



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0094647  
(43) 공개일자 2020년08월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01B 5/14 (2006.01) B32B 27/08 (2006.01)  
B32B 27/18 (2006.01) C08J 7/044 (2020.01)  
C08K 3/22 (2006.01) H01B 1/08 (2006.01)  
H01B 1/20 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01B 5/14 (2020.05)  
B32B 27/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0003613
- (22) 출원일자 2020년01월10일  
심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장  
JP-P-2019-014235 2019년01월30일 일본(JP)

- (71) 출원인  
닛토텐코 가부시키키가이샤  
일본국 오사카후 이바라키시 시모호츠미 1-1-2
- (72) 발명자  
가지하라 다이스케  
일본국 오사카후 이바라키시 시모호츠미 1-1-2 닛  
토텐코 가부시키키가이샤  
후지노 노조미  
일본국 오사카후 이바라키시 시모호츠미 1-1-2 닛  
토텐코 가부시키키가이샤
- (74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 4 항

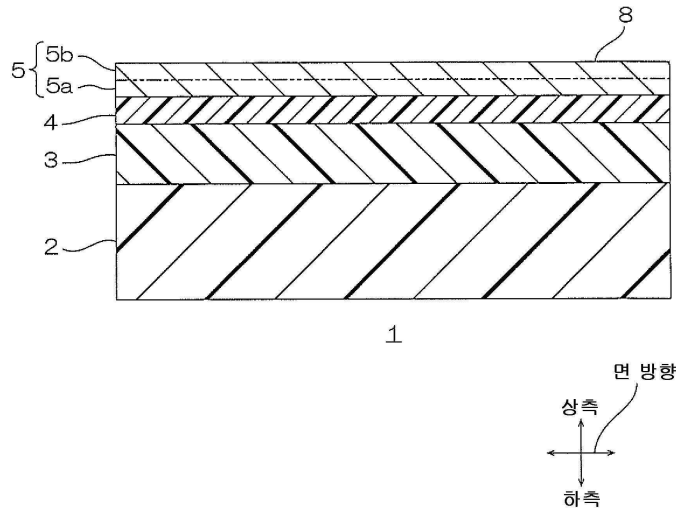
(54) 발명의 명칭 투명 도전성 필름

(57) 요약

(과제) 저온에서 그리고 단시간에 결정 전화 가능한 투명 도전성 필름을 제공하는 것.

(해결 수단) 투명 도전성 필름 (1) 은, 투명 기재 (2) 와 비정질 투명 도전층 (5) 을 구비하고, 투명 기재 (2) 는, 시클로올레핀계 수지를 함유하고, 비정질 투명 도전층 (5) 은, 결정질로의 전화가 가능하고, 비정질 투명 도전층 (5) 의 홀 이동도가, 25.0 (cm<sup>2</sup>/V·s) 을 초과하고, 비정질 투명 도전층 (5) 을 결정 전화한 후의 결정질 투명 도전층 (6) 의 홀 이동도가, 비정질 투명 도전층 (5) 의 홀 이동도보다 크다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B32B 27/18* (2013.01)

*C08J 7/044* (2020.01)

*C08K 3/22* (2013.01)

*H01B 1/08* (2013.01)

*H01B 1/20* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

투명 기재와, 투명 기재의 두께 방향 일방측에 배치되는 비정질 투명 도전층을 구비하고,  
 상기 투명 기재는, 시클로올레핀계 수지를 함유하고,  
 상기 비정질 투명 도전층은, 결정질로의 전화가 가능하고,  
 상기 비정질 투명 도전층의 홀 이동도가, 25.0 (cm<sup>2</sup>/V·s) 을 초과하고,  
 상기 비정질 투명 도전층을 결정 전화한 후의 결정질 투명 도전층의 홀 이동도가, 상기 비정질 투명 도전층의 홀 이동도보다 큰 것을 특징으로 하는, 투명 도전성 필름.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,  
 상기 결정질 투명 도전층의 캐리어 밀도가, 90.0 × 10<sup>19</sup> (/cm<sup>3</sup>) 미만인 것을 특징으로 하는, 투명 도전성 필름.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,  
 상기 비정질 투명 도전층이, 인듐계 무기 산화물을 함유하는 것을 특징으로 하는, 투명 도전성 필름.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서,  
 상기 비정질 투명 도전층이, 인듐에 대한 불순물 무기 원소의 질량비가 0.05 이상인 제 1 영역과, 인듐에 대한 불순물 무기 원소의 질량비가 0.05 미만인 제 2 영역을 두께 방향으로 구비하는 것을 특징으로 하는, 투명 도전성 필름.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 투명 도전성 필름, 상세하게는, 광학 용도에 바람직하게 사용되는 투명 도전성 필름에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 종래, 인듐 주석 복합 산화물로 이루어지는 투명 도전층을 구비하는 투명 도전성 필름이, 화상 표시 장치 내의 터치 패널용 기재 등에 사용된다.

[0003] 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 고분자 필름과, 인듐-주석 복합 산화물로 이루어지는 비정질 투명 도전층을 구비하는 투명 도전성 필름이 개시되어 있다. 특허문헌 1 의 투명 도전성 필름에서는, 고분자 필름 기재로서, 내열성 및 기계적 강도가 우수한 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 필름이 사용되고 있다. 그리고, 150 °C 60 분의 고온 처리로, 비정질 투명 도전층을 결정 전화하여, 투명 도전성 필름의 도전성을 향상시키고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2017-71850호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0005] 그런데, 최근, 투명성이 높고, 복굴절률이 낮기 때문에, 폴리시클로올레핀 (COP) 필름을 투명 기체에 사용한 투명 도전성 필름의 요구가 높아지고 있다.
- [0006] 그러나, COP 필름은, PET 필름과 비교하여, 내열성이 낮고, 또한, 열 팽창하기 쉽다. 그 때문에, 150 ℃ 의 고온에서 60 분의 장시간 동안의 가열 처리를 실시하면, COP 필름은, 용해 등의 열 손상이 발생하거나, COP 필름의 열 팽창에 의해, 그 상층에 배치되는 ITO 에 크랙이 발생하는 경우가 있다. 따라서, 비정질 투명 도전층을 결정 전회시킬 때에, 가능한 한 저온에서 또한 단시간에 가열 처리하는 것이 요구되고 있다.
- [0007] 본 발명은, 저온 그리고 단시간에 결정 전회 가능한 투명 도전성 필름을 제공하는 것에 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0008] 본 발명 [1] 은, 투명 기체와, 투명 기체의 두께 방향 일방측에 배치되는 비정질 투명 도전층을 구비하고, 상기 투명 기체는, 시클로올레핀계 수지를 함유하고, 상기 비정질 투명 도전층은, 결정질로의 전회가 가능하고, 상기 비정질 투명 도전층의 홀 이동도가, 25.0 (cm<sup>2</sup>/V · s) 을 초과하고, 상기 비정질 투명 도전층을 결정 전회한 후의 결정질 투명 도전층의 홀 이동도가, 상기 비정질 투명 도전층의 홀 이동도보다 큰, 투명 도전성 필름을 포함한다.
- [0009] 본 발명 [2] 는, 상기 결정질 투명 도전층의 캐리어 밀도가, 90.0 × 10<sup>19</sup> (/cm<sup>3</sup>) 미만인, [1] 에 기재된 투명 도전성 필름을 포함한다.
- [0010] 본 발명 [3] 은, 상기 비정질 투명 도전층이, 인듐계 무기 산화물을 함유하는, [1] 또는 [2] 에 기재된 투명 도전성 필름을 포함한다.
- [0011] 본 발명 [4] 는, 상기 비정질 투명 도전층이, 인듐에 대한 불순물 무기 원소의 질량비가 0.05 이상인 제 1 영역과, 인듐에 대한 불순물 무기 원소의 질량비가 0.05 미만인 제 2 영역을 두께 방향으로 구비하는, [3] 에 기재된 투명 도전성 필름을 포함한다.

**발명의 효과**

- [0012] 본 발명의 투명 도전성 필름에 의하면, 저온 그리고 단시간에, 비정질 투명 도전층을 결정 전회시킬 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0013] 도 1 은 본 발명의 투명 도전성 필름의 일 실시형태의 단면도를 나타낸다.  
 도 2 는 도 1 에 나타내는 투명 도전성 필름을 결정 전회한 결정질 투명 도전성 필름의 단면도를 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0014] <일 실시형태>
- [0015] 도 1 ~ 도 2 를 참조하여, 본 발명의 투명 도전성 필름 (1) 의 일 실시형태를 설명한다.
- [0016] 도 1 에 있어서, 지면 상하 방향은, 상하 방향 (두께 방향, 제 1 방향) 으로서, 지면 상측이, 상측 (두께 방향 일방측, 제 1 방향 일방측), 지면 하측이, 하측 (두께 방향 타방측, 제 1 방향 타방측) 이다. 또한, 지면 좌우 방향 및 깊이 방향은, 상하 방향에 직교하는 면 방향이다. 구체적으로는, 각 도면의 방향 화살표에 준거한다.
- [0017] 1. 투명 도전성 필름
- [0018] 투명 도전성 필름 (1) 은, 소정 두께를 갖는 필름 형상 (시트 형상을 포함한다) 을 갖고, 두께 방향과 직교하는 소정 방향 (면 방향) 으로 연장되고, 평탄한 상면 및 평탄한 하면을 갖는다. 투명 도전성 필름 (1) 은, 예를 들어, 화상 표시 장치에 구비되는 터치 패널용 기체 등의 일 부품이고, 요컨대, 화상 표시 장치는 아니다. 즉, 투명 도전성 필름 (1) 은, 화상 표시 장치 등을 제작하기 위한 부품으로, LCD 모듈 등의 화상 표시 소자를 포함하지 않고, 후술하는 투명 기체 (2) 와 하드 코트층 (3) 과 광학 조정층 (4) 과 비정질 투명 도전층 (5)

을 포함하고, 부품 단독으로 유통하여, 산업상 이용 가능한 디바이스이다.

- [0019] 구체적으로는, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 투명 도전성 필름 (1) 은, 투명 기재 (2) 와, 투명 기재 (2) 의 상면 (두께 방향 일방면) 에 배치되는 하드 코트층 (3) 과, 하드 코트층 (3) 의 상면에 배치되는 광학 조정층 (4) 과, 광학 조정층 (4) 의 상면에 배치되는 비정질 투명 도전층 (5) 을 구비한다. 보다 구체적으로는, 투명 도전성 필름 (1) 은, 투명 기재 (2) 와, 하드 코트층 (3) 과, 광학 조정층 (4) 과, 투명 도전층 (5) 을 이 순서로 구비한다. 투명 도전성 필름 (1) 은, 바람직하게는, 투명 기재 (2), 하드 코트층 (3), 광학 조정층 (4) 및 투명 도전층 (5) 으로 이루어진다. 또한, 투명 도전성 필름 (1) 은, 광 투과성 도전 필름이다.
- [0020] 2. 투명 기재
- [0021] 투명 기재 (2) 는, 투명 도전성 필름 (1) 의 기계 강도를 확보하기 위한 투명한 기재이다. 즉, 투명 기재 (2) 는, 비정질 투명 도전층 (5) 을, 하드 코트층 (3) 및 광학 조정층 (4) 과 함께 지지하고 있다.
- [0022] 투명 기재 (2) 는, 투명 도전성 필름 (1) 의 최하층으로서, 필름 형상을 갖는다. 투명 기재 (2) 는, 하드 코트층 (3) 의 하면 전체면에, 하드 코트층 (3) 의 하면과 접촉하도록 배치되어 있다.
- [0023] 투명 기재 (2) 는, 시클로올레핀계 수지를 함유한다. 바람직하게는, 투명 기재 (2) 는, 시클로올레핀계 수지로 형성되어 있는 시클로올레핀계 필름이다. 이에 의해, 투명 도전성 필름 (1) 의 투명성을 높게 할 수 있고, 또한, 복굴절률을 낮게 할 수 있다. 더하여, 시클로올레핀계 필름에는, 결정 전화의 속도를 느리게 하는 불순물 (수분 등) 의 양이 적기 때문에, 폴리에틸렌테레프탈레이트계 필름 등의 다른 투명 기재와 비교하여, 단시간에 비정질 투명 도전층 (5) 을 결정 전화시킬 수 있다.
- [0024] 시클로올레핀계 수지는, 시클로올레핀 모노머를 중합하여 얻어지고, 주사슬의 반복 단위 중에 지환 구조를 갖는 고분자이다. 시클로올레핀계 수지는, 바람직하게는, 비정질 시클로올레핀계 수지이다.
- [0025] 시클로올레핀계 수지로는, 예를 들어, 시클로올레핀 모노머로 이루어지는 시클로올레핀 호모 폴리머 (COP), 시클로올레핀 모노머와, 에틸렌 등의 올레핀 등의 공중합체로 이루어지는 시클로올레핀 코폴리머 (COC) 등을 들 수 있다.
- [0026] 시클로올레핀 모노머로는, 예를 들어, 노르보르넨, 메틸노르보르넨, 디메틸노르보르넨, 에틸리텐노르보르넨, 부틸노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 디하이드로디시클로펜타디엔, 테트라시클로도데센, 트리시클로펜타디엔 등의 단고리형 올레핀, 예를 들어, 시클로부텐, 시클로펜텐, 시클로옥타디엔, 시클로옥타트리엔 등의 단고리형 올레핀 등을 들 수 있다. 이들 시클로올레핀은, 단독 사용 또는 2 종 이상 병용할 수 있다.
- [0027] 투명 기재 (2) 의 전광선 투과율 (JIS K 7375-2008) 은, 예를 들어, 80 % 이상, 바람직하게는, 85 % 이상이다.
- [0028] 투명 기재 (2) 의 두께는, 기계적 강도, 투명 도전성 필름 (1) 을 터치 패널용 필름으로 했을 때의 타점 특성 등의 관점에서, 예를 들어, 2  $\mu\text{m}$  이상, 바람직하게는, 20  $\mu\text{m}$  이상이고, 또한, 예를 들어, 300  $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는, 150  $\mu\text{m}$  이하이다. 투명 기재 (2) 의 두께는, 예를 들어, 마이크로 게이지식 두께계를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0029] 3. 하드 코트층
- [0030] 하드 코트층 (3) 은, 투명 도전성 필름 (1) 을 제조할 때에, 투명 기재 (2) 에 흠집이 발생하는 것을 억제하기 위한 보호층이다. 또한, 복수의 투명 도전성 필름 (1) 을 적층한 경우에, 비정질 투명 도전층 (5) 에 굽힌 흠집이 발생하는 것을 억제하기 위한 내찰상층이다.
- [0031] 하드 코트층 (3) 은, 필름 형상을 갖는다. 하드 코트층 (3) 은, 투명 기재 (2) 의 상면 전체면에, 투명 기재 (2) 의 상면에 접촉하도록, 배치되어 있다. 보다 구체적으로는, 하드 코트층 (3) 은, 투명 기재 (2) 와 광학 조정층 (4) 사이에, 투명 기재 (2) 의 상면 및 광학 조정층 (4) 의 하면에 접촉하도록, 배치되어 있다.
- [0032] 하드 코트층 (3) 은, 하드 코트 조성물로 형성되어 있다. 하드 코트 조성물은, 수지를 함유하고, 바람직하게는, 수지로 이루어진다.
- [0033] 수지로는, 예를 들어, 경화성 수지, 열 가소성 수지 (예를 들어, 폴리올레핀 수지) 등을 들 수 있고, 바람직하게는, 경화성 수지를 들 수 있다.
- [0034] 경화성 수지로는, 예를 들어, 활성 에너지선 (구체적으로는, 자외선, 전자선 등) 의 조사에 의해 경화하는 활성

에너지선 경화성 수지, 예를 들어, 가열에 의해 경화하는 열 경화성 수지 등을 들 수 있고, 바람직하게는, 활성 에너지선 경화성 수지를 들 수 있다.

- [0035] 활성 에너지선 경화성 수지는, 예를 들어, 분자 중에 중합성 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 관능기를 갖는 폴리머를 들 수 있다. 그러한 관능기로는, 예를 들어, 비닐기, (메트)아크릴로일기 (메타크릴로일기 및/또는 아크릴로일기) 등을 들 수 있다.
- [0036] 활성 에너지선 경화성 수지로는, 구체적으로는, 예를 들어, 우레탄아크릴레이트, 에폭시아크릴레이트 등의 (메트)아크릴계 자외선 경화성 수지를 들 수 있다.
- [0037] 또한, 활성 에너지선 경화성 수지 이외의 경화성 수지로는, 예를 들어, 우레탄 수지, 멜라민 수지, 알키드 수지, 실록산계 폴리머, 유기 실란 촉합물 등의 열 경화성 수지를 들 수 있다.
- [0038] 수지는, 단독 사용 또는 2 종 이상 병용할 수 있다.
- [0039] 하드 코트 조성물은, 입자를 함유할 수도 있다. 이에 의해, 하드 코트층 (3) 을, 내블로킹 특성을 갖는 안티 블로킹층으로 할 수 있다.
- [0040] 입자로는, 무기 입자, 유기 입자 등을 들 수 있다. 무기 입자로는, 예를 들어, 실리카 입자, 예를 들어, 산화지르코늄, 산화티탄, 산화아연, 산화주석 등으로 이루어지는 금속 산화물 입자, 예를 들어, 탄산칼슘 등의 탄산염 입자 등을 들 수 있다. 유기 입자로는, 예를 들어, 가교 아크릴 수지 입자 등을 들 수 있다. 입자는, 단독 사용 또는 2 종 이상 병용할 수 있다.
- [0041] 하드 코트 조성물은, 추가로, 레벨링제, 텍소트로피제, 대전 방지제 등의 공지된 첨가제를 함유할 수 있다.
- [0042] 하드 코트층 (3) 의 두께는, 내찰상성의 관점에서, 예를 들어, 0.1  $\mu\text{m}$  이상, 바람직하게는, 0.5  $\mu\text{m}$  이상이고, 또한, 예를 들어, 10  $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는, 3  $\mu\text{m}$  이하이다. 하드 코트층 (3) 의 두께는, 예를 들어, 투과형 전자 현미경을 사용하여, 단면 관찰에 의해 측정할 수 있다.
- [0043] 4. 광학 조정층
- [0044] 광학 조정층 (4) 은, 비정질 투명 도전층 (5) 의 패턴의 시인을 억제하면서, 투명 도전성 필름 (1) 이 우수한 투명성을 확보하기 위해서, 투명 도전성 필름 (1) 의 광학 물성 (예를 들어, 굴절률) 을 조정하는 층이다.
- [0045] 광학 조정층 (4) 은, 필름 형상을 갖고, 하드 코트층 (3) 의 상면 전체면에, 하드 코트층 (3) 의 상면에 접촉하도록, 배치되어 있다. 보다 구체적으로는, 광학 조정층 (4) 은, 하드 코트층 (3) 과 비정질 투명 도전층 (5) 사이에, 하드 코트층 (3) 의 상면 및 비정질 투명 도전층 (5) 의 하면에 접촉하도록, 배치되어 있다.
- [0046] 광학 조정층 (4) 은, 광학 조정 조성물로 형성되어 있다. 광학 조정 조성물은, 수지를 함유하고, 바람직하게는, 수지 및 입자를 함유한다.
- [0047] 수지로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 하드 코트 조성물에서 예시한 수지를 들 수 있다. 바람직하게는, 경화성 수지, 보다 바람직하게는, 활성 에너지선 경화성 수지, 더욱 바람직하게는, (메트)아크릴계 자외선 경화성 수지를 들 수 있다.
- [0048] 수지의 함유 비율은, 광학 조정 조성물에 대하여, 예를 들어, 10 질량% 이상, 바람직하게는, 25 질량% 이상이고, 또한, 예를 들어, 95 질량% 이하, 바람직하게는, 60 질량% 이하이다.
- [0049] 입자로는, 광학 조정층이 요구하는 굴절률에 따라 바람직한 재료를 선택할 수 있고, 예를 들어, 하드 코트 조성물에서 예시한 입자를 들 수 있다. 굴절률의 관점에서, 바람직하게는, 무기 입자, 보다 바람직하게는, 금속 산화물 입자, 더욱 바람직하게는, 산화지르코늄 입자 ( $\text{ZrO}_2$ ) 를 들 수 있다.
- [0050] 입자의 함유 비율은, 광학 조정 조성물에 대하여, 예를 들어, 5 질량% 이상, 바람직하게는, 40 질량% 이상이고, 또한, 예를 들어, 90 질량% 이하, 바람직하게는, 75 질량% 이하이다.
- [0051] 광학 조정 조성물은, 추가로, 레벨링제, 텍소트로피제, 대전 방지제 등의 공지된 첨가제를 함유할 수 있다.
- [0052] 광학 조정층 (4) 의 굴절률은, 예를 들어, 1.40 이상, 바람직하게는, 1.55 이상이고, 또한, 예를 들어, 1.80 이하, 바람직하게는, 1.70 이하이다. 굴절률은, 예를 들어, 아베 굴절률계에 의해 측정할 수 있다.
- [0053] 광학 조정층 (4) 의 두께는, 예를 들어, 5 nm 이상, 바람직하게는, 10 nm 이상이고, 또한, 예를 들어, 200 nm 이하, 바람직하게는, 100 nm 이하이다. 광학 조정층 (4) 의 두께는, 예를 들어, 투과형 전자 현미경을 사용

하여, 단면 관찰에 의해 측정할 수 있다.

- [0054] 5. 비정질 투명 도전층
- [0055] 비정질 투명 도전층 (5) 은, 필요에 따라 결정화하고, 패터닝에 의해, 원하는 패턴 (예를 들어, 전극 패턴이나 배선 패턴) 으로 형성하기 위한 투명한 도전층이다.
- [0056] 비정질 투명 도전층 (5) 은, 투명 도전성 필름 (1) 의 최상층으로서, 필름 형상을 갖는다. 비정질 투명 도전층 (5) 은, 광학 조정층 (4) 의 상면 전체면에, 광학 조정층 (4) 의 상면에 접촉하도록, 배치되어 있다.
- [0057] 비정질 투명 도전층 (5) 의 재료로는, 예를 들어, 인듐계 무기 산화물, 안티몬계 무기 산화물 등을 들 수 있고, 바람직하게는, 인듐계 무기 산화물을 들 수 있다.
- [0058] 비정질 투명 도전층 (5) 의 재료에는, 바람직하게는, Sn, Zn, Ga, Ti, Si, Zr, Mg, Al, Au, Ag, Cu, Pd, W, Fe, Pb, Ni, Nb, Cr 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 불순물 무기 원소가 포함되어 (도프되어) 있다. 불순물 무기 원소로는, 바람직하게는, Sn 을 들 수 있다.
- [0059] 불순물 무기 원소를 함유하는 무기 산화물로는, 예를 들어, 인듐계 무기 산화물의 경우에는, 인듐 주석 복합 산화물 (ITO) 을 들 수 있고, 예를 들어, 안티몬계 무기 산화물의 경우에는, 안티몬 주석 복합 산화물 (ATO) 을 들 수 있다. 바람직하게는, ITO 를 들 수 있다.
- [0060] 비정질 투명 도전층 (5) 이 ITO 로 형성되어 있는 경우, 비정질 투명 도전층 (5) 전체에 있어서, 산화주석 (SnO<sub>2</sub>) 함유량은, 산화주석 및 산화인듐 (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 의 합계량에 대하여, 예를 들어, 0.5 질량% 이상, 바람직하게는, 3 질량% 이상이고, 또한, 예를 들어, 15 질량% 이하, 바람직하게는, 13 질량% 이하이다.
- [0061] 비정질 투명 도전층 (5) 은, 단층으로 구성되어 있어도 되고, 또는, 복수의 층 (두께 방향 영역) 으로 구성되어 있어도 된다. 층수는 한정적이지 아니고, 예를 들어, 2 층 이상, 5 층 이하를 들 수 있고, 바람직하게는, 2 층을 들 수 있다.
- [0062] 바람직하게는, 비정질 투명 도전층 (5) 은, 복수의 층으로 구성되어 있다.
- [0063] 구체적으로는, 도 1 의 가상선이 나타내는 바와 같이, 예를 들어, 비정질 투명 도전층 (5) 은, 제 1 층 (제 1 영역의 일례) (5a) 과, 제 1 층 (5a) 의 상측에 배치되는 제 2 층 (제 2 영역의 일례) (5b) 을 구비한다.
- [0064] 제 1 층 (5a) 및 제 2 층 (5b) 은, 바람직하게는, 모두, 불순물 무기 원소를 함유하는 무기 산화물로 형성되어 있고, 바람직하게는, 모두, 불순물 무기 원소를 함유하는 인듐계 무기 산화물로 형성되어 있고, 더욱 바람직하게는, 모두, ITO 로 형성되어 있다.
- [0065] 또한, 이 경우, 투명 기재 (2) 로부터 가장 떨어져 있는 층 (즉, 제 2 층 (5b)) 의 인듐에 대한 불순물 무기 원소 (바람직하게는, Sn) 의 질량비가, 비정질 투명 도전층 (5) 을 구성하는 복수의 층 (즉, 제 1 층 (5a) 및 제 2 층 (5b)) 중에서, 바람직하게는, 최대가 아니고, 보다 바람직하게는, 최소이다. 즉, 비정질 투명 도전층 (5) 이, 제 1 층 (5a) 및 제 2 층 (5b) 으로 이루어지는 경우, 제 2 층 (5b) 의 인듐에 대한 불순물 무기 원소의 질량비는, 제 1 층 (5a) 의 인듐에 대한 불순물 무기 원소의 질량비보다 작다.
- [0066] 구체적으로는, 제 1 층 (5a) 은, 바람직하게는, 인듐에 대한 불순물 무기 원소의 질량비가 0.05 이상이고, 제 2 층 (5b) 은, 바람직하게는, 인듐에 대한 불순물 무기 원소의 질량비가 0.05 미만이다. 이에 의해, 보다 확실하게 저온 그리고 단시간에, 비정질 투명 도전층 (5) 의 결정 전화를 가능하게 할 수 있다.
- [0067] 보다 구체적으로는, 제 1 층 (5a) 이, ITO 로 형성되어 있는 경우, 제 1 층 (5a) 에 있어서, 산화주석 (SnO<sub>2</sub>) 함유량은, 산화주석 및 산화인듐 (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 의 합계량에 대하여, 예를 들어, 3 질량% 이상, 바람직하게는, 8 질량% 이상이고, 또한, 예를 들어, 15 질량% 이하, 바람직하게는, 13 질량% 이하이다. 제 1 층 (5a) 의 산화주석의 함유량이, 투명성이나 표면 저항의 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0068] 제 2 층 (5b) 이, ITO 로 형성되어 있는 경우, 제 2 층 (5b) 에 있어서, 산화주석 (SnO<sub>2</sub>) 함유량은, 산화주석 및 산화인듐 (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 의 합계량에 대하여, 예를 들어, 0.1 질량% 이상, 바람직하게는, 2 질량% 이상이고, 또한, 예를 들어, 8 질량% 미만, 바람직하게는, 5 질량% 미만이다. 제 2 층 (5b) 의 산화주석의 함유량이 상기 범위 내이면, 비정질 투명 도전층 (5) 의 결정 전화를 용이하게 할 수 있다.
- [0069] 비정질 투명 도전층 (5) 에 있어서의, 제 1 층 (5a) 의 두께 방향의 비율은, 예를 들어, 40 % 이상, 바람직하

게는, 50 % 이상, 보다 바람직하게는, 60 % 이상이고, 또한, 예를 들어, 99 % 이하, 바람직하게는, 95 % 이하, 보다 바람직하게는, 90 % 이하, 더욱 바람직하게는, 80 % 이하이다. 구체적으로는, 제 1 층 (5a) 의 두께는, 예를 들어, 5 nm 이상, 바람직하게는, 10 nm 이상, 보다 바람직하게는, 20 nm 이상이고, 또한, 예를 들어, 285 nm 이하, 바람직하게는, 180 nm 이하, 보다 바람직하게는, 100 nm 이하, 더욱 바람직하게는, 38 nm 이하이다.

[0070] 비정질 투명 도전층 (5) 에 있어서의, 제 2 층 (5b) 의 두께 방향의 비율은, 예를 들어, 1 % 이상, 바람직하게는, 3 % 이상, 보다 바람직하게는, 5 % 이상, 더욱 바람직하게는, 10 % 이상, 특히 바람직하게는, 20 % 이상이고, 또한, 예를 들어, 60 % 이하, 바람직하게는, 50 % 이하, 보다 바람직하게는, 40 % 이하이다. 구체적으로는, 제 2 층 (5b) 의 두께는, 예를 들어, 1 nm 이상, 바람직하게는, 3 nm 이상이고, 또한, 예를 들어, 40 nm 이하, 바람직하게는, 20 nm 이하, 보다 바람직하게는, 10 nm 이하이다.

[0071] 비정질 투명 도전층 (5) 의 총두께는, 예를 들어, 10 nm 이상, 바람직하게는, 15 nm 이상이고, 또한, 예를 들어, 300 nm 이하, 바람직하게는, 180 nm 이하, 보다 바람직하게는, 100 nm 이하, 더욱 바람직하게는, 60 nm 이하, 특히 바람직하게는, 40 nm 미만이다. 비정질 투명 도전층 (5) 의 두께는, 예를 들어, 투과형 전자 현미경을 사용하여, 단면 관찰에 의해 측정할 수 있다.

[0072] 비정질 투명 도전층 (5) 은, 비정질이다.

[0073] 투명 도전층이 비결정질인지 결정질인지는, 예를 들어, 투명 도전층이 ITO 층인 경우에는, 20 °C 의 염산 (농도 5 질량%) 에 15 분간 침지시킨 후, 수세·건조시키고, 15 mm 정도의 사이의 단자간 저항을 측정함으로써 판단할 수 있다. 본 명세서에 있어서는, 염산 (20 °C, 농도 : 5 질량%) 에 대한 침지·수세·건조 후에, 15 mm 사이의 단자간 저항이 10 kΩ 를 초과하는 경우, ITO 층이 비정질이라고 하고, 15 mm 사이의 단자간 저항이 10 kΩ 이하인 경우, ITO 층이 결정질이라고 한다.

[0074] 6. 투명 도전성 필름의 제조 방법

[0075] 이어서, 투명 도전성 필름 (1) 을 제조하는 방법을 설명한다. 투명 도전성 필름 (1) 을 제조하려면, 예를 들어, 투명 기재 (2) 의 상면 (두께 방향 일방면) 에, 하드 코트층 (3), 광학 조정층 (4) 및 비정질 투명 도전층 (5) 을 이 순서로 형성한다. 이하, 상세히 서술한다.

[0076] 먼저, 공지 또는 시판되는 투명 기재 (2) 를 준비한다.

[0077] 그 후, 필요에 따라, 투명 기재 (2) 와 하드 코트층 (3) 의 밀착성의 관점에서, 투명 기재 (2) 에, 예를 들어, 스퍼터링, 코로나 방전, 화염, 자외선 조사, 전자선 조사, 화성, 산화 등의 에칭 처리나 하도 처리를 실시할 수 있다. 또한, 용제 세정, 초음파 세정 등에 의해 투명 기재 (2) 를 세진, 청정화할 수 있다.

[0078] 이어서, 투명 기재 (2) 의 상면에, 하드 코트층 (3) 을 형성한다. 예를 들어, 투명 기재 (2) 의 상면에 하드 코트 조성물을 습식 도공함으로써, 투명 기재 (2) 의 상면에 하드 코트층 (3) 을 형성한다.

[0079] 구체적으로는, 예를 들어, 하드 코트 조성물을 용매로 희석한 용액 (바니시) 을 조제하고, 계속해서, 하드 코트 조성물 용액을 투명 기재 (2) 의 상면에 도포하여, 건조시킨다.

[0080] 용매로는, 예를 들어, 유기 용매, 수계 용매 (구체적으로는, 물) 등을 들 수 있고, 바람직하게는, 유기 용매를 들 수 있다. 유기 용매로는, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 등의 알코올 화합물, 예를 들어, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤 화합물, 예를 들어, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르 화합물, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 에테르 화합물, 예를 들어, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 화합물 등을 들 수 있다. 이들 용매는, 단독 사용 또는 2 종 이상 병용할 수 있다.

[0081] 하드 코트 조성물 용액에 있어서의 고형분 농도는, 예를 들어, 1 질량% 이상, 바람직하게는, 10 질량% 이상이고, 또한, 예를 들어, 30 질량% 이하, 바람직하게는, 20 질량% 이하이다.

[0082] 도포 방법은, 하드 코트 조성물 용액 및 투명 기재 (2) 에 따라 적절히 선택할 수 있다. 도포 방법으로는, 예를 들어, 딥 코트법, 에어 나이프 코트법, 커튼 코트법, 롤러 코트법, 와이어 바 코트법, 그라비아 코트법, 익스트루전 코트법 등을 들 수 있다.

[0083] 건조 온도는, 예를 들어, 50 °C 이상, 바람직하게는, 70 °C 이상이고, 예를 들어, 200 °C 이하, 바람직하게는, 100 °C 이하이다.

- [0084] 건조 시간은, 예를 들어, 0.5 분 이상, 바람직하게는, 1 분 이상이고, 예를 들어, 60 분 이하, 바람직하게는, 20 분 이하이다.
- [0085] 그 후, 하드 코트 조성물이 활성 에너지선 경화성 수지를 함유하는 경우에는, 하드 코트 조성물 용액의 건조 후에, 활성 에너지선을 조사함으로써, 활성 에너지선 경화성 수지를 경화시킨다.
- [0086] 또한, 하드 코트 조성물이 열 경화성 수지를 함유하는 경우에는, 이 건조 공정에 의해, 용매의 건조와 함께, 열 경화성 수지를 열 경화시킬 수 있다.
- [0087] 이어서, 하드 코트층 (3) 의 상면에, 광학 조정층 (4) 을 형성한다. 예를 들어, 하드 코트층 (3) 의 상면에 광학 조정 조성물을 습식 도공함으로써, 하드 코트층 (3) 의 상면에 광학 조정층 (4) 을 형성한다.
- [0088] 구체적으로는, 예를 들어, 광학 조정 조성물을 용매로 희석한 용액 (바니시) 을 조제하고, 계속해서, 광학 조정 조성물 용액을 하드 코트층 (3) 의 상면에 도포하여, 건조시킨다.
- [0089] 광학 조정 조성물의 조제, 도포, 건조 등의 조건은, 하드 코트 조성물에서 예시한 조제, 도포, 건조 등의 조건과 동일하게 할 수 있다.
- [0090] 또한, 광학 조정 조성물이 활성 에너지선 경화성 수지를 함유하는 경우에는, 광학 조정 조성물 용액의 건조 후에, 활성 에너지선을 조사함으로써, 활성 에너지선 경화성 수지를 경화시킨다.
- [0091] 또한, 광학 조정 조성물이 열 경화성 수지를 함유하는 경우에는, 이 건조 공정에 의해, 용매의 건조와 함께, 열 경화성 수지를 열 경화시킬 수 있다.
- [0092] 이어서, 광학 조정층 (4) 의 상면에, 비정질 투명 도전층 (5) 을 형성한다. 예를 들어, 건식 방법에 의해, 광학 조정층 (4) 의 상면에 비정질 투명 도전층 (5) 을 형성한다.
- [0093] 건식 방법으로는, 예를 들어, 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 스퍼터링법을 들 수 있다. 이 방법에 의해 박막의 비정질 투명 도전층 (5) 을 형성할 수 있다.
- [0094] 스퍼터링법으로는, 예를 들어, 2 극 스퍼터링법, ECR (전자 사이클로트론 공명) 스퍼터링법, 마그네트론 스퍼터링법, 이온 빔 스퍼터링법 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 마그네트론 스퍼터링법을 들 수 있다.
- [0095] 스퍼터링법에 사용하는 전원은, 예를 들어, 직류 (DC) 전원, 교류 중주파 (AC/MF) 전원, 고주파 (RF) 전원, 직류 전원을 중첩한 고주파 전원 중 어느 것이어도 된다.
- [0096] 스퍼터링법을 채용하는 경우, 타깃재로는, 비정질 투명 도전층 (5) 을 구성하는 상기 서술한 무기물을 들 수 있고, 바람직하게는, ITO 를 들 수 있다. ITO 의 산화주석 농도는, ITO 층의 내구성, 결정화 등의 관점에서, 예를 들어, 0.5 질량% 이상, 바람직하게는, 3 질량% 이상이고, 또한, 예를 들어, 15 질량% 이하, 바람직하게는, 13 질량% 이하이다.
- [0097] 스퍼터 가스로는, 예를 들어, Ar 등의 불활성 가스를 들 수 있다. 또한, 바람직하게는, 산소 가스 등의 반응성 가스를 병용한다. 반응성 가스를 병용하는 경우에 있어서, 불활성 가스에 대한 반응성 가스의 유량비는, 예를 들어, 0.0010 이상, 0.0100 이하이다.
- [0098] 스퍼터링법은, 진공하에서 실시된다. 구체적으로는, 스퍼터링시의 기압은, 스퍼터링 레이트의 저하 억제, 방전 안정성 등의 관점에서, 예를 들어, 1 Pa 이하, 바람직하게는, 0.7 Pa 이하이고, 또한, 예를 들어, 0.1 Pa 이상이다.
- [0099] 물의 분압은, 결정 전하의 속도를 향상시키는 관점에서, 예를 들어,  $10 \times 10^{-4}$  Pa 이하, 바람직하게는,  $5 \times 10^{-4}$  Pa 이하이다.
- [0100] 또한, 원하는 비정질 투명 도전층 (5) 을 형성하기 위해서, 타깃재나 스퍼터링의 조건 등을 적절히 설정하여 복수회 스퍼터링을 실시해도 된다.
- [0101] 특히, 본 발명에서는, 예를 들어, 투명 기재로서 시클로올레핀계 수지를 함유하는 기재를 이용하여, 산소의 도입량을 조정하고, 또한, 복수의 층 (바람직하게는, 제 1 층 (5a) 및 제 2 층 (5b)) 으로 비정질 투명 도전층 (5) 을 형성함으로써, 원하는 비정질 투명 도전층 (5) 을 구비하는 투명 도전성 필름 (1) 을 바람직하게 제조할 수 있다.

- [0102] 상제하계는, 스퍼터링법에 의해, 비정질 투명 도전층 (5) 으로서 ITO 층을 형성하는 경우를 일례로서 들면, 스퍼터링법에 의해 얻어지는 ITO 층은, 일반적으로, 비정질 ITO 층으로서 성막된다. 그리고, 성막 분위기의 산소량을 적게 하여, ITO 층에 산소 결손부를 발생시킴으로써, 가열에 의해 결정 전화 가능한 ITO 층이 얻어진다. 이 때, 그 산소량을, ITO 층이 결정 가능한 정도로 약간 부족하게 한다. 또한, 투명 기재 (2) 에, 시클로올레핀계 수지를 사용함으로써, 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지에 비하여, 결정 전화를 저해하는 수분의 발생을 저감시킨다. 또한, 복수의 층 (예를 들어, 제 1 층 (5a) 및 제 2 층 (5b)) 으로 비정질 투명 도전층 (5) 을 구성시킴으로써, 노출 표면 (최상면) 에 결정 전화시키기 쉬운 층 (제 2 층 (5b)) 을 형성한다. 이들에 의해, 저온 그리고 단시간에 결정 전화가 가능한 비정질 투명 도전층 (5) 을 형성시킬 수 있다.
- [0103] 보다 구체적으로는, 예를 들어, 투명 기재 (2) 로서, 시클로올레핀계 필름을 이용하여, 수평 자장 강도를 50 mT 이상, 200 mT 이하 (바람직하게는, 80 mT 이상, 120 mT 이하) 의 고자장 강도로 하고, 직류 전원을 채용한 경우에는, 다음과 같다. 제 1 층 (5a) 의 형성시에 있어서, 산화주석 농도가 높은 ITO 타깃을 사용하여, Ar 가스에 대한 산소 가스의 유량비 ( $O_2/Ar$ ) 를, 예를 들어, 0.0065 이상, 0.0100 이하 (바람직하게는, 0.0070 이상, 0.0085 이하) 로 설정한다. 제 2 층 (5b) 의 형성시에 있어서, 산화주석 농도가 낮은 ITO 타깃을 사용하여, Ar 가스에 대한 산소 가스의 유량비 ( $O_2/Ar$ ) 를, 예를 들어, 0.0015 이상, 0.0050 이하 (바람직하게는, 0.0020 이상, 0.0040 이하) 로 설정한다.
- [0104] 또한, ITO 성막 환경하에서, 산소가 적합한 비율 (약간 부족한 산소량) 로 도입되어 있는지 여부는, 예를 들어, 산소 공급량 (sccm) (X 축) 과, 그 산소 공급량에 의해 얻어지는 ITO 의 표면 저항 ( $\Omega/\square$ ) (Y 축) 을 그래프에 플롯하여, 그 그래프로부터 판단할 수 있다. 즉, 그 그래프의 극소 근방 영역 (보텀 영역) 이, 가장 표면 저항이 작고, ITO 가 화학량론 조성이 되어 있기 때문에, 그 극소 근방 영역보다 약간 원점측에 가까운 X 축의 값이, 본 발명에 있어서의 투명 도전층 (5) 을 제작하는 데에 적합한 산소 공급량이라고 판단할 수 있다.
- [0105] 이에 의해, 투명 기재 (2) 와, 하드 코트층 (3) 과, 광학 조정층 (4) 과, 비정질 투명 도전층 (5) 을 구비하는 투명 도전성 필름 (1) (비정질 투명 도전성 필름) 을 얻는다.
- [0106] 또한, 상기 제조 방법에서는, 롤 투 롤 방식으로, 투명 기재 (2) 를 반송시키면서, 그 투명 기재 (2) 에, 하드 코트층 (3), 광학 조정층 (4) 및 비정질 투명 도전층 (5) 을 형성해도 되고, 또한, 이들 층의 일부 또는 전부를 배치 방식 (매엽 방식) 으로 형성해도 된다. 생산성의 관점에서, 바람직하게는, 롤 투 롤 방식으로, 투명 기재 (2) 를 반송시키면서, 투명 기재 (2) 에 각 층을 형성한다.
- [0107] 이와 같이 하여 얻어지는 투명 도전성 필름 (1) 은, 이하의 특성을 구비한다.
- [0108] 비정질 투명 도전층 (5) 에 있어서의 캐리어 밀도 ( $X_a \times 10^{19} /\text{cm}^3$ ) 는, 예를 들어,  $20.0 \times 10^{19} /\text{cm}^3$  이상, 바람직하게는,  $35.0 \times 10^{19} /\text{cm}^3$  이상이고, 또한, 예를 들어,  $80.0 \times 10^{19} /\text{cm}^3$  이하, 바람직하게는,  $60.0 \times 10^{19} /\text{cm}^3$  이하이다.
- [0109] 비정질 투명 도전층 (5) 에 있어서의 홀 이동도 ( $Y_a \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ) 는,  $25.0 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  를 초과한다. 바람직하게는,  $25.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  이상, 보다 바람직하게는,  $26.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  이상이다. 또한, 예를 들어,  $40.0 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  미만, 바람직하게는,  $35.0 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  이하, 보다 바람직하게는,  $28.0 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  이하이다. 상기 홀 이동도가 상기 범위이면, 저온 그리고 단시간에, 비정질 투명 도전층 (5) 을 결정 전화시킬 수 있다. 또한, 비정질 투명 도전층 (5), 나아가, 결정질 투명 도전층 (6) 의 도전성이 우수하다.
- [0110] 비정질 투명 도전층 (5) 의 상면 (8) 에 있어서의 표면 조도  $R_a$  는, 예를 들어, 0.01 nm 이상, 바람직하게는, 0.1 nm 이상이고, 또한, 예를 들어, 3.0 nm 이하, 바람직하게는, 2.0 nm 이하, 보다 바람직하게는, 1.5 nm 이하이다. 상기 표면 조도  $R_a$  가 상기 하한 이상이면, 상온 환경하에서의 의도하지 않은 결정 전화를 억제할 수 있다. 또한, 상기 표면 조도  $R_a$  가 상기 상한 이하이면, 저온 그리고 단시간에 결정 전화할 수 있다.
- [0111] 표면 조도  $R_a$  는, 예를 들어, AFM 관찰에 의해 측정할 수 있다. 구체적으로는, 세이코 인스트루먼트사 제조의 주사형 프로브 현미경 (SPI3800) 을 사용하여, 컨택트 모드,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  제 단침 (스프링 정수 0.09 N/m), 스캔 사이즈  $1 \mu\text{m}\square$  의 조건하에서 측정할 수 있다.
- [0112] 비정질 투명 도전층 (5) 의 표면 저항은, 예를 들어,  $1 \Omega/\square$  이상, 바람직하게는,  $10 \Omega/\square$  이상이고, 또한, 예를 들어,  $500 \Omega/\square$  이하, 바람직하게는,  $200 \Omega/\square$  이하이다. 표면 저항은, 4 단자법에 의해 측정할 수 있다.

- [0113] 투명 도전성 필름 (1) 의 전광선 투과율 (JIS K 7375-2008) 은, 예를 들어, 80 % 이상, 바람직하게는, 85 % 이상이다.
- [0114] 투명 도전성 필름 (1) 의 두께는, 예를 들어, 2  $\mu\text{m}$  이상, 바람직하게는, 20  $\mu\text{m}$  이상이고, 또한, 예를 들어, 100  $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는, 50  $\mu\text{m}$  이하이다.
- [0115] 투명 도전성 필름 (1) 의 비정질 투명 도전층 (5) 은, 결정질로의 전화가 가능하다. 이에 의해, 비정질 투명 도전층 (5) 이 결정 전화되어, 결정질 투명 도전층 (6) 이 되어, 도전성이 더욱 향상된다.
- [0116] 구체적으로는, 투명 도전성 필름 (1) 에 대기하에서 가열 처리를 실시한다.
- [0117] 가열 처리는, 예를 들어, 적외선 히터, 오븐 등을 사용하여 실시할 수 있다.
- [0118] 가열 온도는, 예를 들어, 80  $^{\circ}\text{C}$  이상, 바람직하게는, 90  $^{\circ}\text{C}$  이상이고, 또한, 예를 들어, 130  $^{\circ}\text{C}$  이하, 바람직하게는, 120  $^{\circ}\text{C}$  이하, 보다 바람직하게는, 110  $^{\circ}\text{C}$  이하, 더욱 바람직하게는, 100  $^{\circ}\text{C}$  이하이다. 가열 온도가 130  $^{\circ}\text{C}$  이하가 되는 저온 (바람직하게는, 100  $^{\circ}\text{C}$  이하) 에서 가열함으로써, 시클로올레핀계 수지를 함유하는 투명 기재 (2) 의 열 팽창을 억제하여, 그 상면에 형성되는 결정질 투명 도전층 (6) 의 크랙을 억제할 수 있다. 또한, 시클로올레핀계 수지를 함유하는 투명 기재 (2) 의 열 파손 (용해) 을 확실하게 억제할 수 있다.
- [0119] 가열 시간은, 가열 온도에 따라 적절히 결정되지만, 예를 들어, 3 분 이상, 바람직하게는, 5 분 이상이고, 또한, 예를 들어, 30 분 이하, 바람직하게는, 15 분 이하이다.
- [0120] 가열 시간이 30 분 이하가 되는 단시간으로 가열함으로써, 시클로올레핀계 수지를 함유하는 투명 기재 (2) 의 열 팽창을 억제하여, 그 상면에 형성되는 결정질 투명 도전층 (6) 의 크랙을 억제할 수 있다. 또한, 시클로올레핀계 수지를 함유하는 투명 기재 (2) 의 열 파손 (용해) 을 확실하게 억제할 수 있다.
- [0121] 이에 의해, 투명 기재 (2), 하드 코트층 (3), 광학 조정층 (4) 및 결정질 투명 도전층 (6) 을 두께 방향으로 이 순서로 구비하는 결정질 투명 도전성 필름 (7) 을 얻는다.
- [0122] 결정질 투명 도전층 (6) 의 캐리어 밀도 ( $X_c \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ) 는, 예를 들어,  $30.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$  이상, 바람직하게는,  $70.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$  이상이고, 또한, 예를 들어,  $100.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$  이하, 바람직하게는,  $100.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$  미만, 보다 바람직하게는,  $90.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$  미만이다. 상기 캐리어 밀도가 상기 상한 이하이면, 보다 더욱 단시간에, 비정질 투명 도전층 (5) 을 결정 전화시킬 수 있다. 또한, 상기 캐리어 밀도가 상기 하한 이상이면, 결정질 투명 도전층 (6) 의 도전성이 우수하다.
- [0123] 결정질 투명 도전층 (6) 의 홀 이동도 ( $Y_c \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ) 는, 비정질 투명 도전층 (5) 의 홀 이동도 ( $Y_c \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ) 보다 크다. 또한, 결정질 투명 도전층 (6) 의 홀 이동도와, 비정질 투명 도전층 (5) 의 홀 이동도 ( $Y_c \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ) 의 차는, 예를 들어,  $1.0 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  이상, 바람직하게는,  $2.0 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  이상이고, 또한, 예를 들어,  $20.0 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  이하, 바람직하게는,  $10.0 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  이하, 보다 바람직하게는,  $5.0 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  이하이다. 상기 차가 상기 하한 이상이면, 결정질 투명 도전층 (6) 의 도전성이 우수하다. 또한, 상기 차가 상기 상한 이하이면, 보다 더욱 단시간에, 비정질 투명 도전층 (5) 을 결정 전화시킬 수 있다.
- [0124] 결정질 투명 도전층 (6) 의 홀 이동도 ( $Y_c \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ) 는, 예를 들어,  $27.0 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  이상, 바람직하게는,  $28.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  이상이고, 또한, 예를 들어,  $60.0 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  이하, 바람직하게는,  $50.0 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  이하이다. 상기 홀 이동도가 범위 내이면, 결정질 투명 도전층 (6) 의 도전성이 우수하다.
- [0125] 이동 거리 L 은, 55.0 이하, 바람직하게는, 50.0 미만이고, 또한, 예를 들어, 10.0 이상, 바람직하게는, 40.0 이상이다. 이동 거리 L 이 상기 상한 이하이면, 저온 그리고 단시간에, 보다 확실하게 비정질 투명 도전층 (5) 을 결정 전화시킬 수 있다.
- [0126] 또한, 이동 거리 L 은, 하기 식에 의해 산출된다.
- [0127] 
$$L = \{(X_c - X_a)^2 + (Y_c - Y_a)^2\}^{1/2}$$
- [0128] 결정질 투명 도전층 (6) 의 표면 저항은, 예를 들어,  $1 \Omega/\square$  이상, 바람직하게는,  $10 \Omega/\square$  이상이고, 또한, 예를 들어,  $150 \Omega/\square$  이하, 바람직하게는,  $100 \Omega/\square$  이하이다.
- [0129] 필요에 따라, 결정질 투명 도전성 필름 (7) 을, 공지된 예칭에 의해, 패터닝해도 된다.

- [0130] 결정질 투명 도전층 (6) 의 패턴은, 투명 도전성 필름 (1) 또는 결정질 투명 도전성 필름 (7) 이 적용되는 용도에 따라 적절히 결정되지만, 예를 들어, 스트라이프 형상을 갖는 전극 패턴이나 배선 패턴 등을 들 수 있다.
- [0131] 에칭은, 예를 들어, 패턴부 및 비패턴부에 대응하도록, 피복부 (마스킹 테이프 등) 를 결정질 투명 도전층 (6) 상에 배치하고, 피복부로부터 노출되는 결정질 투명 도전층 (6) (비패턴부) 을, 에칭액을 사용하여 에칭한다. 에칭액으로는, 예를 들어, 염산, 황산, 질산, 아세트산, 옥살산, 인산 및 이들의 혼산 등의 산을 들 수 있다. 그 후, 피복부를, 결정질 투명 도전층 (6) 의 상면으로부터, 예를 들어, 박리 등에 의해, 제거한다.
- [0132] 이에 의해, 결정질 투명 도전층 (6) 이 패턴닝된 패턴닝 투명 도전성 필름을 들 수 있다.
- [0133] 투명 도전성 필름 (1) 및 결정질 투명 도전성 필름 (7) 은, 예를 들어, 광학 장치에 구비된다. 광학 장치로는, 예를 들어, 화상 표시 장치, 조광 장치 등을 들 수 있고, 바람직하게는, 화상 표시 장치를 들 수 있다. 투명 도전성 필름 (1) 및 결정질 투명 도전성 필름 (7) 을 화상 표시 장치 (구체적으로는, LCD 모듈 등의 화상 표시 소자를 갖는 화상 표시 장치) 에 구비하는 경우에는, 투명 도전성 필름 (1) 은, 예를 들어, 터치 패널용 기재로서 사용된다. 터치 패널의 형식으로는, 광학 방식, 초음파 방식, 정전 용량 방식, 저항막 방식 등의 각종 방식을 들 수 있고, 특히 정전 용량 방식의 터치 패널에 바람직하게 사용된다.
- [0134] 그리고, 이 투명 도전성 필름 (1) 은, 시클로올레핀계 수지를 함유하는 투명 기재 (2) 와, 비정질 투명 도전층 (5) 을 구비한다. 이 때문에, 투명 도전성 필름 (1) 의 광학 특성 (투명성, 저복굴절성) 이 우수하다.
- [0135] 또한, 투명 도전성 필름 (1) 에서는, 비정질 투명 도전층 (5) 의 홀 이동도가,  $25.0 \text{ (cm}^2/\text{V} \cdot \text{s)}$  을 초과하고, 또한, 결정질 투명 도전층 (6) 의 홀 이동도  $Y_c$  가, 비정질 투명 도전층 (5) 의 홀 이동도  $Y_a$  보다 크다. 이 때문에, 저온 (예를 들어,  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  이하) 에서, 또한, 단시간 (예를 들어, 30 분 이하, 바람직하게는, 15 분 이하) 에, 비정질 투명 도전층 (5) 을 결정 전화할 수 있다. 그 결과, 얻어지는 결정질 투명 도전성 필름 (7) 에 있어서, 투명 기재 (2) 의 열 손상을 억제하거나, 투명 기재 (2) 의 열 팽창에 의한 결정질 투명 도전층 (6) 의 크랙을 억제할 수 있다.
- [0136] <변형예>
- [0137] 상기한 일 실시형태에서는, 투명 도전성 필름 (1) 은, 투명 기재 (2), 하드 코트층 (3), 광학 조정층 (4) 및 비정질 투명 도전층 (5) 을 구비하고 있지만, 투명 도전성 필름 (1) 은, 이들 이외의 층을 추가로 구비하고 있어도 된다.
- [0138] 예를 들어, 일 실시형태는, 투명 기재 (2) 의 하면이 노출되어 있지만, 예를 들어, 투명 도전성 필름 (1) 은, 투명 기재 (2) 의 하면에, 안티 블로킹층 등의 다른 기능층을 추가로 구비하고 있어도 된다.
- [0139] 또한, 일 실시형태의 투명 도전성 필름 (1) 은, 투명 기재 (2), 하드 코트층 (3), 광학 조정층 (4) 및 비정질 투명 도전층 (5) 을 구비하고 있지만, 예를 들어, 하드 코트층 (3) 및 광학 조정층 (4) 의 적어도 일방을 구비하고 있지 않아도 된다. 바람직하게는, 내찰상성, 투명 도전층에 있어서의 패턴의 시인 억제성 등의 관점에서, 하드 코트층 (3) 및 광학 조정층 (4) 을 구비한다.
- [0140] 실시예
- [0141] 이하에 실시예 및 비교예를 나타내어, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 또한, 본 발명은, 전혀 실시예 및 비교예에 한정되지 않는다. 또한, 이하의 기재에 있어서 사용되는 배합 비율 (함유 비율), 물성 값, 파라미터 등의 구체적 수치는, 상기의 「발명을 실시하기 위한 형태」 에 있어서 기재되어 있는, 그것들에 대응하는 배합 비율 (함유 비율), 물성 값, 파라미터 등 해당 기재의 상한치 (「이하」, 「미만」 으로서 정의되어 있는 수치) 또는 하한치 (「이상」, 「초과」 로서 정의되어 있는 수치) 로 대체할 수 있다.
- [0142] 실시예 1
- [0143] 투명 기재로서, 시클로올레핀 폴리머 (COP) 필름 (제온사 제조, 상품명 「제오노아」, 두께  $40 \text{ }\mu\text{m}$ ) 을 준비하였다. 투명 기재의 상면에, 아크릴 수지로 이루어지는 자외선 경화성 수지 조성물을 도포하고, 자외선을 조사하여, 하드 코트층 (두께  $1 \text{ }\mu\text{m}$ ) 을 형성하였다. 계속해서, 하드 코트층의 상면에, 지르코니아 입자 함유 자외선 경화성 조성물을 도포하고, 자외선을 조사하여, 광학 조정층 (두께  $90 \text{ nm}$ , 굴절률 1.62) 을 형성하였다. 이에 의해, 투명 기재, 하드 코트층 및 광학 조정층을 구비하는 적층체를 얻었다.
- [0144] 진공 스퍼터 장치를 사용하여, 적층체의 광학 조정층의 상면에, 인듐 주석 복합 산화물층으로 이루어지는 제 1

층 (두께 17 nm) 을 형성하였다. 구체적으로는, 진공 스퍼터 장치 내를, 물의 분압이  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa 이하가 될 때까지 배기하고, 그 후, 아르곤 가스와 산소의 혼합 가스 (유량비 :  $O_2/Ar = 0.0074$ ) 를 도입하여, 압력 0.4 Pa 의 분위기하에서, DC 마그네트론 스퍼터링법을 적층체에 대하여 실시하였다. 타깃으로는, 산화주석 10 질량%/산화인듐 90 질량% 의 소결체를 사용하였다. 또한, 타깃 표면의 수평 자장을 100 mT 로 설정하였다.

[0145] 계속해서, 타깃을, 산화주석 3 질량%/산화인듐 97 질량% 의 소결체로 변경하고, 아르곤 가스와 산소의 혼합 가스의 유량비를,  $O_2/Ar = 0.0021$  로 한 것 이외에는 상기와 동일하게 하여, 스퍼터링을 추가로 실시하여, 제 1 층의 상면에 제 2 층 (두께 8 nm) 을 형성하였다. 이에 의해, 비정질 투명 도전층 (총두께 25 nm) 을 광학 조정층의 상면에 형성하였다.

[0146] 이와 같이 하여, 실시예 1 의 투명 도전성 필름을 제조하였다.

[0147] 실시예 2

[0148] 제 1 층의 형성에 있어서, 아르곤 가스와 산소의 혼합 가스의 유량비를  $O_2/Ar = 0.0077$  로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 투명 도전성 필름을 제조하였다.

[0149] 실시예 3

[0150] 제 1 층의 형성에 있어서, 아르곤 가스와 산소의 혼합 가스의 유량비를  $O_2/Ar = 0.00721$  로 변경하고, 또한, 제 2 층의 형성에 있어서, 아르곤 가스와 산소의 혼합 가스의 유량비를  $O_2/Ar = 0.00201$  로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 투명 도전성 필름을 제조하였다.

[0151] 비교예 1

[0152] 투명 기재로서, 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 필름 (미즈비시 수지 제조, 상품명 「다이아 호일」, 두께 50  $\mu$ m) 을 준비하였다. 계속해서, 투명 기재의 상면에, 멜라민 수지 : 알키드 수지 : 유기 실란 촉합물의 질량비 2 : 2 : 1 의 열 경화형 수지로 이루어지는 열 경화 수지 조성물을 도포하고, 가열하여, 하드 코트층 (두께 35 nm) 을 형성하였다. 이에 의해, 투명 기재 및 하드 코트층을 구비하는 적층체를 얻었다.

[0153] 진공 스퍼터 장치를 사용하여, 적층체의 하드 코트층의 상면에, 인듐 주석 복합 산화물층으로 이루어지는 제 1 층 (두께 21 nm) 을 형성하였다. 구체적으로는, 진공 스퍼터 장치 내를, 물의 분압이  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa 이하가 될 때까지 배기하고, 그 후, 아르곤 가스와 산소의 혼합 가스 (유량비 :  $O_2/Ar = 0.0110$ ) 를 도입하여, 압력 0.4 Pa 의 분위기하에서, DC 마그네트론 스퍼터링법을 적층체에 대하여 실시하였다. 타깃으로는, 산화주석 10 질량%/산화인듐 90 질량% 의 소결체를 사용하였다. 또한, 타깃 표면의 수평 자장을 30 mT 로 설정하였다.

[0154] 계속해서,  $O_2/Ar = 0.0110$  의 상태에서, 타깃을, 산화주석 3 질량%/산화인듐 97 질량% 의 소결체로 변경한 것 이외에는 상기와 동일하게 하여, 스퍼터링을 추가로 실시하여, 제 1 층의 상면에 제 2 층 (두께 4 nm) 을 형성하였다. 이에 의해, 비정질 투명 도전층 (총두께 25 nm) 을 광학 조정층의 상면에 형성하였다.

[0155] 이와 같이 하여, 비교예 1 의 투명 도전성 필름을 제조하였다.

[0156] 비교예 2

[0157] 제 1 층 및 제 2 층의 형성에 있어서, 타깃 표면의 수평 자장을 100 mT 로 변경한 것 이외에는, 비교예 1 과 동일하게 하여, 투명 도전성 필름을 제조하였다.

[0158] 비교예 3

[0159] 제 1 층의 형성에 있어서, 아르곤 가스와 산소의 혼합 가스의 유량비를  $O_2/Ar = 0.0101$  로 변경하고, 수평 자장을 100 mT 로 변경하고, RF 중첩 DC 마그네트론 스퍼터링법 (RF 주파수 : 13.56 MHz, DC 전력에 대한 RF 전력의 비 (RF/DC) : 0.8) 을 실시하여, 제 1 층 (두께 25 nm) 을 형성하였다. 한편, 제 2 층은, 형성하지 않았다. 이들 이외에는, 비교예 1 과 동일하게 하여, 투명 도전성 필름을 제조하였다.

[0160] 비교예 4

[0161] 아르곤 가스와 산소의 혼합 가스의 유량비를  $O_2/Ar = 0.0074$  로 변경하고, DC 전력에 대한 RF 전력의 비 (RF/DC) 를 0.2 로 변경하고, 비정질 투명 도전층의 총두께를 30 nm 로 변경하였다. 이들 이외에는, 비교예 3 과 동일하게 하여, 투명 도전성 필름을 제조하였다.

[0162] (1) 두께의 측정

[0163] 하드 코트층, 광학 조정층, 제 1 층 및 제 2 층의 두께를, 투과형 전자 현미경 (히타치 제작소사 제조, 「H-7650」) 을 사용하여, 단면 관찰에 의해 측정하였다.

[0164] 투명 기재의 두께를, 막두께계 (Peacock 사 제조, 「디지털 다이얼 게이지 DG-205」) 를 사용하여, 측정하였다.

[0165] (2) 캐리어 밀도 및 홀 이동도의 측정

[0166] 홀 효과 측정 시스템 (바이오래드사 제조, 「HL5500PC」) 을 사용하여, 투명 도전층의 홀 이동도 ( $Y_a \text{ cm}^2/V \cdot \text{s}$ ) 를 측정하였다. 캐리어 밀도 ( $X_a \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ) 는, 상기 (1) 에서 측정한 투명 도전층의 총두께를 사용하여, 산출하였다.

[0167] 이어서, 각 실시예의 투명 도전성 필름을 100 °C 에서 15 분간 가열하여, 비정질 투명 도전층을 결정질 투명 도전층으로 전화시켰다. 이 후, 상기와 동일하게 하여, 홀 이동도 ( $Y_c \text{ cm}^2/V \cdot \text{s}$ ) 및 캐리어 밀도 ( $X_c \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ) 를 산출하였다. 한편, 각 비교예의 투명 도전성 필름을 140 °C 에서 60 분간 가열하여, 비정질 투명 도전층을 결정질 투명 도전층으로 전화시켰다. 이 후, 상기와 동일하게 하여, 홀 이동도 ( $Y_c \text{ cm}^2/V \cdot \text{s}$ ) 및 캐리어 밀도 ( $X_c \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ) 를 산출하였다.

[0168] 상기 비정질 투명 도전층 및 결정질 투명 도전층의 홀 이동도 및 캐리어 밀도로 얻어진  $Y_a, Y_c, X_a, X_c$  를 사용하여, 하기 식에 의해, 이동 거리 L 을 산출하였다.

[0169] 
$$L = \{(X_c - X_a)^2 + (Y_c - Y_a)^2\}^{1/2}$$

[0170] 이들의 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0171] (3) 결정 전화의 평가

[0172] 각 실시예 및 각 비교예의 투명 도전성 필름을, 100 °C 의 열풍 오븐으로 소정 시간 가열하여, 샘플을 제작하였다. 가열한 투명 도전성 필름의 샘플을, 농도 5 wt%, 20 °C 의 염산에 15 분간 침지시킨 후, 수세·건조시키고, 15 mm 사이의 단자간 저항을 측정하였다.

[0173] 이 때, 단자간 저항이, 10 kΩ 이하인 경우, ITO 층의 결정 전화가 완료된 것으로 판단하고, 이하의 판정 기준에 의해 결정화 속도의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0174] ○ : 결정화 완료까지 필요로 하는 시간이, 15 분 이하였다.

[0175] △ : 결정화 완료까지 필요로 하는 시간이, 15 분 초과, 30 분 이하였다.

[0176] × : 결정화 완료까지 필요로 하는 시간이, 30 분 초과였다.

표 1

	투명 기재	홀 이동도		캐리어 밀도		결정 전화
		비정질 투명 도전층 $Y_a$ ( $\text{cm}^2/V \cdot \text{s}$ )	결정질 투명 도전층 $Y_c$ ( $\text{cm}^2/V \cdot \text{s}$ )	비정질 투명 도전층 $X_a$ ( $\times 10^{19}/\text{cm}^3$ )	결정질 투명 도전층 $X_c$ ( $\times 10^{19}/\text{cm}^3$ )	
실시예 1	COP	26.5	30.0	55.8	88.2	○
실시예 2	COP	27.4	29.7	39.8	87.7	○
실시예 3	COP	25.9	28.2	40.4	91.4	△
비교예 1	PET	18.8	24.9	32.2	83.1	×
비교예 2	PET	17.5	28.7	33.5	90.4	×
비교예 3	PET	23.0	33.9	47.8	124.5	×
비교예 4	PET	27.9	27.7	44.3	89.5	×

[0177]

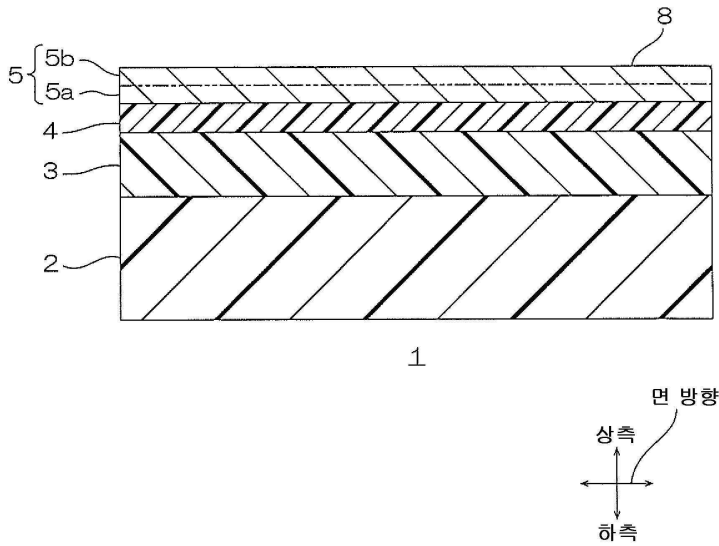
**부호의 설명**

[0178]

- 1 ; 투명 도전성 필름
- 2 ; 투명 기재
- 5 ; 비정질 투명 도전층
- 5a ; 제 1 층
- 5b ; 제 2 층
- 6 ; 결정질 투명 도전층
- 8 ; 상면

**도면**

**도면1**



**도면2**

