



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103839607 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 22

(21) 申请号 201310597960. 6

CN 101127254 A, 2008. 02. 20,

(22) 申请日 2013. 11. 22

JP 特開 2011-3446 A, 2011. 01. 06,

(30) 优先权数据

审查员 焦思佳

2012-256148 2012. 11. 22 JP

(73) 专利权人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 竹安智宏 山本祐辅 金谷实

佐佐和明

(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

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

H01B 5/14(2006. 01)

H01B 1/08(2006. 01)

G06F 3/044(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102543301 A, 2012. 07. 04,

CN 102165535 A, 2011. 08. 24,

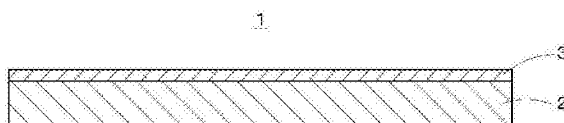
权利要求书1页 说明书6页 附图6页

(54) 发明名称

透明导电性膜

(57) 摘要

提供结晶性优良,比电阻小的透明导电性膜。本发明的透明导电性膜(1),包含:膜基材(2)、和在该膜基材上形成的铟锡氧化物的多晶层(3)。多晶层(3),在厚度方向具有氧化锡的浓度梯度,多晶层(3)的厚度方向的氧化锡浓度的最大值为6重量%~12重量%。此外,多晶层(3)的总厚度为10nm~35nm,构成多晶层(3)的晶粒的最大尺寸的平均值为380nm~730nm。



1. 一种透明导电性膜,具有膜基材、和在该膜基材上形成的铟锡氧化物的多晶层,其特征在于,

所述多晶层,在厚度方向具有氧化锡的浓度梯度,

所述多晶层的厚度方向的氧化锡浓度的最大值为6重量%~12重量%,

所述多晶层的厚度为10nm~35nm,

构成所述多晶层的晶粒的最大尺寸的平均值为380nm~730nm。

2. 如权利要求1所述的透明导电性膜,其特征在于,所述多晶层的厚度方向的氧化锡浓度的最大值为6重量%~11重量%。

3. 如权利要求1所述的透明导电性膜,其特征在于,所述多晶层的厚度方向的氧化锡浓度的最小值为1重量%~4重量%。

4. 如权利要求1所述的透明导电性膜,其特征在于,所述多晶层的氧化锡浓度,在厚度方向在所述多晶层的中央部大,在其两端部小。

5. 如权利要求1所述的透明导电性膜,其特征在于,在所述多晶层,靠近所述膜基材侧的氧化锡浓度,比远离所述膜基材侧的氧化锡浓度大。

6. 如权利要求1所述的透明导电性膜,其特征在于,所述透明导电性膜的比电阻是 $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 3.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

透明导电性膜

技术领域

[0001] 本发明涉及适用于能够通过手指或者触控笔等的接触输入信息的输入显示装置等的透明导电性膜。

背景技术

[0002] 一直以来,公知的是具有铟锡氧化物的多晶层、比电阻为 $9.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度的透明导电性膜(专利文献1)。此透明导电性膜使得对笔滑动的耐久性良好,被期待用于笔输入用触摸面板的用途。

[0003] 【现有技术文献】

[0004] 【专利文献】

[0005] 【专利文献1】日本特开2010-080290号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 最近,随着静电电容式的触摸面板的大型化,要求适用于大型的静电电容式触摸面板的透明导电性膜的比电阻变得更小。

[0008] 本发明的目的是提供结晶性优良、比电阻小的透明导电性膜。

[0009] 解决问题的手段

[0010] 为了达成所述目的,本发明的透明导电性膜,具有膜基材、和在该膜基材上形成的铟锡氧化物的多晶层,其特征在于,所述多晶层,在厚度方向具有氧化锡的浓度梯度,所述多晶层的厚度方向的氧化锡浓度的最大值为6重量%~12重量%,所述多晶层的厚度为10nm~35nm,构成所述多晶层的晶粒的最大尺寸的平均值为380nm~730nm。

[0011] 优选所述多晶层的厚度方向的氧化锡浓度的最大值为6重量%~11重量%。

[0012] 此外,优选所述多晶层的厚度方向的氧化锡浓度的最小值为1重量%~4重量%。

[0013] 此外,优选所述多晶层的氧化锡浓度在厚度方向在所述多晶层的中央部大、在其两端部小。

[0014] 在所述多晶层,靠近所述膜基材侧的氧化锡浓度比远离所述膜基材侧的氧化锡浓度大是优选的。

[0015] 进一步优选所述透明导电性膜的比电阻是 $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 3.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0016] 发明效果

[0017] 根据本发明,多晶层,由具有在平面方向扩展的平板状晶癖的晶粒形成,因为结晶的连续性良好,所以透明导电性膜的比电阻变小。此外,因为即使多晶中包含较多氧化锡,也由于在多晶层的厚度方向存在氧化锡的浓度梯度,氧化锡浓度小的区域促进氧化锡浓度大的区域的结晶化,所以结晶性良好。因此,能够提供结晶性优良、比电阻小的透明导电性膜。

附图说明

[0018] 图1是概略地表示本发明的实施方式的透明导电性膜的结构剖视图。

[0019] 图2是表示多晶层的氧化锡的浓度梯度的一个例子的曲线图。

[0020] 图3是表示多晶层的氧化锡的浓度梯度的其它的一个例子的曲线图。

[0021] 图4是图1的多晶层表面的透射式电子显微镜照片。

[0022] 图5是表示图4的透射式电子显微镜照片的二值化图像的图。

[0023] 图6是表示多晶层表面的晶粒的面积分布的曲线图。

[0024] 图7是表示多晶层表面的晶粒的最大直径分布的曲线图。

[0025] 图8是表示多晶层表面的晶粒的当量圆直径分布的曲线图。

[0026] 【符号说明】

[0027] 1透明导电性膜

[0028] 2膜基材

[0029] 3多晶层

具体实施方式

[0030] 以下,参照附图详细说明本发明的实施方式。

[0031] 图1是概略地表示本实施方式的透明导电性膜的结构剖视图。应予说明,图1的各个结构的厚度是表示它的一个例子,本发明的膜传感器的各个构成的厚度,不限于图1的情况。

[0032] 如图1所示,本发明的透明导电性膜1,具有膜基材2、和在该膜基材上形成的铟锡氧化物的多晶层3。多晶层3,在厚度方向具有氧化锡的浓度梯度,多晶层3的厚度方向的氧化锡浓度的最大值为6重量%~12重量%。此外,多晶层3的总厚度为10nm~35nm,构成多晶层3的晶粒的最大直径的平均值为380nm~730nm。

[0033] 在如上所述构成的透明导电性膜1中,因为由具有在平面方向扩展的平板状晶癖的晶粒形成多晶层3,结晶的连续性良好,所以比电阻小。此外,即使在多晶中包含较多氧化锡(6重量%~12重量%),通过在厚度方向具有氧化锡的浓度梯度,结晶性也很好。

[0034] 透明导电性膜1的比电阻,是 $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 3.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,优选为 $2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 2.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0035] 然后,以下说明透明导电性膜1的各个结构要素的详情。

[0036] (1)膜基材

[0037] 本发明中使用的膜基材,优选透明性或者耐热性优良的材料。形成所述膜基材的材料是例如,聚对苯二甲酸乙二酯(polyethyleneterephthalate)、聚环烯烃(polycycloolefin)、或者聚碳酸酯(polycarbonate)。所述膜基材,也可以在其表面包含易粘接层或者硬涂层。所述膜基材的厚度是例如20 μm ~200 μm 。

[0038] (2)铟锡氧化物的多晶层

[0039] 本发明使用的铟锡氧化物(indium tin oxide)是向氧化铟(In_2O_3)掺入氧化锡(SnO_2)而得的化合物。向氧化铟添加氧化锡时,4价的锡被置换到3价的铟的晶格的一部分,此时生成剩余电子,所以产生导电性。

[0040] 本发明中, 铟锡氧化物的多晶层, 在厚度方向具有氧化锡的浓度梯度。在具有所述浓度梯度的第一结构中, 氧化锡浓度在厚度方向(深度方向)在多晶层的中央部大, 在其两端部(膜基材侧和外表面侧)小(图2)。此外, 在具有所述浓度梯度的第二结构中, 靠近膜基材侧(与膜基材相接的一侧)的氧化锡浓度, 比远离膜基材侧(外表面侧)的氧化锡浓度大(图3)。换言之, 所述多晶层的氧化锡浓度, 从该多晶层的与膜基材相接的一面开始, 向另一面减少。

[0041] 在如此的结构中, 即使在多晶层中包含较多氧化锡, 也因为结晶性良好, 晶粒长大, 所以比电阻变小。进而, 在所述第一结构中, 具有在150℃以60分钟程度的短时间结晶化的效果, 此外, 在所述第二结构中, 具有比电阻进一步减小的效果。

[0042] 所述多晶层的厚度方向的氧化锡浓度的最大值是6重量%~12重量%, 优选6重量%~11重量%。所述多晶层的厚度方向的氧化锡的最小值, 优选1重量%~4重量%, 进一步优选1.5重量%~3.5重量%。在如此的结构中, 因为氧化锡浓度小的区域促进氧化锡浓度大的区域的结晶化, 所以结晶性良好。应予说明, 厚度方向的氧化锡浓度, 能够通过X射线光电子分光法(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis; ESCA)的深度分析求得。

[0043] 所述铟锡氧化物, 例如, 通过给予热能而结晶化, 形成多晶层。所述多晶层的厚度, 是10nm~35nm, 优选15nm~30nm。

[0044] 构成所述多晶层的晶粒(grain)的最大直径的平均值(简单地, 也称为结晶粒径), 如上所述为380nm~730nm, 优选430nm~660nm。所述晶粒的最大直径, 如图4所示, 能够通过由透射式电子显微镜(TEM)观察多晶层的表面而求得。

[0045] 所述多晶层的结晶度, 优选95%以上, 进一步优选98%以上。如此结晶度的多晶层, 比电阻的稳定性和耐药品性优良。应予说明, 所述结晶度, 能够使用由透射式电子显微镜(TEM)拍摄的多晶层的照片的二值化图像(图5)从结晶区和非结晶区的面积比算出。

[0046] 本发明的所述第一结构的多晶层的晶粒, 是例如图6~图8所示的分布。图6是表示多晶层表面的晶粒的面积分布的曲线图, 图7是表示多晶层表面的晶粒的最大直径分布的曲线图, 图8是表示多晶层表面的晶粒的当量圆直径分布的曲线图。此例中, 晶粒面积的平均值为 104527.6nm^2 (最大值: 413204.4nm^2), 晶粒最大直径的平均值是479.1nm(最大值:980.9nm), 晶粒的当量圆直径的平均值是337.4nm(最大值:725.3nm)。据此, 可知本发明的多晶层表面的铟锡氧化物良好地结晶化。

[0047] 然后, 说明如上所述构成的透明导电性膜的制造方法。应予说明, 以下说明的制造方法为示例, 本发明的透明导电性膜的制造方法不限于此。

[0048] 列举如下方法, 首先, 在溅射装置内的指定位置设置膜基材, 通过磁控溅射法(magnetron sputtering technique), 在溅射的放电空间一边施加高的水平方向磁场, 一边在所述膜基材上使铟锡氧化物的非晶质层成膜, 然后, 在大气中对形成了铟锡氧化物的非晶质的膜基材进行加热处理, 将所述非晶质层转化为结晶质。

[0049] 铟锡氧化物的厚度方向的氧化锡的浓度梯度, 能够通过将氧化锡浓度不同的多个铟锡氧化物的靶(target)材配置于溅射装置而得到。

[0050] 所述铟锡氧化物的多晶的结晶粒径, 能够通过以下的调整变大。即, 在使铟锡氧化物的非晶质层成膜的时候, 调整溅射条件以使对膜基材以及非晶质层的损伤变少。对膜基材以及非晶质层的损伤少时, 作为结晶成长的起点的晶核的量变少。如果结晶成长的起点

变得稀疏,那么在通过加热处理结晶化时,能够长大至相邻的结晶相互冲突。此外,在成膜了的铟锡氧化物层的厚度薄(10nm~35nm)的情况下,因为由具有在平面方向扩展的平面状晶癖的晶粒形成多晶层,所以,晶粒变大,并且结晶的连续性良好。

[0051] 在所述磁控溅射法中,通过增大靶材上的水平方向磁场,能够减低溅射时的放电引起的对铟锡氧化物层的损伤。所述水平方向磁场,优选的是80mT(毫特斯拉)以上,进一步优选的是100mT~200mT。

[0052] 因为本发明的透明导电性膜的结晶性优良,所以,所述加热处理的条件可以为低温、短时间,加热温度优选140℃~170℃,加热时间优选30分~60分。

[0053] 如上所述,根据本实施方式,因为多晶层3,由具有在平面方向扩展的平板状晶癖的晶粒形成,结晶的连续性良好,所以,透明导电性膜1的比电阻变小。此外,因为即使在多晶中包含较多氧化锡,也通过多晶层3的厚度方向存在氧化锡的浓度梯度,氧化锡浓度小的区域促进氧化锡浓度大的区域的结晶化,所以结晶性良好。因此,能够提供结晶性优良,比电阻非常小的透明导电性膜。

[0054] 虽然,以上对于本实施方式的透明导电性膜进行了描述,但是本发明不限于记述的实施方式,基于本发明的技术思想能够进行各种变形以及变更。

[0055] 以下,说明本发明的实施例。

[0056] 【实施例】

[0057] (实施例1)

[0058] 在厚度50μm的聚对苯二甲酸乙二酯膜的表面,形成由甲基化三聚氰胺树脂(DIC公司制,商品名“Super Beckamine”)制成的厚度30nm的易粘接层,准备膜基材。

[0059] 然后,在溅射装置内,将铟锡氧化物的氧化锡浓度为3重量%、10重量%、3重量%的3种靶材按照此顺序配置,在所述膜基材的易粘接层的表面,通过水平方向磁场为120mT的磁控溅射法,形成总厚度25nm的铟锡氧化物的非晶质层。

[0060] 接着,将形成了铟锡氧化物的非晶质层的膜基材,从溅射装置取出,在150℃的加热炉内进行60分钟加热处理。其结果是,形成于膜基材的铟锡非晶质层,完全转化为多晶层。

[0061] (实施例2)

[0062] 除了将配置于溅射装置内的靶材,变更为铟锡氧化物的氧化锡浓度为10重量%和3重量%这样2种,以与实施例1相同的方法制作透明导电性膜。

[0063] (比较例1)

[0064] 除了将实施例1的磁控溅射法中水平方向磁场设为30mT,以与实施例1相同的方法制作透明导电性膜。在表1表示如此得到的比较例的透明导电性膜的特性。

[0065] (比较例2)

[0066] 除了将实施例2的磁控溅射法中水平方向磁场设为30mT,以与实施例2相同的方法制作透明导电性膜。在表1表示如此得到的比较例的透明导电性膜的特性。

[0067] 然后,以下述的方法测定、评价上述那样制作的实施例1~2以及比较例1~2的透明导电性膜。

[0068] (1)水平方向磁场

[0069] 使用特斯拉计(肯奈特(KANETEC)制TM-701),按照JIS C2501测定靶材的水平方向

磁场。

[0070] (2)多晶层的厚度

[0071] 多晶层的厚度,由透射式电子显微镜(日立制作所制H-7650)进行剖视观察而测定。膜基材的厚度,使用膜厚计(尾崎制作所制“Peacock(注册商标)”数字千分表(digital dial gauge)DG-205)测定。

[0072] (3)比电阻

[0073] 按照JIS K7194,使用4端子法测定表面电阻值,对其乘以膜厚(换算为cm)得到的值作为比电阻。

[0074] (4)晶粒的最大直径的平均值

[0075] 由超薄片切片机(super microtome)切削结晶质层,按能够观察到足够数量的晶粒那样地设定直接倍率(实施例中3000倍,比较例中6000倍),使用透射式电子显微镜(日立制作所制H-7650)进行照片拍摄。对此照片进行图像解析处理,将各个晶界的形状中最长直径作为最大直径(nm)算出,求其平均值。

[0076] (5)利用X射线光电子分光法的深度分析

[0077] 准备5mm见方的试样片,使用X射线光电子分光法(ULVAC-PHI制Quantum2000)测定宽扫描(wide scan),进行定性分析。之后,对于检测出的元素以及N,通过Ar离子溅射进行深度方向分析,算出氧化锡的含量。

[0078] 在表1中给出通过所述(1)~(5)的方法测定、评价实施例1~2以及比较例1~2的透明导电性膜的结果。此外,对于实施例1、2的透明导电性膜由X射线光电子分光法进行深度分析的结果,分别如图2、图3所示。

[0079] 【表1】

[0080]

	水平方向磁场 (mT)	多晶层厚度 (nm)	晶粒最大直径 的平均值 (nm)	比电阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
实施例1	120	25	480	2.7×10^{-4}
实施例2	120	25	606	2.3×10^{-4}
比较例1	30	25	250	3.8×10^{-4}
比较例2	30	25	230	3.3×10^{-4}

[0081] 如表1的实施例1所示,在晶粒的最大直径的平均值为480nm的情况下,透明导电性膜的比电阻变小为 $2.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,此外,以所述多晶层的外表面(与膜基材相接面的相反侧的面)为深度0(nm)时,所述多晶层的厚度方向的氧化锡浓度的最大值为6.6重量%(深度:约10nm),最小值为2.2重量%(深度:约3.0nm)。

[0082] 此外,如实施例2所示,晶粒的最大直径的平均值为606nm的情况下,透明导电性膜的比电阻变小为 $2.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。此外,所述多晶层的厚度方向的氧化锡浓度的最大值为6.6重量%(深度:约11nm),最小值为3.3重量%(深度:约2.0nm)。

[0083] 另一方面,如比较例1所示,在晶粒的最大直径的平均值为250nm的情况下,透明导电性膜的比电阻的值为 $3.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,与实施例1~2的情况相比变大了。

[0084] 此外,如比较例2所示,在晶粒的最大直径的平均值为230nm的情况下,透明导电性膜的比电阻的值为 $3.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,与实施例1~2的情况相比变大了。

[0085] 因此,可知,在使磁控溅射法中的水平方向磁场为120mT,形成具有氧化锡的浓度梯度的总厚度25nm的铟锡氧化物的非晶质层时,晶粒的最大直径的平均值为480nm~606nm、比电阻的值为 $2.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 2.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,能够制作比电阻更小的透明导电性膜。

[0086] 产业上的可利用性

[0087] 本发明的透明导电性膜的用途,没有特别地限制,优选的是智能手机或者平板终端(也称为Slate PC)等便携式终端中使用的静电电容式触摸面板。

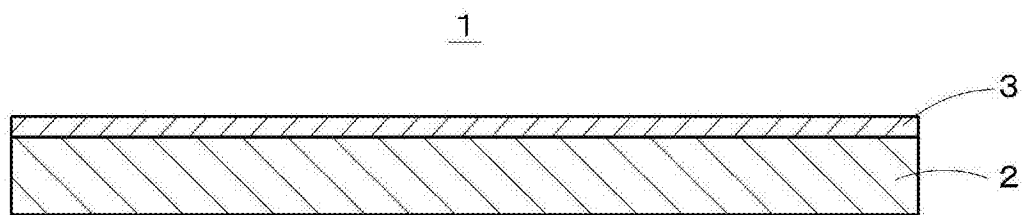


图1

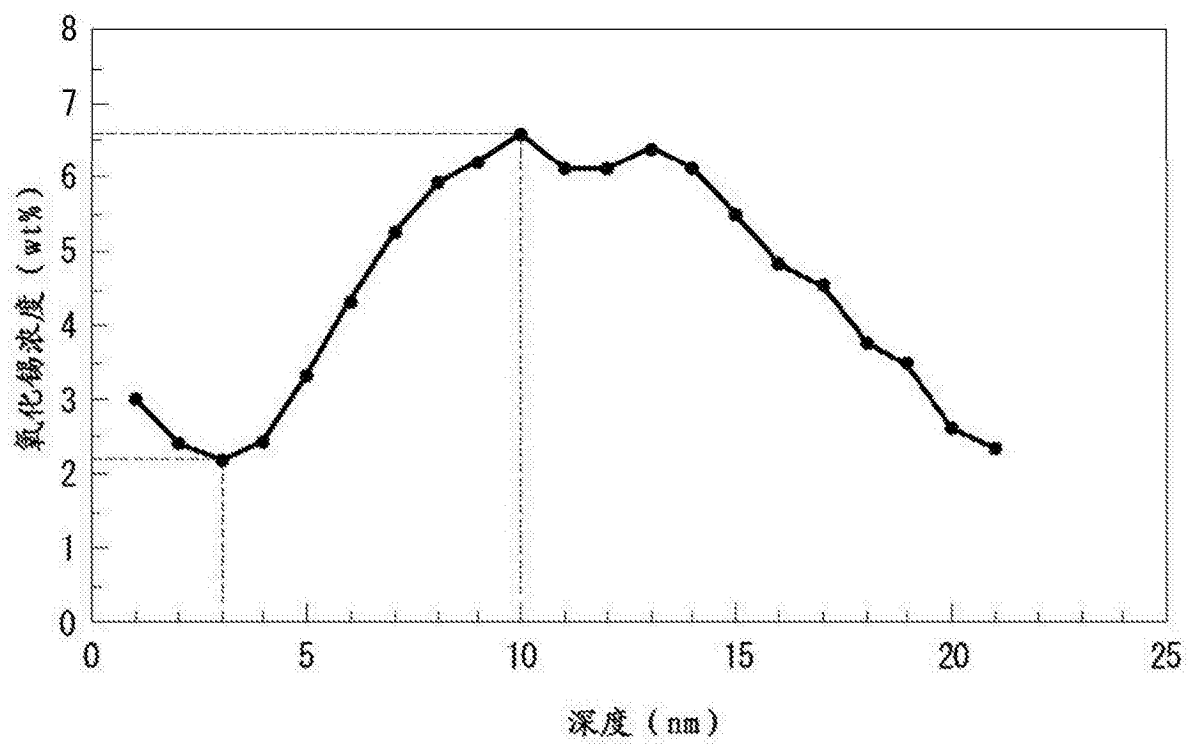


图2

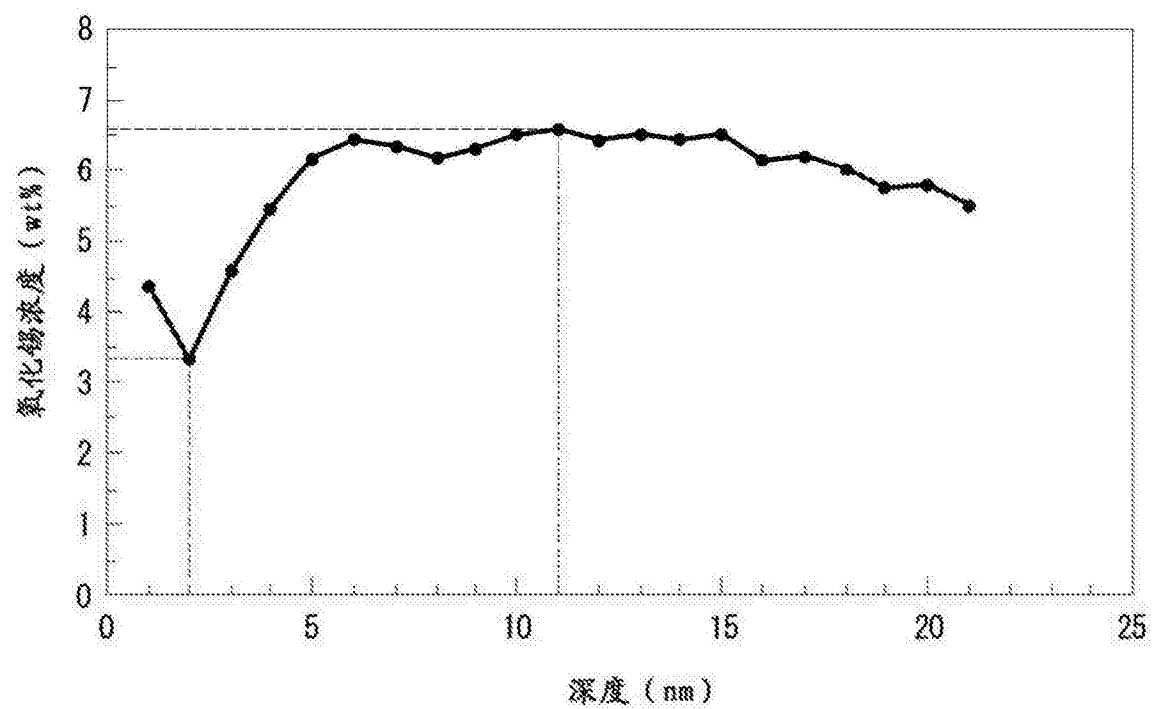


图3

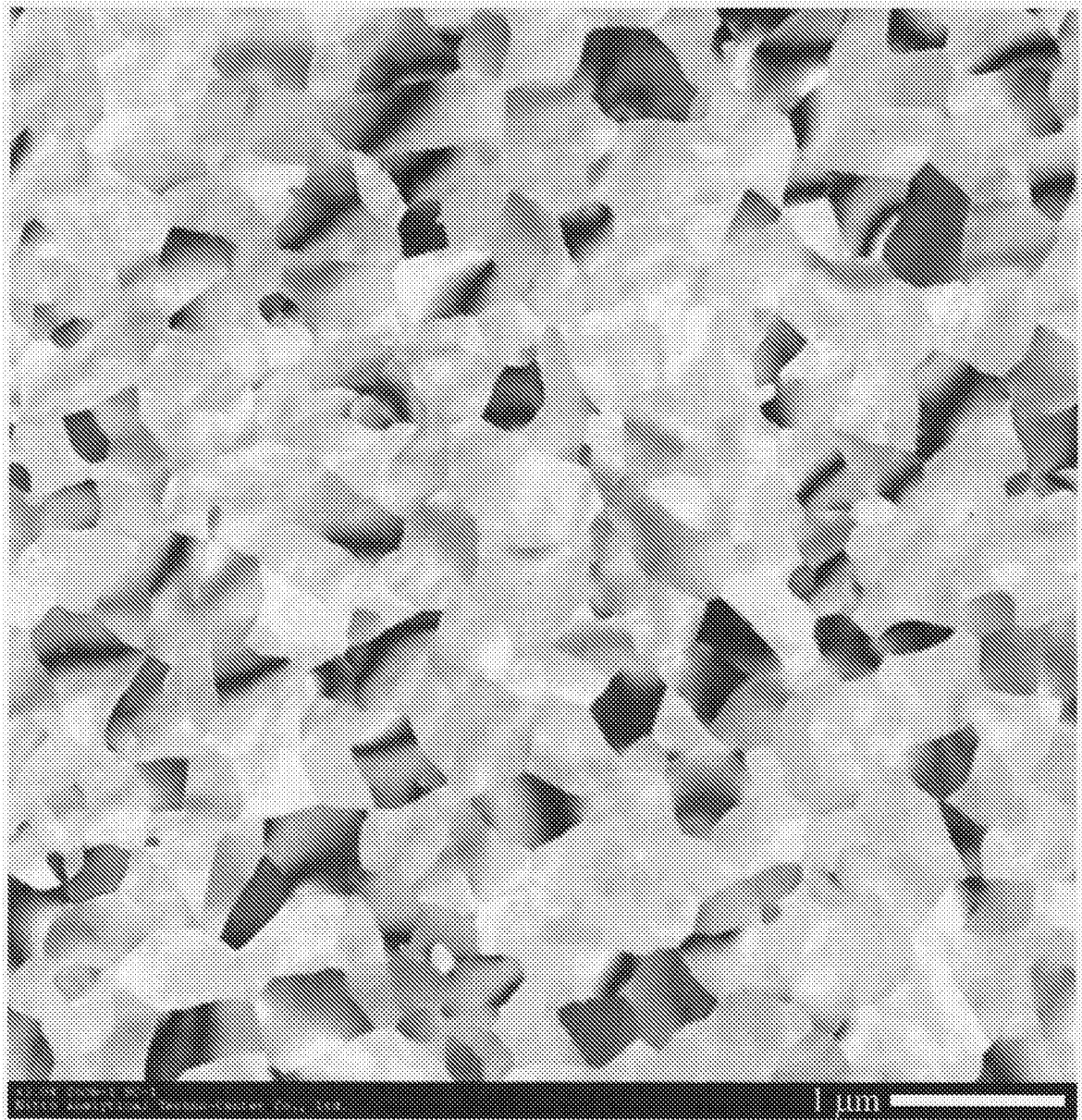


图4

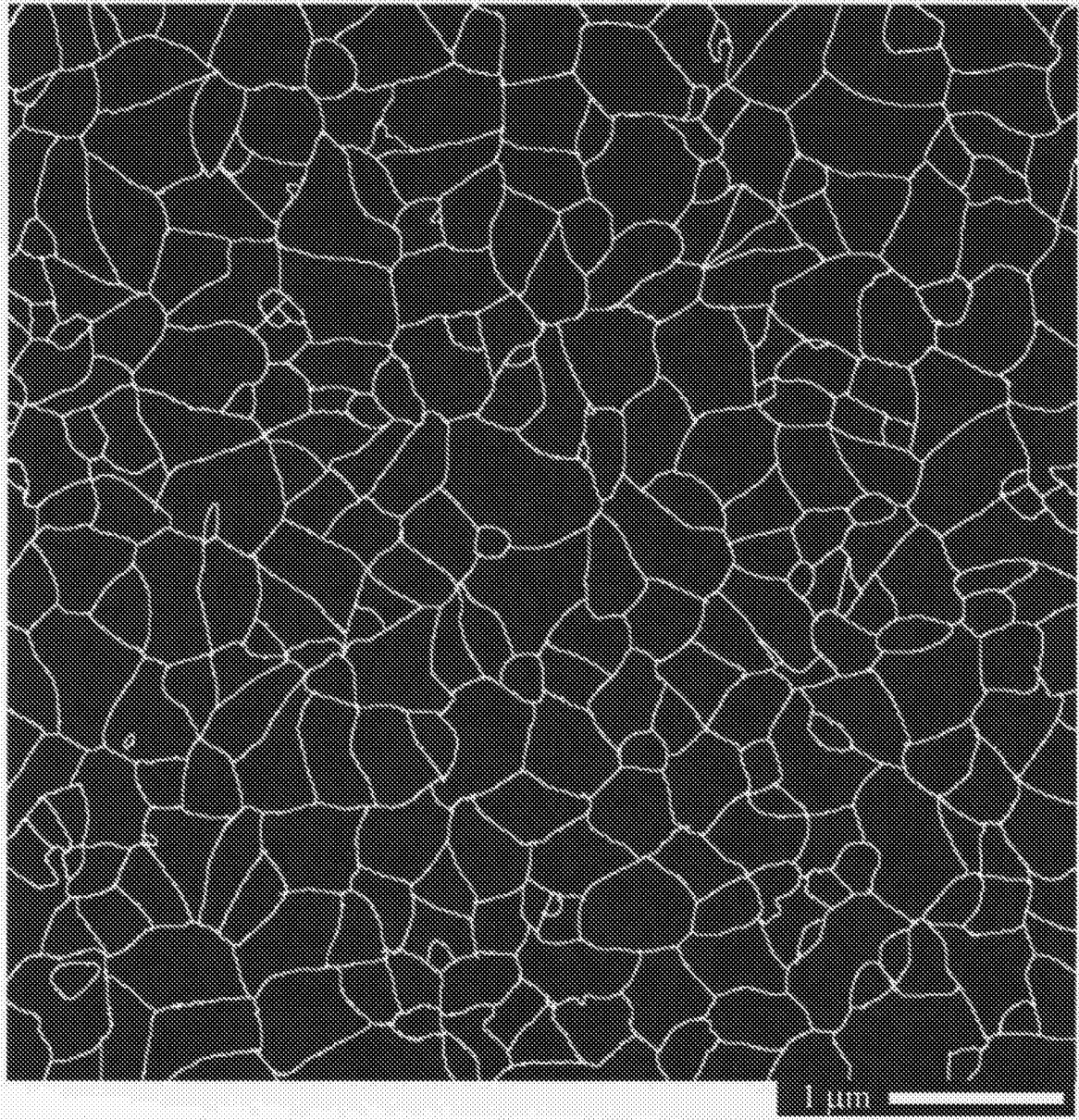


图5

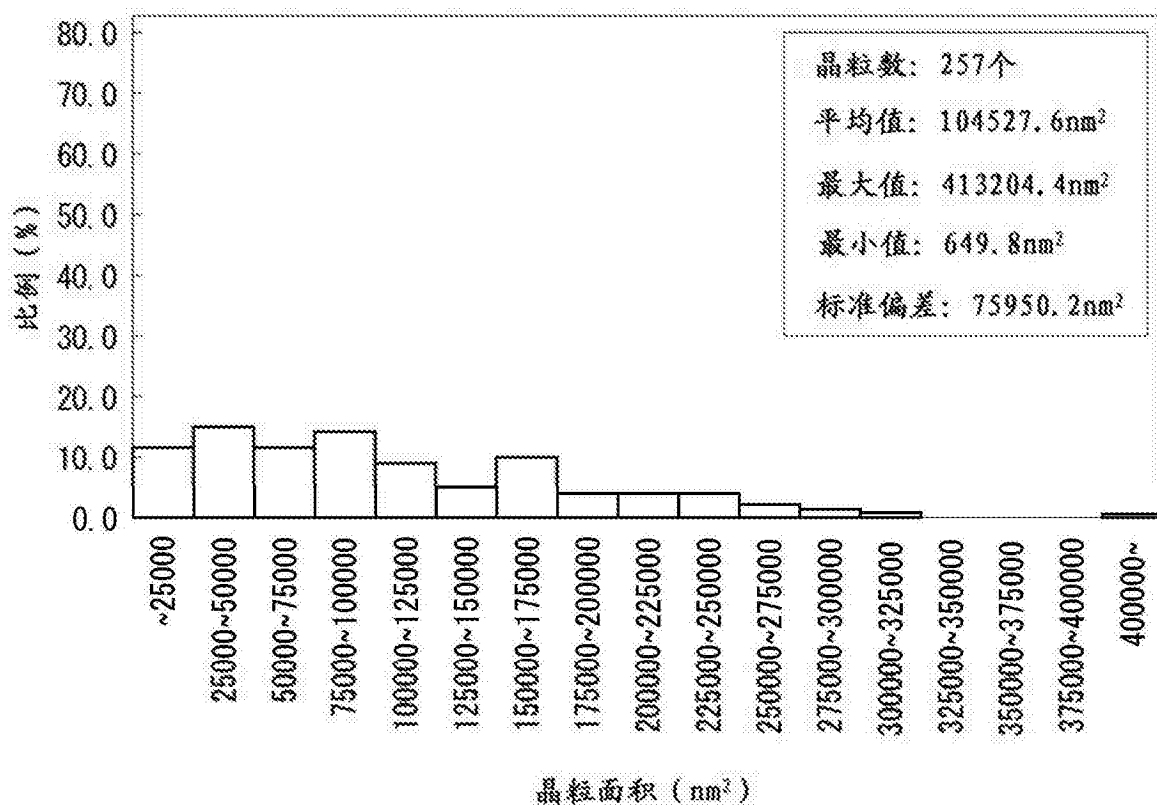


图6

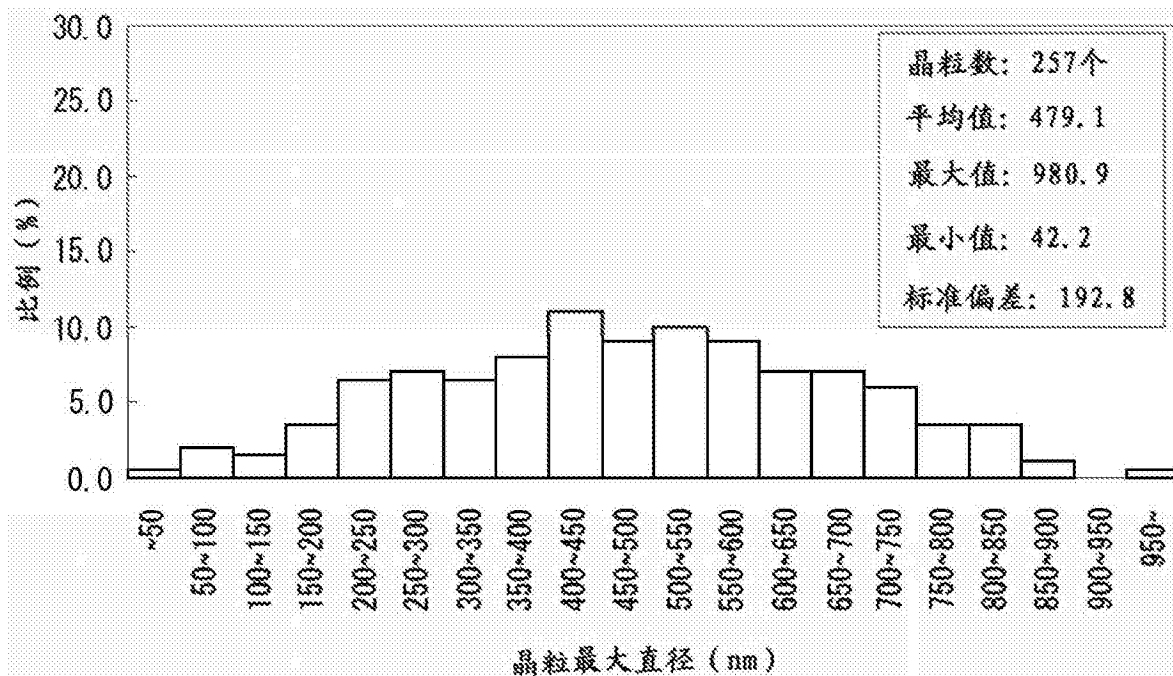


图7

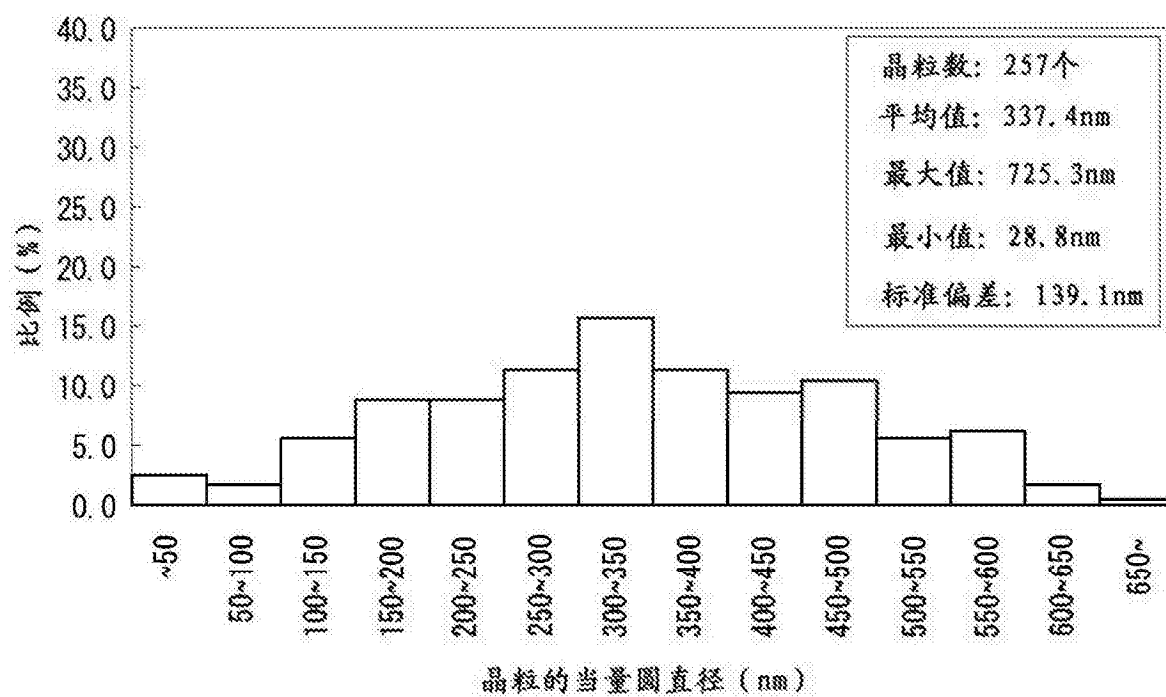


图8