

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C03C 17/42

G03B 27/62



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03154875. X

[43] 公开日 2004年5月5日

[11] 公开号 CN 1493540A

[22] 申请日 1998.9.9 [21] 申请号 03154875. X
分案原申请号 98120357.4

[30] 优先权

[32] 1997.9.9 [33] JP [31] 244,396/1997

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本国大阪府门真市

[72] 发明人 服部章良 长谷川真也 吉池信幸

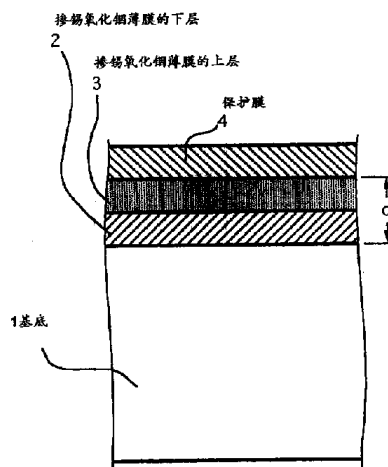
[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 徐 迅

权利要求书1页 说明书9页 附图2页

[54] 发明名称 抗静电功能增强板的制造方法

[57] 摘要

一种抗静电功能增强板，在其基底上包括：两层其上按不同量掺杂锡的掺锡氧化铟薄膜；两层其上按不同量掺杂铟的掺铟氧化锡薄膜；或两层其上按不同量掺杂铝的掺铝氧化锌薄膜。在上述的掺锡氧化铟薄膜、上述的掺铟氧化锡薄膜或上述的掺铝氧化锌薄膜的上(表面)层中锡、铟或铝的掺杂量大于下层锡、铟或铝的掺杂量。



ISSN 1008-4274

-
1. 一种抗静电功能增强板的制造方法，它包括：
用含有挥发性铟化合物、非挥发性锡化合物和有机溶剂的形成抗静电膜的组
5 合物涂敷基底的抗静电膜涂敷步骤，
在上述的抗静电膜涂敷步骤之后将上述的形成抗静电膜的组合物干燥的抗静
电膜干燥步骤；以及
在上述的抗静电膜干燥步骤之后通过煅烧上述的形成抗静电膜的组合物形成
抗静电膜的抗静电膜煅烧步骤。
- 10 2. 根据权利要求 1 所述的制造方法，其中在上述的抗静电膜燃烧步骤之后还
包括一个通过用含有由金属醇盐衍生出的有机硅化合物的缩合物的有机溶液涂
敷上述的抗静电膜的上表面，然后干燥并燃烧上述的有机溶液的方式形成保护膜
的步骤。
- 15 3. 根据权利要求 1 或 2 所述的制造方法，其中上述的非挥发性锡化合物是草
酸锡。
4. 根据权利要求 1 或 3 中任一项所述的制造方法，其中上述的挥发性铟化合
物是硝酸铟或氧化铟和 β -二酮的有机化合物、多元醇或多元醇的缩合物之间的反
应产物。

抗静电功能增强板的制造方法

5 本案是申请号为 98120357.4 的发明名称为“抗静电功能增强板和它的制造方法”的母案的分案申请。

技术领域

10 本发明涉及一种在抗静电功能方面得到增强、以便防止由于静电导致的静电吸附的板状部件，例如配备有自动原片馈送机构的复印机的顶板，以及该板状部件的制造方法。

背景技术

15 由原片和玻璃顶板之间的机械摩擦产生的静电所导致的静电吸附可以按照在配备有自动原片馈送机构的复印机中原片被卡住的情况加以说明。因此，为了防止原片被卡住，需要降低玻璃顶板表面的摩擦阻力和电阻。

20 关于降低摩擦阻力和电阻的方法，已知有一种常规的、形成两层膜的方法，这两层膜包括位于玻璃顶板之上的一个由有机硅化合物构成的上部润滑层和一个由氧化锡—氧化铟(ATO)、氧化铟—氧化锡(ITO)或类似的材料构成的下部透明导电层，结果使得上述的上部润滑层可以降低摩擦阻力，而下部透明导电层可以降低电阻。

25 关于形成上述的润滑层的方法，有一种方法是使用有机化合物，例如含有多氟烷基的化合物或碳原子数等于或大于 10 的较高级的胺化合物，还有一种方法是使用有机硅化合物，例如与异氰酸盐基团结合的硅化合物或两端变性的聚硅氧烷。

被称为形成透明导电膜的方法，已知有(1)真空沉积法、(2)溅射法、(3)CVD法、(4)热解法和其他一些方法。

30 此外，还知道有一种形成具有精细结构的抗静电膜的方法，在这种精细结构中，通过用在其中分散有诸如 ITO 或 ATO 一类的透明导电粒子的 silica sol 溶液涂敷氧化硅基质并燃烧该溶液的方式分散透明导电粒子。

由于以上(1)、(2)或(3)上述的方法通过使晶体粒子从类似岛形的结构生长的方式形成一种单层，然而，该膜层粒子尺寸大并且表面光滑底低，所以需要抛光或形成润滑层，以便得到摩擦系数小的双层抗静电膜层。

35 另一方面，以上(4)上述的方法具有解决由(1)、(2)或(3)上述的方法提出的问题可能性，但是几乎不可能形成可实际使用的膜层。例如，当使用诸如硝酸铟、氧化铟或四氯化锡一类的无机化合物的有机溶液时，该方法呈

现出所形成的膜层呈混浊白色或机械强度不足、和容易损坏的缺陷。此外，使用诸如辛酸铟一类具有强离子键性能的有机酸铟的方法具有这样一种缺陷，这就是由于有机酸铟易于水解并且相当容易化学变性使得涂料溶液被胶凝。

同样，形成具有如下这样一种精细结构的抗静电膜的方法，尽管它具有允许通过一种单一的涂敷—煅烧步骤形成膜的优点，但是它也带来了一些在所得到的膜的光滑度和强度方面的问题。在上述的这种精细结构中，通过用在其中分散有透明导电粒子的 silica zol 溶液来涂敷氧化硅基质并煅烧该溶液的方式来分散透明导电粒子。

就由常规的抗静电功能增强板所带来的一些问题来看，本发明首要的任务是提供一种在不加抛光处理的条件下就具有小的摩擦系数和良好的抗静电性能并且容易制造和成本低的抗静电功能增强板及其制造方法。

权利要求 1 上述的本发明的抗静电功能增强板在其基底上包括：

两层其上按不同量掺杂锡的掺锡氧化铟薄膜；

两层其上按不同量掺杂铟的掺铟氧化锡薄膜；或

15 两层其上按不同量掺铝的掺铝氧化锌薄膜。

权利要求 2 上述的本发明的抗静电功能增强板在其基底上包括：

具有在其中掺锡比呈梯度的梯度结构的掺锡的氧化铟薄膜；

具有在其中掺铟比呈梯度的梯度结构的掺铟的氧化锡薄膜；或

具有在其中掺铝比呈梯度的梯度结构的掺铝的氧化锌薄膜。

20 根据权利要求 1 或 2 的权利要求 3 所述的本发明的抗静电功能增强板的特征在于：

上述的板包括一个在上述的掺锡氧化铟薄膜、上述的掺铟氧化锡薄膜或上述的掺铝氧化锌薄膜上的主要成分为氧化硅的薄膜。

25 根据权利要求 1 的权利要求 4 所述的本发明的抗静电功能增强板的特征在于：

在上述的掺锡氧化铟薄膜、上述的掺铟氧化锡薄膜或上述的掺铝氧化锌薄膜的上（表面）层中锡、铟或铝的掺杂量大于下层。

根据权利要求 2 的权利要求 5 所述的抗静电功能增强板的特征在于：

30 在上述的掺锡氧化铟薄膜、上述的掺铟氧化锡薄膜或上述的掺铝氧化锌薄膜中锡、铟或铝的掺杂比率从内部朝向表面逐渐升高。

根据权利要求 1 至 5 之中任意一项的权利要求 6 所述的抗静电功能增强板的特征在于：

上述的薄膜或那些薄膜的总厚度不超过 80nm。

5 根据权利要求 1 至 6 之中任意一项的权利要求 7 所述的抗静电功能增强板的特征在于：上述的基底是用玻璃制造的。

根据权利要求 1 至 7 之中任意一项的权利要求 8 所述的抗静电功能增强板的特征在于：

上述的板被用做复印机的顶板。

权利要求 9 上述的、抗静电功能增强板的制造方法包括：

10 用含有挥发性铟化合物、非挥发性锡化合物和有机溶剂的，形成抗静电膜的组合物涂敷基底的抗静电膜涂敷步骤，

在上述的抗静电膜涂敷步骤之后将上述的形成抗静电膜的组合物干燥的抗静电膜干燥步骤；以及

15 在上述的抗静电膜干燥步骤之后通过煅烧上述的形成抗静电膜的组合物形成抗静电膜的抗静电膜煅烧步骤。

根据权利要求 9 的权利要求 10 上述的、抗静电功能增强板的制造方法，在上述的抗静电膜煅烧步骤之后还包括：

20 一个通过用含有由金属醇盐（酚盐）衍生出的有机硅化合物的缩合物的有机溶液涂敷上述的抗静电膜的上表面，然后干燥并煅烧上述的有机溶液的方式形成保护膜步骤。

根据权利要求 9 或 10 的权利要求 11 上述的、抗静电功能增强板的制造方法的特征在于上述的非挥发性锡化合物是草酸锡。

25 根据权利要求 9 至 11 之中任意一项的权利要求 12 上述的抗静电功能增强板的制造方法的特征在于：上述的挥发性铟化合物是硝酸铟或氯化铟和 β -二酮的有机化合物、多元醇或多元醇的缩合物之间的反应产物。

以下，我们再一次来描述本发明的一些主要的内容。

30 根据本发明的抗静电功能增强板的特征在于它包括两层掺锡量不同的掺锡氧化铟薄膜，或者说特别是在于它的机械的和化学的耐久性能在膜表面附近可以得到增强，这是通过如下方式实现的：在上层锡的加入量大于掺入下层的量，使得在该膜层的表面附近含有大量的氧化锡，上述的氧化锡对热的、机械的和

化学的耐久性高于氧化铟对热等的耐久性。

此外，通过配置这样的两层掺锡氧化铟薄膜使得其厚度不超过 80nm 的方式，可以获得适合于用做复印机顶板的良好抗静电性能、耐久性和透明度。进而，还可以通过在两层掺锡氧化铟薄膜上形成以氧化硅为主要成分的薄膜的方式进一步增强膜层表面的机械的和化学的耐久性。

根据本发明的复印机顶板的制造方法通过以下三个步骤在基底上形成两层掺锡量不同的掺锡氧化铟薄膜：步骤一是用由挥发性铟化合物、非挥发性锡化合物和有机溶剂构成的形成抗静电膜的组合物涂敷基底；步骤二是使该基底干燥；步骤三是煅烧该基底。因为在干燥步骤由于有机溶剂的蒸发产生挥发性铟化合物和非挥发性锡化合物的混合物，并且在煅烧步骤由于挥发性铟化合物在温度升高过程中在表面部分的升华或蒸发，非挥发性锡化合物的比率增加，所以，做为挥发性铟化合物和非挥发性锡化合物高温分解的结果，由挥发性铟化合物、非挥发性锡化合物和有机溶剂构成的形成抗静电膜的组合物可以形成两层掺锡氧化铟薄膜，这两层膜由呈精细结构的小颗粒尺寸的粒子构成，上层的含锡量大于下层的含锡量。

更进一步讲，通过改变膜厚度、加热温度和掺入材料的升华可以获得掺入材料的梯度结构。

图 1 是说明根据本发明的抗静电功能增强板的一个实施例的结构的剖视图。

图 2 是说明根据本发明的另一个方案的抗静电功能增强板的实施例的结构的剖视图。

以下，将参照附图说明本发明的一个实施例。

图 1 是说明根据本发明的抗静电功能增强板的一个实施例的结构的剖视图。准备将被做为实施例优先选用的抗静电功能增强板用做复印机的顶板。

在图 1 中，标记数字 1 表示一个由透明钠钙玻璃制成的基底，在该基底的上表面上形成含有不同掺入量的锡的两层掺锡氧化铟薄膜 2 和 3，以及具有以氧化硅为主要成分的薄膜的保护膜 4。掺锡氧化铟薄膜 3 的上层的锡的掺入量大于掺锡氧化铟薄膜 2 的下层的锡的掺入量。此外，两层掺锡氧化铟薄膜 2 和 3 总厚度 d 不超过 80nm。

做为本发明的实施例优先选用的抗静电功能增强板包括两层掺锡氧化铟薄

膜 2 和 3，并且掺锡氧化铟薄膜 3 的上层的锡的掺入量大于掺锡氧化铟薄膜 2 的下层的锡的掺入量。以便在该膜表面附近增加氧化锡的量，上述氧化锡对热的、机械的和化学的耐久性比氧化铟对热等的耐久性高。因此，该膜表面的机械的和化学的耐久性得到增强。此外，构成的两层掺锡氧化铟薄膜 2 和 3 总厚度不超过 80nm，从而具有适合于用做复印机顶板的抗静电性能和耐久性。如果这些薄膜的膜厚度超过 80nm，那么对可见光的透明度将不大于 80%，从而这种抗静电功能增强板将不适合于用做复印机顶板。更进一步讲，通过在两层掺锡氧化铟薄膜 2 和 3 上形成具有以氧化硅为主要成分的薄膜的保护膜 4，进一步增强机械的和化学的耐久性。

10 以下将描述根据本发明的抗静电功能增强板的制造方法的一个实施例。

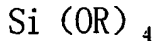
首先，用由挥发性铟化合物、非挥发性锡化合物和有机溶剂构成的形成抗静电膜的组合物涂敷由透明钠钙玻璃制成的基底的上表面。然后，将涂敷在基底 1 上的形成抗静电膜的组合物加以干燥。然后，将涂敷在基底 1 上的抗静电膜的组合物加以煅烧，从而形成其上掺有不同量的锡的两层掺锡氧化铟薄膜 2 和 3。此后，在两层掺锡氧化铟薄膜 2 和 3 上涂敷含有由金属醇盐衍生出的有机硅化合物的缩合物的有机溶液，加以干燥，而后煅烧，从而形成保护膜 4。

挥发性铟化合物可能是任意化合物，只要它在处于低于形成抗静电膜的组合物的热分解温度以下的一个温度下具有蒸汽压力。可以用做挥发性铟化合物材料例如可以是硝酸铟或氯化铟和 β -二酮，例如乙酰丙酮、多元醇，例如亚丙基二醇或丙三醇、或多元醇的缩合物，例如二甘醇或三甘醇，的有机化合物之间的反应产物。此外，非挥发性锡化合物可能是任意化合物，只要它在空气中是稳定的但容易通过热处理分解。可以用做非挥发性锡化合物的材料例如有羧酸锡或二羧酸锡，较为可取是使用碳原子数少的甲酸锡或乙酸锡，最好选用草酸锡。更进一步讲，有机溶剂可能是任意的有机溶剂，只要它能够溶解以上上述的有机化合物和无机化合物。可以用做上述的有机溶剂的有机溶剂例如有醇（如乙醇或异丙醇），乙酸酯（如乙酸乙酯或乙酸丁酯），酮（如丙酮或二乙基酮），或醚醇（如甲氧乙醇或乙氧乙醇）。此外，尽管可以使用网板印刷法、辊式涂布法、浸涂法、旋涂法等等，但是涂布形成抗静电膜的组合物最好采用浸涂法和旋涂法。就煅烧来讲，所选择的温度较好不低于形成的抗静电膜的组合物被分解的温度，同时不高于上述的基底被变形的温度，或者说较好是 300

至 500°C。

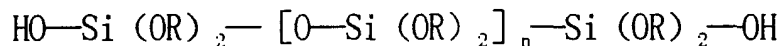
按照以下上述的方式合成含有由用于形成上述的保护膜的金属醇盐衍生出的有机硅化合物的缩合物的有机溶液。将用化学式 1 表示的硅的金属醇盐溶于一种有机溶剂。

5 [化学式 1]



上述的有机溶剂可能是任意的溶剂，只要它能够溶解以上上述的金属醇盐。可以用做上述的有机溶剂的溶剂例如有醇（如乙醇或异丙醇），或醚醇（如甲氧乙醇或乙氧乙醇）。通过在酸性条件下使金属醇盐部分水解，合成含有有机硅化合物的缩合物的有机溶液。由化学式 2 表示的有机硅化合物的缩合物具有一维结构并且适合于形成光滑度高的保护膜层。

[化学式 1]



尽管可以使用网板印刷法、辊式涂布法、浸涂法、旋涂法等等方法，但涂敷含有有机硅化合物的缩合物的有机溶液最好采用浸涂法和旋涂法，就煅烧来讲，所选择的温度较好不低于有机硅化合物的缩合物被缩聚时的温度，同时不高于上述的基底的变形温度，较好是 80 至 500°C。

做为本发明的实施例优先选用的抗静电功能增强板的制造方法可以形成两层掺锡氧化铟薄膜 2 和 3，这两层薄膜在其精细结构中由具有小颗粒尺寸的粒子构成，并且在上层锡的含量大于在下层中的锡含量，这是因为形成抗静电膜的组合物由于在干燥步骤中有机溶剂的蒸发产生挥发性铟化合物和非挥发性锡化合物的混合物，由于在煅烧步骤的加热过程中挥发性铟化合物的升华或蒸发在表面部分非挥发性锡化合物的比率增加，以及这两种化合物被分解。通常已知，较小的颗粒尺寸有利于增强薄膜的机械强度和薄膜表面的光滑度，从而降低了薄膜的摩擦阻力。

一些例子

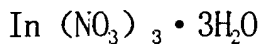
以下将详细地说明相应于上述实施例的一些例子，但是本发明并不限于此。

(例 1)

称出 45g 硝酸铟（化学式 3）加入一个 1 升的锥形烧瓶（爱伦美氏瓶），将 50g 乙酰丙酮加入硝酸铟中，将这些材料在室温下混合以便使它们溶解。向这

样得到的溶液中加入 5.4g 草酸亚锡 (化学式 4) [按 (式 1), 10 mol%] 和
 甲醇并加热回流。回流后, 将该溶液冷却到室温上下, 通过向该溶液中加入丙
 酮, 加以搅拌并使这些材料混合的方式合成形成抗静电膜的组合物。按照 30 cm
 / min 的抽回速度, 用上述的抗静电膜的组合物浸涂钠钙玻璃 (470mm×350mm
 5 ×3mm 厚)。在室温下保持 5 分钟后, 将该基底在 60°C 的温度下干燥 5 分钟,
 然后在 500°C 的温度下煅烧 1 个小时。

[化学式 3]



[式 1]

$$10 \quad \text{Sn} / (\text{In} + \text{Sn}) \times 100$$

[化学式 4]



(例 2)

称出 9g 硝酸铟 (化学式 3) 加入一个 200 毫升的锥形烧瓶中并将 8g 二甘
 15 醇加入硝酸铟中后, 将这些材料在室温下混合以便使它们溶解。向这样得到的
 溶液中加入 5.4g 草酸亚锡 (化学式 4) [按 (式 1), 10 mol%] 和甲氧基乙
 醇并加热回流。回流后, 将该溶液冷却到室温上下, 从而合成出形成抗静电膜
 的组合物。用上述的抗静电膜的组合物旋涂钠钙玻璃基底。在室温下保持 5 分
 钟后, 将该基底在 60°C 的温度下干燥 5 分钟, 然后在 400°C 的温度下煅烧 1 个
 20 小时。

称出 10g 四乙氧基硅^说 (化学式 5) 加入一个 200ml 锥形烧瓶中, 并且在室
 温下用 500ml 无水乙醇混合溶解。通过用 9ml 无水乙醇稀释 1g 已被稀释至 1/10
 的浓盐酸, 将被稀释的盐酸倾入以上所得到的溶液中、同时加以搅拌的方式来
 合成含有有机硅化合物的缩合物的有机溶液。用该有机溶液旋涂钠钙玻璃基底。
 25 将该基底在室温下放置 5 分钟, 在 60°C 的温度下干燥 5 分钟并在 200°C 的温度
 下进行 30 分钟热处理。

[化学式 5]



(对照例 1)

30 用由含有硅卤化物、硅烷醇盐和一种导电物质构成的 silica zol 溶液 EC

涂敷液（由 Asahi Glass Co., Ltd 制造）对经过清洁的钠钙玻璃基底进行旋涂。将该基底在室温下放置 5 分钟，在 60°C 的温度下干燥 5 分钟，然后在 150°C 的温度下煅烧 30 分钟。

（对照例 2）

- 5 利用离子镀膜方法，在经过清洁的钠钙玻璃基底上形成 ITO 膜层。

表 1 列出了在例 1 和 2 以及对照例 1 和 2 中所得到的结果。通过用配备有一个自动原底片馈送机构的复印机按每分钟复制 46 片的速度重复进行三十万次复印的方式检测耐久性。

10 [表 1]

	膜厚度 (nm)	板的电阻 (K Ω /□)	摩擦系数	透明度 (%)	铅笔硬度 (H)	耐久性
例 1	30	18	0.1	88	8H	没有问题
例 2	50	30	0.2	87	9H	没有问题
对照例 1	100	1	6	89	6H	没有问题
对照例 2	30	0.2	0.47	88	8H	没有问题

从表 1 所列结果可以看出，例 1 和 2 同对照例 1 和 2 相比这些膜具有较小的摩擦系数，较高的抗静电功能和较高的机械强度，从而显示出用做配备有一个自动原底片馈送机构的复印机的顶板的优良性能。尽管例 1 和 2 的板的电阻值大于对照例 1 和 2 板的电阻值，但是仍然可以说电阻值小于 1M Ω /□即被认为低得足以满足实际应用的要求，并且与对照例 1 和 2 之间电阻值的差别并不会导致实际应用的抗静电功能的降低。

换句话说讲，例 1 或 2 的摩擦系数低得足以将静电的产生压低到尽可能低的程度，从而显示出作为整体很强的抗静电功能，尽管它的电阻还相当高。

20 对于本发明来说，不仅可以将锡和铟用做上述的添加剂和基质，还可以将铟和锡用做添加剂和基质或将铝和锌用做添加剂和基质。

同时，本发明还可以提供这样一种抗静电功能增强板，它在一个基底上包括：

具有掺锡比率成梯度的梯度结构的掺锡氧化铟薄膜；

具有掺铟比率成梯度的梯度结构的掺铟氧化锡薄膜；或
具有掺铝比率成梯度的梯度结构的掺铝氧化锌薄膜。

图2示出一种抗静电功能增强板的这样的剖面图。5表示梯度结构部分。
这样的梯度结构具有类似如上上述的本发明的那些实施例的优点。

- 5 从前述说明可以清楚地看出，本发明提供了这样一种抗静电功能增强板，
这种抗静电功能增强板不做抛光处理就具有小的摩擦系数优良的抗静电功能并
且可以很容易地以低成本制造，同时还提供了一种制造方法。

根据本发明的抗静电功能增强板适合用做配备有一个自动原底片馈送机构
的复印机的顶板，以便于防止由于静电吸附使原底片被卡住。

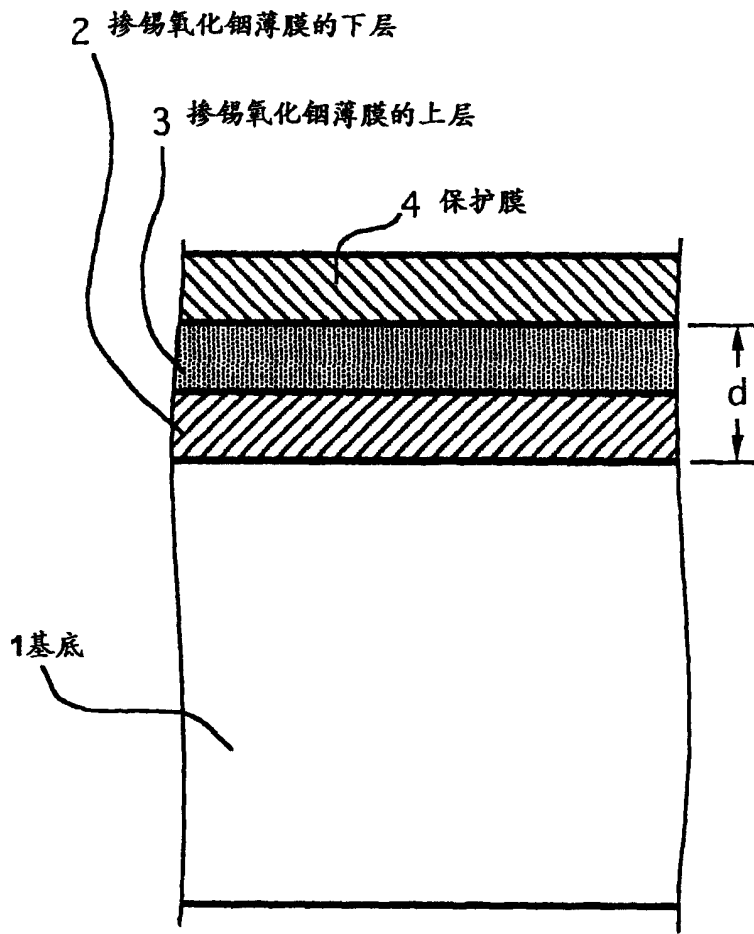


图 1

5 掺锡氧化铟薄膜

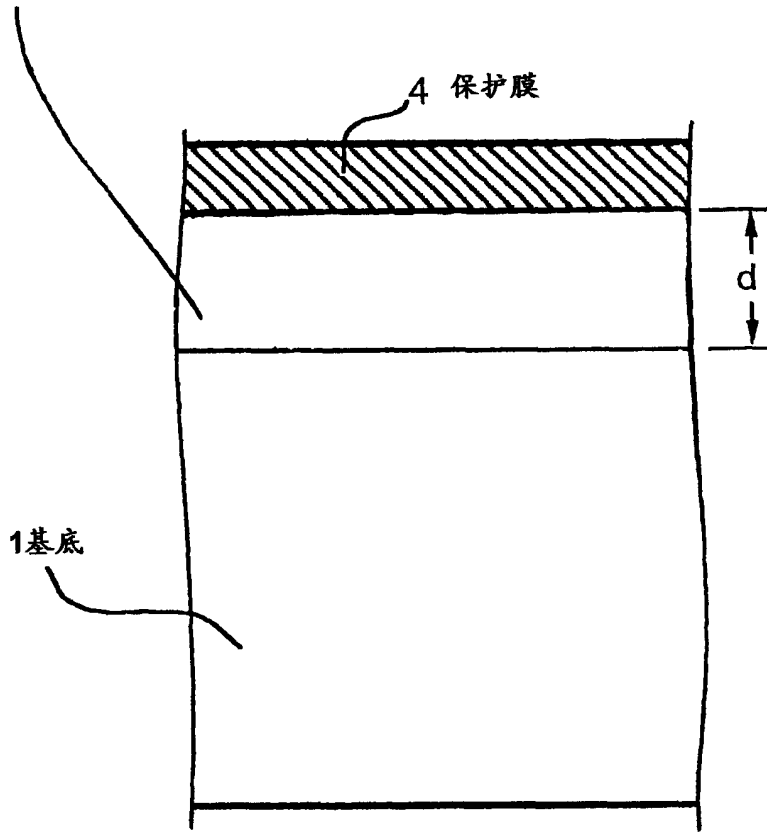


图 2