



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

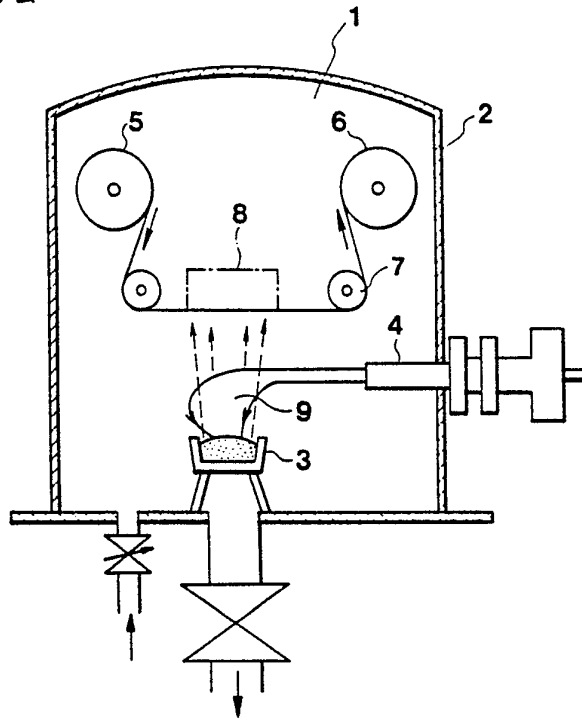
<p>(51) 国際特許分類<sup>4</sup> H01B 13/00, C08J 7/00 C23C 14/08, 14/32, 14/56</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 87/ 05742</p> <p>(43) 国際公開日 1987年9月24日 (24.09.87)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP87/00152 (22) 国際出願日 1987年3月11日(11. 03. 87) (31) 優先権主張番号 特願昭61-54162 (32) 優先日 1986年3月12日(12. 03. 86) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 株式会社トービ (TOBI CO., LTD.)(JP/JP) 〒536 大阪府大阪市城東区放出西2丁目16番14号 Osaka, (JP) (71) 出願人; および (72) 発明者 村山洋一 (MURAYAMA, Yoichi)(JP/JP) 〒161 東京都新宿区下落合3丁目17番44号 富士目白304 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 野町節也 (NOMACHI, Tetsuya)(JP/JP) 〒610-03 京都府綴喜郡田辺町大住ヶ丘2丁目6番21号 Kyoto, (JP) (74) 代理人 弁理士 西沢利夫 (NISHIZAWA, Toshio) 〒150 東京都渋谷区渋谷1丁目8番13号 GSハイム宮益坂903号 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), NL (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(54) 発明の名称 透明導電性フィルムの製造方法

(57) Abstract

A process for producing transparent conductive film, which comprises forming a thin conductive film on a plastic film running at a high speed by ion-plating utilizing pressure-gradient type discharge. The plastic film is conveyed at a high speed of 8 to 30 m/min to form a thin conductive film of indium oxide, tin oxide, ITO, or the like. The pressure is  $1 \times 10^{-5}$  to  $1 \times 10^{-1}$  Torr, and the discharging voltage was 50 to 100 V.



(57) 要約

圧力勾配型放電によるイオンプレーティングによって高速移動するプラスチックフィルムの表面に導電性薄膜を形成する。移動速度8～30 m/分で高速移動させ、酸化インジウム、酸化スズ、ITO等の導電性薄膜を形成する。

圧力は $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$  Torr、放電電圧50～100 Vとする。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スーダン
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
FI	フィンランド	ML	マリ		

## 明 細 書

## 透明導電性フィルムの製造方法

技術分野

本発明は、透明導電性フィルムの製造方法に関する。さらに詳しくは、イオンプレーティング法を用いて、高速度で、高品質の透明導電性フィルムを製造する方法に関する。

背景技術

プラスチック等からなる導電性フィルムについては、帯電防止、電磁波シールド、タッチパネル、表示素子等の多様な用途分野への応用が期待されている。このような導電性フィルムを得るために、有機ポリマーそのものに導電性を付与する方法とともに、プラスチック等のフィルムの表面上に金属、または金属酸化物などの導電性物質の薄膜を形成して導電性フィルムとする方法がすでに知られている。

しかしながら、有機ポリマーそのものに導電性を付与する方法はいまだ基礎的な検討の段階にある。また、実用化が期待されている導電性物質の薄膜を形成する方法についても、いまだに多くの問題が未解決の現状にある。

すなわち、この薄膜形成の方法については、真空蒸着、スパッタリング、ホロカソード・イオンプレーティングなどによる方法を用い、プラスチック等のフィルムのロール

からフィルムを送り出し、フィルム表面上に薄膜を形成した後、別のロールに巻き取る方式によって行うことが提案されているが、薄膜形成の反応性が良好でないため生産効率が悪く、しかもカソード等の反応製造装置の汚れが避けられず、熱安定性を欠き、プラスチック等の基板フィルムそのものの発熱も避けられないという重大な問題がある。このため、導電性の優れた薄膜のフィルム基板への密着性や耐久性、薄膜品質の均一性の良好な導電性フィルムを効率良く製造することはできなかった。

また、さらに、機能性フィルムとしての実用的発展に欠くことのできない透明性に優れたフィルムも得られていなかった。

本発明は、このような問題のない、効率的な、高品質の透明導電性フィルムの製造方法を提供することを目的としている。さらに詳しくは、イオンプレーティング法を用いて、フィルムのロール巻取り方式によって、高速度で透明導電性フィルムを製造する方法を提供するものである。

#### 発明の開示

本発明の構成について説明すると、この方法は、圧力勾配型放電を用いた高速イオンプレーティング法によって透明導電性フィルムを製造することからなり、この高速イオンプレーティング法によって、たとえば、送り出しフィル

ムロールから送り出された高速度で移動するフィルムの表面上に酸化インジウム、酸化スズ、ITO、などの導電性物質の薄膜を形成し、次いで得られた透明導電性フィルムをロールに巻取ることを特徴としている。

圧力勾配型の放電は、陰極と陽極との間に中間電極を介在させ、陽極領域 1 Torr前後に、かつ陰極領域を  $10^{-3}$  Torr程度に保って放電を行うものであり、この放電方式をイオンプレーティングに用いることはすでに提案されている（たとえば「真空」第27巻、第2号、64頁（1984年））。

このイオンプレーティングの方法は、プラズマ源からのプラズマ流を水平方向に発射させ、上向きに置いたハースの真上で直角に曲げてハース上にプラズマを収束させ、薄膜形成のための原料物質をイオン蒸気化して、被処理物表面にドライコーティングを行うものである。

この方法による場合には、プラズマガンが汚れない、反応速度が大きい、薄膜が均質になる、薄膜の密着強度が大きいという利点がある。

この圧力勾配型放電によるイオンプレーティングについてはこれまで実用技術、実用化装置としての検討は十分までなく、特に移動する物品、あるいはフィルム状物へのドライコーティングについてはもちろんのこと、透明導電性

フィルムの高速製造に用いること、およびそのための方式やプロセス諸条件の選択については何ら知られていなかったが、本発明がはじめて、これらのことを実現した。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の透明導電性フィルムの製造方法に用いる装置の一例を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に説明するために、以下添附図面に従ってこれを説明する。

図中の(1)は真空室で、ベルジャ(2)によって気密に保たれている。真空室は真空ポンプによって排気する。ベルジャ(2)には、真空排気口とともに、反応ガス導入口を設ける。また、ベルジャ(2)の内部には、導電性透明薄膜の原料物質のハース(3)、圧力勾配型プラズマガン(4)、フィルム送り出しロール(5)、透明導電性フィルム巻取りロール(6)を設ける。さらに適宜、必要により、ガイドロール(7)、冷却手段(8)を設ける。

図は、ボックス型のベルジャの断面を示しているが、ベルジャの形状・構造がこれに限定されることはない。

ロール部については回転駆動させ、冷却手段を設ける場合には、水冷、空冷等によって行う。また、蒸発源材料の種類や生産効率等を考慮して、蒸発源には抵抗加熱、電子

ビームの加熱、高周波加熱等の強制加熱手段を適宜に用いることができる。

ロール部、またはロール部と冷却手段、あるいはハース部を、ベルジャ側壁を開閉できるようにして、ベルジャに対して横方向から出し入れ自在としてもよい。

もちろん、本発明の方法の実施は、このような装置に限定されるものではない。

たとえば、ロール部は必ずしもベルジャ内部に設ける必要はない。ベルジャ側壁にスリットを形成して、フィルムを出入れし、薄膜形成部に連設したプラズマ・ボンバード処理等の前処理部、あるいは後処理部のフィルム移動手段を用いることもできる。

また、ハースの上部空間に高周波（R F）励起プラズマ手段を設けることや、フィルムの上面に負電圧を印加する手段を設けることもできる。

図に示したような高速のフィルム・イオンプレーティング装置を用いて透明導電性フィルムを製造する場合、プロセス諸条件等は次のようなものとする。

本発明の高速（たとえば8～30 m / 分）巻取りによる製造方法には、ポリエステル、たとえばPET（ポリエチレンテレフタレート）、ポリサルフォン、ポリイミド、その他の耐熱性フィルムの任意のものが使用できる。基板

フィルムの厚さは透明導電性フィルムの用途によって相違するが、5～250 $\mu\text{m}$ の広い範囲で選択できる。また、フィルムの幅は、約1.5m以下とするのが好ましい。

透明の導電性薄膜としては酸化インジウム、酸化スズ、ITOなどの導電性酸化物、あるいはその他適宜のものを用いることができる。

反応の圧力は、 $1 \times 10^{-5} \sim 10^{-1}$ Torr、特に好ましくは $7 \sim 9 \times 10^{-4}$ Torrである。酸化物薄膜とするため、酸素を $5 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-4}$ Torrの範囲でベルジャ内に導入する。温度は150 $^{\circ}\text{C}$ 以下、放電の電圧は50～100V、電流は、蒸発物質によって変更する。

本発明の方法によって、光透過率の減少が極めて小さい透明性に優れた、高導電性のフィルムが、たとえば、8～30m/分という高速度で製造することが可能となる。このような優れた効果は、これまでの技術からはまったく予期しえなかったことである。

以下、本発明の方法の実施例を説明する。

#### 実施例

フィルム幅250mmのPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムを用いて透明導電性フィルムを製造した。

蒸発原料としては5% $\text{SnO}_2$ 含有のITOを用いた。この原料を装入したハースとフィルムとの距離は40cmと

した。なお冷却手段は用いなかった。

フィルムの移行・巻取り速度は18 m/分とした。

反応は次のプロセス条件において行った。

(1) 放電：250 A / 70 V

アルゴン圧力： $7.5 \times 10^{-4}$  Torr

酸素圧力： $9 \times 10^{-4}$  Torr

(2) 放電：240 × 65 V

アルゴン圧力： $8.5 \times 10^{-4}$  Torr

酸素圧力： $1.0 \times 10^{-3}$  Torr

試験(1)の場合、膜厚約1300 で、550 nmの平行光線透過率83% (PETブランク87%)の透明フィルムを得た。フィルムの抵抗は140~146 Ω/□であった。

試験(2)の場合も、同様の透過率のフィルムを得た。フィルムの抵抗は、180~210 Ω/□であった。

#### 産業上の利用可能性

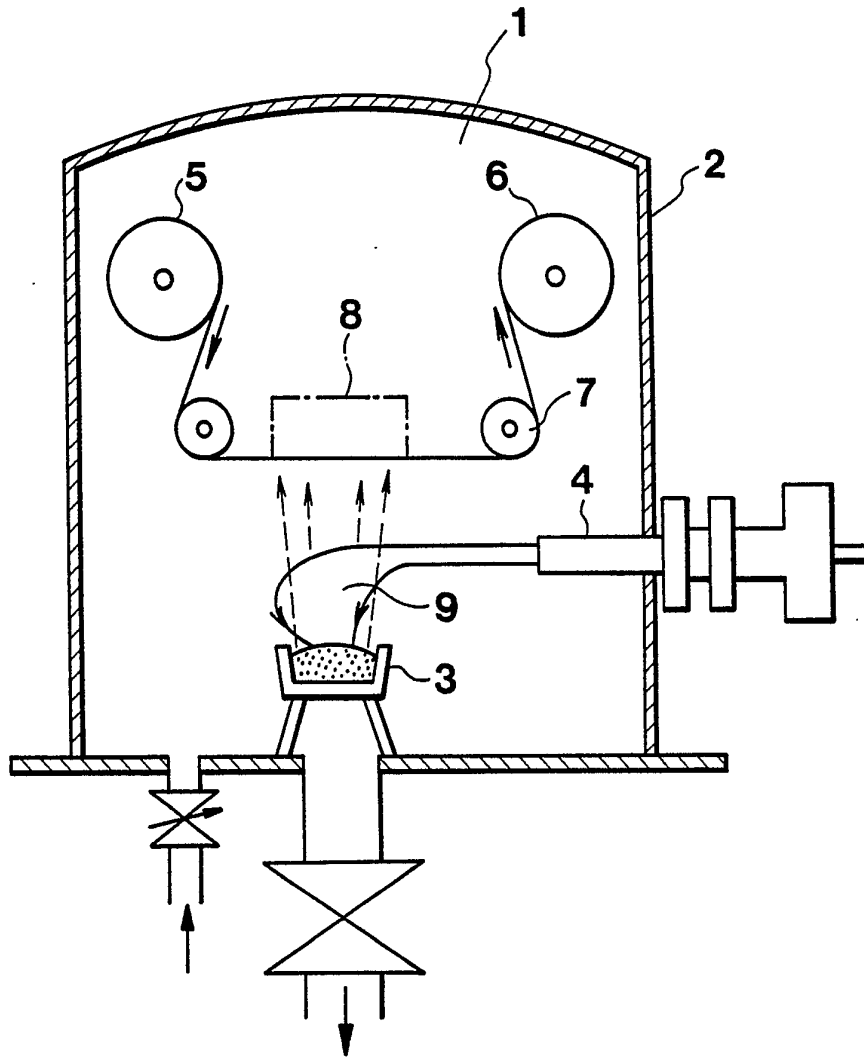
以上のように、本発明の方法により、高速度、高品質での透明導電性フィルムの製造が実現される。この透明導電性フィルムは、帯電防止、電磁波シールド、タッチパネル、表示素子等の電子・電気機器用の材料として適したものである。

## 請求の範囲

1. プラスチックフィルムを高速移動させ、このフィルムの表面に、圧力勾配型放電によるイオンプレーティングによって導電性薄膜を形成することを特徴とする透明導電性フィルムの製造方法。
2. プラスチックフィルムを8～30 m /分で高速移動させる請求の範囲第(1)項記載の透明導電性フィルムの製造方法。

1/1

Fig. 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP87/00152

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>3</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. <sup>4</sup> H01B13/00, C08J7/00, C23C14/08, C23C14/32, C23C14/56		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>4</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	H01B13/00, C08J7/00, C23C14/08, C23C14/32, C23C14/56	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>6</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>14</sup>		
Category *	Citation of Document, <sup>16</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup>	Relevant to Claim No. <sup>18</sup>
Y	JP, A, 56-136410 (Teijin Limited) 24 October 1981 (24. 10. 81) Page 5, upper right column, lines 1 to 6 (Family: none)	1-2
Y	Shinku, Vol. 27, No. 2, 20 February 1984 (20. 02. 84) (Tokyo) Uramoto Joshin "Ion Plating notameno Hoden Plasma Ryu no Magekata" P64-71, Especially, see Fig. 9	1-2
Y	JP, A, 54-6878 (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 19 January 1979 (19. 01. 79) Page 5, upper left column, lines 3 to 5, page 5, upper right column, lines 10 to 14, page 5, lower right column, lines 5 to 10 (Family: none)	1-2
<p>* Special categories of cited documents: <sup>15</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search <sup>2</sup>		Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup>
May 18, 1987 (18. 05. 87)		June 1, 1987 (01. 06. 87)
International Searching Authority <sup>1</sup>		Signature of Authorized Officer <sup>20</sup>
Japanese Patent Office		

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. H01B13/00, C08J7/00, C23C14/08, C23C14/32, C23C14/56		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	H01B13/00, C08J7/00, C23C14/08, C23C14/32, C23C14/56	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
Y	JP, A, 56-136410 ( 帝人株式会社 ) 24. 10月. 1981 ( 24. 10. 81 ) 第5頁, 右上欄, 第1-6行 ( ファミリーなし )	1-2
Y	真空, 第27巻, 第2号, 20. 2月. 1984 ( 20. 02. 84 ) ( 東京 ) 浦本上進 「イオンプレーティングのための放電プラズマ 流の曲げ方」 P64-71 特に Fig 9 参照	1-2
Y	JP, A, 54-6878 ( 富士写真フイルム株式会社 ) 19. 1月. 1979 ( 19. 01. 79 ) 第5頁, 左上欄, 第3-5行, 第5頁, 右上欄, 第10- 14行, 第5頁, 右下欄, 第5-10行 ( ファミリーなし )	1-2
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の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</p> <p>「X」 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</p> <p>「Y」 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</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 18. 05. 87	国際調査報告の発送日 01.06.87	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 小林 信 雄	5 E 7 2 2 7 