

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3922320号
(P3922320)

(45) 発行日 平成19年5月30日(2007.5.30)

(24) 登録日 平成19年3月2日(2007.3.2)

(51) Int. Cl.		F I	
B 3 2 B	9/00	(2006.01)	B 3 2 B 9/00 A
B 3 2 B	27/36	(2006.01)	B 3 2 B 27/36
H O 1 B	5/14	(2006.01)	H O 1 B 5/14 A

請求項の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平10-11385	(73) 特許権者	000122298
(22) 出願日	平成10年1月23日(1998.1.23)		王子製紙株式会社
(65) 公開番号	特開平11-207856		東京都中央区銀座4丁目7番5号
(43) 公開日	平成11年8月3日(1999.8.3)	(73) 特許権者	000134316
審査請求日	平成16年7月29日(2004.7.29)		株式会社トービ
			大阪府大阪市城東区放出西2丁目16番14号
		(72) 発明者	山田 博之
			東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社 東雲研究センター内
		(72) 発明者	館野 克孝
			東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社 東雲研究センター内
		審査官	深草 祐一
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電性積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明なポリエチレンナフタレートフィルムと、その少なくとも1面上に、酸化インジウム (In_2O_3) - 酸化スズ (SnO_2) の焼結体を主成分とする透明導電層を積層した透明導電性積層体において、

前記透明導電層が、圧力勾配型放電によるイオンプレーティング法によって連続的に形成され、前記酸化インジウム (In_2O_3) - 酸化スズ (SnO_2) の焼結体が、酸化スズ (SnO_2) を3～15重量%含有するものであり、前記透明導電層の表面抵抗が $30\Omega/\square$ 以下であり、かつ透明導電性積層体が、波長550nmにおける光線透過率80%以上であることを特徴とする透明導電性積層体。

【請求項2】

前記ポリエチレンナフタレートフィルムが、ポリエチレン2・6ナフタレートの二軸延伸フィルムである請求項1記載の透明導電性積層体。

【請求項3】

前記ポリエチレンナフタレートフィルムが、190℃、5分間加熱後の縦方向の熱収縮率1%未満、かつヘーズ1.5%未満である請求項1または2記載の透明導電性積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、透明導電性積層体に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、低抵抗で

高透明なカールの発生が極めて少ない、エッチング性に優れた透明導電性積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、透明熱線反射体、透明面状発熱体、透明電極等には、基材としての高分子フィルム表面に透明導電層を設けた透明導電性積層体が広く用いられてきている。この透明導電性積層体に形成する透明導電層については、金（Au）、銀（Ag）、パラジウム（Pd）などの金属薄膜タイプ、酸化インジウム（ In_2O_3 ）、酸化スズ（ SnO_2 ）、これらの混合物である酸化インジウム－酸化スズ（以下、ITOという）、酸化亜鉛（ZnO）などの金属酸化物薄膜タイプ、さらに酸化チタン（ TiO_2 ）／Ag／ TiO_2 などの金属／金属酸化物の多層薄膜タイプなどの各種のものが知られている。これらの中でもITOなどの金属酸化物薄膜は、透明性および導電性がともに非常に良好で、その上エッチング特性にも優れており、電極のパターン化が容易であるという特徴を有しているものである。このため、精細なパターンを必要とするディスプレイの透明電極などに好適に用いられている。

10

【0003】

このような金属酸化物薄膜は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、あるいはCVD法などの各種の成膜方法により作成されている。

【0004】

しかしながら、このような成膜方法によりITOなどの金属酸化物薄膜を透明高分子フィルム基材上に形成する場合には、フィルム基材がガラス基材に比べて熱変形温度 250°C 以下と耐熱性が低いいため、フィルム基材の温度を 250°C 以上に上げて、成膜したり、導入ガスとの反応性を向上させたり、あるいは従来の成膜方法では、成膜速度を数十Å／秒以上に高めることが難しいという問題があった。このため、従来のフィルム基材や成膜方法では、一層の成膜で表面抵抗が $30\Omega/\square$ 以下で、波長 550nm における光線透過率が80%以上のITO膜を成膜することは事実上困難であった。

20

【0005】

またAgを主体とする金属薄膜をITOや TiO_2 などの金属酸化物で挟んだ多層構造からなる透明導電層については、Agを主体とする金属薄膜を大面積に成膜する場合に、横方向の膜厚制御が難しく十分な透明性や導電性などの特性の安定性が得られないという問題があった。しかもこの多層構造の場合には、多層構造とするがゆえにエッチングが容易でないという問題もあった。

30

【0006】

さらに特公昭55-6500に例示されている真空蒸着法によって、ポリエチレン2・6ナフタレートフィルムに低抵抗のITOを成膜しても、成膜速度が遅いため、基材が筒状にカールし、ハンドリングが難しいなどの問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来の透明導電性積層体の欠点を解消し、低抵抗で、高い透明性を有し、成膜後および加熱後のカールが小さく、エッチング性にも優れた透明導電性積層体を提供することにある。

40

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するものとして、フィルム基材として耐熱性の高いポリエチレン2・6ナフタレート（以下、PENという）を用い、その上に In_2O_3 を主成分とする透明導電層を圧力勾配型放電によるイオンプレーティング法によって成膜し、その成膜速度が早いため、一層の成膜で表面抵抗を低くでき、かつ体積抵抗も低いため透明性も高くなり、成膜後および加熱後のカールの発生が極めて小さい透明導電性積層体となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

50

本発明に係る透明導電性積層体は、透明なポリエチレンナフタレートフィルムと、その少なくとも1面上に、酸化インジウム (In_2O_3) - 酸化スズ (SnO_2) の焼結体を主成分とする透明導電層を積層した透明導電性積層体において、前記透明導電層が、圧力勾配型放電によるイオンプレーティング法によって連続的に形成され、前記酸化インジウム (In_2O_3) - 酸化スズ (SnO_2) の焼結体が、酸化スズ (SnO_2) を3～15重量%含有するものであり、前記透明導電層の表面抵抗が $30\ \Omega/\square$ 以下であり、かつ透明導電性積層体が、波長550 nmにおける光線透過率80%以上であることを特徴とする。

【0010】

また本発明に係る透明導電性積層体は、前記ポリエチレンナフタレートフィルムが、ポリエチレン2・6ナフタレートの二軸延伸フィルムであることが好ましい。

10

【0011】

さらに本発明に係る透明導電性積層体は、前記ポリエチレンナフタレートフィルムが、190℃、5分間加熱後の縦方向の熱収縮率1%未満、かつヘーズ1.5%未満であることがより好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の透明導電性積層体に使用されるフィルム基材のPENフィルムは、構成単位のナフタレンジカルボン酸の異性体とエチレングリコールからなるが、熱的特性の優れたものとして、2・6ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールの組み合わせからなるPENフィルムを用いる。またこのPENフィルム中には、公知の添加剤、たとえば帯電防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、可塑剤、滑剤などを添加することも可能である。またあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、粗面化処理などの表面処理や公知のアンカーコート処理を施したものであってもよい。PENフィルムの厚さは特に制限はないが、可とう性および形態保持性の観点からは、50～250 μm の範囲とすることが好ましい。

20

【0013】

上記のPENフィルム上に形成する透明導電層としては、 In_2O_3 またはこれに SnO_2 を3～15重量%混合したITOの単独層とすることが、好適である。その透明導電層の厚さは、1000～10000 Åが好ましく、この範囲以内であれば、表面抵抗を $30\ \Omega/\square$ 以下、さらには $10\ \Omega/\square$ 以下にすることができる。この範囲外であると、透明性が低下したり、導電性などの特性が不十分となることがある。透明導電層の形成は、所定の表面抵抗が得られれば、1層の成膜であっても複数層を積層しても構わないが、望ましくは一層の成膜が良い。また単独層とすることにより、多層構造に比べてエッチング性が向上し、PENフィルムと透明導電層との間の層間剥離は発生しない。

30

【0014】

透明導電層の形成には、圧力勾配型放電によるイオンプレーティング法を用いる。この圧力勾配型放電によるイオンプレーティング法とは、陰極と陽極の間に中間電極を設け、陰極側の真空度と陽極側の真空度との間に圧力勾配を持たせて行う放電方式をイオンプレーティングに応用したものである。これによって、従来の真空蒸着法やスパッタリング法に比べて、数十倍から数百倍の成膜速度が低温で達成できる。また得られる透明導電層は、高平滑でかつ非晶質であるなどの利点を有している。なお成膜前には、上記のPENフィルムが変形しない温度範囲において大気中や真空中で加熱し、フィルム基材に含まれる水分などの脱ガスを行うことが望ましい。

40

【0015】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、これらによって何ら限定されるものではない。

【0016】

なお実施例および比較例で得られた透明導電性積層体の評価は以下のように行った。

a. 光線透過率

分光光度計（日立製作所社製：U-3500型）を用いて波長550 nmでの光線透過率

50

(%)を測定した。

b. 表面抵抗

表面抵抗計（三菱油化社製：ロレスタ）を用いて表面抵抗（ $\Omega/\square$ ）を測定した。

c. カール

成膜後、直径10 cm ϕ に切った試料の透明導電層を上にして、ガラス板上に置き、高くなっている2点のカールの最大高さをノギスで測定した。また同試料を150℃の熱風循環式乾燥機中の金属製定盤上で2時間加熱後、常温のガラス板上に24時間置き、高くなった2点のカールの最大高さをノギスで測定した。

d. エッチング性

感光液（東京応化工業社製：P-R300）を膜厚5 μm で試料に塗工後、パターン化露光し、現像液（東京応化工業社製：P-1S）で現像する。この後、6規定塩酸水溶液でエッチングを行い、感光膜を剥離液（東京応化工業社製：PS）を用いて剥離し、パターン化した薄膜の切れの観察とエッチング時間を測定した。

【0017】

実施例1

125 μm のPENフィルム上に成膜材料として SnO_2 を15重量%含むITOを使用し、圧力勾配型放電によるイオンプレーティング法により成膜速度150 $\text{\AA}/\text{秒}$ で一層成膜し、透明導電性積層体を得た。膜厚は、3000 $\text{\AA}$ であった。

【0018】

圧力勾配型放電は、真空度 $6 \times 10^{-4} \text{ torr}$ で行い、放電電流は200 A、放電電圧は60 Vとした。また反応性ガスとして、酸素を30 cc/min 導入した。

【0019】

得られた透明導電性積層体の表面抵抗は11 $\Omega/\square$ で、光線透過率は波長550 nmで81%であった。ITO膜面のクラックはなく、カール高さは5 mmであった。エッチング性も良好であった。

【0020】

実施例2

125 μm のPENフィルム上に成膜材料として SnO_2 を3重量%含むITOとした以外は実施例1と同様にして成膜した。

【0021】

得られた透明導電性積層体の表面抵抗は10 $\Omega/\square$ で、光線透過率は波長550 nmで83%であった。ITO膜面のクラックはなく、カール高さは4 mmであった。エッチング性も良好であった。

【0022】

比較例1

125 μm のPETフィルム上に成膜材料として SnO_2 を5重量%含むITOを使用し、圧力勾配型放電によるイオンプレーティング法により成膜速度150 $\text{\AA}/\text{秒}$ で三層成膜し、透明導電性積層体を得た。膜厚は、3000 $\text{\AA}$ であった。圧力勾配型放電は、真空度 $6 \times 10^{-4} \text{ torr}$ で行い、放電電流は200 A、放電電圧は60 Vとした。また反応性ガスとして、酸素を30 cc/min 導入した。

【0023】

得られた透明導電性積層体の表面抵抗は13 $\Omega/\square$ で、光線透過率は波長550 nmで76%であった。ITO膜面のクラックはなく、カール高さは20 mmであった。エッチング性は良好であった。

【0024】

比較例2

125 μm のPENフィルム上に成膜材料として SnO_2 を5重量%含むITOを使用し、DCマグネトロン方式のスパッタリング法により成膜速度10 $\text{\AA}/\text{秒}$ で一層成膜し、透明導電性積層体を得た。膜厚は、3000 $\text{\AA}$ であった。

【0025】

10

20

30

40

50

得られた透明導電性積層体の表面抵抗は $11\Omega/\square$ で、光線透過率は波長 550nm で 80% であった。ITO膜面のクラックはないが、カール高さは 20mm 以上で筒状になった。エッチング性は良好であった。

【0026】

比較例3

$125\mu\text{m}$ のPENフィルム上に成膜材料として In_2O_3 とした他は、実施例1と同様に成膜した。

【0027】

得られた透明導電性積層体の表面抵抗は $10\Omega/\square$ で、光線透過率は波長 550nm で 76% であり、黄緑色に着色していた。膜面のクラックはなく、カール高さは 4mm であった。エッチング性も良好であった。

10

【0028】

【表1】

	光線透過率 (%)	表面抵抗 ($\Omega/\square$)	膜厚 ($\text{\AA}$)	カール (mm)	エッチング性 (秒)
実施例1	81	11	3000	5	30
実施例2	83	10	3000	4	30
比較例1	76	13	3000	20	30
比較例2	80	11	3000	筒状カール	60
比較例3	76	11	3000	4	90

20

【0029】

【発明の効果】

以上、詳細に説明したように本発明により精細なエッチングパターンを必要とするディスプレイ用の透明電極や透明熱線反射体、透明面状発熱体等に好適な、クラックのない、透明性に優れ、成膜後および加熱後のカールが小さく、エッチング性にも優れた透明導電性積層体を得られ、その産業界に寄与するところ大である。

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特公昭55-006500 (JP, B1)
特開平02-066158 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B 1/00-43/00
H01B 5/00-5/16