(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117063246 A
(43)申请公布日 2023.11.14

(21)申请号 202280024211.1
(22)申请日 2022.09.14
(30)优先权数据
2021-152346 2021.09.17 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.09.25
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/034348 2022.09.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/042845 JA 2023.03.23
(71)申请人 日东电工株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 藤野望 鸦田泰介
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 韩平
(51)Int.Cl.
H01B 1/20(2006.01)

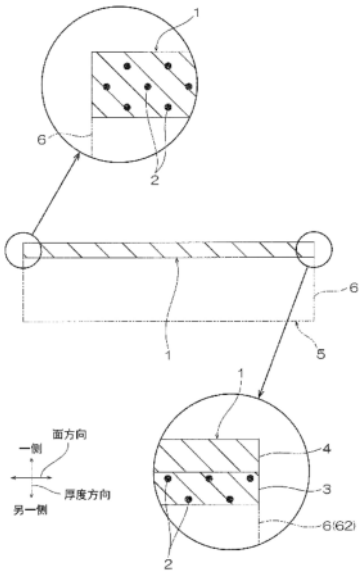
权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54)发明名称

透明导电层及透明导电性薄膜

(57)摘要

透明导电层(1)含有原子序数比氩大的稀有气体。对透明导电层(1)进行X射线衍射时的(440)面的峰的半值宽度为0.27度以下。透明导电性薄膜(5)朝着厚度方向的一侧依次具备基材(6)和透明导电层(1)。



CN 117063246 A

1.一种透明导电层,其包含:含有原子序数比氩大的稀有气体的无机氧化物,

对所述透明导电层进行X射线衍射时的(440)面的峰的半值宽度为0.27度以下。

2.根据权利要求1所述的透明导电层,其中,所述无机氧化物为铟锡复合氧化物。

3.一种透明导电性薄膜,其朝着厚度方向的一侧依次具备基材和权利要求1或2所述的透明导电层。

4.根据权利要求3所述的透明导电性薄膜,其中,所述基材包含树脂。

5.根据权利要求3所述的透明导电性薄膜,其中,所述基材为树脂。

6.根据权利要求4所述的透明导电性薄膜,其中,所述基材为树脂。

透明导电层及透明导电性薄膜

技术领域

[0001] 本发明涉及透明导电层及透明导电性薄膜。

背景技术

[0002] 已知有位于有机高分子薄膜基材上的透明导电膜(例如,参照下述专利文献1。)。专利文献1中记载的透明导电膜的电阻率低。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2014-157814号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 根据用途及目的,通过蚀刻将透明导电膜图案化。

[0008] 因此,要求透明导电膜的蚀刻性优异。

[0009] 蚀刻性例如利用溶解时间来进行评价。溶解时间为厚度方向上的透明导电膜的一个面与蚀刻液接触而被溶解并去除时,透明导电膜的每单位厚度的、直至透明导电膜被去除为止的时间。溶解时间的单位为(秒/nm)。如果溶解时间短,则蚀刻性优异。

[0010] 但是,专利文献1中记载的透明导电膜存在无法满足上述要求的不良情况。

[0011] 本发明提供蚀刻性优异的透明导电层及透明导电性薄膜。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明(1)包含一种透明导电层,其包含:含有原子序数比氩大的稀有气体的无机氧化物,对前述透明导电层进行X射线衍射时的(440)面的峰的半值宽度为0.27度以下。

[0014] 本发明(2)包含(1)所述的透明导电层,其中,前述无机氧化物为铟锡复合氧化物。

[0015] 本发明(3)包含一种透明导电性薄膜,其朝着厚度方向的一侧依次具备基材和(1)或(2)所述的透明导电层。

[0016] 本发明(4)包含(3)所述的透明导电性薄膜,其中,前述基材包含树脂。

[0017] 本发明(5)包含(3)或(4)所述的透明导电性薄膜,其中,前述基材为树脂。

[0018] 发明的效果

[0019] 本发明的透明导电层及透明导电性薄膜的蚀刻性优异。

附图说明

[0020] 图1为本发明的透明导电层的一实施方式的截面图。

[0021] 图2为具备图1所示的透明导电层的透明导电性薄膜的截面图。

[0022] 图3为示出在实施例1的反应性溅射中氧导入量与电阻率的关系的图。

具体实施方式

[0023] 1.透明导电层的一实施方式

[0024] 参照图1对作为本发明的一实施方式的透明导电层1进行说明。该透明导电层1沿面方向延伸。面方向与厚度方向正交。透明导电层1为结晶质。

[0025] 1.1透明导电层中含有的无机氧化物

[0026] 透明导电层1包含无机氧化物。作为无机氧化物，例如，可举出金属氧化物。金属氧化物包含选自由In、Sn、Zn、Ga、Sb、Nb、Ti、Si、Zr、Mg、Al、Au、Ag、Cu、Pd、W组成的组中的至少1种金属。具体而言，作为透明导电层1的材料，优选可举出铟锌复合氧化物(IZO)、铟镓锌复合氧化物(IGZO)、铟镓复合氧化物(IGO)、铟锡复合氧化物(ITO)、及锑锡复合氧化物(ATO)，优选的是，从提高蚀刻性的观点出发，可举出铟锡复合氧化物(ITO)。

[0027] 1.2氧化锡(SnO_2)的含量

[0028] 铟锡复合氧化物中的氧化锡(SnO_2)的含量例如为0.5质量％以上，优选为3质量％以上、更优选为6质量％以上、进一步优选为8质量％以上，另外，例如不足50质量％，优选为25质量％以下、更优选为15质量％以下。铟锡复合氧化物中的氧化锡的含量为上述下限以上时，蚀刻性优异。铟锡复合氧化物中的氧化锡(SnO_2)的含量为上述上限以下时，容易兼顾透明导电层1的优异的电阻特性和蚀刻性。

[0029] 1.3无机氧化物中含有的原子序数比氩大的稀有气体

[0030] 上述无机氧化物含有原子序数比氩大的稀有气体。原子序数比氩大的稀有气体2如图1中的上侧的放大图所示，存在于厚度方向上的透明导电层1的整体中。

[0031] 在无机氧化物(优选金属氧化物)中混入有原子序数比氩大的稀有气体的组合物为透明导电层1。

[0032] 作为原子序数比氩大的稀有气体，例如，可举出氪、氙、及氡。它们可以单独或组合使用。作为原子序数比氩大的稀有气体，优选可举出氪及氙，从价格低且获得优异的电导率的观点出发，更优选可举出氪(Kr)。

[0033] 原子序数比氩大的稀有气体的鉴定方法没有限定。例如，优选通过卢瑟福背散射分析(Rutherford Backscattering Spectrometry)、二次离子质谱法、激光共振电离质谱法、和/或荧光X射线分析来鉴定透明导电层1中的原子序数比氩大的稀有气体(判断是否存在)，从分析简易性的观点出发，优选通过荧光X射线分析进行鉴定。荧光X射线分析的详情记载于实施例中。为了对原子序数比氩大的稀有气体进行定量而实施卢瑟福背散射分析时，原子序数比氩大的稀有气体的含量不在检测临界值(下限值)以上，因此无法进行定量，另一方面，若实施荧光X射线分析，则在鉴定到原子序数比氩大的稀有气体的存在的情况下，判断为包含该透明导电层1中的原子序数比氩大的稀有气体的含量为0.0001atom％以上的区域。

[0034] 无机氧化物(透明导电层1)中的原子序数比氩大的稀有气体的含有比例例如为0.0001atom％以上，优选为0.001atom％以上，另外，例如为1.0atom％以下，更优选为0.7atom％以下、进一步优选为0.5atom％以下、进一步优选为0.3atom％以下、特别优选为0.2atom％以下、最优选为0.15atom％以下。无机氧化物(透明导电层1)中的原子序数比氩大的稀有气体的含有比例为上述范围时，能够提高透明导电层1的蚀刻性。

[0035] 或者，原子序数比氩大的稀有气体2如图1中的下侧的放大图所示，存在(分布)于

厚度方向上的透明导电层1的一部分中。图1中的下侧的放大图所示的方式中，透明导电层1朝着厚度方向的一侧依次具有第1区域3和第2区域4。

[0036] 第1区域3含有原子序数比氩大的稀有气体2。需要说明的是，可允许第1区域3含有氩。优选第1区域3不含有氩。透明导电层1中的第1区域3的厚度的占比例如为0.95以下，优选为0.8以下、更优选为0.7以下、进一步优选为0.6以下、进一步优选为0.48以下，另外，例如为0.01以上，优选为0.1以上、更优选为0.3以上。第1区域3的厚度例如为5nm以上，优选为10nm以上、更优选为20nm以上、进一步优选为30nm以上、进一步优选超过40nm、特别优选为50nm以上，另外，例如不足300nm，优选为250nm以下、更优选为150nm以下、进一步优选为100nm以下、进一步优选为70nm以下。

[0037] 第1区域3中的原子序数比氩大的稀有气体的含有比例例如为0.0001atom％以上，优选为0.001atom％以上，另外，例如为1.0atom％以下，更优选为0.7atom％以下、进一步优选为0.5atom％以下、进一步优选为0.3atom％以下、特别优选为0.2atom％以下、最优选为0.15atom％以下。

[0038] 第1区域3中的原子序数比氩大的稀有气体的含有比例为上述范围时，能够提高第1区域3的蚀刻性。

[0039] 第2区域4不含有原子序数比氩大的稀有气体2。另一方面，第2区域4例如含有氩、或不含有氩。优选第2区域4含有氩而不含有原子序数比氩大的稀有气体2。氩的存在例如通过实施卢瑟福背散射分析来确认。第2区域4相对于第1区域3的厚度的比例如为0.99以上，优选为0.9以上、优选为1.2以上，另外，例如为2.0以下，优选为1.5以下。第2区域4的厚度例如为5nm以上，优选为10nm以上、更优选为20nm以上、进一步优选为30nm以上、进一步优选超过40nm，特别优选为50nm以上，另外，例如不足300nm，优选为250nm以下、更优选为200nm以下、进一步优选为150nm以下、进一步优选为100nm以下、特别优选为75nm以下、最优选为70nm以下。

[0040] 在后述的溅射中，溅射气体含有氩的情况下，氩大量地进入透明导电层1。与此相对，溅射气体含有原子序数比氩大的稀有气体而不含氩的本实施方式中，透明导电层1(或第1区域3)含有原子序数比氩大的稀有气体。即，透明导电层1中含有的稀有气体的种类因区域而不同。透明导电层1中含有的气体作为杂质元素而发挥作用，根据杂质元素的种类、原子的大小而影响透明导电层1的晶体取向性。尤其是在基材6包含树脂的本实施方式中，该影响大。本申请中，通过使透明导电层1(或第1区域3)含有原子序数比氩大的稀有气体，从而能够适当地控制(440)面的取向，其结果(包含第1区域3的)透明导电层1的蚀刻性提高。

[0041] 1.4X射线衍射中的(440)面的峰

[0042] 对透明导电层1进行X射线衍射时，存在(440)面的峰。(440)面为对结晶质的透明导电层1进行X射线衍射时得到的光谱中包含的固有的峰。

[0043] 1.4.1(440)面的峰的半值宽度

[0044] X射线衍射中的(440)面的峰的半值宽度为0.27度以下。

[0045] 另一方面，X射线衍射中的(440)面的峰的半值宽度超过0.27度时，透明导电层1的蚀刻性不良。

[0046] 与此相对，由于对透明导电层1进行X射线衍射时的(440)面的峰的半值宽度为

0.27度以下,因此透明导电层1蚀刻性优异。

[0047] 对透明导电层1进行X射线衍射时的(440)面的峰的半值宽度优选为0.26度以下、更优选为0.25度以下、进一步优选为0.24度以下、尤其优选为0.23度以下、最优选为0.22度以下。

[0048] 另外,对透明导电层1进行X射线衍射时的(440)面的峰的半值宽度例如为0.01度以上,优选为0.05度以上、更优选为0.10度以上、进一步优选为0.15度以上。

[0049] (440)面的峰的半值宽度为上述下限以上时,能够抑制过度的溶解性所引起的透明导电层1的侧蚀(side etching)。侧蚀为通过蚀刻将透明导电层1进行外形加工为图案形状时过度去除透明导电层1的现象之一。详细而言,为以下现象:在厚度方向上的透明导电层1的一个面形成具有图案的抗蚀层,从上述图案露出的透明导电层1接触蚀刻液从而蚀刻液将上述透明导电层1朝向另一侧去除时,与抗蚀层的端部接触的透明导电层1也被过量去除的现象。此时,在厚度方向进行投影时,在与抗蚀层的端部重叠的透明导电层1中,一个面及其附近朝向抗蚀层的面方向内侧被大幅去除,而另一面及其附近朝向抗蚀层的面方向内侧被少量去除或基本未被去除。

[0050] 将X射线衍射中的(440)面的峰的半值宽度设为上述范围的方法没有限定。

[0051] X射线衍射的(440)面的峰的半值宽度基于后面实施例的记载来测定。

[0052] 1.5透明导电层1的溶解时间

[0053] 将透明导电层1浸渍于7质量%的盐酸时的溶解时间例如为20(秒/nm)以下,优选为18(秒/nm)以下、更优选为17(秒/nm)以下、进一步优选为16(秒/nm)以下,另外,例如为1(秒/nm)以上。溶解时间短意味着蚀刻性优异。溶解时间的测定记载在后面的实施例中。

[0054] 1.6透明导电层1的其他物性

[0055] 透明导电层1的晶粒直径例如为0.05μm以上,优选为0.1μm以上、更优选为0.15μm以上,另外,例如为3μm以下,优选为1μm以下、更优选为0.5μm以下、进一步优选不足0.4μm、进一步优选为0.3μm以下、特别优选为0.25μm以下。晶粒直径为上述下限以上时,蚀刻性优异。晶粒直径为上述上限以下时,即使采用包含具有挠性的树脂的基材6,透明导电层1也不易产生裂纹。晶粒直径例如通过FE-SEM观察来求出。求法的详情记载在后面的实施例中。

[0056] 透明导电层1的厚度例如为15nm以上,优选为35nm以上、更优选为50nm以上、进一步优选为75nm以上、进一步优选为100nm以上、尤其优选为120nm以上。透明导电层1的厚度例如为500nm以下,优选为300nm以下、更优选为250nm以下、更优选为200nm以下、进一步优选为150nm以下、进一步优选为140nm以下、特别优选为135nm以下。

[0057] 透明导电层1的总透光率例如为75%以上,优选为80%以上、更优选为85%以上、进一步优选为90%以上。透明导电层1的总透光率的上限没有限定。

[0058] 透明导电层1的总透光率的上限例如为100%。

[0059] 透明导电层1的电阻率例如为$5.0\times10^{-4}\Omega\cdot cm$以下,优选为$3\times10^{-4}\Omega\cdot cm$以下,另外,例如为$0.1\times10^{-4}\Omega\cdot cm$以上,优选为$1.1\times10^{-4}\Omega\cdot cm$以上。电阻率通过四端子法来测定。

[0060] 1.7透明导电性薄膜5

[0061] 接着,参照图2对具备上述透明导电层1的透明导电性薄膜5进行说明。透明导电性薄膜5沿面方向延伸。透明导电性薄膜5朝着厚度方向的一侧依次具备基材6和透明导电层

1。即，本实施方式中，在透明导电性薄膜5中，朝着厚度方向的一侧依次配置基材6和透明导电层1。本实施方式中，透明导电性薄膜5仅具备基材6和透明导电层1。

[0062] 1.8基材6

[0063] 本实施方式中，基材6形成厚度方向上的透明导电性薄膜5的另一面。基材6使透明导电性薄膜5的机械强度提高。基材6沿面方向延伸。基材6例如包含树脂。基材6如果包含树脂，则能够实现透明导电层1的优异的电阻特性与蚀刻性的兼顾。优选基材6由树脂组成。基材6由树脂组成时，除了能够实现透明导电层1的优异的电阻特性与蚀刻性的兼顾以外，还能够实现具有挠性的透明导电性薄膜5。树脂在后面进行说明。本实施方式中，基材6不与玻璃板(未图示)邻接。本实施方式中，厚度方向上的基材6的另一面不与玻璃板接触。

[0064] 1.8.1基材6的层构成

[0065] 本实施方式中，基材6在厚度方向依次具备基材片61和功能层60。本实施方式中，功能层60为单层。功能层60与厚度方向上的基材片61的一个面接触。功能层60优选为硬涂层62。

[0066] 本实施方式中，基材6优选朝着厚度方向的另一侧依次具备基材片61和硬涂层62。

[0067] 1.8.1.1基材片61

[0068] 基材片61具有挠性。作为基材片61，例如，可举出树脂薄膜。树脂薄膜中的树脂没有限定。作为树脂，例如可举出聚酯树脂、丙烯酸类树脂、烯烃树脂、聚碳酸酯树脂、聚醚砜树脂、聚芳酯树脂、三聚氰胺树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、纤维素树脂、聚苯乙烯树脂、及降冰片烯树脂。从透明性及机械强度的观点出发，作为树脂优选可举出聚酯树脂。

[0069] 作为聚酯树脂，例如可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯、及聚萘二甲酸乙二醇酯，优选可举出PET。

[0070] 基材片61的厚度优选为1μm以上、更优选为10μm以上、进一步优选为30μm以上。基材片61的厚度优选为300μm以下、更优选为200μm以下、进一步优选为150μm以下、尤其优选为100μm以下。基材片61的厚度相对于基材6的厚度的比例例如为0％以上，优选为50％以上、进一步优选为80％以上，另外，例如为99.99％以下，优选为99％以下。

[0071] 1.8.1.2硬涂层62

[0072] 硬涂层62使得厚度方向上的透明导电层1的一个面不易形成擦伤。硬涂层62与厚度方向上的基材片61的一个面接触。硬涂层62由树脂形成。具体而言，硬涂层62例如为包含固化性树脂的固化性组合物的固化物层。作为固化性树脂，例如，可举出丙烯酸类树脂、氨基甲酸酯树脂、酰胺树脂、有机硅树脂、环氧树脂、及三聚氰胺树脂。作为固化性树脂，优选可举出丙烯酸类树脂。硬涂层62的厚度例如为0.1μm以上，优选为0.5μm以上，另外，例如为10μm以下，优选为3μm以下。硬涂层62的厚度相对于基材片61的厚度的比例例如为0.1％以上，优选为1％以上，另外，例如为100％以下，优选为50％以下。硬涂层62的厚度相当于功能层60的厚度。

[0073] 1.8.2基材6的厚度

[0074] 基材6的厚度例如为5μm以上，优选为10μm以上、更优选为25μm以上，另外，例如为500μm以下，优选为200μm以下、更优选为100μm以下。基材6的厚度为基材片61及硬涂层62的合计厚度。

[0075] 1.8.3基材6的物性

[0076] 基材6的总透光率例如为75％以上，优选为80％以上、更优选为85％以上、进一步优选为90％以上。基材6的总透光率的上限没有限定。基材6的总透光率的上限例如为100％。基材6的总透光率基于JIS K7375-2008求出。以下的构件的总透光率基于与上述同样的方法求出。

[0077] 基材6可以使用市售品。

[0078] 1.9透明导电层1

[0079] 本实施方式的透明导电性薄膜5中，透明导电层1形成厚度方向上的透明导电性薄膜5的一个面。透明导电层1配置在厚度方向上的基材6的一个面。透明导电层1与厚度方向上的基材6的一个面接触。即，厚度方向上的透明导电层1的另一面与基材6接触。本实施方式中，透明导电层1的另一面与厚度方向上的硬涂层62(功能层60)的一个面接触。

[0080] 如图1的下侧的放大图所示，透明导电层1具有第1区域3和第2区域4的情况下，优选第1区域3配置在厚度方向的基材6的一个面。优选第1区域3与厚度方向上的硬涂层62(参照图2)的一个面接触。如图1的下侧的放大图、及图2的放大图所示，透明导电层1具有第1区域3和第2区域4的情况下，透明导电性薄膜5朝着厚度方向的一侧依次具备：基材片61、硬涂层62、第1区域3和第2区域4。即，第2区域4在厚度方向上相对于第1区域3而言配置在基材6的相反侧。

[0081] 1.10透明导电性薄膜5的厚度、其他物性

[0082] 透明导电性薄膜5的厚度例如为2μm以上，优选为20μm以上、更优选为30μm以上，另外，例如为300μm以下，优选为200μm以下、更优选为100μm以下。

[0083] 透明导电性薄膜5的总透光率例如为75％以上，优选为80％以上，另外，例如为100％以下。

[0084] 1.11透明导电性薄膜5的制造方法

[0085] 该方法中，例如，通过卷对卷法分别配置各层。

[0086] 1.11.1基材6的准备

[0087] 首先，准备基材6。具体而言，将固化性组合物涂布于基材片61的一个面。其后，通过热或紫外线照射使固化性组合物中的固化性树脂固化。由此，在基材片61的一个面形成硬涂层62。由此，准备基材6。

[0088] 1.11.2透明导电层1的形成

[0089] 其后，在厚度方向上的基材6的一个面形成透明导电层1。具体而言，首先，在厚度方向上的基材6的一个面上形成非晶质透明导电层，其后，将非晶质透明导电层转化为结晶质，形成透明导电层1。

[0090] 1.11.2.1非晶质透明导电层的形成(溅射工序)

[0091] 为了形成非晶质透明导电层，例如，实施溅射，优选实施反应性溅射。

[0092] 在溅射中，可使用溅射装置。溅射装置具备单个的成膜辊和单个的成膜室。

[0093] 对于成膜室，可向成膜室内供给溅射气体。作为溅射气体，可举出原子序数比氩大的稀有气体。作为原子序数比氩大的稀有气体，例如，可举出氪、氙、及氡，优选可举出氪(Kr)。溅射气体优选不含氩。

[0094] 溅射气体优选与反应性气体混合。作为反应性气体，例如，可举出氧。反应性气体的导入量相对于溅射气体及反应性气体的合计导入量的比例例如为0.1流量％以上，优选

为0.5流量％以上，另外，例如，不足5.0流量％，优选为4.0流量％以下、更优选为3.5流量％以下。

[0095] 在单个成膜室配置单个靶。靶例如为上述金属氧化物(的烧结体)。

[0096] 如图1的下侧图所示，为了使透明导电层1具备上述第1区域3和第2区域4，依次实施第1溅射工序和第2溅射工序。具体而言，溅射装置具备第1及第2成膜室。第1及第2成膜室朝着基材6的输送方向的下游侧依次配置。

[0097] 1.11.2.2第1溅射工序

[0098] 第1溅射工序中，第1溅射气体被导入至第1成膜室。第1溅射气体包含原子序数比氩大的稀有气体。优选第1溅射气体为原子序数比氩大的稀有气体。通过第1溅射工序，形成第1区域3。

[0099] 1.11.2.3第2溅射工序

[0100] 第2溅射工序中，第2溅射气体被导入至第2成膜室。第2溅射气体包含氩。优选第2溅射气体为氩。通过第2溅射工序，在第1区域3的一个面上形成第2区域4。

[0101] 溅射装置内的气压例如为1.0Pa以下，另外，例如为0.01Pa以上。

[0102] 由此，制造具备基材6和非晶质透明导电层的层叠体。溅射装置具备第1及第2成膜室的情况下，非晶质透明导电层包含第1区域3及第2区域4。

[0103] 1.11.2.4非晶质透明导电层向结晶质的转化

[0104] 其后，将非晶质透明导电层转化为结晶质，形成透明导电层1。

[0105] 为了将透明导电层1转化为结晶质，对非晶质透明导电层(具备非晶质透明导电层的层叠体)进行加热。

[0106] 加热温度例如为80℃以上，优选为110℃以上、进一步优选为130℃以上、尤其优选为150℃以上，另外，例如为200℃以下，优选为180℃以下、更优选为175℃以下、进一步优选为170℃以下。加热时间例如为1分钟以上，优选为3分钟以上、更优选为5分钟以上，另外，例如为5小时以下，优选为3小时以下、更优选为2小时以下。加热例如在真空下、或在大气下实施。从获得透明导电层1的优异蚀刻性的观点出发，优选在大气下实施加热。

[0107] 或者，也可以将具备非晶质透明导电层的透明导电性薄膜5在大气下、在20℃以上且低于80℃的范围内放置例如10小时以上、优选24小时以上，从而将非晶质透明导电层转化为结晶质。

[0108] 1.12透明导电性薄膜5的用途

[0109] 透明导电性薄膜5例如用于物品。作为物品，可举出光学用的物品。详细而言，作为物品，例如可举出接触式传感器、电磁波屏蔽、调光元件、光电变换元件、热线控制构件、透光性天线构件、透光性加热器构件、图像显示装置、及照明。

[0110] 2.一实施方式的作用效果

[0111] 透明导电性薄膜5所具备的透明导电层1的蚀刻性优异。换言之，透明导电层1的溶解时间短。

[0112] 透明导电层1根据上述物品的种类进行蚀刻从而图案化。

[0113] 3.变形例

[0114] 以下的各变形例中，对与上述一实施方式同样的构件及工序标记同一参照符号，省略其详细的说明。另外，各变形例除了特别记载以外，可以发挥与一实施方式同样的作用

效果。进而，可以将一实施方式及变形例适宜组合。

[0115] 在变形例中，透明导电性薄膜5朝着厚度方向的一侧依次具备：基材6、第2区域4和第1区域3。

[0116] 在另一变形例中，透明导电层1具有第1区域3与第2区域4的重复结构。

[0117] 在变形例中，虽然未图示，但功能层60为多层。功能层60配置在厚度方向上的基材片61的一个面及另一面上。例如，功能层60具备光学调整层和硬涂层。光学调整层配置在基材片61的一个面上。硬涂层配置在基材片61的另一面上。

[0118] 实施例

[0119] 以下，示出实施例，更具体地对本发明进行说明。需要说明的是，本发明不受实施例任何限定。另外，以下的记载中使用的配混比例(含有比例)、物性值、参数等的具体数值可以替换上述的“具体实施方式”中记载的与它们对应的配混比例(含有比例)、物性值、参数等该记载的上限(定义为“以下”、“不足”的数值)或下限(定义为“以上”、“超过”的数值)。

[0120] 实施例1

[0121] 准备厚度52μm的基材6。

[0122] 具体而言，准备由PET形成的基材片61(厚度50μm、Toray Industries,Inc.制)。接着，在厚度方向上的基材片61的一个面涂布硬涂组合物(含有丙烯酸类树脂的紫外线固化性树脂)而形成涂膜。接着，通过紫外线照射，使涂膜固化。由此，在基材片61的一个面上形成厚度2μm的硬涂层62。由此，制作朝着厚度方向的一侧依次具备基材片61和硬涂层62的基材6。

[0123] 通过反应性溅射法在基材6的一个面上形成非晶质透明导电层(溅射工序的实施)。反应性溅射的条件如下。

[0124] 作为靶，使用氧化铟与氧化锡的烧结体。烧结体中的氧化锡浓度为10质量%。使用DC电源，对靶施加电压。靶上的水平磁场强度设为90mT。另外，对DC磁控溅射装置的成膜室内进行真空排气直至成膜室内的极限真空度为0.9×10^{-4}Pa，从而对基材6实施脱气处理。其后，向成膜室内导入作为溅射气体的Kr和作为反应性气体的氧，使成膜室内的气压为0.2Pa。导入至成膜室中的氧导入量相对于Kr及氧的合计导入量的比例为约2.5流量%。如图3所示，氧导入量调整为在电阻率-氧导入量曲线的区域X内且非晶质的含氮透明导电层的电阻率成为$6.6\times10^{-4}\Omega\cdot$cm。图3所示的电阻率-氧导入量曲线可以预先对在除了氧导入量以外的条件与上述相同的条件下通过反应性溅射法形成非晶质的含氮透明导电层时的非晶质的含氮透明导电层的电阻率的氧导入量依赖性进行研究而制成。

[0125] 其后，用160℃的热风烘箱对层叠体进行加热。由此，将非晶质透明导电层转化为结晶质，从而形成透明导电层1。透明导电层1的厚度为130nm的厚度。

[0126] 由此，制造朝着厚度方向的一侧依次具备基材6和非晶质透明导电层的透明导电性薄膜5。

[0127] <实施例2>

[0128] 与实施例1同样地操作，制造透明导电性薄膜。其中，在非晶质透明导电层的形成中，如下所述地进行变更，依次实施第1溅射工序和第2溅射工序。

[0129] 通过与实施例1同样的方法，实施第1溅射工序。其中，变更氧导入量以使非晶质的含氮透明导电层的电阻率成为$6.5\times10^{-4}\Omega\cdot$cm，将氧导入量相对于Kr及氧的合计导入量的

比例变更为2.6流量%。通过第1溅射工序形成非晶质的第1区域3。第1区域3的厚度为55nm。

[0130] 接着,实施第2溅射工序。此时,将溅射气体变更为氩,将溅射成膜装置内的气压变更为0.4Pa,变更氧导入量以使非晶质的第2区域4的电阻率成为$6.5\times10^{-4}\Omega\cdot cm$,将氧导入量相对于Ar及氧的合计导入量的比例变更为1.5流量%。通过第2溅射工序形成非晶质的第2区域4。第2区域4的厚度为75nm。

[0131] <比较例1>

[0132] 与实施例2同样地操作,实施第1溅射工序和第2溅射工序后,制造透明导电性薄膜5。其中,变更以下方面。

[0133] 第1溅射工序中,将溅射气体变更为氩,将溅射成膜装置内的气压变更为0.4Pa。第1区域3的厚度为19nm。

[0134] 第2溅射工序中,将靶中的氧化锡浓度变更为3质量%。第2区域4的厚度为3nm。

[0135] <比较例2>

[0136] 与实施例2同样地操作,实施第1溅射工序和第2溅射工序后,制造透明导电性薄膜5。其中,变更以下的方面。

[0137] 第1溅射工序中,将烧结体中的氧化锡浓度变更为3质量%。变更氧导入量以使第1区域3的电阻率成为$6.6\times10^{-4}\Omega\cdot cm$,将氧导入量相对于Kr及氧的合计导入量的比例变更为2.5流量%。在真空加热装置内使非晶质透明导电层与加热辊接触,由此使其结晶化。加热温度设为160℃,加热时间设为0.1小时。第1区域3的厚度为11nm。

[0138] 第2溅射工序中,将溅射气体由Kr变更为氩。第2区域4的厚度为11nm。

[0139] <评价>

[0140] 关于各实施例及各比较例的透明导电性薄膜5,对下述项目进行评价。

[0141] <厚度>

[0142] 通过FE-TEM观察测定透明导电层1的厚度。具体而言,首先,通过FIB微采样法,制作透明导电层1的截面观察用样品。在FIB微采样法中,使用FIB装置(商品名“FB2200”、Hitachi制),将加速电压设为10kV。接着,通过FE-TEM观察测定截面观察用样品中的透明导电层1的厚度。在FE-TEM观察中,使用FE-TEM装置(商品名“JEM-2800”、JEOL制),将加速电压设为200kV。

[0143] 另外,实施例2、比较例1及比较例2中,在形成第2区域4前由第1区域3制作截面观察用样品,对该样品进行FE-TEM观察,算出第1区域3的厚度。

[0144] 由透明导电层1的厚度减去第1区域3的厚度,由此算出第2区域4的厚度。

[0145] <(440)面的X射线衍射的峰的半值宽度>

[0146] 对于透明导电层1的X射线衍射峰,使用水平型X射线衍射装置(商品名“SmartLab”、Rigaku Corporation制),基于下述测定条件进行X射线衍射测定来获得。将结果记载于表1。

[0147] [测定条件]

[0148] 平行束光学配置

[0149] 光源:CuKα射线(波长:1.54059Å)

[0150] 输出:45kV、200mA

[0151] 入射侧狭缝体系:索勒狭缝5.0°

[0152] 入射狭缝:1.000mm

[0153] 受光狭缝:20.100mm

[0154] 受光侧狭缝:平行狭缝分光器(PSA)0.114deg.

[0155] 检测器:多维像素检测器Hypix-3000

[0156] 试样台:将借助粘合层使玻璃贴合于透明导电性薄膜5的基材6而得到的检测体静置在试样板(4英寸晶圆试样板)上。

[0157] 扫描轴:2θ/θ(Out of Plane测定)

[0158] 步长间隔:0.02°

[0159] 测定速度:0.8°/分钟

[0160] 测定范围:10°～90°

[0161] X射线峰轮廓采用扣除源自基材6(在与各实施例及各比较例的透明导电层1相同的条件下加热完的基材6)的背景后的值。其后,使用解析软件(软件名“SmartLab StudioII”),以2θ为49.8°～51.8°的范围的方式制作与(440)面对应的X射线衍射峰的轮廓,进行X射线衍射峰的拟合(峰形状:分割型PearsonVII函数、背景类型:B-样条曲线、拟合条件:自动),由此求出(440)面的X射线衍射的峰的半值宽度(FWHM、单位:°)。

[0162] 需要说明的是,在上述的X射线衍射的(440)面的峰的半值宽度的测定中实施以下的步骤。

[0163] [1]在X射线衍射图中绘制穿过(440)面的峰的2个基部的基线。

[0164] [2]获取从(440)面的峰顶到基线的强度作为峰强度。

[0165] [3]确定(440)面的峰强度的半值的强度。

[0166] [4]在(440)面的峰中,获取半值处的2个点间的2θ(度)作为半值宽度(FWHM:半值全宽)。

[0167] 利用具备包括上述步骤的程序的X射线衍射装置根据(440)来求出。

[0168] <晶粒直径>

[0169] 用FE-SEM(装置:Hitachi制、SU8020)对透明导电层1的一个面进行观察,求出透明导电层1的晶粒直径。具体而言,将透明导电层1固定于台上后,实施表面FE-SEM观察(加速电压:0.8kV、观察图像:二次电子像),在俯视下对透明导电层1进行拍摄。调整倍率以使能够清晰地确认晶粒。

[0170] 接着,对所拍摄的图像进行图像解析处理,由此根据被晶界限定的区域(各晶界内区域)中存在的像素数来求出该区域的面积,求出与该面积相同面积的圆的直径作为晶粒直径(圆当量直径)。将结果记载于表1。

[0171] <溶解时间(蚀刻性)>

[0172] 测定透明导电层1的溶解时间(秒/nm),对透明导电层1的蚀刻性进行评价。将结果记载于表1。

[0173] 具体而言,对透明导电性薄膜5实施单次或多次依次具备下述第1步骤、下述第2步骤及下述第3步骤的循环。

[0174] 如果在第3步骤中判定为蚀刻完成,则结束该循环。另一方面,如果在第3步骤中判定为蚀刻未完成,则重复进行循环。

[0175] 第1步骤:将透明导电性薄膜5浸渍于浓度7质量%的盐酸。浸渍温度设为35℃。浸

渍时间设为30秒钟。

[0176] 第2步骤:对透明导电性薄膜5进行水洗,其后进行干燥。

[0177] 第3步骤:在透明导电性薄膜5的透明导电层1的一个面(露出面),使用表面电阻测量仪,测定相隔距离15mm的一对端子间的电阻(端子间电阻)。

[0178] 在第3步骤中测定的端子间电阻超过100kΩ的情况下或无法测定的情况下,判断为在第3步骤所属的循环的第1步骤中完成了透明导电层1的溶解(蚀刻)。

[0179] 将多个第1步骤的累积浸渍时间(溶解时间)除以透明导电层1的厚度,由此求出溶解时间(详细而言为每单位厚度的溶解时间)。溶解时间越短,则表示透明导电层1的蚀刻性越优异。

[0180] <透明导电层1内的Kr原子的确认>

[0181] 如下地来确认实施例1、实施例2、及比较例2中的透明导电层1含有Kr原子。

[0182] 首先,使用扫描型荧光X射线分析装置(商品名“ZSX PrimusIV”、Rigaku Corporation制),在下述的测定条件下重复进行5次荧光X射线分析测定,算出各扫描角度的平均值,制成X射线光谱。然后,确认在制成的X射线光谱中在扫描角度28.2°附近出现了峰,由此确认透明导电层1中含有Kr原子。

[0183] [测定条件]

[0184] 光谱:Kr-KA

[0185] 测定直径:30mm

[0186] 气氛:真空

[0187] 靶:Rh

[0188] 管电压:50kV

[0189] 管电流:60mA

[0190] 1次滤波器:Ni40

[0191] 扫描角度(deg):27.0～29.5

[0192] 步长(deg):0.020

[0193] 速度(deg/分钟):0.75

[0194] 衰减器:1/1

[0195] 狭缝:S2

[0196] 分光晶体:LiF(200)

[0197] 检测器:SC

[0198] PHA:100～300

[0199] [表1]

[0200]

表1

		溅射气体	靶中的氧化锡的比例（质量%）	XRD的（440）面的半值宽度（度）	晶粒直径（μm）	溶解速度（蚀刻性）（秒/nm）
实施例1	溅射工序	Kr	10	0.218	0.2	16.2
实施例2	第1溅射工序	Kr	10	0.215	0.2	15.8
	第2溅射工序	Ar	10			
比较例1	第1溅射工序	Ar	10	0.256	0.4	21.7
	第2溅射工序	Ar	3			
比较例2	第1溅射工序	Kr	10	0.384	0.6	36.4
	第2溅射工序	Kr	3			

[0201] 产业上的可利用性

[0202] 透明导电性薄膜用于光学用的物品。

[0203] 需要说明的是，上述发明作为本发明的例示的实施方式而提供，但其仅为单纯的例示，并不作限定性的解释。对于本领域技术人员而言显而易见的本发明的变形例包含在前述权利要求书中。

[0204] 附图标记说明

[0205] 1 透明导电层

[0206] 2 稀有气体

[0207] 5 透明导电性薄膜

[0208] 6 基材

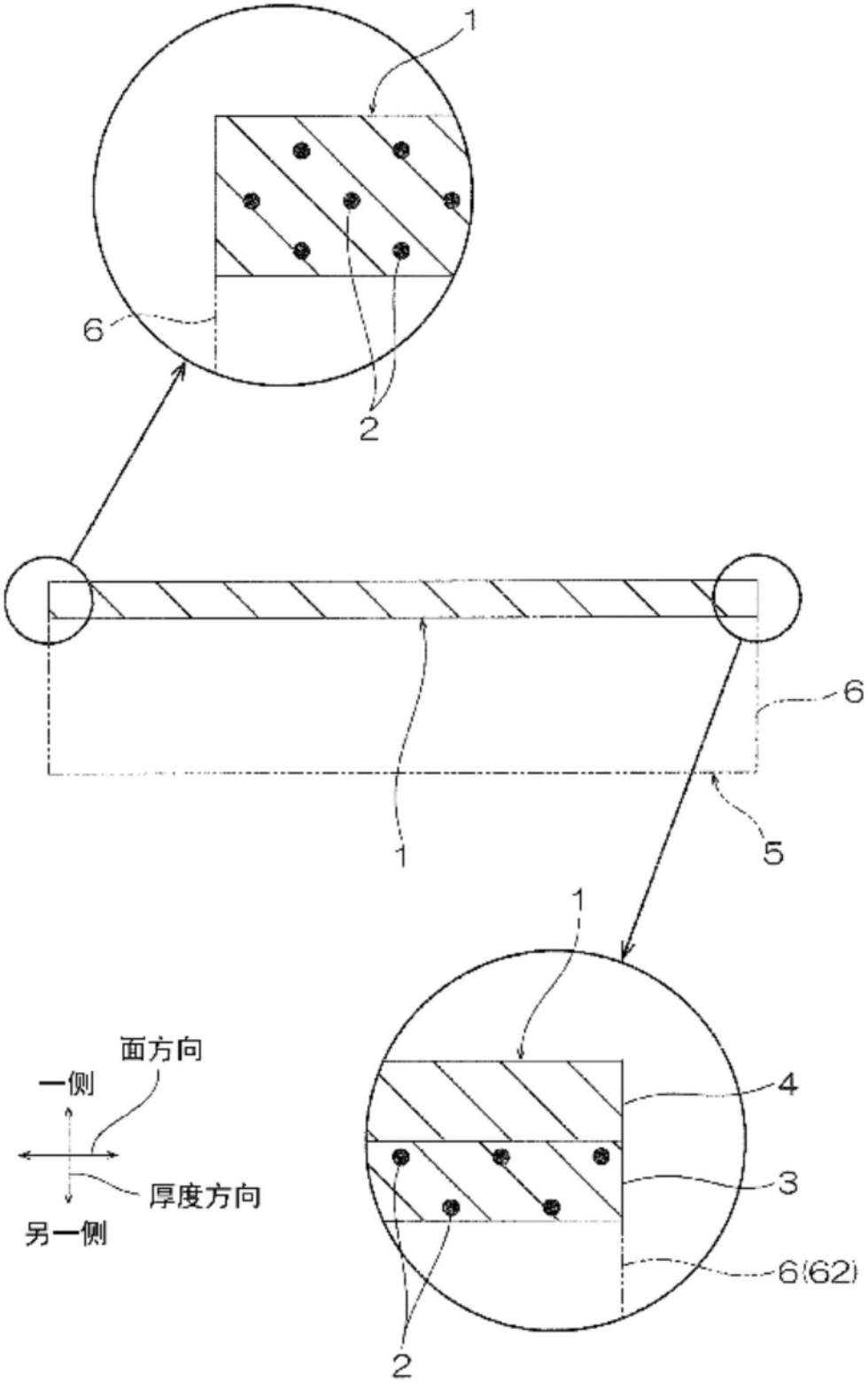


图1

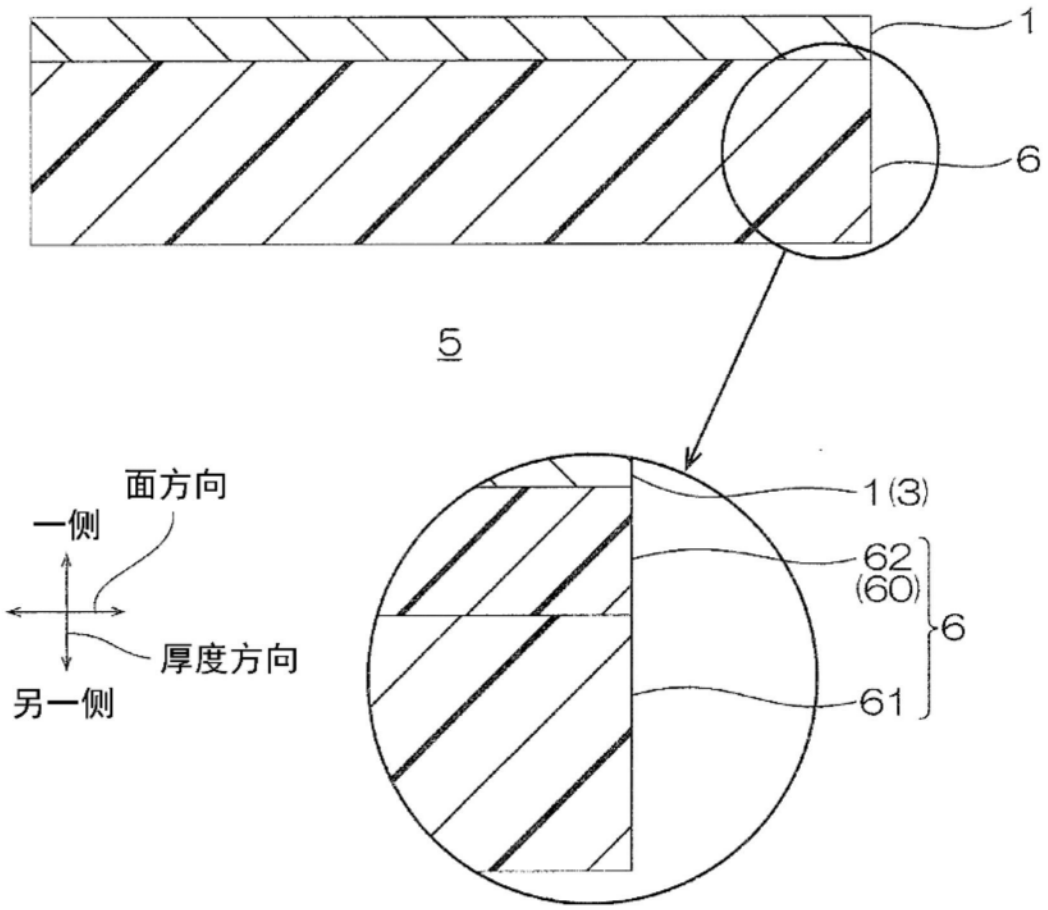


图2

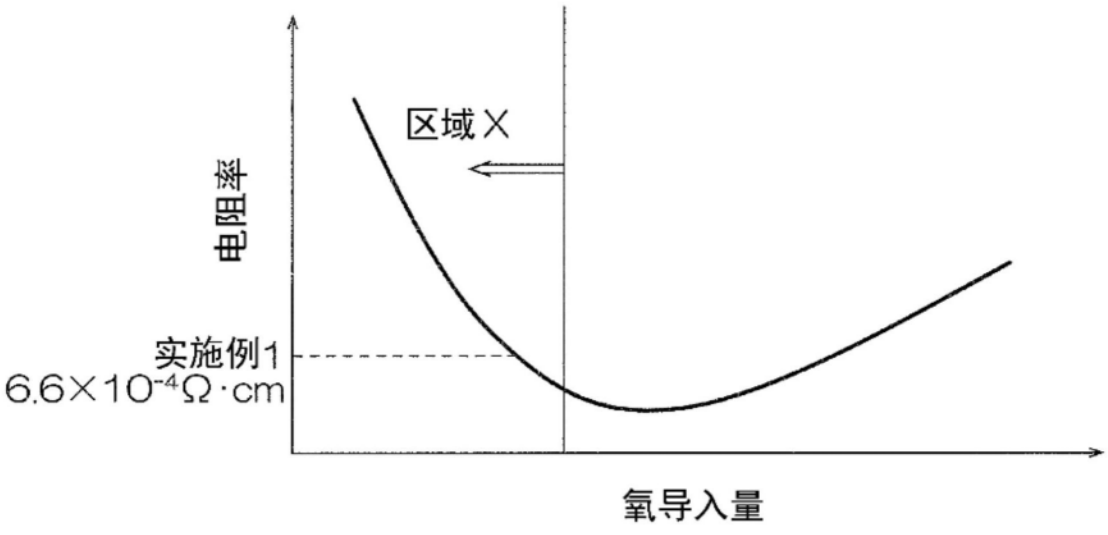


图3