



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110999532 B

(45) 授权公告日 2022.06.28

(21) 申请号 201880050701.2

山田恭太郎 待永广宣

(22) 申请日 2018.08.03

(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

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110999532 A

专利代理师 刘新宇 李茂家

(43) 申请公布日 2020.04.10

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

H05B 3/84 (2006.01)

2017-152002 2017.08.04 JP

H05B 3/12 (2006.01)

2018-145550 2018.08.02 JP

H05B 3/20 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.02.04

(56) 对比文件

JP H03107123 A, 1991.05.07

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2018/029293 2018.08.03

EP 0749266 A2, 1996.12.18

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/027049 JA 2019.02.07

EP 0487338 A1, 1992.05.27

JP 2017091858 A, 2017.05.25

JP 2004012846 A, 2004.01.15

CN 1930918 A, 2007.03.14

EP 1722599 A1, 2006.11.15

(73) 专利权人 日东电工株式会社  
地址 日本大阪府

审查员 汪娇

(72) 发明人 鹤泽俊浩 田中壮宗 中西阳介

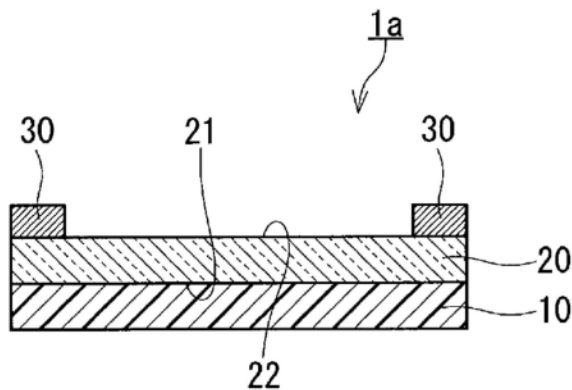
权利要求书1页 说明书11页 附图5页

## (54) 发明名称

加热器

## (57) 摘要

加热器(1a)具备由有机高分子形成的片状的支撑体(10)、发热体(20)、以及与发热体(20)接触的一对供电用电极(30)。发热体(20)为由含有钨氧化物作为主成分的多晶体形成的透明导电膜。加热器(1a)中,发热体(20)具有 $1.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。发热体(20)的厚度超过20nm且为100nm以下。



1. 一种加热器,其具备:  
片状的支撑体,其由有机高分子形成;  
发热体,其为由含有铟氧化物作为主成分的多晶体形成的透明导电膜;以及  
至少一对供电用电极,其与所述发热体接触,  
所述发热体的厚度超过20nm且为100nm以下,  
所述发热体为 $1.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 2.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率,  
通过X射线应力测定法测定的所述发热体的内部应力为20~618MPa。
2. 根据权利要求1所述的加热器,其中,所述发热体的载流子密度为 $6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3} \sim 16 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。
3. 根据权利要求1或2所述的加热器,其中,所述发热体中的相对于铟原子数与锡原子数之和的锡原子数的比为0.04~0.15。
4. 根据权利要求1或2所述的加热器,其中,所述发热体的晶粒在将具有与各晶粒的特定方向上的投影面积相等的面积的正圆的直径假定为各晶粒的尺寸时具有150nm~500nm的平均尺寸。
5. 根据权利要求1或2所述的加热器,其中,所述发热体中所含的氩原子的浓度以质量基准计为3.5ppm以下。
6. 根据权利要求1或2所述的加热器,其中,所述供电用电极具有1 $\mu\text{m}$ 以上的厚度。
7. 根据权利要求1或2所述的加热器,其中,所述支撑体用选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚烯烃、聚醚醚酮和芳香族聚酰胺组成的组中的至少1者形成。
8. 根据权利要求1或2所述的加热器,其还具备:  
保护薄膜,其以相较于与所述支撑体接触的所述发热体的主表面即第一主表面,更靠近位于所述第一主表面的相反侧的所述发热体的主表面即第二主表面的方式配置;  
第一粘接层,其位于所述保护薄膜与所述发热体之间,且与所述保护薄膜和所述发热体接触。
9. 根据权利要求1或2所述的加热器,其具备:  
隔离膜,其以相较于所述发热体所接触的所述支撑体的主表面即第三主表面,更靠近位于所述第三主表面的相反侧的所述支撑体的主表面即第四主表面的方式配置;  
第二粘接层,其位于所述隔离膜与所述支撑体之间,且与所述隔离膜和所述支撑体接触。
10. 根据权利要求1或2所述的加热器,其具备:  
成形体,其以相较于所述发热体所接触的所述支撑体的主表面即第三主表面,更靠近位于所述第三主表面的相反侧的所述支撑体的主表面即第四主表面的方式配置;  
第二粘接层,其位于所述成形体与所述支撑体之间,且与所述成形体和所述支撑体接触。
11. 一种使用波长780~1500nm的范围内所含的近红外线进行处理的装置,其中,在所述近红外线的光路上配置有权利要求1或2所述的加热器。

## 加热器

### 技术领域

[0001] 本发明涉及加热器。

### 背景技术

[0002] 一直以来,已知有具备包含铟锡氧化物(ITO)的薄膜的发热体的面状加热器。

[0003] 例如,专利文献1中,记载了在玻璃基板上具备将以铟锡氧化物(ITO)为主成分的糊剂烧结而形成的薄膜ITO发热体的加热玻璃。ITO发热体如下形成:将具有规定的平均粒径的ITO的球状颗粒与溶剂和树脂混合而制作ITO糊剂,将该ITO糊剂丝网印刷到玻璃基板上,进行烧结,从而形成。例如,ITO糊剂在480℃下烧结30分钟。记载了由此形成具有低的电阻率且具有高的透过率的ITO发热体。

[0004] 专利文献2中提出了一种透明面状加热器,其具备在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等透明有机高分子薄膜上通过DC磁控溅射法形成有铟氧化物/Ag/铟氧化物的层叠薄膜的结构。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2016-46237号公报

[0008] 专利文献2:日本特开平6-283260号公报

### 发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 根据专利文献1,通过将ITO糊剂烧结而形成的ITO发热体具有 $0.0001\ \Omega\ \text{cm}$ 以上且 $20\ \Omega\ \text{cm}$ 以下的低电阻率,并且在波长 $400\sim 1500\text{nm}$ 下具有高的透过率。另一方面,专利文献1记载的技术中,为了可耐受ITO糊剂的烧结而必需玻璃基板等。因此,专利文献1记载的技术中,没有设想在由有机高分子形成的片状的支撑体上形成作为ITO等透明导电膜的发热体,专利文献1中记载的加热玻璃无法应用辊对辊(roll-to-roll)的制造。此外,难以在具有曲面形状的位置设置或粘贴专利文献1中记载的加热玻璃。

[0011] 根据专利文献2的透明面状加热器,由于使用有机高分子薄膜作为基板,因此能够应用辊对辊的制造。此外,认为专利文献2的透明面状加热器容易设置或粘贴于具有曲面形状的位置。但是,通常认为包含Ag薄膜的层叠体容易因薄膜产生划痕而使Ag薄膜发生腐蚀,在制造时和施工时难以处理。需要说明的是,专利文献2中还提出了一种透明面状加热器,其具备在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等透明有机高分子薄膜上通过DC磁控溅射法形成有ITO的结构。根据该透明面状加热器,虽然能够防止薄膜的划痕所导致的腐蚀,但ITO的电阻率高,因此ITO膜具有 $400\text{nm}$ 这样的非常厚的厚度。因此,有可能因制造时或施工时的薄膜的弯曲变形而使ITO膜容易产生裂纹。

[0012] 如此,根据专利文献1,能够在玻璃基板上通过将ITO糊剂烧结而形成低电阻率且高透明的ITO发热体,但为了可耐受ITO糊剂的烧结而必需玻璃基板等,无法在由有机高分

子形成的薄膜状的支撑体上形成作为ITO等透明导电膜的发热体。另一方面,专利文献2中,提出了一种透明面状加热器,其将透明有机高分子薄膜用于基材,通过DC磁控溅射法形成有铟氧化物/Ag/铟氧化物薄膜层叠体或厚度400nm的ITO薄膜。但是,根据专利文献2中记载的技术,有可能容易发生制造时或施工时的划痕所导致的腐蚀或弯曲所导致的裂纹。

[0013] 因此,本发明提供在由有机高分子形成的片状的支撑体上形成的发热体对刮擦或弯曲具有高的耐受性的加热器。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明提供一种加热器,其具备:

[0016] 片状的支撑体,其由有机高分子形成;

[0017] 发热体,其为由含有铟氧化物作为主成分的多晶体形成的透明导电膜;以及

[0018] 至少一对供电用电极,其与前述发热体接触,

[0019] 前述发热体具有 $1.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率,

[0020] 前述发热体的厚度超过20nm且为100nm以下。

[0021] 发明的效果

[0022] 上述加热器中,虽然在由有机高分子形成的片状的支撑体上形成有发热体,但是发热体对制造时或施工时的刮擦或弯曲具有高的耐受性。

## 附图说明

[0023] 图1为示出本发明的加热器的一例的截面图。

[0024] 图2为示出本发明的加热器的另一例的截面图。

[0025] 图3为本发明的加热器的又另一例的截面图。

[0026] 图4为示出图3所示的加热器的变形例的截面图。

[0027] 图5为示出本发明的加热器的又另一例的截面图。

[0028] 图6为示出本发明的加热器的又另一例的截面图。

[0029] 图7为概念性说明透明导电膜的内部应力的测定方法的图。

## 具体实施方式

[0030] 以下,边参照附图边说明本发明的实施方式。需要说明的是,下述说明是示例性地说明本发明,本发明不限于以下的实施方式。

[0031] 如图1所示,加热器1a具备支撑体10、发热体20、以及至少一对供电用电极30。支撑体10由有机高分子形成,为片状。发热体20为由含有铟氧化物作为主成分的多晶体形成的透明导电膜。本说明书中,“主成分”是指以质量基准计含量最多的成分。至少一对供电用电极30与发热体20接触。发热体20具有 $1.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。发热体20的厚度超过20nm且为100nm以下。加热器1a代表性地为面状的加热器。

[0032] 发热体20与由有机高分子形成的片状的支撑体10接触,发热体20的厚度超过20nm且为100nm以下而较薄,因此即使支撑体10弯曲,发热体20也不易产生裂纹。另外,发热体20的电阻率低至 $1.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,因此即使发热体20的厚度如此薄,发热体20的薄层电阻也低,加热器1a能够发挥期望的发热性能。

[0033] 发热体20的电阻率理想的是 $1.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 2.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、更理想的是1.4

$\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 2.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0034] 发热体20的载流子密度例如为 $6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3} \sim 16 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。由此,更可靠地,发热体20容易具有低电阻率,即使发热体20的厚度薄,发热体20也具有低的薄层电阻。发热体20的载流子密度通过霍尔(Hall)效应测定来确定,霍尔效应测定例如依据范德堡(van der Pauw)法来进行。发热体20的载流子密度理想的是 $7 \times 10^{20} \text{cm}^{-3} \sim 16 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、更理想的是 $8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3} \sim 16 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。

[0035] 例如,发热体20中的相对于铟原子数与锡原子数之和的锡原子数的比为0.04~0.15。由此,更可靠地,发热体20容易具有低的电阻率,即使发热体20的厚度薄,发热体20也具有低的薄层电阻。

[0036] 例如,发热体20的晶粒在将具有与各晶粒的特定方向上的投影面积相等的面积的正圆的直径假定为各晶粒的尺寸时具有150nm~500nm的平均尺寸。由此,更可靠地,发热体20容易具有低的电阻率,即使发热体20的厚度薄,发热体20也具有低的薄层电阻。发热体20的晶粒理想的是具有180nm~500nm的平均尺寸、更理想的是具有200nm~500nm的平均尺寸。发热体20的晶粒例如可以按照实施例中记载的方法来确定。

[0037] 发热体20中所含的氩原子的浓度例如以质量基准计为3.5ppm(百万分之一;parts per million)以下。由此,更可靠地,发热体20容易具有低的电阻率,即使发热体20的厚度薄,发热体20也具有低的薄层电阻。发热体20中所含的氩原子的浓度理想的是以质量基准计为3.0ppm以下、更理想的是以质量基准计为2.7ppm以下。

[0038] 通过X射线应力测定法测定的发热体20的内部应力例如为20~650MPa。由此,发热体20更不易产生裂纹。发热体20的内部应力可以按照X射线应力测定法通过实施例中记载的方法来测定。发热体20的内部应力可以为50~650MPa、也可以为100~650MPa。

[0039] 构成发热体20的透明导电膜没有特别限制,例如使用含有铟氧化物作为主成分的靶材进行溅射,在支撑体10的一个主表面形成源自靶材的薄膜,从而得到。理想的是,通过高磁场DC磁控溅射法,在支撑体10的一个主表面形成源自靶材的薄膜。此时,与将ITO糊剂丝网印刷到玻璃基板上并烧结的情况相比,能够在低温下形成发热体20。因此,能够在由有机高分子形成的片状的支撑体10上形成发热体20。此外,透明导电膜中不易产生缺陷,能够生成更多的载流子,并且发热体20的内部应力容易变低。

[0040] 在支撑体10的一个主表面形成的薄膜根据需要进行退火处理。例如,在120℃~150℃的大气中,将薄膜放置1小时~3小时来进行退火处理。由此,促进薄膜的结晶化,有利地形成由多晶体形成的透明导电膜。退火处理时的薄膜的环境的温度和退火处理的时间为上述范围时,发热体20的支撑体10能够没有问题地利用由有机高分子形成的片状的支撑体。此外,透明导电膜中不易产生缺陷,发热体20的内部应力容易变低。

[0041] 加热器1a中,支撑体10的材料没有特别限制,理想的是,支撑体10用选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚烯烃、聚醚醚酮和芳香族聚酰胺组成的组中的至少1者形成。由此,加热器1a具有透明性,并且容易弯曲。

[0042] 支撑体10的厚度不限制于特定的厚度,从良好的透明性、良好的强度、及处理容易度的观点出发,例如为10 $\mu\text{m}$ ~200 $\mu\text{m}$ 。支撑体10的厚度可以为20~180 $\mu\text{m}$ 、也可以为30~160 $\mu\text{m}$ 。

[0043] 支撑体10可以具备硬涂层、应力松弛层或光学调整层等功能层。这些功能层例如

形成了与发热体20接触的支撑体10的一个主表面。这些功能层可以为发热体20的基底。

[0044] 如图1所示,一对供电用电极30例如与发热体20的第二主表面22接触地形成。第二主表面22为与支撑体10接触的发热体20的第一主表面21的相反侧的主表面。供电用电极30例如具有 $1\mu\text{m}$ 以上的厚度。此时,供电用电极30中的电流容量容易被调整至适于使加热器1a以高的升温速度工作的值。由此,在使加热器1a以高的升温速度工作时,供电用电极30不易破坏。需要说明的是,该供电用电极30的厚度与触摸面板等显示装置中使用的透明导电性薄膜上形成的电极的厚度相比明显更大。供电用电极30的厚度理想的是 $1.5\mu\text{m}$ 以上、更理想的是 $2\mu\text{m}$ 以上。供电用电极30的厚度例如为 $5\text{mm}$ 以下、可以为 $1\text{mm}$ 以下、也可以为 $700\mu\text{m}$ 以下。

[0045] 一对供电用电极30只要能够对发热体20供给来自电源(图示省略)的电力,就没有特别限制,例如由金属材料形成。以覆盖发热体20的第二主表面22的一部分的方式配置掩膜。在发热体20的第二主表面22上层叠有其它的薄膜的情况下,可以在该薄膜上配置掩膜。在该状态下,通过化学气相沉积法(CVD)和物理气相沉积法(PVD)等干法或镀覆法等湿法,在发热体20的露出部和掩膜上形成 $1\mu\text{m}$ 以上的金属膜。然后,移除掩膜,从而能够在发热体20的露出部上残留金属膜,形成一对供电用电极30。另外,也可以通过CVD和PVD等干法或镀覆法等湿法,在发热体20的第二主表面22上形成 $1\mu\text{m}$ 以上的金属膜,然后通过蚀刻去除不需要的金属膜,形成一对供电用电极30。

[0046] 一对供电用电极30可以用导电性糊剂形成。此时,通过丝网印刷等方法在作为透明导电膜的发热体20上涂布导电性糊剂,从而能够形成一对供电用电极30。

[0047] 加热器1a例如在使用波长 $780\sim 1500\text{nm}$ 的范围内所含的近红外线进行处理的装置中,配置在该近红外线的光路上。该装置例如使用波长 $780\sim 1500\text{nm}$ 的范围中所含的近红外线,进行传感或通信等规定的处理。因此,加热器1a例如对于波长 $780\sim 1500\text{nm}$ 的范围内所含的近红外线具有高的透过性。

[0048] (变形例)

[0049] 加热器1a能从各种各样的观点出发进行变更。例如,加热器1a可以变更为图2~图6所示的加热器1b~1f那样。加热器1b~1f除了特别说明的情况之外与加热器1a同样地构成。对于与加热器1a的构成要素相同或对应的加热器1b~1f的构成要素,标记相同的符号,省略详细的说明。关于加热器1a的说明,只要在技术上不矛盾,则也适用于加热器1b~1f。

[0050] 如图2所示,加热器1b还具备低折射率层40。低折射率层40可以与发热体20的第二主表面22接触,也可以远离第二主表面22而配置。

[0051] 如图3所示,加热器1c还具备保护薄膜42和第一粘接层45。保护薄膜42配置在与发热体20的第一主表面21相比更靠近第二主表面22的位置。第一粘接层45位于保护薄膜42与发热体20之间且与保护薄膜42和发热体20接触。保护薄膜42在与发热体20的第一主表面21相比更靠近第二主表面22的位置,为最外层,相当于低折射率层40。如此,保护薄膜42借助第一粘接层45粘贴于发热体20的第二主表面22。发热体20如上所述由含有钕氧化物作为主成分的多晶体形成,因此其韧性通常较低。因此,通过利用保护薄膜42保护发热体20,能够提高加热器1c的耐冲击性。

[0052] 保护薄膜42的材料没有特别限定,由规定的合成树脂形成。保护薄膜42的厚度没有特别限制,例如为 $20\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 。由此,加热器1c具有良好的耐冲击性,并且能够防止加热器1c的厚度过大。

[0053] 第一粘接层45没有特别限定,例如由丙烯酸类粘合剂等公知的光学用粘合剂形成。

[0054] 加热器1d是使加热器1c进一步变形而成的,除了特别说明的情况之外,与加热器1c同样地构成。如图4所示,加热器1d还具备保护薄膜42和第一粘接层45。保护薄膜42配置在与发热体20的第一主表面21相比更靠近第二主表面22的位置。第一粘接层45位于保护薄膜42与发热体20之间且与保护薄膜42和发热体20接触。如图4所示,加热器1d也具有低折射率层40,但低折射率层40形成在与第一粘接层45接触的保护薄膜42的主表面的相反侧的主表面。

[0055] 利用加热器1d,即使在保护薄膜42具有相对较高的折射率的情况下,也能够将加热器1d的波长780~1500nm的近红外线的反射率抑制得较低。低折射率层40理想的是具有比保护薄膜42所具有的折射率更低的折射率。

[0056] 加热器1e是使加热器1c进一步变形而成的,除了特别说明的情况之外,与加热器1c同样地构成。如图5所示,加热器1e还具备隔离膜60和第二粘接层65。隔离膜60以相较于第三主表面13更靠近第四主表面14的方式配置。第三主表面13为发热体20所接触的支撑体10的主表面。第四主表面14为位于第三主表面13的相反侧的支撑体10的主表面。第二粘接层65位于隔离膜60与支撑体10之间且与隔离膜60和支撑体10接触。通过剥离隔离膜60,第二粘接层65露出。然后,通过将第二粘接层65按压于被粘材料,能够将去除了隔离膜60的加热器1e粘贴到被粘材料。需要说明的是,加热器1a、加热器1b及加热器1d也可以同样地变形。

[0057] 隔离膜60代表性地为能够在覆盖第二粘接层65时保持第二粘接层65的粘接力、且能够从第二粘接层65容易地剥离的薄膜。隔离膜60例如为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等聚酯树脂制的薄膜。

[0058] 第二粘接层65例如用丙烯酸类粘合剂等公知的光学用粘合剂形成。

[0059] 加热器1f是使加热器1c进一步变形而成的,除了特别说明的情况之外,与加热器1c同样地构成。如图6所示,加热器1f还具备成形体80和第二粘接层65。成形体80以相较于第三主表面13更靠近第四主表面14的方式配置。第三主表面13为发热体20所接触的支撑体10的主表面。第四主表面14为位于第三主表面13的相反侧的支撑体10的主表面。第二粘接层65位于成形体80与支撑体10之间且与成形体80和支撑体10接触。需要说明的是,加热器1a、加热器1b及加热器1d也可以同样地变形。

[0060] 成形体80例如为透过波长780~1500nm的近红外线的部件。例如,在成形体80的表面附着雾、霜及雪等附着物时,应透过成形体80的近红外线被遮挡。但是,对加热器1f的一对供电用电极30施加电压而使发热体20发热,能够去除成形体80的表面附着的雾、霜及雪等附着物。由此,加热器1f能够保持透过波长780~1500nm的近红外线的特性。

[0061] 第二粘接层65没有特别限定,例如由丙烯酸类粘合剂等公知的光学用粘合剂形成。

[0062] 加热器1f例如可以如下制作:将加热器1e的隔离膜60剥离,将露出的第二粘接层65按压于成形体80,将去除了隔离膜60的加热器1e粘贴到成形体80,从而制作。

[0063] 实施例

[0064] 以下,通过实施例来更详细地说明本发明。需要说明的是,本发明不限于以下的

实施例。首先,说明关于实施例及比较例的评价方法及测定方法。

[0065] [厚度测定]

[0066] 使用X射线衍射装置(Rigaku Corporation制、产品名:RINT2200),通过X射线反射率法测定各实施例及各比较例的加热器的透明导电膜(发热体)的厚度。将结果示于表1。另外,使用X射线衍射装置,得到针对透明导电膜的X射线衍射图案。作为X射线使用CuK $\alpha$ 射线。由得到的X射线衍射图案确认透明导电膜为多晶状态还是为非晶状态。另外,使用触针式表面形状测定器(ULVAC株式会社制、产品名:Dektak8),测量各实施例及各比较例的加热器的供电用电极的端部的高度,测定各实施例及各比较例的加热器的供电用电极的厚度。各实施例及各比较例的加热器的供电用电极的厚度为20 $\mu$ m。

[0067] [薄层电阻及电阻率]

[0068] 使用非接触式电阻测定装置(napson corp.制、产品名:NC-80MAP),根据日本工业标准(JIS)Z 2316:2014,通过涡电流测定法测定各实施例及各比较例的加热器的透明导电膜(发热体)的薄层电阻。将结果示于表1。此外,求出通过厚度测定得到的透明导电膜(发热体)的厚度与透明导电膜(发热体)的薄层电阻的积,确定各实施例及各比较例的加热器的透明导电膜(发热体)的电阻率。将结果示于表1。

[0069] [载流子密度]

[0070] 使用霍尔效应测定装置(Nanometrics Inc.制、产品名:HL5500PC),对于各实施例及各比较例的带有透明导电膜的薄膜,根据范德华(van der Pauw)法进行了霍尔效应测定。由霍尔效应测定的结果求出各实施例及各比较例的加热器的透明导电膜(发热体)的载流子密度。将结果示于表1。

[0071] [晶粒的尺寸]

[0072] 由各实施例及一部分比较例的带有透明导电膜的薄膜制作观察用的试样。使用透射型电子显微镜(Hitachi High-Technologies Corporation制、产品名:H-7650)观察各实施例及各比较例的观察用的试样,得到晶粒的轮廓清晰的图像。对于该图像中的100个以上的晶粒,确定了具有与各晶粒的投影面积相等的面积的正圆的直径作为各晶粒的尺寸。然后,求出针对100个以上的晶粒的平均尺寸。将结果示于表1。

[0073] [氩原子的浓度]

[0074] 使用离子束分析系统(National Electrostatics Corporation制、产品名:Pelletron 3SDH),对于由各实施例及一部分比较例的带有透明导电膜的薄膜制作的试样,进行了卢瑟福背散射谱(RBS)的测定。由该测定结果求出透明导电膜中的氩原子的质量基准的浓度。将结果示于表1。

[0075] [内部应力]

[0076] 使用X射线衍射装置(Rigaku Corporation制、产品名:RINT2200),从40kV且40mA的光源使Cu-K $\alpha$ 射线(波长 $\lambda$ :0.1541nm)通过平行光束光学系统而照射至试样,以 $\sin^2\Psi$ 法的原理评价各实施例及一部分比较例中的透明导电膜的内部应力(压缩应力)。 $\sin^2\Psi$ 法为根据多晶薄膜的晶格畸变对角度( $\Psi$ )的依赖性而求出薄膜的内部应力的方法。使用上述X射线衍射装置,通过 $\Theta/2\Theta$ 扫描测定,在 $2\theta=29.8^\circ\sim 31.2^\circ$ 的范围内每隔 $0.02^\circ$ 测定衍射强度。各测定点处的累计时间设定为100秒。根据得到的X射线衍射(ITO的(222)面的峰)的峰角 $2\theta$ 和从光源照射的X射线的波长 $\lambda$ ,算出各测定角度( $\Psi$ )下的ITO晶面间距 $d$ ,由晶面间距 $d$

根据下述式(1)及式(2)的关系算出晶格畸变 $\varepsilon$ 。 $\lambda$ 为从光源照射的X射线(Cu-K $\alpha$ 射线)的波长, $\lambda=0.1541\text{nm}$ 。 $d_0$ 为无应力状态的ITO的晶面间距, $d_0=0.2910\text{nm}$ 。 $d_0$ 的值为International Centre for Diffraction Data(国际衍射数据中心;ICDD)的数据库中记载的值。

$$[0077] \quad 2d\sin\theta=\lambda \quad (1)$$

$$[0078] \quad \varepsilon=(d-d_0)/d_0 \quad (2)$$

[0079] 如图7所示,相对于透明导电膜的试样Sa的主表面的法线与ITO晶体Cr的晶面的法线所成的角度( $\Psi$ )分别为 $45^\circ$ 、 $52^\circ$ 、 $60^\circ$ 、 $70^\circ$ 及 $90^\circ$ 的情况下,进行上述X射线衍射测定,算出各个角度( $\Psi$ )下的晶格畸变 $\varepsilon$ 。然后,由标绘 $\sin^2\Psi$ 与晶格畸变 $\varepsilon$ 的关系而成的直线的斜率根据下述式(3)求出透明导电膜的面内方向的残留应力(内部应力) $\sigma$ 。将结果示于表1。

$$[0080] \quad \varepsilon=\{(1+\nu)/E\}\sigma\sin^2\Psi-(2\nu/E)\sigma \quad (3)$$

[0081] 上述式(3)中, $E$ 为ITO的杨氏模量( $116\text{GPa}$ ), $\nu$ 为泊松比( $0.35$ )。它们的值为D.G.Neerinck and T.J.Vink,《通过掠入射X射线衍射对ITO薄膜进行深度分析》(“Depth Profiling of thin ITO films by grazing incidence X-ray diffraction”),Thin Solid Films,278(1996),P12-17中记载的值。图7中,检测器100检测X射线衍射。

#### [0082] [卷绕试验]

[0083] 将各实施例及各比较例的带有透明导电膜的薄膜切取为 $20\text{mm}\times 100\text{mm}$ 的长条状,制作试片。将该试片卷绕于具有不同直径的圆棒后,在试片的两端固定 $100\text{g}$ 的坠块,将坠块吊挂10秒。需要说明的是,以与透明导电膜(发热体)相比支撑体更靠近圆棒的方式将带有透明导电膜的薄膜卷绕于圆棒。然后,用光学显微镜确认透明导电膜中是否有裂纹产生。对于各实施例及各比较例的带有透明导电膜的薄膜,确定卷绕有透明导电膜中产生了裂纹的带有透明导电膜的薄膜的圆棒的直径的最大值。将结果示于表2。

#### [0084] [擦伤试验]

[0085] 将各实施例及各比较例的带有透明导电膜的薄膜切取为 $50\text{mm}\times 150\text{mm}$ 的长条状,将带有透明导电膜的薄膜中的支撑体的、与形成有透明导电膜的面相反侧的面借助具有 $25\mu\text{m}$ 的厚度的粘合剂层贴合于 $1.5\text{mm}$ 厚度的玻璃板,制作擦伤试验用的试样。使用10连式笔试验机,一边用钢丝绒(产品名:Bonstar、等级:#0000)施加 $1\text{kg}$ 的载荷,一边对固定于玻璃板上的透明导电膜的露出的面的 $100\text{mm}$ 长度的范围进行10次往复擦拭。进而,将擦拭后的试样的环境在 $85^\circ\text{C}$ 及 $85\%\text{RH}$ 下保持100小时,然后通过目视确认透明导电膜有无变色。将结果示于表2。

#### [0086] [升温特性]

[0087] 使用菊水电子工业株式会社制的直流恒压电源,对各实施例及各比较例的加热器的一对供电用电极施加 $12\text{V}$ 的电压,进行对加热器的透明导电膜(发热体)流通电流的通电试验。通电试验的期间中,使用FLIR Systems, Inc.制的热成像仪(thermography),测定透明导电膜(发热体)的表面温度,算出升温速度。基于升温速度按照下述基准评价各实施例及各比较例的加热器的升温特性。将结果示于表2。

[0088] AA:升温速度为 $100^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 以上。

[0089] A:升温速度为 $30^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 以上且不足 $100^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。

[0090] X:升温速度不足 $30^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。

[0091] <实施例1>

[0092] 在具有125 $\mu\text{m}$ 的厚度的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的薄膜的一个主表面上,使用铟锡氧化物(ITO)(锡氧化物的含有率:10重量%)作为靶材,在该靶材的表面处的水平磁场的磁通密度为100mT(毫特斯拉)的高磁场、微量的氩气存在的状态下通过DC磁控溅射法形成50nm的厚度的ITO膜。将形成ITO膜后的PET薄膜在150 $^{\circ}\text{C}$ 的大气中放置3小时,进行退火处理。由此,使ITO结晶化,形成透明导电膜(发热体)。如此,得到实施例1的带有透明导电膜的薄膜。

[0093] 将带有透明导电膜的薄膜切成长条状(短边:30mm $\times$ 长边:50mm),以彼此相对且沿长度方向延伸的透明导电膜的一对端部露出的方式用掩膜覆盖透明导电膜的一部分。一对端部各自具有2mm的宽度。在该状态下,在透明导电膜和掩膜上,通过DC磁控溅射法形成具有100nm的厚度的Cu薄膜。进而,对Cu薄膜进行湿式镀覆处理,使Cu膜的厚度增加至20 $\mu\text{m}$ 。然后,去除掩膜,在与透明导电膜的一对端部相当的部分形成一对供电用电极。进而,在透明导电膜的与PET薄膜接触的主表面的相反侧的主表面上的一对供电用电极之间局部地利用粘合剂粘贴具有50 $\mu\text{m}$ 的厚度的PET薄膜,保护导电膜。如此,制作实施例1的加热器。

[0094] <实施例2>

[0095] 以透明导电膜的厚度成为25nm的方式变更DC磁控溅射法的条件,除此之外,与实施例1同样地操作,得到实施例2的带有透明导电膜的薄膜。使用实施例2的带有透明导电膜的薄膜来代替实施例1的带有透明导电膜的薄膜,除此之外,与实施例1同样地操作,制作实施例2的加热器。

[0096] <实施例3>

[0097] 以透明导电膜的厚度成为80nm的方式变更DC磁控溅射法的条件,除此之外,与实施例1同样地操作,得到实施例3的带有透明导电膜的薄膜。使用实施例3的带有透明导电膜的薄膜来代替实施例1的带有透明导电膜的薄膜,除此之外,与实施例1同样地操作,制作实施例3的加热器。

[0098] <实施例4>

[0099] 使用铟锡氧化物(ITO)(锡氧化物的含有率:5重量%)作为靶材,除此之外,与实施例1同样地操作,得到实施例4的带有透明导电膜的薄膜。使用实施例4的带有透明导电膜的薄膜来代替实施例1的带有透明导电膜的薄膜,除此之外,与实施例1同样地操作,制作实施例4的加热器。

[0100] <实施例5>

[0101] 使用铟锡氧化物(ITO)(锡氧化物的含有率:15重量%)作为靶材,以透明导电膜的厚度成为50nm的方式调整DC磁控溅射法的条件,除此之外,与实施例1同样地操作,得到实施例5的带有透明导电膜的薄膜。使用实施例5的带有透明导电膜的薄膜来代替实施例1的带有透明导电膜的薄膜,除此之外,与实施例1同样地操作,制作实施例5的加热器。

[0102] <实施例6>

[0103] 使用具有125 $\mu\text{m}$ 的厚度的聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)的薄膜来代替PET薄膜,除此之外,与实施例1同样地操作,得到实施例6的带有透明导电膜的薄膜。使用实施例6的带有透明导电膜的薄膜来代替实施例1的带有透明导电膜的薄膜,除此之外,与实施例1同样地操作,制作实施例6的加热器。

## [0104] &lt;实施例7&gt;

[0105] 使用具有125 $\mu\text{m}$ 的厚度的透明的聚酰亚胺 (PI) 的薄膜来代替PET薄膜,除此之外,与实施例1同样地操作,得到实施例7的带有透明导电膜的薄膜。使用实施例7的带有透明导电膜的薄膜来代替实施例1的带有透明导电膜的薄膜,除此之外,与实施例1同样地操作,制作实施例7的加热器。

## [0106] &lt;比较例1&gt;

[0107] 未进行ITO膜的退火处理,除此之外与实施例1同样地操作,得到比较例1的带有透明导电膜的薄膜。使用比较例1的带有透明导电膜的薄膜来代替实施例1的带有透明导电膜的薄膜,除此之外,与实施例1同样地操作,制作比较例1的加热器。

## [0108] &lt;比较例2&gt;

[0109] 以透明导电膜的厚度成为17nm的方式变更DC磁控溅射法的条件,除此之外,与实施例1同样地操作,得到比较例2的带有透明导电膜的薄膜。使用比较例2的带有透明导电膜的薄膜来代替实施例1的带有透明导电膜的薄膜,除此之外,与实施例1同样地操作,制作比较例2的加热器。

## [0110] &lt;比较例3&gt;

[0111] 以透明导电膜的厚度成为140nm的方式变更DC磁控溅射法的条件,除此之外,与实施例1同样地操作,得到比较例3的带有透明导电膜的薄膜。使用比较例3的带有透明导电膜的薄膜来代替实施例1的带有透明导电膜的薄膜,除此之外,与实施例1同样地操作,制作比较例3的加热器。

## [0112] &lt;比较例4&gt;

[0113] 以透明导电膜中的氩原子的浓度以质量基准计成为4.6ppm的方式,将DC磁控溅射中的水平磁场的磁通密度变更为30mT,除此之外,与实施例1同样地操作,得到比较例4的带有透明导电膜的薄膜。使用比较例4的带有透明导电膜的薄膜来代替实施例1的带有透明导电膜的薄膜,除此之外,与实施例1同样地操作,制作比较例4的加热器。

## [0114] &lt;比较例5&gt;

[0115] 在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 的薄膜的一个主表面上,使用铟氧化物 (IO) 作为靶材,通过DC磁控溅射法形成40nm的厚度的IO膜。接着,使用银 (Ag) 作为靶材,通过DC磁控溅射法在IO膜上形成13nm的Ag膜。接着,使用铟氧化物 (IO) 作为靶材,通过DC磁控溅射法在Ag膜上形成40nm的IO膜。如此得到比较例5的带有透明导电膜的薄膜。使用比较例5的带有透明导电膜的薄膜来代替实施例1的带有透明导电膜的薄膜,除此之外,与实施例1同样地操作,制作比较例5的加热器。

## [0116] &lt;比较例6&gt;

[0117] 使用铟锡氧化物 (ITO) (锡氧化物的含有率:5重量%) 作为靶材。此外,以透明导电膜的厚度成为400nm的方式、且以透明导电膜中的氩原子的浓度以质量基准计成为5.2ppm的方式,将DC磁控溅射中的水平磁场的磁通密度变更为30mT,除此之外,与实施例1同样地操作,得到比较例6的带有透明导电膜的薄膜。使用比较例6的带有透明导电膜的薄膜来代替实施例1的带有透明导电膜的薄膜,除此之外,与实施例1同样地操作,制作比较例6的加热器。

[0118] 根据表2中的卷绕试验的结果,比较例3及6中,卷绕有透明导电膜中产生了裂纹的

加热器的圆棒的直径的最大值分别为28mm及32mm而较大。另一方面,实施例1~7中,卷绕有透明导电膜中产生了裂纹的加热器的圆棒的直径的最大值为12~18mm而较小。因此,启示了实施例1~7的加热器的透明导电膜对于弯曲具有高的耐受性。

[0119] 根据表2中的擦伤试验的结果,比较例5中确认到透明导电膜的变色,而实施例1~7中未确认到透明导电膜的变色,启示了实施例1~7的加热器的透明导电膜对于刮擦具有高的耐受性。

[0120] 根据表2中的升温特性的结果,比较例1、2及4的加热器的升温速度低,而实施例1~7的加热器的升温速度高。

[0121] [表1]

	透明导电膜(发热体)										支撑体	
	材料	相对于In原子数与Sn原子数之和的Sn原子数的比	膜结构	厚度 [nm]	薄层电阻 [ $\Omega/\square$ ]	电阻率 [ $\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ ]	载流子密度 [ $\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ ]	晶粒的平均尺寸 [nm]	氟原子的质量基准的浓度 [ppm]	内部应力 [MPa]	材料	厚度 [ $\mu\text{m}$ ]
实施例1	ITO SnO <sub>2</sub> 10重量%	0.093	多晶	50	40	2.0	12	210	2.5	562	PET	125
实施例2	ITO SnO <sub>2</sub> 10重量%	0.093	多晶	25	83	2.1	12	230	2.6	530	PET	125
实施例3	ITO SnO <sub>2</sub> 10重量%	0.093	多晶	80	24	1.9	12	180	2.7	618	PET	125
实施例4	ITO SnO <sub>2</sub> 5重量%	0.046	多晶	50	52	2.6	8.2	200	2.5	565	PET	125
实施例5	ITO SnO <sub>2</sub> 15重量%	0.140	多晶	50	46	2.3	13	220	2.5	603	PET	125
[0122] 实施例6	ITO SnO <sub>2</sub> 10重量%	0.093	多晶	50	39	2.0	12	210	2.5	235	PEN	125
实施例7	ITO SnO <sub>2</sub> 10重量%	0.093	多晶	50	40	2.0	12	210	2.6	183	透明PI	125
比较例1	ITO SnO <sub>2</sub> 10重量%	0.093	非晶	50	143	7.2	4.3	-	2.5	-	PET	125
比较例2	ITO SnO <sub>2</sub> 10重量%	0.093	多晶	17	135	2.3	12	230	2.4	453	PET	125
比较例3	ITO SnO <sub>2</sub> 10重量%	0.093	多晶	140	15	2.1	12	130	2.7	658	PET	125
比较例4	ITO SnO <sub>2</sub> 10重量%	0.093	多晶	50	110	5.5	5.3	110	4.6	758	PET	125
比较例5	IO/Ag/IO	-	-	40/13/40	12	-	-	-	-	-	PET	-
比较例6	ITO SnO <sub>2</sub> 5重量%	0.046	非晶	400	22	8.8	4.7	90	5.2	825	PET	125

[0123] [表2]

[0124]

	卷绕试验 与产生裂纹对应的 圆棒的最大直径 [mm]	擦伤试验后的 变色的有无	升温特性
实施例1	14	无	A
实施例2	12	无	A
实施例3	18	无	A A
实施例4	14	无	A
实施例5	14	无	A
实施例6	18	无	A
实施例7	18	无	A
比较例1	12	无	X
比较例2	12	无	X
比较例3	28	无	A A
比较例4	14	无	X
比较例5	14	有	A A
比较例6	32	无	A A

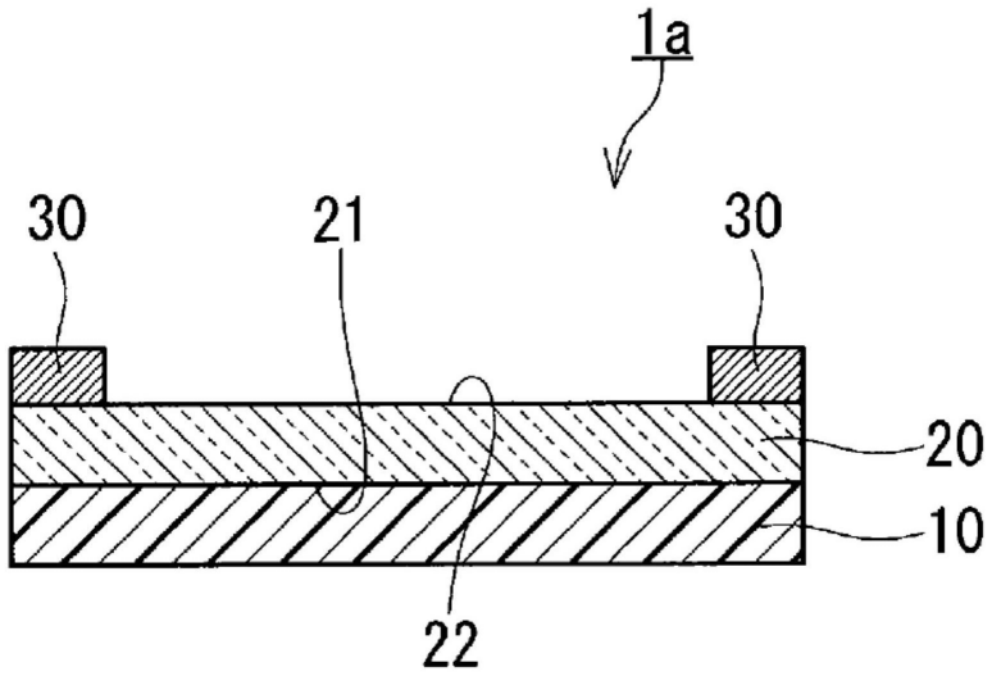


图1

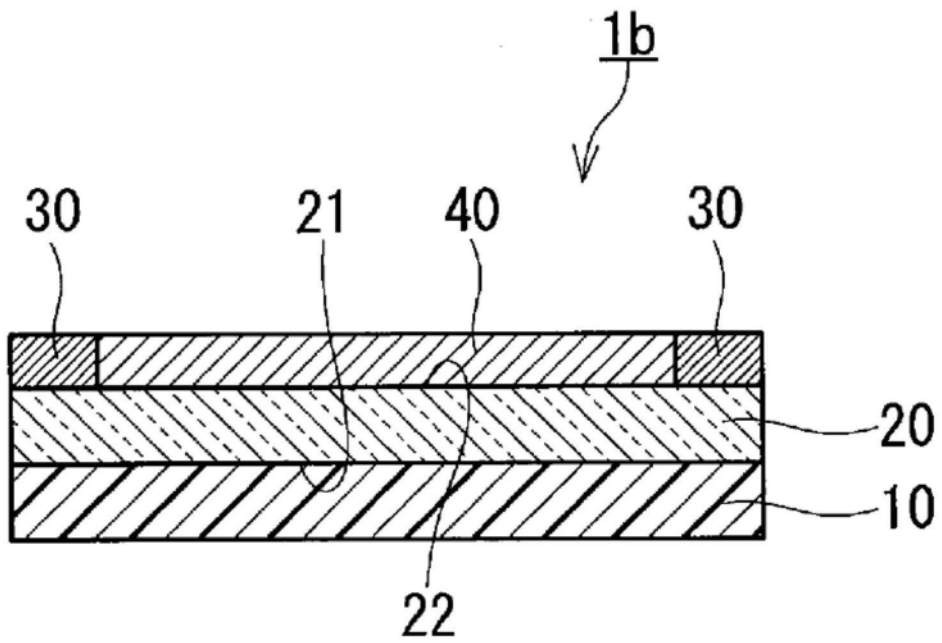


图2

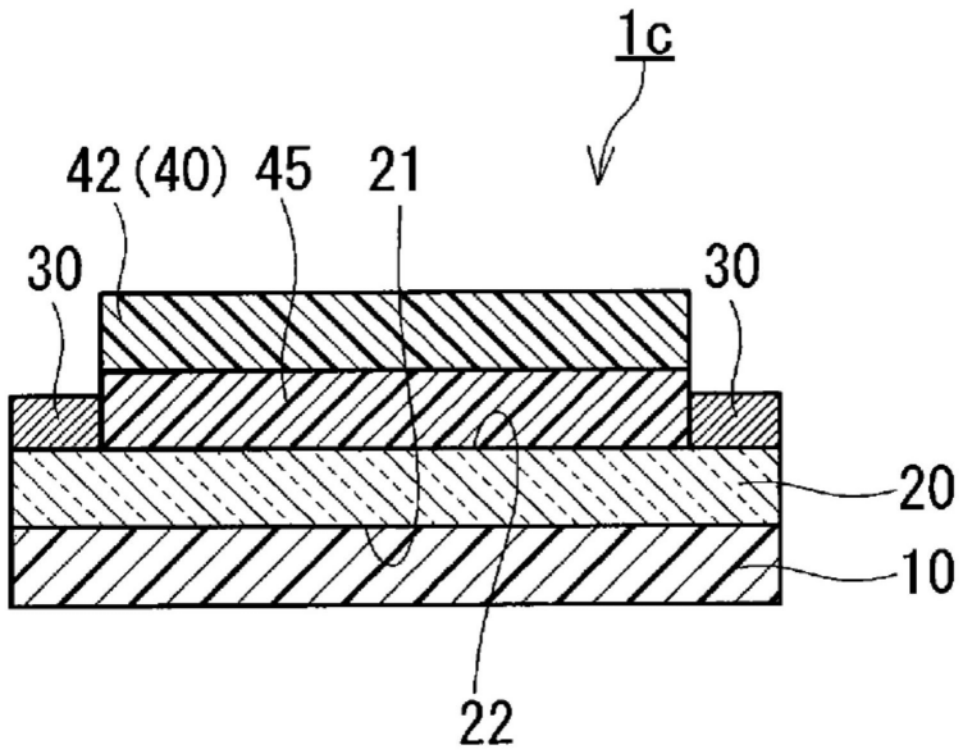


图3

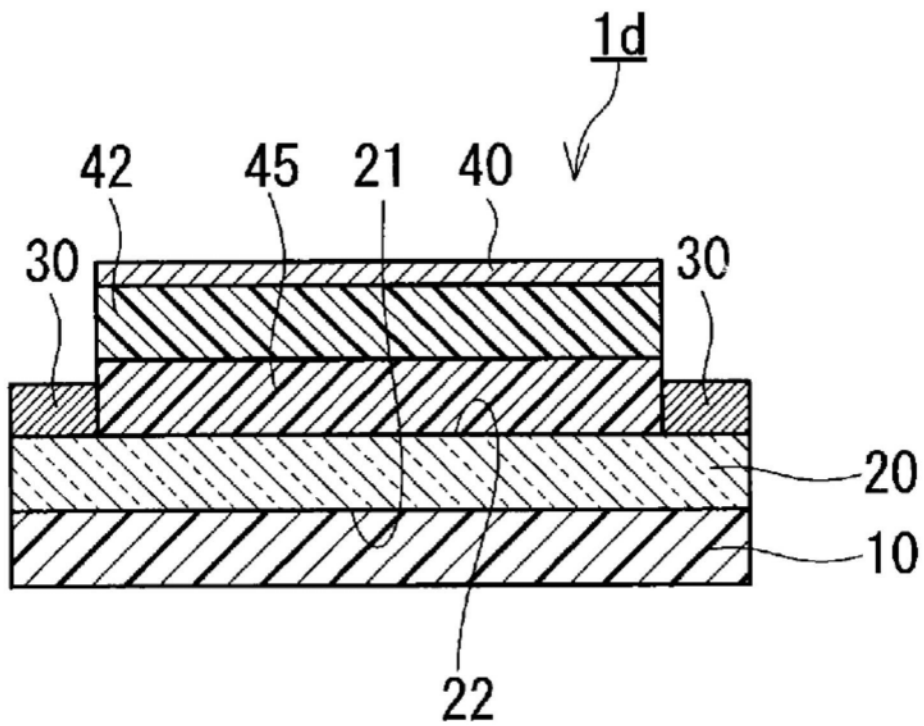


图4

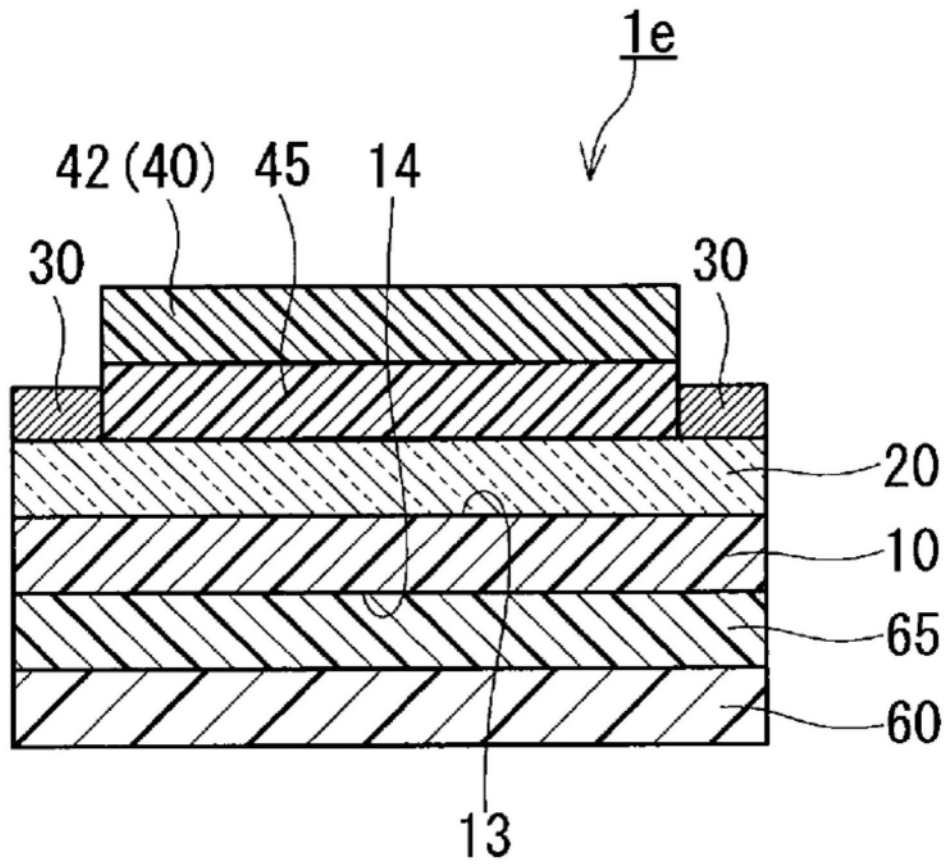


图5

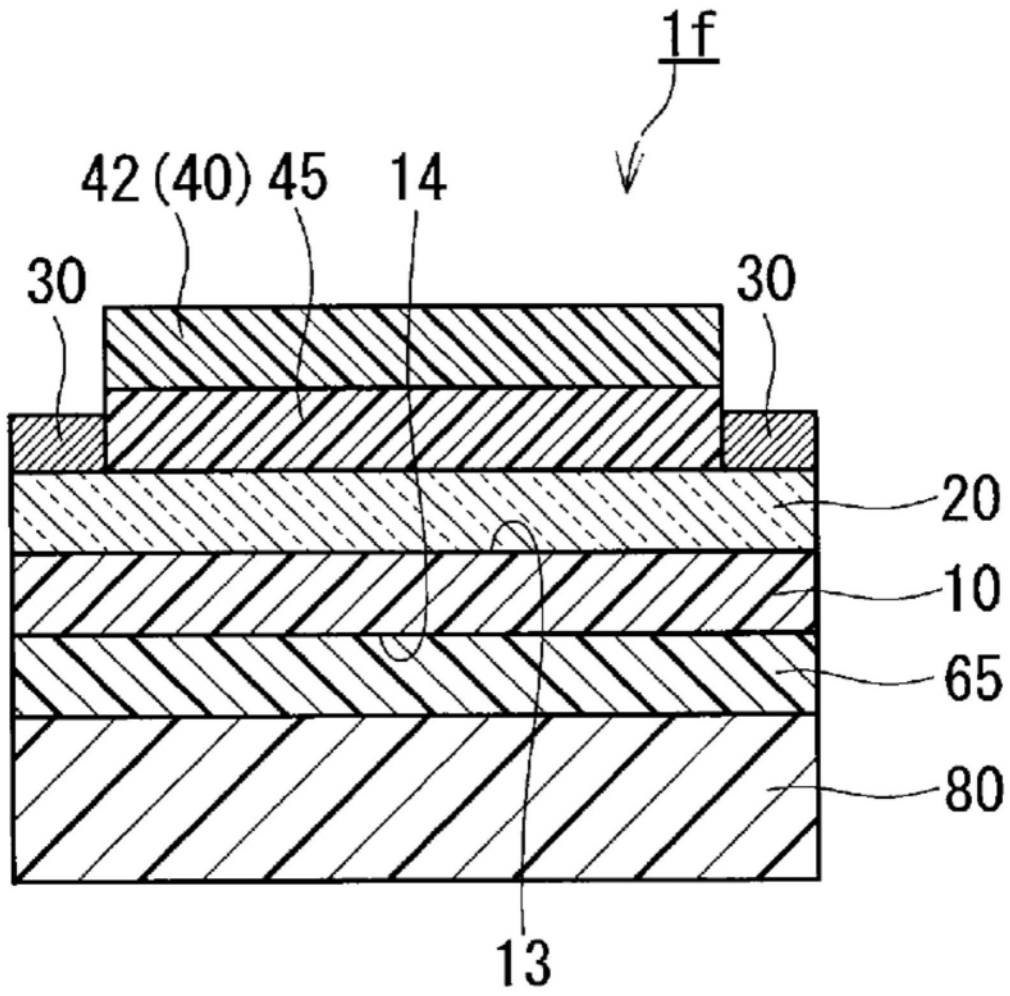


图6

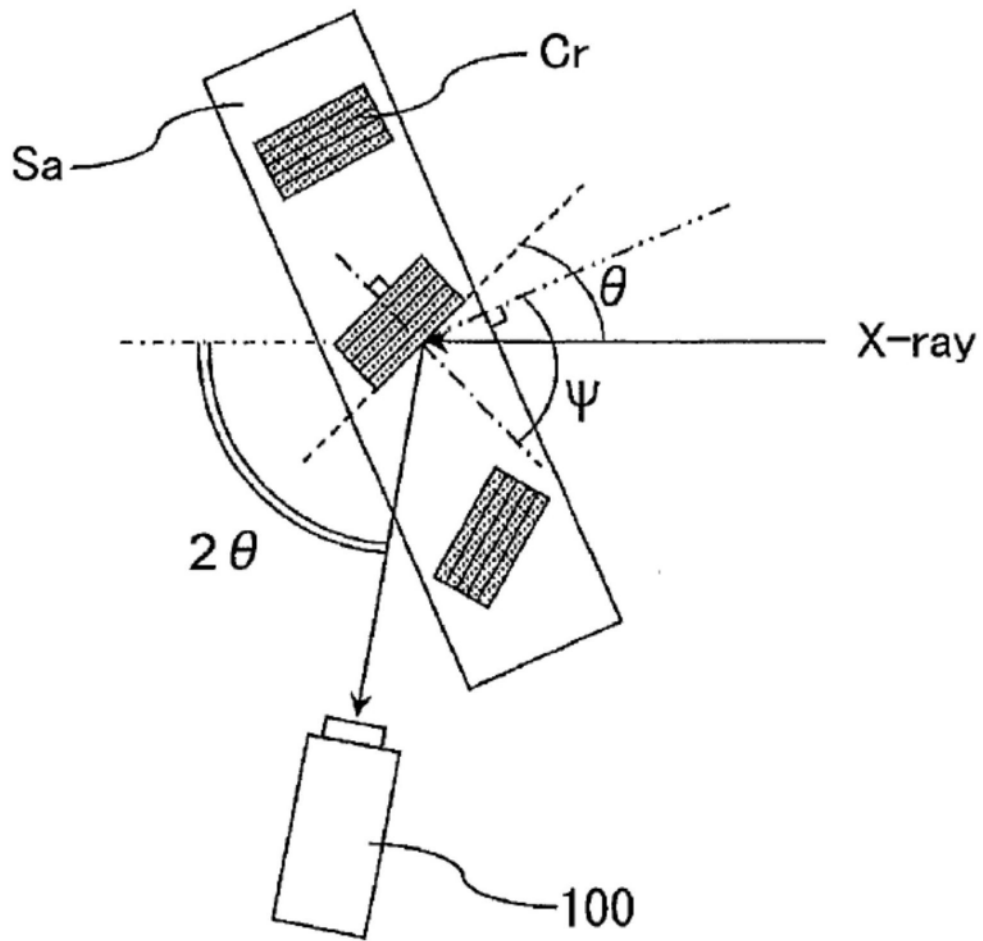


图7