

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6412539号
(P6412539)

(45) 発行日 平成30年10月24日(2018.10.24)

(24) 登録日 平成30年10月5日(2018.10.5)

(51) Int.Cl.

F 1

H01B	5/14	(2006.01)
B32B	7/02	(2006.01)
G02F	1/17	(2006.01)
G02F	1/19	(2006.01)

H01B	5/14	A
B32B	7/02	104
GO2F	1/17	
GO2F	1/19	

請求項の数 3 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2016-217529 (P2016-217529)
(22) 出願日	平成28年11月7日 (2016.11.7)
(65) 公開番号	特開2017-92033 (P2017-92033A)
(43) 公開日	平成29年5月25日 (2017.5.25)
審査請求日	平成29年6月7日 (2017.6.7)
(31) 優先権主張番号	特願2015-219593 (P2015-219593)
(32) 優先日	平成27年11月9日 (2015.11.9)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(74) 代理人	100103517 弁理士 岡本 寛之
(74) 代理人	100149607 弁理士 宇田 新一
(72) 発明者	藤野 望 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
(72) 発明者	梨木 智剛 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

審査官 佐藤 貴浩

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光透過性導電フィルムおよび調光フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光透過性基材と、非晶質光透過性導電層とを備える光透過性導電フィルムであって、前記非晶質光透過性導電層は、インジウム系導電性酸化物 (In - Ga - Zn 系酸化物を除く) であり、

前記非晶質光透過性導電層のキャリア密度を $X_a \times 10^{19}$ ($/ \text{cm}^3$)、ホール移動度を Y_a ($\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$) とし、

前記非晶質光透過性導電層を大気環境下で加熱処理した後の被加熱光透過性導電層のキャリア密度を $X_c \times 10^{19}$ ($/ \text{cm}^3$)、ホール移動度を Y_c ($\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$) とし、

移動距離 L を、 $\{(X_c - X_a)^2 + (Y_c - Y_a)^2\}^{1/2}$ としたときに、

下記 (1) ~ (3) の条件を満たし、

前記被加熱光透過性導電層が、非晶質であり、

前記被加熱光透過性導電層のキャリア密度が、 $15.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以上であることを特徴とする、光透過性導電フィルム。

(1) $X_a = X_c$ 、

(2) $Y_a = Y_c$ 、

(3) 前記移動距離 L が 1.0 以上 4.5 . 0 以下である。

【請求項 2】

X_a に対する X_c の比 (X_c / X_a) が、 1.05 以上 1.80 以下であることを特徴

10

20

とする、請求項 1 に記載の光透過性導電フィルム。

【請求項 3】

前記非晶質光透過性導電層は、インジウムスズ複合酸化物であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の光透過性導電フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光透過性導電フィルム、および、それを用いた調光フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、冷暖房負荷の低減や意匠性などから、スマートウインドウなどに代表される調光素子の需要が高まっている。調光素子は、建築物や乗物の窓ガラス、間仕切り、インテリアなどの種々の用途に用いられている。

【0003】

調光素子としては、例えば、特許文献 1 に、2つの透明導電性樹脂基材と、2つの透明導電性樹脂基材に挟持された調光層とを備え、調光層が樹脂マトリックスと光調整懸濁液と含み、透明導電性樹脂基材の厚さが 20 ~ 80 μm である調光フィルムが提案されている（例えば、特許文献 1 参照。）。

【0004】

特許文献 1 の調光フィルムは、電界の印加によって調光層を通過する光の吸収・散乱を調整することにより、調光を可能にしている。このような調光フィルムの透明導電性樹脂基材には、ポリエステルフィルムなどの支持基材に、インジウムスズ複合酸化物（ITO）からなる透明電極を積層させたフィルムが採用されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】WO 2008 / 075773

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、透明電極に用いられる ITO 層などの導電性金属酸化物層は、その形成過程により、結晶構造または非晶質構造（アモルファス）を有する。例えば、スパッタリングなどにより導電性金属酸化物層を支持基材に形成する場合は、非晶質の導電性金属酸化物層が形成される。この非晶質の導電性金属酸化物は、熱により結晶構造へと転化させることができる。

【0007】

一般的に、透明電極には、表面抵抗値が低い結晶性の導電性金属酸化物層が用いられている。

【0008】

しかし、結晶性の導電性金属酸化物層は、耐クラック性や耐擦傷性に劣る不具合がある。特に、調光フィルムは、その用途から大面積のフィルムとして用いられることが多いため、その成形や加工、運搬の過程で、クラックや傷が生じる可能性が高い。そのため、調光フィルムでは、非晶質性の導電性金属酸化物層の要求が高い。

【0009】

しかし、このような非晶質性の導電性金属酸化物を調光フィルムの透明電極として用いると、外気または日光に暴露されるため、熱により、局部的にまたは全面的に、結晶性の導電性金属酸化物へ自然転化し、表面抵抗が変化する。その結果、調光フィルム面内において表面抵抗のムラが生じ、調光にばらつきが生じるおそれがある。

【0010】

本発明の目的は、耐クラック性および熱安定性に優れる光透過性導電フィルムおよび調

10

20

30

40

50

光フィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明[1]は、光透過性基材と、非晶質光透過性導電層とを備える光透過性導電フィルムであって、前記非晶質光透過性導電層のキャリア密度を $X_a \times 10^{19}$ (/cm³)、ホール移動度を Y_a (cm²/V·s)とし、前記非晶質光透過性導電層を加熱処理した後の被加熱光透過性導電層のキャリア密度を $X_c \times 10^{19}$ (/cm³)、ホール移動度を Y_c (cm²/V·s)とし、移動距離 L を、 $\{(X_c - X_a)^2 + (Y_c - Y_a)^2\}^{1/2}$ としたときに、下記(1)~(3)の条件を満たす、光透過性導電フィルムを含んでいる。

10

(1) $X_a < X_c$

(2) $Y_a < Y_c$

(3) 前記移動距離 L が1.0以上45.0以下である、

本発明[2]は、 X_a に対する X_c の比(X_c/X_a)が、1.05以上1.80以下である、[1]に記載の光透過性導電フィルムを含んでいる。

【0012】

本発明[3]は、前記被加熱光透過性導電層が、非晶質である、[1]または[2]に記載の光透過性導電フィルムを含んでいる。

【0013】

本発明[4]は、前記非晶質光透過性導電層は、インジウム系導電性酸化物を含有する、[1]~[3]のいずれか一に記載の光透過性導電フィルムを含んでいる。

20

【0014】

本発明[5]は、第1の光透過性導電フィルムと、調光機能層と、第2の光透過性導電フィルムとを順に備え、前記第1の光透過性導電フィルムおよび/または前記第2の光透過性導電フィルムは、[1]~[4]のいずれか一に記載の光透過性導電フィルムである、調光フィルムを含んでいる。

【発明の効果】

【0015】

本発明の光透過性導電フィルムは、光透過性基材と、非晶質光透過性導電層とを備えるため、耐クラック性に優れる。また、非晶質光透過性導電層が所定の条件を満たすため、熱による光透過性導電層の抵抗率変化を抑制することができ、熱安定性に優れる。

30

【0016】

また、本発明の調光フィルムは、耐クラック性に優れるため、加工性や運搬性が良好である。また、熱安定性に優れているため、調光のばらつきを長期間低減できる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は、本発明の光透過性導電フィルムの一実施形態の断面図を示す。

【図2】図2は、図1に示す光透過性導電フィルムを備える調光フィルムの断面図を示す。

【図3】図3は、各実施例および各比較例の光透過性導電フィルムの光透過性導電層におけるホール移動度とキャリア密度とをプロットしたグラフを示す。

40

【発明を実施するための形態】

【0018】

図1において、紙面上下方向は、上下方向(厚み方向、第1方向)であって、紙面上側が、上側(厚み方向一方側、第1方向一方側)、紙面下側が、下側(厚み方向他方側、第1方向他方側)である。図1において、紙面左右方向は、左右方向(幅方向、第1方向に直交する第2方向)であり、紙面左側が左側(第2方向一方側)、紙面右側が右側(第2方向他方側)である。図1において、紙厚方向は、前後方向(第1方向および第2方向に直交する第3方向)であり、紙面手前側が前側(第3方向一方側)、紙面奥側が後側(第3方向他方側)である。具体的には、各図の方向矢印に準拠する。

50

【0019】

1. 光透過性導電フィルム

光透過性導電フィルム1の一実施形態は、図1に示すように、所定の厚みを有するフィルム形状(シート形状を含む)をなし、厚み方向と直交する所定方向(前後方向および左右方向、すなわち、面方向)に延び、平坦な上面および平坦な下面(2つの主面)を有する。光透過性導電フィルム1は、例えば、調光フィルム4(後述、図2参照)などの一部品であり、つまり、調光装置(後述)ではない。すなわち、光透過性導電フィルム1は、調光フィルム4などを作製するための部品であり、調光機能層5などを含まず、部品単独で流通し、産業上利用可能なデバイスである。

【0020】

10

具体的には、光透過性導電フィルム1は、光透過性基材2と、非晶質光透過性導電層3とを順に備える。つまり、光透過性導電フィルム1は、光透過性基材2と、光透過性基材2の上側に配置される非晶質光透過性導電層3とを備える。好ましくは、光透過性導電フィルム1は、光透過性基材2と、非晶質光透過性導電層3とのみからなる。以下、各層について詳述する。

【0021】

2. 光透過性基材

光透過性基材2は、光透過性導電フィルム1の最下層であって、光透過性導電フィルム1の機械強度を確保する支持材である。

【0022】

20

光透過性基材2は、フィルム形状(シート形状を含む)を有している。

【0023】

光透過性基材2は、例えば、有機フィルム、例えば、ガラス板などの無機板からなる。光透過性基材2は、好ましくは、有機フィルム、より好ましくは、高分子フィルムからなる。有機フィルムは、水や有機ガスを含有しているため、非晶質光透過性導電層3の加熱による結晶化を抑制し、非晶質性をより一層維持することができる。

【0024】

高分子フィルムは、光透過性を有する。高分子フィルムの材料としては、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、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル樹脂、例えば、ポリメタクリレートなどの(メタ)アクリル樹脂(アクリル樹脂および/またはメタクリル樹脂)、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、シクロオレフィンポリマーなどのオレフィン樹脂、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルファン樹脂、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、ポリスチレン樹脂、ノルボルネン樹脂などが挙げられる。これら高分子フィルムは、単独使用または2種以上併用することができる。光透過性、耐熱性、機械特性などの観点から、好ましくは、ポリエステル樹脂が挙げられ、より好ましくは、PETが挙げられる。

30

【0025】

光透過性基材2の厚みは、例えば、2μm以上、好ましくは、20μm以上、より好ましくは、40μm以上であり、また、例えば、300μm以下、好ましくは、200μm以下である。

40

【0026】

光透過性基材2の厚みは、例えば、膜厚計を用いて測定することができる。

【0027】

光透過性基材2の下面には、セパレータなどを備えていてよい。

【0028】

3. 非晶質光透過性導電層

非晶質光透過性導電層3は、非晶質の光透過性導電層であって、必要により後の工程でエッティングによりバターニングすることができる導電層である。

【0029】

50

非晶質光透過性導電層3は、フィルム形状(シート形状を含む)を有しており、光透過性基材2の上面全面に、光透過性基材2の上面に接触するように、配置されている。

【0030】

非晶質光透過性導電層3の材料としては、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1種の金属を含む金属酸化物が挙げられる。金属酸化物には、必要に応じて、さらに上記群に示された金属原子をドープしていくてもよい。

【0031】

非晶質光透過性導電層3としては、例えば、インジウムスズ複合酸化物(ITO)などのインジウム系導電性酸化物、例えば、アンチモンスズ複合酸化物ATOなどのアンチモン系導電性酸化物などが挙げられる。非晶質光透過性導電層3は、表面抵抗を低下させる観点、および、優れた光透過性を確保する観点から、インジウム系導電性酸化物を含有し、より好ましくは、インジウムスズ複合酸化物(ITO)を含有する。すなわち、非晶質光透過性導電層3は、好ましくは、インジウム系導電性酸化物層であり、より好ましくは、ITO層である。これにより、低抵抗、光透過性に優れる。

10

【0032】

非晶質光透過性導電層3の材料としてITOを用いる場合、酸化スズ(SnO_2)含有量は、酸化スズおよび酸化インジウム(In_2O_3)の合計量に対して、例えば、0.5質量%以上、好ましくは、3質量%以上、より好ましくは、8質量%以上であり、また、例えば、25質量%以下、好ましくは、15質量%以下、より好ましくは、13質量%以下である。酸化スズの含有量を上記下限以上とすることにより、非晶質光透過性導電層3の低表面抵抗値(例えば、150 / 以下)を実現しつつ、結晶質への転化をより確実に抑制できる。また、酸化スズの含有量を上記上限以下とすることにより、光透過性や表面抵抗の安定性を向上させることができる。

20

【0033】

本明細書中における「ITO」とは、少なくともインジウム(In)とスズ(Sn)とを含む複合酸化物であればよく、これら以外の追加成分を含んでもよい。追加成分としては、例えば、In、Sn以外の金属元素が挙げられ、具体的には、Zn、Ga、Sb、Ti、Si、Zr、Mg、Al、Au、Ag、Cu、Pd、W、Fe、Pb、Ni、Nb、Cr、Gaなどが挙げられる。

30

【0034】

非晶質光透過性導電層3は、非晶質(アモルファス)の光透過性導電層であり、好ましくは、非晶質ITO層である。これにより、耐クラック性、耐擦傷性に優れる。

【0035】

非晶質光透過性導電層3が非晶質であることは、例えば、非晶質光透過性導電層3がITO層である場合は、20の塩酸(濃度5質量%)に15分間浸漬した後、水洗・乾燥し、15mm程度の間の端子間抵抗を測定することで判断できる。本明細書においては、光透過性導電フィルム1を塩酸(20、濃度：5質量%)に浸漬・水洗・乾燥した後に、光透過性導電層における15mm間の端子間抵抗が10k以上である場合、光透過性導電層が非晶質であるものとする。

40

【0036】

非晶質光透過性導電層3は、好ましくは、不純物元素を含んでいる。不純物元素としては、非晶質光透過性導電層3を形成する際に使用するスペッタガス由来の元素(例えば、Ar元素)、光透過性基材2に含有される水や有機ガス由来の元素(例えば、H元素、C元素)が挙げられる。これらを含有することにより、非晶質光透過性導電層3の非晶質性をより一層向上させることができる。

【0037】

具体的には、非晶質光透過性導電層3に含有されるAr元素の含有量は、例えば、0.2atomic%以上、好ましくは、0.3atomic%以上であり、また、例えば、0.5atomic%以下、好ましくは、0.4atomic%以下である。Ar元素量

50

を上記下限以上とすることにより、非晶質光透過性導電層3の非晶質性をより一層維持し易くできる。一方、Ar元素量を上記上限以下とすることにより、非晶質光透過性導電層3の抵抗変化率をより一層安定することができる。なお、Ar元素などの不純物元素の含有量は、スパッタリングの条件、例えば、スパッタ電源、磁場強度、気圧などを調整することにより、好適に調整することができる。

【0038】

非晶質光透過性導電層3の厚みは、例えば、10nm以上、好ましくは、30nm以上、より好ましくは、50nm以上であり、また、例えば、200nm以下、好ましくは、150nm以下、より好ましくは、100nm以下である。

【0039】

非晶質光透過性導電層3の厚みは、例えば、透過型電子顕微鏡を用いた断面観察により測定することができる。

【0040】

4. 光透過性導電フィルムの製造方法

次に、光透過性導電フィルム1を製造する方法について説明する。

【0041】

光透過性導電フィルム1は、光透過性基材2を用意し、非晶質光透過性導電層3を光透過性基材2の表面に形成することにより得られる。

【0042】

例えば、非晶質光透過性導電層3を光透過性基材2の上面に、乾式により、配置（積層）する。

【0043】

乾式としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などが挙げられる。好ましくは、スパッタリング法が挙げられる。

【0044】

スパッタリング法は、真空装置のチャンバー内にターゲットおよび被着体（光透過性基材2）を対向配置し、ガスを供給するとともに電圧を印加することによりガスイオンを加速しターゲットに照射させて、ターゲット表面からターゲット材料をはじき出して、そのターゲット材料を被着体表面に積層させる。

【0045】

スパッタリング法としては、例えば、2極スパッタリング法、E C R（電子サイクロトロン共鳴）スパッタリング法、マグネットロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法などが挙げられる。好ましくは、マグネットロンスパッタリング法が挙げられる。

【0046】

スパッタリング法に用いる電源は、例えば、直流（D C）電源、交流中周波（A C / M F）電源、高周波（R F）電源、直流電源を重畠した高周波電源のいずれであってもよい。

【0047】

ターゲットとしては、非晶質光透過性導電層3を構成する上述の金属酸化物が挙げられる。例えば、非晶質光透過性導電層3の材料としてITOを用いる場合、ITOからなるターゲットを用いる。ターゲットにおける酸化スズ（SnO₂）含有量は、酸化スズおよび酸化インジウム（In₂O₃）の合計量に対して、例えば、0.5質量%以上、好ましくは、3質量%以上、より好ましくは、8質量%以上であり、また、例えば、25質量%以下、好ましくは、15質量%以下、より好ましくは、13質量%以下である。

【0048】

ターゲット表面の水平磁場の強度は、成膜速度、非晶質光透過性導電層3に対する不純物の取り込みなどの観点から、例えば、10mT以上200mT以下である。

【0049】

スパッタリング時の放電気圧は、例えば、1.0Pa以下、好ましくは、0.5Pa以下であり、また、例えば、0.01Pa以上である。

10

20

30

40

50

【0050】

スパッタリング時の光透過性基材2の温度は、非晶質光透過性導電層3の非晶質性を維持する観点から、例えば、180以下であり、好ましくは、90以下である。光透過性基材2の温度が上記範囲を超えると、非晶質光透過性導電層3が得られず、スパッタリングと同時に結晶質に転化するおそれがある。

【0051】

スパッタリング法で用いられるガスとしては、例えば、Arなどの不活性ガスが挙げられる。また、この方法では、酸素ガスなどの反応性ガスを併用する。反応性ガスの流量の、不活性ガスの流量に対する比(反応性ガスの流量(sccm) / 不活性ガスの流量(sccm))は、例えば、0.1 / 100以上5 / 100以下である。

10

【0052】

この方法では、特に、酸素ガス量を調整することにより、後述する特性の光透過性導電フィルム1を得ることができる。

【0053】

すなわち、例えば、スパッタリング法により、非晶質光透過性導電層3としてITO層を形成する場合を例に挙げると、スパッタリング法により得られるITO層は、一般的に、非晶質のITO層として成膜される。このとき、非晶質ITO層内部に導入される酸素導入量により、非晶質ITO層の膜質が変化する。具体的には、非晶質ITO層内部に導入される酸素導入量が、適量よりも少ない場合(酸素不足状態)では、大気雰囲気下での加熱により結晶質へと転化し、その結果、加熱後の表面抵抗値が大きく低減する。一方、非晶質ITO層に含有される酸素導入量が、適量であると、大気雰囲気下での加熱を経た場合であっても非晶質構造を維持し、抵抗変化率は小さい。他方、非晶質ITOに含有される酸素導入量が適量より過剰であると、大気雰囲気下での加熱により非晶質構造を維持するが、加熱後の表面抵抗値が大きく増大し、抵抗変化率が大きい。

20

【0054】

上記の理由は、以下のように推察される。なお、本発明は、以下の理論に限定されるものではない。非晶質ITO層に含まれる酸素量が少ない場合(酸素不足状態)では、非晶質ITO層は、その構造において多数の酸素欠損部を有しているため、ITO膜を構成する各原子が熱振動により動きやすく、最適構造をとりやすい。そのため、大気雰囲気下での加熱により、酸素を酸素欠損部に適度に取り込みながら、最適構造(結晶質構造)を取り、その結果、表面抵抗値が大きく低減する。一方、非晶質ITOに含有される酸素導入量が、適量範囲であると、非晶質ITO層に酸素欠損部が生じにくい。即ち、酸素の適量範囲とは、非晶質ITOが化学量論組成をとりやすい範囲を示す。酸素量が適量であると、非晶質ITOは大気雰囲気下で加熱した場合であっても、酸素欠損部が少ない為、過度に酸化することなく、良質な非晶質構造を維持する。他方、非晶質ITOに含有される酸素導入量が過剰である場合、非晶質ITO膜内に含まれる酸素原子は不純物として作用する。不純物原子は、好適な含有水準を超えると中性子散乱の要因となり、表面抵抗値を増大させる。そのため、非晶質ITOに含有される酸素導入量が過剰であると、加熱によりITO内の酸素量が更に過剰となり、表面抵抗値が大きく増大すると推察される。

30

【0055】

具体的には、例えば、ITO内に含有される酸素量が適量範囲となるように、チャンバーに供給する酸素ガスの供給割合を調整する。

【0056】

酸素ガスの供給割合の好適値は、真空装置のスパッタリング電源や磁場強度、チャンバー容積などの設備的要因、光透過性基材2に微小に含有される反応性ガス量(水など)などの材料的要因に応じて、適宜設定される。例えば、反応性ガスを含有する高分子フィルムと、反応性ガスを含有しないガラス基材とでは、酸素ガス供給量を低減できるため、高分子フィルムが好ましい。また、磁場強度および電源はO₂プラズマの生成量に関係するため、採用する磁場強度、電源により酸素ガス供給量は変化するが、光透過性基材2にかかる熱量を低減し非晶質性を高める観点から、低磁場であることが好ましく、また、成膜

40

50

レートの観点から、直流電源が好ましい。

【0057】

具体的には、例えば、光透過性基材2として高分子フィルムを用い、水平磁場強度を1～50mT(好ましくは、20～40mT)の低磁場強度とし、直流電源を採用した場合、Arガスに対する酸素ガスの割合(O₂/Ar)は、例えば、0.022以上、好ましくは、0.025以上、より好ましくは、0.028以上であり、また、例えば、0.036以下、好ましくは、0.035以下、より好ましくは、0.034以下である。

【0058】

また、例えば、光透過性基材2として高分子フィルムを用い、水平磁場強度を50～200mT(好ましくは、80～120mT)の高磁場強度とし、直流電源を採用した場合、Arガスに対する酸素ガスの割合(O₂/Ar)は、例えば、0.018以上、好ましくは、0.020以上、より好ましくは、0.022以上であり、また、例えば、0.035以下、好ましくは、0.034以下、より好ましくは、0.033以下、さらに好ましくは、0.025以下である。

10

【0059】

なお、ITOに酸素が適した割合で導入されているか否かは、例えば、スパッタリングにおいて供給される酸素供給量(ccm)(X軸)と、その酸素供給量によって得られるITOの表面抵抗値(Ω)(Y軸)とをグラフにプロットしてそのグラフにより判断することができる。すなわち、そのグラフの極小近傍領域が、最も表面抵抗値が小さく、ITOが化学量論組成となっているため、その極小近傍領域のX軸の値が、ITOに化学量論組成の酸素を導入させている適した酸素供給量と判断できる。

20

【0060】

これによって、光透過性基材2と、非晶質光透過性導電層3とを備える光透過性導電フィルム1(加熱処理前)を得る。

【0061】

光透過性導電フィルム1の総厚みは、例えば、2μm以上、好ましくは、20μm以上であり、また、例えば、300μm以下、好ましくは、200μm以下である。

【0062】

このようにして得られる光透過性導電フィルム1は、以下の特性を備える。

【0063】

30

非晶質光透過性導電層3における、加熱処理前のキャリア密度(Xa×10¹⁹/cm³)は、例えば、10.0×10¹⁹/cm³以上、好ましくは、20.0×10¹⁹/cm³以上、より好ましくは、29.0×10¹⁹/cm³以上であり、また、例えば、50.0×10¹⁹/cm³以下、好ましくは、43.0×10¹⁹/cm³以下である。

【0064】

非晶質光透過性導電層3における、加熱処理前のホール移動度(Ya cm²/V·s)は、例えば、10.0 cm²/V·s以上、好ましくは、15.0 cm²/V·s以上、より好ましくは、28.0 cm²/V·s以上であり、また、例えば、50.0 cm²/V·s以下、好ましくは、36.5 cm²/V·s以下である。

40

【0065】

非晶質光透過性導電層3における、加熱処理前の表面抵抗値は、例えば、1 / 以上、好ましくは、10 / 以上であり、また、例えば、200 / 以下、好ましくは、150 / 以下、より好ましくは、100 / 未満である。

【0066】

なお、加熱処理前とは、例えば、光透過性導電フィルム1を製造した後から、80以上に加熱する以前をいう。

【0067】

非晶質光透過性導電層3を加熱処理した後の被加熱光透過性導電層のキャリア密度(Xc×10¹⁹/cm³)は、例えば、15.0×10¹⁹/cm³以上、好ましくは、2

50

$0.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以上、より好ましくは、 $30.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以上であり、また、例えば、 $150.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以下、好ましくは、 $100.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以下、より好ましくは、 $80.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以下である。

【0068】

被加熱光透過性導電層のホール移動度 ($Y_c \text{ cm}^2 / V \cdot s$) は、例えば、 $10.0 \text{ cm}^2 / V \cdot s$ 以上、好ましくは、 $15.0 \text{ cm}^2 / V \cdot s$ 以上であり、また、例えば、 $35.0 \text{ cm}^2 / V \cdot s$ 以下、好ましくは、 $30.0 \text{ cm}^2 / V \cdot s$ 以下、より好ましくは、 $23.5 \text{ cm}^2 / V \cdot s$ 以下、さらに好ましくは、 $22.5 \text{ cm}^2 / V \cdot s$ 以下である。

【0069】

被加熱光透過性導電層の表面抵抗値は、例えば、 $1 /$ 以上、好ましくは、 $10 /$ 以上であり、また、例えば、 $200 /$ 以下、好ましくは、 $150 /$ 以下、より好ましくは、 $100 /$ 未満である。

【0070】

被加熱光透過性導電層とは、非晶質光透過性導電層 3 を大気環境下で加熱処理した後の光透過性導電層を指す。この加熱処理の温度および暴露時間は、非晶質光透過性導電層 3 の長期信頼性を確認する観点で、例えば、 80 で 500 時間である。また、長期信頼性評価の加速試験として加熱処理を実施する場合は、例えば、 140 で $1 \sim 2$ 時間とすることもできる。

【0071】

また、非晶質光透過性導電層 3 のキャリア密度 ($X_a \times 10^{19} / \text{cm}^3$) と、被加熱光透過性導電層とのキャリア密度 ($X_c \times 10^{19} / \text{cm}^3$) とでは、 $X_a < X_c$ の式 (1) を満たし、好ましくは、 $X_a < X_c$ の式 (1') を満たす。 $X_a > X_c$ の関係を満たすと、非晶質光透過性導電層 3 は、表面抵抗値が大きく増加するため、加熱時の安定性に劣る。

【0072】

特に、加熱前後のキャリア密度の比、すなわち、 X_a に対する X_c の比 (X_c / X_a) は、好ましくは、 1.00 を超過し、より好ましくは、 1.05 以上、さらに好ましくは、 1.10 以上である。また、好ましくは、 2.00 未満であり、より好ましくは、 1.80 以下である。上記比を上記範囲とすることにより、加熱による抵抗変化を確実に抑制し、熱安定性がより一層優れる。

【0073】

非晶質光透過性導電層 3 のホール移動度 ($Y_a \text{ cm}^2 / V \cdot s$) と、被加熱光透過性導電層とのホール移動度 ($Y_a \text{ cm}^2 / V \cdot s$) とでは、 $Y_a < Y_c$ の式 (2) を満たし、好ましくは、 $Y_a > Y_c$ の式 (2') を満たす。 $Y_a < Y_c$ の関係を満たすと、非晶質光透過性導電層 3 は、加熱処理により結晶化して表面抵抗値が大きく低下しやすく、その結果、加熱時の安定性に劣る。

【0074】

特に、加熱前後のホール移動度の比、すなわち、 Y_a に対する Y_c の比 (Y_c / Y_a) は、好ましくは、 1.00 未満であり、より好ましくは、 0.75 以下である。また、好ましくは、 0.50 を超過し、より好ましくは、 0.60 以上である。上記比を上記範囲とすることにより、加熱による抵抗変化を確実に抑制し、熱安定性がより一層優れる。

【0075】

移動距離 L を、 $\{(X_c - X_a)^2 + (Y_c - Y_a)^2\}^{1/2}$ としたときに（図 3 参照）、 L は、 1.0 以上 $4.5.0$ 以下である。好ましくは、 10.0 以上、より好ましくは、 13.0 以上であり、また、好ましくは、 40.0 以下、より好ましくは、 35.0 未満、さらに好ましくは、 33.0 以下である。移動距離 L が上記範囲とすることにより、加熱前後の非晶質光透過性導電層 3 の膜質変化が小さく、特に熱安定性に優れる。

【0076】

また、加熱前後のキャリア密度の比 (X_c / X_a) と、加熱前後のホール移動度の比 (10)

(Y_c / Y_a) との積、すなわち、 $(Y_c / Y_a) \times (X_c / X_a)$ は、例えば、0.50以上、好ましくは、0.65以上、さらに好ましくは、0.75以上であり、また、例えば、1.80以下、好ましくは、1.50以下、さらに好ましくは、1.30以下である。加熱前後のキャリア密度の比率およびホール移動度の比率を上記一定の範囲内とすることにより、結晶性を抑制することができ、また、抵抗変化を抑制することができる。

【0077】

被加熱光透過性導電層は、好ましくは、非晶質である。これにより、熱安定性に優れるとともに、耐クラック性および耐擦傷性に優れる。

【0078】

そして、この光透過性導電フィルム1は、光透過性基材2と、非晶質光透過性導電層3とを備えるため、耐クラック性、耐擦傷性などに優れる。10

【0079】

また、加熱前の非晶質光透過性導電層3および被加熱光透過性導電層における、ホール移動度およびキャリア密度が、所定の条件を満たすため、熱による非晶質光透過性導電層3の抵抗率の変化が抑制することができ、熱安定性に優れる。

【0080】

特に、本発明者らは、非晶質光透過性導電層3の比抵抗は、ホール移動度とキャリア密度との掛け算に反比例することから、加熱による抵抗変化を小さくするには、加熱前後でホール移動度の挙動とキャリア密度の挙動とが逆になるよう、非晶質光透過性導電層3の膜質を設計する必要があるという着想に至り、本発明に至った。つまり、本発明の非晶質光透過性導電層3が上記式(1)～(3)を満たす、すなわち、非晶質光透過性導電層3において、加熱処理後のホール移動度を小さくさせ、加熱後のキャリア密度を大きくさせ、移動距離Lを小さくさせるよう膜設計を実施することにより、加熱前後の比抵抗の値の変化を抑制させる。その結果、加熱による抵抗変化が少なく、熱安定性に優れる。20

【0081】

この光透過性導電フィルム1は、産業上利用可能なデバイスである。

【0082】

なお、この光透過性導電フィルム1は、必要に応じてエッチングを実施して、非晶質光透過性導電層3を、所定形状にパターニングすることができる。

【0083】

また、上記した製造方法を、ロールトゥロール方式で実施、また、バッチ方式で実施することもできる。30

【0084】

5. 調光フィルムの製造方法

次に、上記した光透過性導電フィルム1を用いて調光フィルム4を製造する方法について図2を参照して説明する。

【0085】

この方法は、図2に示すように、上記した光透過性導電フィルム1を2つ製造する工程と、次いで、調光機能層5を2つの光透過性導電フィルム1によって挟む工程とを備える。40

【0086】

まず、上記した光透過性導電フィルム1を2つ製造する。なお、1つの光透過性導電フィルム1を切断加工して、2つの光透過性導電フィルム1を用意することもできる。

【0087】

2つの光透過性導電フィルム1は、第1の光透過性導電フィルム1A、および、第2の光透過性導電フィルム1Bである。

【0088】

次いで、調光機能層5を、第1の光透過性導電フィルム1Aにおける非晶質光透過性導電層3の上面(表面)に、例えば、湿式により、形成する。

【0089】

10

20

30

40

50

例えば、液晶組成物を含む溶液を、第1の光透過性導電フィルム1Aにおける非晶質光透過性導電層3の上面に塗布する。液晶組成物は、溶液に含まれる公知のものが挙げられ、例えば、特開平8-194209号公報に記載の液晶分散樹脂が挙げられる。

【0090】

続いて、第2の光透過性導電フィルム1Bを塗膜の表面に、第2の光透過性導電フィルム1Bの非晶質光透過性導電層3と塗膜とが接触するように、積層する。これによって、2つの光透過性導電フィルム1、つまり、第1の光透過性導電フィルム1Aおよび第2の光透過性導電フィルム1Bによって、塗膜を挟み込む。

【0091】

その後、塗膜に対して適宜の処理（例えば、光硬化処理や熱乾燥処理など）を施して、調光機能層5を形成する。調光機能層5は、第1の光透過性導電フィルム1Aの非晶質光透過性導電層3と、第2の光透過性導電フィルム1Bの非晶質光透過性導電層3との間に形成される。

【0092】

これによって、第1の光透過性導電フィルム1Aと、調光機能層5と、第2の光透過性導電フィルム1Bとを順に備える調光フィルム4を得る。

【0093】

そして、調光フィルム4は、電源（図示せず）、制御装置（図示せず）などを備える調光装置（図示せず、例えば、調光窓など）に備えられる。図示しない調光装置では、電源によって、第1の光透過性導電フィルム1Aにおける非晶質光透過性導電層3と、第2の光透過性導電フィルム1Bにおける非晶質光透過性導電層3とに電圧が印加され、それによって、それらの間において電界が発生する。

【0094】

そして、制御装置に基づいて、上記した電界が制御されることによって、第1の光透過性導電フィルム1Aと第2の光透過性導電フィルム1Bとの間に位置する調光機能層5が、光を遮断し、または、透過させる。

【0095】

そして、この調光フィルム4は、光透過性導電フィルム1を備えているため、加工性や運搬性が良好である。また、表面抵抗のムラの発生、ひいては、調光機能層5の配向ムラの発生を長期間抑制できるため、調光のばらつきを低減することができる。

【0096】

6. 変形例

図1の実施形態では、光透過性基材2の表面に非晶質光透過性導電層3が直接配置されているが、例えば、図示しないが、光透過性基材2の上面および／または下面に、機能層を設けることができる。

【0097】

すなわち、例えば、光透過性導電フィルム1は、光透過性基材2と、光透過性基材2の上面に配置される機能層と、機能層の上面に配置される非晶質光透過性導電層3とを備えることができる。また、例えば、光透過性導電フィルム1は、光透過性基材2と、光透過性基材2の上面に配置される非晶質光透過性導電層3と、光透過性基材2の下面に配置される機能層とを備えることができる。また、例えば、光透過性基材2の上側および下側に、機能層と非晶質光透過性導電層3とをこの順に備えることもできる。

【0098】

機能層としては、易接着層、アンダーコート層、ハードコート層などが挙げられる。易接着層は、光透過性基材2と非晶質光透過性導電層3との密着性を向上させるために設けられる層である。アンダーコート層は、光透過性導電フィルム1の反射率や光学色相を調整するために設けられる層である。ハードコート層は、光透過性導電フィルム1の耐擦傷性を向上するために設けられる層である。これらの機能層は、1種単独であってもよく、2種以上併用してもよい。

【実施例】

10

20

30

40

50

【0099】

以下、本発明に関し、実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、実施例に限定されるものではなく、本発明の技術思想に基づいて各種の変形および変更が可能である。また、以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的な数値は、上記の「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割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。

【0100】

実施例1

10

厚み $188\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート（P E T）フィルム（三菱樹脂製、品名「ダイアホイル」）を準備し、光透過性基材とした。

【0101】

P E Tフィルムをロールトゥロール型スパッタリング装置に設置し、真空排気した。その後、ArおよびO₂を導入して気圧0.4Paとした真空雰囲気において、DCマグнетロンスパッタリング法により、厚み65nmのITOからなる光透過性導電層を製造した。ITOは、非晶質であった。

【0102】

なお、ターゲットとして、10質量%の酸化スズと90質量%の酸化インジウムとの焼結体を用い、マグネットの水平磁場は30mTに調節した。Ar流量に対するO₂流量の比（O₂/Ar）は、0.0342に調節した。

20

【0103】

実施例2

Ar流量に対するO₂流量の比（O₂/Ar）を0.0333とした以外は、実施例1と同様にして光透過性導電フィルム（ITO厚み：65nm）を製造した。

【0104】

実施例3

Ar流量に対するO₂流量の比（O₂/Ar）を0.0327とした以外は、実施例1と同様にして光透過性導電フィルム（ITO厚み：65nm）を製造した。

30

【0105】

実施例4

Ar流量に対するO₂流量の比（O₂/Ar）を0.0296とした以外は、実施例1と同様にして光透過性導電フィルム（ITO厚み：65nm）を製造した。

【0106】

実施例5

Ar流量に対するO₂流量の比（O₂/Ar）を0.0289とした以外は、実施例1と同様にして光透過性導電フィルム（ITO厚み：65nm）を製造した。

【0107】

実施例6

Ar流量に対するO₂流量の比（O₂/Ar）を0.0280とした以外は、実施例1と同様にして光透過性導電フィルム（ITO厚み：65nm）を製造した。

40

【0108】

実施例7

Ar流量に対するO₂流量の比（O₂/Ar）を0.0264とした以外は、実施例1と同様にして光透過性導電フィルム（ITO厚み：65nm）を製造した。

【0109】

実施例8

Ar流量に対するO₂流量の比（O₂/Ar）を0.0358とした以外は、実施例1と同様にして光透過性導電フィルム（ITO厚み：65nm）を製造した。

【0110】

50

実施例 9

厚み 50 μm のポリエチレンテレフタレート (P E T) フィルム (三菱樹脂製、品名「ダイアホイル」) を光透過性基材とした。

【0111】

前記光透過性基材上に、マグネットの水平磁場を 100 mT とし、成膜気圧を 0.3 Pa とし、Ar 流量に対する O₂ 流量の比 (O₂ / Ar) を 0.0223 とし、厚み 30 nm の ITO 層を形成した以外は、実施例 1 と同様にして、光透過性導電フィルムを製造した。

【0112】**実施例 10**

10

Ar 流量に対する O₂ 流量の比 (O₂ / Ar) を 0.0338 とした以外は、実施例 1 と同様にして光透過性導電フィルム (ITO 厚み: 65 nm) を製造した。

【0113】**比較例 1**

Ar 流量に対する O₂ 流量の比 (O₂ / Ar) を 0.0373 とした以外は、実施例 1 と同様にして光透過性導電フィルム (ITO 厚み: 65 nm) を製造した。

【0114】**比較例 2**

20

気圧を 0.4 Pa とし、Ar 流量に対する O₂ 流量の比 (O₂ / Ar) を 0.0114 とした以外は、実施例 9 と同様にして、光透過性導電フィルム (ITO 厚み: 30 nm) を製造した。

【0115】**比較例 3**

気圧を 0.4 Pa とし、Ar 流量に対する O₂ 流量の比 (O₂ / Ar) を 0.0074 とし、RF 重畠 DC マグネットロンスパッタリング法 (RF 周波数 13.56 MHz、DC 電力に対する RF 電力の比 (RF 電力 / DC 電力) は 0.2) を実施した以外は、実施例 9 と同様にして光透過性導電フィルム (ITO 厚み: 30 nm) を製造した。

【0116】**比較例 4**

30

厚み 50 μm の P E T フィルムを用い、Ar 流量に対する O₂ 流量の比 (O₂ / Ar) を 0.0201 とし、ITO 層の厚みを 30 nm とした以外は、実施例 1 と同様にして光透過性導電フィルムを製造した。

【0117】

各実施例および各比較例で得られた光透過性導電フィルムについて下記の測定を実施した。結果を表 1 および図 3 に示す。

【0118】

図 3 から明らかなように、各実施例の光透過性導電フィルムにおいては、加熱後のプロットは、加熱前のプロットに対して右下方向に移動しており、加熱前のプロットと加熱後のプロットとの距離 L が短かった。他方、比較例 1 の光透過性導電フィルムは、加熱後のプロットは、加熱前のプロットに対して左下方向に移動していた。比較例 2、4 の光透過性導電フィルムは、加熱後のプロットは、加熱前のプロットに対して右上方向に移動していた。比較例 3、4 の光透過性導電フィルムは、加熱前のプロットと加熱後のプロットとの距離 L が長かった。

40

【0119】

【表1】

	加熱前ITO層			被加熱ITO層			被加熱/加熱前の比			$(Y_c/Y_a) \times (X_c/X_a)$	移動距離 L	抵抗変化率
	ホール移動度 Y _a (cm ² /V・s)	キャリア密度 Y _a (×10 ¹⁹ /cm ³)	結晶性 X _a	Ar含有量 (atomic%)	ホール移動度 Y _c (cm ² /V・s)	キャリア密度 Y _c (×10 ¹⁹ /cm ³)	結晶性 X _c	ホール移動度 Y _c / Y _a	キャリア密度 X _c / X _a			
実施例1	35.1	32.2	非晶質	0.3	22.2	37.2	非晶質	0.63	1.15	0.73	13.8	△
実施例2	32.7	34.8	非晶質	0.3	21.8	40.9	非晶質	0.67	1.18	0.79	12.5	○
実施例3	33.4	35.8	非晶質	0.3	22.1	46.9	非晶質	0.66	1.31	0.86	15.9	○
実施例4	31.6	39.4	非晶質	0.3	21.4	61.2	非晶質	0.68	1.55	1.05	24.1	○
実施例5	30.5	40.3	非晶質	0.3	20.5	66.9	非晶質	0.67	1.66	1.11	28.5	○
実施例6	29.4	41.2	非晶質	0.3	21.4	72.5	非晶質	0.73	1.76	1.28	32.3	○
実施例7	28.0	42.7	非晶質	0.3	22.4	77.4	非晶質	0.80	1.81	1.45	35.1	△
実施例8	35.3	30.2	非晶質	0.3	23.2	30.6	非晶質	0.66	1.01	0.67	12.1	△
実施例9	40.4	24.9	非晶質	0.2	24.9	42.4	非晶質	0.62	1.70	1.05	23.4	○
実施例10	34.3	32.1	非晶質	0.3	22.8	37.3	非晶質	0.66	1.16	0.77	12.6	○
比較例1	36.7	28.8	非晶質	0.3	23.9	28.4	非晶質	0.65	0.99	0.64	12.9	×
比較例2	29.6	36.2	非晶質	0.1	30.2	76.7	結晶質	1.02	2.12	2.16	40.5	×
比較例3	27.9	44.3	非晶質	0.1	27.7	89.5	結晶質	0.99	2.02	2.00	45.2	×
比較例4	20.1	28.7	非晶質	0.2	26.2	73.4	結晶質	1.30	2.56	3.33	45.1	×

(1) 厚み

PETフィルム（透明基材）の厚みは、膜厚計（尾崎製作所社製、装置名「デジタルダイアルゲージ DG-205」）を用いて測定した。ITO層（光透過性導電層）の厚みは、透過型電子顕微鏡（日立製作所製、装置名「HF-2000」）を用いた断面観察により測定した。

【0121】

(2) Ar含有量

ラザフォード後方散乱分光法を測定原理とする測定装置（National Electrostatics Corporation製、「Pelletron 3SDH」）を用いて、各光透過性導電フィルムのITO層中のArの存在原子量を分析した。具体的には、In、Sn、O、Arの4元素を検出対象とし、4元素の総存在原子量に対するArの存在原子量の比率（atomic%）を測定した。

【0122】

(3) 非晶質光透過性導電層のキャリア密度、ホール移動度

ホール効果測定システム（バイオラッド製、商品名「HL5500PC」）を用いて測定を実施した。キャリア密度は、上記(1)で求めたITO層の厚みを用いて算出した。

【0123】

(4) 被加熱光透過性導電層のキャリア密度、ホール移動度

各光透過性導電フィルムを、80、500時間加熱して、PETフィルム（透明基材）と被加熱ITO層（被加熱光透過性導電層）とを備える被加熱光透過性導電フィルムを得た。

【0124】

各被加熱ITO層について、上記(3)と同様にして、ホール効果測定システム（バイオラッド製、商品名「HL5500PC」）を用いて、キャリア密度およびホール移動度を測定した。

【0125】

(5) 移動距離の算出

上記(4)および上記(5)で得られたキャリア密度およびホール移動度、下記式を用いて、移動距離Lを算出した。

【0126】

$$L = \{ (X_c - X_a)^2 + (Y_c - Y_a)^2 \}^{1/2}$$

なお、非晶質光透過性導電層のキャリア密度を $X_a \times 10^{-9}$ （/cm³）、ホール移動度を Y_a （cm²/V·s）とした。被加熱光透過性導電層のキャリア密度を $X_c \times 10^{-9}$ （/cm³）、ホール移動度を Y_c （cm²/V·s）とした。

【0127】

(6) 光透過性導電層および被加熱光透過性導電層の結晶性

各光透過性導電フィルムおよび各被加熱光透過性導電フィルムを、塩酸（濃度：5質量%）に15分間浸漬した後、水洗・乾燥し、各導電層の15mm程度の間の二端子間抵抗を測定した。15mm間の二端子間抵抗が10kΩを超過した場合を、非晶質と判断し、10kΩを超過しなかった場合を、結晶質と判断した。

【0128】

(7) 抵抗変化率の評価

各光透過性導電フィルムのITO層の表面抵抗値はJIS K7194（1994年）に準じて四端子法により求めた。すなわち、まず、各光透過性導電フィルムのITO層の表面抵抗値（Ra）を測定した。次いで、80、500時間加熱後の光透過性導電フィルムの光透過性導電層の表面抵抗値（Rc）を測定した。加熱前の表面抵抗値に対する加熱後の表面抵抗値の抵抗変化率（100 × (Rc / Ra)）を求め、下記基準にて評価を実施した。

：抵抗変化率が±30%未満

：抵抗変化率が±(30%~49%)

10

20

30

40

50

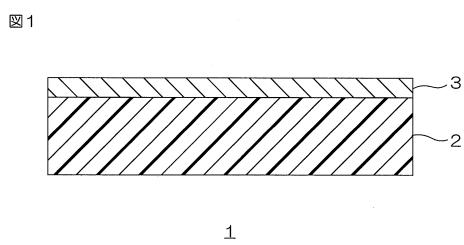
×：抵抗変化率が±50%以上

【符号の説明】

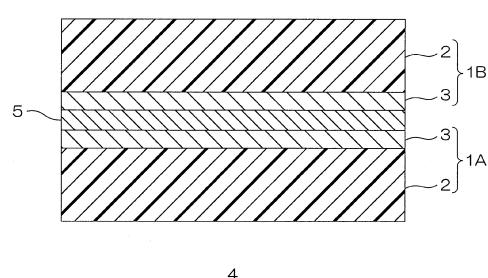
【 0 1 2 9 】

- 1 光透過性導電フィルム
2 光透過性基材
3 非晶質光透過性導電層

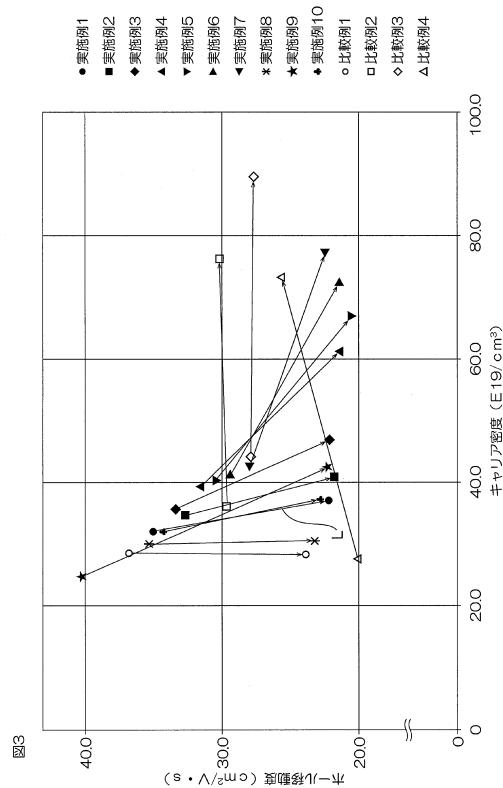
【 図 1 】



【 四 2 】



【図3】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平09-286070(JP,A)
国際公開第2017/057556(WO,A1)
国際公開第2014/112536(WO,A1)
国際公開第2008/146693(WO,A1)
特開2007-031178(JP,A)
国際公開第2008/114620(WO,A1)
特開2012-230491(JP,A)
特開2012-134085(JP,A)
国際公開第2010/058533(WO,A1)
特開2015-104904(JP,A)
国際公開第2013/172055(WO,A1)
特開2013-152827(JP,A)
特開2015-063743(JP,A)
特開2011-106002(JP,A)
国際公開第2015/166723(WO,A1)
特開2003-297150(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 5/14
B32B 7/02
G02F 1/17
G02F 1/19
Caplus/REGISTRY(STN)