

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4056342号
(P4056342)

(45) 発行日 平成20年3月5日(2008.3.5)

(24) 登録日 平成19年12月21日(2007.12.21)

(51) Int.Cl.		F I			
H 0 1 B	5/14	(2006.01)	H 0 1 B	5/14	A
B 3 2 B	9/00	(2006.01)	B 3 2 B	9/00	A

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2002-280703 (P2002-280703)	(73) 特許権者	000003001 帝人株式会社
(22) 出願日	平成14年9月26日(2002.9.26)		大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(65) 公開番号	特開2004-119188 (P2004-119188A)	(74) 代理人	100099678 弁理士 三原 秀子
(43) 公開日	平成16年4月15日(2004.4.15)	(72) 発明者	原 寛 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社 東京研究センター内
審査請求日	平成17年6月9日(2005.6.9)	(72) 発明者	伊藤 晴彦 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社 東京研究センター内
		審査官	前田 寛之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カールが低減した積層フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

高分子フィルムの少なくとも一方の面に無機薄膜が形成された積層フィルムにおいて、
(i) 当該高分子フィルムの一方の面と無機薄膜との間にあり、そして一次粒径が100nm未満である無機酸化物超微粒子、および、エネルギー線硬化型樹脂に対して0.01~1.0phr(phrは固形分重量分率)の界面活性剤を含むエネルギー線硬化型樹脂からなるコート層が該無機薄膜に接するようにして形成されてなり、かつ

(ii) 当該無機酸化物超微粒子が該無機薄膜と接するコート層の表面に偏析していることを特徴とする積層フィルム。

【請求項2】

無機薄膜が、酸化インジウムを主成分とした透明導電膜である、請求項1記載の積層フィルム。

【請求項3】

無機酸化物超微粒子が酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ゲルマニウムおよび酸化セリウムからなる群より選ばれる1種類以上の超微粒子である請求項1または2に記載の積層フィルム。

【請求項4】

無機酸化物超微粒子がエネルギー線硬化型樹脂に対して5~30phr(phrは固形分重量分率)含まれる請求項1~3のいずれかに記載の積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

10

20

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は、積層フィルムに関する。さらに詳しくは、高分子フィルム上に透明導電膜等の無機薄膜を有する、カールが低減され、透過率を向上させた積層フィルムに関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来技術 】

各種表示素子或いは薄膜太陽電池の電極部には透明導電膜が用いられている。また、一般にそのような透明導電膜を有した透明電極基板にはガラスが用いられている。一方、近年の携帯移動端末の小型化・軽量化に伴って、透明電極基板にもさらなる軽量の部材が要求されている。また、素子の形状に自由度を持たせたいという要望が強まりつつある。そのため、基板材料としてはガラスに比べてより軽量で、且つ加工性に富む透明な高分子フィルムが用いられつつある。例えば、携帯電話や情報携帯端末には、透明な高分子フィルム上に透明導電膜が形成、加工された透明導電性積層体を用いて作成されたフィルム液晶が使用されている、或いは透明導電積層体を用いて作成されたタッチパネルが入力インターフェイスとして用いられている。また、高分子フィルムを基板として用いる有機EL素子や、電子ペーパーの開発も盛んに行われている。さらには、薄膜太陽電池においても透明導電膜を積層した透明導電積層体が用いられつつある。

10

【 0 0 0 3 】

このような、高分子フィルム上に透明導電膜を形成されてなる透明導電性積層体は、かかるフィルム液晶素子やタッチパネル等の高次加工に際し様々な工程を経る。その際、透明導電性積層体が強くカールしていると、各種素子の作成が困難になり、特に透明導電積層体どうしを貼り合わせる工程において、貼り合わせたフィルムが剥がれてしまうという事態が発生しかねない。このため、透明導電性積層体のカールは極力低減させることが好ましい。その一方で、線膨張係数の大きく異なる透明導電膜と高分子フィルムが熱を受けている状態を鑑みれば、カールが発生することは否めないが、問題は熱を受けた後にカールが残る点にある。これは、線膨張係数の差のみならず、何か別の要因が作用していると考えられるが、その本質については係る現在においても明確にはされていない。我々は種々の要因が複合的に作用して生じるとというのが、カールの現状であると考えている。

20

【 0 0 0 4 】

特許文献1には、高分子フィルム上に微粒子を含むハードコート層が形成された積層フィルムに関する発明が記載されている。微粒子の添加によりフィルムとハードコート層の密着性を高め、さらにハードコートの硬さとカールを改善することが開示されている。さらに、少なくとも2種類の有機または無機からなる微粒子を導入することが記載されている。

30

【 0 0 0 5 】

特許文献2には、無機酸窒化物からなる微粒子が混入された下地層が高分子フィルムと透明導電膜の間に形成された発明が記載されており、該下地層の効果として透明導電膜の密着性が改善され、耐擦傷性が向上すると記載されている。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、これらの特許文献には表示デバイス用の意図した透明導電膜を形成するという点についての示唆・開示は無く、単にコート中に微粒子が混入されているものである。

40

【 0 0 0 7 】

【 特許文献1 】

特開2002-220487号公報(段落0005~0009)

【 0 0 0 8 】

【 特許文献2 】

特開2002-196871号公報(段落0007~0008)

【 0 0 0 9 】

【 発明が解決しようとする課題 】

50

上述したように、高分子フィルムを基板としてその上に透明導電膜を積層するには、透明導電膜と高分子フィルムとの間に密着性を向上させるための、コート層が重要である。しかし、無機物である透明導電膜と有機物が主体となっている高分子フィルムでは十分な密着性が十分に確保できなかったのが現状である。

【0010】

そこで本発明は、高分子フィルム上に例えば透明導電膜などの無機薄膜を有する積層フィルムにおいて、カールが低減した積層フィルムを提供することを目的とする。

【0011】

特に、高分子フィルム上にコート層を介して設けられた透明導電膜を有してなる、カールが小さく、透明性が良好で、密着耐久性に優れた透明導電積層体を提供することを目的とする。

10

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、複合的な要因で発生すると考えられるカールについて、いくつかのモデルを立て、その中の一つである、透明導電膜とコート層との密着性に着目した。透明導電性積層体のカールは、種々の要因の複合的な表現として現れると考えることとする。その要因は全てが明らかになっているわけではないが、一つは、透明導電膜の形成時に発生する応力に起因していると考えられる。また、この応力が面内に均一に分布しているのではなく、透明導電膜が、通常該透明導電膜と高分子フィルムの間にあるコート層と密着が十分とはいえないために応力が不均一に高分子フィルムへ伝達されカールが発生していると考えた。そしてカール低減のためには透明導電膜とそのコート層の間の強い密着性並びに均一な応力伝達を達成できる均一な密着性が重要であると推察した。

20

【0013】

そして、透明導電膜とコート層との密着性がカール量の大小に密接な関係を持つことを知見した。

【0014】

一方、近年平均粒径が数十ナノメートルである無機酸化物超微粒子がその分散状態の改善により非常に実用性を増してきている。本発明者らはこの無機酸化物超微粒子を適用することを考えた。つまり、透明導電膜がその上に形成されてなるコート層中に分散させることで有機・無機の積層を有機・有機無機混合・無機という積層体とすることで透明導電膜とコート層の密着性が著しく改善されるのではないかと考えた。

30

【0015】

そして、無機酸化物超微粒子を透明導電膜と接するコート層表面に偏析させることにより、カールが低減し、かつ透明導電膜との密着性が向上することを見だし、本発明を完成したものである。

【0016】

すなわち、本発明は以下の通りのものである。

【0017】

高分子フィルムの少なくとも一方の面に無機薄膜が形成された積層フィルムにおいて、(i) 当該高分子フィルム的一方の面と無機薄膜との間にあり、そして一次粒径が100nm未満である無機酸化物超微粒子、および、エネルギー線硬化型樹脂に対して0.01~1.0phr (phrは固形分重量分率)の界面活性剤を含むエネルギー線硬化型樹脂からなるコート層が該無機薄膜に接するようにして形成されてなり、かつ(ii) 当該無機酸化物超微粒子が該無機薄膜と接するコート層の表面に偏析していることを特徴とする積層フィルム、である。

40

【0018】

このように、無機酸化物超微粒子がコート層の表面に偏析するということは、その無機酸化物超微粒子の膜(層)が形成されることに対応すると考えている。そして無機酸化物超微粒子の材料を適宜選択することにより、光線透過率を偏析させない場合に比べて高くすることができるという効果が副次的に発生した。また、密着性の向上に伴い、透明導電膜

50

層の表面抵抗が低減するという効果も副次的に発生した。

【0019】

このような効果は、通常の0.1 μm以上の一次粒径を持つ微粒子、一般的にはフィラーと呼ばれるようなサイズの微粒子においては観測できていなかった。これは、フィラーのサイズが大きいため、形成されてなるコート層の表面の凹凸が大きくなるためと思われる。と同時に、透明導電膜の膜厚の不均一さをもたらしただけのために、透明導電膜とフィラーを添加されてなるコート層との密着性がむしろ悪化する傾向にあったと考えている。

【0020】

一方、一次粒径のサイズが従来の上記フィラーに比較して小さい本発明においては、単にコート層に無機酸化物超微粒子を分散させるのみならず、驚くべきことに界面活性剤を同時に添加することにより、コート層の表面エネルギーを改質し、その結果として無機酸化物超微粒子をコート層表面に偏析させることに成功したものである。そして、フィラーにて形成される表面に対して、極めて凹凸の小さな表面を無機酸化物超微粒子により形成することにより、透明導電膜との密着性を高めカールの低減に成功し、本発明を完成させるに至った。

【0021】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施の形態について順次説明していく。

【0022】

本発明に使用される高分子フィルムを構成する高分子材料としては、熱可塑性高分子、硬化性高分子が挙げられる。中でも、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン2,6ナフタレートといったポリエステル系高分子、ポリオレフィン系高分子や、ポリカーボネイト、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート等の熱可塑性高分子が挙げられる。これらは2種類以上併用してもよい。また光学的機能または熱力学的機能を付与するために、これらの高分子に第二、第三成分を共重合した、共重合高分子を用いることができる。

【0023】

特に、液晶表示素子のような光学用途にはビスフェノール成分を有する透明性が良好な芳香族ポリカーボネイトが望ましい。芳香族ポリカーボネイトの製法は特に限定されないが、はロスゲン法で重合し、溶液流延法によって作成されたフィルムが透明性、光学等方性等が良好である。

【0024】

かかるビスフェノール成分としては、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(ビスフェノールZ)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを挙げることができる。

【0025】

これらは2種類以上組み合わせてもよい。即ちかかる芳香族ポリカーボネイトは共重合ポリカーボネイトでもブレンド体でもよい。

【0026】

これらの高分子は、耐熱性の指標となるガラス転移温度が高いことが望ましい。例えばビスフェノールAタイプ(ビスフェノールAをビスフェノール成分としたもの)の芳香族ポリカーボネイトでは、150の耐熱温度がある。さらに9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンや9,9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを例えばビスフェノールAと共重合した芳香族ポリカーボネイトでは、共重合組成にもよるが、200に近い耐熱温度がある。成形性、透明性、経済性等を考慮すると、共重合組成としては、ビスフェノールAが20~70モル%であることが好ましい。このような高耐熱性を有する光学等方性の高分子フィルムは、液晶表示素子や有機発光ダイオード素子、電子ペーパーの製造工程における熱履歴に対し安定であることから、これらの用途に好適である。

10

20

30

40

50

【0027】

さらに、新規機能を発現させるために複数の高分子をブレンドした高分子を用いることもできる。さらには、本発明に用いる高分子フィルムは、多層の共押し出し高分子フィルムを用いることもできる。

【0028】

また、高分子フィルムの厚みとしては、0.01~0.4mmのものを使用することができるが、0.1~0.2mm程度が液晶等の光学用途としては視認性の観点より望ましい。また、0.01mm程度の高分子フィルムに形成した後、他の厚さの大きい高分子フィルムに粘着剤を介して貼り合わせて用いても構わない。

【0029】

さらに高分子フィルムは光学等方性が優れるものが好ましく、リターデーションが30nm以下、好ましくは15nm以下のものが好適である。

【0030】

本発明の積層フィルムは高分子フィルムとその少なくとも一方の面に無機酸化物超微粒子を含むエネルギー線硬化型樹脂層をコート層として設けてなるが、以下に該コート層について詳述する。

【0031】

エネルギー線硬化型樹脂に添加されてなる無機酸化物超微粒子としては、例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ゲルマニウムおよび酸化セリウムからなる群より選ばれる1種類以上の無機超微粒子が挙げられる。これらは2種類以上併用することができる。

【0032】

上記無機酸化物超微粒子の一次粒径とは、平均粒子の大きさ(径)である。一次粒径は100nm未満である。一次粒径が100nm以上では、無機酸化物超微粒子の凹凸がコーティング層の表面に反映され、アンチグレア効果やアンチニュートンリング効果を呈すが、本発明の目的であるカールの低減には効果的ではない。無機酸化物超微粒子の一次粒径は小さいほど本発明の目的であるカール低減の効果はあるものの、無機酸化物超微粒子の分散が困難になる。無機酸化物超微粒子の一次粒径は、5nm程度が下限であると考えられる。しかし、分散技術が進歩することにより、さらに一次粒径を低減させることが可能になると考えられる。

【0033】

また、本発明における無機酸化物超微粒子は、エネルギー線硬化型樹脂に対して、固形分重量分率、すなわち硬化した樹脂の重量を基準にして5~30phr含まれることが望ましい。5phrより少量の無機酸化物超微粒子が添加されると、カールの低減の効果が少ない。また、30phrより多量の無機酸化物超微粒子が添加されると20%以上の高いヘーズを発生することがある。好適には、10~25phrである。

【0034】

本発明においては、エネルギー線硬化型樹脂からなるコート層中の無機酸化物超微粒子は、コート層表面に偏析した構造をとる。偏析した無機酸化物超微粒子の存在が、その上に形成されてなる透明導電膜等の無機薄膜との密着性を確保し、その結果、エネルギー硬化型樹脂等からなるコート層単体の上に無機薄膜を形成したときに比較してカールが小さくなっているものと考えている。無機酸化物超微粒子の偏析作用は、所謂ドライプロセスで無機酸化物層を形成するのとはほぼ同じ効果があり、上記コート層とは異なる屈折率を持つことになる。この結果、典型的な有機物の屈折率より低い屈折率層をもうけることに相当し、この場合透過率が向上するという効果が得られている。そして、そのような効果は酸化ケイ素の無機酸化物超微粒子を用いるときに特に顕著に発現できる。

【0035】

本発明では、無機酸化物超微粒子がコート層の表面に偏析しているが、偏析とは、コート層の全膜厚の30%の厚みの表層領域において、無機酸化物超微粒子が略一列に配列している状態をいう。表面という見方をすれば、無機酸化物超微粒子がコート層の表面を埋め

10

20

30

40

50

尽くすように整然と配列している状態を指している。

【0036】

上記のような無機酸化物超微粒子が偏析する構造は、エネルギー線硬化型樹脂に対して固形分重量分率、すなわち硬化した樹脂の重量を基準として、0.01~1.0phrの界面活性剤が含まれていることによって発現することができる。かかる界面活性剤としては、例えばアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤を挙げることができる。特に、シリコン系、フッ素系の界面活性剤が望ましい。界面活性剤が0.01phrを下回ると無機酸化物超微粒子のエネルギー線硬化型樹脂中での分散が悪くなる。一方、1.0phrを越えると、界面活性剤が表面に高濃度に析出し、無機薄膜、特に透明導電膜との密着性が悪くなってしまふ。より好適には0.03~0.7phrである。かかる界面活性剤はコート層形成時にエネルギー線硬化型樹脂中に添加混合することができる。

10

【0037】

本発明では、エネルギー線硬化型樹脂を用いてコート層を形成しているが、これらは、放射線、紫外線、電子線、X線、ガンマ線、熱線からなる群の少なくとも1種類以上の線によって硬化させることができる樹脂である。このような樹脂は単独で使用しても良いし、複数を混合して使用しても良い。主として、紫外線や電子線によって硬化させることができる樹脂としては、紫外線硬化性アクリル樹脂等を挙げることができる。熱線によって硬化させることができる樹脂としては、エポキシ樹脂、有機ポリシロキサン系樹脂のような珪素含有樹脂を挙げることができる。広義にはメラミン樹脂、ウレタン樹脂、アルコキシド樹脂等も含むことが可能である。樹脂層を用いて形成されるコート層は膜厚を0.1~10 μ mとするのが望ましい。特に望ましいのは1~5 μ mである。

20

【0038】

本発明におけるコート層は高分子フィルムの少なくとも片方の面に形成することができるが、無論両面に形成することが可能である。このとき、無機薄膜を形成する面には無機酸化物超微粒子を好ましくは界面活性剤とともに添加したコート層を形成するのであるが、高分子フィルムを挟んで反対側の無機薄膜を形成しない面側のコート層はこれらの構成要件を満たしていなくても構わない。即ち無機酸化物超微粒子が添加されていないエネルギー線硬化型樹脂層が形成されても良い。さらに無機薄膜を形成しない面に形成されてなるエネルギー線硬化型樹脂層にはフィルムの滑り性を確保するために、0.1~10 μ mの大きさのフィラーが入っていても構わない。フィラーは透明性と滑り性が確保できれば、有機物・無機物の種類を問わない。

30

【0039】

本発明における無機薄膜は、用途や機能に応じて適宜選択することができる。例えば、表示体の電極などに用いる場合は透明導電膜が好適である。水や酸素等の透過を抑える場合はバリア膜として機能する膜が好適である。かかる透明導電膜としては酸化インジウムを主たる材料とするものが透明性、導電性、成形性等に優れている。

【0040】

該透明導電膜は、酸化錫を3~20重量%含む透明導電膜を用いることができる。酸化錫の量が3重量%より小さくなると、結晶化が進みすぎてクラックが入ることが多くなる。また、20重量%より多くなると、酸化錫に由来する黄色味が著しく強くなる。より好ましくは3~10重量%である。

40

【0041】

あるいは上記透明導電膜では、酸化インジウムを主たる材料として酸化亜鉛を5~20重量%添加させた透明導電膜を用いることもできる。酸化亜鉛を含んだ透明導電膜は、酸化亜鉛の量が7.5~20重量%の範囲で非晶質の透明導電膜になる。また、この膜の結晶転移温度は200以上であり、実用的な高分子基板の温度範囲において非晶質を維持することができる。酸化インジウムに酸化錫を添加するか酸化亜鉛を添加するかは、透明導電積層体の使用される用途によって決定される。特に耐熱性が必要な工程を含む素子形成に際しては酸化インジウムに酸化亜鉛を添加した透明導電膜を用いることが望ましい。

50

【0042】

バリア膜としての無機薄膜としては、例えばSi、Al、In、Zn、Ti、Ta、SiAl合金、等の酸化物、窒化物、酸窒化物からなるものが挙げられる。具体的には、酸化ケイ素、窒化珪素、酸窒化珪素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム等が経済性、成形性、透明性が良好である。

【0043】

本発明における、透明導電膜等の無機薄膜の形成手法としては、例えばDCマグネトロンスパッタリング法、RFマグネトロンスパッタリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着法、パルスレーザーデポジション法、これらを複合した物理的形成法等を用いることができるが、大面積に対して均一な膜厚の透明導電膜を形成するという工業生産性に着目すると、DCマグネトロンスパッタリング法が望ましい。なお、バリア膜の場合は、上記物理的形成法のほかに、Chemical Vapor Deposition(以下CVD)、ゾルゲル法などの化学的形成法を用いることもできる。

10

【0044】

スパッタリングに用いるターゲットは酸化物焼結ターゲットを用いることが望ましいが、金属インジウムに金属錫または金属亜鉛を添加した合金ターゲットを用いる、反応性スパッタ法を用いても構わない。

【0045】

本発明では、酸化物焼結ターゲットを用いてDCマグネトロンスパッタリング法により上記透明導電膜を製膜する場合は、該透明導電膜を製膜する真空槽中の圧力(背圧)を一旦 1.3×10^{-4} Pa以下とし、次いで不活性ガス及び酸素を導入する製造方法にて形成することができる。透明導電膜を製膜する真空槽中の圧力は一旦 1.3×10^{-4} Pa以下にすることが、真空槽中に残留し、且つ透明導電膜の特性に影響を与えることが懸念される分子種の影響を低減できるので望ましい。より望ましくは、 5×10^{-5} Pa以下、さらに望ましくは 2×10^{-5} Pa以下である。

20

【0046】

次いで導入される不活性ガスとしては、例えばHe、Ne、Ar、Kr、Xeを用いることができ、原子量の大きな不活性ガスほど形成される膜へのダメージが少なく表面平坦性が向上すると言われている。しかし、コスト面を考えるとArが望ましい。この不活性ガスには膜中に取り込まれる酸素濃度を調整するために、分圧に換算して $1.3 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-2}$ Pa台の酸素を添加しても構わない。さらに、酸素の他に O_3 、 N_2 、 N_2O 、 H_2O 、 NH_3 等を目的に応じて用いることができる。

30

【0047】

また、本発明では、透明導電膜を製膜する真空槽中の水の分圧を 1.3×10^{-4} Pa以下とし、次いで不活性ガス及び酸素を導入する製造方法にて形成することができる。水の分圧は、より望ましくは、 4×10^{-5} Pa以下、さらに望ましくは 2×10^{-5} Pa以下に制御できる。しかし、非晶質での状態を変化させるために、水を意図的に $1.3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$ Paの範囲で導入しても構わない。この調整は、一旦真空を形成した後に、バリアブルリークバルブやマスフローコントローラーを用いて水を導入することで行っても良い。また、真空槽の背圧を制御することによっても実施することができる。

40

【0048】

本発明における水分圧を決定するときには、差動排気型のインプロセスモニターを用いても良い。またはダイナミックレンジが広く、 0.1 Pa台の圧力下においても計測が可能な四重極質量分析計を用いても良い。また、一般的に、 1.3×10^{-5} Pa程度の真空度においては、その圧力を形成しているのは水である。よって、真空計によって計測された値をそのまま水分圧と考えても構わない。

【0049】

本発明においては、基板として高分子フィルムを用いるため、基板温度を当該高分子フィルムの軟化点温度より上昇させることはまずできない。よって、無機薄膜を形成するためには、高分子フィルムの温度は室温以下程度から軟化点温度以下とする必要がある。代表

50

的な高分子フィルムであるポリエチレンテレフタレートの場合、特別な処理を行わないときは基板温度を80以下の温度に保ったまま導電膜等の無機薄膜を形成することが望ましい。より望ましくは50以下の基板温度にて、さらに望ましくは20以下である。また、耐熱高分子の上であっても、高分子フィルムからのアウトガスの制御という観点より80以下、より望ましくは50以下、さらに望ましくは20以下に設定した基板温度で形成することが望ましい。

【0050】

本発明のエネルギー線硬化型樹脂よりなるコート層は高分子フィルムとの密着性を向上させるために、アンカー層を設けることができる。アンカー層には、紫外線硬化性アクリル樹脂、エポキシ樹脂、有機ポリシロキサン系樹脂のような珪素含有樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、アルコキシド樹脂を用いることができる。アンカー層の膜厚は0.01~5 μ mにすることが望ましい。5 μ mを超えると、高分子フィルムとの密着性が逆に悪くなってしまふ。0.01 μ m以下では均一な膜形成ができなくなってしまう。特に望ましいのは、0.1~3 μ mである。あるいはアンカー層としては、無機物または有機物またはそれらの複合材料とすることができ、アンカー層の形成にはコーターを用いた塗布法や、スプレー法、スピコート法、インラインコート法等が用いられることが多いが、この限りではない。また、スパッタ法、蒸着法といった、物理的成形法、CVDの手法が用いられても構わない。物理的成形法、CVDの手法を用いた場合では、例えば、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化錫、酸化インジウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化亜鉛等の酸化物や、窒化珪素、窒化チタン、窒化タンタル等の窒化物、酸化窒化珪素のような酸窒化物、あるいは、弗化マグネシウム、弗化カルシウム等の弗化物を単体あるいは混合したものを形成して用いることができる。無論、光学特性としてレターレーションが低く、尚且つ透過率が高いことが望ましい。

【0051】

上記説明からあきらかなように、本発明の好適な実施の態様は次のとおりである。

【0052】

高分子フィルムの少なくとも一方の面に透明導電膜が形成された積層フィルムにおいて、(i)当該高分子フィルムの一方の面と透明導電膜との間にあり、そして一次粒径が100nm未満である無機酸化物超微粒子、および、エネルギー線硬化型樹脂に対して0.01~1.0phr(phrは固形分重量分率)の界面活性剤を含むエネルギー線硬化型樹脂からなるコート層が該透明導電膜に接するようにして形成されてなり、かつ(ii)当該無機酸化物超微粒子が該透明導電膜と接するコート層の表面に偏析している透明導電積層体であり、該透明導電膜が、酸化インジウムを主成分としたものである透明導電積層体である。

【0053】

【実施例】

以下に実施例を示すが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0054】

透明導電膜の比抵抗は、四端子抵抗計である三菱化学製Lorestamp MCP-T350を用いて表面抵抗を測定し、蛍光X線法で測定した膜厚の積として計算で求めた。

【0055】

全光線透過率、濁度は、日本電色社製A300で測定した。

【0056】

透過型電子顕微鏡写真は、高分子フィルムの断面方向の切片を日本電子社製JEM-2010にて観察した。

【0057】

カールは、次の方法で定義し測定した。まず、作成された透明導電積層体を10cm×10cmの正方形に切り出し、水平を保った平坦な台の上に透明導電膜を下側になるように静置する。このとき、透明導電膜を凸にするように透明導電積層体が撓んでいれば、カール量を正とし、透明導電膜を凹にするように透明導電積層体が撓んでいればカール量を負

10

20

30

40

50

と定義した。そして、正方形の4角が台から浮いている量、即ち4角の台からの高さを測定し、それら4点の平均値をカール量として定義した。

【0058】

密着性は、クロスカット法を用いて測定した。積層体表面にカッターによって1mm×1mmの升目を100個作製し、その上にセロテープ(ニチバン社製)を貼り付けた後、該セロテープを剥がしたときに積層体の一部がフィルム基材に残った升目の数を計測することで評価した。即ち100/100が最もよく、0/100は全部剥がれてしまうことを意味すると定義した。

【0059】

[実施例1]

基板として、ビスフェノールA(1モル)と9,9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(1モル)を定法により共重合して得た共重合ポリカーボネートを塩化メチレンに溶解させ、溶液流延法により厚さ120μmのポリカーボネイトフィルムを作成した。このフィルムの両面に、無機酸化物超微粒子として一次粒径が20nmの酸化ケイ素を20phr含み、界面活性剤としてSH28PA(東レダウコーニング社製)を0.3phr含むアクリル系紫外線硬化型樹脂を3μmの厚みで形成しコート層を作成した。無機酸化物超微粒子の使用量および界面活性剤の使用量は、硬化したときの樹脂の重量を基準としてその添加量を決定した(以下の実施例も同様)。

【0060】

このように作成したフィルムをスパッタリングチャンバーに投入し、到達真空度を1.3E-5Pa以下とした後、酸素を5.3E-3Pa導入した。そこへ、プロセスガスとしてArを導入し全圧を0.4Paとした。そして、5wt%の酸化錫を含む酸化インジウム焼結ターゲットに2W/cm²の電力密度で電力を投入し、DCマグネトロンスパッタリング法により、このフィルムのコート層上に透明導電膜を125nm積層し、積層フィルムとして透明導電積層体を得た。

【0061】

この積層体の、成膜直後の比抵抗は5.7E-4・cmであり、全光線透過率は87%であった。この透明導電積層体のカール量は+10mmであった。

【0062】

この積層体に1302時間の熱処理を実施した。その結果、比抵抗は5.1E-4・cmになり、全光線透過率は89%であった。透明導電積層体のカール量は+21mmであった。

【0063】

実施例、比較例での無機酸化物超微粒子及び界面活性剤の添加量、カール量は、表1にも示した。

【0064】

[実施例2]

基板として、ビスフェノールA(1モル)と9,9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(1モル)を定法により共重合して得た共重合ポリカーボネートを塩化メチレンに溶解させ、溶液流延法により厚さ120μmのポリカーボネイトフィルムを作成した。このフィルムの両面に、無機酸化物超微粒子として一次粒径が20nmの酸化ケイ素を20phr含み、界面活性剤としてSH28PA(東レダウコーニング社製)を0.1phr含むアクリル系紫外線硬化型樹脂を3μmの厚みで形成しコート層を作成した。

【0065】

このように作成したフィルムをスパッタリングチャンバーに投入し、到達真空度を1.3E-5Pa以下とした後、酸素を5.3E-3Pa導入した。そこへ、プロセスガスとしてArを導入し全圧を0.4Paとした。そして、5wt%の酸化錫を含む酸化インジウム焼結ターゲットに2W/cm²の電力密度で電力を投入し、DCマグネトロンスパッタリング法により、このフィルムのコート層上に透明導電膜を125nm積層し、透明導電

10

20

30

40

50

積層体を得た。

【0066】

この積層体の、成膜直後の比抵抗は $5.4 \times 10^{-4} \text{ cm}$ であり、全光線透過率は87%であった。この透明導電積層体のカール量は+9mmであった。

【0067】

この積層体に130 2時間の熱処理を実施した。その結果、比抵抗は $4.5 \times 10^{-4} \text{ cm}$ になり、全光線透過率は89%であった。透明導電積層体のカール量は+20mmであった。

【0068】

[実施例3]

基板として、厚さ $120 \mu\text{m}$ のポリカーボネイトフィルム（ピュアエース：帝人製）の両面に、無機酸化物超微粒子として一次粒径が 20 nm の酸化ケイ素を 20 phr 含み、界面活性剤としてSH28PA（東レダウコーニング社製）を 0.5 phr 含むアクリル系紫外線硬化型樹脂を $3 \mu\text{m}$ の厚みで形成しコート層を作成した。

【0069】

このように作成したフィルムをスパッタリングチャンバーに投入し、到達真空度を $1.3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以下とした後、酸素を $5.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 導入した。そこへ、プロセスガスとしてArを導入し全圧を 0.4 Pa とした。そして、5wt%の酸化錫を含む酸化インジウム焼結ターゲットに 2 W/cm^2 の電力密度で電力を投入し、DCマグネトロンスパッタリング法により、このフィルムのコート層上に透明導電膜を 125 nm 積層し、透明導電積層体を得た。

【0070】

この積層体の、成膜直後の比抵抗は $5.6 \times 10^{-4} \text{ cm}$ であり、全光線透過率は88%であった。この透明導電積層体のカール量は+12mmであった。

【0071】

この積層体に130 2時間の熱処理を実施した。その結果、比抵抗は $4.0 \times 10^{-4} \text{ cm}$ になり、全光線透過率は89%であった。透明導電積層体のカール量は+19mmであった。

【0072】

[実施例4]

基板として、厚さ $120 \mu\text{m}$ のポリカーボネイトフィルム（ピュアエース：帝人製）の両面に、無機酸化物超微粒子として一次粒径が 20 nm の酸化ケイ素を 20 phr 含み、界面活性剤としてSH28PA（東レダウコーニング社製）を 0.3 phr 含むアクリル系紫外線硬化型樹脂を $3 \mu\text{m}$ の厚みで形成しコート層を作成した。図1に、透過型電子顕微鏡による透明導電膜形成前のフィルムの断面写真を示した。無機酸化物超微粒子が、コート層の表面に偏析している様子が確認できている。

【0073】

このように作成したフィルムをスパッタリングチャンバーに投入し、到達真空度を $1.3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以下とした後、酸素を $5.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 導入した。そこへ、プロセスガスとしてArを導入し全圧を 0.4 Pa とした。そして、5wt%の酸化錫を含む酸化インジウム焼結ターゲットに 2 W/cm^2 の電力密度で電力を投入し、DCマグネトロンスパッタリング法により、このフィルムのコート層上に透明導電膜を 125 nm 積層し、透明導電積層体を得た。

【0074】

この積層体の、成膜直後の比抵抗は $5.4 \times 10^{-4} \text{ cm}$ であり、全光線透過率は88%であった。この透明導電積層体のカール量は+9mmであった。

【0075】

この積層体に130 2時間の熱処理を実施した。その結果、比抵抗は $3.9 \times 10^{-4} \text{ cm}$ になり、全光線透過率は89%であった。透明導電積層体のカール量は+17mmであった。透明導電膜の密着性をクロスカット法で評価したところ100/100であり剥

10

20

30

40

50

がれはなかった。

【0076】

[実施例5]

基板として、厚さ188 μm のポリエチレンテレフタレートの両面に、無機酸化物超微粒子として一次粒径が20nmの酸化ケイ素を20phr含み、界面活性剤としてSH28PA（東レダウコーニング社製）を0.3phr含むアクリル系紫外線硬化型樹脂を3 μm の厚みで形成しコート層を作成した。

【0077】

このように作成したフィルムをスパッタリングチャンバーに投入し、到達真空度を1.3E-5Pa以下とした後、酸素を5.3E-3Pa導入した。そこへ、プロセスガスとしてArを導入し全圧を0.4Paとした。そして、5wt%の酸化錫を含む酸化インジウム焼結ターゲットに2W/cm²の電力密度で電力を投入し、DCマグネトロンスパッタリング法により、このフィルムのコート層上に透明導電膜を125nm積層し、透明導電積層体を得た。

10

【0078】

この積層体の、成膜直後の比抵抗は6.0E-4 $\cdot\text{cm}$ であり、全光線透過率は88%であった。この透明導電積層体のカール量は+5mmであった。

【0079】

この積層体に130 $\cdot\text{C}$ 2時間の熱処理を実施した。その結果、比抵抗は4.9E-4 $\cdot\text{cm}$ になり、全光線透過率は89%であった。透明導電積層体のカール量は+9mmであった。

20

【0080】

[実施例6]

基板として、厚さ188 μm のポリエチレンテレフタレートの両面に、無機酸化物超微粒子として一次粒径が50nmの酸化亜鉛を20phr含み、界面活性剤としてSH28PA（東レダウコーニング社製）を0.3phr含むアクリル系紫外線硬化型樹脂を3 μm の厚みで形成しコート層を作成した。

【0081】

このように作成したフィルムをスパッタリングチャンバーに投入し、到達真空度を1.3E-5Pa以下とした後、酸素を5.3E-3Pa導入した。そこへ、プロセスガスとしてArを導入し全圧を0.4Paとした。そして、5wt%の酸化錫を含む酸化インジウム焼結ターゲットに2W/cm²の電力密度で電力を投入し、DCマグネトロンスパッタリング法により、このフィルムのコート層上に透明導電膜を125nm積層し、透明導電積層体を得た。

30

【0082】

この積層体の、成膜直後の比抵抗は5.4E-4 $\cdot\text{cm}$ であり、全光線透過率は87%であった。この透明導電積層体のカール量は+6mmであった。

【0083】

この積層体に130 $\cdot\text{C}$ 2時間の熱処理を実施した。その結果、比抵抗は4.4E-4 $\cdot\text{cm}$ になり、全光線透過率は88%であった。透明導電積層体のカール量は+10mmであった。

40

【0084】

[比較例1]

基板として、厚さ120 μm のポリカーボネイト（ピュアエース：帝人製）の両面に、アクリル系紫外線硬化型樹脂を3 μm の厚みで形成しコート層を作成した。

【0085】

このように作成したフィルムをスパッタリングチャンバーに投入し、到達真空度を1.3E-5Pa以下とした後、酸素を5.3E-3Pa導入した。そこへ、プロセスガスとしてArを導入し全圧を0.4Paとした。そして、5wt%の酸化錫を含む酸化インジウム焼結ターゲットに2W/cm²の電力密度で電力を投入し、DCマグネトロンスパッタ

50

リング法により、このフィルムのコート層上に透明導電膜を125nm積層し、透明導電積層体を得た。

【0086】

この積層体の、成膜直後の比抵抗は $7.1 \times 10^{-4} \text{ cm}$ であり、全光線透過率は86%であった。この透明導電積層体のカール量は+18mmであった。

【0087】

この積層体に130 2時間の熱処理を実施した。その結果、比抵抗は $5.1 \times 10^{-4} \text{ cm}$ になり、全光線透過率は87%であった。透明導電積層体のカール量は+24mmであった。またコート層にクラックが発生し、透明導電膜にもクラックが発生し始めていた。

10

【0088】

[比較例2]

基板として、厚さ120 μm のポリカーボネイト(ピュアエース:帝人製)の両面に、無機酸化物超微粒子として一次粒径が20nmの酸化ケイ素を20phr含むアクリル系紫外線硬化型樹脂を3 μm の厚みで形成しコート層を作成した。このフィルムの断面の透過型電子顕微鏡写真像を図2に示した。実施例である図1と異なりコート層表面に無機酸化物超微粒子の偏析層が形成されていない。

【0089】

このように作成したフィルムをスパッタリングチャンバーに投入し、到達真空度を $1.3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以下とした後、酸素を $5.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 導入した。そこへ、プロセスガスとしてArを導入し全圧を0.4Paとした。そして、5wt%の酸化錫を含む酸化インジウム焼結ターゲットに 2 W/cm^2 の電力密度で電力を投入し、DCマグネトロンスパッタリング法により、このフィルムのコート層上に透明導電膜を125nm積層し、透明導電積層体を得た。

20

【0090】

この積層体の、成膜直後の比抵抗は $6.9 \times 10^{-4} \text{ cm}$ であり、全光線透過率は85%であった。この透明導電積層体のカール量は+17mmであった。

【0091】

この積層体に130 2時間の熱処理を実施した。その結果、比抵抗は $5.8 \times 10^{-4} \text{ cm}$ になり、全光線透過率は86%であった。透明導電積層体のカール量は+23mmであった。また、コート層にクラックが発生し、透明導電膜にもクラックが発生し始めていた。また、透明導電膜層の密着性をクロスカット法にて評価したところ、100/100で完全な剥がれは無かったものの、エッジ剥がれが若干観測された。

30

【0092】

【表1】

	高分子フィルム 材料	無機酸化物 超微粒子 (phr)	界面活性剤 (phr)	熱処理前			熱処理後 (130°C x 2時間)		
				比抵抗 ($\Omega \cdot$ cm)	全光線透過 率 (%)	カール (m)	比抵抗 ($\Omega \cdot$ cm)	全光線透過 率 (%)	カール (m)
実施例 1	共重合 PC	20	0.3	5.7E-4	87	+10	5.1E-4	89	+21
実施例 2	共重合 PC	20	0.1	5.4E-4	87	+9	4.5E-4	89	+20
実施例 3	PC	20	0.5	5.6E-4	88	+12	4.0E-4	89	+19
実施例 4	PC	20	0.3	5.4E-4	88	+9	3.9E-4	89	+17
実施例 5	PET	20	0.3	6.0E-4	88	+5	4.9E-4	89	+9
実施例 6	PET	20	0.3	5.4E-4	87	+6	4.4E-4	88	+10
比較例 1	PC	0	0	7.1E-4	86	+18	5.1E-4	87	+24
比較例 2	PC	20	0	6.9E-4	85	+17	5.8E-4	86	+23

10

20

30

40

共重合 PC : 共重合ポリカーボネート

PC : ポリカーボネート

PET : ポリエチレンテレフタレート

【0093】

【発明の効果】

本発明の積層フィルム、特に透明導電積層体は、透明導電膜を形成した際に発生し問題となるカールを抑制し、コート層と当該透明導電膜との密着性も良好であり、液晶表示素子

50

・タッチパネル・有機発光ダイオード素子・各種電子ペーパーの基板として好適な透明導電積層体を供給することができる。

【0094】

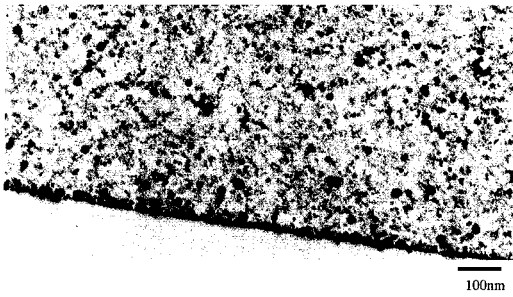
さらに本発明の積層フィルムはカールを低減するだけでなく、光線透過率が高く透明性が良好である。

【図面の簡単な説明】

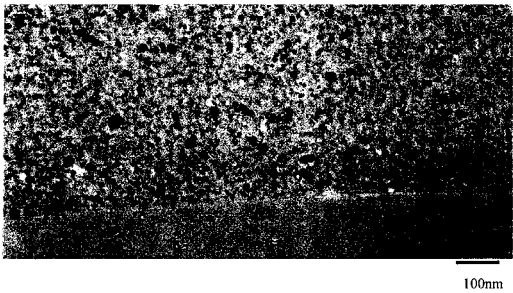
【図1】実施例4におけるコート層断面の透過型電子顕微鏡の写真である。

【図2】比較例2におけるコート層断面の透過型電子顕微鏡の写真である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-322199(JP,A)
特開2001-093336(JP,A)
特開2001-283644(JP,A)
特開2000-094592(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 5/14

B32B 9/00