

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-242264
(P2005-242264A)

(43) 公開日 平成17年9月8日(2005.9.8)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G02B 1/10	G02B 1/10 Z	2K009
B32B 9/00	B32B 9/00 A	4F100
B32B 15/04	B32B 15/04 Z	4K029
C23C 14/06	C23C 14/06 N	5E321
G09F 9/00	G09F 9/00 309A	5G307
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2004-55546 (P2004-55546)
(22) 出願日 平成16年2月27日 (2004.2.27)

(71) 出願人 000005887
三井化学株式会社
東京都港区東新橋一丁目5番2号
(72) 発明者 南 裕巳
千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井
化学株式会社内
(72) 発明者 小池 勝彦
千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井
化学株式会社内
(72) 発明者 岡村 友之
千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井
化学株式会社内
Fターム(参考) 2K009 CC03 CC14 DD03 EE03

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電性薄膜積層体およびそれを用いたプラズマディスプレイパネル用光学フィルター

(57) 【要約】

【課題】

透明性や導電性の低下を抑制しながら耐環境性、具体的には塩化物イオンなどへの耐久性に優れた銀系薄膜層を有する透明導電性薄膜積層体を提供し、併せて、従来よりも「色彩の調整が容易」、「色相の改善」を実現したプラズマディスプレイパネル用光学フィルターを提供すること。

【解決手段】

主として、インジウムとセリウムと酸素からなる高屈折率層と、銀または銀合金からなる金属薄膜層を5層から13層繰り返して積層し、かつ、2つの主面に最も近い金属薄膜層の膜厚を異にすること。

上記の積層体は、フラットな透過スペクトルを有し、塩化物イオンに対する耐久性にも優れている。このため、該透明導電性薄膜積層体をプラズマディスプレイパネルに用いることにより、色調豊かで、高耐久なプラズマディスプレイパネルを提供することが可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくともインジウムとセリウムと酸素からなる高屈折率層 (a) と、銀もしくは銀合金からなる金属薄膜層 (b) とが、両者の合計で 5 層 ~ 13 層繰り返して積層し、該金属薄膜層 (b) の内、2 つの主表面のそれぞれに最も近い金属薄膜層をそれぞれ (b_L)、(b_H) として金属薄膜層 (b_L) の膜厚と金属薄膜層 (b_H) の膜厚とが異なることを特徴とする透明導電性薄膜積層体。

【請求項 2】

銀合金が、金、銅、パラジウム、プラチナ、ネオジウム、ビスマスから選ばれる少なくとも 1 種の金属を含む銀合金であることを特徴とする請求項 1 記載の透明導電性薄膜積層体。

10

【請求項 3】

高屈折率層 (a) のセリウムの含有率が、0.1 wt % 以上、30.0 wt % 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の透明導電性薄膜積層体。

【請求項 4】

金属薄膜層 (b) のパラジウム含有率が 0.1 wt % 以上、3.0 wt % 以下であり、銅の含有率が 0.1 wt % 以上、3.0 wt % 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の透明導電性薄膜積層体。

【請求項 5】

金属薄膜層 (b) のネオジウム含有率が 0.1 wt % 以上、3.0 wt % 以下であり、金の含有率が 0.1 wt % 以上、3.0 wt % 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の透明導電性薄膜積層体。

20

【請求項 6】

請求項 1 に記載の透明導電性薄膜積層体を用いたプラズマディスプレイパネル用光学フィルター。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高透過性、低抵抗な透明導電性薄膜積層体に関する。さらには、透明導電性薄膜積層体を用いたプラズマディスプレイパネル用光学フィルターに関する。

30

【背景技術】

【0002】

透明導電性薄膜は、透明であるにも関わらず導電性を有する薄膜であり、その代表例はインジウムとスズの酸化物 (ITO) からなる薄膜である。その用途は幅広く、主な用途として、表示パネルの透明電極用や電磁波遮断用に用いられている。

【0003】

近年、社会が高度化するに従って、光エレクトロニクス関連部品、機器は著しく進歩しており、表示パネルの大型化や薄型化、小型携帯化のニーズが非常に高まっている。これを実現する為には、表示素子の低消費電力化が必要である。この目的の為には、可視光線透過率を維持しつつ、抵抗値が低い透明導電性薄膜の開発が有効である。特に、最近開発されつつある有機エレクトロルミネッセンス素子は、自発光タイプで、小型携帯端末向けに主に開発されており、透明導電性薄膜の低抵抗化への期待は大きい。また、現在市場に広まりつつあるプラズマディスプレイパネルや次世代のディスプレイとして開発されつつあるフィールドエミッションディスプレイに関しても、消費電力の面から低抵抗透明導電性薄膜の開発に対する期待は大きい。

40

【0004】

透明導電性薄膜積層体が、このようなディスプレイといった一般的用途として用いられる場合、電磁波遮断が重要な課題となってくる。電磁波は、計器に障害を及ぼすことが知られており、最近では、人体にも障害を及ぼす可能性もあるとの報告もされている。この

50

ため、電磁波放出に関しては、法的も規制される方向になっている。例えば、現在日本では、VCCI (Voluntary Control Council for Interference by data processing equipment electronic office machine) による規制があり、米国では、FCC (Federal Communication Commission) による製品規制がある。

【0005】

電磁波遮断用として透明導電性薄膜積層体が用いられている例として、テレビやコンピュータ用CRTモニター向けの電磁波遮断フィルターがある。テレビ用途として最近、急速に普及が進んでいるプラズマディスプレイパネルは、その発光原理上、強度の電磁波を表示部分から外部に放出する。強度の電磁波を遮断する為には、低抵抗であり、透明な電磁波遮断フィルターが必要となる。電磁波遮断フィルターのひとつとして、透明導電性薄膜タイプの光学フィルターがあるが、その電磁波遮断能力は、光学フィルターの面抵抗が低いほど優れる傾向がある。

10

【0006】

低抵抗な光学フィルターを実現可能とする低抵抗な透明導電性薄膜の開発にあたっては、抵抗が低い金属薄膜層を積層して透明導電性薄膜を得ることが通常行われる。金属薄膜層として、特に純物質中でも最も比抵抗が小さい銀を用いた金属薄膜層の利用が有効である。さらに、透過率の上昇及び金属薄膜層の安定性向上には、金属薄膜層を透明高屈折率薄膜層、例えば、前述のITO層で挟み、透明導電性薄膜積層体を形成することが非常に有効である。この透明導電性薄膜積層体は、各薄膜層の材料や膜厚を選ぶことによって、用途に応じて最適な光学特性及び電気特性を有するように設計することが可能である。

20

【0007】

しかし、比抵抗が低いことから金属薄膜層材料として好適に用いられる銀は、原子の凝集を生じやすいことが知られている。例えば、塩化物イオンの存在下においては、容易に凝集を生じる。銀薄膜中の銀原子が凝集すると、銀白色の点を生じ、本来持つ高透明性や、低抵抗性を失う結果となる。ITO層と銀層からなる透明導電性薄膜積層体は、銀の単独層に比べると塩素イオンに対する耐久性が向上しているが、近年、上記のディスプレイ装置が民生用として急激に普及し始めていることから、より塩化物イオンに対して高耐久性な透明導電性薄膜積層体の開発が求められ、且つ、期待されている。

30

【0008】

銀の凝集を抑制する為の手法の1つとして、銀を合金化する方法がある。合金化に用いる金属としては、金、銅、パラジウムが一般的に知られており、例えば、特開平10-24520号公報(特許文献1)等の報告があり、銀以外の金属の含有率が高いほどその耐久性が向上することが知られている。しかし、他種金属の含有率が増加するとともに、銀合金とITOとの透明導電性薄膜積層体は、面抵抗の上昇及び透過率の低下を生じる傾向がある。このため、銀とITOからなる透明導電性薄膜積層体の低抵抗及び高透過率をできる限り維持したまま耐久性を向上させる技術が求められている。

【0009】

また、ITOとAgの組合せからなる透明導電性薄膜をは、低い面抵抗を実現しようとすると、波長が400~500nm及び600~700nmの光の透過率が500~600nmの透過率に比較して低く、可視光線透過率の面でも不利となる傾向がある。一方、PDP光学フィルター用途に透明導電性薄膜を利用する場合、透明導電性薄膜は可視光全域にわたって、できるだけ均一で高い透過率を示すことが、フィルターとしての光学設計等の自由度を高くすることが出来る。このため、透過スペクトルが可視光領域において、よりフラット、かつ、高透過である透明導電性薄膜積層体の出現が望まれている。

40

【特許文献1】特開平10-24520号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

50

従って、本発明が解決しようとする課題は、透過率の波長依存性が少なく、より具体的には400～500nm、500～600nm、600～700nmのそれぞれの領域における透過率の比が従来に比較して著しく小さく、かつ、塩素イオン等に対する耐久性が従来と比較して著しく高い低面抵抗の透明導電性薄膜積層体を提供することである。さらには、従来よりも調色が容易かつ鮮明な、環境に対して高耐久なプラズマディスプレイパネル用光学フィルターを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の課題を解決するための手段として、高屈折率層としてインジウムとセリウムと酸素からなる薄膜層を採用することにより、高屈折率層に隣接する銀主体の合金金属薄膜層の“やけ”を防止でき、その結果得られたフラットなスペクトル形状かつ高い透過率、さらに高い導電性を維持した透明導電性薄膜積層体を得ることができることを見出した。すなわち、本発明は、

10

(1) 少なくともインジウムとセリウムと酸素からなる高屈折率層(a)と、銀もしくは銀合金からなる金属薄膜層(b)とが、両者の合計で5層～13層繰り返して積層し、該金属薄膜層(b)の内、2つの主表面のそれぞれに最も近い金属薄膜層をそれぞれ(b_L)、(b_H)として、金属薄膜層(b_L)の膜厚と金属薄膜層(b_H)の膜厚とが異なることを特徴とする透明導電性薄膜積層体であり、

(2) 好ましくは、銀合金が、金、銅、パラジウム、プラチナ、ネオジウム、ビスマスから選ばれる少なくとも1種の金属を含む銀合金であることを特徴とする透明導電性薄膜積層体であり、

20

(3) 好ましくは、高屈折率層(a)のセリウムの含有率が、0.1wt%以上、30.0wt%以下であることを特徴とする請求項1に記載の透明導電性薄膜積層体であり、

(4) 好ましくは、金属薄膜層(b)のパラジウム含有率が0.1wt%以上、3.0wt%以下であり、銅の含有率が0.1wt%以上、3.0wt%以下であることを特徴とする透明導電性薄膜積層体であり、

(5) 好ましくは、金属薄膜層(b)のネオジウム含有率が0.1wt%以上、3.0wt%以下であり、金の含有率が0.1wt%以上、3.0wt%以下であることを特徴とする透明導電性薄膜積層体であり、

30

(6) 上記の透明導電性薄膜積層体を用いたプラズマディスプレイパネル用光学フィルターである。

【発明の効果】

【0012】

本発明により、高い導電性を維持したまま銀を主体とする金属薄膜層で銀白色の点を生じにくい高耐久な透明導電性薄膜積層体が可能となり、また、可視光領域においてフラットな透過スペクトルを有し、より高い透明性を示す透明導電性薄膜積層体を実現できる。さらには、該透明導電性薄膜積層体を用いることにより、調色が容易、かつ、多彩な調色が可能な高耐久プラズマディスプレイパネル用光学フィルターを提供することができる。このため、本発明の工業的価値は大きい。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明における透明導電性薄膜積層体は、インジウムとセリウムと酸素が含まれている高屈折率層(a)と銀もしくは銀を主体とした合金(銀合金)からなる金属薄膜層(b)を繰り返して積層し、特定の2層の膜厚が特定の関係になっていることを特徴とするものである。積層体を形成する理由としては、透明導電性薄膜をプラズマディスプレイパネルやフィールドエミッションパネルなどの光学フィルターとして使用する際に求められる高い導電性と高い透明性を得るには、上記積層体構造を有することが有力な解決手段であるためである。

【0014】

50

また、本発明の透明導電性薄膜積層体は、自立膜として扱いにくい場合があるので、透明基体（A）上に上記薄膜積層体を形成したものが、種々の用途に用いる上で好ましい形態である。

【0015】

本発明における透明導電性薄膜積層体の層数は、上記の高屈折率層（a）と金属薄膜層（b）との合計で、5層～13層を有していることを特徴とする。本発明の透明導電性薄膜積層体の具体的な例示としては、透明基体（A）上に高屈折率層（a）と金属薄膜層（b）が、（a）/（b）の順の積層単位を2～6回繰り返して積層され、さらに金属薄膜層（b）上に高屈折率層（a）が積層された様な構成である。高屈折率層（a）と金属薄膜層（b）との積層数は、多いほど導電性-透過性バランスの観点からは好ましいが、コスト、品質安定性問題を考慮すると、好ましくは11層以下、より好ましくは9層以下、特に好ましくは、7層以下である。なお、各層の間及び最表面には、様々な機能層を有しても構わない。想定される機能層としては、密着層、ガスバリア層、耐環境性向上のための層などである。

10

【0016】

本発明に用いられる透明基体（A）としては、主にフィルム状及び板状のものであり、透明性に優れ、用途に応じた十分な機械的強度を有するものであることが好ましい。ここで言う透明性に優れるとは、使用される状態での厚さにおいて、視感透過率が40%以上であることを示す（測定法：JIS R3106）。また、透明基体（A）の主面に、反射防止層や防眩層が形成されていても構わない。

20

【0017】

透明基体（A）として、例えば透明基体用フィルムを用いる場合、高分子フィルムが好適に用いられる。具体的に例示すると、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチレンメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリプロピレン、トリアセチルセルロース等のフィルムが挙げられる。中でも、ポリエチレンテレフタレート及びトリアセチルセルロースのフィルムが好適に用いられる。

【0018】

透明基体用のフィルムの厚さに特に制限はない。通常は、20 μ m～500 μ m程度である。

30

【0019】

板状の透明基体としては、高分子成形体及びガラス等が挙げられる。透明高分子成形体は、ガラスと比較して、軽い、割れにくい等の好ましい特徴がある。好ましい材料を例示すると、ポリメタクリル酸メチルをはじめとするアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられるが、これらの樹脂に限定されるものではない。中でも、ポリメタクリル酸メチルは、その広い波長領域での高透明性と機械的強度の高さから好適に使用することができる。

【0020】

また、透明高分子成形体には、表面の硬度、耐傷付き性や密着性を増す等の理由でハードコート層が設けられることが多い。

40

【0021】

ガラスは、熱及び湿気による形状変化が少ない為、微妙な精度を必要とする光学用途に対して好適に用いられる。機械的強度を持たせるために、化学強化加工、または、風冷強化加工を行い、半強化ガラスまたは強化ガラスにして通常用いられる。

【0022】

板状透明基体の厚さに特に制限はなく、十分な機械的強度と平面性を維持する剛性が得られれば良い。通常は、0.5mm～10mm程度である。

【0023】

高屈折率層に用いられる材料としては、一般的にできるだけ透明性に優れたものであることが好ましい。ここでいう透明性に優れるとは、膜厚100nm程度の薄膜を形成した

50

時に、その薄膜の視感透過率が60%以上、好ましくは、70%以上であることを指す(測定法: JIS R3016)。また、高屈折率材料とは、550nmの光に対する屈折率が1.4以上、好ましくは、1.8以上の材料である。これらには、用途に応じて不純物を混入させても良い。

【0024】

本発明の高屈折率層(a)は、インジウム、セリウムと酸素が含まれている。本発明の高屈折率層(a)中のセリウムの含有率は、0.1wt%以上、30.0wt%以下であることが好ましい。より好ましくは、5.0wt%以上、20.0wt%以下である。

【0025】

高屈折率層(a)の形成に関しては、イオンプレーティング法、または、反応性スパッタリング法が好適に用いられるが、これに限定されるものではなく、公知の薄膜形成法を制限無く用いることが出来る。上記のイオンプレーティング法では、反応ガスプラズマ中で所望の金属、または、焼結体を抵抗加熱したり、電子ビームにより加熱したりすることにより真空蒸着を行う。また、反応性スパッタリング法では、ターゲットに所望の金属、または、焼結体を使用、スパッタリングガスにアルゴン、ネオン等の不活性ガスを用い、反応に必要なガスを加えてスパッタリングを行う。

10

【0026】

本発明における高屈折率層(a)の厚さに関しては、本発明の目的を損なわない限りは特に制限はない。膜厚は、通常、透明導電性薄膜積層体の透過性及び電気伝導性を考慮して決定される。一般的には0.5nm~100nm程度である。

20

【0027】

金属薄膜層(b)の材料は、銀もしくは銀を主体とした合金である。銀合金の銀以外の金属としては、公知の物を用いることが出来る。好ましくは金、銅、パラジウム、プラチナ、ネオジウム、ビスマスから選ばれる1種類以上の金属を例示できる。特に、銀とパラジウムと銅との合金、銀とネオジウムと金との合金、及び、銀とネオジウムと銅との合金が好ましい。

【0028】

本発明における銀合金に関して、上記の様な銀以外の金属の含有率が高ければ高い程透明導電性薄膜積層体の耐久性は一般的に高くなるが、透過率は低下し、面抵抗は上昇する傾向がある。このため、通常は用途に応じて必要な透過率及び面抵抗を考慮した上で、各含有率を決定する。

30

【0029】

銀とパラジウムと銅を含む合金に関して、パラジウムと銅の好ましい含有割合は、パラジウムが0.1wt%以上、3.0wt%以下であり、銅が0.1wt%以上、3.0wt%以下である。より好ましいパラジウムと銅との含有割合は、パラジウムが0.1wt%以上、1.5wt%以下、銅が0.1wt%以上、1.5wt%以下である。

【0030】

銀とネオジウムと金を含む合金に関して、ネオジウムと金の好ましい含有率は、ネオジウムが0.1wt%以上、3.0wt%以下であり、金が0.1wt%以上、3.0wt%以下である。より好ましくは、ネオジウムが0.1wt%以上、1.5wt%以下、金が0.1wt%以上、1.5wt%以下である。さらに好ましくは、ネオジウムが0.4wt%以上、1.0wt%以下、金が0.1wt%以上、1.0wt%以下である。

40

【0031】

銀とネオジウムと銅を含む合金に関して、ネオジウムと銅の好ましい含有率は、ネオジウムが0.1wt%以上、3.0wt%以下であり、銅が0.1wt%以上、3.0wt%以下である。より好ましくは、ネオジウムが0.1wt%以上、1.5wt%以下、銅が0.1wt%以上、1.5wt%以下である。さらに好ましくは、ネオジウムが0.4wt%以上、1.0wt%以下、銅が0.1wt%以上、1.0wt%以下である。

【0032】

金属薄膜層(b)の形成に関しては、真空蒸着法、または、スパッタリング法が好適に

50

用いられるが、これに限定されるものではなく、公知の製膜法を制限無く採用することが出来る。真空蒸着法では、所望の金属を蒸着源として使用し、抵抗加熱、電子ビーム加熱等により、加熱蒸着させることで簡単に金属薄膜を形成することができる。また、スパッタリング法を用いる場合は、ターゲットに所望の金属材料を用いて、スパッタリングガスにアルゴン、ネオン等の不活性ガスを使用し、直流スパッタリング法や高周波スパッタリング法を用いて金属薄膜を形成することができる。成膜速度を上昇させるために、直流マグネトロンスパッタリング法や高周波マグネトロンスパッタリング法が用いられることが多い。

【0033】

金属薄膜層の厚さに関しては、透明導電性薄膜積層体を形成する金属薄膜層の総厚が厚ければ厚いほど透明導電性薄膜積層体の耐久性は高くなるが、透過率が低下する傾向にある。このため、通常は用途に応じて必要な透過率及び面抵抗を考慮した上で金属薄膜層の総厚が決定される。

10

【0034】

本発明に係る金属薄膜層の各層の膜厚は、本発明の透明導電性薄膜積層体の2つの主表面のそれぞれに最も近い金属薄膜層 (b_L) および (b_H) の膜厚が異なっていれば特に制限はないが、一般的には、5 nm以上、20 nm以下である。より好ましくは、7 nm以上、15 nm以下、特に好ましくは8 nm以上、12 nm以下である。

【0035】

また本発明では、透明基体 (A) 上に透明導電性薄膜積層体が形成されている場合、透明基体 (A) に最も近い層を金属薄膜層 (b_L)、透明基体 (A) から最も遠い層を金属薄膜層 (b_H) と規定する。

20

【0036】

上記の膜厚が異なるとは、膜厚の厚い方の金属薄膜層を基準として、好ましくは膜厚が6%以上異なっている場合に異なる膜厚とみなすものとする。また、その他の層との膜厚関係においても金属薄膜層 (b_L)、金属薄膜層 (b_H) の厚い方の膜厚値を基準として、膜厚が6%以上異なっている場合に異なる膜厚とみなすものとする。

【0037】

本発明の透明導電性薄膜積層体は、高屈折率層 (a) と金属薄膜層 (b) とが交互に積層された構成を有している。その層構成の一例を図1に示した。すなわち、透明基体10上に、高屈折率層20と金属薄膜層30とが交互に合計7層積層されている。

30

【0038】

本発明において金属薄膜層 (b_L)、金属薄膜層 (b_H) との金属薄膜の膜厚を異なる値に制御することにより、驚くべきことに耐環境性を向上させることが出来たり、可視光領域の透過光の波長依存性が極めて少なくなると言う効果を発現する。

【0039】

耐環境性に優れる理由としては、厚い層は銀凝集を起こし難く、薄い層の銀凝集は透明性、面抵抗に対する影響が少ないためと推測される。尚、上記の耐環境性は、塩化ナトリウム水溶液浸漬試験および塩化ナトリウム水溶液滴下試験によって評価することができる。上記の試験の評価が好適な理由としては、前述の銀の凝集と言う現象が塩化物イオンにより起こりやすいことがある。また、透明導電性薄膜積層体を各種用途に用いる場合、通常は大気環境と隔離された状態で使用されるが、その製造工程においては大気や人体との接触する工程があるため、大気中や人の汗に含まれる塩化物イオンが付着することがあるこのようなことを想定した加速試験として上記の試験は有効である。

40

【0040】

ここでいう塩化ナトリウム水溶液浸漬試験とは、塩化ナトリウム水溶液に透明導電性薄膜積層体を浸し、塩化物イオンによる透明導電性薄膜積層体の金属薄膜層における銀凝集状態を調べる試験である。

【0041】

具体的に説明すると、試験に用いられる塩化ナトリウム水溶液の濃度は、透明導電性薄

50

膜積層体の用途に応じて適当な値を選択すればよい。透明導電性薄膜積層体は、大気に長時間さらしておくとも薄膜が凝集または化学変化を生じ、劣化する場合が多いので、通常は大気を遮断した状態で用いられる。そのため、製造段階において、透明導電性薄膜積層体が大気に対してむき出しになる短時間の間に透明導電性薄膜積層体に達する塩化物イオンの量に匹敵する濃度の塩化ナトリウム水溶液を用いて実験を実施すれば、実用に耐え得る能力を持っているかどうかを判断することが可能である。通常は、 0.5 mol/l 、温度 20 の水溶液に9時間程度浸すことにより判断することができる。塩化ナトリウム水溶液への透明導電性薄膜積層体の浸し方に特に制限はない。通常は、塩化ナトリウム水溶液を入れた容器内に、透明導電性薄膜積層体を沈めて評価を行う。透明導電性薄膜積層体を透明基体(A)上に形成した場合は、透明基体ごと塩化ナトリウム水溶液に沈める。

10

【0042】

塩化ナトリウム水溶液浸漬試験による塩化物イオンに対する耐食性の定量的判断は、透明導電性薄膜の透過率低下を調べることによって行うことができる。即ち、指標として、浸漬前の視感平均透過率 T_0 に対する x 時間浸漬後の視感平均透過率 T_x の割合 $= T_x / T_0$ を用いればよい。 T_x / T_0 が1に近いほど、銀凝集による点状欠陥の頻度が小さくなると考えられるので好ましい。

【0043】

本発明においては、塩化ナトリウム水溶液の濃度を 0.5 mol/l 、温度 20 に9時間及び21時間浸漬した場合の視感平均透過率値を採用して、塩化物イオンに対する耐久性を評価した。一般的には、 T_x / T_0 が 0.8 以上であることが好ましく、より好ましくは、 0.9 以上であることが望まれる。

20

【0044】

また、本発明においては、塩化ナトリウム水溶液浸漬試験とともに、塩化ナトリウム水溶液滴下試験も耐久性評価法として好適に利用出来る。ここでいう塩化ナトリウム水溶液滴下試験とは、塩化ナトリウム水溶液を透明導電性薄膜積層体上に滴下し、高温高湿処理することにより生じる銀凝集の点状欠陥発生頻度及びそのサイズにより、塩化物イオンに対する耐久性を評価できるものである。該塩化ナトリウム水溶液滴下試験は、より製造工程等において大気や人体との接触による塩化物イオンの影響(付着)の形態に近い評価方法と考えられる。

【0045】

塩化ナトリウム水溶液滴下試験による塩化物イオンに対する耐食性の定量的判断は、湿熱試験10時間後の点状欠陥のサイズを測定することにより判断することができる。即ち、指標として、点状欠陥のサイズが小さければ小さい程、銀凝集による点状欠陥の頻度が低下している、言い換えれば、塩化物イオンに対する耐久性が向上しているのが好ましい。好ましくは、 0.5 mm 以下である。

30

【0046】

評価に使用する塩化ナトリウム水溶液の濃度及び滴下量は、10時間の湿熱試験により、点状欠陥の差が観察できる濃度及び滴下量を使用することが好ましい。この理由として、銀凝集による点状欠陥は、濃度が高すぎる場合、凝集する速度が速すぎるため、正確な評価をすることができなくなるためである。また、濃度が低すぎる場合、評価時間が長くなる為、評価としては適していない。また、滴下量においては、滴下量が多すぎると、乾燥に時間がかかり、乾燥中に外部から塩化物イオンが混入する可能性があり、正確な評価ができなくなる。また、滴下量が少なすぎると、滴下量の誤差が大きくなり正確な評価ができなくなる。本発明においては、適度な塩化ナトリウム水溶液の濃度および滴下量を多種類検討し、その結果、 0.001 mol/l の塩化ナトリウム水溶液をマイクロシリンジにより $0.1 \mu\text{l}$ 滴下することが最も評価に適していることを確認し、該濃度、該滴下量を評価に使用した。

40

【0047】

また、透過光の波長依存性が少ない特性、すなわち高透過率及びフラットな透過スペクトルとなる理由は現時点では不明であり、これらの効果は光学特性上経験的に得られた知

50

見である。より詳細に説明するために、本発明の高屈折率層(a)4層と金属薄膜層(b)3層とを透明基体(A)上に交互に積層した透明導電性薄膜積層体の透過スペクトル図の例を図2に示す。100が(b_H)の膜厚>(b_L)の膜厚、200が(b_H)の膜厚=(b_L)の膜厚、300が(b_H)の膜厚<(b_L)の膜厚の場合の400nm~700nmの透過スペクトルを示す。光線は、(b_H)を入射側、(b_L)側が透過側となる様に照射している。図2に示す如く、(b_L)<(b_H)となる透明導電性薄膜積層体においては、他の場合に比して透過率が高く、よりフラットな透過スペクトルを有することが分かる。

【0048】

透明導電性薄膜積層体の光学特性として、一般的に、高い視感平均透過率を有することが好ましい。ここでいう好ましい視感平均透過率とは、50%以上であり、より好ましくは、60%以上、さらに好ましくは、70%以上である。

10

【0049】

また、ディスプレイ用途として透明導電性薄膜積層体を用いる場合、高い視感平均透過率に加えて、可視光領域においてできるだけフラットな透過スペクトルを有する透明導電性薄膜積層体が適している。ここでいうフラットな透過スペクトルとしては、450nmの透過率T₄₅₀を基準として、400~500nmの透過率がT₄₅₀±5%、550nmの透過率T₅₅₀を基準として、500~600nmの透過率がT₅₅₀±5%、650nmの透過率T₆₅₀を基準として、600~700nmの透過率がT₆₅₀±5%の範囲にあり、かつ、T₅₅₀に対するT₄₅₀、T₆₅₀の比、すなわちT₄₅₀/T₅₅₀及びT₆₅₀/T₅₅₀の値が0.90以上、特には0.95以上であることが好ましい。この様な特性を得るには、図2にも示したとおり金属層(b_L)、金属層(b_H)のうち、光線が入射する側の金属層を透過側のそれよりも厚くしておくことが好ましい。

20

【0050】

上記の様な透過光線の波長依存性が少ない特性は、ディスプレイ用途などに本発明の透明導電性薄膜積層体を用いた場合、後述する色調調整の自由度が高くなり、用途に合わせた色調を実現するのに非常に有利である。

【0051】

また、透明導電性薄膜積層体の電気特性としては、特にディスプレイ用途として用いられる場合、一般的に低い面抵抗を有していることが好ましい。ここでいう好ましい面抵抗とは、0.1 / Ω以上、15 / Ω以下、より好ましくは、0.1 / Ω以上、9 / Ω以下、さらに好ましくは、0.1 / Ω以上、7 / Ω以下である。

30

【0052】

本発明における実施例では、透明導電性薄膜積層体を7層(高屈折率層:4層、金属層:3層)で評価した。実際のPDPフィルターでは、5層、7層、9層、11層、13層として用いる為、条件を最適化することで高い視感平均透過率と低い面抵抗を有することができる。7層での好ましい視感平均透過率は50%以上であり、より好ましくは、60%以上、さらに好ましくは65%以上である。また、7層での好ましい面抵抗は、0.2 / Ω以上、10 / Ω以下、より好ましくは、0.2 / Ω以上、3 / Ω以下である。

40

【0053】

本発明の透明導電性薄膜積層体は、透明電極他の公知の用途に用いることが出来るが、特にプラズマディスプレイパネル用光学フィルターに好適に用いることが出来る。その適用方法としては、公知のあらゆる方法を採用することができる。

【0054】

プラズマディスプレイパネル用光学フィルターの一般的な例としては、透明基体(A)上に高屈折率層(a)及び金属薄膜層(b)が形成された透明導電性薄膜積層体(B)と機能性透明層(C)と透明支持体(E)とが、(E)/(B)/(C)となるように透明粘着材層(D)で貼り合わせているものが挙げられる。この際、透明導電性薄膜積層体(

50

B)の高屈折率層(a)、金属薄膜層(b)は、機能性透明層(C)側となるように配置されることが好ましい。なお、本発明はこれらの構成に限定されるものではない。

【0055】

該機能性透明層(C)に付与される機能としては、具体的にハードコート性、反射防止性、防眩性、静電気防止性、防汚性、ガスバリア性、紫外線カット性、色調調整機能などの公知の性能、機能が挙げられるが、これに限定されるものではない。また、透明粘着材層(D)には、ディスプレイとしての色調を調整する機能を初めとする上記の機能を付与しても構わない。より具体的には、例えば特許3004222号公報等に記載の手法を好適に採用することが出来る。

【0056】

本発明のプラズマディスプレイパネル用光学フィルターをプラズマディスプレイパネルの前面に配設することにより、電磁波遮断、近赤外線遮断の他、ディスプレイとして鮮明な画像を長期にわたって提供することが可能である。

【0057】

本発明の透明導電性薄膜積層体を実施例により具体的に説明する。なお、本発明は実施例によって限定を受けるものではない。また、比較例1及び2は、本発明の性能評価の比較品として作製した。

【実施例】

【0058】

実施例1

(透明導電性薄膜積層体の作製)

ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム[厚さ75 μ m]上に、直流マグネトロンスパッタリング法を用いて下記の条件で高屈折率層と、金属薄膜層とを成膜した。

直流マグネトロンスパッタリング法を用いて、透明基体(A)上に、インジウムとセリウムと酸素からなる薄膜層(a)、銀とパラジウムと銅の合金薄膜層(b_x 、 $x=1, 2, 3$)をA/a(厚さ:35nm)/ b_1 (厚さ:8nm)/a(厚さ:75nm)/ b_2 (厚さ:10nm)/a(厚さ:75nm)/ b_3 (厚さ:9nm)/a(厚さ:35nm)なる順に積層し、透明導電性薄膜積層体を形成した。インジウムとセリウムと酸素からなる薄膜層は、高屈折率層(a)を、銀とパラジウムと銅との合金薄膜層は金属薄膜層(b)を構成する。インジウムとセリウムと酸素からなる薄膜層の形成には、ターゲットとして、酸化インジウム-酸化セリウム焼結体[$In_2O_3 : CeO_2 = 80 : 20$ (質量比)]を用い、スパッタリングガスとしてアルゴン・酸素混合ガス[全圧:266mPa、酸素分圧8mPa]を用いた。また、銀とパラジウムと銅の合金薄膜層の形成には、ターゲットとして銀とパラジウムと銅の合金[Ag:Pd:Cu=98.0:1.0:1.0(原子数比)]を用い、スパッタリングガスとしてアルゴンガス[全圧:186mPa]を用いた。形成した透明導電性薄膜積層体の断面は図1と同様の構成である。

得られた透明導電性薄膜積層体は、高屈折率層側に易剥離性の保護フィルムを貼合して保管した。

【0059】

比較例1

インジウムとセリウムと酸素からなる薄膜層の代わりに、ターゲットとして酸化インジウム-酸化スズの焼結体[$In_2O_3 : SnO_2 = 90 : 10$ (重量比)]を用いてインジウムとスズと酸素からなる薄膜層を形成し、かつ、銀とパラジウムと銅からなる合金薄膜層(b)の代わりに、ターゲットとして銀を用いて銀薄膜層を形成した以外は、実施例1と同様に実施した。形成した透明導電性薄膜積層体の断面は図1と同様の構成である。

【0060】

比較例2

インジウムとセリウムと酸素からなる薄膜層の代わりに、ターゲットとして酸化インジウム-酸化スズの焼結体[$In_2O_3 : SnO_2 = 90 : 10$ (重量比)]を用いてインジウムとスズと酸素からなる薄膜層を形成した以外は実施例1と同様に実施した。形成し

10

20

30

40

50

た透明導電性薄膜積層体の断面は図 1 と同様の構成である。

【 0 0 6 1 】

上記実施例 1、比較例 1 及び 2 の透明導電性薄膜積層体の面抵抗、光線透過率の測定および塩化物イオンに対する以下の 2 種の塩化ナトリウム水溶液浸漬試験、塩化ナトリウム水溶液滴下試験を行った。

【 0 0 6 2 】

(面抵抗)

上記の透明導電性薄膜積層体の保護フィルムを剥がし、四探針測定法 (プローブ間隔 1 mm) により測定した。

【 0 0 6 3 】

(光線透過率)

上記の透明導電性薄膜積層体の保護フィルムを剥がし、(株) 日立製作所製分光光度計 (U - 3 4 0 0) により可視領域の光線透過率を測定した。この際、光線が高屈折率層側から入射し、透明基体側に透過するように透明導電性薄膜積層体をセットし透過率 T_0 の測定を行った。

【 0 0 6 4 】

(塩化ナトリウム水溶液浸漬試験)

上記の作成した透明導電性薄膜積層体の透明基体側を透明粘着材によりアクリル板 (5 0 mm × 5 0 mm × 2 mm) に貼り合わせる。次に保護フィルムを剥離して、0 . 5 m o l / l の塩化ナトリウム水溶液に 9 時間浸漬した場合と、2 1 時間浸漬した場合の各浸漬時間における透過率 (T_0 , T_9 、 T_{21}) 及び面抵抗を測定し、 T_9 / T_0 、 T_{21} / T_0 値で評価した。

【 0 0 6 5 】

(塩化ナトリウム水溶液滴下試験)

まず、上記の透明導電性薄膜積層体の透明基体側を透明粘着材によりアクリル板 (5 0 mm × 5 0 mm × 2 mm) に貼り合わせる。保護フィルムを剥離して、直接 0 . 0 0 1 m o l / l の塩化ナトリウム水溶液をマイクロシリンジにより 1 箇所につき 0 . 1 μ l を 1 0 箇所滴下し、乾燥させた後、粘着材付きの P E T フィルムを貼り合わせて評価サンプルとする。作製した評価サンプルは、環境劣化加速試験の条件である 6 0 、 9 0 % R H の恒温恒湿槽に 1 0 時間曝し、生じる点状欠陥のサイズを測定した。

上記のアクリル板や粘着材付きの P E T フィルムを透明導電性薄膜積層体に貼り合わせる理由としては、評価するサンプルをより製品に近い構成にして評価する為である。

【 0 0 6 6 】

実施例及び比較例の面抵抗、透過率および耐久性試験の評価結果を表 1、表 2 に示した。

【 0 0 6 7 】

【 表 1 】

実施例番号	面抵抗 [Ω / cm^2]	視感平均透過率 [%]	T_{450} / T_{550} [-]	T_{650} / T_{550} [-]
実施例 1	2.2	69.2	0.97	0.98
比較例 1	2.2	67.6	0.88	0.89
比較例 2	2.7	63.1	0.93	0.85

T_{450} : 波長 450nm の光の透過率

T_{550} : 波長 550nm の光の透過率

【 0 0 6 8 】

10

20

30

40

【表 2】

実施例番号	T_9/T_0 [-]	T_{21}/T_0 [-]	点状欠陥サイズ ¹⁾ [mm] (サイズ範囲)
実施例 1	1	0.99	0.3 (0.1~0.5)
比較例 1	測定不可 (凝集過度)	測定不可 (凝集過度)	0.9 (0.7~1.0)
比較例 2	1	0.97	0.4 (0.3~0.5)

1) 任意の 10 点の平均値

【0069】

表 1 より、実施例 1 の透明導電性薄膜積層体は、従来の銀層と ITO 層の積層体の例である比較例 1 と同等の面抵抗を有し、比較例 1 よりも高い透過率を有する透明導電性薄膜であり、非常にフラットな透過スペクトルを有する透明導電性薄膜積層体であることがわかる。また表 2 から実施例 1 の透明導電性薄膜積層体は、比較例 1 の積層体に比して大変優れた塩化物イオンに対する耐久性を有していることが分かる。

【0070】

また、一般的に塩化物イオンに対する耐久性が優れているとされている銀合金を用いた比較例 2 と比較しても、実施例 1 は、塩化物イオンに対する耐久性は同等レベル以上の耐久性を示している。また、光線透過率の波長依存性も少ない、すなわちフラットな透過スペクトルを示している。

【0071】

つまり、本発明の透明導電性薄膜積層体は、面抵抗、透過率を維持したまま、塩化物イオンに対する耐久性が著しく向上した透明導電性薄膜積層体であり、かつ、可視光領域においてフラットな透過スペクトルを有する透明導電性薄膜積層体である。

【産業上の利用可能性】

【0072】

本発明は、プラズマディスプレイパネルに好適に用いることができ、高透過かつフラットな透過スペクトルを有していることから、より多彩な調色が可能であり、かつ、環境中の塩化物イオンによる銀の凝集による点状欠陥を著しく抑制した高耐久なプラズマディスプレイパネルを提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図 1】本発明の実施例に記載の透明導電性薄膜積層体の断面図（概略図）である。

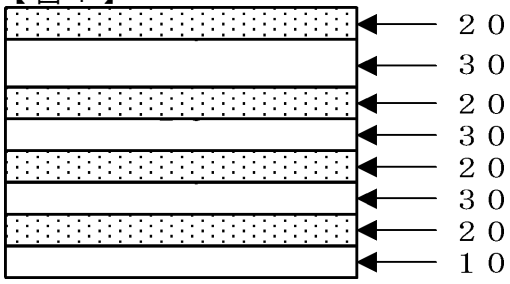
【図 2】透明導電性薄膜積層体（7 層）の透過スペクトルである。

【符号の説明】

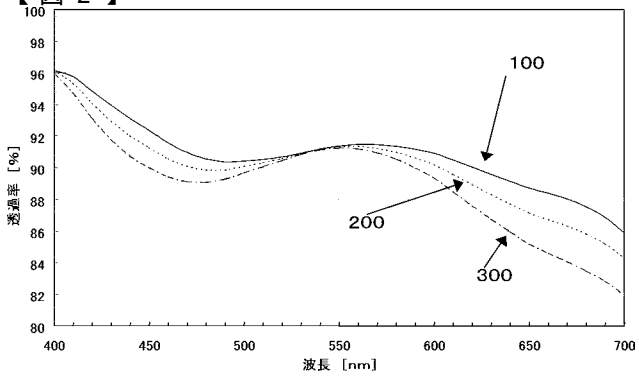
【0074】

- 100 金属薄膜層 (b_H) 厚 > 金属薄膜層 (b_L) 厚 の積層体の透過率曲線
 200 金属薄膜層 (b_H) 厚 = 金属薄膜層 (b_L) 厚 の積層体の透過率曲線
 300 金属薄膜層 (b_H) 厚 < 金属薄膜層 (b_L) 厚 の積層体の透過率曲線
 10 透明基体
 20 高屈折率層
 30 金属薄膜層

【 図 1 】



【 図 2 】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 B 5/14	H 0 1 B 5/14	A 5 G 4 3 5
H 0 5 K 9/00	H 0 5 K 9/00	V

Fターム(参考) 4F100 AA17A AA17C AA17E AA33A AA33C AA33E AB01B AB01D AB01E AB17B
 AB17D AB17E AB24B AB24D AB24E AB25B AB25D AB25E AB31B AB31D
 AB31E AK42 BA05 BA08 BA10A BA10E EH66 GB41 JG01 JG04
 JL00 JM02B JM02D JM02E JN01 JN18A JN18C JN18E YY00A YY00B
 YY00D YY00E

4K029 AA11 BA04 BA45 BA50 BB02 BC09 BD01 CA03 CA05
 5E321 AA01 AA50 BB23 BB25 BB53 GG05 GH01
 5G307 FA02 FB01 FB02 FC02
 5G435 AA03 AA04 AA14 BB06 CC12 GG11 GG33 HH03 KK07