

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年3月30日 (30.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/033268 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 5/14 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01)

野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 斉藤 篤志 (SAITO, Atsushi) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/016897

(22) 国際出願日: 2005年9月14日 (14.09.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-276934 2004年9月24日 (24.09.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内1丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 清村 貴利 (KIY-OMURA, Takakazu) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 間宮 周雄 (MAMIYA, Chikao) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 工藤 一良 (KUDO, Ichiro) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 辻 稔夫 (TSUJII, Toshio) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(54) 発明の名称: 透明導電膜

(57) Abstract: Disclosed is a transparent conductive film which is excellent in crack resistance and adhesion to a base while maintaining high transparency and conductivity. Specifically disclosed is a transparent conductive film which is characterized in that low-density metal oxide layers and high-density metal oxide layers respectively composed of metal oxides are alternately arranged therein and it satisfies the condition defined by the formula (1) below when M1 represents the density in the low-density metal oxide layers and M2 represents the density in the high-density metal oxide layers. $1.01 \leq M2/M1 \leq 1.400$

(57) 要約: 本発明の目的は、高い透明性及び導電性を維持すると共に、基材との密着性及びクラック耐性に優れた透明導電膜を提供することにある。金属酸化物から構成される低密度金属酸化物層と高密度金属酸化物層とを交互に積層し、該低密度金属酸化物層における密度をM1とし、該高密度金属酸化物層における密度をM2とした時、下記式(1)で規定する条件を満たすことを特徴とする透明導電膜。式(1) $1.01 \leq M2/M1 \leq 1.400$

WO 2006/033268 A1

明 細 書

透明導電膜

技術分野

[0001] 本発明は、高い透明性と導電性を維持すると共に、基材との密着性とクラック耐性が改良された透明導電膜に関する。

背景技術

[0002] 従来より低電気抵抗(低比抵抗値)で、高い可視光透過率の透明導電薄膜を有する物品、例えば、透明導電フィルムは、液晶画像表示装置、有機エレクトロルミネッセンス(以下、有機ELともいう)画像表示装置、プラズマディスプレイパネル(PDP)、電界放出型ディスプレイ(FED)等のフラットディスプレイの透明電極、太陽電池の透明電極、電子ペーパー、タッチパネル、電磁波シールド材、赤外線反射膜等多くの分野に利用されている。透明導電薄膜としてはPt、Au、Ag、Cu等の金属膜、 SnO_2 、 In_2O_3 、CdO、ZnO、Sbドープ SnO_2 、Fドープ SnO_2 、AlドープZnO、Snドープ In_2O_3 等の酸化物またはドーパントによる複合酸化物膜、カルコゲナイド、 LaB_6 、TiN、TiC等の非酸化物がある。中でも錫をドープした酸化インジウム(以降、ITOという場合がある)膜が、優れた電気特性とエッチングによる加工の容易さからもっとも広く使用されている。これらは真空蒸着法やスパッタリング法、イオンプレーティング法、真空プラズマCVD法、スプレーパイロリシス法、熱CVD法、ゾルゲル法等により形成されている。

[0003] 近年、液晶表示素子、有機EL素子等のフラットパネルディスプレイにおいては大面積化、高精細化が進んでおりより高性能な透明導電膜が求められるようになってきている。特に、液晶表示素子においては、高い電界応答性を有する素子や装置が求められており、そのために、電子移動度の高い透明導電膜が求められている。また、有機EL素子においては、電流駆動方式がとられるために、より低抵抗な透明導電膜が求められている。

[0004] 通常、真空蒸着法やスパッタリング法では、酸素の分圧を調整し、膜中の酸素欠損を制御、あるいは堆積粒子のエネルギーや基材温度などの調整により結晶性を高め

てドーピング効率を向上させ、低抵抗化と高い透明性の両立を図っている。

[0005] しかしながら、上記の方法で製膜した単膜では、基材との密着性は維持されるものの、薄膜中に発生した応力によりクラック(亀裂)が発生しやすい。一方、結晶膜と比較して膜応力の少ない非晶質膜の場合には、密着性とクラック耐性には優れているが、低抵抗率と透明性の両立を果たすことが困難となる。

[0006] 上記の様な単膜における課題に対し、従来より金属組成あるいは結晶性の異なる導電性金属酸化物を積層して低抵抗化する様々な方法が提案されている(例えば、特許文献1～3参照。)。一方、膜中の酸素欠損が導電性や透過率に影響することが知られており、通常、真空蒸着法やスパッタリング法では酸素の分圧を制御することにより導電性をコントロールしている。

[0007] しかしながら、これら提案されている方法では、基材との密着性の劣化やクラック等の発生により、曲率半径の小さいしなやかな透明導電性フィルムを得ることが難しかった。

[0008] また、金属酸化物からなる薄膜と金属硫化物あるいは金属リン化物からなる薄膜の各薄膜を交互に積層した透明ガスバリア性薄膜被覆フィルムが提案されている(例えば、特許文献4参照。)。また、真空蒸着法あるいは減圧CVD法により、酸素透過阻止層または水蒸気透過阻止層を積層したガスバリア性フィルムが開示されている(例えば、特許文献5参照。)。しかしながら、上記提案されている方法では、無機酸化物中の炭素含有量を変化させて積層する方法であり、また薄膜形成に適用される真空蒸着法やスパッタリング法は、気相中で目的物質を基板に堆積させて膜を成長させるものであり、真空容器を使用する。そのため装置が大がかりで高価なうえ原料の使用効率が悪くて生産性が低く、また大面積の成膜も困難であった。さらに、低抵抗品を得るためには製膜時に200～300℃に加熱する必要があり、プラスチックフィルムへの低抵抗な透明導電膜の製膜は困難である。

特許文献1:特開平6-60723号公報

特許文献2:特開平8-174746号公報

特許文献3:特許第3338093号公報

特許文献4:特開2004-42412号公報

特許文献5:特開2003-342735号公報

発明の開示

[0009] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、高い透明性と導電性を維持すると共に、基材との密着性及びクラック耐性に優れた透明導電膜を提供することにある。

[0010] 本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

(構成1) 基材上に金属酸化物から構成される低密度金属酸化物層と高密度金属酸化物層とを交互に積層し、該低密度金属酸化物層における密度をM1とし、該高密度金属酸化物層における密度をM2とした時、下記式(1)で規定する条件を満たす透明導電膜。

[0011] 式(1)

$$1. 01 \leq M2 / M1 \leq 1.400$$

(構成2) 前記低密度金属酸化物層及び高密度金属酸化物層が、透明基材上に設けられている構成1に記載の透明導電膜。

(構成3) 前記低密度金属酸化物層及び高密度金属酸化物層が、可溶性フィルム基材上に設けられていることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の透明導電膜。

(構成4) 前記金属酸化物は、In、Zn、Sn、Ti、Ga及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素を含有する構成1～構成3のいずれか1項に記載の透明導電膜。

(構成5) 前記金属酸化物が、 In_2O_3 、ZnO、 SnO_2 及び TiO_2 から選ばれる少なくとも1種である構成1～構成4のいずれか1項に記載の透明導電膜。

(構成6) 前記低密度金属酸化物層及び高密度金属酸化物層のそれぞれの膜厚が、1～20nmである構成1～構成5のいずれか1項に記載の透明導電膜。

(構成7) 前記低密度金属酸化物層及び高密度金属酸化物層の少なくとも1層が、層内で密度勾配を有している構成1～構成6のいずれか1項に記載の透明導電膜。

(構成8) 前記低密度金属酸化物層及び高密度金属酸化物層の総数が、5層以上である構成1～構成7のいずれか1項に記載の透明導電膜。

(構成9) 大気圧もしくはその近傍の圧力下で、高周波電界を発生させた第1の放電空間に金属酸化物形成ガスを含むガス1を供給して励起し、基材を該励起した

ガス1に晒すことにより、該基材上に金属酸化物からなる低密度金属酸化物層を形成する第1の工程を行い、その後、高周波電界を発生させた放電空間に酸化性ガスを含有するガス2を供給して励起し、該第1の工程で形成された該低密度金属酸化物層を該励起したガス2に晒す第2の工程を行って金属酸化物からなる高密度金属酸化物層を形成して作製された構成1～構成8のいずれか1項に記載の透明導電膜。

(構成10)前記ガス1は、還元性ガスを含有する構成9に記載の透明導電膜。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明に用いられる平板電極型の大気圧プラズマ処理装置の一例を示す概略構成図である。

[図2]本発明に好ましく用いられる遮蔽羽根を有する薄膜形成装置の概略構成図である。

[図3]本発明に用いられるロール回転電極型の大気圧プラズマ処理装置の一例を示す概略構成図である。

[図4]ロール回転電極型の大気圧プラズマ処理装置を2台直列に配置した大気圧プラズマ処理装置を示す図である。

[図5]ロール回転電極の導電性の金属質母材とその上に被覆されている誘電体の構造の一例を示す斜視図である。

[図6]角型電極の導電性の金属質母材とその上に被覆されている誘電体の構造の一例を示す斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 以下、本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明する。

[0014] 本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、構成成分が実質的に同一である金属酸化物から構成される低密度金属酸化物層と高密度金属酸化物層とを交互に積層し、低密度金属酸化物層における密度をM1とし、該高密度金属酸化物層における密度をM2とした時、密度比M2/M1が1.01以上、1.400以下とした透明導電膜により、高い透明性と導電性を維持すると共に、基材との密着性及びクラック耐性に優れた透明導電膜を実現できることを見出し、本発明に至った次第である

。尚、本発明において、上記各層を交互に積層する方法としては以下のような実施形態を採ることができる。

(1)まず低密度金属酸化物M1層を成膜する。この後、放電ガスと酸化性ガスを使ったプラズマ放電によりそのM1層表面に高密度化処理を行い、M1層の表層の改質をおこない、M1層中の表層に形成する改質層部が高密度金属酸化物M2層となる。この操作を繰り返し行うことにより本発明の透明導電膜を得ることができる。高密度化法としては、例えば表層を赤外線照射などにより加熱する方法、オゾンなど酸化性のガスに晒す方法、プラズマにより励起された酸化性のガスに晒す方法などが挙げられるが、特に限定されない。

(2)あらかじめ金属化合物層形成時の温度や反応ガス量、放電密度など製造時の条件とこれにより形成される金属化合物層の密度(酸素欠損)を測定しておく。まず低密度金属酸化物M1層を成膜した後、前記条件を変更して引き続きM2層を形成する。この操作を繰り返し行うことにより本発明の透明導電膜を得ることができる。

[0015] すなわち、導電性を有する金属酸化物の密度(酸素欠損)の異なる金属酸化物層を交互に積層することにより、透明性を損なうことなく、基材との密着性やクラック耐性を向上させることができ、その結果、可溶性フィルム基材上に形成した際にも、柔軟性、脆弱耐性に優れた透明フィルムを得ることができた。本発明で規定する密度の異なる層を交互に積層することにより、成膜全体に生じた応力を密度の異なる層間で効率的に緩和することができたものと推測している。

[0016] 以下、本発明の詳細について説明する。

[0017] はじめに、本発明に係る金属酸化物層を構成する金属酸化物について説明する。

[0018] 本発明において、透明導電膜とは、一般に工業材料としてよく知られているものであり、可視光(400~700nm)を殆ど吸収せず透明で、しかも良導体の膜のことである。電気を運ぶ自由荷電体の透過特性が可視光域で高く、透明であり、しかも電気伝導性が高いため、透明電極や帯電防止膜として用いられる。

[0019] なお、本発明においては「層」と称しているが、用途によってその機能を有する程度に被処理体上に形成できればよく、必ずしも被処理体の全部または一部を覆う連続的な膜である必要はない。透明導電膜としては、Pt、Au、Ag、Cu等の金属薄膜、S

nO_2 、 In_2O_3 、 CdO 、 Sb ドープ SnO_2 、 F ドープ SnO_2 、 Al ドープ ZnO (略称:AZO)、 Ga ドープ ZnO (略称:GZO)、 Sn ドープ In_2O_3 (略称:ITO)などの酸化物及びドーパントによる複合酸化物や、 In_2O_3 - ZnO 系アモルファス酸化物 (略称:IZO)、カルコゲナイド、 LaB_6 、 TiN 、 TiC 等の非酸化物膜が用いられている。中でも、錫をドープした酸化インジウム膜 (ITO膜) が、優れた電気特性を有しエッチングによる加工が容易であることなどからもっとも広く使用されている。ITOおよびAZO膜は、非晶質構造や結晶質構造を有する。一方、IZO膜は、非晶質構造を有する。

[0020] 本発明においては、後述する大気圧もしくはその近傍の圧力下で薄膜形成を行う大気圧プラズマCVD法で、透明導電膜の主成分である金属酸化物層の形成に用いられる反応性ガスとしては、分子内に酸素原子を有する有機金属化合物が好ましい。例えば、インジウムヘキサフルオロペンタンジオネート、インジウムメチル (トリメチル) アセチルアセテート、インジウムアセチルアセトナート、インジウムイソプロポキシド、インジウムトリフルオロペンタンジオネート、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル3, 5-ヘプタンジオネート) インジウム、ジ- n -ブチルビス (2, 4-ペンタンジオネート) スズ、ジ- n -ブチルジアセトキシスズ、ジ- t -ブチルジアセトキシスズ、テトライソプロポキシスズ、テトラブトキシスズ、ジンクアセチルアセトナート等を挙げることが出来る。この中で特に、好ましいのはインジウムアセチルアセトナート、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル3, 5-ヘプタンジオネート) インジウム、ジンクアセチルアセトナート、ジ- n -ブチルジアセトキシスズである。

[0021] ドーピングに用いられる反応性ガスとしては、例えば、アルミニウムイソプロポキシド、ニッケルアセチルアセトナート、マンガンアセチルアセトナート、ボロンイソプロポキシド、 n -ブトキシアンチモン、トリ- n -ブチルアンチモン、ジ- n -ブチルビス (2, 4-ペンタンジオネート) スズ、ジ- n -ブチルジアセトキシスズ、ジ- t -ブチルジアセトキシスズ、テトライソプロポキシスズ、テトラブトキシスズ、テトラブチルスズ、ジンクアセチルアセトナート、6フッ化プロピレン、8フッ化シクロブタン、4フッ化メタン等を挙げることができる。

[0022] 透明導電膜の抵抗値を調整する為に用いる反応性ガスとしては、例えば、チタントリイソプロポキシド、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキ

サン等を挙げることができる。

- [0023] 本発明の透明導電膜においては、金属酸化物は、In、Zn、Sn、Ti、Ga及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素を含有することが好ましく、金属酸化物としては、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 及び TiO_2 から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。この時、副成分として炭素原子あるいは窒素原子を含んでも良いが、本発明の目的を満たす透明導電膜を得る観点から、炭素原子あるいは窒素原子の含有率を20atm%以下とすることが好ましい。
- [0024] 透明導電膜主成分として用いられる反応性ガスとドーピングを目的に少量用いられる反応性ガスの量比は、成膜する透明導電膜の種類により異なる。例えば、酸化インジウムにスズをドーピングして得られるITO膜の $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn})$ の原子数比は0.1～30atm%の範囲になるように反応性ガス量を調整する。好ましくは、0.1～20atm%の範囲になるよう調整する。In、Snの原子数比はXPS測定により求めることができる。
- [0025] 酸化錫にフッ素をドーピングして得られる透明導電膜(FTO)においては、得られたFTO膜の $\text{F}/(\text{Sn}+\text{F})$ の原子数比が0.01～30atm%の範囲になるよう反応性ガスの量比を調整する。Sn、Fの原子数比はXPS測定により求めることが出来る。
- [0026] ZnO にアルミニウムをドーピングして得られる透明導電膜(AZO)においては、得られたAZO膜の $\text{Al}/(\text{Zn}+\text{Al})$ の原子数比が0.1～30atm%の範囲になるよう反応性ガスの量比を調整する。Al、Fの原子数比はXPS測定により求めることが出来る。
- [0027] $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 系アモルファス透明導電膜(IZO)においては、 $\text{In}/(\text{Zn}+\text{In})$ の原子数比が10～90atm%の範囲になるよう反応性ガスの量比を調整する。In、Znの原子数比はXPS測定で求めることが出来る。
- [0028] 本発明において、XPS測定で用いるXPS表面分析装置としては、VGサイエンティフィック社製ESCALAB-200Rを用いることができる。具体的には、X線アノードにはMgを用い、出力600W(加速電圧15kV、エミッション電流40mA)で測定した。エネルギー分解能は、清浄な $\text{Ag}3d5/2$ ピークの半値幅で規定したとき、1.5eV～1.7eVとなるように設定した。
- [0029] 測定としては、まず、結合エネルギー0eV～1100eVの範囲を、データ取り込み間隔

1. 0eVで測定し、いかなる元素が検出されるかを求めた。
- [0030] 次に、検出された、エッチングイオン種を除く全ての元素について、データの取り込み間隔を0. 2eVとして、その最大強度を与える光電子ピークについてナロースキャンをおこない、各元素のスペクトルを測定した。
- [0031] 得られたスペクトルは、測定装置、あるいは、コンピュータの違いによる含有率算出結果の違いを生じせしめなくするために、VAMAS-SCA-JAPAN製のCOMMON DATA PROCESSING SYSTEM (Ver. 2. 3以降が好ましい) 上に転送した後、同ソフトで処理をおこない、各分析ターゲットの元素(炭素、酸素、ケイ素、チタン等)の含有率の値を原子数濃度(atomic concentration:at%)として求めた。
- [0032] 定量処理をおこなう前に、各元素についてCount Scaleのキャリブレーションをおこない、5ポイントのスムージング処理をおこなった。定量処理では、バックグラウンドを除去したピークエリア強度(cps*eV)を用いた。バックグラウンド処理には、Shirleyによる方法を用いた。また、Shirley法については、D. A. Shirley, Phys. Rev. , B5, 4709(1972)を参考にすることができる。
- [0033] 本発明の透明導電膜は、構成成分が実質的に同一である金属酸化物から構成される低密度金属酸化物層と高密度金属酸化物層とを交互に積層し、該低密度金属酸化物層における密度M1と該高密度金属酸化物層における密度M2との比 $M2/M1$ が1. 01以上、1. 400以下であることを特徴とし、好ましくは1. 030以上、1. 300以下であり、更に好ましくは1. 05以上、1. 200以下である。
- [0034] 本発明で規定する各金属酸化物層の密度は、公知の分析手段を用いて求めることができるが、本発明においては、X線反射率法により求めた値を用いている。
- [0035] X線反射率法の概要は、例えば、X線回折ハンドブック 151ページ(理学電機株式会社編 2000年 国際文献印刷社)や化学工業1999年1月No. 22を参照して行うことができる。
- [0036] 本発明に有用な測定方法の具体例を以下に示す。
- [0037] 測定装置としては、マックスサイエンス社製MXP21を用いて行う。X線源のターゲットには銅を用い、42kV、500mAで作動させる。インシデントモノクロメータには多層膜パラボラミラーを用いる。入射スリットは0. 05mm×5mm、受光スリットは0. 03mm

×20mmを用いる。2θ / θ スキャン方式で0から5° をステップ幅0.005°、1ステップ10秒のFT法にて測定を行う。得られた反射率曲線に対し、マックスサイエンス社製Reflectivity Analysis Program Ver. 1を用いてカーブフィティングを行い、実測値とフッティングカーブの残差平方和が最小になるように各パラメータを求める。各パラメータから積層膜各層の密度(M1, M2)及び前記密度に対応する厚さ(D1, D2)を求めることができる。尚、X線反射率測定によって得られる低密度酸化物層および高密度酸化物層のそれぞれの密度は平均密度として求められる。

- [0038] 本発明の透明導電膜においては、低密度金属酸化物層及び高密度金属酸化物層のそれぞれの膜厚が、1～20nmであることが好ましい。
- [0039] 本発明の透明導電膜においては、低密度金属酸化物層及び高密度金属酸化物層を交互に積層した構造をとることが特徴であるが、好ましくは基材上に低密度金属酸化物層及び高密度金属酸化物層を交互に積層することが好ましく、更に好ましくは低密度金属酸化物層及び高密度金属酸化物層を、5層以上積層することが好ましい。例えば、基材側から低密度金属酸化物層、高密度金属酸化物層、低密度金属酸化物層、高密度金属酸化物層、低密度金属酸化物層という5層構成である。総層数の上限としては、求められる透明導電膜の特性により異なるが、概ね50層以下であり、好ましくは30層以下である。
- [0040] また、本発明の透明導電膜においては、低密度金属酸化物層または高密度金属酸化物層における密度分布が、厚さ方向で傾斜勾配を有していることが好ましい。
- [0041] 本発明の透明導電膜において、厚さ方向に密度傾斜勾配を付与させる方法としては、例えば、後述する本発明で好ましく用いられる大気圧プラズマ法を用いた成膜においては、ロール回転電極に対し、固定電極群に傾斜を持たせて電極間の間隙を変化させる方法、あるいは供給する膜形成原料の種類及び供給量、あるいはプラズマ放電時の出力条件を適宜選択することにより得ることができる。
- [0042] 本発明の透明導電膜は透明基材上に設けられていることが好ましく、金属酸化物層を保持することができる材料で形成された膜であれば特に限定されるものではない。
- [0043] 具体的には、エチレン、ポリプロピレン、ブテン等の単独重合体または共重合体ま

たは共重合体等のポリオレフィン(PO)樹脂、環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン樹脂(APO)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレン2,6-ナフタレート(PEN)等のポリエステル系樹脂、ナイロン6、ナイロン12、共重合ナイロン等のポリアミド系(PA)樹脂、ポリビニルアルコール(PVA)樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)等のポリビニルアルコール系樹脂、ポリイミド(PI)樹脂、ポリエーテルイミド(PEI)樹脂、ポリサルホン(PS)樹脂、ポリエーテルサルホン(PES)樹脂、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)樹脂、ポリカーボネート(PC)樹脂、ポリビニルブチラート(PVB)樹脂、ポリアリレート(PAR)樹脂、エチレン-四フッ化エチレン共重合体(ETFE)、三フッ化塩化エチレン(PFA)、四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(FEP)、フッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニル(PVF)、パーフルオロエチレン-パーフロプロピレン-パーフロビニルエーテル共重合体(EPA)等のフッ素系樹脂等を用いることができる。

[0044] また、上記に挙げた樹脂以外にも、ラジカル反応性不飽和化合物を有するアクリレート化合物によりなる樹脂組成物や、上記アクリレート化合物とチオール基を有するメルカプト化合物よりなる樹脂組成物、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート等のオリゴマーを多官能アクリレートモノマーに溶解せしめた樹脂組成物等の光硬化性樹脂およびこれらの混合物等を用いることも可能である。さらに、これらの樹脂の1または2種以上をラミネート、コーティング等の手段によって積層させたものを基材フィルムとして用いることも可能である。

[0045] これらの素材は単独であるいは適宜混合されて使用することも出来る。中でもゼオネックスやゼオノア(日本ゼオン(株)製)、非晶質シクロポリオレフィン樹脂フィルムのARTON(ジェイエスアール(株)製)、ポリカーボネートフィルムのピュアエース(帝人(株)製)、セルローストリアセテートフィルムのコニカタックKC4UX、KC8UX(コニカミノルタオプト(株)製)などの市販品を好ましく使用することが出来る。

[0046] 本発明の透明導電膜においては、基材が透明であり、基材上に形成する金属酸化物層も透明であることにより、有機EL素子等の透明基板とすることも可能となるからである。

- [0047] また、上記に挙げた樹脂等を用いた本発明に係る基材は、未延伸フィルムでもよく、延伸フィルムでもよい。
- [0048] 本発明に係る基材は、従来公知の一般的な方法により製造することが可能である。例えば、材料となる樹脂を押し出し機により熔融し、環状ダイやTダイにより押し出して急冷することにより、実質的に無定形で配向していない未延伸の基材を製造することができる。また、未延伸の基材を一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸などの公知の方法により、基材の流れ（縦軸）方向、または基材の流れ方向と直角（横軸）方向に延伸することにより延伸基材を製造することができる。この場合の延伸倍率は、基材の原料となる樹脂に合わせて適宜選択することができるが、縦軸方向および横軸方向にそれぞれ2～10倍が好ましい。
- [0049] また、本発明に係る基材においては、蒸着膜を形成する前にコロナ処理、火炎処理、プラズマ処理、グロー放電処理、粗面化処理、薬品処理などの表面処理を行ってもよい。
- [0050] さらに、本発明に係る基材表面には、蒸着膜との密着性の向上を目的としてアンカーコート剤層を形成してもよい。このアンカーコート剤層に用いられるアンカーコート剤としては、ポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂、およびアルキルチタネート等を、1または2種以上併せて使用することができる。これらのアンカーコート剤には、従来公知の添加剤を加えることもできる。そして、上記のアンカーコート剤は、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレーコート等の公知の方法により基材上にコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥除去することによりアンカーコーティングすることができる。上記のアンカーコート剤の塗布量としては、 $0.1 \sim 5 \text{g/m}^2$ (乾燥状態) 程度が好ましい。
- [0051] 基材は、ロール状に巻き上げられた長尺品が便利である。本発明に用いられる基材は、フィルム形状のものの膜厚としては $10 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $50 \sim 100 \mu\text{m}$ である。
- [0052] 次いで、基材上に本発明の透明導電膜の形成方法について説明する。

- [0053] 透明導電膜の形成方法としては、原材料をスパッタリング法、塗布法、イオンアシスト法、プラズマCVD法、後述する大気圧または大気圧近傍の圧力下でのプラズマCVD法等が挙げられるが、本発明の透明導電膜の形成方法としては、プラズマCVD法、大気圧または大気圧近傍の圧力下でのプラズマCVD法が好ましく、特に好ましくは、大気圧または大気圧近傍の圧力下でのプラズマCVD法を用いて形成する方法である。
- [0054] 以下に、本発明の透明導電膜の製造方法としては、本発明に係る低密度金属酸化物層、及び高密度金属酸化物層の形成に好適に用いることのできる大気圧プラズマCVD法について、詳細に説明する。
- [0055] プラズマCVD法は、プラズマ助成式化学的気相成長法、PECVD法とも称され、各種の無機物を、立体的な形状でも被覆性・密着性良く、且つ、基材温度をあまり高くすることなしに製膜することができる手法である。
- [0056] 通常のCVD法(化学的気相成長法)では、揮発・昇華した有機金属化合物が高温の基材表面に付着し、熱により分解反応が起き、熱的に安定な無機物の薄膜が生成されるというものである。このような通常のCVD法(熱CVD法とも称する)では、通常500℃以上の基板温度が必要であるため、プラスチック基材への製膜には使用することができない。
- [0057] 一方、プラズマCVD法は、基材近傍の空間に電界を印加し、プラズマ状態となった気体が存在する空間(プラズマ空間)を発生させ、揮発・昇華した有機金属化合物がこのプラズマ空間に導入されて分解反応が起きた後に基材上に吹きつけられることにより、無機物の薄膜を形成するというものである。プラズマ空間内では、数%の高い割合の気体がイオンと電子に電離しており、ガスの温度は低く保たれるものの、電子温度は非常な高温のため、この高温の電子、あるいは低温ではあるがイオン・ラジカルなどの励起状態のガスと接するために無機膜の原料である有機金属化合物は低温でも分解することができる。したがって、無機物を製膜する基材についても低温化することができ、プラスチック基材上へも十分製膜することが可能な製膜方法である。
- [0058] しかしながら、プラズマCVD法においては、ガスに電界を印加して電離させ、プラズマ状態とする必要があるため、通常は、0.101kPa～10.1kPa程度の減圧空間

で製膜していたため、大面積のフィルムを製膜するには設備が大きく操作が複雑であり、生産性の課題を抱えている方法である。

- [0059] これに対し、大気圧近傍でのプラズマCVD法では、真空下のプラズマCVD法に比べ、減圧にする必要がなく生産性が高いだけでなく、プラズマ密度が高密度であるために製膜速度が速く、更にはCVD法の通常条件に比較して、大気圧下という高圧力条件では、ガスの平均自由行程が非常に短いため、極めて平坦な膜が得られ、そのような平坦な膜は、光学特性が良好である。以上のことから、本発明においては、大気圧プラズマCVD法を適用することが、真空下のプラズマCVD法よりも好ましい。
- [0060] 本発明の透明導電膜においては、大気圧もしくはその近傍の圧力下で、高周波電界を発生させた第1の放電空間に金属酸化物形成ガスを含むガス1を供給して励起し、基材を該励起したガス1に晒すことにより、該基材上に金属酸化物からなる低密度金属酸化物層を形成する第1の工程を行い、その後、高周波電界を発生させた放電空間に酸化性ガスを含むガス2を供給して励起し、該第1の工程で形成された該低密度金属酸化物層を該励起したガス2に晒す第2の工程を行って金属酸化物からなる高密度金属酸化物層を形成することが好ましく、更にガス1として還元性ガスを含むことが好ましい。
- [0061] なお、本発明でいう励起したガスとは、エネルギーを得ることによって、ガス中の分子の少なくとも一部が、今ある状態からより高い状態へ移ることをいい、励起ガス分子、ラジカル化したガス分子、イオン化したガス分子を含むガスがこれに該当する。
- [0062] すなわち、対向電極間(放電空間)を、大気圧もしくはその近傍の圧力とし、放電ガス、還元性ガス及び金属酸化物ガスを含む金属酸化物形成ガスを対向電極間に導入し、高周波電圧を対向電極間に印加して金属酸化物形成ガスをプラズマ状態とし、続いてプラズマ状態になった金属酸化物形成ガスに透明基材を晒して、透明基材上に低密度金属酸化物層を形成し、ついで、透明基材上に形成した低密度金属酸化物層の薄膜を放電ガス及び酸化性ガスをプラズマ状態に励起したガスに晒すことにより、高密度金属酸化物層を形成し、この操作を繰り返して行うことにより、低密度金属酸化物層と高密度金属酸化物層とを交互に積層した本発明の透明導電膜を製作する。

- [0063] 本発明の透明導電膜は、高周波電圧をかけ、還元性ガスを用いて低密度金属酸化物層を形成した直後に、酸化性ガスにその透明導電膜を晒して高密度金属酸化物層を形成し、還元性ガスを用いた低密度金属酸化物層を形成と、酸化性ガスを含む励起したガスに晒すことによる高密度金属酸化物層の形成という工程を繰り返すことにより、比抵抗値を $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とする透明導電膜を形成することが出来るばかりではなく、このような方法で形成した透明導電膜は、薄膜の硬度が非常に高くなり、基材との密着性とクラック耐性が改良された透明導電膜を得ることができた。
- [0064] 次に、本発明の透明導電膜を形成するガスについて説明する。使用するガスは、基本的に放電ガス及び透明導電膜形成ガスを構成成分とするガスである。
- [0065] 放電ガスは、放電空間において励起状態またはプラズマ状態となり薄膜導電膜形成ガスにエネルギーを与えて励起またはプラズマ状態にする役割を行うもので、希ガスまたは窒素ガスである。希ガスとしては、周期表の第18属元素、具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等を挙げることが出来るが、本発明に記載の緻密で、低比抵抗値を有する薄膜を形成する効果を得るためには、ヘリウム、アルゴンが好ましく用いられる。放電ガスは、全ガス100体積%に対し、90.0～99.9体積%含有されることが好ましい。
- [0066] 本発明に係る低密度金属酸化物層の形成において、透明導電膜形成ガスは、放電空間で放電ガスからエネルギーを受け励起状態またはプラズマ状態となり、透明薄膜を形成するガスであり、または反応を制御したり、反応を促進したりするガスでもある。この透明導電膜形成ガスは全ガス中で0.01～10体積%含有されることが好ましく、より好ましくは0.1～3体積%である。
- [0067] 本発明では、低密度金属酸化物層の形成において、透明導電膜形成ガスに水素やメタン等の炭化水素や H_2O ガスから選ばれる還元性ガスを含有させることにより、形成された透明薄膜をより均一に緻密にすることができ、導電性、密着性、クラック耐性を向上させることができる。還元性ガスは全ガス100体積%に対して0.0001～10体積%が好ましく、より好ましくは0.001～5体積%である。
- [0068] 本発明に係る高密度酸化物層の形成は、上記低密度酸化物層を放電ガス及び酸化性ガスをプラズマ状態に励起したガスに晒すことにより形成するが、本発明に使用

する酸化性ガスは、酸素、オゾン、過酸化水素、二酸化炭素等を挙げることができる。この時の放電ガスとしては窒素、ヘリウム、アルゴンから選ばれる気体を挙げることができる。酸化性ガスと放電ガスとからなる混合ガスにおける酸化性ガス成分の濃度は0.0001～30体積%含有させることが好ましく、更に0.001～15体積%、特に0.01～10体積%含有させることが好ましい。酸化性ガス種及び窒素、ヘリウム、アルゴンから選ばれる放電ガスの各濃度の最適値は基材温度、酸化処理回数、処理時間によって適宜条件を選択することが出来る。酸化性ガスとしては、酸素、二酸化炭素が好ましく、更に好ましくは酸素とアルゴンの混合ガスが好ましい。

[0069] 以下、大気圧或いは大気圧近傍でのプラズマCVD法を用いた金属酸化物層を形成する装置について詳述する。

[0070] 本発明において、プラズマ放電処理が大気圧もしくはその近傍の圧力で行われるが、ここで大気圧近傍とは、20kPa～110kPaの圧力を表すが、本発明に記載の良好な効果を得るためには、93kPa～104kPaが好ましい。

[0071] 本発明の透明導電膜の製造方法において、低密度金属酸化物層及び高密度金属酸化物層の形成に使用されるプラズマ製膜装置の一例について、図1～図6に基づいて説明する。

[0072] 本発明は、大気圧もしくはその近傍下、放電空間に薄膜形成ガスを含有するガス1を供給し、前記放電空間に高周波電界を印加することにより前記ガス1を励起し、基材を励起した前記ガス1に晒すことにより基材上に薄膜を形成する工程1を少なくとも行う薄膜製造方法において、工程1の後に、大気圧もしくはその近傍の圧力下、放電空間に酸化性ガスを含有するガス2を供給し、前記放電空間に高周波電界を印加することにより前記ガス2を励起し、薄膜を有する基材を励起したガス2に晒す工程2を行うことで生産速度を速くしても良質の薄膜を形成することができる。

[0073] 本発明の透明導電膜の製造方法の工程1において、対向電極間(放電空間)に供給するガス1は、少なくとも、電界により励起する放電ガスと、そのエネルギーを受け取ってプラズマ状態あるいは励起状態になり薄膜を形成する薄膜形成ガスを含んでいる。

[0074] 本発明においては、工程1に続いて、大気圧もしくはその近傍の圧力下、放電空間

に酸化性ガスを含有するガス2を供給し、前記放電空間に高周波電界を印加することにより前記ガス2を励起し、薄膜を有する基材を励起されたガス2に晒す工程2を行うことが好ましい。

[0075] ガス2には、放電ガスを含有することが好ましく、放電ガスとして好ましくは窒素を50体積%以上含有することがコストの面から好ましい。

[0076] 工程1と工程2を交互に繰り返して処理することが好ましく、工程1と工程2間を基材が往復して処理される方法であっても、工程1と工程2が交互に連続して設置されており、基材がそれらを通過して連続処理されるものであってもよい。

[0077] 以下、本発明を更に詳しく説明する。

[0078] 先ず、工程1について説明する。

[0079] 工程1の高周波電界は、第1の高周波電界および第2の高周波電界を重畳したものであることが好ましく、放電空間が、対向する第1電極と第2電極で構成され、前記第1の高周波電界を前記第1電極に印加し、前記第2の高周波電界を前記第2電極に印加する方法が好ましい。

[0080] 前記第1の高周波電界の周波数 ω_1 より前記第2の高周波電界の周波数 ω_2 が高く、前記第1の高周波電界の強さ V_1 、前記第2の高周波電界の強さ V_2 および放電開始電界の強さ IV_1 との関係が、 $V_1 \geq IV_1 > V_2$ または $V_1 > IV_1 \geq V_2$ を満たし、前記第2の高周波電界の出力密度が、 $1W/cm^2$ 以上であることが好ましい。

[0081] 重畳する高周波電界が、ともにサイン波である場合は、第1の高周波電界の周波数 ω_1 と該周波数 ω_1 より高い第2の高周波電界の周波数 ω_2 とを重ね合わせた成分となり、その波形は周波数 ω_1 のサイン波上に、それより高い周波数 ω_2 のサイン波が重なった鋸歯状の波形となる。

[0082] 本発明において、放電開始電界の強さとは、実際の薄膜形成方法に使用される放電空間(電極の構成など)および反応条件(ガス条件など)において放電を開始することの出来る最低電界の強さを指す。放電開始電界の強さは、放電空間に供給されるガス種や電極の誘電体種または電極間距離などによって多少変動するが、同じ放電空間においては、放電ガスの放電開始電界の強さに支配される。

[0083] 高周波電界を放電空間に印加することによって、薄膜形成可能な放電を起こし、薄

膜形成に必要な高密度プラズマを発生することが出来ると推定される。

[0084] 上記ではサイン波の連続波の重畳について説明したが、これに限られるものではなく、両方パルス波であっても、一方が連続波でもう一方がパルス波であってもよい。また、更に第3の電界を有していてもよい。

[0085] ここで、本発明でいう高周波電界の強さ(印加電界強度)と放電開始電界の強さは、下記の方法で測定されたものをいう。

[0086] 高周波電界の強さV1及びV2(単位:kV/mm)の測定方法:

各電極部に高周波電圧プローブ(P6015A)を設置し、該高周波電圧プローブの出力信号をオシロスコープ(Tektronix社製、TDS3012B)に接続し、電界の強さを測定する。

[0087] 放電開始電界の強さIV(単位:kV/mm)の測定方法:

電極間に放電ガスを供給し、この電極間の電界の強さを増大させていき、放電が始まる電界の強さを放電開始電界の強さIVと定義する。測定器は上記高周波電界の強さ測定と同じである。

[0088] このような放電条件をとることにより、例え窒素ガスのように放電開始電界の強さが高い放電ガスでも、放電を開始し、高密度で安定なプラズマ状態を維持出来、高速に薄膜形成を行うことが出来るのである。

[0089] 上記の測定により放電ガスを窒素ガスとした場合、その放電開始電界の強さIV(1/2V_{p-p})は3.7kV/mm程度であり、従って、上記の関係において、第1の高周波電界の強さを、V1 \geq 3.7kV/mmとして印加することによって窒素ガスを励起し、プラズマ状態にすることが出来る。

[0090] ここで、第1電源の周波数としては、200kHz以下が好ましく用いられる。またこの電界波形としては、連続波でもパルス波でもよい。下限は1kHz程度が望ましい。

[0091] 一方、第2電源の周波数としては、800kHz以上が好ましく用いられる。この第2電源の周波数が高い程、プラズマ密度が高くなり、緻密で良質な薄膜が得られる。上限は200MHz程度が望ましい。

[0092] このような2つの電源から高周波電界を印加することは、第1の高周波電界によって高い放電開始電界の強さを有する放電ガスの放電を開始するのに必要であり、また

第2の高周波電界の高い周波数および高い出力密度によりプラズマ密度を高くして緻密で良質な薄膜を形成することが本発明の重要な点である。

[0093] また、第1の高周波電界の出力密度を高くすることで、放電の均一性を維持したまま、第2の高周波電界の出力密度を向上させることができる。これにより、更なる均一高密度プラズマが生成でき、更なる製膜速度の向上と、膜質の向上が両立出来る。

[0094] 上述のように、対向電極の間で放電させ、前記対向電極間に導入した薄膜形成ガスを含有するガス1をプラズマ状態とし、前記対向電極間に静置あるいは電極間を移送される基材を励起されたガス1に晒すことによって、該基材上に先ず薄膜を形成させるものである。

[0095] 次に、工程2について説明する。

[0096] 本発明においては、基材上に薄膜を形成する前記工程1に続いて、酸化性ガスを含有するガス2を大気圧プラズマにより励起し、励起された前記ガス2に前記薄膜を晒す工程2を行うことが必要である。これにより、生産速度を速くしても高性能な薄膜を形成することができる。

[0097] 工程2の高周波電界も、第3の高周波電界および第4の高周波電界を重畳したものであることが好ましく、放電空間が、対向する第3電極と第4電極で構成され、前記第3の高周波電界を前記第3電極に印加し、前記第4の高周波電界を前記第4電極に印加する方法が好ましい。これにより緻密で良質な薄膜が得られる。

[0098] 前記第3の高周波電界の周波数 ω_3 より前記第4の高周波電界の周波数 ω_4 が高く、前記第3の高周波電界の強さ V_3 、前記第4の高周波電界の強さ V_4 および放電開始電界の強さ IV_2 との関係が、 $V_3 \geq IV_2 > V_4$ または $V_3 > IV_2 \geq V_4$ を満たし、前記第2の高周波電界の出力密度が、 $1W/cm^2$ 以上であることが良質な薄膜が得られる点で好ましい。

[0099] 第3の高周波電界および第4の高周波電界を供給する第3電源、第4電源及び第3電極、第4電極、その他印加方法等は、前記工程1の第1の高周波電界、第2の高周波電界において用いたものと同様の方法が適用できる。

[0100] 〈電極間ギャップ〉

対向する第1電極と第2電極及び第3電極と第4電極の電極間距離は、電極の一方

に誘電体を設けた場合、該誘電体表面ともう一方の電極の導電性の金属質母材表面との最短距離のことを言い、双方の電極に誘電体を設けた場合、誘電体表面同士の距離の最短距離のことを言う。電極間距離は、導電性の金属質母材に設けた誘電体の厚さ、印加電界の強さ、プラズマを利用する目的等を考慮して決定されるが、いずれの場合も均一な放電を行う観点から0.1～5mmが好ましく、特に好ましくは0.5～2mmである。

[0101] 〈容器〉

本発明に用いられる大気圧プラズマ処理装置は、外気の影響を避けるため、全体を1つの容器に納めるか、或いは工程1及び工程2を別々の容器に納めることが好ましい。容器としてはパイレックス(登録商標)ガラス製の処理容器等が好ましく用いられるが、電極との絶縁がとれれば金属製を用いることも可能である。例えば、アルミニウムまたは、ステンレススチールのフレームの内面にポリイミド樹脂等を張り付けても良く、該金属フレームにセラミックス溶射を行い絶縁性をとつてもよい。

[0102] 〈電源〉

本発明に用いられる大気圧プラズマ処理装置に設置する第1電源(高周波電源)および第3電源(高周波電源)としては、

メーカー	周波数	製品名
神鋼電機	3kHz	SPG3-4500
神鋼電機	5kHz	SPG5-4500
春日電機	15kHz	AGI-023
神鋼電機	50kHz	SPG50-4500
ハイデン研究所	100kHz*	PHF-6k
パール工業	200kHz	CF-2000-200k
パール工業	400kHz	CF-2000-400k等の市販のものを挙げるこ

が出来、何れも使用することが出来る。

[0103] また、第2電源(高周波電源)及び第4電源(高周波電源)としては、

メーカー	周波数	製品名
パール工業	800kHz	CF-2000-800k

パール工業	2MHz	CF-2000-2M
パール工業	13.56MHz	CF-5000-13M
パール工業	27MHz	CF-2000-27M
パール工業	150MHz	CF-2000-150M等の市販のものを挙げるこ とが出来、何れも好ましく使用出来る。

[0104] なお、上記電源のうち、*印はハイデン研究所インパルス高周波電源(連続モードで100kHz)である。それ以外は連続サイン波のみ印加可能な高周波電源である。

[0105] 〈電力〉

本発明において、対向する電極間に印加する電界の、第2電極(第2の高周波電界)および第4電極(第4の高周波電界)の出力密度は、 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上を印加し、プラズマを発生させ、エネルギーをガス1又はガス2に与える。第2電極に供給する電力の上限値としては、好ましくは $20\text{W}/\text{cm}^2$ 、より好ましくは $10\text{W}/\text{cm}^2$ である。下限値は、好ましくは $1.2\text{W}/\text{cm}^2$ である。なお、放電面積(cm^2)は、電極において放電が起こる範囲の面積のことを指す。

[0106] また、第1電極(第1の高周波電界)および第3電極(第3の高周波電界)にも、出力密度が $1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上の電界を印加することにより、第2の高周波電界の均一性を維持したまま、出力密度を向上させることが出来る。これにより、更なる均一高密度プラズマを生成出来、更なる製膜速度の向上と膜質の向上が両立出来る。好ましくは $5\text{W}/\text{cm}^2$ 以上である。第1電極および第3電極に印加する出力密度の上限値は、好ましくは $50\text{W}/\text{cm}^2$ である。

[0107] 〈電流値〉

このとき、第1の高周波電界の電流 I_1 と第2の高周波電界の電流 I_2 との関係は、 $I_1 < I_2$ となることが好ましい。 I_1 は好ましくは $0.3\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 20\text{mA}/\text{cm}^2$ 、さらに好ましくは $1.0\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 20\text{mA}/\text{cm}^2$ であり、 I_2 は、好ましくは $10\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 、さらに好ましくは $20\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 500\text{mA}/\text{cm}^2$ である。

[0108] また、第3の高周波電界の電流 I_3 と第4の高周波電界の電流 I_4 との関係は $I_3 < I_4$ となることが好ましい。 I_3 は、好ましくは $0.3\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 20\text{mA}/\text{cm}^2$ 、さらに好ましくは $1.0\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 20\text{mA}/\text{cm}^2$ である。また、第4の高周波電界の電流 I_4 は、好

ましくは $10\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 、さらに好ましくは $20\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 500\text{mA}/\text{cm}^2$ である。

[0109] 〈波形〉

ここで高周波電界の波形としては、特に限定されない。連続モードと呼ばれる連続サイン波状の連続発振モードと、パルスモードと呼ばれるON/OFFを断続的に行う断続発振モード等があり、そのどちらを採用してもよいが、少なくとも第2電極側(第2の高周波電界)は連続サイン波の方がより緻密で良質な膜が得られるので好ましい。

[0110] 〈電極〉

このような大気圧プラズマによる薄膜形成法に使用する電極は、構造的にも、性能的にも過酷な条件に耐えられるものでなければならない。このような電極としては、金属質母材上に誘電体を被覆したものであることが好ましい。

[0111] 本発明に使用する誘電体被覆電極においては、様々な金属質母材と誘電体との間に特性が合うものが好ましく、その一つの特性として、金属質母材と誘電体との線熱膨張係数の差が $10 \times 10^{-6}/\text{C}$ 以下となる組み合わせのものである。好ましくは $8 \times 10^{-6}/\text{C}$ 以下、更に好ましくは $5 \times 10^{-6}/\text{C}$ 以下、更に好ましくは $2 \times 10^{-6}/\text{C}$ 以下である。なお、線熱膨張係数とは、周知の材料特有の物性値である。

[0112] 線熱膨張係数の差が、この範囲にある導電性の金属質母材と誘電体との組み合わせとしては、

- 1: 金属質母材が純チタンまたはチタン合金で、誘電体がセラミックス溶射被膜
- 2: 金属質母材が純チタンまたはチタン合金で、誘電体がガラスライニング
- 3: 金属質母材がステンレススチールで、誘電体がセラミックス溶射被膜
- 4: 金属質母材がステンレススチールで、誘電体がガラスライニング
- 5: 金属質母材がセラミックスおよび鉄の複合材料で、誘電体がセラミックス溶射被膜
- 6: 金属質母材がセラミックスおよび鉄の複合材料で、誘電体がガラスライニング
- 7: 金属質母材がセラミックスおよびアルミの複合材料で、誘電体がセラミックス溶射皮膜
- 8: 金属質母材がセラミックスおよびアルミの複合材料で、誘電体がガラスライニング

等がある。線熱膨張係数の差という観点では、上記1項または2項および5～8項が好ましく、特に1項が好ましい。

[0113] 本発明において、金属質母材は、上記の特性からはチタンまたはチタン合金が特に有用である。金属質母材をチタンまたはチタン合金とすることにより、また誘電体を上記とすることにより、使用中の電極の劣化、特にひび割れ、剥がれ、脱落等がなく、過酷な条件での長時間の使用に耐えることが出来る。

[0114] 本発明に有用な電極の金属質母材は、チタンを70質量%以上含有するチタン合金またはチタン金属である。本発明において、チタン合金またはチタン金属中のチタンの含有量は、70質量%以上であれば、問題なく使用出来るが、好ましくは80質量%以上のチタンを含有しているものが好ましい。本発明に有用なチタン合金またはチタン金属は、工業用純チタン、耐食性チタン、高力チタン等として一般に使用されているものを用いることが出来る。工業用純チタンとしては、TIA、TIB、TIC、TID等を挙げることが出来、何れも鉄原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、水素原子等を極僅か含有しているもので、チタンの含有量としては、99質量%以上を有している。耐食性チタン合金としては、T15PBを好ましく用いることが出来、上記含有原子の他に鉛を含有しており、チタン含有量としては、98質量%以上である。また、チタン合金としては、鉛を除く上記の原子の他に、アルミニウムを含有し、その他バナジウムや錫を含有しているT64、T325、T525、TA3等を好ましく用いることが出来、これらのチタン含有量としては、85質量%以上を含有しているものである。これらのチタン合金またはチタン金属はステンレススチール、例えばAISI316に比べて、熱膨張係数が1/2程度小さく、金属質母材としてチタン合金またはチタン金属の上に施された後述の誘電体との組み合わせがよく、高温、長時間での使用に耐えることが出来る。

[0115] 一方、誘電体の求められる特性としては、具体的には、比誘電率が6～45の無機化合物であることが好ましく、また、このような誘電体としては、アルミナ、窒化珪素等のセラミックス、あるいは、ケイ酸塩系ガラス、ホウ酸塩系ガラス等のガラスライニング材等がある。この中では、後述のセラミックスを溶射したものやガラスライニングにより設けたものが好ましい。特にアルミナを溶射して設けた誘電体が好ましい。

[0116] または、上述のような大電力に耐える仕様の一つとして、誘電体の空隙率が10体

積%以下、好ましくは8体積%以下であることで、好ましくは0体積%を越えて5体積%以下である。なお、誘電体の空隙率は、BET吸着法や水銀ポロシメーターにより測定することが出来る。後述の実施例においては、島津製作所製の水銀ポロシメーターにより金属質母材に被覆された誘電体の破片を用い、空隙率を測定する。誘電体が、低い空隙率を有することにより、高耐久性が達成される。このような空隙を有しつつも空隙率が低い誘電体としては、後述の大気プラズマ溶射法等による高密度、高密着のセラミックス溶射被膜等を挙げることが出来る。更に空隙率を下げるためには、封孔処理を行うことが好ましい。

[0117] 上記、大気プラズマ溶射法は、セラミックス等の微粉末、ワイヤ等をプラズマ熱源中に投入し、熔融または半熔融状態の微粒子として被覆対象の金属質母材に吹き付け、皮膜を形成させる技術である。プラズマ熱源とは、分子ガスを高温にし、原子に解離させ、更にエネルギーを与えて電子を放出させた高温のプラズマガスである。このプラズマガスの噴射速度は大きく、従来のアーク溶射やフレイム溶射に比べて、溶射材料が高速で金属質母材に衝突するため、密着強度が高く、高密度な被膜を得ることが出来る。詳しくは、特開2000-301655号に記載の高温被曝部材に熱遮蔽皮膜を形成する溶射方法を参照することが出来る。この方法により、上記のような被覆する誘電体(セラミック溶射膜)の空隙率にすることが出来る。

[0118] また、大電力に耐える別の好ましい仕様としては、誘電体の厚みが0.5~2mmであることである。この膜厚変動は、5%以下であることが望ましく、好ましくは3%以下、更に好ましくは1%以下である。

[0119] 誘電体の空隙率をより低減させるためには、上記のようにセラミックス等の溶射膜に、更に、無機化合物で封孔処理を行うことが好ましい。前記無機化合物としては、金属酸化物が好ましく、この中では特に酸化ケイ素(SiO_x)を主成分として含有するものが好ましい。

[0120] 封孔処理の無機化合物は、ゾルゲル反応により硬化して形成したものであることが好ましい。封孔処理の無機化合物が金属酸化物を主成分とするものである場合には、金属アルコキシド等を封孔液として前記セラミック溶射膜上に塗布し、ゾルゲル反応により硬化する。無機化合物がシリカを主成分とするもの場合には、アルコキシ

シランを封孔液として用いることが好ましい。

- [0121] ここでゾルゲル反応の促進には、エネルギー処理を用いることが好ましい。エネルギー処理としては、熱硬化(好ましくは200℃以下)や、紫外線照射などがある。更に封孔処理の仕方として、封孔液を希釈し、コーティングと硬化を逐次で数回繰り返すと、よりいっそう無機質化が向上し、劣化の無い緻密な電極が出来る。
- [0122] 本発明に係る誘電体被覆電極の金属アルコキシド等を封孔液として、セラミックス溶射膜にコーティングした後、ゾルゲル反応で硬化する封孔処理を行う場合、硬化した後の金属酸化物の含有量は60モル%以上であることが好ましい。封孔液の金属アルコキシドとしてアルコキシシランを用いた場合には、硬化後の SiO_x (x は2以下)含有量が60モル%以上であることが好ましい。硬化後の SiO_x 含有量は、XPS(X線光電子分光法)により誘電体層の断層を分析することにより測定する。
- [0123] 本発明の透明導電膜の形成に用いる電極においては、電極の少なくとも基材と接する側のJIS B 0601で規定される表面粗さの最大高さ(Rmax)が10 μm 以下になるように調整することが、本発明に記載の効果をj得る観点から好ましいが、更に好ましくは、表面粗さの最大値が8 μm 以下であり、特に好ましくは、7 μm 以下に調整することである。このように誘電体被覆電極の誘電体表面を研磨仕上げする等の方法により、誘電体の厚み及び電極間のギャップを一定に保つことが出来、放電状態を安定化出来ること、更に熱収縮差や残留応力による歪やひび割れを無くし、且つ、高精度で、耐久性を大きく向上させることが出来る。誘電体表面の研磨仕上げは、少なくとも基材と接する側の誘電体において行われることが好ましい。更にJIS B 0601で規定される中心線平均表面粗さ(Ra)は0.5 μm 以下が好ましく、更に好ましくは0.1 μm 以下である。
- [0124] 本発明に使用する誘電体被覆電極において、大電力に耐える他の好ましい仕様としては、耐熱温度が100℃以上であることである。更に好ましくは120℃以上、特に好ましくは150℃以上である。また上限は500℃である。なお、耐熱温度とは、大気圧プラズマ処理で用いられる電圧において絶縁破壊が発生せず、正常に放電出来る状態において耐えられる最も高い温度のことを指す。このような耐熱温度は、上記のセラミックス溶射や、泡混入量の異なる層状のガラスライニングで設けた誘電体を

適用したり、上記金属質母材と誘電体の線熱膨張係数の差の範囲内の材料を適宜選択する手段を適宜組み合わせることによって達成可能である。

[0125] 以下、図をもって本発明に用いられる大気圧プラズマ処理装置を説明する。

[0126] 図1は、本発明に好ましく用いられる平板電極型の大気圧プラズマ処理装置の一例を示す概略構成図である。工程1(図中、一点鎖線で囲まれた領域、以下同様である)では、移動架台電極(第1電極)8と角形電極(第2電極)7により対向電極(放電空間)が形成され、該電極間に高周波電界が印加され、放電ガス11及び薄膜形成ガス12を含有するガス1がガス供給管15を通して供給され、角形電極7に形成されたスリット5を通り放電空間に流出し、ガス1を放電プラズマにより励起し、移動架台電極8上に置かれた基材4の表面を励起されたガス1(図中、37)に晒すことにより、基材表面に薄膜が形成される。

[0127] 次に、基材4は移動架台電極8と共に工程2(図中、二点鎖線で囲まれた領域、以下同様である)に除々に移動する。図1においては、工程1の第1電極と工程2の第3電極が共通電極となり、工程1の第1電源と工程2の第3電源が共通電源となる。

[0128] 工程2では、移動架台電極(第3電極)8と角形電極(第4電極)3により対向電極(放電空間)が形成され、該対向電極間に高周波電界が印加され、放電ガス13及び酸化性ガス14を含有するガス2がガス供給管16を通して供給され、角形電極3に形成されたスリット6を通り放電空間に流出し、放電プラズマにより励起され、移動架台電極8上に置かれた基材4の表面を励起されたガス2(図中、38)に晒すことにより、基材表面の薄膜が酸化処理される。移動架台電極8には支持台9上を定速で移動、停止することが可能な移動手段(不図示)を有している。

[0129] また、ガス2の温度を調整するため、供給パイプ16の途中に温度調節手段17を有することが好ましい。

[0130] この工程1の薄膜形成と工程2の酸化処理工程間を移動架台で往復することにより、所望の膜厚を有する薄膜を形成することができる。

[0131] 第1電極(移動架台電極)8には第1電源31が接続され、第2電極7には第2電源33が接続され、それらの電極と電源の間には各々第1フィルター32と第2フィルター34が接続されている。第1フィルター32は第1電源31からの周波数の電流を通過しに

くくし、第2電源33からの周波数の電流を通過し易くし、また、第2フィルター34はその逆で、第2電源33からの周波数の電流を通過しにくくし、第1電源31からの周波数の電流を通過し易くするというそれぞれの機能が備わったフィルターを使用する。

[0132] 図1の大気圧プラズマ処理装置の工程1では、第1電極8と第2電極7から構成される対向電極間に、第1電極8には第1電源31からの周波数 ω_1 、電界の強さ V_1 、電流 I_1 の第1の高周波電界が印加され、また第2電極7には第2電源33からの周波数 ω_2 、電界の強さ V_2 、電流 I_2 の第2の高周波電界が印加されるようになっている。第1電源31は第2電源33より高い高周波電界の強さ($V_1 > V_2$)を印加出来、また第1電源8の第1の周波数 ω_1 は第2電源33の第2の周波数 ω_2 より低い周波数を印加出来る。

[0133] 同様に、工程2では第3電極8(第1電極と共通)と第4電極3から構成されている対向電極間に、第1電極8からは第1電源31からの周波数 ω_1 、電界の強さ V_1 、電流 I_1 の第1の高周波電界が印加され、また第4電極3からは第4電源35からの周波数 ω_4 、電界の強さ V_4 、電流 I_4 の第4の高周波電界が印加されるようになっている。

[0134] 第1電源31は第4電源35より高い高周波電界の強さ($V_1 > V_4$)を印加出来、また第1電源8の第1の周波数 ω_1 は第4電源35の第2の周波数 ω_4 より低い周波数を印加出来る。

[0135] また、図1に前述の高周波電界の強さ(印加電界強度)と放電開始電界の強さの測定に使用する測定器を示した。25及び26は高周波電圧プローブであり、27及び28はオシロスコープである。

[0136] 上述の様に、対向電極を形成する角形電極7と移動架台電極8には周波数の異なる2種の高周波電圧を印加することにより、窒素ガスのような安価なガスを用いても良好なプラズマ放電を形成することが可能であり、その後速やかに酸化雰囲気での処理を施すことにより、優れた性能を有する薄膜を形成することが可能である。尚、本装置はガラス等の平板基材を用いた枚葉の薄膜形成に適しており、特に導電性が高く、エッチング処理が容易な透明導電膜の形成に適するものである。

[0137] 本発明においては、透明導電膜を形成する際には、図2に示すような遮蔽羽根を有する薄膜形成装置を用いることが更に好ましい。図2(a)は薄膜形成装置の平面

図であり、同図(b)は正面図である。工程1においては、2枚の電極板と2個のスペーサ材44により中央にガスを通すスリット55を形成した角形電極(第2電極)41と移動架台電極(第1電極)42とで対向電極を構成している。供給パイプから供給されたガス1は、スリット55の出口から放電空間に吹き出され、角形電極(第2電極)41底面と移動架台電極(第1電極)42の間隙で形成される放電空間でプラズマにより励起される。移動架台電極42上の基材4は励起されたガス1(図中、37')に晒され薄膜が形成される。移動架台電極42は基材4を載せたまま徐々に移動し、基材4上に形成された薄膜を工程2へ移動して行く。酸化性ガスの供給パイプから供給されたガス2は、同様に放電空間において励起され、工程1で形成した薄膜を励起されたガス2(図中、38')に晒す。上記装置は、角形電極41、43の両側に遮蔽羽根48、49を設けたものであり、透明導電膜の製膜においては、工程2の酸化雰囲気は極少量の酸素を必要とするもので、大気中の酸素は過剰量を含有しており、大気の影響を抑制し、制御された酸素濃度を基材表面に供給するのに適している。

[0138] 工程1で形成される薄膜の1回当たりの堆積膜厚は10nm以下であることが好ましく、工程1および工程2を複数回繰り返すことが好ましく、形成される薄膜の膜厚は50nm以上1 μ m以下であることが好ましい。

[0139] 基材上に形成された薄膜を透明導電膜として、各種ディスプレイ素子の電極として用いる場合、基材上に回路を描くパターンニング工程は必須なものであり、パターンニングが容易に行うことが出来るかどうかは工程適性上重要な課題である。一般に、パターンニングはフォトリソグラフ法により行われることが多く、導通を必要としない部分はエッチングにより溶解、除去するため、該不要部分のエッチング液による溶解の速さ及び残渣が残らないことが重要な課題であり、本発明の透明導電膜に係る薄膜製造方法によって得られる透明導電膜はエッチング性が非常に良好である。

[0140] 図3は、本発明に有用なロール回転電極型の大気圧プラズマ処理装置の一例を示す概略図である。

[0141] 図3に示される大気圧プラズマ処理装置は、工程1の薄膜形成を行うプラズマ発生部位と工程2の酸化性ガスをプラズマ励起する部位が、ロール回転電極(第1電極)70の回転方向に直列に配置された構造を有する装置であり、工程1の第1電極と工程

2の第3電極が共通のロール電極となる構造を有するものである。

- [0142] 工程1のロール回転電極(第1電極)70と角型電極(第2電極)50との対向電極間(放電空間)に、ガス供給管60によりガス1が供給され、該ガス1はプラズマ放電により励起され、基材F上に薄膜を形成し、更にロール回転電極上に隣接して設置された工程2の、ロール回転電極(第3電極と第1電極が共通)70と角型電極(第4電極)51との対向電極間(放電空間)に、ガス供給管61により酸化性のガス2が供給され、該ガス2はプラズマ放電により励起され、工程1で形成された薄膜の表面を酸化処理する構造となっている。
- [0143] 工程1の、ロール回転電極(第1電極)70には第1電源71から周波数 ω 1、電界の強さV1、電流I1の第1の高周波電界を、また角型電極(第2電極)50には第2電源73から周波数 ω 2、電界の強さV2、電流I2の第2の高周波電界を印加するようになっている。
- [0144] ロール回転電極(第1電極)70と第1電源71との間には、第1フィルタ72が設置されており、第1フィルタ72は第1電源71から第1電極70への電流を通過しやすくし、第2電源73からの電流をアースして、第2電源73から第1電源71への電流を通過しにくくするように設計されている。また、角型電極(第2電極)50と第2電源73との間には、第2フィルタ74が設置されており、第2フィルタ74は、第2電源73から第2電極50への電流を通過しやすくし、第1電源71からの電流をアースして、第1電源71から第2電源73への電流を通過しにくくするように設計されている。
- [0145] 更に、工程2においては、ロール回転電極(第3電極は第1電極と共通)70と角型電極(第4電極)51との間の放電空間(対向電極間)に、ロール回転電極70には第3電源(第1電源と共通)71から周波数 ω 3、電界の強さV3、電流I3の第3の高周波電界を、また角型電極(第4電極)51には第4電源75から周波数 ω 4、電界の強さV4、電流I4の第4の高周波電界を印加するようになっている。
- [0146] 基材Fは、図示されていない元巻きから巻きほぐされて搬送されて来るか、または前工程から搬送されて来て、ガイドロール64を経てニップロール65で基材に同伴されて来る空気等を遮断し、ロール回転電極70に接触したまま巻き回しながら角型電極50との間に移送し、ロール回転電極(第1電極)70と角型電極(第2電極)50との対

向電極間(放電空間)でプラズマを発生させる。基材Fはロール回転電極70に接触したまま巻き回され、ガス1はプラズマにより励起され、励起されたガス1(図中、57)により基材F上に薄膜を形成する。続いて基材Fは、工程2に移動し酸化性ガスを含むガス2は励起され、励起されたガス2(図中、58)に薄膜表面が晒されることにより酸化処理が行われる。更にガイドロール67を経て排出される。

- [0147] 薄膜形成中、ロール回転電極(第1電極)70及び角型電極(第2電極)50、(第4電極)51を加熱または冷却するために、電極温度調節手段(不図示)で温度を調節した媒体を、送液ポンプで両電極に送り、電極内側から温度を調節することが好ましい。
- [0148] 排出された基材Fは巻き取られるか次工程に移送される。巻き取られた基材Fは更に前記と同様の処理を繰り返し行ってもよい。
- [0149] また、図4は、図3に示したロール回転電極型の処理装置を2個直列に配置した大気圧プラズマ処理装置を示す。これにより基材Fを2段処理することができ、更に、段数を増やして多段処理を行うこともできる。又、各処理装置毎に処理条件を変えて、積層した薄膜を形成してもよい。
- [0150] このようなロール回転電極型のプラズマ処理装置により形成される薄膜としては、フィルム基材を用いた薄膜の形成に適しており、前述の種々の薄膜を形成することが可能である。特に透明導電膜や、比較的膜厚を厚く形成できる有機金属化合物を用いた、反射防止用フィルムや防眩用フィルム、絶縁膜フィルム等の形成に適している。
- [0151] 図5は、図3に示したロール回転電極の導電性の金属質母材とその上に被覆されている誘電体の構造の一例を示す斜視図である。
- [0152] 図5において、ロール電極35aは導電性の金属質母材35Aとその上に誘電体35Bが被覆されたものである。プラズマ放電処理中の電極表面温度を制御するため、温度調節用の媒体(水もしくはシリコンオイル等)が循環できる構造となっている。
- [0153] 図6は、図1～3の移動架台電極や角型電極の導電性の金属質母材とその上に被覆されている誘電体の構造の一例を示す斜視図である。
- [0154] 図6において、角型電極36は導電性の金属質母材36Aに対し、図5同様の誘電体

36Bの被覆を有しており、該電極の構造は金属質の角パイプになっていて、それがジャケットとなり、放電中の温度調節が行えるようになっている。

[0155] 図5及び図6において、ロール電極35a及び角型電極36aは、それぞれ導電性の金属質母材35A、36Aの上に誘電体35B、36Bとしてのセラミックスを溶射後、無機化合物の封孔材料を用いて封孔処理したものである。セラミックス誘電体は片肉で1mm程度の被覆があればよい。溶射に用いるセラミックス材としては、アルミナ・窒化珪素等が好ましく用いられるが、この中でもアルミナが加工し易いので、特に好ましく用いられる。また、誘電体層が、ライニングにより無機材料を設けたライニング処理誘電体であってもよい。

[0156] 本発明に適用できる大気圧プラズマ放電処理装置としては、上記説明し以外に、例えば、特開2004-68143号公報、同2003-49272号公報、国際特許第02/48428号パンフレット等に記載されている大気圧プラズマ放電処理装置を挙げることができる。

実施例

[0157] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

《透明導電膜フィルムの作製》

[透明導電膜フィルム1の作製]

基材として、厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上に、下記の大気圧プラズマ放電処理装置及び放電条件で、低密度金属酸化物層及び高密度金属酸化物層を積層した透明導電膜フィルム1を作製した。

(大気圧プラズマ放電処理装置)

図3に記載の大気圧プラズマ放電処理装置を用いた。第1電極70(ロール電極)は、冷却水による冷却手段を有するチタン合金T64製ジャケットロール金属質母材に対して、大気プラズマ法により高密度、高密着性のアルミナ溶射膜を1mm被覆して製作した。工程1及び工程2で使用する第2電極50、51(角形電極)は、中空の角筒型のチタン合金T64に対し、上記同様の誘電体を同条件にて方肉で1mm被覆して作製し、ロール電極上に電極ギャップを1mmとし、工程1の低密度金属酸化物層形

成用と工程2の高密度金属酸化物層形成用として2本設置した。

[0158] プラズマ放電中、第1電極(ロール回転電極)及び第2電極(角筒型固定電極群)が80℃になるように調節保温し、ロール回転電極はドライブで回転させて薄膜形成を行った。

[0159] (工程1:第1層(低密度金属酸化物M1層))

下記の条件で、プラズマ放電を行って、低密度金属酸化物M1層を形成した。

〈ガス条件〉

放電ガス:アルゴンガス 20L/min

反応性ガス:

1)インジウムアセチルアセトナート(リンテック社製気化器にてアルゴンガスに混合して気化、150℃) 10L/min

2)ジブチルスズアセトナート(リンテック社製気化器にてアルゴンガスに混合して気化、100℃) 0.5L/min

還元性ガス:水素ガス 0.5L/min

〈電源条件:第2電極側の電源のみを使用した〉

第2電極側 電源種類 パール工業社製高周波電源

周波数 13.56MHz

出力密度 7W/cm²

電圧(V2) 750V

電流(I2) 150mA

電極間ギャップ 1mm

(工程2:第2層(高密度金属酸化物M2層))

下記の条件で、低密度金属酸化物M1層表面にプラズマ放電を行い、工程1で作製したM1層の表層の改質をおこない、M1層中に改質層部となるM2層を形成した。

〈ガス条件〉

放電ガス:アルゴンガス 20L/min

酸化性ガス:酸素ガス 0.005L/min

〈電源条件:第4電極側の電源のみを使用した〉

第2電極側 電源種類 パール工業社製高周波電源

周波数 13.56MHz

出力密度 $7\text{W}/\text{cm}^2$

電圧(V2) 750V

電流(I2) 150mA

電極間ギャップ 1mm

上記作製した各透明導電膜フィルムについて、サンプリングを行い、前記の方法に従ってマックスサイエンス社製MXP21を用い、X線反射率法により各層の密度M1、M2、膜厚D1、D2を測定した。この測定の結果、 $D1=1.7\text{nm}$ 、 $D2=2.3\text{nm}$ 、 $M1=6.408\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $M2=6.729\text{g}/\text{cm}^3$ ($M2/M1=1.050$)を得た。

次いで、上記工程1及び工程2によりM1及びM2の薄膜形成操作を往復処理で繰り返

して更に24回行って、50層から構成される厚さ100nmの透明導電膜フィルム1を作製した。

[透明導電膜フィルム2～8の作製]

上記透明導電膜フィルム1の作製において、工程1及び工程2における各金属酸化物層の膜厚、ガス条件及び電源条件を適宜調整して、表1に記載の低密度金属酸化物層の密度M1、高密度金属酸化物層の密度M2、 $M2/M1$ に変更した以外は同様にして、それぞれ厚さ100nmの透明導電膜フィルム2～8を作製した。

[透明導電膜フィルム9の作製]

上記透明導電膜フィルム1の作製において、工程1のみを使用し、1回あたりの堆積膜厚を20nmとし、これを計5回行って、厚さ100nmの低密度金属酸化物層のみを形成した以外は同様にして、透明導電膜フィルム9を作製した。

〈透明導電膜の密度測定〉

上記作製した各透明導電膜フィルムについて、前記の方法に従ってマックスサイエンス社製MXP21を用い、X線反射率法により各層の密度M1、M2を測定し、 $M2/M1$ を求めた。

《透明導電膜フィルムの特性評価》

〔密着性の評価〕

JIS K 5400に準拠した碁盤目試験を行った。形成された透明導電膜の表面に、片刃のカミソリを用いて、面に対して90度で1mm間隔で縦横に11本ずつの切り込みを入れ、1mm角の碁盤目を100個作成した。この上に市販のセロファンテープを貼り付け、その一端を手でもって垂直にはがし、切り込み線からの貼られたテープ面積に対する薄膜の剥がされた面積の割合を測定し、下記の基準に従って密着性の評価を行った。

[0160] ○:全く膜の剥離が認められない

×:膜剥離が認められる

〔クラック耐性の評価〕

上記作製した各透明導電膜フィルムを、300mm φの金属棒に、透明導電膜面が外側になるように巻き付けた後、5秒後に開放し、この操作を10回繰り返して行った後、下記の基準に従ってクラック耐性の評価を行った。

[0161] ○:クラックの発生はほとんど認められず、かつ透明性に優れる

△:微小のクラックの発生が認められ、僅かに白濁している

×:著しいクラックの発生が認められ、かつ強い白濁を呈している

〔限界曲率半径の測定〕

上記作製した各透明導電膜フィルムを、縦横10cmの長さに切断した。この透明導電膜フィルム片を、室温25℃、湿度60%の環境下で24時間調湿を行った後、同条件下で、表面抵抗を三菱化学製ロレスターGP、MCP-T600を用いて測定した。この表面抵抗値を R_0 とした。次いで、この透明導電膜フィルム片を、半径10mmのステンレス丸棒に隙間ができないように巻きつけた。その状態で3分間保持した後、フィルムを丸棒よりとり、再度表面抵抗を測定した。この測定値をRとする。丸棒の半径を10mmから1mmずつ小さくし、同様の測定を繰り返した。 R/R_0 の値が1を越えた丸棒の半径を、限界曲率半径とした。

〔透過率の測定〕

JIS-R-1635に従い、日立製作所製分光光度計1U-4000型を用いて、測定

波長550nmで透過率を測定した。

〔比抵抗値の測定〕

JIS-R-1637に従い、四端子法により求めた。なお、測定には三菱化学製ロレスターGP、MCP-T600を用いた。

[0162] 以上により得られた結果を、表1に示す。

[0163] [表1]

透明導電膜 フィルム 番号	金属酸化物層			各評価結果					備考
	膜厚 (nm)		密度比 M2/M1	密着性	クラック 耐性	限界曲率半径 (mm)	透過率 (%)	比抵抗値 ($10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$)	
	第1層	第2層							
1	2.0	2.0	1.050	○	○	4	92	3.1	本発明
2	2.0	2.0	1.102	○	○	3	90	3.5	本発明
3	2.0	2.0	1.202	○	○	4	89	3.3	本発明
4	2.0	2.0	1.349	○	○	5	88	3.8	本発明
5	10.0	10.0	1.102	○	○	4	90	4.0	本発明
6	20.0	20.0	1.100	○	△	6	90	6.0	本発明
7	2.0	2.0	1.450	△	△	11	82	22	比較例
8	3.0	3.0	1.600	△	×	13	80	112	比較例
9	20.0	—	—	○	×	30	90	5.0	比較例

[0164] 表1に記載の結果より明らかなように、構成成分が実質的に同一である金属酸化物から構成される低密度金属酸化物層と高密度金属酸化物層とを交互に積層し、M2/M1が本発明で規定する範囲にある本発明の透明導電膜フィルムは、比較例に対し、高い透明性と導電性を有していると共に、基材との密着性及びクラック耐性に優れ、限界曲率半径が小さいことが分かる。

[0165] 実施例2

実施例1に記載の透明導電膜1～4の作製において、M2/M1は同一とし、工程1及び工程2で使用した第2電極を、第1電極に対し-2度の傾斜を持たせて配置させ、低密度金属酸化物層と高密度金属酸化物層で層内で密度傾斜を持たせた以外は同様にして、透明導電膜フィルム8～11を作製し、実施例1に記載の方法と同様にして各種評価を行った結果、実施例1に記載の透明導電膜1～6と同等以上の特性を確認することができた。

産業上の利用可能性

[0166] 本発明によれば、高い透明性と導電性を維持すると共に、基材との密着性及びクラ

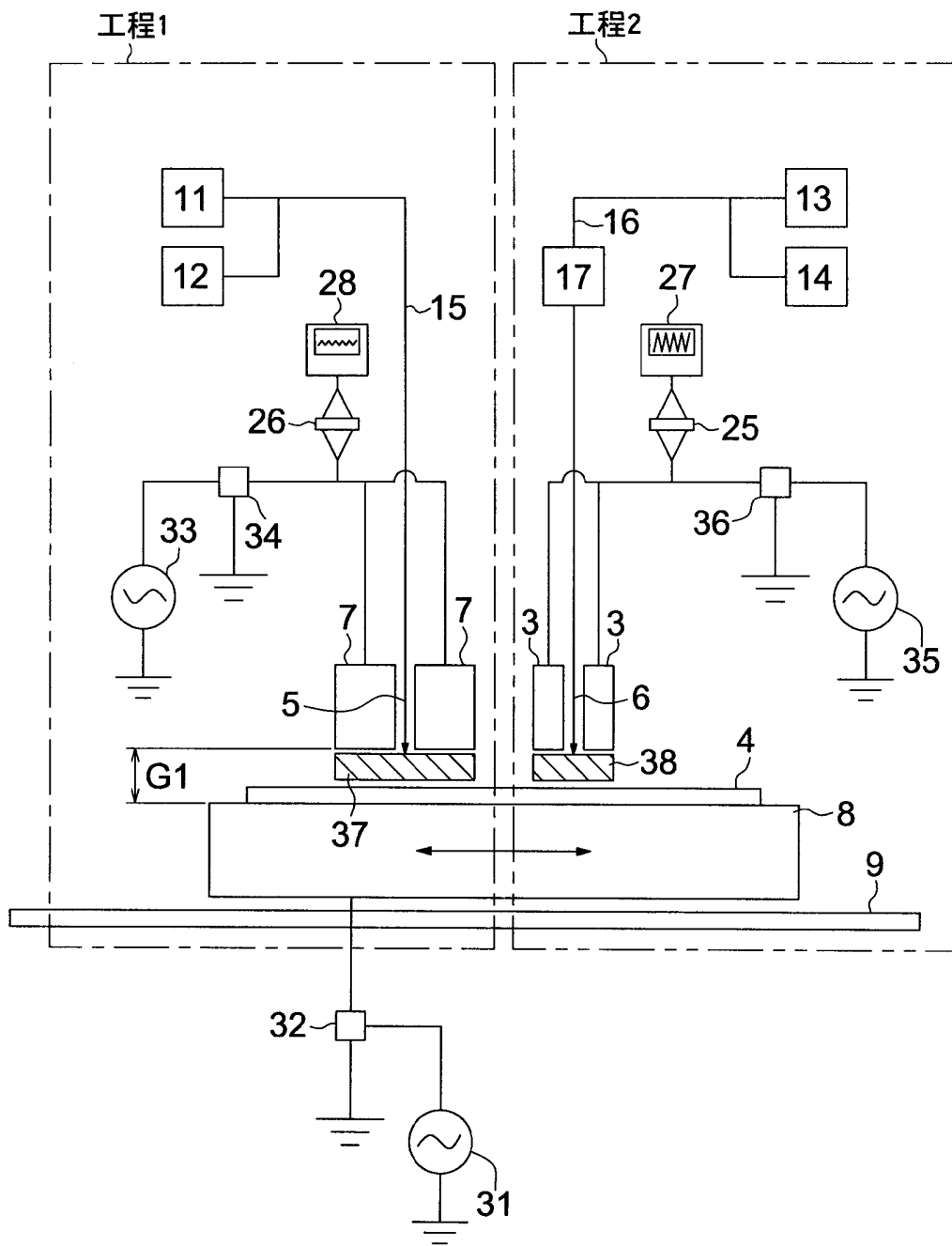
ック耐性に優れた透明導電膜を提供することができる。

請求の範囲

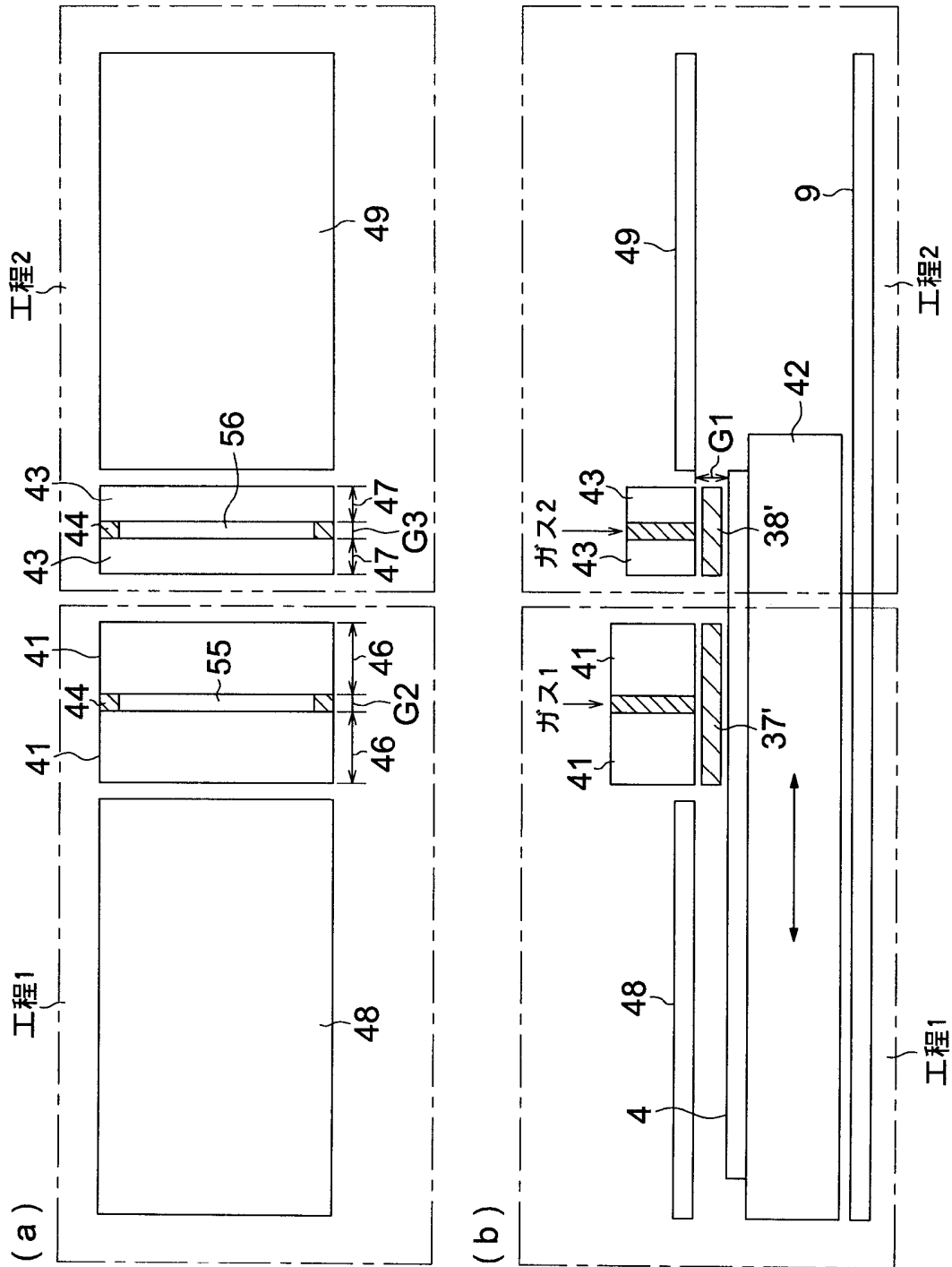
- [1] 基材上に、金属酸化物から構成される低密度金属酸化物層と高密度金属酸化物層とを交互に積層し、該低密度金属酸化物層における密度をM1とし、該高密度金属酸化物層における密度をM2とした時、下記式(1)で規定する条件を満たすことを特徴とする透明導電膜。
- 式(1)
- $$1.01 \leq M2/M1 \leq 1.400$$
- [2] 前記低密度金属酸化物層及び高密度金属酸化物層が、透明基材上に設けられていることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の透明導電膜。
- [3] 前記低密度金属酸化物層及び高密度金属酸化物層が、可溶性フィルム基材上に設けられていることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の透明導電膜。
- [4] 前記金属酸化物は、In、Zn、Sn、Ti、Ga及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素を含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の透明導電膜。
- [5] 前記金属酸化物が、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 及び TiO_2 から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の透明導電膜。
- [6] 前記低密度金属酸化物層及び高密度金属酸化物層のそれぞれの膜厚が、1～20 nmであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の透明導電膜。
- [7] 前記低密度金属酸化物層及び高密度金属酸化物層の少なくとも1層が、層内で密度勾配を有していることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の透明導電膜。
- [8] 前記低密度金属酸化物層及び高密度金属酸化物層の総数が、5層以上であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の透明導電膜。
- [9] 大気圧もしくはその近傍の圧力下で、高周波電界を発生させた第1の放電空間に金属酸化物形成ガスを含むガス1を供給して励起し、基材を該励起したガス1に晒すことにより、該基材上に金属酸化物からなる低密度金属酸化物層を形成する第1の工程を行い、その後、高周波電界を発生させた放電空間に酸化性ガスを含むガス2を供給して励起し、該第1の工程で形成された該低密度金属酸化物層を該励起したガス2に晒す第2の工程を行って金属酸化物からなる高密度金属酸化物層を形成して作製されたことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の透明導電膜。

- [10] 前記ガス1は、還元性ガスを含有することを特徴とする請求の範囲第9項に記載の透明導電膜。

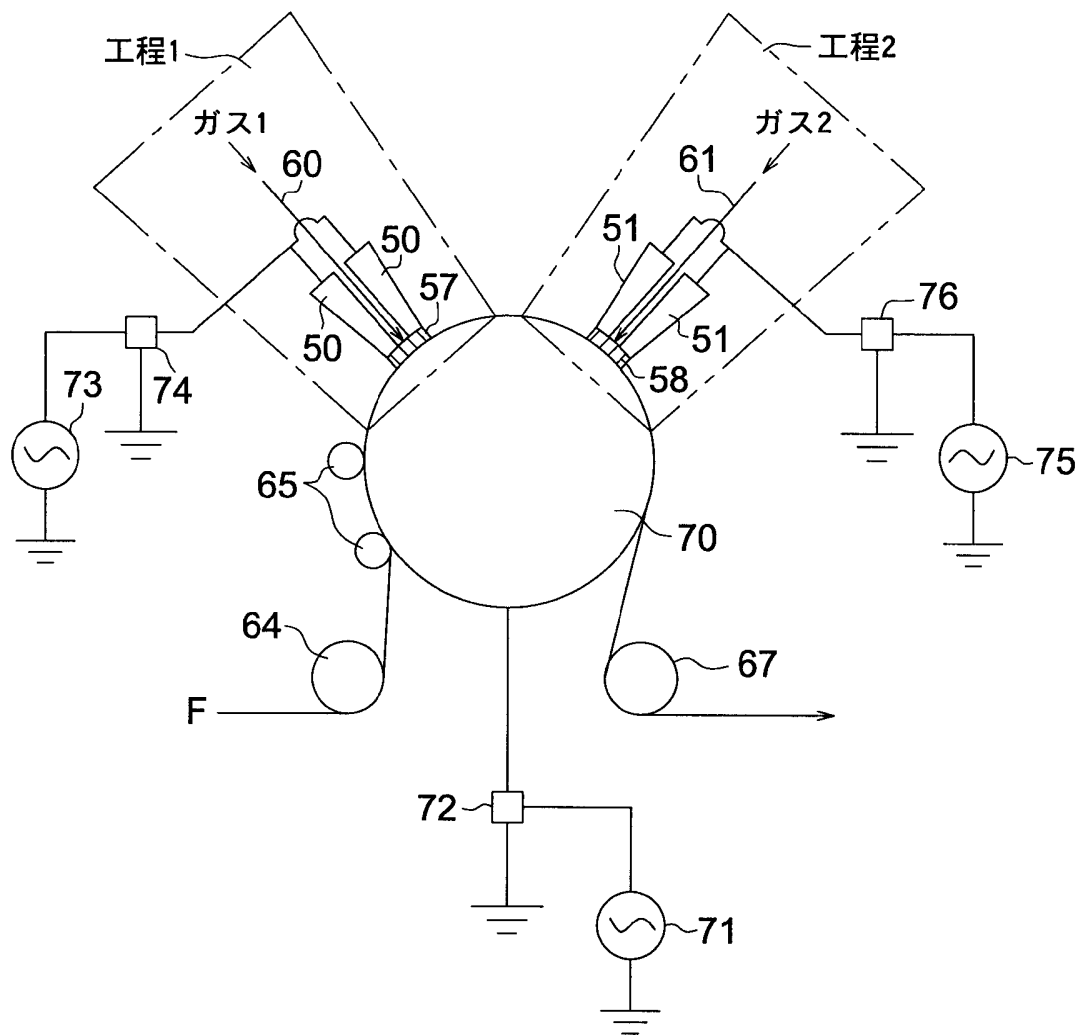
[図1]



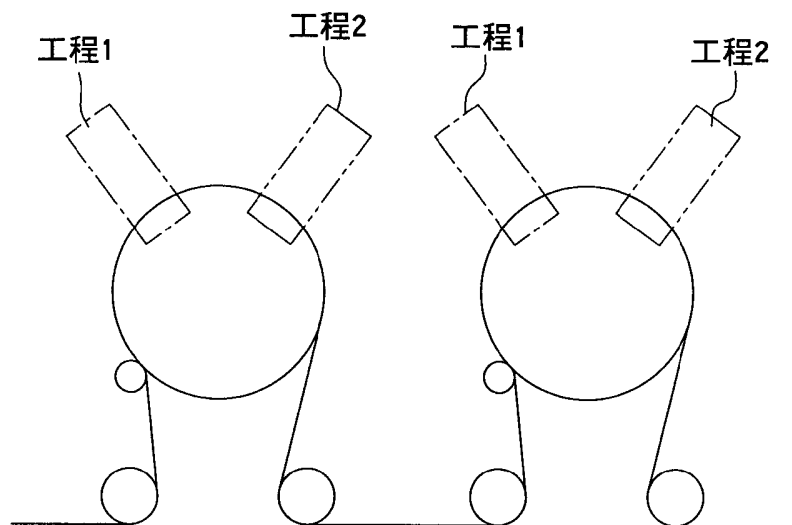
[図2]



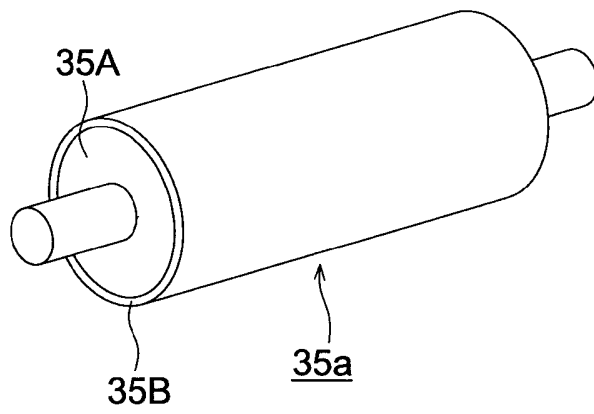
[図3]



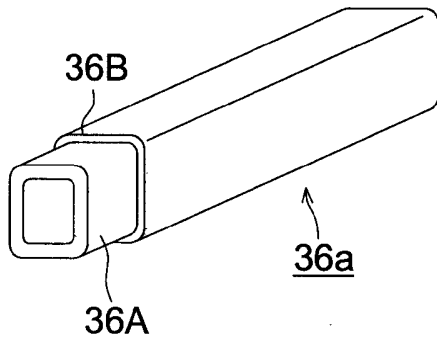
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016897

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B5/14 (2006.01), *H01B13/00* (2006.01), *C23C16/40* (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B5/14 (2006.01), *H01B13/00* (2006.01), *C23C16/40* (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-132738 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 09 May, 2003 (09.05.03), Claims; Par. Nos. [0026] to [0057] (Family: none)	1-10
A	JP 2000-285737 A (Hoya Corp.), 13 October, 2000 (13.10.00), Claims; Par. Nos. [0032] to [0034] (Family: none)	1-10
A	JP 7-262829 A (Hitachi, Ltd.), 13 October, 1995 (13.10.95), Claims; Par. Nos. [0034] to [0039] (Family: none)	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C.
 See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 November, 2005 (11.11.05)Date of mailing of the international search report
22 November, 2005 (22.11.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016897

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-103817 A (Hitachi, Ltd.), 15 April, 1994 (15.04.94), Claims; Par. Nos. [0010] to [0022] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01B5/14 (2006.01), H01B13/00 (2006.01), C23C16/40 (2006.01)			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01B5/14 (2006.01), H01B13/00 (2006.01), C23C16/40 (2006.01)			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI/L			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	JP 2003-132738 A (日本板硝子株式会社) 2003.05.09 【特許請求の範囲】、【0026】 - 【0057】 (ファミリーなし)	1-10	
A	JP 2000-285737 A (ホーヤ株式会社) 2000.10.13 【特許請求の範囲】、【0032】 - 【0034】 (ファミリーなし)	1-10	
A	JP 7-262829 A (株式会社日立製作所) 1995.10.13 【特許請求の範囲】、【0034】 - 【0039】 (ファミリーなし)	1-10	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 11.11.2005		国際調査報告の発送日 22.11.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 寛之 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 2930

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-103817 A (株式会社日立製作所) 1994.04.15【特許請求の範囲】、【0010】 - 【0022】 (ファミリーなし)	1-10