

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5404915号
(P5404915)

(45) 発行日 平成26年2月5日(2014.2.5)

(24) 登録日 平成25年11月8日(2013.11.8)

(51) Int.Cl.		F I			
B 3 2 B	9/00	(2006.01)	B 3 2 B	9/00	A
C 2 3 C	14/48	(2006.01)	C 2 3 C	14/48	A
C 2 3 C	14/58	(2006.01)	C 2 3 C	14/58	C

請求項の数 14 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2012-508265 (P2012-508265)	(73) 特許権者	000102980
(86) (22) 出願日	平成23年3月25日 (2011.3.25)		リンテック株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/057459		東京都板橋区本町2 3番2 3号
(87) 国際公開番号	W02011/122497	(74) 代理人	100101236
(87) 国際公開日	平成23年10月6日 (2011.10.6)		弁理士 栗原 浩之
審査請求日	平成24年7月27日 (2012.7.27)	(74) 代理人	100128532
(31) 優先権主張番号	特願2010-84522 (P2010-84522)		弁理士 村中 克年
(32) 優先日	平成22年3月31日 (2010.3.31)	(72) 発明者	永元 公市
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		東京都板橋区本町2 3番2 3号 リンテック株式会社内
早期審査対象出願		(72) 発明者	近藤 健
			東京都板橋区本町2 3番2 3号 リンテック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電性フィルムおよびその製造方法並びに透明導電性フィルムを用いた電子デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材の少なくとも片面にガスバリア層と、透明導電膜とを具備し、前記ガスバリア層が、少なくとも、酸素原子、窒素原子及びケイ素原子を含む材料から構成されてなり、

前記ガスバリア層の表層部における、酸素原子、窒素原子及びケイ素原子の存在量全体に対する、酸素原子の存在割合が60～75%、窒素原子の存在割合が0～10%、ケイ素原子の存在割合が25～35%であり、かつ、

前記ガスバリア層の表層部における膜密度が、 $2.4 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする透明導電性フィルム。

【請求項 2】

前記ガスバリア層が、ポリシラザン化合物を含むことを特徴とする請求項1に記載の透明導電性フィルム。

【請求項 3】

前記ポリシラザン化合物が、ペルヒドロポリシラザンであることを特徴とする請求項1または2に記載の透明導電性フィルム。

【請求項 4】

前記ガスバリア層が、ポリシラザン化合物を含む層にイオンが注入されて得られる層であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の透明導電性フィルム。

【請求項 5】

前記イオンが、水素、窒素、酸素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノンおよびクリ

プトンからなる群から選ばれる少なくとも一種のガスがイオン化されたものであることを特徴とする請求項 4 に記載の透明導電性フィルム。

【請求項 6】

前記ガスバリア層が、ポリシラザン化合物を含む層に、プラズマイオン注入によりイオンが注入されて得られた層であることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の透明導電性フィルム。

【請求項 7】

前記ガスバリア層の 40、相対湿度 90% 雰囲気下での水蒸気透過率が $0.50 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{day}$ 未満であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の透明導電性フィルム。

10

【請求項 8】

前記透明導電膜が金属酸化物からなる請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の透明導電性フィルム。

【請求項 9】

前記金属酸化物がインジウム系酸化物もしくは亜鉛系酸化物であり、主成分がそれぞれ酸化インジウムもしくは酸化亜鉛が 90 質量% 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の透明導電性フィルム。

【請求項 10】

基材の少なくとも片面にガスバリア層と、透明導電膜とを具備し、前記ガスバリア層が、少なくとも、酸素原子、窒素原子及びケイ素原子を含む材料から構成されてなり、

20

前記ガスバリア層の表層部における、酸素原子、窒素原子及びケイ素原子の存在量全体に対する、酸素原子の存在割合が 60 ~ 75%、窒素原子の存在割合が 0 ~ 10%、ケイ素原子の存在割合が 25 ~ 35% であり、かつ、前記ガスバリア層の表層部における膜密度が、 $2.4 \sim 4.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ である透明導電性フィルムの製造方法であって、

ポリシラザン化合物を含む層を表面に有するフィルムの、前記ポリシラザン化合物を含む層の表層部に、イオンを注入して前記ガスバリア層とする工程と、この上に、透明導電膜を形成する工程とを有する透明導電性フィルムの製造方法。

【請求項 11】

前記イオンを注入する工程で、水素、窒素、酸素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノンおよびクリプトンからなる群から選ばれる少なくとも一種のガスをイオン注入することを特徴とする請求項 10 に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

30

【請求項 12】

前記イオンを注入する工程で、水素、窒素、酸素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノンおよびクリプトンからなる群から選ばれる少なくとも一種のガスをプラズマイオン注入することを特徴とする請求項 10 に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

【請求項 13】

前記フィルムがポリシラザン化合物を含む層を表面に有する長尺のフィルムであり、これを一定方向に搬送しながら、前記ポリシラザン化合物を含む層に、イオンを注入することを特徴とする請求項 10 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

40

【請求項 14】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の透明導電性フィルムを用いたことを特徴とする電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガスバリア性と透明性に優れた透明導電性フィルムおよびその製造方法並びに透明導電性フィルムを用いた電子デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

50

従来、プラスチックフィルム等の高分子成形体は、低価格であり加工性に優れるため、所望の機能を付与して種々の分野で用いられている。

【0003】

例えば、食品や医薬品の包装用フィルムには、蛋白質や油脂等の酸化や変質を抑制して味や鮮度を保持するため、水蒸気や酸素の透過を防ぐガスバリア性のプラスチックフィルムが用いられている。

【0004】

また、近年、液晶ディスプレイやエレクトロルミネッセンス(EL)ディスプレイ等のディスプレイには、薄型化、軽量化、フレキシブル化等を実現するために、電極を有する基板として、ガラス板に代えて透明プラスチックフィルムを用いることが検討されている。しかしながら、プラスチックフィルムは、ガラス板に比べて水蒸気や酸素等を透過しやすく、ディスプレイ内部の素子の劣化を起こしやすいという問題があった。

10

【0005】

この問題を解決すべく、透明プラスチックフィルムに金属酸化物からなる透明ガスバリア層を積層したフレキシブルディスプレイ基板が提案されている(特許文献1参照)。

【0006】

しかしながら、この文献記載のフレキシブルディスプレイ基板は、透明プラスチックフィルム表面に、蒸着法、イオンプレーティング法、スパッター法等により、金属酸化物からなる透明ガスバリア層を積層したものであるため、該基板を丸めたり折り曲げたりすると、ガスバリア層にクラックが発生してガスバリア性が低下するという問題があった。

20

【0007】

また、フィルムの少なくとも一方の面にポリシラザン膜を形成し、該ポリシラザン膜にプラズマ処理を施して、ガスバリア性フィルムを製造する方法が開示されている(特許文献2参照)。

【0008】

しかしながら、この方法では、ガスバリア層の厚みをマイクロオーダーにしなければ、十分なガスバリア性能を出せないという問題があった。例えば、ガスバリア層の厚みを0.1 μm とすると、水蒸気透過率は0.50 $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ であったと記載されている。

【0009】

一方、透明プラスチックを基板に用いた透明導電性フィルムは、透明導電材料としてITO(錫ドープ酸化インジウム)が用いられている。ITOは希少金属であるインジウムを使用しているため、近年ITO代替透明導電材料として酸化亜鉛系導電材料が提案されている。しかしながら、酸化亜鉛系導電材料はITOと比較して湿熱条件下でシート抵抗値の劣化が課題として挙げられる。

30

【0010】

そこで例えば、プラスチック基材上に設けられたハードコート層上に珪素をドープした酸化亜鉛膜を設けた透明導電材料が提案されている(特許文献3参照)。かかる透明導電材料は珪素をドープした酸化亜鉛膜とすることにより、高温高湿度環境下でのシート抵抗値の経時変化を低減させるものであるが、結晶性が低下して導電性が損なわれるという課題がある。

40

【0011】

また透明導電層に酸化ガリウムを添加して耐熱性を向上させた透明発熱体が提案されている(特許文献4参照)。しかしながら、かかる透明発熱体は酸化ガリウムを所定の条件下で含有させなければならず、製造条件が制限される課題がある。

【0012】

同様に酸化度を増した耐熱層を透明導電層に設けることで耐熱性を向上させた提案がなされている(特許文献5参照)。耐熱性については記載されているが、高湿度環境下での記述がなされていなく高温高湿環境でのシート抵抗値制御には至っていない。

【0013】

50

さらに透明導電層上にポリオレフィンを主成分とするオーバーコート層を設けることで水蒸気バリア性を高めることが開示されている（特許文献6参照）。酸化ガリウム - 酸化亜鉛系透明導電材料に耐熱導電性層を積層することで高温環境下でのシート抵抗値の制御を試みている。

【0014】

また、酸化ガリウム - 酸化亜鉛系透明導電膜において、酸化ガリウムのドーピング量を非常に多くしてかつ400nmの厚みにすることで湿熱条件下でのシート抵抗値制御について示されている（非特許文献1参照）。しかし透明導電膜を400nmに成膜すること自体に生産性が著しく劣ることになり、さらにドーピングする酸化ガリウム量が非常に多く原材料のコスト面からも現実的でない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】特開2000-338901号公報

【特許文献2】特開2007-237588号公報

【特許文献3】特開平8-45452号公報

【特許文献4】特開平6-187833号公報

【特許文献5】特開2009-199812号公報

【特許文献6】特開2009-110897号公報

【非特許文献】

【0016】

【非特許文献1】APPLIED PHYSICS LETTERS 89, 091904 (2006)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明は、上記した従来技術に鑑みてなされたものであり、優れたガスバリア性と透明導電性を有し、さらに湿熱環境後においてもシート抵抗値が低く、導電性に優れた透明導電性フィルムおよびその製造方法並びに透明導電性フィルムを用いた電子デバイスを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、少なくとも、酸素原子及びケイ素原子を含む材料から構成されてなり、その表層部における、酸素原子、窒素原子及びケイ素原子の存在割合が特定の値のものであり、かつ、その表層部における膜密度が $2.4 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ であるガスバリア層を有するフィルムは、優れたガスバリア性を有することを見出し、これに導電層として酸化亜鉛系導電材料を積層することで湿熱環境後においてもシート抵抗値が低く、導電性の優れた透明導電性フィルムが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。さらに、ポリシラザン化合物を含む層に、イオンを注入することにより、前記ガスバリア層を簡便かつ効率よく製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0019】

かかる本発明の第1の態様は、基材の少なくとも片面にガスバリア層と、透明導電膜とを具備し、前記ガスバリア層が、少なくとも、酸素原子、窒素原子及びケイ素原子を含む材料から構成されてなり、前記ガスバリア層の表層部における、酸素原子、窒素原子及びケイ素原子の存在量全体に対する、酸素原子の存在割合が60～75%、窒素原子の存在割合が0～10%、ケイ素原子の存在割合が25～35%であり、かつ、前記ガスバリア層の表層部における膜密度が、 $2.4 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする透明導電性フィルムにある。

【0020】

10

20

30

40

50

本発明の第2の態様は、前記ガスバリア層が、ポリシラザン化合物を含むことを特徴とする第1の態様に記載の透明導電性フィルムにある。

【0021】

本発明の第3の態様は、前記ポリシラザン化合物が、ペルヒドロポリシラザンであることを特徴とする第1または2の態様に記載の透明導電性フィルムにある。

【0022】

本発明の第4の態様は、前記ガスバリア層が、ポリシラザン化合物を含む層にイオンが注入されて得られる層であることを特徴とする第1～3のいずれかの態様に記載の透明導電性フィルムにある。

【0023】

本発明の第5の態様は、前記イオンが、水素、窒素、酸素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノンおよびクリプトンからなる群から選ばれる少なくとも一種のガスがイオン化されたものであることを特徴とする第4の態様に記載の透明導電性フィルムにある。

【0024】

本発明の第6の態様は、前記ガスバリア層が、ポリシラザン化合物を含む層に、プラズマイオン注入によりイオンが注入されて得られた層であることを特徴とする第4または第5の態様に記載の透明導電性フィルムにある。

【0025】

本発明の第7の態様は、前記ガスバリア層の40%、相対湿度90%雰囲気下での水蒸気透過率が $0.50 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 未満であることを特徴とする第1～6のいずれかの態様に記載の透明導電性フィルムにある。

【0026】

本発明の第8の態様は、前記透明導電膜が金属酸化物からなる第1～7のいずれかの態様に記載の透明導電性フィルムにある。

【0027】

本発明の第9の態様は、前記金属酸化物がインジウム系酸化物もしくは亜鉛系酸化物であり、主成分がそれぞれ酸化インジウムもしくは酸化亜鉛が90質量%以上であることを特徴とする第1～8のいずれかの態様に記載の透明導電性フィルムにある。

【0028】

本発明の第10の態様は、基材の少なくとも片面にガスバリア層と、透明導電膜とを具備し、前記ガスバリア層が、少なくとも、酸素原子、窒素原子及びケイ素原子を含む材料から構成されてなり、前記ガスバリア層の表層部における、酸素原子、窒素原子及びケイ素原子の存在量全体に対する、酸素原子の存在割合が60～75%、窒素原子の存在割合が0～10%、ケイ素原子の存在割合が25～35%であり、かつ、前記ガスバリア層の表層部における膜密度が、 $2.4 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ である透明導電性フィルムの製造方法であって、ポリシラザン化合物を含む層を表面に有するフィルムの、前記ポリシラザン化合物を含む層の表層部に、イオンを注入して前記ガスバリア層とする工程と、この上に、透明導電膜を形成する工程とを有する透明導電性フィルムの製造方法にある。

【0029】

本発明の第11の態様は、前記イオンを注入する工程で、水素、窒素、酸素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノンおよびクリプトンからなる群から選ばれる少なくとも一種のガスをイオン注入することを特徴とする第10の態様に記載の透明導電性フィルムの製造方法にある。

【0030】

本発明の第12の態様は、前記イオンを注入する工程で、水素、窒素、酸素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノンおよびクリプトンからなる群から選ばれる少なくとも一種のガスをプラズマイオン注入することを特徴とする第10の態様に記載の透明導電性フィルムの製造方法にある。

【0031】

10

20

30

40

50

本発明の第13の態様は、前記フィルムがポリシラザン化合物を含む層を表面に有する長尺のフィルムであり、これを一定方向に搬送しながら、前記ポリシラザン化合物を含む層に、イオンを注入することを特徴とする第10～12のいずれかの態様に記載の透明導電性フィルムの製造方法にある。

【0032】

本発明の第14の態様は、第1～9のいずれかの態様に記載の透明導電性フィルムを用いたことを特徴とする電子デバイスにある。

【発明の効果】

【0033】

本発明の透明導電性フィルムは優れたガスバリア性能を有し、かつ湿熱環境後においてもシート抵抗値が低く、透明性や導電性が優れた透明導電性フィルムを提供することができる。

10

【0034】

本発明の製造方法によれば、優れたガスバリア性を有する本発明の透明導電性フィルムを安全に簡便に製造することができる。

【0035】

本発明の透明導電性フィルムは、湿熱環境後にもシート抵抗値が低く、優れたガスバリア性と透明導電性を有するため、これを用いることにより、ディスプレイ、太陽電池等の電子デバイスを提供できる。

【図面の簡単な説明】

20

【0036】

【図1】本発明に使用するプラズマイオン注入装置の概略構成を示す図である。

【図2】本発明に使用するプラズマイオン注入装置の概略構成を示す図である。

【図3】本発明の透明導電性フィルムの一例の構成を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0037】

以下、本発明を、1)透明導電性フィルム、2)透明導電性フィルムの製造方法、並びに、3)電子デバイスに項分けして詳細に説明する。

【0038】

1)透明導電性フィルム

30

本発明の透明導電性フィルムは、基材の少なくとも片面にガスバリア層と、透明導電膜とを具備し、前記ガスバリア層が、少なくとも、酸素原子、窒素原子及びケイ素原子を含む材料から構成されてなり、前記ガスバリア層の表層部における、酸素原子、窒素原子及びケイ素原子の存在量全体に対する、酸素原子の存在割合が60～75%、窒素原子の存在割合が0～10%、ケイ素原子の存在割合が25～35%であり、かつ、前記ガスバリア層の表層部における膜密度が、 $2.4 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする。

【0039】

ガスバリア層

本発明の透明導電性フィルムはガスバリア層を有し、該ガスバリア層は、
 (a)少なくとも、酸素原子及びケイ素原子を含む材料から構成されてなり、
 (b)表層部における、酸素原子、窒素原子及びケイ素原子の存在量全体に対する、酸素原子の存在割合が60～75%、好ましくは、63.0～70.0%、窒素原子の存在割合が0～10%、好ましくは、0.1～6.0%、ケイ素原子の存在割合が25～35%、好ましくは29.0～32.0%であり、
 (c)表層部における膜密度が、 $2.4 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ である。

40

【0040】

このようなガスバリア層としては、例えば、後述するように、ポリシラザン化合物を含む層にイオンが注入されて得られる層が挙げられる。

【0041】

前記ガスバリア層の表層部とは、ガスバリア層の表面、及び該表面から深さ方向に5n

50

mまでの領域をいう。また、ガスバリア層の表面は他層との境界面を含む意である。

【0042】

表層部における、酸素原子、窒素原子及びケイ素原子の存在割合は、実施例において説明する方法で測定される。

【0043】

膜密度は、X線反射率法(XRR)を用いて算出することができる。

【0044】

X線は、基板上の薄膜に対して非常に浅い角度で入射させると全反射される。入射X線の角度が全反射臨界角以上になると、薄膜内部にX線が侵入し薄膜表面や界面で透過波と反射波に分かれ、反射波は干渉する。全反射臨界角を解析することで、膜の密度を求めることができる。なお、入射角度を変えながら測定を行い、光路差の変化に伴う反射波の干渉信号の解析から、薄膜の膜厚も求めることができる。

10

【0045】

全反射臨界角、膜密度は、X線反射率測定装置を用いて測定、算出することができる。

【0046】

膜密度は、以下の方法で測定することができ、詳細には、実施例において説明する方法で測定することができる。

【0047】

一般に、X線に対する物質の屈折率 n 、及び屈折率 n の実部部分の n_1 は以下の式1及び式2となることが知られている。

20

【0048】

【数1】

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad \dots \quad \text{式1}$$

【0049】

【数2】

$$\delta = \left(\frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \right) N_0 \rho \sum_i x_i (Z_i + f_i') / \sum_i x_i M_i \quad \dots \quad \text{式2}$$

30

【0050】

ここで、 r_e は電子の古典半径(2.818×10^{-15} m)を、 N_0 はアボガドロ数を、 λ はX線の波長を、 ρ は密度(g/cm^3)を、 Z_i 、 M_i 、 x_i は、それぞれ*i*番目の原子の原子番号、原子量及び原子数比(モル比)を、 f_i' は*i*番目の原子の原子散乱因子(異常分散項)を表す。また、全反射臨界角度 θ_c は、吸収に関する β を無視すると、式3で与えられる。

【0051】

【数3】

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} \quad \dots \quad \text{式3}$$

40

【0052】

従って、式2及び式3の関係から、密度 ρ は式4で求めることができる。

【0053】

【数4】

$$\rho = \frac{\theta_c^2 \sum_i x_i M_i}{\left(\frac{r_e \lambda^2}{\pi} \right) N_0 \sum_i x_i (Z_i + f_i')} \quad \dots \quad \text{式4}$$

50

【0054】

ここで、 c はX線反射率より求めることのできる値であり、 r_e 、 N_0 、 ρ は定数であり、 Z_i 、 M_i 、 f_i' はそれぞれ構成原子に固有の値となる。なお、 x_i ：原子数比（モル比）に関しては、XPS測定から得られた結果を用いる。

【0055】

ガスバリア層の表層部における膜密度は、実施例において説明する方法で測定し、式4を用いて得られる。

【0056】

また、本発明の透明導電性フィルムは、ポリシラザン化合物を含む層（以下、「ポリシラザン層」ということがある。）に、イオンが注入されて得られる層（以下、「イオン注入領域」ということがある。）を有するものであってもよい。このポリシラザン層に、イオンが注入されて得られる層は、ガスバリア層としての機能を有する。

【0057】

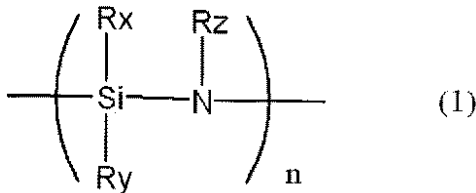
前記イオン注入領域は、上記(a)～(c)の要件を満たすものであることが好ましい。

【0058】

本発明に用いるポリシラザンとしては、下記式(1)で表される繰り返し単位を有する化合物が好ましい。また、用いるポリシラザン化合物の数平均分子量は、特に限定されないが、100～50,000であるのが好ましい。

【0059】

【化1】



(式(1)中、 n は任意の自然数を表す。)

【0060】

R_x 、 R_y 、 R_z は、それぞれ独立して、水素原子、無置換若しくは置換基を有するアルキル基、無置換若しくは置換基を有するシクロアルキル基、無置換若しくは置換基を有するアルケニル基、無置換若しくは置換基を有するアリール基またはアルキルシリル基等の非加水分解性基を表す。

【0061】

前記無置換若しくは置換基を有するアルキル基のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基等の炭素数1～10のアルキル基が挙げられる。

【0062】

無置換若しくは置換基を有するシクロアルキル基のシクロアルキル基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数3～10のシクロアルキル基が挙げられる。

【0063】

無置換若しくは置換基を有するアルケニル基のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等の炭素数2～10のアルケニル基が挙げられる。

【0064】

前記アルキル基、シクロアルキル基およびアルケニル基の置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；ヒドロキシル基；チオール基；エ

10

20

30

40

50

ポキシ基；グリシドキシ基；（メタ）アクリロイルオキシ基；フェニル基、4 - メチルフェニル基、4 - クロロフェニル基等の無置換若しくは置換基を有するアリール基等が挙げられる。

【0065】

無置換または置換基を有するアリール基のアリール基としては、例えば、フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基等の炭素数 6 ~ 10 のアリール基が挙げられる。

【0066】

前記アリール基の置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基；ニトロ基；シアノ基；ヒドロキシル基；チオール基；エポキシ基；グリシドキシ基；（メタ）アクリロイルオキシ基；フェニル基、4 - メチルフェニル基、4 - クロロフェニル基等の無置換若しくは置換基を有するアリール基等が挙げられる。

10

【0067】

アルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリ t - ブチルシリル基、メチルジエチルシリル基、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、メチルシリル基、エチルシリル基等が挙げられる。

【0068】

これらの中でも、R_x、R_y、R_zとしては、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、またはフェニル基が好ましく、水素原子が特に好ましい。

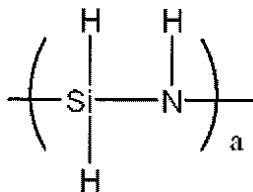
20

【0069】

前記式（1）で表される繰り返し単位を有するポリシラザン化合物としては、R_x、R_y、R_zが全て水素原子である無機ポリシラザン、R_x、R_y、R_zの少なくとも1つが水素原子ではない有機ポリシラザンのいずれであってもよい。無機ポリシラザンとしては、下記

【0070】

【化2】



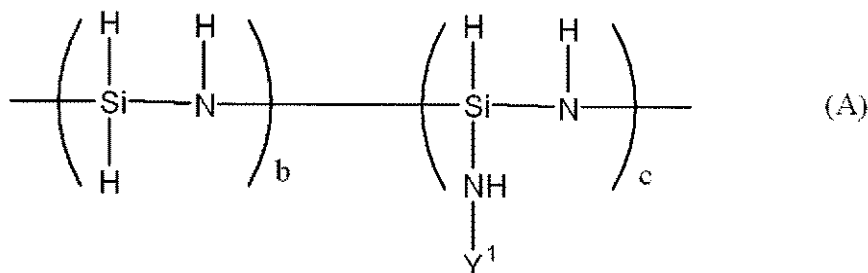
30

（式中、a は任意の自然数を表す。）

で表される繰り返し単位を有する直鎖状構造を有し、690 ~ 2000 の分子量を持ち、一分子中に 3 ~ 10 個の SiH₃ 基を有するペルヒドロポリシラザン（特公昭 63 - 16325 号公報）、式（A）で表される繰り返し単位を有する、直鎖状構造と分岐構造を有するペルヒドロポリシラザン、又は式（C）で表されるペルヒドロポリシラザン構造を有する、分子内に、直鎖状構造、分岐構造及び環状構造を有するペルヒドロポリシラザン等が挙げられる。

【0071】

【化3】



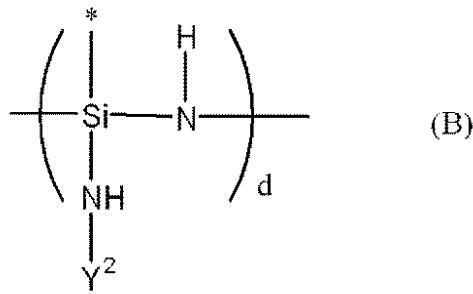
（式（A）中、b、c は任意の自然数を表し、Y¹ は、水素原子又は式（B）で表される

50

基を表す。)

【 0 0 7 2 】

【 化 4 】

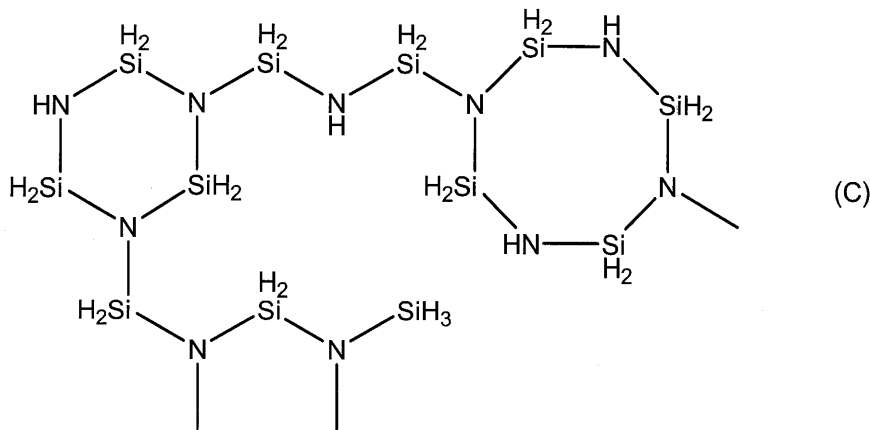


10

(式中、dは任意の自然数を表し、*は結合位置を表し、Y²は水素原子、又は当該式(B)で表される基を表す。)

【 0 0 7 3 】

【 化 5 】



20

30

【 0 0 7 4 】

有機ポリシラザンとしては、下記(i)~(v)などを挙げるができる。

(i) - (R^x'SiHNH) - (R^x'は、無置換若しくは置換基を有するアルキル基、無置換若しくは置換基を有するシクロアルキル基、無置換若しくは置換基を有するアルケニル基、無置換若しくは置換基を有するアリール基、又はアルキルシリル基を表す。以下のR^x'も同様である。)を繰り返し単位として、主として重合度が3~5の環状構造を有するもの、

(ii) - (R^x'SiHNR^z') - (R^z'は、無置換若しくは置換基を有するアルキル基、無置換若しくは置換基を有するシクロアルキル基、無置換若しくは置換基を有するアルケニル基、無置換若しくは置換基を有するアリール基、又はアルキルシリル基を表す。)を繰り返し単位として、主として重合度が3~5の環状構造を有するもの、

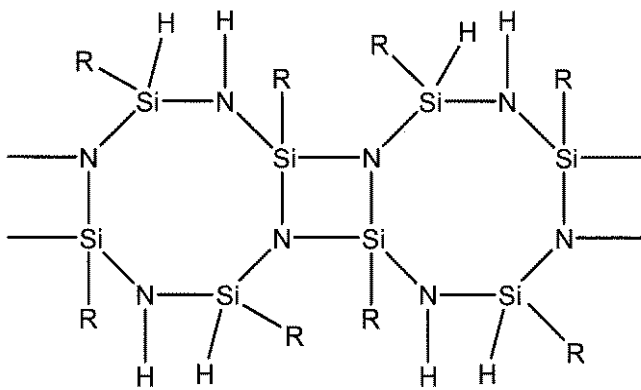
40

(iii) - (R^x'R^y'SiNH) - (R^y'は、無置換若しくは置換基を有するアルキル基、無置換若しくは置換基を有するシクロアルキル基、無置換若しくは置換基を有するアルケニル基、無置換若しくは置換基を有するアリール基、又はアルキルシリル基を表す。)を繰り返し単位として、主として重合度が3~5の環状構造を有するもの、

(iv) 下記式で表される構造を分子内に有するポリオルガノ(ヒドロ)シラザン、

【 0 0 7 5 】

【化6】



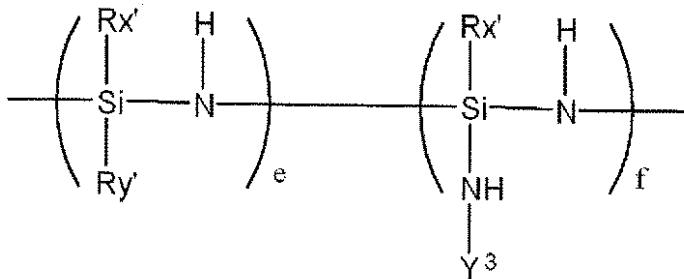
10

【0076】

(v) 下記式で表される繰り返し構造を有するポリシラザン。

【0077】

【化7】

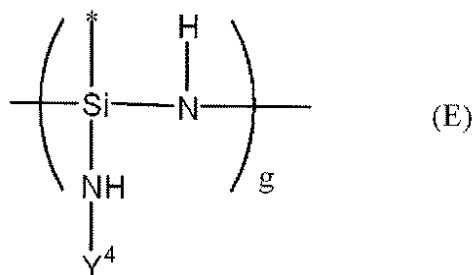


(RX', Ry' は前記と同じ意味を表し、e、f は任意の自然数を表し、Y³ は、水素原子又は式(E)で表される基を表す。)

30

【0078】

【化8】



(式中、g は任意の自然数を表し、* は結合位置を表し、Y⁴ は水素原子、又は当該式(E)で表される基を表す。)

40

【0079】

上記有機ポリシラザンは、従来公知の方法により製造することができる。例えば、下記式(2)で表される無置換若しくは置換基を有するハロゲンシラン化合物と2級アミンとの反応生成物に、アンモニア又は1級アミンを反応させることにより得ることができる。

【0080】

【化9】



(式(2)中、mは2又は3を表し、Xはハロゲン原子を表し、R¹は、前述した、R_x、R_y、R_z、R_x'、R_y'、R_z'のいずれかの置換基を表す。)

【0081】

用いる2級アミン、アンモニア及び1級アミンは、目的とするポリシラザン化合物の構造に応じて、適宜選択すればよい。

【0082】

また、本発明においては、ポリシラザン化合物として、ポリシラザン変性物を用いることもできる。ポリシラザン変性物としては、例えば、金属原子(該金属原子は架橋をなしていてもよい。)を含むポリメタロシラザン、繰り返し単位が〔(SiH₂)_g(NH)_h〕および〔(SiH₂)_iO〕(式中、g、h、iはそれぞれ独立して、1、2または3である。)で表されるポリシロキサザン(特開昭62-195024号公報)、ポリシラザンにボロン化合物を反応させて製造するポリボロシラザン(特開平2-84437号公報)、ポリシラザンとメタルアルコキシドとを反応させて製造するポリメタロシラザン(特開昭63-81122号公報等)、無機シラザン高重合体や改質ポリシラザン(特開平1-138108号公報等)、ポリシラザンに有機成分を導入した共重合シラザン(特開平2-175726号公報等)、ポリシラザンにセラミックス化を促進するための触媒的化合物を付加または添加した低温セラミックス化ポリシラザン(特開平5-238827号公報等)、ケイ素アルコキシド付加ポリシラザン(特開平5-238827号公報)、グリシドール付加ポリシラザン(特開平6-122852号公報)、アセチルアセトナト錯体付加ポリシラザン(特開平6-306329号公報)、金属カルボン酸塩付加ポリシラザン(特開平6-299118号公報等)、上記ポリシラザンまたはその変性物に、アミン類及び/又は酸類を添加してなるポリシラザン組成物(特開平9-31333号公報)、ペルヒドロポリシラザンにメタノール等のアルコール或いはヘキサメチルジシラザンを末端N原子に付加して得られる変性ポリシラザン(特開平5-345826号公報、特開平4-63833号公報)等が挙げられる。

【0083】

これらの中でも、本発明において用いるポリシラザン化合物としては、R_x、R_y、R_zが全て水素原子である無機ポリシラザン、R_x、R_y、R_zの少なくとも1つが水素原子ではない有機ポリシラザンが好ましく、入手容易性、及び優れたガスバリア性を有する注入層を形成できる観点から、無機ポリシラザンがより好ましい。

【0084】

さらに、本発明においては、ポリシラザン化合物は、ガラスコーティング材等として市販されている市販品をそのまま使用することができる。

【0085】

ポリシラザン化合物を含む層は、ポリシラザン化合物の他に、本発明の目的を阻害しない範囲で他の成分を含んでもよい。他の成分としては、硬化剤、他の高分子、老化防止剤、光安定剤、難燃剤等が挙げられる。

【0086】

ポリシラザン化合物を含む層中の、ポリシラザン化合物の含有量は、優れたガスバリア性を有するイオン注入領域を形成できる観点から、50重量%以上であるのが好ましく、70重量%以上であるのがより好ましい。

【0087】

ポリシラザン化合物を含む層を形成する方法としては、特に制約はなく、例えば、フィルム状の基材上に、ポリシラザン化合物の少なくとも一種、所望により他の成分、および溶剤等を含有する層形成用溶液を、適当な支持体の上に塗布し、得られた塗膜を適度に乾燥して形成する方法が挙げられる。

【0088】

10

20

30

40

50

塗工装置としては、スピコーター、ナイフコーター、グラビアコーター等の公知の装置を使用することができる。

【0089】

得られた塗膜の乾燥、フィルムのガスバリア性向上のため、塗膜を加熱することが好ましい。加熱は80～150℃で、数十秒から数十分行う。

【0090】

また、ポリシラザン化合物を含む層は、ジメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン、ヘキサメチルジシラザンなどの、プラズマ重合性シラザン化合物のガスを、フィルム状の基材と接触させて、プラズマ重合処理を施すことによって形成することもできる（特開平9-143289号公報）。

【0091】

形成されるポリシラザン化合物を含む層の厚みは、特に制限されないが、通常20nm～100μm、好ましくは30～500nm、より好ましくは40～200nmである。本発明においては、ポリシラザン化合物を含む層がナノオーダーであっても、十分なガスバリア性能を有する透明導電性フィルムを得ることができる。

【0092】

本発明の透明導電性フィルムにおいて、ガスバリア層は、ポリシラザン化合物の少なくとも一種を含む層であることが好ましく、該層中にイオンが注入されたイオン注入領域を有するものであることがさらに好ましい。

【0093】

イオンの注入量は、形成する成形体の使用目的（必要なガスバリア性、透明性等）等に合わせて適宜決定すればよい。

【0094】

注入されるイオンとしては、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノンなどの希ガス、フルオロカーボン、水素、窒素、酸素、二酸化炭素、塩素、フッ素、硫黄、炭化水素、ケイ素化合物等のイオン；金、銀、銅、白金、ニッケル、パラジウム、クロム、チタン、モリブデン、ニオブ、タンタル、タングステン、アルミニウム等の導電性の金属のイオンが挙げられる。

【0095】

なかでも、より簡便に注入することができ、特に優れたガスバリア性と透明性を有するイオン注入領域が得られることから、水素、窒素、酸素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン、及びクリプトン、ケイ素化合物、及び炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも一種のイオンが好ましい。

【0096】

イオンを注入する方法は特に限定されず、例えば、ポリシラザン化合物を含む層を形成した後、該ポリシラザン化合物を含む層にイオンを注入する方法が挙げられる。

【0097】

イオン注入法としては、電界により加速されたイオン（イオンビーム）を照射する方法、プラズマ中のイオンを注入する方法等が挙げられる。なかでも、本発明においては、簡便にガスバリア性のフィルムが得られることから、後者のプラズマイオンを注入する方法が好ましい。

【0098】

プラズマイオン注入は、例えば、希ガス等のプラズマ生成ガスを含む雰囲気下でプラズマを発生させ、ポリシラザン化合物を含む層に負の高電圧パルスを印加することにより、該プラズマ中のイオン（陽イオン）を、ポリシラザン化合物を含む層の表面部に注入して行うことができる。

【0099】

イオン注入領域が形成される部分の厚みは、イオンの種類や印加電圧、処理時間等の注入条件により制御することができ、ポリシラザン化合物を含む層の厚み、透明導電性フィルムの使用目的等に応じて決定すればよいが、通常、10～1000nmである。

10

20

30

40

50

【0100】

イオンが注入されたことは、X線光電子分光分析(XPS)を用いて表面から10nm付近の元素分析測定を行うことによって確認することができる。

【0101】

本発明の透明導電性フィルムは、基材の少なくとも片面にガスバリア層と、後述する透明導電膜とを具備したものであるが、さらに他の層を含むものであってもよい。また、他の層の配置位置は特に限定されず、他の層は単層であっても、同種または異種の2層以上であってもよい。他の層としては、例えば、ポリシラザン化合物以外の材料からなる基材が挙げられる。また、他の層としては、例えば、前記基材のオリゴマー成分や低分子成分を遮蔽する目的のために、ハードコート層などの層を設けることができる。ハードコート層としては、特に限定されず、エネルギー線硬化型樹脂や熱硬化型樹脂からなる公知のものを用いることができる。ハードコート層の厚さは、0.1~20 μm であることが好ましく、特に1~10 μm であることが好ましい。

10

【0102】

基材

本発明の透明導電性フィルムの基材は、透明導電性フィルムの目的に合致するものであれば特に制限されず、例えばポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルサルホン、変性ポリサルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、アクリル系樹脂、シクロオレフィン系ポリマー、芳香族系重合体、ポリウレタン系ポリマー等が挙げられる。さらに、熱硬化型もしくは放射線硬化型樹脂を用いて熱や放射線で硬化したフィルム等が挙げられる。またこれらに酸化防止剤や難燃剤や高屈折材料や低屈折材料や滑剤等の各種添加剤をガスバリア性、透明性、導電性を損なわない範囲で含んでも良い。

20

【0103】

これらの中でも、透明性に優れ、汎用性があることから、ポリエステル、ポリアミドまたはシクロオレフィン系ポリマーが好ましく、ポリエステルまたはシクロオレフィン系ポリマーがより好ましい。

【0104】

ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、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、ポリアリレート等が挙げられる。

30

【0105】

ポリアミドとしては、全芳香族ポリアミド、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン共重合体等が挙げられる。

【0106】

シクロオレフィン系ポリマーとしては、ノルボルネン系重合体、単環の環状オレフィン系重合体、環状共役ジエン系重合体、ビニル脂環式炭化水素重合体、およびこれらの水素化物が挙げられる。その具体例としては、アベル(三井化学社製のエチレン-シクロオレフィン共重合体)、アートン(JSR社製のノルボルネン系重合体)、ゼオノア(日本ゼオン社製のノルボルネン系重合体)等が挙げられる。これらの基材の厚みは0.01~0.5mmが好ましく、更に好ましくは0.05~0.25mmの範囲が好ましい。これらの範囲であれば、透明性および耐屈曲の点で好ましく、取扱いが容易である。

40

【0107】

本発明の透明導電性フィルムが他の層を含む積層体である場合、ガスバリア層の配置位置は特に限定されないが、効率よく製造できること等の理由から、イオン注入領域の上に透明導電膜が直接接するような構成が好ましい。また、本発明の透明導電性フィルムの、ガスバリア層は、他の層の片面のみに形成されていても、他の層の両面に形成されていてもよい。

【0108】

透明導電膜

50

本発明の透明導電性フィルムは、ガスバリア層上に透明導電膜が積層された構成を特徴とする。透明導電膜を設けることにより、該フィルムに電極としての機能を付与することができ、有機EL表示素子などに好適に使用することができる。透明導電膜の組成としては特に制約はないが、例えば、白金、金、銀、銅等の金属、グラフェン、カーボンナノチューブ等の炭素材料、ポリアリニン、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリエチレンジオキシチオフェン等の有機導電材料、酸化錫、酸化インジウム、酸化カドミウム、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、錫およびガリウムドープ酸化インジウム（IGZO）等の複合酸化物、カルコゲナイド、六ホウ化ランタン、窒化チタン、炭化チタンなどの非酸化化合物、酸化亜鉛、二酸化亜鉛等の酸化物、酸化亜鉛ドープ酸化インジウム、フッ素ドープ酸化インジウム、アンチモンドープ酸化錫、フッ素ドープ酸化錫、アルミニウムドープ酸化亜鉛、ガリウムドープ酸化亜鉛などの酸化亜鉛系導電材料が挙げられる。

10

【0109】

酸化亜鉛系導電材料は、酸化亜鉛を主体とするものであり、好適には、酸化亜鉛を90質量%以上含有するのが好ましいが、その他の組成は特に限定されず、例えば、抵抗率を低下させるために、アルミニウム、インジウム、ホウ素、ガリウム、ケイ素、スズ、ゲルマニウム、アンチモン、イリジウム、レニウム、セリウム、ジルコニウム、スカンジウムおよびイットリウムなど各種添加剤を添加されたものでもよい。これらの各種添加剤は、少なくとも1種以上含んでいてもよく、添加量は0.05~10質量%含んでいることが好ましい。

20

【0110】

有機導電材料は、ドーパントとして、ヨウ素、五フッ化ヒ素、アルカリ金属、ポリアニオンポリ（スチレンスルホン酸塩）などを添加しても良い。具体的には、ポリエチレンジオキシチオフェン（スタルクヴィテック株式会社製、商品名「CLEVIOS P AI 4083」）が挙げられる。

【0111】

本発明においては、透明導電膜の組成が錫ドープ酸化インジウム（ITO）、酸化亜鉛、酸化亜鉛ドープ酸化インジウム（IZO、登録商標）等の酸化亜鉛系導電材料またはフッ素含有酸化錫（FTO）であることが好ましい。

【0112】

また、透明導電膜は、従来から公知の方法により形成することができ、例えば、スパッタリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着法、化学気相成長法、バーコーターやマイクログラビアコーター等の塗布法などで形成することができる。透明導電材料を成膜する前に、ガスバリア性を有するフィルムをあらかじめ、フィルムの融点を超えない温度領域で真空もしくは大気圧下で加熱処理を施したり、プラズマ処理や紫外線照射処理を行う工程を設けても良い。

30

【0113】

なお、透明導電膜の厚さは、用途によっても異なるが、例えば、10nm~5μm、好ましくは20nm~1000nm、さらに好ましくは20nm~500nmである。

【0114】

本発明の透明導電性フィルムは、優れたガスバリア性と透明性及び導電性を有し、また、その形状がフィルム状またはシート状（以下、「フィルム状」という。）の場合、耐折り曲げ性に優れ、かつ折り曲げなどを行ってもガスバリア性を維持するものが好ましい。

40

【0115】

本発明の透明導電性フィルムが優れたガスバリア性を有していることは、本発明の透明導電性フィルムの水蒸気等のガスの透過率が、小さいことから確認することができる。例えば、水蒸気透過率は、40、相対湿度90%雰囲気下で、0.50g/m²/day未満が好ましく、0.35g/m²/day以下がより好ましい。なお、透明導電性フィルムの水蒸気等の透過率は、公知のガス透過率測定装置を使用して測定することができる。

50

【 0 1 1 6 】

また、本発明の透明導電性フィルムのシート抵抗値は、 $1000 \text{ } \Omega$ / 以下であることが好ましく、 $500 \text{ } \Omega$ / 以下であることがより好ましく、 $100 \text{ } \Omega$ / 以下であることがさらに好ましい。なお、透明導電性フィルムのシート抵抗値は、公知の方法により測定することができる。

【 0 1 1 7 】

また、本発明の透明導電性フィルムは、その初期シート抵抗値を R_0 とし、 $60 \sim 90\%$ RH 環境下にそれぞれ7日間投入後のシート抵抗値を R_1 、 R_2 とした、シート抵抗値の変化率 T_1 、 T_2 を下記式とした場合、 T_1 は、 1.0 以下が好ましく、 0.5 以下がより好ましく、 0.1 以下であることがさらに好ましい。 T_2 は 1.0 以下が好ましく、 0.2 以下がより好ましい。

$$T_1 = (R_1 - R_0) / R_0$$

$$T_2 = (R_2 - R_0) / R_0$$

【 0 1 1 8 】

本発明の透明導電性フィルムが優れた透明性を有していることは、本発明の透明導電性フィルムの可視光透過率が高いことから確認することができる。可視光透過率は波長 550 nm における透過率であり、 70% 以上が好ましく、 75% 以上がより好ましい。透明導電性フィルムの可視光透過率は、公知の可視光透過率測定装置を使用して測定することができる。

【 0 1 1 9 】

本発明の透明導電性フィルムの厚みは、特に制限されないが、電子デバイス部材として用いる場合には、 $1 \sim 1000 \text{ } \mu\text{m}$ 程度の厚みが好ましい。

【 0 1 2 0 】

2) 透明導電性フィルムの製造方法

本発明の透明導電性フィルムの製造方法は、ポリシラザン化合物を含む層を表面に有するフィルムの、前記ポリシラザン化合物を含む層の表層部に、イオンを注入する工程および該イオン注入領域の上に透明導電膜を形成する工程を有することを特徴とする。

【 0 1 2 1 】

本発明の透明導電性フィルムの製造方法においては、ポリシラザン化合物を含む層を有する長尺のフィルムを一定方向に搬送しながら、ポリシラザン化合物を含む層にイオンを注入させる製造方法が好ましい。

【 0 1 2 2 】

ポリシラザン化合物を含む層を有するフィルムは、基材上に、ポリシラザン化合物を含む層を形成したフィルムである。

【 0 1 2 3 】

この製造方法によれば、例えば、長尺のフィルムを巻き出しロールから巻き出し、それを一定方向に搬送しながらイオンを注入し、巻き取りロールで巻き取ることができるので、イオンが注入されて得られるフィルムを連続的に製造することができる。

【 0 1 2 4 】

ポリシラザン化合物を含む層を有する長尺のフィルム状は、ポリシラザン化合物を含む層のみでもよいし、他の層を含むものであってもよい。他の層としては、前述の基材と同様のものを使用することができる。

【 0 1 2 5 】

ポリシラザン化合物を含む層を有する長尺のフィルムの厚さは、巻き出し、巻き取り及び搬送の操作性の観点から、 $1 \text{ } \mu\text{m} \sim 500 \text{ } \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \text{ } \mu\text{m} \sim 300 \text{ } \mu\text{m}$ がより好ましい。

【 0 1 2 6 】

ポリシラザン化合物を含む層に、イオンを注入する方法は、特に限定されない。なかでも、プラズマイオン注入法により前記層の表層部にイオン注入領域を形成する方法が特に好ましい。

10

20

30

40

50

【0127】

プラズマイオン注入法は、プラズマ中に曝した、ポリシラザン化合物を含む層面に、負の高電圧パルス印加することにより、プラズマ中のイオンを前記層の表層部に注入してイオン注入領域を形成する方法である。

【0128】

プラズマイオン注入法としては、(A)外部電界を用いて発生させたプラズマ中に存在するイオンを、前記層の表面部に注入する方法、または(B)外部電界を用いることなく、前記層に印加する負の高電圧パルスによる電界のみで発生させたプラズマ中に存在するイオンを、前記層の表面部に注入する方法が好ましい。

【0129】

前記(A)の方法においては、イオン注入する際の圧力(プラズマイオン注入時の圧力)を0.01~1Paとすることが好ましい。プラズマイオン注入時の圧力がこのような範囲にあるときに、簡便にかつ効率よく均一なイオン注入領域を形成することができ、透明性、ガスバリア性を兼ね備えたイオン注入領域を効率よく形成することができる。

【0130】

前記(B)の方法は、減圧度を高くする必要がなく、処理操作が簡便であり、処理時間も大幅に短縮することができる。また、前記層全体にわたって均一に処理することができ、負の高電圧パルス印加時にプラズマ中のイオンを高エネルギーで層の表面部に連続的に注入することができる。さらに、radio frequency(高周波、以下、「RF」と略す。)や、マイクロ波等の高周波電力源等の特別の他の手段を要することなく、層に負の高電圧パルスを印加するだけで、層の表面部に良質のイオン注入領域を均一に形成することができる。

【0131】

前記(A)および(B)のいずれの方法においても、負の高電圧パルスを印加するとき、すなわちイオン注入するときのパルス幅は、1~15μsecであるのが好ましい。パルス幅がこのような範囲にあるときに、透明で均一なイオン注入領域をより簡便にかつ効率よく形成することができる。

【0132】

また、プラズマを発生させるときの印加電圧は、好ましくは-1kV~-50kV、より好ましくは-1kV~-30kV、特に好ましくは-5kV~-20kVである。印加電圧が-1kVより大きい値でイオン注入を行うと、イオン注入量(ドーズ量)が不十分となり、所望の性能が得られない。一方、-50kVより小さい値でイオン注入を行うと、イオン注入時にフィルムが帯電し、またフィルムへの着色等の不具合が生じ、好ましくない。

【0133】

プラズマイオン注入するイオン種としては、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノンなどの希ガス、フルオロカーボン、水素、窒素、酸素、二酸化炭素、塩素、フッ素、硫黄、炭化水素、ケイ素化合物等のイオン;金、銀、銅、白金、ニッケル、パラジウム、クロム、チタン、モリブデン、ニオブ、タンタル、タングステン、アルミニウム等の導電性の金属のイオン等が挙げられる。これらの中でも、より簡便にイオン注入することができ、透明で優れたガスバリア性を有するフィルムを効率良く製造することができることから、水素、窒素、酸素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプトンが好ましく、窒素、酸素、アルゴン、ヘリウムがより好ましい。

【0134】

層の表面部にプラズマ中のイオンを注入する際には、プラズマイオン注入装置を用いる。プラズマイオン注入装置としては、具体的には、()ポリシラザン化合物を含む層(以下、「イオン注入する層」ということがある。)に負の高電圧パルスを印加するフィードスルーに高周波電力を重畳してイオン注入する層の周囲を均等にプラズマで囲み、プラズマ中のイオンを誘引、注入、衝突、堆積させる装置(特開2001-26887号公報)、()チャンバー内にアンテナを設け、高周波電力を与えてプラズマを発生させてイ

10

20

30

40

50

オン注入する層周囲にプラズマが到達後、イオン注入する層に正と負のパルスを交互に印加することで、正のパルスでプラズマ中の電子を誘引衝突させてイオン注入する層を加熱し、パルス定数を制御して温度制御を行いつつ、負のパルスを印加してプラズマ中のイオンを誘引、注入させる装置（特開2001-156013号公報）、（ ）マイクロ波等の高周波電力源等の外部電界を用いてプラズマを発生させ、高電圧パルスを印加してプラズマ中のイオンを誘引、注入させるプラズマイオン注入装置、（ ）外部電界を用いることなく高電圧パルスの印加により発生する電界のみで発生するプラズマ中のイオンを注入するプラズマイオン注入装置等が挙げられる。

【0135】

これらの中でも、処理操作が簡便であり、処理時間も大幅に短縮でき、連続使用に適していることから、（ ）または（ ）のプラズマイオン注入装置を用いるのが好ましい。

10

【0136】

以下、前記（ ）および（ ）のプラズマイオン注入装置を用いる方法について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0137】

図1は、前記（ ）のプラズマイオン注入装置を備える連続的プラズマイオン注入装置の概要を示す図である。

【0138】

図1(a)において、1aはポリシラザン化合物を含む層を有する長尺のフィルム（以下、「フィルム」という。）、11aはチャンバー、20aはターボ分子ポンプ、3aはイオン注入される前のフィルム1aを送り出す巻き出しロール、5aはイオン注入されたフィルム1aをロール状に巻き取る巻取りロール、2aは高電圧印加回転キャン、6aはフィルムの送り出しロール、10aはガス導入口、7aは高電圧パルス電源、4はプラズマ放電用電極（外部電界）である。図1(b)は、前記高電圧印加回転キャン2aの斜視図であり、15は高電圧導入端子（フィードスルー）である。

20

【0139】

用いるポリシラザン化合物を含む層を表面部に有する長尺のフィルム1aは、基材（その他の層）上に、ポリシラザン化合物を含む層を形成したフィルムである。

【0140】

図1に示す連続的プラズマイオン注入装置においては、フィルム1aは、チャンバー11a内において、巻き出しロール3aから図1中矢印X方向に搬送され、高電圧印加回転キャン2aを通過して、巻取りロール5aに巻き取られる。フィルム1aの巻取りの方法や、フィルム1aを搬送する方法等は特に制約はないが、本実施形態においては、高電圧印加回転キャン2aを一定速度で回転させることにより、フィルム1aの搬送を行っている。また、高電圧印加回転キャン2aの回転は、高電圧導入端子15の中心軸13をモーターにより回転させることにより行われる。

30

【0141】

高電圧導入端子15、およびフィルム1aが接触する複数の送り出し用ロール6a等は絶縁体からなり、例えば、アルミナの表面をポリテトラフルオロエチレン等の樹脂で被覆して形成されている。また、高電圧印加回転キャン2aは導体からなり、例えば、ステンレスで形成することができる。

40

【0142】

フィルム1aの搬送速度は適宜設定できる。フィルム1aが巻き出しロール3aから搬送され、巻取りロール5aに巻き取られるまでの間にフィルム1aの表面部（ポリシラザン化合物を含む層）にイオン注入され、所望のイオン注入領域が形成されるだけの時間が確保される速度であれば、特に制約されない。フィルムの巻取り速度（搬送速度）は、印加電圧、装置規模等にもよるが、通常0.1~3m/min、好ましくは0.2~2.5m/minである。

【0143】

まず、チャンバー11a内をロータリーポンプに接続されたターボ分子ポンプ20aに

50

より排気して減圧とする。減圧度は、通常 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \sim 1 \text{ Pa}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ である。

【0144】

次に、ガス導入口10aよりチャンバー11a内に、窒素等のイオン注入用のガス（以下、「イオン注入用ガス」ということがある。）を導入して、チャンバー11a内を減圧イオン注入用ガス雰囲気とする。なお、イオン注入用ガスはプラズマ生成ガスでもある。

【0145】

次いで、プラズマ放電用電極4（外部電界）によりプラズマを発生させる。プラズマを発生させる方法としては、マイクロ波やRF等の高周波電力源等による公知の方法が挙げられる。

10

【0146】

一方、高電圧導入端子15を介して高電圧印加回転キャン2aに接続されている高電圧パルス電源7aにより、負の高電圧パルス9aが印加される。高電圧印加回転キャン2aに負の高電圧パルスが印加されると、プラズマ中のイオンが誘因され、高電圧印加回転キャン2aの周囲のフィルムの表面に注入され（図1(a)中、矢印Y）、フィルム1bが得られる。

【0147】

前述のように、イオン注入する際の圧力（チャンバー11a内のプラズマガスの圧力）は、 $0.01 \sim 1 \text{ Pa}$ であるのが好ましく、イオン注入するときのパルス幅は、 $1 \sim 15 \mu \text{ sec}$ であるのが好ましく、高電圧印加回転キャン2aに負の高電圧を印加する際の印加電圧は、 $-1 \text{ kV} \sim -50 \text{ kV}$ であるのが好ましい。

20

【0148】

次に、図2に示す連続的プラズマイオン注入装置を使用して、ポリシラザン化合物を含む層を表面部に有するフィルムの、前記ポリシラザン化合物を含む層にイオン注入する方法を説明する。

【0149】

図2に示す装置は、前記（ ）のプラズマイオン注入装置を備える。このプラズマイオン注入装置は、外部電界（すなわち、図1におけるプラズマ放電用電極4）を用いることなく印加する高電圧パルスによる電界のみでプラズマを発生させるものである。

【0150】

図2に示す連続的プラズマイオン注入装置においては、フィルム（フィルム状の成形物）1cは、前記図1の装置と同様に高電圧印加回転キャン2bを回転させることによって巻き出しロール3bから図2中矢印X方向に搬送され、巻き取りロール5bに巻き取られる。

30

【0151】

図2に示す連続的プラズマイオン注入装置では、前記フィルムのポリシラザン化合物を含む層の表面部へのイオン注入は次のように行われる。

【0152】

まず、図1に示すプラズマイオン注入装置と同様にしてチャンバー11b内にフィルム1cを設置し、チャンバー11b内をロータリーポンプに接続されているターボ分子ポンプ20bにより排気して減圧とする。そこへ、ガス導入口10bよりチャンバー11b内に、窒素等のイオン注入用ガスを導入して、チャンバー11b内を減圧イオン注入用ガス雰囲気とする。

40

【0153】

イオン注入する際の圧力（チャンバー11b内のプラズマガスの圧力）は、 10 Pa 以下、好ましくは $0.01 \sim 5 \text{ Pa}$ 、より好ましくは $0.01 \sim 1 \text{ Pa}$ である。

【0154】

次に、フィルム1cを、図2中Xの方向に搬送させながら、高電圧導入端子（図示せず）を介して高電圧印加回転キャン2bに接続されている高電圧パルス電源7bから高電圧パルス9bを印加する。

50

【0155】

高電圧印加回転キャン2 bに負の高電圧が印加されると、高電圧印加回転キャン2 bの周囲のフィルム1 cに沿ってプラズマが発生し、そのプラズマ中のイオンが誘因され、高電圧印加回転キャン2 bの周囲のフィルム1 cの表面に注入される(図2中、矢印Y)。フィルム1 cのポリシラザン化合物を含む層の表面部にイオンが注入されると、フィルム表面部にイオン注入領域が形成され、フィルム1 dが得られる。

【0156】

高電圧印加回転キャン2 bに負の高電圧を印加する際の印加電圧、パルス幅およびイオン注入する際の圧力は、図1に示す連続的プラズマイオン注入装置の場合と同様である。

【0157】

図2に示すプラズマイオン注入装置では、プラズマを発生させるプラズマ発生手段を高電圧パルス電源によって兼用しているため、RFやマイクロ波等の高周波電力源等の特別の他の手段を要することなく、負の高電圧パルスを印加するだけで、プラズマを発生させ、フィルムのポリシラザン化合物を含む層の表面部にプラズマ中のイオンを注入し、イオン注入領域を連続的に形成し、フィルムの表面部にイオン注入領域が形成されたガスバリア層を設けたフィルムを量産することができる。

【0158】

このようにして製造したガスバリア層の上に透明導電性膜を成膜する。透明導電膜は金属酸化物を従来からの公知の方法により成膜することができる。湿熱環境下でシート抵抗値の変化の課題を抱える酸化亜鉛系透明導電膜について以下説明を行う。酸化亜鉛系透明導電材料としては、抵抗率を下げるためにアルミニウム、インジウム、ホウ素、ガリウム、珪素、スズ、ゲルマニウム、アンチモン、イリジウム、レニウム、セリウム、ジルコニウム、スカンジウムおよびイットリウムなどを少なくとも1つを0.05~15質量%含んでいることが好ましい。このような酸化亜鉛系透明導電材料の成膜方法としては従来から公知の方法により成膜される、例えば、スパッタリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着法、化学気相成長法などで成膜することができる。透明導電材料を成膜する前に、ガスバリア層を形成したフィルムをあらかじめ、フィルムの融点を超えない温度領域で真空もしくは大気圧下で加熱処理をしたり、プラズマ処理や紫外線照射処理を行う工程を設けても良い。

【0159】

図3には、本発明の透明導電性フィルムの代表的な構成の概略断面を示す。図3に示すように、透明導電性フィルム100は、フィルム状の基材110、ガスバリア層120、透明導電膜130を具備する。ガスバリア層120は、ポリシラザン化合物を含む層からなり、ガスバリア層120の表層部にイオン注入により形成されたイオン注入領域121を有し、ガスバリア層120上に、透明導電膜130を具備する。

【0160】

透明導電性フィルム100は、他の材質からなる層を含んでいてもよい。例えば、ガスバリア層120上に透明導電膜130が直接形成されているが、間に他の材質からなる層が介在されていてもよく、フィルム状の基材110とガスバリア層120の間に他の材質からなる層が介在されていてもよく、またはいずれの間に介在されていてもよい。または、フィルム状の基材110のガスバリア層120が形成されている反対側に他の材質からなる層が形成されていてもよく、透明導電膜130のガスバリア層120が形成されている反対側に他の材質からなる層が形成されていてもよい。

【0161】

なお、本発明の透明導電性フィルムは上述の構成に限定されるものではなく、基材、ガスバリア層、透明導電膜を具備していればよく、各層がどのような順序で積層されていてもよく、各層が複数層積層されていてもよい。

【0162】

3) 電子デバイス

本発明の透明導電性フィルムは、優れたガスバリア性と透明導電性を有しているので、

10

20

30

40

50

電子デバイスに用いた場合、水蒸気等のガスによる素子の劣化を防ぐことができる。また、光の透過性が高いため、タッチパネル、液晶ディスプレイ、ELディスプレイ等のディスプレイ部材；太陽電池用透明電極や有機トランジスタ用電極等として好適である。

【0163】

本発明の電子デバイスは、本発明の透明導電性フィルムを備える。具体例としては、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、無機ELディスプレイ、電子ペーパー、太陽電池、有機トランジスタ等が挙げられる。

【0164】

本発明の電子デバイスは、本発明の透明導電性フィルムを備えているので、優れたガスバリア性と透明導電性を有する。

10

【実施例】

【0165】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。但し、本発明は、以下の実施例になんら限定されるものではない。

【0166】

用いたX線光電子分光測定装置、X線反射率法による膜厚測定方法、プラズマイオン注入装置、水蒸気透過率測定装置と測定条件、可視光透過率測定装置および以下の通りである。なお、用いたプラズマイオン注入装置は外部電界を用いてイオン注入する装置である。

【0167】

20

(X線光電子分光測定装置)

下記に示す測定条件にて、ガスバリア層の表層部の酸素原子、窒素原子及びケイ素原子の存在割合の測定を行った。

測定装置：「PHI Quanter a SXM」アルバックファイ社製

X線ビーム径：100 μm

電力値：25 W

電圧：15 kV

取り出し角度：45°

【0168】

(X線反射率法による膜密度の測定方法)

30

ガスバリア層の表層部における膜密度は、下記に示す測定条件にてX線の反射率を測定して全反射臨界角度 θ_c を求め、その値から算出した。

測定装置と測定条件は以下の通りである。

測定装置：薄膜評価用試料水平型X線回折装置「Smart Lab」株式会社リガク製

測定条件：

X線源；Cu-K₁ (波長：1.54059 Å)

光学系；並行ビーム光学系

入射側スリット系；Ge(220)2結晶、高さ制限スリット5 mm、入射スリット0.05 mm

受光側スリット系；受光スリット 0.10 mm

40

ソーラーズリット 5°

検出器；シンチレーションカウンター

管電圧・管電流；45 kV - 200 mA

走査軸；2 /

走査モード；連続スキャン

走査範囲；0.1 - 3.0 deg.

走査速度；1 deg./min.

サンプリング間隔；0.002°/step

なお、原子数比(x_i)は、X線光電子分光測定により得られたガスバリア層の表層部における酸素原子、窒素原子及びケイ素原子の存在割合を用いた。

50

【0169】

ポリシラザン化合物としては、下記A又はBを用いた。

A：ペルヒドロポリシラザンを主成分とするコーティング剤（クラリアントジャパン社製、「アクアミカNL110-20」）

B：飽和炭化水素基を有するオルガノポリシラザン化合物の混合物を主成分とするコーティング材（クラリアントジャパン社製、「tutoProm Bright」）

【0170】

（プラズマイオン注入装置）

RF電源：日本電子社製、型番号「RF」56000

高電圧パルス電源：栗田製作所社製、「PV-3-HSHV-0835」

10

【0171】

（水蒸気透過率の測定）

透過率測定器：水蒸気透過率が $0.01\text{ g/m}^2/\text{day}$ 以上のとき、LYSSY社製、「L89-500」を用い、水蒸気透過率が $0.01\text{ g/m}^2/\text{day}$ 未満のとき、TECHNOLOX社製、「deltaperm」を用いた。

測定条件：相対湿度90%、40

【0172】

（可視光線透過率の測定）

可視光透過率測定装置：島津製作所社製、「UV-3101PC」

測定条件：波長550nm

20

【0173】

（シート抵抗値）

23 50%RH環境下で透明導電性フィルムのシート抵抗値（透明導電膜の表面抵抗率）を測定する装置として、「LORESTA GPMCP-T600」三菱化学社製を使用した。またプローブは「PROBE TYPE LSP」株式会社三菱化学アナリック社製を用いた。

【0174】

（耐湿熱試験）

透明導電性フィルムを60 および60 90%RH環境下にそれぞれ7日間投入した。取り出し後、23 50%RH環境下で1日調温・調湿を行い、シート抵抗値を測定した。投入前のシート抵抗値 R_0 と、60 7日間投入後のシート抵抗値 R_1 、60 90%RH7日間投入後のシート抵抗値 R_2 の値から以下のような計算式で評価を行った。ここで、RHとは相対湿度のことをいう。

30

$$T_1 = (R_1 - R_0) / R_0$$

$$T_2 = (R_2 - R_0) / R_0$$

【0175】

（実施例1）

基材としてのポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡績社製、「PET188A-4300」、厚さ188 μm 、以下、「PETフィルム」という。）に、ポリシラザン化合物としてAを塗布し、120 で1分間加熱してPETフィルム上にペルヒドロポリシラザンを含む厚さ60nm（膜厚）の層を形成して成形物を得た。次に、図1に示すプラズマイオン注入装置を用いてペルヒドロポリシラザンを含む層の表面に、アルゴン（Ar）をプラズマイオン注入し、ガスバリア層とした。

40

【0176】

プラズマイオン注入の条件を以下に示す。

- ・プラズマ生成ガス：Ar
- ・ガス流量：100sccm
- ・Duty比：0.5%
- ・繰り返し周波数：1000Hz
- ・印加電圧：-10kV

50

- ・RF電源：周波 13.56 MHz、印加電力 1000 W
- ・チャンバー内圧：0.2 Pa
- ・パルス幅：5 μ sec
- ・処理時間（イオン注入時間）：5 分間
- ・搬送速度：0.2 m/min.

【0177】

得られたガスバリア層の表面にDCマグネトロンスパッタ法にてGa₂O₃が5.7質量%含有された酸化亜鉛ターゲット材（住友金属鉱山株式会社製）を用いて膜厚が100 nmになるよう酸化亜鉛系導電材料からなる層を形成し、目的とする実施例1の透明導電性フィルム1を作製した。

10

【0178】

ガリウム添加酸化亜鉛を用いた透明導電膜形成工程の条件を以下に示す。

- ・基板温度：室温
- ・DC出力：500 W
- ・キャリアガス：アルゴン
- ・真空度：0.3 ~ 0.8 Paの範囲

【0179】

（実施例2）

加熱時間を1分間から5分間に変更した以外は、実施例1と同様にして実施例2の透明導電性フィルムを得た。

20

【0180】

（実施例3）

PETフィルム上に形成するペルヒドロポリシラザンを含む層の厚さを60 nmから100 nmとした以外は、実施例2と同様にして実施例3の透明導電性フィルムを得た。

【0181】

（実施例4）

PETフィルム上に形成するペルヒドロポリシラザンを含む層の厚さを60 nmから150 nmとした以外は、実施例2と同様にして実施例4の透明導電性フィルムを得た。

【0182】

（実施例5）

加熱時間を1分間から20分間に変更した以外は、実施例1と同様にして実施例5の透明導電性フィルムを得た。

30

【0183】

（実施例6）

プラズマ生成ガスとしてアルゴンに変えて窒素（N₂）を用いた以外は、実施例2と同様にして実施例6の透明導電性フィルムを作製した。

【0184】

（実施例7）

イオン注入を行う際の印加電圧を-10 kVに変えて-5 kVとした以外は、実施例2と同様にして実施例7の透明導電性フィルムを作製した。

40

【0185】

（実施例8）

イオン注入を行う際の印加電圧を-10 kVに変えて-15 kVとした以外は、実施例2と同様にして実施例8の透明導電性フィルムを作製した。

【0186】

（実施例9）

ポリシラザン化合物Aの代わりに、ポリシラザン化合物Bを用いた以外は、実施例2と同様にして実施例9の透明導電性フィルムを作製した。

【0187】

（実施例10）

50

プラズマ生成ガスとしてアルゴンに変えて水素 (H_2) を用いた以外は、実施例 2 と同様に実施例 10 の透明導電性フィルムを作製した。

【0188】

(実施例 11)

プラズマ生成ガスとしてアルゴンに変えて酸素 (O_2) を用いた以外は、実施例 2 と同様に実施例 11 の透明導電性フィルムを作製した。

【0189】

(実施例 12)

プラズマ生成ガスとしてアルゴンに変えてヘリウム (He) を用いた以外は、実施例 2 と同様に実施例 12 の透明導電性フィルムを作製した。

10

【0190】

(実施例 13)

プラズマ生成ガスとしてアルゴンに変えてネオン (Ne) を用いた以外は、実施例 2 と同様に実施例 13 の透明導電性フィルムを作製した。

【0191】

(実施例 14)

プラズマ生成ガスとしてアルゴンに変えてキセノン (Xe) を用いた以外は、実施例 2 と同様に実施例 14 の透明導電性フィルムを作製した。

【0192】

(実施例 15)

プラズマ生成ガスとしてアルゴンに変えてクリプトン (Kr) を用いた以外は、実施例 2 と同様に実施例 15 の透明導電性フィルムを作製した。

20

【0193】

(実施例 16)

実施例 1 に用いた PET フィルムの代わりに基材としてポリエチレンナフタレート (商人デュボン株式会社製、厚さ $200\ \mu m$, 商品名 Q65FA) (以下、「PEN フィルム」という。) の易接着面にポリシラザン化合物 A を塗布してアルゴンをイオン注入した以外は実施例 1 と同様に実施例 16 の透明導電性フィルムを作製した。

【0194】

(実施例 17)

実施例 1 に用いた PET フィルムの代わりに基材として、ポリサルフォン (BASF ジャパン株式会社製、製品名「ウルトラゾーン S3010」) を用いて、押出し成形にて厚さ $100\ \mu m$ のポリサルフォンフィルムを得た。この得られたポリサルフォンフィルムを使用した以外は実施例 1 と同様に実施例 17 の透明導電性フィルムを作製した。

30

【0195】

(実施例 18)

実施例 1 に用いた PET フィルムの代わりに基材として、ポリカーボネート (出光興産株式会社製、製品名「タフロン LC2200」) を用いて、押出し成形にて厚さ $100\ \mu m$ のポリカーボネートフィルムを得た。得られたポリカーボネートフィルムを使用した以外は実施例 1 と同様に実施例 18 の透明導電性フィルムを作製した。

40

【0196】

(実施例 19)

実施例 1 に用いた PET フィルムの代わりに基材として、ポリアリレート (ユニチカ株式会社製 製品名「P-1001」) を用いて、押出し成形にて、厚み $100\ \mu m$ のポリアリレートフィルムを得た。得られたポリアリレートフィルムを使用した以外は実施例 1 と同様に実施例 19 の透明導電性フィルムを作製した。

【0197】

(実施例 20)

実施例 1 に用いた PET フィルムの代わりに基材として、脂環式炭化水素樹脂フィルム (ゼオン化成社製、厚さ $100\ \mu m$, 製品名「ゼオノア ZF16」) を使用した以外は実

50

実施例 1 と同様に実施例 20 の透明導電性フィルムを作製した。

【0198】

(比較例 1)

イオン注入を行わない以外は、実施例 1 と同様にして比較例 1 の透明導電性フィルムを作製した。すなわち、PETフィルム上にペルヒドロポリシラザンを含む層を形成しその上に透明導電膜を成膜して比較例 1 の透明導電性フィルムとした。

【0199】

(比較例 2)

PETフィルム上にペルヒドロポリシラザンを含む層を形成しない以外は、実施例 1 と同様にして比較例 2 の透明導電性フィルムを作製した。すなわち、PETフィルムの表面にアルゴンをプラズマイオン注入して比較例 2 の透明導電性フィルムとした。

10

【0200】

(比較例 3)

実施例 2 で得られた成形物のペルヒドロポリシラザンを含む層にアルゴン (Ar) をプラズマ生成ガスとして用いてプラズマ処理した。そのプラズマ処面に透明導電膜を形成して比較例 3 の透明導電性フィルムを作製した。プラズマ処理は、実施例で用いた装置の印加電圧を 0 kV としてプラズマイオン注入が起きない状態で行った。

【0201】

プラズマ処理の条件を以下に示す。

- ・プラズマ生成ガス：Ar
- ・ガス流量：100 sccm
- ・Duty比：0.5%
- ・繰り返し周波数：1000 Hz
- ・印加電圧：0 kV
- ・RF電源：周波 13.56 MHz、印加電力 1000 W
- ・チャンバー内圧：0.2 Pa
- ・パルス幅：5 μsec
- ・処理時間（イオン注入時間）：5 分間
- ・搬送速度：0.2 m/min.

20

【0202】

実施例 1 ~ 5、7 ~ 9、11、13 ~ 20 及び比較例 2 において、XPS (アルバックファイ社製) を用いて、表面から 10 nm 付近の元素分析測定を行うことにより、それぞれのイオンが注入されたことを確認した。

30

【0203】

なお、実施例 6 ではシラザン系化合物に含まれる窒素と注入された窒素イオンの区別が困難であり、実施例 10 及び実施例 12 の注入されたイオンを XPS で検出することはできないが、行った操作、他の実施例ではイオンが注入されたことが確認できたこと、ガスバリア性が向上したことなどを考慮すると、イオンが注入されたことは明らかである。

【0204】

下記表 1 に、各実施例、比較例において用いたポリシラザン化合物の種類、成形物を得る際の加熱時間 (分)、形成された層の膜厚 (nm)、用いたプラズマ生成ガス、印加電圧 (kV) をまとめて記載する。

40

【0205】

実施例 1 ~ 20、および比較例 1 ~ 3 で得られた比較例 1 の透明導電性フィルムにつき、水蒸気透過率と 550 nm における透過率 (%) を測定した。測定結果を下記第 1 表に示す。

【0206】

次に、実施例 1 ~ 20 および比較例 1 ~ 3 の透明導電性フィルムについて、シート抵抗値測定および湿熱試験に投入してシート抵抗値 (/) の変化の割合を調べた。結果を表 1 に示す。

50

【 0 2 0 7 】

表 1 から、実施例 1 ~ 2 0 の透明導電性フィルムは、比較例 1 ~ 3 の透明導電性フィルムに比して、水蒸気透過率が小さく、高いガスバリア性を有していた。また、湿熱試験後のシート抵抗値の変化は、実施例 1 ~ 2 0 の透明導電性フィルムは全て変化率が著しく小さく、一方、比較例 1 ~ 3 はいずれも湿熱条件でシート抵抗値が大幅に上昇した。これらのことから本発明で示したガスバリア層と透明導電膜の組み合わせは極めて安定なシート抵抗値を実現することができることがわかった。

【 0 2 0 8 】

【表 1】

第 1 表

	加熱時間 (分)	膜厚 (nm)	プラズマ生成ガス	印加電圧 (kV)	シラザン系化合物	存在割合 (%)			膜密度 (g/cm ³)	550nmにおける透過率 (%)	水蒸気透過率 (g/m ² /day)	シート抵抗値 (Ω/□)				
						酸素原子	窒素原子	ケイ素原子				初期: R ₀	60°C7日後	T ₁ = (R ₁ -R ₀)/R ₀	60°C90% RH7日後: R ₂	T ₂ = (R ₂ -R ₀)/R ₀
実施例1	1	60	Ar	-10	A	63.22	7.21	29.57	2.60	88.7	0.2	5.05.E+02	5.10.E+02	0.01	5.15.E+02	0.02
実施例2	5	60	Ar	-10	A	63.05	5.89	31.06	3.28	88.2	0.03	5.00.E+02	5.10.E+02	0.02	5.40.E+02	0.08
実施例3	5	100	Ar	-10	A	63.21	5.69	31.10	3.37	88.6	0.01	4.90.E+02	5.05.E+02	0.03	5.35.E+02	0.09
実施例4	5	150	Ar	-10	A	63.10	5.36	31.54	3.56	88.3	0.01	4.95.E+02	5.00.E+02	0.01	5.30.E+02	0.07
実施例5	20	60	Ar	-10	A	63.54	5.13	31.33	3.19	88.9	0.03	5.00.E+02	5.10.E+02	0.02	5.40.E+02	0.08
実施例6	5	60	N ₂	-10	A	69.51	1.40	29.09	3.32	87.5	0.04	4.95.E+02	5.10.E+02	0.03	5.40.E+02	0.09
実施例7	5	60	Ar	-5	A	67.68	2.47	29.85	2.76	88.0	0.05	5.10.E+02	5.15.E+02	0.01	5.25.E+02	0.03
実施例8	5	60	Ar	-15	A	69.01	0.15	30.84	3.02	88.1	0.01	5.00.E+02	5.15.E+02	0.03	5.30.E+02	0.06
実施例9	5	60	Ar	-10	B	60.58	5.21	34.21	2.54	88.5	0.07	5.15.E+02	5.15.E+02	0.00	5.40.E+02	0.05
実施例10	5	60	H ₂	-10	A	71.00	0.19	28.81	2.71	88.4	0.07	5.00.E+02	5.10.E+02	0.02	5.25.E+02	0.05
実施例11	5	60	O ₂	-10	A	68.21	2.22	29.57	3.15	87.9	0.05	5.00.E+02	5.10.E+02	0.02	5.25.E+02	0.05
実施例12	5	60	He	-10	A	71.60	0.68	27.72	2.63	88.0	0.05	5.00.E+02	5.20.E+02	0.04	5.30.E+02	0.06
実施例13	5	60	Ne	-10	A	70.22	1.67	28.11	2.70	88.3	0.05	5.15.E+02	5.15.E+02	0.00	5.25.E+02	0.02
実施例14	5	60	Xe	-10	A	65.82	4.73	29.45	2.91	87.9	0.07	5.10.E+02	5.20.E+02	0.02	5.50.E+02	0.08
実施例15	5	60	Kr	-10	A	66.80	3.59	29.61	2.89	88.4	0.08	4.95.E+02	5.15.E+02	0.04	5.35.E+02	0.08
実施例16	1	60	Ar	-10	A	63.22	7.21	29.57	2.60	83.2	0.12	4.90.E+02	5.20.E+02	0.06	5.40.E+02	0.10
実施例17	1	60	Ar	-10	A	63.12	7.35	29.53	2.58	88.0	0.08	5.40.E+01	5.50.E+01	0.02	6.00.E+01	0.11
実施例18	1	60	Ar	-10	A	63.33	7.29	29.38	2.62	89.5	0.12	5.40.E+01	5.60.E+01	0.02	6.20.E+01	0.13
実施例19	1	60	Ar	-10	A	62.81	7.11	30.08	2.63	89.3	0.09	6.20.E+01	6.20.E+01	0.00	9.00.E+01	0.45
実施例20	1	60	Ar	-10	A	63.54	7.21	29.25	2.67	90.8	0.13	6.80.E+01	6.90.E+01	0.01	8.20.E+01	0.21
比較例1	1	60	-	-	A	63.32	4.20	32.48	1.63	88.4	10.32	5.00.E+02	2.40.E+03	3.80	2.10.E+04	41.00
比較例2	-	-	Ar	-10	-	-	-	-	1.51	88.3	7.98	5.10.E+02	9.00.E+02	0.76	3.60.E+04	69.59
比較例3	5	60	Ar	0	A	57.11	12.86	30.03	2.21	88.6	12.58	5.00.E+02	3.20.E+03	5.40	2.80.E+04	55.00

【産業上の利用可能性】

【0209】

本発明の透明導電性フィルムは、フレキシブルなディスプレイ部材、太陽電池バックシ

ート等の電子デバイス部材として好適に用いることができる。

【0210】

本発明の製造方法によれば、優れたガスバリア性を有する本発明の透明導電性フィルムを安全に簡便に製造することができる。

【0211】

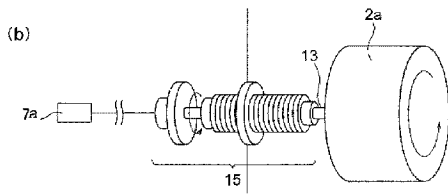
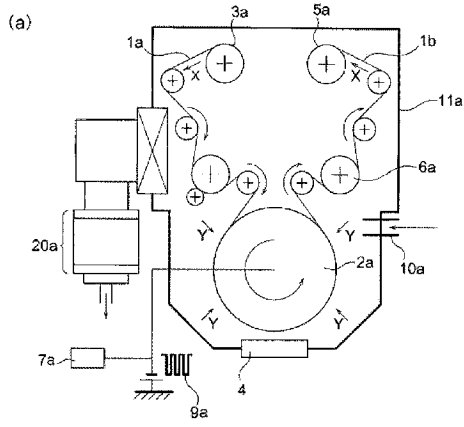
本発明の透明導電性フィルムは、優れたガスバリア性と透明性を有するため、ディスプレイ、太陽電池等の電子デバイスに好適に用いることができる。

【符号の説明】

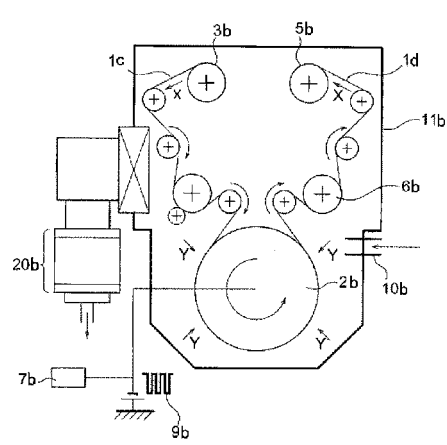
【0212】

- | | |
|----------------------|----|
| 1 a、1 c・・・フィルム | 10 |
| 1 b、1 d・・・フィルム | |
| 2 a、2 b・・・高電圧印加回転キャン | |
| 3 a、3 b・・・巻き出しロール | |
| 4・・・プラズマ放電用電極 | |
| 5 a、5 b・・・巻き取りロール | |
| 6 a、6 b・・・送り出し用ロール | |
| 7 a、7 b・・・高電圧パルス電源 | |
| 9 a、9 b・・・高電圧パルス | |
| 10 a、10 b・・・ガス導入口 | |
| 11 a、11 b・・・チャンバー | 20 |
| 13・・・中心軸 | |
| 15・・・高電圧導入端子 | |
| 20 a、20 b・・・ターボ分子ポンプ | |
| 100・・・透明導電性フィルム | |
| 110・・・基材 | |
| 120・・・ガスバリア層 | |
| 121・・・イオン注入領域 | |
| 130・・・透明導電膜 | |

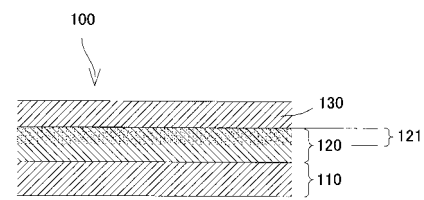
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (72)発明者 鈴木 悠太
東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内
- (72)発明者 岩屋 渉
東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内
- (72)発明者 永縄 智史
東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内

審査官 星 功介

- (56)参考文献 特開2008-235165(JP,A)
特開平09-237159(JP,A)
特開2008-204683(JP,A)
特開2006-070238(JP,A)
特開2007-237588(JP,A)
国際公開第2010/107018(WO,A1)
国際公開第2010/021326(WO,A1)
国際公開第2010/067857(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00
C23C 14/00-14/58
H01B 5/00-5/16, 13/00-13/34