Al、Au、Ag、Cu、Pd、Wからなる群より選択される少なくとも一種類の金属または半金属を含有する金属酸化物が挙げられる。具体的には、導電性酸化物としては、インジウムスズ複合酸化物（ITO）、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）、およびアンチモンズ複合酸化物（ATO）が挙げられる。光透過性導電層20において高い透明性と良好な電気伝導性を実現する観点からは、導電性酸化物としては、好ましくは、InおよびSnの両方を含有するインジウムスズ複合酸化物（ITO）が用いられる。このITOは、InおよびSn以外の金属または半金属を、InおよびSnのそれぞれの含有量より少ない量で含有してもよい。

30

【0038】

導電性酸化物としてITOが用いられる場合、光透過性導電層20における酸化インジウム（ In_2O_3 ）および酸化スズ（ SnO_2 ）の合計含有量に対する酸化スズの含有量の割合は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、さらに好ましくは3質量%以上、特に好ましくは5質量%以上である。このような構成は、光透過性導電層20の耐久性を確保するのに適する。また、加熱により結晶化しやすい結晶質の光透過性導電層20を得る観点からは、酸化スズ含有量の上記割合は、好ましくは15質量%以下、より好ましくは13質量%以下、さらに好ましくは12質量%以下である。酸化スズの上記含有割合は、スパッタリング法に用いられるITO製ターゲットにおける酸化スズ濃度の調整により、調整できる。ITOにおけるインジウム原子数に対するスズ原子数の比率は、例えば、測定対象物について、X線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy）によってインジウム原子とスズ原子の存在比率を特定することにより、求められる。ITOにおける酸化スズの上記含有割合は、例えば、そのようにして特定されたインジウム原子とスズ原子の存在比率から、求められる。ITOにおける酸化スズの上記含有割合

40

50

は、スパッタ成膜時に用いるITOターゲットの酸化スズ(SnO_2)含有割合から判断してもよい。

【0039】

光透過性導電層20における酸化スズ含有割合は、厚さ方向Dにおいて非一様でもよい。例えば、光透過性導電層20は、図2に示すように、酸化スズ含有割合が相対的に大きな第1領域21と、酸化スズ含有割合が相対的に小さな第2領域22とを、透明基材10側から順に備えてもよい。第1領域21における酸化スズおよび酸化インジウムの合計含有量に対する酸化スズの含有量の割合は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは7質量%以上、さらに好ましくは9質量%以上であり、また、好ましくは15質量%以下、より好ましくは13質量%以下、さらに好ましくは12質量%以下である。第2領域22における酸化スズおよび酸化インジウムの合計含有量に対する酸化スズの含有量の割合は、第1領域21における上記酸化スズ含有割合より小さい限りにおいて、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、さらに好ましくは3質量%以上であり、また、好ましくは13質量%以下、より好ましくは12質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下である。このような第1領域21および第2領域22を光透過性導電層20が有する構成は、後述の結晶化工程での光透過性導電層20の結晶化のしやすさと、光透過性導電層20の結晶化後の低抵抗化との両立の観点から好ましい。第1領域21および第2領域22を有する光透過性導電層20は、例えば、二つの成膜室を備えるスパッタ成膜装置を使用し、且つ、両成膜室におけるスパッタリング法において酸化スズ濃度が互いに異なるITO製ターゲットを用いることによって、形成できる。

10

20

【0040】

光透過性導電層20が第1領域21および第2領域22を含む場合、第1領域21と第2領域22との合計厚さに対する第1領域21の厚さの割合は、好ましくは50%を超え、より好ましくは60%以上、さらに好ましくは64%以上である。同割合は、100%未満である。また、第1領域21と第2領域22との合計厚さに対する第2領域22の厚さの割合は、好ましくは50%未満、より好ましくは40%以下、さらに好ましくは36%以下である。第1領域21および第2領域22のそれぞれの厚さの割合に関する当該構成は、結晶化後の光透過性導電層20において低い比抵抗を実現する観点から好ましい。図2では、第1領域21と第2領域22との境界が仮想線によって描出されているものの、第1領域21と第2領域22との組成が大きくは異なる場合などには、第1領域21と第2領域22との境界は明確には判別できないこともある。

30

【0041】

或いは、光透過性導電層20では、厚さ方向Dにおいて酸化スズ含有割合が次第に変化してもよい。例えば、光透過性導電層20では、厚さ方向Dにおいて透明基材10から遠ざかるほど酸化スズ含有割合が漸増または漸減してもよい。光透過性導電層20では、厚さ方向Dにおいて、透明基材10から遠ざかるほど酸化スズ含有割合が漸増する部分領域が透明基材10側に位置し、且つ、透明基材10から遠ざかるほど酸化スズ含有割合が漸減する部分領域が透明基材10とは反対側に位置してもよい。光透過性導電層20では、厚さ方向Dにおいて、透明基材10から遠ざかるほどKr含有割合が漸減する部分領域が透明基材10側に位置し、且つ、透明基材10から遠ざかるほどKr含有割合が漸増する部分領域が透明基材10とは反対側に位置してもよい。

40

【0042】

光透過性導電層20は、Arより原子番号が大きな希ガス原子(スパッタリングガスとして用いられた、Krなどの希ガス原子)を含んでもよい。光透過性導電層20は、Arより原子番号が大きな希ガス原子(Krなど)の含有割合が、好ましくは1.0原子%以下、より好ましくは0.7原子%以下、さらに好ましくは0.5原子%以下、ことさらに好ましくは0.3原子%以下、とても好ましくは0.2原子%以下、特に好ましくは0.1原子%未満の領域を、厚さ方向Dの少なくとも一部に含む。当該領域の、Arより原子番号が大きな希ガス原子の含有割合は、例えば0.0001原子%以上である。好ましくは、光透過性導電層20は、厚さ方向Dの全域において、Arより原子番号が大きな希ガス原子の上

50

記含有割合を充足する。具体的には、光透過性導電層 20 における、Ar より原子番号が大きな希ガス原子 (Kr など) の含有割合は、厚さ方向 D の全域において、好ましくは 1.0 原子% 以下、より好ましくは 0.7 原子% 以下、さらに好ましくは 0.5 原子% 以下、ことさらに好ましくは 0.3 原子% 以下、とても好ましくは 0.2 原子% 以下、特に好ましくは 0.1 原子% 未満である。これら構成は、光透過性導電層 20 に対する結晶化のための加熱の時に良好な結晶成長を実現して大きな結晶粒を形成するのに適し、従って、低抵抗な結晶質の光透過性導電層 20 を得るのに適する (結晶質の光透過性導電層 20 内の結晶粒が大きいほど、当該光透過性導電層 20 の抵抗は低い)。

【0043】

光透過性導電層 20 における希ガス原子の存否は、例えば、実施例に関して後述する蛍光 X 線分析によって同定される。また、光透過性導電層 20 における希ガス原子の存否および含有量は、例えば、ラザフォード後方散乱分析 (Rutherford Backscattering Spectrometry) によって同定される。光透過性導電層 20 における Kr など希ガス原子の存否は、例えば、実施例に関して後述する蛍光 X 線分析によって同定される。分析対象の光透過性導電層において、ラザフォード後方散乱分析によると、希ガス原子含有量が検出限界値 (下限値) 以上でないために定量できず、且つ、蛍光 X 線分析によると、希ガス原子の存在が同定される場合、当該光透過性導電層は、Kr など希ガス原子の含有割合が 0.0001 原子% 以上である領域を含む、と判断することとする。

10

【0044】

成膜工程では、上述のように、非晶質の光透過性導電層 20 を形成する。成膜温度の調整、および / または、反応性ガスの流量割合の調整により、非晶質の光透過性導電層 20 を形成できる。

20

【0045】

光透過性導電層が非晶質であるか結晶質であるかは、例えば、次のようにして判断できる。まず、光透過性導電層 (透明導電性フィルム X では、透明基材 10 上の光透過性導電層 20) を、濃度 5 質量% の塩酸に、20 で 15 分間、浸漬する (塩酸処理)。次に、光透過性導電層を、水洗した後、乾燥する。次に、光透過性導電層の露出平面 (透明導電性フィルム X では、光透過性導電層 20 における透明基材 10 とは反対側の表面) において、離隔距離 15 mm の一対の端子の間の抵抗 (端子間抵抗) を測定する。この測定において、端子間抵抗が 10 k を超える場合、光透過性導電層は非晶質である (成膜工程後であって下記の結晶化工程後の光透過性導電層 20 が非晶質であることは、当該基準に基づいて判断できる)。また、同測定において、端子間抵抗が 10 k 以下である場合、光透過性導電層は結晶質である (下記の結晶化工程後の光透過性導電層 20 が結晶質であることは、当該基準に基づいて判断できる)。

30

【0046】

非晶質の光透過性導電層 20 の厚さは、例えば 10 nm 以上であり、好ましくは 40 nm 以上、より好ましくは 40 nm を超え、さらに好ましくは 70 nm 以上、ことさらに好ましくは 100 nm 以上、特に好ましくは 130 nm 以上である。このような構成は、光透過性導電層 20 の結晶化後の低抵抗化を図るのに適する。また、光透過性導電層 20 の厚さは、好ましくは 1000 nm 以下、より好ましくは 250 nm 以下、さらに好ましくは 200 nm 以下、特に好ましくは 160 nm 以下、最も好ましくは 150 nm 未満である。このような構成は、製造される透明導電性フィルム X において、反りを抑制するのに適する。

40

【0047】

非晶質の光透過性導電層 20 の表面抵抗は、例えば 800 / 以下、好ましくは 100 / 以下、より好ましくは 50 / 以下、さらに好ましくは 15 / 以下、特に好ましくは 13 / 以下である。非晶質の光透過性導電層 20 の表面抵抗は、例えば 1 / 以上である。表面抵抗は、JIS K 7194 に準拠した 4 端子法によって測定できる。非晶質の光透過性導電層 20 の表面抵抗は、例えば、成膜工程における、成膜温度の調整、および / または、反応性ガスの流量割合の調整により、制御できる。

50

【 0 0 4 8 】

非晶質の光透過性導電層 2 0 の比抵抗は、 4×10^{-4} ・ cm 以上であり、好ましくは 4.5×10^{-4} ・ cm 以上、より好ましくは 4.8×10^{-4} ・ cm 以上、さらに好ましくは 5×10^{-4} ・ cm 以上、特に好ましくは 5.2×10^{-4} ・ cm 以上である。非晶質の光透過性導電層 2 0 の比抵抗は、好ましくは 1.2×10^{-4} ・ cm 以下、より好ましくは 1.1×10^{-4} ・ cm 以下、さらに好ましくは 1.05×10^{-4} ・ cm 以下である。比抵抗に関するこのような構成は、光透過性導電層 2 0 の結晶化後の低抵抗化を図るのに適する。比抵抗は、表面抵抗に厚さを乗じて求められる。

【 0 0 4 9 】

非晶質の光透過性導電層 2 0 の、155 で 1 時間の加熱処理後の比抵抗は、好ましくは 2.2×10^{-4} ・ cm 以下、より好ましくは 2.0×10^{-4} ・ cm 以下、さらに好ましくは 1.9×10^{-4} ・ cm 以下である。このような構成は、タッチセンサ、調光素子、光電変換素子、熱線制御部材、アンテナ部材、電磁波シールド部材、照明装置、および画像表示装置などに、透明導電性フィルム X が備えられる場合に、透明導電性フィルム X の光透過性導電層 2 0 に求められる低抵抗性を確保するのに適する。また、非晶質の光透過性導電層 2 0 の、155 で 1 時間の加熱処理後の比抵抗は、例えば 0.1×10^{-4} ・ cm 以上、好ましくは 0.5×10^{-4} ・ cm 以上、より好ましくは 1×10^{-4} ・ cm 以上である。

10

【 0 0 5 0 】

非晶質の光透過性導電層 2 0 の全光線透過率 (J I S K 7 3 7 5 - 2 0 0 8) は、好ましくは 6 0 % 以上、より好ましくは 8 0 % 以上、さらに好ましくは 8 5 % 以上である。このような構成は、光透過性導電層 2 0 の結晶化後の透明性を確保するのに適する。また、非晶質の光透過性導電層 2 0 の全光線透過率は、例えば 1 0 0 % 以下である。

20

【 0 0 5 1 】

次に、結晶化工程では、図 1 C に示すように、加熱によって光透過性導電層 2 0 を非晶質から結晶質へと転化 (結晶化) させる。加熱の手段としては、例えば、赤外線ヒーターおよびオープンが挙げられる。加熱温度は、高い結晶化速度を確保する観点からは、例えば 1 0 0 以上であり、好ましくは 1 2 0 以上である。加熱温度は、透明基材 1 0 への加熱の影響を抑制する観点から、例えば 2 0 0 以下であり、好ましくは 1 8 0 以下、より好ましくは 1 7 0 以下、さらに好ましくは 1 6 5 以下である。加熱時間は、例えば 1 2 0 分未満、好ましくは 9 0 分以下、より好ましくは 6 0 分以下であり、また、例えば 1 分以上、好ましくは 5 分以上である。

30

【 0 0 5 2 】

以上のようにして、透明導電性フィルム X が製造される。透明導電性フィルム X は、透明基材 1 0 と、光透過性および導電性を兼ね備えた光透過性導電層 2 0 とを、厚さ方向 D の一方側に向かってこの順で備える。透明導電性フィルム X は、タッチセンサ、調光素子、光電変換素子、熱線制御部材、アンテナ部材、電磁波シールド部材、照明装置、および画像表示装置などに備えられる一要素である。

【 0 0 5 3 】

透明導電性フィルム X において、結晶化後の (即ち、結晶質の) 光透過性導電層 2 0 の厚さは、例えば、非晶質の光透過性導電層 2 0 の厚さと同様であり、例えば 1 0 nm 以上であり、好ましくは 4 0 nm を超え、より好ましくは 7 0 nm 以上、さらに好ましくは 1 0 0 nm 以上、特に好ましくは 1 3 0 nm 以上である。このような構成は、透明導電性フィルム X において、光透過性導電層 2 0 の低抵抗化を図るのに適する。また、結晶質の光透過性導電層 2 0 の厚さは、例えば、非晶質の光透過性導電層 2 0 と同様であり、好ましくは 1 0 0 0 nm 以下、より好ましくは 2 5 0 nm 以下、さらに好ましくは 2 0 0 nm 以下、特に好ましくは 1 6 0 nm 以下である。このような構成は、透明導電性フィルム X において、反りを抑制するのに適する。

40

【 0 0 5 4 】

結晶質の光透過性導電層 2 0 の表面抵抗は、例えば 2 0 0 / 以下、好ましくは 1 0

50

0 / 以下、より好ましくは80 / 以下、さらに好ましくは30 / 以下、特に好ましくは20 / 以下である。このような構成は、タッチセンサ、調光素子、光電変換素子、熱線制御部材、アンテナ部材、電磁波シールド部材、照明装置、および画像表示装置などに透明導電性フィルムXが備えられる場合に、当該透明導電性フィルムXの光透過性導電層20に求められる低抵抗性を確保するのに適する。結晶質の光透過性導電層20の表面抵抗は、例えば0.1 / 以上である。

【0055】

結晶質の光透過性導電層20の比抵抗は、好ましくは 2.2×10^{-4} ・ cm以下、より好ましくは 2×10^{-4} ・ cm以下、さらに好ましくは 1.9×10^{-4} ・ cm以下である。このような構成は、タッチセンサ、調光素子、光電変換素子、熱線制御部材、アンテナ部材、電磁波シールド部材、照明装置、および画像表示装置などに透明導電性フィルムXが備えられる場合に、当該透明導電性フィルムXの光透過性導電層20に求められる低抵抗性を確保するのに適する。結晶質の光透過性導電層20の比抵抗は、例えば 0.1×10^{-4} ・ cm以上、好ましくは 0.5×10^{-4} ・ cm以上、より好ましくは 1×10^{-4} ・ cm以上である。

10

【0056】

結晶質の光透過性導電層20の全光線透過率(JIS K 7375 - 2008)は、好ましくは60%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは85%以上である。このような構成は、タッチセンサ、調光素子、光電変換素子、熱線制御部材、アンテナ部材、電磁波シールド部材、照明装置、および画像表示装置などに透明導電性フィルムXが備えられる場合に、当該透明導電性フィルムXに求められる透明性を確保するのに適する。結晶質の光透過性導電層20の全光線透過率は、例えば100%以下である。

20

【0057】

透明導電性フィルムXにおける光透過性導電層20は、図3に模式的に示すように、パターンニングされてもよい(パターンニング工程)。所定のエッチングマスクを介して光透過性導電層20をエッチング処理することにより、光透過性導電層20をパターンニングできる。パターンニングされた光透過性導電層20は、例えば、配線パターンとして機能する。パターンニング工程は、上述の結晶化工程より前に実施されてもよい。その場合、光透過性導電層20は、パターンニング工程より後に、加熱によって結晶化される。

【0058】

本製造方法における成膜工程では、図1Bを参照して上述したように、スパッタリング法において、アルゴンより原子番号が大きな希ガスを含む不活性ガスがスパッタリングガスとして用いられ、且つ、成膜気圧が0.04 Pa以上0.9 Pa以下(好ましくは0.08 Pa以上、より好ましくは0.1 Pa以上であり、また、好ましくは0.8 Pa以下、より好ましくは0.7 Pa以下)の条件で、光透過性導電材料が成膜されて非晶質の光透過性導電層20が形成される。このような本製造方法は、クラックの発生が抑制された低抵抗な結晶質の光透過性導電層20を備える透明導電性フィルムXを得るのに適する。具体的には、後記の実施例および比較例をもって示すとおりである。

30

【0059】

成膜工程におけるスパッタリングガスとしては、上述のように、好ましくは、Krおよび/またはXeが用いられる。スパッタリングガスがKrを含有する場合、スパッタリングガスにおけるKrの含有割合は、上述のように、好ましくは50体積%以上、より好ましくは99体積%以上、さらに好ましくは99.5体積%以上、特に好ましくは99.9体積%以上である。スパッタリングガスに関するこれら構成は、非晶質の光透過性導電層20から、クラックの発生が抑制された低抵抗な結晶質の光透過性導電層20を形成するのに適する。

40

【0060】

透明導電性フィルムXにおいて、機能層12は、透明基材10に対する光透過性導電層20の高い密着性を実現するための密着性向上層であってもよい。機能層12が密着性向上層である構成は、透明基材10と光透過性導電層20との間の密着力を確保するのに適

50

する。

【 0 0 6 1 】

機能層 1 2 は、透明基材 1 0 の表面（厚さ方向 D の一方面）の反射率を調整するための屈折率調整層（index-matching layer）であってもよい。機能層 1 2 が屈折率調整層である構成は、透明基材 1 0 上の光透過性導電層 2 0 がパターンニングされている場合に、当該光透過性導電層 2 0 のパターン形状を視認されにくくするのに適する。

【 0 0 6 2 】

機能層 1 2 は、透明基材 1 0 から光透過性導電層 2 0 を実用的に剥離可能にするための剥離機能層であってもよい。機能層 1 2 が剥離機能層である構成は、透明基材 1 0 から光透過性導電層 2 0 を剥離して、当該光透過性導電層 2 0 を他の部材に転写するのに適する。

10

【 0 0 6 3 】

機能層 1 2 は、複数の層が厚さ方向 D に連なる複合層であってもよい。複合層は、好ましくは、ハードコート層、密着性向上層、屈折率調整層、および剥離機能層からなる群より選択される 2 以上の層を含む。このような構成は、選択される各層の上述の機能を、機能層 1 2 において複合的に発現するのに適する。好ましい一形態では、機能層 1 2 は、透明樹脂フィルム 1 1 上において、密着性向上層と、ハードコート層と、屈折率調整層とを、厚さ方向 D の一方側に向かってこの順で備える。好ましい他の形態では、機能層 1 2 は、透明樹脂フィルム 1 1 上において、剥離機能層と、ハードコート層と、屈折率調整層とを、厚さ方向 D の一方側に向かってこの順で備える。

【 0 0 6 4 】

透明導電性フィルム X は、物品に対して貼り合わされ、且つ必要に応じて光透過性導電層 2 0 がパターンニングされた状態で、利用される。透明導電性フィルム X は、例えば固着機能層を介して、物品に対して貼り合わされる。

20

【 0 0 6 5 】

物品としては、例えば、素子、部材、および装置が挙げられる。すなわち、透明導電性フィルム付き物品としては、例えば、透明導電性フィルム付き素子、透明導電性フィルム付き部材、および透明導電性フィルム付き装置が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

素子としては、例えば、調光素子および光電変換素子が挙げられる。調光素子としては、例えば、電流駆動型調光素子および電界駆動型調光素子が挙げられる。電流駆動型調光素子としては、例えば、エレクトロクロミック（EC）調光素子が挙げられる。電界駆動型調光素子としては、例えば、PDL C（polymer dispersed liquid crystal）調光素子、PNLC（polymer network liquid crystal）調光素子、および、SPD（suspended particle device）調光素子が挙げられる。光電変換素子としては、例えば太陽電池などが挙げられる。太陽電池としては、例えば、有機薄膜太陽電池および色素増感太陽電池が挙げられる。部材としては、例えば、電磁波シールド部材、熱線制御部材、ヒーター部材、およびアンテナ部材が挙げられる。装置としては、例えば、タッチセンサ装置、照明装置、および画像表示装置が挙げられる。

30

【 0 0 6 7 】

上述の固着機能層としては、例えば、粘着層および接着層が挙げられる。固着機能層の材料としては、透明性を有し且つ固着機能を発揮する材料であれば、特に制限なく用いられる。固着機能層は、好ましくは、樹脂から形成されている。樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルエーテル樹脂、酢酸ビニル/塩化ビニルコポリマー、変性ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、天然ゴム、および合成ゴムが挙げられる。凝集性、接着性、適度な濡れ性などの粘着特性を示すこと、透明性に優れること、並びに、耐候性および耐熱性に優れることから、前記樹脂としては、アクリル樹脂が好ましい。

40

【 0 0 6 8 】

固着機能層（固着機能層を形成する樹脂）には、光透過性導電層 2 0 の腐食抑制のために、腐食防止剤を配合してもよい。固着機能層（固着機能層を形成する樹脂）には、光透

50

過性導電層 20 のマイグレーション抑制のために、マイグレーション防止剤（例えば、特開 2015-022397 号に開示の材料）を配合してもよい。また、固着機能層（固着機能層を形成する樹脂）には、物品の屋外使用時の劣化を抑制するために、紫外線吸収剤を配合してもよい。紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、サリチル酸化合物、シュウ酸アニリド化合物、シアノアクリレート化合物、および、トリアジン化合物が挙げられる。

【0069】

また、透明導電性フィルム X の透明基材 10 を、物品に対して固着機能層を介して固定した場合、透明導電性フィルム X において光透過性導電層 20（パターンニング後の光透過性導電層 20 を含む）は露出する。このような場合、光透過性導電層 20 の当該露出面にカバー層を配置してもよい。カバー層は、光透過性導電層 20 を被覆する層であり、光透過性導電層 20 の信頼性を向上させ、また、光透過性導電層 20 の受傷による機能劣化を抑制できる。そのようなカバー層は、好ましくは、誘電体材料から形成されており、より好ましくは、樹脂と無機材料との複合材料から形成されている。樹脂としては、例えば、固着機能層に関して上記した樹脂が挙げられる。無機材料としては、例えば、無機酸化物およびフッ化物が挙げられる。無機酸化物としては、例えば、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、および酸化カルシウムが挙げられる。フッ化物としては、例えばフッ化マグネシウムが挙げられる。また、カバー層（樹脂および無機材料の混合物）には、上記の腐食防止剤、マイグレーション防止剤、および紫外線吸収剤を配合してもよい。

【実施例】

【0070】

本発明について、以下に実施例を示して具体的に説明する。本発明は実施例に限定されない。また、以下に記載されている配合量（含有量）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上述の「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量（含有量）、物性値、パラメータなどの上限（「以下」または「未満」として定義されている数値）または下限（「以上」または「超える」として定義されている数値）に代替することができる。

【0071】

〔実施例 1〕

透明樹脂フィルムとしての長尺の PET フィルム（厚さ 50 μm 、三菱ケミカル社製）の一方の面に、アクリル樹脂を含有する紫外線硬化性樹脂を塗布して塗膜を形成した。次に、紫外線照射によって当該塗膜を硬化させてハードコート層（厚さ 2 μm ）を形成した。このようにして、透明樹脂フィルムと機能層としてのハードコート層とを備える透明基材を作製した。

【0072】

次に、反応性スパッタリング法により、透明基材におけるハードコート層上に光透過性導電層を形成した。反応性スパッタリング法では、ロールトゥロール方式で成膜プロセスを実施できるスパッタ成膜装置を使用した。このスパッタ成膜装置は、透明基材の走行経路に沿って順に配置された第 1 成膜室（上流側の成膜室）および第 2 成膜室（下流側の成膜室）を備える DC マグネトロンスパッタリング装置である。第 1 成膜室での反応性スパッタリング法による成膜（第 1 スパッタ成膜）により、透明基材上に光透過性導電層の第 1 領域を形成し、第 2 成膜室での反応性スパッタリング法による成膜（第 2 スパッタ成膜）により、光透過性導電層の第 2 領域を第 1 領域上に形成した。

【0073】

第 1 スパッタ成膜の条件は、次のとおりである。ターゲットとしては、酸化インジウムと酸化スズとの焼結体（酸化スズ濃度 10 質量%の ITO）である第 1 ターゲットを用いた。ターゲットに対する電圧印加のための電源は、DC 電源である。ターゲット上の水平磁場強度は、90 mT とした。成膜温度（光透過性導電層が積層される透明基材の温度）は -5 とした。また、第 1 成膜室内の到達真空度が 0.9×10^{-4} Pa に至るまで第 1

成膜室内を真空排気した後、第1成膜室内に、スパッタリングガスとしてのKrと、反応性ガスとしての酸素とを導入し、第1成膜室内の気圧を0.1Paとした。成膜室に導入されるKrおよび酸素の合計導入量に対する酸素導入量の割合は約1.5流量%である。その酸素導入量は、図4に示すように、表面抵抗-酸素導入量曲線の領域R内であって、形成される膜の表面抵抗の値が50 / になるように調整した。図4に示す表面抵抗-酸素導入量曲線は、酸素導入量以外の条件は上記と同じ条件で光透過性導電層を反応性スパッタリング法で形成した場合の、光透過性導電層の表面抵抗の酸素導入量依存性を、予め調べて作成できる。

【0074】

第2スパッタ成膜では、ターゲットとして、酸化インジウムと酸化スズとの焼結体（酸化スズ濃度3質量%のITO）である第2ターゲットを用いた。第2スパッタ成膜における他の条件は、第1スパッタ成膜と同じである。

10

【0075】

以上のようにして、実施例1の透明導電性フィルムを作製した。実施例1の透明導電性フィルムの光透過性導電層（厚さ100nm、非晶質）は、Kr含有ITO（酸化スズ濃度10質量%）からなる第1領域（厚さ95nm）と、Kr含有ITO（酸化スズ濃度3質量%）からなる第2領域（厚さ5nm）とを、透明基材側から順に有する。

【0076】

〔実施例2～5〕

第1および第2スパッタ成膜において、各成膜室内の気圧を0.1Paに代えて0.2Pa（実施例2）、0.4Pa（実施例3）、0.6Pa（実施例4）、または0.8Pa（実施例5）としたこと以外は、実施例1の透明導電性フィルムと同様にして、実施例2～5の各透明導電性フィルムを作製した。

20

【0077】

〔実施例6〕

第1スパッタ成膜において、気圧を0.1Paに代えて0.2Paとし、且つ、形成される第1領域の厚さを95nmに代えて142nmとしたこと、および、第2スパッタ成膜において、気圧を0.1Paに代えて0.2Paとし、且つ、形成される第2領域の厚さを5nmに代えて8nmとしたこと以外は、実施例1の透明導電性フィルムと同様にして、実施例6の透明導電性フィルムを作製した。この透明導電性フィルムの光透過性導電層の総厚さは、150nmである。

30

【0078】

〔実施例7〕

第1スパッタ成膜において、気圧を0.1Paに代えて0.2Paとし、且つ、形成される第1領域の厚さを95nmに代えて38nmとしたこと、および、第2スパッタ成膜において、気圧を0.1Paに代えて0.2Paとし、且つ、形成される第2領域の厚さを5nmに代えて2nmとしたこと以外は、実施例1の透明導電性フィルムと同様にして、実施例7の透明導電性フィルムを作製した。この透明導電性フィルムの光透過性導電層の総厚さは、40nmである。

【0079】

〔実施例8〕

第2スパッタ成膜において、スパッタリングガスとしてKrに代えてArを用いたこと、第2ターゲットに代えて上記の第1ターゲット（酸化スズ濃度10質量%のITO）を用いたこと以外は、実施例2の透明導電性フィルムと同様にして、実施例8の透明導電性フィルムを作製した。

40

【0080】

〔実施例9〕

第1および第2スパッタ成膜において、スパッタリングガスとしてKrに代えて、KrとArの混合ガス（混合ガスの体積比は、Kr：Ar＝95：5）を用いたこと以外は、実施例2の透明導電性フィルムと同様にして、実施例9の透明導電性フィルムを作製した。

50

【 0 0 8 1 】

〔 比較例 1 〕

第 1 および第 2 スパッタ成膜において、各成膜室内の気圧を 0.1 Pa に代えて 1.0 Pa としたこと以外は、実施例 1 の透明導電性フィルムと同様にして、比較例 1 の透明導電性フィルムを作製した。

【 0 0 8 2 】

〔 比較例 2 ~ 4 〕

第 1 および第 2 スパッタ成膜において、スパッタリングガスとして Kr に代えて Ar を用いたこと以外は、実施例 2 の透明導電性フィルムと同様にして比較例 2 の透明導電性フィルムを作製し、実施例 5 の透明導電性フィルムと同様にして比較例 3 の透明導電性フィルムを作製し、比較例 1 の透明導電性フィルムと同様にして比較例 4 の透明導電性フィルムを作製した。

10

【 0 0 8 3 】

光透過性導電層の厚さ

実施例 1 ~ 9 および比較例 1 ~ 4 における各光透過性導電層の厚さを、FE-TEM 観察により測定した。具体的には、まず、FIB マイクロサンプリング法により、実施例 1 ~ 9 および比較例 1 ~ 4 における各光透過性導電層の断面観察用サンプルを作製した。FIB マイクロサンプリング法では、FIB 装置（商品名「FB2200」, Hitachi 製）を使用し、加速電圧を 10 kV とした。次に、断面観察用サンプルにおける光透過性導電層の厚さを、FE-TEM 観察によって測定した。FE-TEM 観察では、FE-TEM 装置（商品名「JEM-2800」, JEOL 製）を使用し、加速電圧を 200 kV とした。

20

【 0 0 8 4 】

また、各光透過性導電層の第 1 領域の厚さは、当該第 1 領域の上に第 2 領域を形成する前の中間作製物から断面観察用サンプルを作製し、当該サンプルの FE-TEM 観察により測定した。各光透過性導電層の第 2 領域の厚さは、光透過性導電層の総厚から第 1 領域の厚さを差し引いて求めた。

【 0 0 8 5 】

表面抵抗および比抵抗

実施例 1 ~ 9 および比較例 1 ~ 4 における各光透過性導電層について、熱風オープン内での加熱処理の後の比抵抗を調べた。加熱処理において、加熱温度は 155 とし、加熱時間は 1 時間とした。JIS K 7194 (1994 年) に準拠した四端子法により、光透過性導電層の表面抵抗（表面抵抗 R_1 ）を測定した後、表面抵抗値と光透過性導電層の総厚さとを乗じることにより、比抵抗（比抵抗 R_2 ）を求めた。各光透過性導電層の表面抵抗 R_1 (/) および比抵抗 R_2 (\cdot cm) の値を、表 1 に掲げる（比較例 1 における光透過性導電層については、多数のクラックが発生しているために正確な抵抗値を求められなかった）。

30

【 0 0 8 6 】

クラックの抑制の評価

実施例 1 ~ 9 および比較例 1 ~ 4 の各透明導電性フィルムについて、加熱処理を経た場合に光透過性導電層にクラックが発生する程度を調べた。具体的には、まず、長辺 50 cm \times 短辺 5 cm のサイズの透明導電性フィルムを 3 枚用意し、各フィルムの両短辺を、耐熱テープによって鉄板表面に固定した。次に、熱風オープン内で鉄板上の各透明導電性フィルムを加熱処理した。加熱処理において、加熱温度は 140 とし、加熱時間は 1 時間とした。次に、加熱処理を経た透明導電性フィルムを 5 cm \times 5 cm のサイズに細分化し、30 枚の観察用のサンプルを得た。次に、サンプルごとに、光学顕微鏡によって観察してクラックの有無を調べた。そして、透明導電性フィルムにおけるクラックの発生の抑制に関し、光透過性導電層にクラックが確認されたサンプルの数が、15 枚以下である場合を “ ” と評価し、16 ~ 25 枚である場合を “ ” と評価し、26 枚以上である場合を “ x ” と評価した。加熱処理における加熱温度を 140 に代えて 155 または 165 とし

40

50

たこと以外は、以上の操作および評価と同様の操作および評価を実施した。これら評価結果を表 1 に掲げる。

【 0 0 8 7 】

光透過性導電層内の K r 原子の確認

実施例 1 ~ 9 および比較例 1 ~ 4 における各光透過性導電層が K r 原子および A r 原子を含有することは、次のようにして確認した。まず、走査型蛍光 X 線分析装置（商品名「Z S X P r i m u s I V」, リガク社製）を使用して、下記の測定条件にて蛍光 X 線分析測定を 5 回繰り返し、各走査角度の平均値を算出し、X 線スペクトルを作成した。作成された X 線スペクトルにおいて、走査角度 2 8 . 2 ° 近傍にピークが出ていることを確認することにより、光透過性導電層に K r 原子が含有されることを確認した。

10

【 0 0 8 8 】

< 測定条件 >

スペクトル ; K r - K A

測定径 : 3 0 m m

雰囲気 : 真空

ターゲット : R h

管電圧 : 5 0 k V

管電流 : 6 0 m A

1 次フィルタ : N i 4 0

走査角度(deg) : 2 7 . 0 ~ 2 9 . 5

ステップ(deg) : 0 . 0 2 0

速度(deg/分) : 0 . 7 5

アッテネータ : 1 / 1

スリット : S 2

分光結晶 : L i F (2 0 0)

検出器 : S C

P H A : 1 0 0 - 3 0 0

20

【 0 0 8 9 】

30

40

50

【表 1】

表 1	成膜条件			光透過性導電層			表面抵抗 (Ω/□)	比抵抗 ($\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)	クラックの抑制		
	不活性ガス	気圧 (Pa)	温度 (°C)	第1領域の厚さ (nm)	第2領域の厚さ (nm)	総厚さ (nm)			140°C	155°C	165°C
									○	○	○
実施例 1	Kr	0.1	-5	95	5	100	15	1.5	○	○	○
実施例 2	Kr	0.2	-5	95	5	100	15	1.5	○	○	○
実施例 3	Kr	0.4	-5	95	5	100	16	1.6	○	○	○
実施例 4	Kr	0.6	-5	95	5	100	18	1.8	○	○	○
実施例 5	Kr	0.8	-5	95	5	100	19	1.9	○	△	×
実施例 6	Kr	0.2	-5	142	8	150	10	1.5	○	○	○
実施例 7	Kr	0.2	-5	38	2	40	37	1.5	○	○	○
実施例 8	Kr, Ar	0.2	-5	95	5	100	15	1.5	○	○	○
実施例 9	Kr+Ar	0.2	-5	95	5	100	15	1.5	○	○	○
比較例 1	Kr	1.0	-5	95	5	100	—	—	△	×	×
比較例 2	Ar	0.2	-5	95	5	100	23	2.3	○	○	○
比較例 3	Ar	0.8	-5	95	5	100	27	2.7	○	○	○
比較例 4	Ar	1.0	-5	95	5	100	29	2.9	○	○	○

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0090】

本発明によって製造される透明導電性フィルムは、例えば、液晶ディスプレイ、タッチパネル、および光センサなどの各種デバイスにおける透明電極をパターン形成するための導体膜の供給材として用いることができる。

【符号の説明】

【0091】

X 透明導電性フィルム

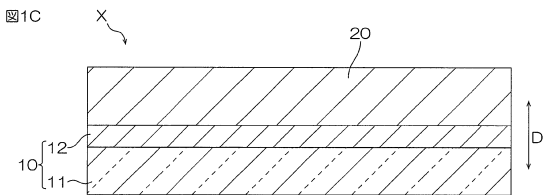
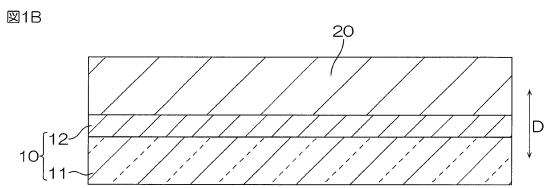
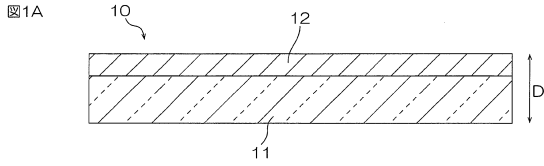
D 厚さ方向

50

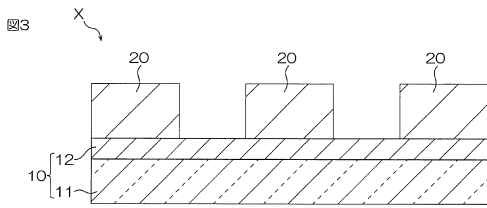
- 1 0 透明基材
- 1 1 透明樹脂フィルム
- 1 2 機能層
- 2 0 光透過性導電層
- 2 1 第 1 領域
- 2 2 第 2 領域

【 図 面 】

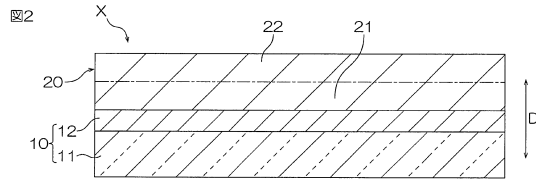
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】

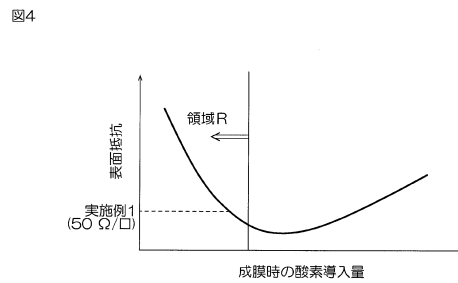


10

20

30

【 図 4 】



40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
 C 2 3 C 14/34 (2006.01) G 0 6 F 3/041 4 9 5
 G 0 2 F 1/1343
 C 2 3 C 14/34 M

(32)優先日 令和2年4月20日(2020.4.20)

(33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2020-134832(P2020-134832)

(32)優先日 令和2年8月7日(2020.8.7)

(33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2020-134833(P2020-134833)

(32)優先日 令和2年8月7日(2020.8.7)

(33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2020-140238(P2020-140238)

(32)優先日 令和2年8月21日(2020.8.21)

(33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2020-200421(P2020-200421)

(32)優先日 令和2年12月2日(2020.12.2)

(33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2020-200422(P2020-200422)

(32)優先日 令和2年12月2日(2020.12.2)

(33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

東電工株式会社内

審査官 中嶋 久雄

(56)参考文献 特開平05 - 334924 (JP, A)
 特開平06 - 041723 (JP, A)
 特開2019 - 003900 (JP, A)
 特開平07 - 262829 (JP, A)
 特開2000 - 38654 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 0 1 B 1 3 / 0 0

H 0 1 B 5 / 1 4

B 3 2 B 7 / 0 2 3

G 0 6 F 3 / 0 4 1

G 0 2 F 1 / 1 3 4 3

C 2 3 C 1 4 / 3 4