



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0008196
(43) 공개일자 2017년01월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 14/08 (2006.01) **B32B 7/02** (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) **C23C 14/34** (2006.01)
C23C 14/35 (2006.01) **C23C 14/58** (2006.01)
G06F 3/044 (2006.01) **H01B 1/02** (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C23C 14/086 (2013.01)
B32B 7/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7006921
- (22) 출원일자(국제) 2015년05월15일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년03월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/063997
- (87) 국제공개번호 WO 2015/178298
국제공개일자 2015년11월26일
- (30) 우선권주장
JP-P-2014-104184 2014년05월20일 일본(JP)

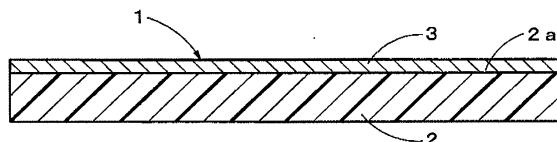
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 투명 도전성 필름 및 그 제조 방법

(57) 요 약

투명 도전층의 비저항이 낮으며, 또한, 두께가 얇다는 특성을 가짐과 함께, 크랙 내성이 우수한 투명 도전성 필름 및 그 제조 방법을 제공한다. 본 실시형태의 투명 도전성 필름 (1)은, 고분자 필름 기재 (2) 와, 고분자 필름 기재 (2) 의 주면 (2a) 상에 형성된 투명 도전층 (3) 을 갖고 있다. 투명 도전성 필름 (1)은 장착상으로서, 롤상으로 권회되어 있어도 된다. 투명 도전층 (3)은 인듐 주석 복합 산화물로 이루어지는 결정질 투명 도전층이고, 잔류 응력이 600 MPa 이하, 비저항이 $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 3.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 두께가 15 nm ~ 40 nm 이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

B32B 9/00 (2013.01)

C23C 14/08 (2013.01)

C23C 14/3414 (2013.01)

C23C 14/35 (2013.01)

C23C 14/58 (2013.01)

C23C 14/5806 (2013.01)

G06F 3/044 (2013.01)

H01B 1/02 (2013.01)

(72) 발명자

후지노 노조미

일본국 오사카후 이바라키시 시모호츠미 1-1-2 뉴

토덴코 가부시키가이샤 나이

사사 가즈아키

일본국 오사카후 이바라키시 시모호츠미 1-1-2 뉴

토덴코 가부시키가이샤 나이

마치나가 히로노부

일본국 오사카후 이바라키시 시모호츠미 1-1-2 뉴

토덴코 가부시키가이샤 나이

구로세 마나미

일본국 오사카후 이바라키시 시모호츠미 1-1-2 뉴
토덴코 가부시키가이샤 나이

마츠다 도모야

일본국 오사카후 이바라키시 시모호츠미 1-1-2 뉴
토덴코 가부시키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

고분자 필름 기재와, 상기 고분자 필름 기재의 적어도 일방의 주면 상에 투명 도전층을 갖는 투명 도전성 필름으로서,

상기 투명 도전층은 인듐 주석 복합 산화물로 이루어지는 결정질 투명 도전층이고,

상기 투명 도전층의 잔류 응력은 600 MPa 이하이며,

상기 투명 도전층의 비저항은 $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 3.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이고,

상기 투명 도전층의 두께는 15 nm ~ 40 nm 인 것을 특징으로 하는 투명 도전성 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 투명 도전층의 비저항은 $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 인, 투명 도전성 필름.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 투명 도전층은 상기 고분자 필름 기재 상에 형성된 비정질 투명 도전층을 열처리에 의해서 결정 전화한 것이고,

상기 투명 도전층은, 그 면 내의 최대 치수 변화율이 상기 비정질 투명 도전층에 대해서 -1.0 ~ 0 % 인 것을 특징으로 하는 투명 도전성 필름.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

장착상으로서, 롤상으로 권회되어 있는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 필름.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 비정질 투명 도전층이 110 ~ 180 °C, 150 분 이하에서 결정 전화되는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 필름.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 투명 도전층은 {산화주석/(산화인듐 + 산화주석)} × 100 (%) 로 나타내는 산화주석의 비율이 0.5 ~ 15 중량% 인 것을 특징으로 하는 투명 도전성 필름.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 투명 도전층은, 상기 고분자 필름 기재측으로부터 제 1 인듐-주석 복합 산화물층, 제 2 인듐-주석 복합 산화물층이 이 순서대로 적층된 2 층막이고,

상기 제 1 인듐-주석 복합 산화물층의 산화주석 함유량이 6 중량% ~ 15 중량% 이며,

상기 제 2 인듐-주석 복합 산화물층의 산화주석 함유량이 0.5 중량% ~ 5.5 중량% 인 것을 특징으로 하는 투명 도전성 필름.

청구항 8

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 투명 도전층은, 상기 고분자 필름 기재층으로부터 제 1 인듐-주석 복합 산화물층, 제 2 인듐-주석 복합 산화물층, 제 3 인듐-주석 복합 산화물층이 이 순서대로 적층된 3 층막이고,

상기 제 1 인듐 주석 산화물층의 산화주석의 함유량은 0.5 중량% ~ 5.5 중량% 이며,

상기 제 2 인듐 주석 산화물층의 산화주석의 함유량은 6 중량% ~ 15 중량% 이고,

상기 제 3 인듐 주석 산화물층의 산화주석의 함유량은 0.5 중량% ~ 5.5 중량% 인 것을 특징으로 하는 투명 도전성 필름.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고분자 필름 기재의 적어도 일방의 주면 상에, 웨트 성막법에 의해서 형성된 유기계 유전체층이 형성되고, 상기 유기계 유전체층 상에 상기 투명 도전층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 필름.

청구항 10

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고분자 필름 기재의 적어도 일방의 주면 상에, 진공 성막법에 의해서 형성된 무기계 유전체층이 형성되고, 상기 무기계 유전체층 상에 상기 투명 도전층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 필름.

청구항 11

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고분자 필름 기재의 적어도 일방의 주면 상에, 웨트 성막법에 의해서 형성된 유기계 유전체층, 진공 성막법에 의해서 형성된 무기계 유전체층, 상기 투명 도전층이 이 순서대로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 필름.

청구항 12

고분자 필름 기재와, 상기 고분자 필름 기재의 적어도 일방의 주면 상에 투명 도전층을 갖고,

상기 투명 도전층은 인듐 주석 복합 산화물로 이루어지는 결정질 투명 도전층이며,

상기 투명 도전층의 잔류 응력은 600 MPa 이하이고,

상기 투명 도전층의 비저항은 $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 3.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이고,

상기 투명 도전층의 두께는 15 nm ~ 40 nm 의 투명 도전성 필름을 제조하는 방법으로서,

인듐 주석 복합 산화물의 타깃을 사용한 마그네트론 스팍터링법에 의해서, 당해 타깃 표면에서의 수평 자장이 50 mT 이상이고, 상기 고분자 필름 기재 상에 비정질 투명 도전층을 형성하는 층 형성 공정과,

상기 비정질 투명 도전층을 열처리에 의해서 결정 전화하는 결정 전화 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 필름의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서.

상기 층 형성 공정에서는, 인듐 주석 복합 산화물의 타깃을 사용한 RF 중첩 DC 마그네트론 스팍터링법에 의해서, 당해 타깃 표면에서의 수평 자장이 50 mT 이상이고, 상기 고분자 필름 기재 상에 상기 비정질 투명 도

전층을 형성하는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 필름의 제조 방법.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

상기 층 형성 공정 전에, 상기 고분자 필름 기재를 가열하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 필름의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 고분자 필름 기재 상에 결정질 투명 도전층을 갖는 투명 도전성 필름 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

고분자 필름 기재 상에 ITO 층 (인듐 주석 복합 산화물층) 등의 투명 도전층을 형성한 투명 도전성 필름은 터치 패널 등에 널리 사용되고 있다. 최근, 패널의 대화면화 및 박형화에 수반하여, ITO 층에 대해서 비저항의 추가적인 저하 및 박막화가 요구되고 있다.

[0003]

박형 ITO 층에 있어서, 종래형 ITO 층과 동등한 표면 저항값을 확보하려면, ITO 층의 결정화도를 높이고, 비저항치를 보다 저하시킬 필요가 있다. 결정화도가 높은 ITO 층은 유연성이 부족하기 때문에, 대체로 박형 ITO 층을 갖는 투명 도전성 필름은, 제조시의 반송 공정이나 터치 패널 등의 조립 공정에 있어서, 굴곡에 의한 부하에 기인하여 ITO 층의 표면에 크랙이 발생되는 경향이 있었다. ITO 층의 표면에 크랙이 발생되면, 비저항이 현저하게 상승하여 ITO 층의 특성을 저해한다.

[0004]

예를 들어, 고분자 필름 기재 상에 ITO 층을 형성한 투명 도전성 필름으로서, ITO 층의 압축 잔류 응력이 0.4 ~ 2 GPa 인 투명 도전성 필름이 제안되어 있다 (특허문헌 1).

선행기술문헌

특허문헌

[0005]

(특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2012-150779호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006]

그러나, 특허문헌 1에서는, 무거운 하중에 의한 타점 특성을 향상시키는 것을 과제로 하여, 높은 압축 잔류 응력을 부여하는 구성이 개시되어 있음에 지나지 않고, 제조시에 있어서의 크랙 발생을 방지하는 등의 과제는 전혀 개시되어 있지 않다. 또, 특허문헌 1에 개시되어 있는 투명 도전성 필름의 ITO 층은 비저항이 $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 매우 높다.

[0007]

본 발명의 목적은, 투명 도전층의 비저항이 낮으며, 또한, 두께가 얇다는 성상을 가짐과 함께, 크랙 내성이 우수한 투명 도전성 필름 및 그 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0008]

상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명의 투명 도전성 필름은, 고분자 필름 기재와, 상기 고분자 필름 기재의 적어도 일방의 주면 (主面) 상에 투명 도전층을 갖는 투명 도전성 필름으로서, 상기 투명 도전층은 인듐 주석 복합 산화물로 이루어지는 결정질 투명 도전층이고, 상기 투명 도전층의 잔류 응력은 600 MPa 이하이며, 상기 투명 도전층의 비저항은 $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 3.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이고, 상기 투명 도전층의 두께는 15 nm ~ 40 nm 인 것을 특징으로 한다.

- [0009] 상기 투명 도전층의 비저항은 $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 인 것이 바람직하다.
- [0010] 상기 투명 도전층은 상기 고분자 필름 기재 상에 형성된 비정질 투명 도전층을 열처리에 의해서 결정 전화(轉化)한 것이고, 상기 투명 도전층은 그 면 내의 최대 치수 변화율이 상기 비정질 투명 도전층에 대해서 -1.0 ~ 0 % 인 것이 바람직하다.
- [0011] 또, 상기 투명 도전성 필름은 장착상으로서, 롤상으로 권회되어 있는 것이 바람직하다.
- [0012] 또, 상기 비정질 투명 도전층이 110 ~ 180 °C, 150 분 이하에서 결정 전화되는 것이 바람직하다.
- [0013] 상기 투명 도전층은 {산화주석/(산화인듐 + 산화주석)} × 100 (%)로 나타내는 산화주석의 비율이 0.5 ~ 15 중량% 인 것이 바람직하다.
- [0014] 또, 상기 투명 도전층은, 상기 고분자 필름 기재측으로부터 제 1 인듐-주석 복합 산화물층, 제 2 인듐-주석 복합 산화물층이 이 순서대로 적층된 2 층막이고, 상기 제 1 인듐-주석 복합 산화물층의 산화주석 함유량이 6 중량% ~ 15 중량% 이고, 상기 제 2 인듐-주석 복합 산화물층의 산화주석 함유량이 0.5 중량% ~ 5.5 중량% 인 것이 바람직하다.
- [0015] 또, 상기 투명 도전층은, 상기 고분자 필름 기재측으로부터 제 1 인듐-주석 복합 산화물층, 제 2 인듐-주석 복합 산화물층, 제 3 인듐-주석 복합 산화물층이 이 순서대로 적층된 3 층막이고, 상기 제 1 인듐 주석 산화물층의 산화주석의 함유량은 0.5 중량% ~ 5.5 중량%이며, 상기 제 2 인듐 주석 산화물층의 산화주석의 함유량은 6 중량% ~ 15 중량%이고, 상기 제 3 인듐 주석 산화물층의 산화주석의 함유량은 0.5 중량% ~ 5.5 중량%인 것이 바람직하다.
- [0016] 바람직하게는 상기 고분자 필름 기재의 적어도 일방의 주면 상에 웨트 성막법에 의해서 형성된 유기계 유전체층이 형성되고, 상기 유기계 유전체층 상에 상기 투명 도전층이 형성되어 있다.
- [0017] 바람직하게는 상기 고분자 필름 기재의 적어도 일방의 주면 상에, 진공 성막법에 의해서 형성된 무기계 유전체층이 형성되고, 상기 무기계 유전체층 상에 상기 투명 도전층이 형성되어 있다.
- [0018] 바람직하게는 상기 고분자 필름 기재의 적어도 일방의 주면 상에, 웨트 성막법에 의해서 형성된 유기계 유전체층, 진공 성막법에 의해서 형성된 무기계 유전체층, 상기 투명 도전층이 이 순서대로 형성되어 있다.
- [0019] 본 발명의 투명 도전성 필름의 제조 방법은, 고분자 필름 기재와, 상기 고분자 필름 기재의 적어도 일방의 주면 상에 투명 도전층을 갖고, 상기 투명 도전층은 인듐 주석 복합 산화물로 이루어지는 결정질 투명 도전층이며, 상기 투명 도전층의 잔류 응력은 600 MPa 이하이고, 상기 투명 도전층의 비저항은 $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 3.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이고, 상기 투명 도전층의 두께는 15 nm ~ 40 nm의 투명 도전성 필름을 제조하는 방법으로서, 인듐 주석 복합 산화물의 타깃을 사용한 마그네트론 스퍼터링법에 의해서, 당해 타깃 표면에서의 수평 자장이 50 mT 이상이고, 상기 고분자 필름 기재 상에 비정질 투명 도전층을 형성하는 층 형성 공정과, 상기 비정질 투명 도전층을 열처리에 의해서 결정 전화하는 결정 전화 공정을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 상기 층 형성 공정에서는, 인듐 주석 복합 산화물의 타깃을 사용한 RF 중첩 DC 마그네트론 스퍼터링법에 의해서, 당해 타깃 표면에서의 수평 자장이 50 mT 이상이고, 상기 고분자 필름 기재 상에 상기 비정질 투명 도전층을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0021] 또, 상기 층 형성 공정 전에, 상기 고분자 필름 기재를 가열하는 공정을 갖는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 의하면, 결정질 투명 도전층의 비저항이 낮으며, 또한, 두께가 얇다는 특성을 가짐과 함께, 제조시의 크랙 내성이 우수하다. 특히, 롤 투 롤법에 의해서 투명 도전성 필름을 제조하는 경우에도, 결정질 투명 도전층의 표면에 균열이 발생되지 않아 크랙 내성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 실시형태에 관련된 투명 도전성 필름의 구성을 개략적으로 나타내는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 본 발명의 실시형태를 도면을 참조하면서 상세하게 설명한다.
- [0025] 도 1은 본 실시형태에 관련된 투명 도전성 필름의 구성을 개략적으로 나타내는 도면이다. 또한, 도 1에 있어서의 각 구성의 길이, 폭 또는 두께는 그 일례를 나타내는 것으로서, 본 발명의 투명 도전성 필름에 있어서의 각 구성의 길이, 폭 또는 두께는 도 1의 것에 한정되지 않는 것으로 한다.
- [0026] 도 1에 나타내는 바와 같이, 본 실시형태의 투명 도전성 필름 (1)은, 고분자 필름 기재 (2)와, 고분자 필름 기재 (2)의 주면 (2a) 상에 형성된 투명 도전층 (3)을 갖고 있다. 투명 도전성 필름 (1)은 장착상으로서, 률상으로 권회되어 있어도 된다.
- [0027] 여기서 장착상이란, 필름의 폭 방향의 길이에 대해서 길이 방향의 길이가 충분히 긴 것을 가리키고, 통상적으로 폭 방향에 대한 길이 방향의 길이비가 10 이상이다.
- [0028] 투명 도전성 필름의 길이 방향의 길이는 투명 도전성 필름의 사용 형태에 따라서 적절한 길이를 채용할 수 있고, 바람직하게는 률 툐 반송 공정에 적합한 정도이다. 구체적으로는, 길이 방향의 길이는 10 mm 이상인 것이 바람직하다.
- [0029] 본 발명의 투명 도전성 필름을 률상으로 권회하는 정도는 특별히 한정되지 않고, 투명 도전성 필름의 사용 형태에 따라서 적절히 설정하면 된다. 본 발명의 투명 도전성 필름은 높은 크랙 내성을 갖기 때문에, 률상으로 권회된 상태여도 굽힘 응력 등의 스트레스에서 기인되는 크랙을 잘 발생시키지 않는다.
- [0030] 투명 도전층 (3)은 인듐 주석 복합 산화물로 이루어지는 결정질 투명 도전층으로서, 잔류 응력이 600 MPa 이하, 비저항이 $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 3.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 두께가 15 nm ~ 40 nm 이다.
- [0031] 상기와 같이 구성되는 투명 도전성 필름에서는, 투명 도전층의 잔류 응력이 600 MPa 이하이기 때문에 유연성이 높다. 그 때문에, 투명 도전층의 비저항이 $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 3.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 매우 낮으며, 또한, 투명 도전층의 두께가 15 nm ~ 40 nm로 매우 얇은 데다가, 제조시의 크랙 내성이 우수하다. 특히, 률 툐 법에 의해서 투명 도전성 필름을 제조하는 경우에는, 투명 도전성 필름이 률상으로 권회되기 때문에, 종래, 투명 도전층의 표면에 크랙이 발생되기 쉬웠다. 그러나, 본 실시형태에서는 투명 도전층의 잔류 응력이 600 MPa 이하이고, 유연성이 우수하기 때문에 크랙의 발생을 방지할 수 있다.
- [0032] 다음으로, 투명 도전성 필름 (1)의 각 구성 요소의 상세한 것을 아래에 설명한다.
- [0033] (1) 고분자 필름 기재
- [0034] 고분자 필름 기재의 재료는 투명성을 갖는 것이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지, 폴리시클로올레핀 등의 폴리올레핀계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리아미드계 수지, 셀룰로오스계 수지, 폴리스티렌계 수지를 들 수 있다. 고분자 필름 기재의 두께는 2 μm ~ 200 μm 가 바람직하고, 2 μm ~ 150 μm 가 보다 바람직하며, 20 μm ~ 150 μm 가 더욱 바람직하다. 고분자 필름 기재의 두께가 2 μm 미만이면 기계적 강도가 부족하고, 고분자 필름 기재를 률상으로 하여 투명 도전층을 연속적으로 성막하는 조작이 곤란해지는 경우가 있다. 한편, 고분자 필름 기재의 두께가 200 μm 를 초과하면, 투명 도전층의 내찰상성이나 터치 패널을 형성한 경우의 타점 특성 등의 향상을 도모할 수 없는 경우가 있다.
- [0035] (2) 투명 도전층
- [0036] 투명 도전층은 인듐 주석 복합 산화물 (ITO)로 이루어진다. 인듐 주석 복합 산화물에 있어서의 산화주석의 함유량은, 산화인듐과 산화주석의 합계 100 중량%에 대해서 0.5 중량% ~ 15 중량%인 것이 바람직하다. 산화주석의 함유량이 0.5 중량% 미만이면, 아모르프스 ITO를 가열했을 때 비저항이 잘 낮아지지 않게 되어 저저항의 투명 도전층을 얻지 못하는 경우가 있다. 산화주석의 함유량이 15 중량%를 초과하면, 산화주석이 불순물로 되어 결정 전화를 방해하는 경향이 있다. 그 때문에, 산화주석의 함유량이 지나치게 크면, 완전 결정화된 ITO 막이 잘 얹어지지 않게 되거나 결정화에 시간을 필요로 하는 경향이 있기 때문에, 투명성이 높고 저저항인 투명 도전층을 얻을 수 없는 경우가 있다.
- [0037] 본 명세서 중에서 “ITO”란, 적어도 In과 Sn을 함유하는 복합 산화물이면 되고, 이것들 이외의 추가 성분을 함유해도 된다. 추가 성분으로는, 예를 들어 In, Sn 이외의 금속 원소를 들 수 있고, 구체적으로는 Zn, Ga, Sb, Ti, Si, Zr, Mg, Al, Au, Ag, Cu, Pd, W, Fe, Pb, Ni, Nb, Cr 및 이것들의 조합을 들 수 있다. 추

가 성분의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 3 중량% 이하로 하면 된다.

[0038] 투명 도전층은 주석의 함유량이 서로 상이한 복수의 인듐-주석 복합 산화물층이 적층된 구조를 갖고 있어도 된다. 투명 도전층을 이와 같은 특정한 층 구조로 함으로써, 결정 전화 시간의 단축화나 투명 도전층의 추가적인 저저항화를 촉진할 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 투명 도전층은 고분자 필름 기재측으로부터 제 1 인듐-주석 복합 산화물층, 제 2 인듐-주석 복합 산화물층이 이 순서대로 적층된 2 층막이여도 된다. 제 1 인듐-주석 복합 산화물층의 산화주석 함유량은 6 중량% ~ 15 중량% 인 것이 바람직하고, 제 2 인듐-주석 복합 산화물층의 산화주석 함유량은 0.5 중량% ~ 5.5 중량% 인 것이 바람직하다. 2 층막의 구성으로 함으로써 투명 도전층의 결정 전화 시간을 단축할 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 투명 도전층은 고분자 필름 기재측으로부터, 제 1 인듐-주석 복합 산화물층, 제 2 인듐-주석 복합 산화물층, 제 3 인듐-주석 복합 산화물층이 이 순서대로 적층된 3 층막이여도 된다. 제 1 인듐 주석 산화물층의 산화주석의 함유량은 0.5 중량% ~ 5.5 중량% 인 것이 바람직하고, 제 2 인듐 주석 산화물층의 산화주석의 함유량은 6 중량% ~ 15 중량% 인 것이 바람직하며, 제 3 인듐 주석 산화물층의 산화주석의 함유량은 0.5 중량% ~ 5.5 중량% 인 것이 바람직하다. 3 층막의 구성으로 함으로써 투명 도전층의 비저항을 보다 저감할 수 있다.

[0041] 투명 도전층의 잔류 응력은 600 MPa 이하이고, 바람직하게는 550 MPa 이하이다. 잔류 응력이 600 MPa 를 초과하면, 굴곡성이 낮아진다. 또한, 잔류 응력은 분말 X 선 회절에 있어서의 회절 피크로부터 구해지는 격자변형 ε 과, 탄성 계수 (영률) E 및 포아송비 v 에 기초하여 산출할 수 있다.

[0042] 투명 도전층의 비저항은 $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 3.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이고, $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 2.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 인 것이 바람직하며, $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 2.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 인 것이 보다 바람직하고, 나아가서는 $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 인 것이 바람직하다.

[0043] 투명 도전층의 두께는 15 nm ~ 40 nm 이고, 바람직하게는 15 nm ~ 35 nm 이다. 두께가 15 nm 미만이면, 가열시에 ITO 막이 결정화되기 어려워져, 저비저항의 투명 도전층이 잘 얻어지지 않게 된다. 한편, 두께가 40 nm 를 초과하면, 투명 도전층의 굴곡시에는 막에 크랙이 발생되기 쉬워져 재료 비용에서도 불리하게 된다.

[0044] 본 발명에 관련된 투명 도전층은 결정질 투명 도전층이고, 비정질 투명 도전층에 대해서 결정 전화 처리한 것이다. 여기서, 결정질 투명 도전층은 일부 비정질을 함유하는 것이여도 되는데, 층 중의 모든 인듐-주석 복합 산화물이 결정질인 것이 바람직하다. 즉, 완전히 결정 전화되어 있는 것이 바람직하다. 후술하는 바와 같이, 비정질 투명 도전층을 가열함으로써 결정질 투명 도전층으로 할 수 있다.

[0045] 결정질 투명 도전층의 크랙 내성의 평가는, 굴곡 시험 전후에서의 비저항치의 변화율을 측정함으로써 행할 수 있다. 굴곡 시험의 실시 방법은 투명 도전층에 일정 이상의 굽힘 응력의 부하를 주는 것이면 되고, 예를 들어 투명 도전성 필름을 통상체에 감아 만곡시키는 등의 수법을 이용하면 된다. 크랙 내성 평가에 사용하는 투명 도전성 필름의 샘플은, 투명 도전층을 정량적으로 평가하는 관점에서, 사전에 충분한 열처리에 의해서 투명 도전층의 결정 전화가 완료되어 있는 것이 바람직하다.

[0046] 또한, 본 명세서 중의 “크랙 내성” 이란, 오로지 결정 전화 처리를 거친 결정질 투명 도전층의 크랙 내성을 가리키고, 결정 전화 전의 비정질 투명 도전층에 대해서는 그 특성을 전혀 한정하는 것이 아니다.

(3) 투명 도전성 필름의 제조 방법

[0048] 본 실시형태의 투명 도전성 필름의 제조 방법은 특별히 제한되는 것은 아니고, RF 중첩 DC 마그네트론 스퍼터링 법에 의해서 고분자 필름 기재 상에 비정질 투명 도전층을 형성하는 공정과, 비정질 투명 도전층을 열처리하여 결정화하는 공정을 갖는 것이 바람직하다.

[0049] 먼저, 스퍼터 장치 내에 인듐 주석 복합 산화물의 타깃 및 고분자 필름 기재를 장착하고, 아르곤 등의 불활성 가스를 도입한다. 타깃 중의 산화주석의 양은 산화인듐과 산화주석을 첨가한 무게에 대해서, 0.5 중량% ~ 15 중량% 인 것이 바람직하다. 또한 타깃 중에는 산화주석과 산화인듐 이외의 원소가 함유되어 있어도 된다. 다른 원소란, 예를 들어 Fe, Pb, Ni, Cu, Ti, Zn 이다.

[0050] 다음으로, RF 전력 및 DC 전력을 동시에 타깃에 인가하여 스퍼터링을 행하고, 고분자 필름 기재 상에 비정질 투

명 도전층을 형성한다. 마그네트론 스퍼터링법을 이용할 경우, 타깃 표면의 수평 자장은 50 mT 이상이 바람직하다. 또, RF 전력의 주파수가 13.56 MHz 인 경우, RF 전력/DC 전력의 전력비는 0.4 ~ 1.0 인 것이 바람직하다. 또, 충 형성시의 고분자 필름 기재의 온도는 110 °C ~ 180 °C 인 것이 바람직하다.

[0051] 스퍼터링 장치에 설치하는 전원의 종류에 한정은 없고, DC 전원이어도 되고 MF 전원이어도 되며 RF 전원이어도 되고, 이들 전원을 조합해도 된다. 방전 전압 (절대치) 은 20 V ~ 350 V 가 바람직하고, 40 V ~ 300 V 가 바람직하며, 40 V ~ 200 V 가 더욱 바람직하다. 이들 범위로 함으로써, 투명 도전층의 퇴적 속도를 확보하면서, 투명 도전층 내로 들어오는 불순물량을 작게 할 수 있다.

[0052] 계속해서, 비정질 투명 도전층이 형성된 고분자 필름 기재를 스퍼터 장치 내로부터 꺼내어 열처리를 행한다. 이 열처리는 비정질 투명 도전층을 결정 전화하기 위해서 행하는 것이다. 열처리는, 예를 들어 적외선 허터, 오븐 등을 사용함으로써 행할 수 있다.

[0053] 열처리의 가열 시간은 통상적으로 10 분 ~ 5 시간의 범위에서 적절히 설정할 수 있지만, 산업 용도에서의 생산성을 고려할 경우, 실질적으로 10 분 ~ 150 분인 것이 바람직하고, 10 분 ~ 120 분이 보다 바람직하다. 또한 10 분 ~ 90 분이 바람직하고, 10 분 ~ 60 분이 보다 바람직하며, 10 분 ~ 30 분이 특히 바람직하다. 그 범위에 설정함으로써 생산성을 확보하면서 결정 전화를 확실하게 완료시킬 수 있다.

[0054] 열처리의 가열 온도는 결정 전화를 달성할 수 있도록 적절히 설정하면 되는데, 일반적으로 110 °C ~ 180 °C 로 하면 된다. 또, 본 분야에서 범용의 고분자 필름 기재를 사용하는 관점에서는 110 °C ~ 150 °C 가 바람직하고, 110 °C ~ 140 °C 가 더욱 바람직하다. 고분자 필름 기재의 종류에 따라서는, 지나치게 높은 가열 온도를 채용하면, 얻어지는 투명 도전성 필름에 문제를 일으킬 우려가 있다. 구체적으로는, PET 필름이면 가열에 의한 올리고머의 석출, 폴리카보네이트 필름이나 폴리시클로올레핀 필름이면 유리 전이점을 초과함에 따른 필름 조성 변형의 문제를 들 수 있다.

[0055] 비정질 투명 도전층은 열처리에 의해서 결정화한다. 얻어진 결정질 투명 도전층의 면 내에 있어서의 결정화 전에 대한 최대 치수 변화율은 -1.0 ~ 0 % 인 것이 바람직하고, -0.8 ~ 0 % 인 것이 보다 바람직하며, -0.5 ~ 0 % 인 것이 더욱 바람직하다. 여기서, 최대 치수 변화율은 투명 도전층의 열처리 전의 2 점간 거리 L_0 , 및 상기 2 점간 거리에 대응하는 열처리 후의 2 점간 거리 L 을 사용하여 나타내는 치수 변화율의 식 : $100 \times (L - L_0)/L_0$ 에서 산출되는 임의 방향의 치수 변화율 중에서, 가장 값이 커지는 특정 방향의 치수 변화율의 값으로서 정의된다. 바꾸어 말하면, 최대 치수 변화율은, 투명 도전층면 내의 최대 치수 변화 방향에 있어서의 치수 변화율이라고 할 수도 있다. 통상적으로 장착상의 투명 도전성 필름에 있어서는, 상기 최대 치수 변화 방향은 반송 방향 (MD 방향) 이다. 최대 치수 변화율이 상기 범위이면, 치수 변화에서 기인되는 응력이 적기 때문에 크랙 내성을 향상시키기 쉽다.

[0056] 또한, 상기와 같이 열처리를 별도로 행하지 않고, 비정질 투명 도전층을 결정화해도 된다. 그 경우, 충 형성시의 고분자 필름 기재의 온도는 150 °C 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한 RF 전력의 주파수가 13.56 MHz 인 경우, RF 전력/DC 전력의 전력비는 0.4 ~ 1 로 하는 것이 바람직하다.

[0057] 또, 고분자 필름 기재 상에 비정질 투명 도전층을 형성하기 전에, 고분자 필름 기재를 미리 가열하는 처리 (프레 어닐 처리) 를 행하는 것이 바람직하다. 이와 같은 프레 어닐 처리를 행함으로써, 고분자 필름 기재 중의 응성이 완화되어, 결정 전화 처리 등에서의 가열에 의한 고분자 필름 기재의 수축이 잘 일어나지 않게 된다. 프레 어닐 처리에 의해서, 고분자 필름 기재의 열수축에 수반하는 잔류 응력 증대를 바람직하게 억제할 수 있다.

[0058] 이 프레 어닐 처리는 실제의 결정 전화 처리 공정에 가까운 환경 하에서 행하는 것이 바람직하다. 즉, 고분자 필름 기재를 를 투 를 반송시키면서 행하는 것이 바람직하다. 가열 온도는 140 °C ~ 200 °C 가 바람직하다. 또, 가열 시간은 2 분 ~ 5 분이 바람직하다.

[0059] 본 실시형태에 의하면, 투명 도전성 필름 (1) 은 고분자 필름 기재 (2) 와, 고분자 필름 기재 (2) 의 주면 (2a) 상에 형성된 투명 도전층 (3) 을 갖고 있다. 투명 도전층 (3) 은 인듐 주석 복합 산화물로 이루어지는 결정질 투명 도전층으로서, 잔류 응력이 600 MPa 이하, 비저항이 $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 3.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 두께가 15 nm ~ 40 nm 이다. 투명 도전층의 잔류 응력이 600 MPa 이하이기 때문에 유연성이 우수하고, 투명 도전성 필름을 제조할 때, 반송 공정이나 터치 패널 등의 조립 공정에서 투명 도전층의 표면에 크랙이 발생되는 것을 방지할 수 있다. 또, 를 투 롤법에 의해서 투명 도전성 필름을 제조하는 경우에는, 투명 도전성 필름이 를

상으로 권회되기 때문에, 투명 도전층의 표면에 굽힘 부하가 발생되지만, 본 실시형태의 투명 도전성 필름은 내굴곡성이 우수하여 굽힘 부하에 대해서도 유지할 수 있다. 또한, 본 실시형태의 투명 도전성 필름은 터치 패널 등에 이용 가능하고, 특히, 투명 도전층의 비저항이 매우 낮으며, 또한, 두께가 매우 얕기 때문에 터치 패널 등의 대화면화 및 박형화에 대응할 수 있다.

[0060] 또, 본 실시형태에 의하면, 투명 도전성 필름 (1)은, 인듐 주석 복합 산화물의 타깃을 사용한 마그네트론 스퍼터링법에 의해서, 당해 타깃 표면에서의 수평 자장이 50 mT 이상이고, 고분자 필름 기재 (2) 상에 비정질 투명 도전층을 형성한 후, 비정질 투명 도전층을 열처리에 의해서 결정 전화함으로써 제조된다. 수평 자장을 50 mT 이상으로 높임으로써 방전 전압이 내려간다. 이로써, 비정질 투명 도전층에 대한 데미지가 저감되어, 전류 응력을 600 MPa 이하로 할 수 있다. 또한, 고분자 필름 기재 (2) 상에 비정질 투명 도전층을 형성하기 전에, 고분자 필름 기재 (2)를 미리 장력 조정하면서 가열해 둠으로써, 비정질 투명 도전층을 열처리에 의해서 결정 전화할 때의 치수 변화율을 작게 할 수 있다.

[0061] 이상, 본 실시형태에 관련된 투명 도전성 필름에 대해서 기술했지만, 본 발명은 기술하는 실시형태에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술 사상에 기초하여 각종 변형 및 변경이 가능하다.

[0062] 예를 들어, 상기 실시형태의 투명 도전성 필름에서는, 고분자 필름 기재 상에 투명 도전층이 형성되어 있지만, 고분자 필름 기재와 투명 도전층 사이에 유전체층이 형성되어 있어도 된다. 유전체층은 NaF (1.3), Na₃AlF₆ (1.35), LiF (1.36), MgF₂ (1.38), CaF₂ (1.4), BaF₂ (1.3), BaF₂ (1.3), SiO₂ (1.46), LaF₃ (1.55), CeF (1.63), Al₂O₃ (1.63) 등의 무기물 [괄호 내의 수치는 굴절률을 나타낸다]로 이루어지는 유전체층이나, 굴절률이 1.4 ~ 1.6 정도인 아크릴 수지, 우레탄 수지, 멜라민 수지, 알카드 수지, 실록산계 폴리머, 유기 실란 축합물 등의 유기물로 이루어지는 유전체층, 혹은 상기 무기물과 상기 유기물의 혼합물로 이루어지는 유전체층을 들 수 있다. 유전체층의 두께는 바람직한 범위에서 적절히 설정할 수 있는데, 15 nm ~ 1500 nm 가 바람직하고, 20 nm ~ 1000 nm 가 보다 바람직하며, 20 nm ~ 800 nm 가 가장 바람직하다. 상기 범위에 설정함으로써 표면 조도를 충분히 억제할 수 있다.

[0063] 유기물로 이루어지는 유전체층 혹은 무기물과 유기물의 혼합물로 이루어지는 유전체층은, 웨트 코팅 (예를 들어, 그라비아 도공법)에 의해서 고분자 필름 기재 (2) 상에 형성하는 것이 바람직하다. 웨트 코팅함으로써, 고분자 필름 기재 (2)의 표면 조도를 작게 할 수 있어, 비저항의 저감에 기여할 수 있다. 유기계 유전체층의 두께는 바람직한 범위에서 적절히 설정할 수 있는데, 15 nm ~ 1500 nm 가 바람직하고, 20 nm ~ 1000 nm 가 보다 바람직하고, 20 nm ~ 800 nm 가 가장 바람직하다. 상기 범위에 설정함으로써 표면 조도를 충분히 억제할 수 있다. 또, 굴절률이 0.01 이상 상이한 2 종 이상의 유기물 혹은 무기물과 유기물의 혼합물을 복수 적층한 유전체층이어도 된다.

[0064] 유기물로 이루어지는 유전체층 혹은 무기물과 유기물의 혼합물로 이루어지는 유전체층을, 웨트 코팅에 의해서 고분자 필름 기재 상에 형성하는 방법으로는, 예를 들어 유기물 혹은 무기물과 유기물의 혼합물을 용매로 희석한 희석 조성물을 고분자 필름 기재 상에 도포한 후, 가열 처리함으로써 행해진다. 이 가열 처리는 상기 프레 어닐 처리로 간주할 수도 있다. 즉, 상기 유전체층의 형성에 수반하는 가열 처리를 상기 프레 어닐 처리로서 채용해도 된다. 당연히, 투명 도전성 필름의 제조에 있어서, 상기 유전체층의 형성에 수반하는 가열 처리와는 별도로 프레 어닐 처리를 실시해도 된다.

[0065] 무기물로 이루어지는 무기계 유전체층은, 진공 성막법 (예를 들어, 스퍼터링법이나 진공 증착법)에 의해서 고분자 필름 기재 (2) 상에 형성하는 것이 바람직하다. 진공 성막법으로, 밀도가 높은 무기계 유전체층을 형성함으로써, 스퍼터링에 의해서 투명 도전층 (3)을 형성할 때, 고분자 필름 기재로부터 방출되는 물이나 유기 가스 등의 불순물 가스를 억제할 수 있다. 그 결과, 투명 도전층 내에 들어오는 불순물 가스량을 저감할 수 있어, 비저항의 억제에 기여할 수 있다. 무기계 유전체층의 두께는 2.5 nm ~ 100 nm 가 바람직하고, 3 nm ~ 50 nm 가 보다 바람직하며, 4 nm ~ 30 nm 가 가장 바람직하다. 상기 범위에 설정함으로써 불순물 가스의 방출을 충분히 억제할 수 있다. 또, 굴절률이 0.01 이상 상이한 2 종 이상의 무기물을 복수 적층한 무기계 유전체층이어도 된다.

[0066] 또, 유전체층은 유기계 유전체층과 무기계 유전체층을 조합한 것이어도 된다. 유기계 유전체층과 무기계 유전체층을 조합함으로써, 표면이 평활하며, 또한, 스퍼터링시의 불순물 가스 억제가 가능한 기재가 되어, 투명 도전층의 비저항을 효과적으로 저감하는 것이 가능해진다. 또한, 유기계 유전체층 및 무기계 유전체층의 각각의 두께는 상기 범위에서 적절히 설정할 수 있다.

- [0067] 실시예
- [0068] 이하, 본 발명의 실시예를 설명한다.
- [0069] [실시예 1]
- [0070] (고분자 필름 기재)
- [0071] 고분자 필름 기재로서, 미츠비시 수지 (주) 제조의 0300E (두께 125 μm) 의 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 필름을 사용한다.
- [0072] (유기계 유전체층의 형성)
- [0073] 멜라민 수지 : 알카드 수지 : 유기 실란 축합물을, 고형분으로 2 : 2 : 1 의 중량비로 함유하는 열 경화형 수지 조성물을, 고형분 농도가 8 중량% 가 되도록 메틸에틸케톤으로 희석하였다. 얻어진 희석 조성물을, 상기 PET 필름을 롤 투 롤 반송시키면서 필름의 일방 주면에 도포하고, 150 °C 에서 2 분간 가열 경화시켜, 막두께 35 nm 의 유기계 유전체층을 형성하였다.
- [0074] (탈가스 처리)
- [0075] 얻어진 유기계 유전체층 형성 PET 필름을 진공 스퍼터 장치에 장착하고, 가열된 성막 롤에 필름을 밀착 · 주행시키면서 권취하였다. 필름을 주행시키면서, 크라이오 코일과 터보 분자 펌프를 구비한 배기계에 의해서, 진공도가 1×10^{-4} Pa 인 분위기를 얻었다.
- [0076] (ITO 타깃의 스퍼터 성막)
- [0077] 진공을 유지한 채로, 상기 유기계 유전체층 형성 PET 필름 상에, 무기계 유전체층으로서 DC 스퍼터링에 의해서 SiO₂ 층을 5 nm 형성하였다. 이 무기계 유전체층 상에 인듐 주석 산화물 (이하, ITO) 의 산화주석 농도 10 중량% 의 타깃재를 사용하고, Ar 및 O₂ (O₂ 유량비 0.1 %) 를 도입한 감압 하 (0.4 Pa) 에서 수평 자장을 100 mT 로 하는 RF 중첩 DC 마그네트론 스퍼터링법 (RF 주파수 13.56 MHz, 방전 전압 150 V, DC 전력에 대한 RF 전력의 비 (RF 전력/DC 전력) 0.8, 기판 온도 130 °C) 에 의해서, 두께 20 nm 의 ITO 의 비정질막 (제 1 ITO 층) 을 형성하였다. 이 제 1 ITO 층 상에, ITO 의 산화주석 농도 3 중량% 의 타깃재를 사용하여 Ar 및 O₂ (O₂ 유량비 0.1 %) 를 도입한 감압 하 (0.40 Pa) 에서 수평 자장을 100 mT 로 하는 RF 중첩 DC 마그네트론 스퍼터링법 (RF 주파수 13.56 MHz, 방전 전압 150 V, DC 전력에 대한 RF 전력의 비 (RF 전력/DC 전력) 0.8, 기판 온도 130 °C) 에 의해서, 두께 5 nm 의 ITO 의 비정질막 (제 2 ITO 층) 을 형성하였다.
- [0078] (결정 전화 처리)
- [0079] 계속해서, ITO 의 비정질층이 형성된 고분자 필름 기재를 스퍼터 장치 내로부터 꺼내어, 150 °C 의 오븐 내에서 120 분 열처리하였다. 고분자 필름 기재 상에 두께 25 nm 의 투명 도전층 (ITO 의 결정질층) 이 형성된 투명 도전성 필름을 얻었다.
- [0080] [실시예 2]
- [0081] ITO 의 산화주석 농도 10 중량% 의 타깃재를 사용하여 두께 25 nm 의 단층의 투명 도전층을 형성한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 투명 도전성 필름을 얻었다.
- [0082] [실시예 3]
- [0083] 고분자 필름 기재 상에 유기계 유전체층을 형성하지 않은 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 하여 투명 도전성 필름을 얻었다.
- [0084] [실시예 4]
- [0085] 고분자 필름 기재 상에 무기계 유전체층을 형성하지 않고, 스퍼터링 전원을 DC 전원으로 하고 방전 전압을 235 V 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 투명 도전성 필름을 얻었다.
- [0086] [실시예 5]
- [0087] 고분자 필름 기재 상에 무기계 유전체층을 형성하지 않은 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 하여 투명 도전성 필름을 얻었다.

[0088] [실시예 6]

[0089] 고분자 필름 기재 상에 유기계 유전체층 및 무기계 유전체층을 형성하지 않은 것과 투명 도전층의 두께를 30 nm로 한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 하여 투명 도전성 필름을 얻었다.

[0090] [실시예 7]

[0091] 투명 도전층의 두께를 35 nm로 한 것 이외에는, 실시예 6 과 동일하게 하여 투명 도전성 필름을 얻었다.

[0092] [실시예 8]

[0093] 유기계 유전체층을 형성할 때에 장력 조정하면서 가열한 것 이외, 실시예 5 와 동일하게 하여 투명 도전성 필름을 얻었다.

[0094] [비교예 1]

[0095] 수평 자장을 30 mT로 하고, 스퍼터링 전원을 DC 전원으로 하고 방전 전압을 450 V로 하고, 고분자 필름 기재 상에 유기계 유전체층을 형성하지 않고 두께 25 nm의 단층의 투명 도전층을 형성한 것 이외에는, 실시예 4 와 동일하게 하여 투명 도전성 필름을 얻었다.

[0096] [비교예 2]

[0097] 고분자 필름 기재 상에 유기계 유전체층을 형성한 것 이외에는, 비교예 1 과 동일하게 하여 투명 도전성 필름을 얻었다.

[0098] 다음으로, 이를 실시예 1 ~ 8 및 비교예 1 ~ 2 의 투명 도전성 필름을 아래의 방법에 의해서 측정 · 평가하였다.

[0099] (1) 결정 전화의 평가

[0100] 고분자 필름 기재 상에 비정질의 ITO 층이 형성된 투명 적층체를, 150 °C의 열풍 오븐에서 가열하여 결정 전화 처리하고, 농도 5 wt%의 염산에 15 분간 침지한 후, 수세 · 건조시키고, 15 mm 사이의 단자간 저항을 테스터로 측정하였다. 본 실시예에 있어서는, 염산에의 침지 · 수세 · 건조 후, 15 mm 사이의 단자간 저항이 10 kΩ를 초과하지 않을 경우, 비정질의 ITO 층의 결정 전화가 완료된 것으로 하였다. 또, 가열 시간 60 분마다 상기 측정을 실시하고, 결정 전화 완료를 확인할 수 있었던 시간을 결정 전화 시간으로서 평가하였다.

[0101] (2) 잔류 응력

[0102] 잔류 응력은 X 선 산란법에 의해서 투명 도전층의 결정 격자 변형으로부터 간접적으로 구하였다. (주) 리가 쿠사 제조 분말 X 선 회절 장치에 의해서, 측정 산란각 $2\theta = 59 \sim 62^\circ$ 의 범위에서 0.04° 간격으로 회절 강도를 측정하였다. 각 측정 각도에 있어서의 적산 시간 (노광 시간)은 100 초로 하였다. 얻어진 회절 이미지의 피크 (ITO의 (622)면의 피크) 각 2θ , 및 X 선원의 파장 λ 로부터, 투명 도전층의 결정 격자 간격 d 를 산출하고, d 를 기초로 격자 변형 ε 을 산출하였다. 산출시에 하기 식 (1), (2)를 사용하였다.

수학식 1

$$2d \sin \theta = \lambda \dots \dots (1)$$

$$\varepsilon = (d - d_0)/d_0 \dots \dots (2)$$

[0104] 여기서, λ 는 X 선원 ($\text{CuK}\alpha$ 선)의 파장 ($= 0.15418 \text{ nm}$)이고, d_0 은 무응력 상태의 ITO 층의 결정 격자 간격 ($= 0.15241 \text{ nm}$)이다. 또한, d_0 은 ICDD (The International Centre for Diffraction Data) 데이터 베이스로부터 취득한 값이다.

[0105] 상기한 X 선 회절 측정을, 필름면 법선과 ITO 결정면 법선이 이루는 각 Ψ 가 $45^\circ, 50^\circ, 55^\circ, 60^\circ, 65^\circ, 70^\circ, 77^\circ, 90^\circ$ 의 각각에 대해서 행하고, 각각의 Ψ 에 있어서의 격자 변형 ε 을 산출하였다. 또한, 필름면 법선과 ITO 결정면 법선이 이루는 각 Ψ 는, TD 방향을 회전축 중심으로 하여 시료를 회전시킴으로써 조정하였다. ITO 층면 내 방향의 잔류 응력 σ 는 $\sin^2 \Psi$ 와 격자 변형 ε 의 관계를 플롯한 직선의 기울기로 부

터 하기 식 (3)에 의해서 구하였다.

수학식 2

$$\varepsilon = \frac{1+\nu}{E} \sigma \sin^2 \Psi - \frac{2\nu}{E} \sigma \dots \quad (3)$$

[0106] 상기 식에 있어서, E는 ITO의 영률 (116 GPa), ν는 포아송비 (0.35)이다. 이들 값은 D.G. Neerink and T.J. Vimk, "Depth profiling of thin ITO films by grazing incidence X-ray diffraction", Thin Solid Films, 278 (1996), P12-17에 기재되어 있는 이미 알려진 실측치이다.

[0107] (3) 최대 치수 변화율

[0108] 고분자 필름 기재 상에 형성되어 있는 비정질의 ITO 층 표면에, 층 형성시의 반송 방향 (이하, MD 방향)으로 약 80 μm의 간격으로 2 점의 목표점 (홈집)을 형성하고, 결정화 전의 목표점간 거리 L₀ 및, 가열 후의 목표점간 거리 L을 2 차원 측장기에 의해서 측정하였다. 100 × (L - L₀)/L₀로부터 최대 치수 변화율 (%)을 구하였다.

[0109] (4) 두께

[0110] 투명 도전층의 막두께는 X 선 반사율법을 측정 원리로 하고, 아래의 측정 조건에서 분말 X 선 회절 장치 (리가쿠사 제조, 「RINT-2000」)로 X 선 반사율을 측정하고, 취득된 측정 데이터를 해석 소프트 (리가쿠사 제조, 「GXRR3」)로 해석함으로써 산출하였다. 해석 조건은 아래의 조건으로 하고, 고분자 필름 기재와 밀도 7.1 g/cm³의 ITO 박막의 2 층 모델을 채용하고, ITO 막의 막두께와 표면 조도를 변수로 하여 최소 자승 피팅하고, 투명 도전층의 두께를 해석하였다.

[0111] [측정 조건]

[0112] 광원 : Cu-Kα 선 (파장 : 1,5418 Å), 40 kV, 40 mA

[0113] 광학계 : 평행 빔 광학계

[0114] 발산 슬릿 : 0.05 mm

[0115] 수광 슬릿 : 0.05 mm

[0116] 단색화 · 평행화 : 다층 괴벨 미러 사용

[0117] 측정 모드 : Θ/2Θ 스캔 모드

[0118] 측정 범위 (2Θ) : 0.3 ~ 2.0 °

[0119] [해석 조건]

[0120] 해석 수법 : 최소 자승 피팅

[0121] 해석 범위 (2Θ) : 2Θ = 0.3 ~ 2.0 °

[0122] (5) 비저항

[0123] 투명 도전층의 표면 저항 (Ω/□)은 JIS K 7194 (1994년)에 준하여 사단자법에 의해서 측정하였다. 상기

(4)에 기재된 방법으로 구한 투명 도전층의 두께와 표면 저항으로부터 비저항을 산출하였다.

[0124] (6) 저항 변화율

[0125] 투명 도전성 필름에 있어서, MD 방향을 장면으로 하는 10 mm × 150 mm의 장방형으로 잘라내고, 양 단면 상에 은 페이스트를 폭 5 mm로 스크린 인쇄하고, 140 °C에서 30 분 가열하여 은 전극을 형성하였다. 이 시험편의 저항 (초기 저항 R₀)을 이단자법에 의해서 구하였다.

[0126] 시험편을, 천공 직경 9.5 mmΦ의 코르크 보러를 따라서 만곡시키고, 500 g의 하중에서 10 초간 유지하였다.

그 후, 저항 RT를 측정하고, 초기 저항에 대한 변화율(저항 변화율) RT/R_0 를 구하였다. 이 값이 5이상이 된 경우에 굴곡성이 낮다고 판정하고, 5미만이 된 경우에는 굴곡성이 좋다고 판정하였다. 본 시험을 ITO층 형성면을 외측으로 한 경우와 내측으로 한 경우의 양방에서 실시하고, 굴곡성이 나쁜 쪽을 채용하였다.

[0128]

상기 (1) ~ (6)의 방법에 의해서 측정한 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

실험번호	스파티 방법	수평 저정 범위 [mm]	기압 [Pa]	ITO구성	ITO층 두께 [nm]	무기재 유전체 총 유기재 유전체 총 최대 치수 변화율 [%]	전류 응력 [MPa]	표면 저항치 [Ω / □]	비저항 [Ω · cm]	저항 변화율 [%]	결정 전화 시간 [min]			
실험1	DC > RF	100	150	0.4	2층	25	5	35	-0.5	315	55	1.4×10^{-4}	1.0	60
실험2	DC > RF	100	150	0.4	1층	25	5	35	-0.5	330	55	1.4×10^{-4}	1.0	120
실험3	DC > RF	100	150	0.4	1층	25	5	-	-1.0	554	70	1.8×10^{-4}	3.0	120
실험4	DC	100	235	0.4	2층	25	-	35	-0.5	380	90	2.1×10^{-4}	1.0	60
실험5	DC > RF	100	150	0.4	1층	25	-	35	-0.5	330	70	1.7×10^{-4}	1.0	120
실험6	DC > RF	100	150	0.4	1층	30	-	-	-1.0	530	60	1.8×10^{-4}	3.5	120
실험7	DC > RF	100	150	0.4	1층	35	-	-	-1.0	535	50	1.8×10^{-4}	4.0	120
실험8	DC > RF	100	150	0.4	1층	25	-	35	-0.8	475	70	1.7×10^{-4}	2.0	120
비교예1	DC	30	450	0.4	1층	25	-	-	-1.0	639	130	3.2×10^{-4}	6.0	120
비교예2	DC	30	450	0.4	1층	25	-	35	-1.0	620	125	3.1×10^{-4}	5.5	120

[0129]

표 1에 나타내는 바와 같이, 실험 1 ~ 8의 투명 도전성 필름에서는, ITO층의 전류 응력이 600 MPa 이하로 낮고, 또한, 비저항이 $2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하로 낮으며, 또한 두께가 25 nm ~ 35 nm로 얇음과 함께, 저항 변화율이 5 미만인 점에서 내굴곡성이 우수한 것을 알 수 있었다. 이로써, 제조시에 ITO층의 표면에 크랙이 발생되는 것을 방지할 수 있다.

[0130]

한편, 비교예 1 ~ 2의 도전성 필름에서는, ITO층의 전류 응력이 620 MPa 이상으로 높으며, 또한, 비저항이 $3.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상으로 높음과 함께, 저항 변화율이 5.5 이상인 점에서 내굴곡성이 열등한 것을 알 수 있

었다.

[0132] 따라서, 본 발명의 투명 도전성 필름에서는, 투명 도전층의 잔류 응력이 600 MPa 이하이고, 내굴곡성이 우수하기 때문에 크랙의 발생을 방지할 수 있는 것을 알 수 있었다.

산업상 이용가능성

[0134] 본 발명에 관련된 투명 도전성 필름의 용도는 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 스마트 폰이나 태블릿 단말 (Slate PC 라고도 한다) 등의 휴대 단말에 사용되는 정전 용량식 터치 패널 센서이다.

부호의 설명

[0135] 1 : 투명 도전성 필름

2 : 고분자 필름 기재

2a : 주면

3 : 투명 도전층

도면

도면1

