(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117204119 A
(43)申请公布日 2023.12.08

(21)申请号 202280029990.4
(22)申请日 2022.04.25
(30)优先权数据
2021-074132 2021.04.26 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.10.20
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/018733 2022.04.25
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/230810 JA 2022.11.03
(71)申请人 TDK株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 原田祥平 三岛康儿 山田一志
稻叶和久 伊藤英昭
(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
专利代理师 杨琦 何中文
(51)Int.Cl.
H05B 3/20(2006.01)

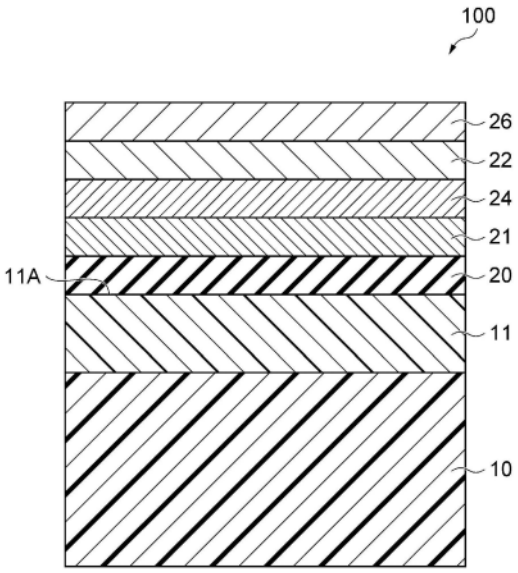
权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54)发明名称

薄膜加热器和带加热器的玻璃

(57)摘要

本发明提供一种薄膜加热器(100),其依次包括基材(10)、包含第一树脂成分和二氧化硅填料的第一硬涂层(11)、第一电介质层(21)、含有银和银合金中的一者或两者的金属层(24)、第二电介质层(22)、和ITO层(26)或IZO层,金属层(24)的厚度为5.5～7.5nm,第一硬涂层(11)的靠第一电介质层(21)侧的表面(11A)通过荧光X射线分析检测出的、表示Si元素的Kα射线的峰强度为15～35cps。



CN 117204119 A

1.一种薄膜加热器,其特征在于:

依次包括基材、包含第一树脂成分和二氧化硅填料的第一硬涂层、第一电介质层、含有银和银合金中的一者或两者的金属层、第二电介质层、和ITO层或IZO层,

所述金属层的厚度为5.5~7.5nm,

所述第一硬涂层的靠所述第一电介质层一侧的表面通过荧光X射线分析检测出的、表示Si元素的Kα射线的峰强度为15~35cps。

2.根据权利要求1所述的薄膜加热器,其特征在于:

在所述基材的与所述第一硬涂层侧相反的一侧,从所述基材侧起依次包括包含第二树脂成分的第二硬涂层和低反射层,

所述低反射层具有比所述基材和所述第二硬涂层小且比空气大的折射率。

3.根据权利要求1或2所述的薄膜加热器,其特征在于:

在所述第一硬涂层与所述第一电介质层之间包括高折射率层。

4.根据权利要求1或2所述的薄膜加热器,其特征在于:

所述第一硬涂层中所述二氧化硅填料相对于所述第一树脂成分的含量为8~20质量%。

5.一种带加热器的玻璃,其特征在于:

包括权利要求1或2所述的薄膜加热器;

配置于所述ITO层或所述IZO层的表面上的电极;和

与所述ITO层或所述IZO层及所述电极相对的玻璃板。

薄膜加热器和带加热器的玻璃

技术领域

[0001] 本发明涉及薄膜加热器和带加热器的玻璃。

背景技术

[0002] 在车辆、室外显示装置和建筑物等的玻璃,为了防雾、防止融雪和结露等,使用带加热器功能的玻璃。作为这种带加热器功能的玻璃,目前已知有在玻璃内配置了镍铬合金细线的带加热器功能的玻璃。但是,在采用这种带加热器功能的玻璃的情况下,镍铬合金细线阻碍透射辨识性。因此,研究在加热器中使用透明导电薄膜。例如,在专利文献1中提出了在透明薄膜基材的至少一面具有包含导电性高分子的透明导电层和通电用电极的透明薄膜加热器。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2016-126913号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的技术问题

[0007] 薄膜加热器根据用途不同,有时也在室外使用,因此需要耐久性优异。另外,也有时根据用途不同,还需要透射辨识性优异。因此,本发明提供耐久性优异,并且能够充分降低可见光的吸收率的薄膜加热器。本发明提供一种带加热器的玻璃,该玻璃包括耐久性优异,并且能够充分降低可见光的吸收率的薄膜加热器。

[0008] 用于解决技术问题的技术方案

[0009] 本发明提供一种薄膜加热器,其依次包括基材、包含第一树脂成分和二氧化硅填料的第一硬涂层、第一电介质层、含有银和银合金中的一者或两者的金属层、第二电介质层、和ITO层或IZO层,金属层的厚度为5.5～7.5nm,第一硬涂层的靠第一电介质层侧的表面通过荧光X射线分析检测出的、表示Si元素的Kα射线的峰强度为15～35cps。

[0010] 所述薄膜加热器中的第一硬涂层的靠第一电介质层侧的表面通过荧光X射线分析检测出的表示Si元素的Kα射线的峰强度大于规定值。二氧化硅填料充分露出在这样的第一硬涂层的第一电介质层侧的表面。因为二氧化硅填料这样露出,所以能够充分提高第一硬涂层与第一电介质层的紧贴性、或在第一硬涂层与第一电介质层之间与第一硬涂层接触的层和第一硬涂层的紧贴性。因此,能够提高薄膜加热器的耐久性。

[0011] 所述薄膜加热器中的第一硬涂层的靠第二电介质层侧的表面通过荧光X射线分析检测出的表示Si元素的Kα射线的峰强度小于规定值。由此,抑制第一硬涂层的表面的凹凸过量、及二氧化硅填料的含量过量。另外,金属层的厚度处于规定范围。由于这些主要原因,能够充分降低可见光的吸收率。这样的薄膜加热器能够具有高透明性。

[0012] 所述薄膜加热器也可以构成为,在基材的与第一硬涂层侧相反的一侧,从基材侧起依次包括包含第二树脂成分的第二硬涂层和低反射层,低反射层具有比基材和第二硬涂

层小且比空气大的折射率。由此,能够降低从薄膜加热器的ITO层侧或IZO层侧的表面入射的可见光从薄膜加热器的相反侧的表面射出时的反射率,充分提高可见光的透射率。因此,能够进一步提高薄膜加热器的透明性。

[0013] 所述薄膜加热器也可以在第一硬涂层与第一电介质层之间包括高折射率层。由此,能够充分提高从薄膜加热器的第二电介质层侧入射的可见光的透射率。

[0014] 第一硬涂层中二氧化硅填料相对于第一树脂成分的含量可以为8~20质量%。由此,能够进一步提高第一硬涂层和与其接触的层的紧贴性,并且进一步降低可见光的吸收率。

[0015] 本发明提供一种带加热器的玻璃,其包括所述任一项的薄膜加热器、配置于ITO层或IZO层的表面上的电极、以及与ITO层或IZO层及电极相对的玻璃板。

[0016] 所述带加热器的玻璃包括所述任一项的薄膜加热器。因此,可见光的吸收率充分低,且耐久性优异。这种带加热器的玻璃能够适用于需要高耐久性和透明性的用途。例如,适于用作车辆、室外显示装置、及建筑物用。但是,所述带加热器的玻璃的用途不限定于所述用途。

[0017] 发明的效果

[0018] 能够提供耐久性优异,并且能够充分降低可见光的吸收率的薄膜加热器。能够提供一种带加热器的玻璃,其包括耐久性优异,并且能够充分降低可见光的吸收率的薄膜加热器。

附图说明

[0019] 图1是表示薄膜加热器的一例的示意截面图。

[0020] 图2是表示薄膜加热器的另一例的示意截面图。

[0021] 图3是表示带加热器的玻璃的一例的示意截面图。

具体实施方式

[0022] 以下,根据情况参照附图对本发明的实施方式进行说明。但是,以下的例子是用于说明本发明的示例,本发明不限定于以下的内容。在说明中,对相同结构或具有相同功能的要素(构件)使用相同附图标记,根据情况省略重复的说明。另外,上下左右等的位置关系,只要没有特别说明,就基于附图所示的位置关系。进而,各要素的尺寸比率不限定于图示的比率。

[0023] 薄膜加热器依次包括基材、包含第一树脂成分和二氧化硅填料的第一硬涂层、第一电介质层、含有银和银合金的一者或两者的金属层、第二电介质层、以及ITO层或IZO层。薄膜加热器可以是透明(透明薄膜加热器)。

[0024] 本说明书中的“ITO”是氧化铟锡(Indium Tin Oxide)。本说明书中的“IZO”是氧化铟·氧化锌(Indium Zinc Oxide)。本说明书中的“透明”是指可见光透射,也可以包括光在一定程度上散射的情况。通常称为半透明的具有光散射的情况也包含于本说明书中的“透明”的概念中。例如,360~740nm的波长范围内的透射率为75%以上的薄膜加热器属于透明薄膜加热器。透明薄膜加热器的上述透射率可以为80%以上。本说明书中的可见光是指360~740nm的波长范围的光。

[0025] 薄膜加热器的基材为透明基材,例如,也可以是由具有挠性的有机树脂薄膜构成的树脂基材。有机树脂薄膜也可以为有机树脂片材。作为有机树脂薄膜,可举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等聚酯薄膜、聚乙烯和聚丙烯等聚烯烃薄膜、聚碳酸酯薄膜、丙烯酸薄膜、降冰片烯薄膜、聚芳酯薄膜、聚醚砜薄膜、二乙酰纤维素薄膜、和三乙酰纤维素薄膜等。这些薄膜中,优选聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等聚酯薄膜。也可以单独使用上述的1种、或组合2种以上使用。但是,基材不限定于有机树脂制的材料,例如,也可以是钠钙玻璃、无碱玻璃、和石英玻璃等无机化合物的成形物。

[0026] 从刚性的观点出发,薄膜加热器的基材越厚越好。另一方面,从减薄薄膜加热器的观点出发,基材越薄越好。从这些观点出发,基材的厚度例如为10～200μm。

[0027] 第一硬涂层例如含有使树脂组合物固化而得到的树脂成分(第一树脂成分)和分散于该树脂成分中的二氧化硅填料。树脂组合物优选包含选自热固化性树脂组合物、紫外线固化性树脂组合物、和电子束固化性树脂组合物中的至少一种。热固化性树脂组合物也可以包含选自环氧系树脂、苯氧系树脂、和三聚氰胺系树脂中的至少一种。

[0028] 树脂组合物例如为包含具有(甲基)丙烯酰基、乙烯基等能量射线反应性基团的固化性化合物的组合物。需要说明的是,(甲基)丙烯酰基的表达是指包含丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的至少一者。固化性化合物优选包含在一个分子内含有两个以上(优选3个以上)的能量射线反应性基团的多官能单体或低聚物。

[0029] 固化性化合物优选含有丙烯酸系单体。作为丙烯酸系单体,具体而言,可举出1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性双酚A(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷环氧乙烷改性三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷环氧丙烷改性三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、及3-(甲基)丙烯酰甘油单(甲基)丙烯酸酯等。但是,并不限定于这些化合物。也可举出例如氨基甲酸乙酯改性丙烯酸酯、及环氧改性丙烯酸酯等。

[0030] 作为固化性化合物,也可以使用具有乙烯基的化合物。作为具有乙烯基的化合物,可举出例如乙二醇二乙烯基醚、季戊四醇二乙烯基醚、1,6-己二醇二乙烯基醚、三羟甲基丙烷二乙烯基醚、环氧乙烷改性对苯二酚二乙烯基醚、环氧乙烷改性双酚A二乙烯基醚、季戊四醇三乙烯基醚、二季戊四醇六乙烯基醚、和二三羟甲基丙烷聚乙烯基醚等。但是,并不限定于这些化合物。

[0031] 在通过紫外线使固化性化合物固化的情况下,树脂组合物包含光聚合引发剂。作为光聚合引发剂,能够使用各种引发剂。例如,只要从苯乙酮系、安息香系、二苯甲酮系、和噻吨酮系等公知的化合物适当选择即可。更具体而言,可举出Darocur1173(ダロキュア1173)、Irgacure651(イルガキュア651)、Irgacure184(イルガキュア184)、Irgacure907(イルガキュア907)、Irgacure127(イルガキュア127)(以上商品名、Ciba Specialty Chemicals公司(チバスペシャルティケミカルズ株式会社)制)、及KAYACURE DETX-S(商品名、日本化药(株)(日本化薬株式会社)制)。

[0032] 以树脂组合物的质量为基准,光聚合引发剂的含量可以是0.01～20质量%,也可以是1～10质量%。树脂组合物也可以是包含丙烯酸系单体和光聚合引发剂的公知的组合

物。作为包含丙烯酸系单体和光聚合引发剂的树脂组合物,可举出例如紫外线固化性的SD-318(商品名、大日本油墨化学工业(株)(大日本インキ化学工業株式会社,DIC Corporation)制)、及XNR5535(商品名、长濑产业(株)(長瀬産業株式会社)制)等。

[0033] 当使用通过能量射线而固化的树脂组合物时,通过照射紫外线等能量射线,能够使树脂组合物固化。

[0034] 从提高第一硬涂层和与其相邻的层的紧贴性的观点出发,第一硬涂层中分散于树脂成分中的二氧化硅填料的平均粒径可以是10nm以上,也可以是20nm以上。从确保充分的透明性的观点出发,二氧化硅填料的平均粒径可以是200nm以下,也可以是150nm以下。该平均粒径是使用基于激光衍射·散射法的粒度分布测量装置测量的个数基准的粒径分布的累积分布中、来自小粒径的累计值达到整体的50%时的粒径(中值粒径(中位粒径)、D50)。二氧化硅填料可以是利用硅烷偶联剂处理了的填料,也可以将(甲基)丙烯酰基、和/或乙烯基等能量射线反应性基团在表面形成为膜状。

[0035] 第一硬涂层中二氧化硅填料相对于树脂成分的含量可以为8~20质量%。从充分提高第一硬涂层和与其直接接触的层(例如,高折射率层或第一电介质层)的紧贴性的观点出发,该含量的下限可以是10质量%,可以是12质量%,也可以是14质量%。从充分降低薄膜加热器的可见光的吸收率的观点出发,该含量的上限可以是17质量%,也可以是15质量%。当二氧化硅填料的含量过少时,在高温高湿环境下,树脂成分的热膨胀和膨润产生的影响变大,趋于损坏耐久性。另一方面,当二氧化硅填料的含量过多时,可见光的吸收率趋于变高。

[0036] 第一硬涂层的第一电介质层侧的表面通过荧光X射线分析检测的、表示Si元素的Kα射线的峰强度为15~35cps。该峰强度成为在第一硬涂层的第一电介质层侧的表面露出的二氧化硅填料的量的指标。即,是指该强度越大,在第一硬涂层的表面露出的二氧化硅填料的量越多。因为峰强度为上述下限值以上,所以能够充分提高第一硬涂层与第一电介质层的紧贴性、或在第一硬涂层和第一电介质层之间与第一硬涂层接触的层与第一硬涂层的紧贴性。因此,能够提高薄膜加热器的耐久性。

[0037] 从进一步提高薄膜加热器的耐久性的观点出发,上述峰强度的下限值可以是17cps,可以是19cps,也可以是25cps。另一方面,从充分降低薄膜加热器的可见光的透射率的观点出发,上述峰强度的上限值可以是30cps,也可以是27cps。荧光X射线分析的测量条件如实施例所记载。

[0038] 上述的峰强度能够通过改变第一硬涂层中的二氧化硅填料的含量来调节。

[0039] 第一硬涂层能够通过如下形成,将包含溶剂、树脂组合物和二氧化硅填料的涂料(分散液)涂敷于基材的一个面上使其干燥,并使树脂组合物固化。此时的涂敷能够通过公知的方法进行。作为涂敷方法,可举出例如挤压喷嘴法(エクストルージョンノズル法)、刮刀法(ブレード法)、刀片法(ナイフ法)、棒涂法(バーコート法)、吻合涂敷法(キスコート法,触涂法)、逆向吻合法(キスリバース法,轻触反转法)、凹版滚筒法(グラビアロール法)、浸渍法(ディップ法)、逆向滚筒法(リバースロール法)、直接辊涂法(ダイレクトロール法)、幕涂法(カーテン法)、和挤压法(スクイズ法)等。作为溶剂,能够使用普通的有机溶剂。如果增大上述涂料的粘度,则二氧化硅填料不易沉淀至下方(基材侧)。由此,能够增大上述的峰强度。从这样的观点出发,涂料的粘度(20℃)例如优选为0.8~1.2mPa·s。

[0040] 第一硬涂层的厚度例如可以是0.1～10μm,也可以是0.5～5μm。由此,能够充分提高第一硬涂层和与其直接接触的层(例如,高折射率层或第一电介质层)的紧贴性,并充分抑制厚度不匀及褶皱等的产生。第一硬涂层的折射率例如可以为1.40～1.60。基材与第一硬涂层的折射率的差的绝对值例如可以为0.1以下。

[0041] 第一电介质层和第二电介质层中的一者或两者例如可以是包含与ITO及IZO不同的金属氧化物的层,可以是包含金属氧化物(除ITO和IZO之外)作为主成分的金属氧化物层,也可以是仅由金属氧化物(除ITO和IZO之外)构成的金属氧化物层。

[0042] 第一电介质层例如可以含有氧化锌、氧化锡、氧化铟和氧化钛这4个成分作为主成分,或含有氧化锌、氧化铟和氧化钛这3个成分作为主成分。第一电介质层通过含有上述4个成分,能够形成兼具充分高的导电性和透明性的第一电介质层。氧化锌例如为ZnO,氧化铟例如为In_2O_3。氧化钛例如为TiO_2,氧化锡例如为SnO_2。上述各金属氧化物中的金属原子与氧原子之比也可以偏离化学计量比。

[0043] 本说明书中的“主成分”是指相对于整体的比率为80质量%以上。第一电介质层的电阻也可以比第二电介质层的电阻高。因此,第一电介质层的氧化锡的含量可以少于第二电介质层,也可以不包含氧化锡。

[0044] 在第一电介质层含有氧化锌、氧化铟和氧化钛这3个成分的情况下,在将上述3个成分分别换算成ZnO、In_2O_3及TiO_2时,ZnO相对于上述3个成分的合计的含量(即,相对于上述3个成分的合计的ZnO的含量)优选在上述3个成分中最多。从抑制第一电介质层的可见光的吸收率的观点出发,ZnO相对于上述3个成分的合计的含量例如为45mol%以上。从充分提高高温高湿度的环境下的耐久性的观点出发,第一电介质层中、ZnO相对于上述3个成分的合计的含量例如为85mol%以下。

[0045] 从抑制第一电介质层的可见光的吸收率的观点出发,第一电介质层中、In_2O_3相对于上述3个成分的合计的含量例如为35mol%以下。从充分提高高温高湿度的环境下的耐久性的观点出发,第一电介质层中、In_2O_3相对于上述3个成分的合计的含量例如为10mol%以上。

[0046] 从抑制第一电介质层的可见光的吸收率的观点出发,第一电介质层中、TiO_2相对于上述3个成分的合计的含量例如为20mol%以下。从充分提高高温高湿度的环境下的耐久性的观点出发,第一电介质层中、TiO_2相对于上述3个成分的合计的含量例如为5mol%以上。需要说明的是,上述3个成分各自的含量是将氧化锌、氧化铟和氧化钛分别换算成ZnO、In_2O_3及TiO_2而求得的值。

[0047] 第二电介质层例如可以含有氧化锌、氧化铟、氧化钛和氧化锡这4个成分作为主成分。第二电介质层通过含有上述4个成分作为主成分,能够兼具导电性和高透明性。氧化锌例如为ZnO,氧化铟例如为In_2O_3。氧化钛例如为TiO_2,氧化锡例如为SnO_2。上述各金属氧化物中的金属原子与氧原子之比也可以偏离化学计量比。

[0048] 从维持高透明性同时充分提高导电性的观点出发,第二电介质层中、氧化锌相对于上述4个成分的合计的含量例如为20mol%以上。从充分提高高温高湿度的环境下的耐久性的观点出发,第二电介质层22中、氧化锌相对于上述4个成分的合计的含量例如为68mol%以下。

[0049] 从充分降低表面电阻同时使透射率为适当范围的观点出发,第二电介质层中、氧

化铟相对于上述4个成分的合计的含量例如为35mol％以下。从充分提高高温高湿度的环境下的耐久性的观点出发，第二电介质层中、氧化铟相对于上述4个成分的合计的含量例如为15mol％以上。

[0050] 从确保可见光的透射率的观点出发，第二电介质层中、氧化钛相对于上述4个成分的合计的含量例如为20mol％以下。从充分提高耐碱性的观点出发，第二电介质层中、氧化钛相对于上述4个成分的合计的含量例如为5mol％以上。

[0051] 从确保高透明性的观点出发，第二电介质层中、氧化锡相对于上述4个成分的合计的含量例如为40mol％以下。从充分提高高温高湿度的环境下的耐久性的观点出发，第二电介质层中、氧化锡相对于上述4个成分的合计的含量例如为5mol％以上。需要说明的是，上述4个成分各自的含量是将氧化锌、氧化铟、氧化钛和氧化锡分别换算成ZnO、In_2O_3、TiO_2及SnO_2而求得的值。

[0052] 第一电介质层和第二电介质层兼具光学特性的调整、金属层的保护、和导电性的确保之类的功能。第一电介质层和第二电介质层也可以在不损坏其功能的的范围内，除了上述成分之外，还包含微量成分或不可避免的成分。但是，从形成具有充分高的特性的薄膜加热器的观点出发，第一电介质层中的上述3个成分的比例、及第二电介质层中的上述4个成分的合计的比例优选较高。该比例在两者例如均为95质量％以上，优选为97质量％以上。第一电介质层也可以由上述3个成分构成。第二电介质层也可以由上述4个成分构成。

[0053] 第一电介质层的组成可以与第二电介质层的组成相同，也可以不同。如果第一电介质层和第二电介质层为相同组成，则能够简化制造工艺。第一电介质层也可以与第二电介质层相同地是含有氧化锌、氧化铟、氧化钛和氧化锡这4个成分作为主成分的层。在此情况下，第一电介质层中的各金属氧化物相对于4个成分的合计的具体的比例可以与第二电介质层相同。

[0054] 也可以是，第二电介质层是含有上述4个成分作为主成分的层，而第一电介质层是含有氧化锌、氧化铟和氧化钛这3个成分作为主成分的层。由此，能够较高地维持透明性同时降低制造成本。在此情况下，第一电介质层的导电性低于第二电介质层的导电性，但利用第二电介质层能够确保导电性，因此，没有特别障碍。

[0055] 从以高水准兼具高透明性和导电性的观点出发，第一电介质层和第二电介质层的厚度例如为3～70nm，优选为5～50nm。第一电介质层和第二电介质层的厚度可以相同，也可以互不相同。例如，通过单独调整第一电介质层和第二电介质层的厚度，能够抑制透射颜色的色调变化，或有效利用用于将在金属层产生的反射光转换成透射光的光干涉效应。

[0056] 第一电介质层和第二电介质层能够通过真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、或CVD法等真空成膜法制作。这些方法中，从能够使成膜室小型的观点、及成膜速度快的观点出发，优选为溅射法。作为溅射法，可举出DC磁控溅射。作为靶材，能够使用氧化物靶材、金属或半金属靶材。

[0057] 金属层也可以含有银和银合金中的一者或两者作为主成分。金属层中的银和银合金的合计含量，以银元素换算例如可以为90质量％以上，也可以为95质量％以上。金属层也可以包含银和银合金以外的金属(合金)。例如，作为金属或合金，通过含有选自Cu、Ge、Ga、Nd、Pt、Pd、Bi、Sn和Sb的至少一种元素作为银合金的构成元素或金属单体，能够提高金属层的耐环境性。作为银合金的例子，可举出Ag-Pd、Ag-Cu、Ag-Pd-Cu、Ag-Nd-Cu、Ag-In-Sn、和

Ag-Sn-Sb。

[0058] 从充分降低可见光的吸收率的观点出发,金属层的厚度为5.5～7.5nm。当金属层的厚度小于该范围时,可见光的吸收率变高,损坏透明性。即,当金属层的厚度过小时,可见光的吸收率变高。另一方面,在金属层的厚度超过上述范围的情况下,可见光的吸收率也变高,损坏透明性。因此,通过使金属层的厚度处于上述范围,能够充分降低可见光的吸收率。

[0059] 金属层例如能够使用DC磁控溅射来形成。金属层的成膜方法没有特别限定,能够适当选择使用了等离子或离子束等的其它的真空成膜法、或使用了将构成成分分散于适当的粘合剂中的液体的涂敷法等。

[0060] ITO层或IZO层是导电率高于第二电介质层的层。通过设置ITO层或IZO层,能够提高第二电介质层的材料选择的自由度。ITO层除了包含ITO之外,还可以包含不可避免的杂质。IZO层除了包含IZO之外,还可以包含不可避免的杂质。通过设置ITO层或IZO层,在将电极与第二电介质层侧连接的情况下,能够充分降低接触电阻。如果ITO层或IZO层与第二电介质层直接接触,则能够将薄膜加热器的厚度维持得足够小同时充分维持高透明性。

[0061] 从以良好的平衡降低可见光的反射率和透射率两者的观点出发,ITO层(IZO层)的厚度例如为5～40nm,优选为10～30nm。

[0062] ITO层(IZO层)例如能够使用DC磁控溅射形成。ITO层(IZO层)的成膜方法没有特别限定,能够适当选择使用了等离子或离子束等的其它的真空成膜法、或使用了将构成成分分散于适当的粘合剂中的液体的涂敷法等。

[0063] 薄膜加热器除了具有上述层以外,还可以具有一个或多个任意的层。例如,也可以在ITO层或IZO层之上具有有机保护层。有机保护层可以是由例如UV固化树脂(例如,Aica Kogyo Company,Limited(アイカ工業株式会社)制的Z-773L(产品名))、或热固化性树脂等构成的硬涂层。薄膜加热器适于车辆、室外显示装置和建筑物用。例如,也可以安装于液晶面板的表面,改善液晶的驱动性。但是,上述带加热器的玻璃的用途不限定于上述情况。薄膜加热器可以粘接于玻璃的一个面上而构成带薄膜加热器的玻璃。

[0064] 图1是表示薄膜加热器的一例的示意截面图。图1的薄膜加热器100依次包括基材10、第一硬涂层11、高折射率层20、第一电介质层21、含有银和银合金中的一者或两者的金属层24、第二电介质层22、和ITO层26。基材10、第一硬涂层11、第一电介质层21、含有银和银合金的一者或两者的金属层24、第二电介质层22和ITO层26适用上述的说明。

[0065] 高折射率层20是折射率比基材10、第一硬涂层11和第一电介质层21高的层。高折射率层20也可以是具有与第一电介质层21不同的组成的层(第三电介质层)。通过设置高折射率层20,能够降低基材10侧的可见光的反射率,同时提高第一电介质层21的材料选择的自由度。高折射率层20例如可以含有氧化物或氮化物,折射率可以为1.8～2.5。通过设置这样的高折射率层20,能够充分降低基材10侧的可见光的反射率。从充分降低基材10侧的可见光的反射率,同时提高与第一电介质层21的紧贴性的观点出发,高折射率层20可以含有选自氮化硅、氧化铌和氧化钛中的至少一者。

[0066] 高折射率层20优选含有氮化硅。由此,与第一硬涂层11中所含的二氧化硅填料的亲和性变高。因此,第一硬涂层11与高折射率层20的紧贴性变高,能够进一步提高薄膜加热器的耐久性。

[0067] 从以良好的平衡降低可见光的反射率和透射率两者的观点出发,高折射率层20的

厚度例如为5～40nm,优选为10～30nm。

[0068] 高折射率层20例如能够使用DC磁控溅射形成。高折射率层20的成膜方法没有特别限定,也可以通过使用了等离子或离子束等的其它的真空成膜法形成。这样的高折射率层20的表面是平滑的。

[0069] 在薄膜加热器100中,第一硬涂层11的表面11A通过荧光X射线分析检测出的、表示Si元素的Kα射线的峰强度为15～35cps。在这种表面11A,二氧化硅填料充分露出。因此,即使第一硬涂层11的表面11A接触的层(高折射率层20)的表面平滑,也能够充分维持第一硬涂层11和与其直接接触的高折射率层20的紧贴性。因此,能够充分提高薄膜加热器100的耐久性。

[0070] 薄膜加热器100中的ITO层26的一部分、第二电介质层22的一部分、和金属层24的一部分也可以通过蚀刻等被除去。在此情况下,能够利用金属层24、第二电介质层22和ITO层26形成导体图案。第一电介质层21的一部分也可以通过蚀刻等被除去。

[0071] 图2是表示薄膜加热器的另一例的示意截面图。图2的薄膜加热器101与图1的薄膜加热器100同样地在基材10的一个面上依次具有第一硬涂层11、高折射率层20、第一电介质层21、含有银和银合金中的一者或两者的金属层24、第二电介质层22、和ITO层26。它们的结构如上述。

[0072] 除了具有上述的各层之外,图2的薄膜加热器101在基材10的另一面上,从基材10侧依次具有第二硬涂层12和低反射层28。第二硬涂层12可以包含与第一硬涂层11相同的成分。例如,可以含有使树脂组合物固化而得到的树脂成分(第二树脂成分)和分散于该树脂成分中的填料。作为第二树脂成分,可举出与第一树脂成分相同的成分。

[0073] 第二硬涂层12中所含的填料可以是与第一硬涂层11相同的二氧化硅填料,也可以是与二氧化硅填料不同的填料。另外,第二硬涂层12中的填料的含量可以与第一硬涂层11相同,也可以不同。也可以不包含填料。第二硬涂层12中的树脂成分可以与第一硬涂层11相同,也可以不同。第二硬涂层12能够利用与第一硬涂层11相同的方法形成。

[0074] 第二硬涂层12的厚度例如可以为0.1～10μm,也可以为0.5～5μm。由此,能够充分提高第二硬涂层12和其与直接接触的层(例如,低反射层28)的紧贴性,同时充分抑制厚度不匀和褶皱等的产生。第二硬涂层12的折射率例如可以为1.40～1.60。基材10与第二硬涂层12的折射率之差的绝对值例如可以为0.1以下。

[0075] 低反射层28是具有降低从基材10的一个面一侧(ITO层26)入射至薄膜加热器101的可见光从基材10的另一个面一侧(低反射层28)射出时的反射的功能的层。即,构成薄膜加热器101的另一个面一侧的表面的低反射层28,具有比基材10和第二硬涂层12低、比空气大的折射率。由此,能够提高薄膜加热器101的可见光的透射率,并实现进一步更高的透明性。低反射层28的折射率例如可以为1.1～1.4。

[0076] 低反射层28例如可以含有使树脂组合物固化而得到的树脂成分和分散于该树脂成分中的填料。填料优选为中空状。由此,能够使折射率低于第二硬涂层12和基材10。填料可以是中空状的二氧化硅填料。作为树脂成分,可以包含丙烯酸系的树脂。低反射层28的厚度可以为10～300nm,可以为30～200nm,也可以为50～150nm。由此,能够将薄膜加热器101的厚度维持得薄,同时充分抑制反射。

[0077] 本发明中的薄膜加热器不限定于图1、图2的例子。例如,薄膜加热器100、101也可

以分别具有其它任意的层。薄膜加热器101也可以不具有第二硬涂层12和低反射层28中的至少一者。薄膜加热器100也可以具有第二硬涂层12和低反射层28中的至少一者。

[0078] 薄膜加热器100、101的可见光的吸收率例如为10.3％以下。由此，能够使可见光的透射率为例如80％以上。另外，薄膜加热器100、101的ITO层26的表面电阻率例如可以为5～30Ω/sq.，也可以为10～20Ω/sq.。这种薄膜加热器适用于要求高透明性和除霜性能及除雾性能优异的车辆的玻璃用(例如前挡风玻璃用和后挡风玻璃用)。

[0079] 图3是表示带加热器的玻璃的一例的示意截面图。图3的带加热器的玻璃200包括图1的薄膜加热器100、与薄膜加热器100的ITO层侧的表面26A相对的玻璃板50、和配置于玻璃板50与表面26A之间的粘接剂层40。ITO层侧的表面26A的一部分被电极60覆盖。电极60例如可以通过在表面26A涂敷银膏而形成。这样以覆盖ITO层的表面26A的一部分的方式设置电极60后，以覆盖ITO层的表面26A和电极60的方式涂敷粘接剂，以与表面26A和电极60相对的方式配置玻璃板50。之后，通过玻璃板50与表面26A及电极60在彼此相对的方向上压接，能够得到带加热器的玻璃200。形成粘接剂层40的粘接剂例如可以是光学糊剂。

[0080] 以成对的方式设置电极60，并且将它们与未图示的电源连接并通电，由此，使薄膜加热器100发热。由此，能够除去附着于玻璃板50的表面50A的冰和霜等。另外，在薄膜加热器100的与ITO层26侧的表面26A相反侧的表面10A附着的水滴(雾)也能够顺畅地除去。以升温前的温度为基准，薄膜加热器100的温度上升幅度(ΔT)可以为20～45℃，也可以为25～40℃。由此，能够足够高地维持表面50A处的冰和霜等的除去性能，并抑制表面10A处的过量的温度上升。从构成为这样的温度上升幅度的观点出发，薄膜加热器的表面电阻率优选为5～30Ω/sq.，更优选为10～20Ω/sq.。

[0081] 在图3的例子中，带加热器的玻璃200包括薄膜加热器100，但不限定于此。例如，可以代替薄膜加热器100，而包括图2的薄膜加热器101，也可以包括其变形例的薄膜加热器。

[0082] 以上，说明了本发明的实施方式，但本发明丝毫不限定于上述实施方式。例如，薄膜加热器100的变形例、或薄膜加热器101的变形例也可以具有IZO层来代替ITO层26。在此情况下，也可以以覆盖IZO层的表面的一部分的方式设置电极60来构成带加热器的玻璃。

[0083] 本发明包括以下的[1]～[5]的内容。

[0084] [1]一种薄膜加热器，其依次包括基材、包含第一树脂成分和二氧化硅填料的第一硬涂层、第一电介质层、含有银和银合金中的一者或两者的金属层、第二电介质层、和ITO层或IZO层，

[0085] 上述金属层的厚度为5.5～7.5nm，

[0086] 上述第一硬涂层的上述第一电介质层侧的表面通过荧光X射线分析检测出的、表示Si元素的Kα射线的峰强度为15～35cps。

[0087] [2]根据[1]所记载的薄膜加热器，其中，

[0088] 在上述基材的与上述第一硬涂层侧相反的一侧，从上述基材侧起依次包括包含第二树脂成分的第二硬涂层和低反射层，

[0089] 上述低反射层具有比上述基材和上述第二硬涂层小且比空气大的折射率。

[0090] [3]根据[1]或[2]所记载的薄膜加热器，其中，

[0091] 在上述第一硬涂层与上述第一电介质层之间包括高折射率层。

[0092] [4]根据[1]～[3]中任一项所记载的薄膜加热器，其中，

[0093] 上述第一硬涂层中上述二氧化硅填料相对于上述第一树脂成分的含量为8～20质量%。

[0094] [5]一种带加热器的玻璃,其包括:上述[1]～[4]中任一项所记载的薄膜加热器、配置于上述ITO层或上述IZO层的表面上的电极、和与上述ITO层或上述IZO层及上述电极相对的玻璃板。

[0095] 实施例

[0096] 参照实施例和比较例更详细地说明本发明的内容,但本发明不限定于下述的实施例。

[0097] [薄膜加热器的制作]

[0098] (实施例1)

[0099] 作为基材,准备了厚度125μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜。在PET薄膜的一个面上形成了第一硬涂层。具体而言,将二氧化硅填料(平均粒径:100nm、CIK NanoTek Corporation(CIKナノテック株式会社)制、商品名:AB-S53)、包含丙烯酸系的单体(固化性化合物)和光聚合引发剂的树脂组合物、和溶剂混合(调配)而制备了涂料。使用了Aica Kogyo Company,Limited制的Z-737-9AL(商品名)作为丙烯酸系的单体,使用Ciba Specialty Chemicals公司制的Irgacure127(商品名)作为光聚合引发剂,使用甲基乙基酮作为溶剂。以树脂组合物的质量为基准的光聚合引发剂的含量为5质量%。以涂料的质量为基准的溶剂的含量为80质量%。涂料的粘度(20℃)为0.9mPa·。

[0100] 将该涂料涂敷于PET薄膜的一个面上使其干燥,照射紫外线使其固化,由此,形成了第一硬涂层。根据涂料中的树脂组合物(单体+光聚合引发剂)的混合量和二氧化硅填料的混合量计算出的、第一硬涂层中的二氧化硅填料相对于树脂成分的含量为12质量%。

[0101] 通过DC磁控溅射,在第一硬涂层上形成了高折射率层。该高折射率层在包含氩气80体积%和氮气20体积%的混合气氛下,使用掺杂了硼的Si靶材形成。这样形成的高折射率层由SiN构成。高折射率层的折射率为1.9。在该高折射率层上依次形成第一电介质层、含有银合金的金属层、第二电介质层、和ITO层。

[0102] 第一电介质层使用ZnO-In_2O_3-TiO_2靶材形成,第二电介质层使用ZnO-In_2O_3-TiO_2-SnO_2靶材形成。各个靶材的组成(摩尔比率)如表1所示那样。第一电介质层和第二电介质层分别具有与靶材相同的组成。

[0103] 金属层使用Ag-Pd-Cu靶材形成。靶材的组成为Ag:Pd:Cu=99.0:0.5:0.5(质量%)。金属层具有与靶材相同的组成。ITO层在氩气和氧气的混合气氛下(Ar:O_2=98体积%:2体积%)使用ITO靶材(In_2O_3-SnO_2靶材)形成。ITO靶材的组成为In_2O_3:SnO_2=92:8(质量%)。ITO层具有与ITO靶材大致相同的组成。

[0104] 这样,得到了依次具有PET制的基材、第一硬涂层、高折射率层、第一电介质层、金属层、第二电介质层、和ITO层的薄膜加热器。使用聚焦离子束装置(FIB)沿着层叠方向将得到的薄膜加热器切断。利用透射电子显微镜观察切断面,求得各层的厚度。其结果是,第一硬涂层的厚度为1.5μm,高折射率层的厚度为20nm,第一电介质层的厚度为10nm,金属层的厚度为6nm,第二电介质层的厚度为6nm,ITO层的厚度为20nm。

[0105] [表1]

[0106]

	ZnO	In_2O_3	TiO_2	SnO_2

第一电介质层	77	14	9	0
第二电介质层	35	29	14	22

[0107] (实施例2～7、比较例1～4)

[0108] 除了调节DC磁控溅射的输出来改变金属层的厚度、和/或改变形成第一硬涂层时使用的二氧化硅填料的混合量以外,与实施例1相同地制作了各实施例和各比较例的薄膜加热器。与实施例1相同地求得了各实施例和各比较例的薄膜加热器中的金属层的厚度和第一硬涂层的二氧化硅填料的含量。在表2中表示结果。

[0109] [薄膜加热器的评价]

[0110] ＜荧光X射线分析＞

[0111] 通过使用了酸的蚀刻,将各实施例和各比较例的薄膜加热器的ITO层、第二电介质层、金属层、第一电介质层和高折射率层溶解并除去。对露出的第一硬涂层的表面进行了荧光X射线分析。在测量中使用了Rigaku Corporation(株式会社リガク)制的ZSX Primus III(商品名)。测量条件如下。根据得到的荧光X射线光谱求得Si元素的Kα射线的峰强度。在表2中表示结果。

[0112] X射线管:Rh 50kV50mA

[0113] 分光晶体:PET

[0114] 检测器:PC

[0115] 测量直径:φ30mm

[0116] 测量气氛:真空(真空度:≤10Pa)

[0117] 测量宽度和测量速度:0.05°步长、6°/min

[0118] ＜表面电阻率的测量＞

[0119] 将各实施例和各比较例的薄膜加热器切割成纵×横＝100mm×100mm的尺寸。在切割得到的试样的ITO层的表面,使用银膏形成一对电极,得到了测量用试样。使用四端子电阻率计(商品名:Loresta EP、Nittoseiko Analytech Co.,Ltd.(株式会社三菱ケミカルアナリテック)制)对该测量用试样的表面电阻率(ITO层的表面的表面电阻率)进行了测量。在表2中表示结果。

[0120] ＜温度上升幅度的评价＞

[0121] 将12V的直流电源与上述测量用试样的电极连接,使用红外线温度传感器测量通电10分钟后的温度(T1)。求得了从通电前的温度(T0＝25℃)起的温度上升幅度(ΔT＝T1-T0)。在表2中表示结果。

[0122] ＜可见光的吸收率的测量＞

[0123] 使用市售的分光测色计(商品名:CM-5、KONICA MINOLTA,INC.(コニカミノルタ株式会社)制),测量了各实施例和各比较例的薄膜加热器的可见光的吸收率。在360～740nm的波长范围内,以1nm刻度进行了测量。将测量值的平均值作为光吸收率表示于表2中。

[0124] ＜紧贴性的评价＞

[0125] 将各实施例和各比较例的薄膜加热器在温度85℃、相对湿度85％RH的恒温恒湿槽中保存了240小时。之后,进行了以下的横切试验,评价了第一硬涂层与高折射率层之间的紧贴性。横切试验基于ASTM D 3559-B进行。具体而言,在ITO层的表面,以1mm间隔沿纵向和横向分别切入11条切口,形成了100格网格。之后,在切入有切口的区域粘贴透明胶带。剥下

所粘贴的透明胶带,通过目视来确认100格的剥离状况,将结果分类成5B、4B、3B、2B、1B、0B这六个阶段。将在高折射率层与第一硬涂层之间,完全没有剥离的情况分类为“5B”,将剥离的区域比例最高的情况分类为“0B”。测量结果如表2所示。

[0126] [表2]

[0127]

	金属层的厚度[nm]	填料的含量[质量%]	Kα射线的峰强度[cps]	表面电阻率[Ω/sq.]	ΔT[℃]	可见光的吸收率[%]	紧贴性
实施例1	5.8	12	19.83	21.5	25.5	9.5	4B
实施例2	6.1	12	19.83	16.6	32.5	9.8	4B
实施例3	7.3	12	19.83	11.4	44.8	10.1	4B
实施例4	6.1	10	17.63	16.6	32.5	9.9	4B
实施例5	6.1	12	19.83	16.6	32.5	10.1	4B
实施例6	6.1	15	26.18	16.6	32.5	10.0	5B
实施例7	6.1	20	33.99	16.6	32.5	10.3	5B
比较例1	4.9	12	19.83	40.6	13.9	13.8	5B
比较例2	7.8	25	19.83	10.6	48.9	10.7	5B
比较例3	6.1	7	13.95	16.6	32.5	10.0	0B
比较例4	6.1	25	42.17	16.6	32.5	10.8	5B

[0128] 如表2所示,金属层的厚度低于5.5nm的比较例1、及金属层的厚度超过7.5nm的比较例2的薄膜加热器的可见光的吸收率超过目标值的10.3%。另外,在比较例1中,表面电阻率高,ΔT趋于过小。在比较例2中,表面电阻率低,ΔT趋于过大。

[0129] 在硅元素的Kα射线的峰强度过小的比较例3中确认到,第一硬涂层与高折射率层之间的紧贴性降低,耐久性不充分。认为这是由于在第一硬涂层的表面(第一硬涂层与高折射率层的界面)露出的二氧化硅填料变少了而引起的。另一方面,荧光X射线的强度过大的比较例4的可见光的吸收率超过目标值的10.3%。推测这是由二氧化硅填料的含量过量引起的。

[0130] 另一方面,各实施例中,可见光的吸收率充分小,高折射率层与第一硬涂层的紧贴性也充分优异。另外,确认到ΔT也处于适当的范围,在诸多用途中是有用的。

[0131] 产业上的可利用性

[0132] 根据本发明,能够提供耐久性优异,并且能够充分降低可见光的吸收率的薄膜加热器。另外,能够提供一种带加热器的玻璃,其包括耐久性优异,并且能够充分降低可见光的吸收率的薄膜加热器。

[0133] 附图标记的说明

[0134] 10…基材,10A、11A、26A、50A…表面,11…第一硬涂层,12…第二硬涂层,20…高折

射率层,21…第一电介质层,22…第二电介质层,24…金属层,26…ITO层,28…低反射层,40…粘接剂层,50…玻璃板,60…电极,100、101…薄膜加热器,200…带加热器的玻璃。

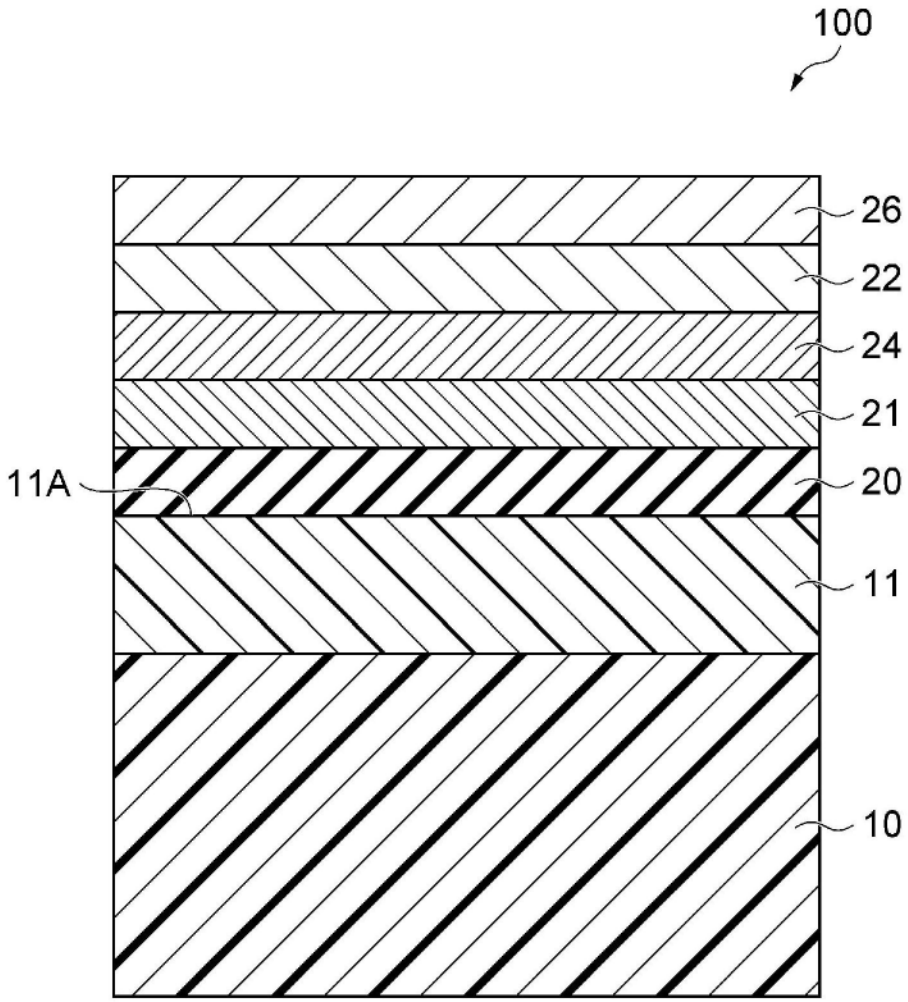


图1

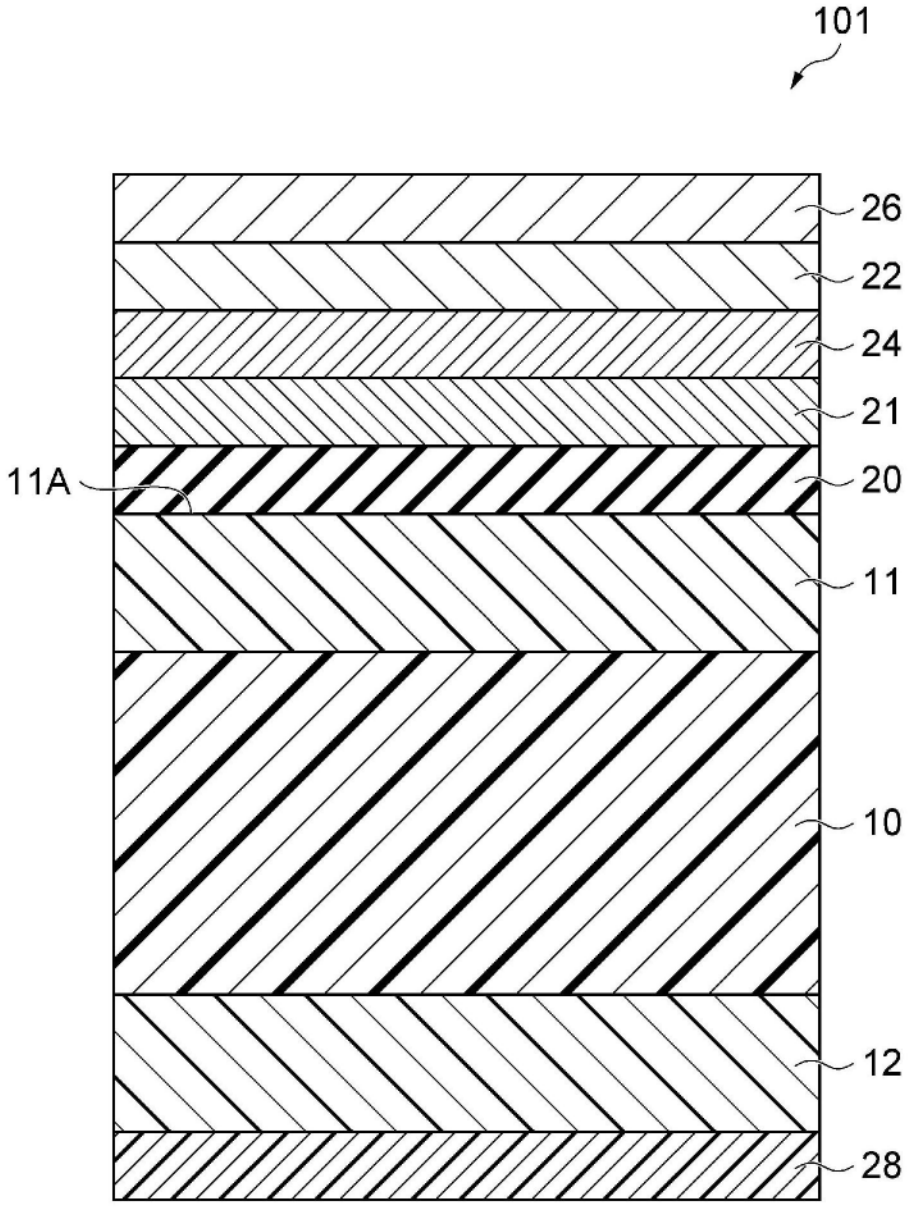


图2

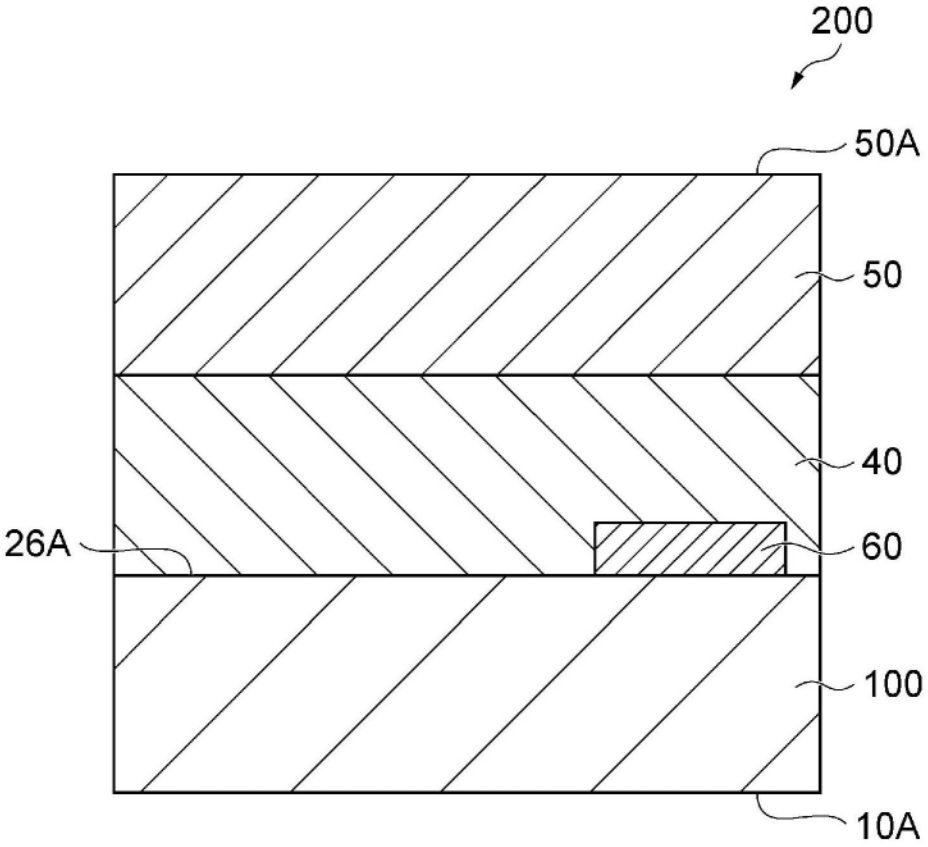


图3