



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109559842 A

(43)申请公布日 2019.04.02

(21)申请号 201811125171.1

(22)申请日 2018.09.26

(30)优先权数据

2017-186764 2017.09.27 JP

(71)申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72)发明人 竹下翔也 松本圭祐 安藤豪彦

(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)

G23C 14/58(2006.01)

权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54)发明名称

结晶化薄膜

(57)摘要

本发明提供一种结晶化薄膜,该结晶化薄膜具备透明薄膜基材及结晶化铟锡复合氧化物层。结晶化薄膜为通过将具备透明薄膜基材及非晶质铟锡复合氧化物层的非晶质薄膜在特定温度下结晶化而得到的特定温度结晶化薄膜。特定温度结晶化薄膜中的结晶化铟锡复合氧化物层的残余应力 σ_1 与通过将非晶质薄膜在110℃下结晶化而得到的110℃结晶化薄膜中的结晶化铟锡复合氧化物层的残余应力 σ_2 之差为150MPa以下。

1. 一种结晶化薄膜,其特征在于,具备透明薄膜基材及结晶化铟锡复合氧化物层,
所述结晶化薄膜为通过将具备透明薄膜基材及非晶质铟锡复合氧化物层的非晶质薄膜在特定温度下结晶化而得到的特定温度结晶化薄膜,

所述特定温度结晶化薄膜中的结晶化铟锡复合氧化物层的残余应力 σ_1 与通过将所述非晶质薄膜在110°C下结晶化而得到的110°C结晶化薄膜中的结晶化铟锡复合氧化物层的残余应力 σ_2 之差为150MPa以下。

2. 根据权利要求1所述的结晶化薄膜,其特征在于,

所述特定温度结晶化薄膜通过所述非晶质薄膜在所述特定温度下的加热,相对于所述非晶质薄膜发生了收缩,

所述110°C结晶化薄膜通过所述非晶质薄膜在110°C下的加热,相对于所述非晶质薄膜发生了收缩,

所述特定温度结晶化薄膜的收缩率SR1与所述110°C结晶化薄膜的收缩率SR2之差为0.05%以下。

3. 根据权利要求1所述的结晶化薄膜,其特征在于,所述特定温度结晶化薄膜及所述110°C结晶化薄膜在一定的拉伸载荷下从25°C及10%RH加热及加湿到85°C及85%RH时,均伸长,

所述特定温度结晶化薄膜的伸长率EP1与所述110°C结晶化薄膜的伸长率EP2之差为0.07%以下。

结晶化薄膜

技术领域

[0001] 本发明涉及结晶化薄膜。

背景技术

[0002] 以往,已知透明导电性薄膜具备通过结晶化而减小了电阻值的透明导电层,并包含于触摸面板中。

[0003] 例如,以往提出了如下透明导电性薄膜,其具备挠性透明基材、及形成于其上且包含进行了结晶化的铟·锡复合氧化物(结晶性ITO膜)的透明导电层,透明导电层的压缩残余应力为0.4~2GPa(例如,参照日本特开2016-179686号公报。)

[0004] 对于日本特开2016-179686号公报中记载的透明导电性薄膜,通过将压缩残余应力设为上述下限以上,从而提高了将透明导电性薄膜用于游戏机的触摸面板时的重载荷下的打点特性及耐弯曲性。

发明内容

[0005] 然而,在例如车载触摸面板的情况下,透明导电性薄膜暴露于高温高湿气氛中。但是,对于日本特开2016-179686号公报中记载的透明导电性薄膜,若暴露于高温高湿气氛,则有在较短时间内在透明导电层上产生裂纹(破裂)的不良情况。

[0006] 本发明提供即使暴露于高温高湿气氛,也能够抑制在较短的时间内产生损伤的结晶化薄膜。

[0007] 本发明(1)包括一种结晶化薄膜,其具备透明薄膜基材及结晶化铟锡复合氧化物层,前述结晶化薄膜为通过将具备透明薄膜基材及非晶质铟锡复合氧化物层的非晶质薄膜在特定温度下结晶化而得到的特定温度结晶化薄膜,前述特定温度结晶化薄膜中的结晶化铟锡复合氧化物层的残余应力 σ_1 与通过将前述非晶质薄膜在110°C下结晶化而得到的110°C结晶化薄膜中的结晶化铟锡复合氧化物层的残余应力 σ_2 之差为150MPa以下。

[0008] 本发明(2)包括根据(1)所述的结晶化薄膜,前述特定温度结晶化薄膜通过前述非晶质薄膜在前述特定温度下的加热,相对于前述非晶质薄膜发生了收缩,前述110°C结晶化薄膜通过前述非晶质薄膜在110°C下的加热,相对于前述非晶质薄膜发生了收缩,前述特定温度结晶化薄膜的收缩率SR1与前述110°C结晶化薄膜的收缩率SR2之差为0.05%以下。

[0009] 本发明(3)包括根据(1)或(2)所述的结晶化薄膜,前述特定温度结晶化薄膜及前述110°C结晶化薄膜在一定的拉伸载荷下从25°C及10%RH加热及加湿到85°C及85%RH时,均伸长,前述特定温度结晶化薄膜的伸长率EP1与前述110°C结晶化薄膜的伸长率EP2之差为0.07%以下。

[0010] 本发明的特定温度结晶化薄膜中的结晶化铟锡复合氧化物层的残余应力 σ_1 与通过将非晶质薄膜在110°C下结晶化而得到的110°C结晶化薄膜中的结晶化铟锡复合氧化物层的残余应力 σ_2 之差小为150MPa以下。

[0011] 因此,即使将本发明的特定温度结晶化薄膜暴露于高温高湿气氛,也能够抑制在

较短的时间内产生损伤。

附图说明

[0012] 图1A及图1B为示出本发明的结晶化薄膜的一实施方式的制造方法的工序截面图,图1A示出制造非晶质薄膜的第1工序,图1B示出制造结晶化薄膜的第2工序。

[0013] 图2A及图2B为图1A及图1B所示的结晶化薄膜的变形例(仅包含非晶质铟锡复合氧化物层及透明薄膜基材的结晶化薄膜)的制造方法的工序截面图,图2A示出制造非晶质薄膜的第1工序,图2B示出制造结晶化薄膜的第2工序。

[0014] 图3为用于说明在实施例中残余应力的计算中所用的X射线散射法中的角度 θ 及 Ψ 的示意图。

具体实施方式

[0015] <一实施方式>

[0016] 参照图1A及图1B对本发明的结晶化薄膜的一实施方式进行说明。

[0017] 图1A及图1B中,纸面上下方向为上下方向(厚度方向、第1方向),纸面上侧为上侧(厚度方向的一侧、第1方向的一侧),纸面下侧为下侧(厚度方向的另一侧、第1方向的另一侧)。另外,纸面左右方向及深度方向为与上下方向正交的面方向。具体而言,依据各图的方向箭头。

[0018] (结晶化薄膜)

[0019] 如图1B所示,结晶化薄膜11形成具有规定厚度的薄膜形状(包含片状),并沿面方向具有平坦的上表面及平坦的下表面。结晶化薄膜11例如为用于制作与玻璃层9及压敏粘接剂层8(后述)一起包含于图像显示装置的触摸面板用基材等的一个部件,即,不是图像显示装置。即,结晶化薄膜11为不含LCD模块等图像显示元件、玻璃层9、压敏粘接剂层8等,以部件自身流通、产业上可利用的器件。

[0020] 结晶化薄膜11例如朝向上侧依次具备抗粘连层4、透明薄膜基材2、硬涂层3、光学调整层5及结晶化铟锡复合氧化物层7。优选结晶化薄膜11仅包含抗粘连层4、透明薄膜基材2、硬涂层3、光学调整层5及结晶化铟锡复合氧化物层7。以下,依次对各层进行说明。

[0021] (透明薄膜基材)

[0022] 透明薄膜基材2为用于确保结晶化薄膜11的机械强度的透明的基材。具体而言,透明薄膜基材2与硬涂层3及光学调整层5一起支撑结晶化铟锡复合氧化物层7。

[0023] 需要说明的是,透明薄膜基材2将在后面详细叙述,其具有如图1B的箭头所示那样的向面方向内侧的收缩力,通过该收缩力,对结晶化铟锡复合氧化物层7赋予残余应力 σ_1 。

[0024] 透明薄膜基材2具有薄膜形状,并沿面方向具有平坦的上表面及平坦的下表面。

[0025] 透明薄膜基材2例如为具有挠性的透明薄膜。作为透明薄膜基材2的材料,没有特别限定,例如可列举出环烯烃系树脂、聚酯系树脂(聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等)、乙酸酯系树脂、聚醚砜系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚酰胺系树脂、聚酰亚胺系树脂、烯烃系树脂、(甲基)丙烯酸类树脂、聚氯乙烯系树脂、聚偏氯乙烯系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚乙烯醇系树脂、聚芳酯系树脂、聚苯硫醚系树脂等。

[0026] 作为透明薄膜基材2的材料,优选可列举出环烯烃系树脂。透明薄膜基材2的材料

为环烯烃系树脂时,能够将透明薄膜基材2制成各向同性的透明薄膜,能够对结晶化薄膜11赋予各向同性。

[0027] 透明薄膜基材2具有各向同性或双折射性。透明薄膜基材2优选具有各向同性。透明薄膜基材2的面内方向的双折射率例如为200以下,优选为150以下,另外,例如为0以上。

[0028] 透明薄膜基材2的厚度例如为100 μm 以下,优选为50 μm 以下,另外,例如为5 μm 以上,优选为15 μm 以上。

[0029] (硬涂层)

[0030] 硬涂层3为用于使结晶化薄膜11(或者后述的制造途中的非晶质薄膜1)不易产生擦伤的擦伤保护层。硬涂层3具有薄膜形状,例如,以接触透明薄膜基材2的上表面的方式配置于透明薄膜基材2的整个上表面。硬涂层3的材料例如为硬涂组合物。作为硬涂组合物,例如,可列举出日本特开2016-179686号公报中记载的混合物等。混合物例如含有丙烯酸类树脂、氨基甲酸酯系树脂等树脂(粘结剂树脂)。硬涂层3的厚度例如为0.1 μm 以上,优选为0.5 μm 以上,另外,例如为10 μm 以下,优选为5 μm 以下。

[0031] (光学调整层)

[0032] 光学调整层5为为了抑制结晶化铟锡复合氧化物层7中的透明电极图案的可视性、并确保结晶化薄膜11优异的透明性而对结晶化薄膜11的光学物性(例如,折射率)进行调整的层。

[0033] 光学调整层5具有薄膜形状,例如以接触硬涂层3的上表面的方式配置于硬涂层3的整个上表面。更具体而言,光学调整层5以与硬涂层3的上表面及结晶化铟锡复合氧化物层7的下表面接触的方式配置于硬涂层3与结晶化铟锡复合氧化物层7之间。光学调整层5的材料例如为光学调整组合物。作为光学调整组合物,例如可列举出日本特开2016-179686号公报中记载的混合物等。混合物例如含有丙烯酸类树脂等树脂(粘结剂树脂)且含有无机系或有机系的颗粒(优选氧化锆等无机系的颗粒)。光学调整层5的厚度例如为50nm以上,优选为100nm以上,另外,例如为800nm以下,优选为300nm以下。

[0034] (抗粘连层)

[0035] 抗粘连层4在将多个结晶化薄膜11(制造途中的非晶质薄膜1)沿厚度方向层叠的情况下等,对彼此接触的多个结晶化薄膜11的表面赋予抗粘连性。抗粘连层4成为结晶化薄膜11的最下表面。具体而言,抗粘连层4以接触透明薄膜基材2的下表面的方式配置于透明薄膜基材2的下表面整面。

[0036] 抗粘连层4的材料例如为抗粘连组合物。作为抗粘连组合物,例如可列举出日本特开2016-179686号公报中记载的混合物等。混合物例如含有丙烯酸类树脂等树脂(粘结剂树脂)且含有无机系或有机系的颗粒(优选苯乙烯系等有机系的颗粒)。抗粘连层4的厚度例如为0.1 μm 以上,优选为0.5 μm 以上,另外,例如为10 μm 以下,优选为5 μm 以下。

[0037] (结晶化铟锡复合氧化物层)

[0038] 结晶化铟锡复合氧化物层7为用于通过蚀刻等后续工序形成为透明电极图案的透明导电层。需要说明的是,将在后面进行叙述,结晶化铟锡复合氧化物层7为将非晶质铟锡复合氧化物层6(参照图1A)在特定温度下结晶化而成的结晶化层(特定温度结晶化层)。由于结晶化铟锡复合氧化物层7为结晶质,因此比较硬。结晶化铟锡复合氧化物层7隔着光学调整层5及硬涂层3被透明薄膜基材2支撑。

[0039] 结晶化铟锡复合氧化物层7为结晶化薄膜11的最上层,并具有薄膜形状,以接触光学调整层5的上表面的方式配置于光学调整层5的整个上表面。

[0040] 需要说明的是,对于结晶化铟锡复合氧化物层7,将在后面详细叙述,其基于图1B的箭头所示那样的透明薄膜基材2的收缩力,具有残余应力 σ_1 。

[0041] 结晶化铟锡复合氧化物层7的材料为结晶质的铟锡复合氧化物(ITO)。ITO为包含铟(In)和锡(Sn)作为必须成分的复合氧化物。具体而言,ITO含有氧化锡(SnO_2)及氧化铟(In_2O_3)作为主成分。氧化锡的含有比例相对于氧化锡及氧化铟的合计量例如为0.5质量%以上,优选为3质量%以上,另外,例如为15质量%以下,优选为13质量%以下。氧化铟的含有比例为上述合计量中的氧化锡的含有比例的剩余部分。需要说明的是,ITO还可以包含除了主成分(必须成分)以外的追加成分,具体而言为Zn、Ga、Sb、Ti、Si、Zr、Mg、Al、Au、Ag、Cu、Pd、W、Fe、Pb、Ni、Nb、Cr、Ga等追加成分。

[0042] 结晶化铟锡复合氧化物层7的厚度例如为10nm以上,优选为20nm以上,另外,例如为100nm以下,优选为35nm以下。

[0043] 结晶化铟锡复合氧化物层7的表面电阻例如为 $200\ \Omega/\square$ 以下,优选为 $150\ \Omega/\square$ 以下,另外,例如为 $10\ \Omega/\square$ 以上。结晶化铟锡复合氧化物层7的表面电阻通过四端子法来测定。

[0044] (结晶化透明导电性薄膜的制造方法)

[0045] 接着,参照图1A及图1B对制造结晶化薄膜11的方法进行说明。

[0046] 该方法中,首先,如图1A所示,制造非晶质薄膜1(第1工序),其后,如图1B所示,将非晶质薄膜1结晶化,制造结晶化薄膜11(第2工序)。

[0047] (第1工序)

[0048] 在第1工序中,制造非晶质薄膜1。

[0049] 非晶质薄膜1如图1A所示,非晶质薄膜1朝向上侧依次具备抗粘连层4、透明薄膜基材2、硬涂层3、光学调整层5及非晶质铟锡复合氧化物层6。优选结晶化薄膜11仅包含抗粘连层4、透明薄膜基材2、硬涂层3、光学调整层5及非晶质铟锡复合氧化物层6。

[0050] 图1A所示的非晶质薄膜1中的抗粘连层4、透明薄膜基材2、硬涂层3及光学调整层5与图1B所示的这些层相同。

[0051] 非晶质铟锡复合氧化物层6为结晶化铟锡复合氧化物层7的结晶化前的非晶质层。由于非晶质铟锡复合氧化物层6为非晶质,因此比较软(柔软)。非晶质铟锡复合氧化物层6的材料及厚度与结晶化铟锡复合氧化物层7中所例示出的相同。非晶质铟锡复合氧化物层6的表面电阻值例如超过 $200\ \Omega/\square$ 、进而为 $250\ \Omega/\square$ 以上,进而为 $300\ \Omega/\square$ 以上,另外,例如为 $500\ \Omega/\square$ 以下。非晶质铟锡复合氧化物层6的表面电阻通过四端子法来测定。

[0052] 非晶质薄膜1的制造方法没有特别限定,例如,首先,准备透明薄膜基材2,接着,对透明薄膜基材2依次配置硬涂层3、抗粘连层4、光学调整层5及非晶质铟锡复合氧化物层6。具体而言,在透明薄膜基材2的上下两面分别涂布硬涂组合物的稀释液及抗粘连组合物的稀释液,进行干燥后,通过紫外线照射,使硬涂组合物及抗粘连组合物各自固化。由此,分别在透明薄膜基材2的上下两面各自形成硬涂层3及抗粘连层4。其后,将光学调整组合物的稀释液涂布于硬涂层3的上表面,干燥后,通过紫外线照射,使光学调整组合物固化。由此,形成光学调整层5。

[0053] 其后,通过例如溅射法等光学调整层5的上表面设置非晶质铟锡复合氧化物层6。需要说明的是,非晶质铟锡复合氧化物层6隔着光学调整层5及硬涂层3被透明薄膜基材2支撑。需要说明的是,非晶质铟锡复合氧化物层6在无负荷下(详细而言为不具有面方向的应力)被透明薄膜基材2支撑。

[0054] 另外,可以通过例如辊对辊(roll to roll)方式对透明薄膜基材2设置各层,或者也可以通过分批方式(单片方式)设置所述层的一部分或全部。

[0055] (第2工序)

[0056] 在第2工序中,如图1B所示,将非晶质薄膜1在特定温度下加热,使非晶质铟锡复合氧化物层6结晶化。

[0057] 加热可以使用例如红外线加热器、烘箱等来实施。

[0058] 特定温度即加热温度例如为110℃以上,优选超过110℃,更优选为115℃以上,进一步优选为120℃以上,特别优选为125℃以上,另外,例如不足150℃,优选为145℃以下,更优选为140℃以下,进一步优选为135℃以下,特别优选为130℃以下。加热时间根据加热温度来适宜决定,例如为5分钟以上,优选为10分钟以上、更优选为15分钟以上、进一步优选为20分钟以上。特别优选为25分钟以上,另外,例如为5小时以下,优选为1小时以下、优选为50分钟以下、更优选为45分钟以下、进一步优选为40分钟以下。

[0059] 加热比上述条件严苛时(具体而言,加热温度超过上述上限温度时、和/或、加热时间超过上述上限时),若结晶化薄膜11暴露于高温高湿气氛下,则有时不能抑制在较短的时间内产生裂纹等损伤。

[0060] 另一方面,加热比上述条件温和(缓慢)时(具体而言,加热温度低于上述下限温度时、和/或、加热时间小于上述下限时间时),有时不能可靠地将非晶质铟锡复合氧化物层6结晶化而得到结晶化铟锡复合氧化物层7。特别是加热温度低于110℃时,有时不能可靠地将非晶质铟锡复合氧化物层6结晶化而可靠地得到结晶化铟锡复合氧化物层7。换言之,在第2工序中,用于将非晶质铟锡复合氧化物层6结晶化从而制造结晶化铟锡复合氧化物层7的最低加热温度例如为110℃。

[0061] 另外,加热在上述条件的范围内时,能够将后面详细叙述的残余应力之差、收缩率之差、伸长率之差设为期望的范围。

[0062] 由此,如图1B所示,非晶质铟锡复合氧化物层6被结晶化,形成结晶化铟锡复合氧化物层7。这样,得到朝向上侧依次具备抗粘连层4、透明薄膜基材2、硬涂层3、光学调整层5及结晶化铟锡复合氧化物层7的结晶化薄膜11。结晶化薄膜11为将非晶质薄膜1在特定温度下加热而成的特定温度结晶化薄膜11A。特定温度结晶化薄膜11A中,结晶化铟锡复合氧化物层7为将非晶质铟锡复合氧化物层6在特定温度下结晶化而成的特定温度结晶化层7A。

[0063] 其后,例如,通过放置冷却等,将结晶化薄膜11冷却。冷却温度通常为常温(例如,20~30℃、具体而言为25℃左右或室温)。

[0064] 这样制造的结晶化薄膜11用于以下说明的用途。

[0065] (透明导电性薄膜的用途)

[0066] 在结晶化薄膜11中,借助压敏粘接剂层8将由图1B的虚线所示的玻璃层9粘接于结晶化铟锡复合氧化物层7的上表面,从而可以保护结晶化薄膜11的上表面。结晶化铟锡复合氧化物层7包含于结晶化薄膜层叠体10中。结晶化薄膜层叠体10朝向上侧依次具备抗粘连

层4、透明薄膜基材2、硬涂层3、光学调整层5、结晶化铟锡复合氧化物层7、压敏粘接剂层8及玻璃层9。

[0067] 结晶化薄膜层叠体10例如包含于图像显示装置中。

[0068] 另外,这样的图像显示装置例如用于车载用途等。

[0069] (非晶质薄膜的加热、结晶化薄膜的冷却、及结晶化薄膜的加热加湿)

[0070] 接着,对起因于非晶质薄膜1的加热及结晶化薄膜11的冷却的结晶化铟锡复合氧化物层7的残余应力及结晶化薄膜11的收缩和在一定的拉伸载荷下将结晶化薄膜11加热加湿时的伸长详细地进行说明。

[0071] [1]第1工序后、第2工序前的非晶质薄膜

[0072] 如图1A所示,通过第1工序制造的非晶质薄膜1中,非晶质铟锡复合氧化物层6及透明薄膜基材2所暴露的气氛通常为常温。因此,透明薄膜基材2及非晶质铟锡复合氧化物层6彼此均没有收缩及伸长。因此,非晶质铟锡复合氧化物层6不具有残余应力。

[0073] 需要说明的是,常温气氛下的水蒸气浓度比较低,例如,在20℃下为17g/m³、在25℃下为23g/m³、在30℃下为30g/m³,因此水蒸气浓度的范围为17g/m³~30g/m³左右。因此,在这样低的湿度(低湿或常湿)气氛下,实质上不会给非晶质铟锡复合氧化物层6及透明薄膜基材2带来影响(劣化等)。

[0074] [2]第2工序中的非晶质薄膜的加热

[0075] 接着,在第2工序中,通过加热,透明薄膜基材2如图1A的箭头所示那样朝向面方向外侧伸长(膨胀)。

[0076] 与此同时,在加热途中,非晶质铟锡复合氧化物层6由于为非晶质,因此比较软(柔软),因此随着透明薄膜基材2的伸长,如图1A所示,朝向面方向外侧伸长(追随)。因此,通过第2工序的加热,非晶质铟锡复合氧化物层6结晶化而成的结晶化铟锡复合氧化物层7不具有残余应力。

[0077] [3]第2工序中的结晶化薄膜的冷却

[0078] 其后,将结晶化薄膜11冷却到常温。这样,如图1B的实线箭头所示,透明薄膜基材2朝向面方向内侧大幅收缩。另一方面,结晶化铟锡复合氧化物层7由于为结晶质、且比较(与非晶质铟锡复合氧化物层6相比)硬,因此不完全追随透明薄膜基材2。具体而言,结晶化铟锡复合氧化物层7与透明薄膜基材2的收缩相比较小地收缩。因此,在结晶化铟锡复合氧化物层7产生朝向面方向内侧的残余应力 σ_1 。

[0079] 冷却后的结晶化薄膜11(透明薄膜基材2)的尺寸(具体而言为图1B中的长度L1)相对于加热前的非晶质薄膜1(透明薄膜基材2)的尺寸(具体而言,图1A中的长度L0)变小。即,结晶化薄膜11相对于非晶质薄膜1发生了收缩。对于结晶化薄膜11的收缩量(L1-10),若非晶质薄膜1的加热温度(特定温度)高,则会增大,若非晶质薄膜1的加热温度(特定温度)低,则会减小。

[0080] [4]高温高湿气氛下的结晶化薄膜

[0081] 其后,所制造的结晶化薄膜11在用于上述车载用途的情况下,被暴露于高温高湿气氛下。温度(高温)例如为40℃以上、进而为50℃以上、进而为60℃以上、进而为70℃以上,另一方面,另外,例如不足110℃(后述最低加热温度)、进而为105℃以下、进而为100℃以下。需要说明的是,该一实施方式中,未假定超过上述温度(高温)的上限的方式(用途)。湿

度(高湿)例如为60%RH以上,优选为70%RH以上,另外,例如为90%RH以下,优选为95%RH以下。

[0082] 如图1B的点划线箭头所示,暴露于上述高温高湿气氛下的透明薄膜基材2朝面方向向外侧稍微伸长(再伸长)。需要说明的是,暴露于高温高湿气氛下的结晶化薄膜11也随着透明薄膜基材2的稍微伸长而发生稍微伸长(再伸长)。

[0083] 具体而言,参照图1B的点划线箭头那样,暴露于高温高湿气氛下的透明薄膜基材2相对于第2工序中基于加热的透明薄膜基材2的伸长(参照图1A的箭头),较小地伸长(再伸长)。

[0084] 需要说明的是,高温高湿气氛下的透明薄膜基材2的再伸长的程度(参照图1A的箭头)比第2工序中的基于加热的透明薄膜基材2的伸长的程度(参照图1B的点划线箭头)小是由于再伸长的高温不足110℃(第2工序的最低加热温度)。

[0085] 另一方面,结晶化铟锡复合氧化物层7为结晶质并且较硬、基本不伸长,因此结晶化铟锡复合氧化物层7所具有的残余应力 σ_1 稍微被缓和(应力缓和)。但是,上述应力缓和后,结晶化铟锡复合氧化物层7还依然具有残余应力 σ_1' 。

[0086] 进而,用于上述用途的结晶化薄膜11(特别是透明薄膜基材2)被暴露于比在第2工序刚结束后且用于上述用途前的结晶化薄膜11所暴露的水蒸气(常温下为 $17\text{g}/\text{m}^3 \sim 30\text{g}/\text{m}^3$ 左右)明显更大量的水蒸气中(在85℃、85%RH下为约 $300\text{g}/\text{m}^3$)。这样,结晶化薄膜11由于长时间的、应力缓和后的残余应力 σ_1' 、基于大量的水蒸气的暴露、以及它们的相互作用,容易劣化,呈结晶化铟锡复合氧化物层7中容易产生裂纹等损伤的状态。

[0087] 需要说明的是,水蒸气与结晶化铟锡复合氧化物层7直接接触,但对透明薄膜基材2例如通过抗粘连层4而接触透明薄膜基材2。

[0088] 需要说明的是,随着上述透明薄膜基材2的伸缩,硬涂层3、抗粘连层4及光学调整层5均发生伸缩(追随)。因此,硬涂层3、抗粘连层4及光学调整层5对结晶化铟锡复合氧化物层7的作用(课题及效果)没有实质上的影响。

[0089] [5]特定温度及最低加热温度(110℃)下的结晶化与裂纹的关系

[0090] 如上所述,结晶化铟锡复合氧化物层7的裂纹由应力缓和后的残余应力 σ_1' 和基于大量的水蒸气的暴露所导致。若考虑结晶化薄膜11的用途及层构成,则无法防止基于大量的水蒸气的暴露。因此,着眼于应力缓和后的残余应力 σ_1' 的减小,对以下的各物性进行研究。

[0091] (i) 残余应力

[0092] 首先,为了减小应力缓和后的残余应力 σ_1' ,减小第2工序刚结束后的结晶化铟锡复合氧化物层7的残余应力 σ_1 即可。

[0093] 产生残余应力 σ_1 的第2工序包含加热工序作为必须工序,但过低地设定加热工序中的加热温度(特定温度)时,如上述“(第2工序)”中详细叙述那样,不能将非晶质铟锡复合氧化物层6结晶化,因此可以最低地设定的加热温度、即最低加热温度为110℃。这样,设定通过将非晶质薄膜1在110℃下结晶化而得到的结晶化薄膜11即110℃结晶化薄膜11B的残余应力 σ_2 作为最小残余应力,并减小残余应力 σ_1 与最小残余应力 σ_2 之差即可。

[0094] 具体而言,结晶化薄膜11的结晶化铟锡复合氧化物层7的残余应力 σ_1 与110℃结晶化薄膜11B中的结晶化铟锡复合氧化物层7的最小残余应力 σ_2 之差为150MPa以下,优选不足

150MPa、更优选为145MPa以下。另外,残余应力 σ_1 与最小残余应力 σ_2 之差例如为0MPa以上,优选超过0MPa、更优选为10MPa以上。

[0095] 残余应力 σ_1 与最小残余应力 σ_2 之差超过上述上限时,不能抑制在高温高湿气氛下,在较短的时间内在结晶化铟锡复合氧化物层7中产生裂纹等损伤。

[0096] 另一方面,残余应力 σ_1 与最小残余应力 σ_2 之差超过上述下限时,结晶化铟锡复合氧化物层7成为非晶质铟锡复合氧化物层6可靠地进行结晶化而成的结晶质。

[0097] 残余应力基于例如日本特开2016-179686号公报的实施例的“评价方法”栏的记载而算出,更具体的测定方法及测定条件记载在后面的实施例中。

[0098] (ii) 收缩率

[0099] 另外,如上述的[3]中所记载那样,冷却后的结晶化薄膜11相对于加热前的非晶质薄膜1(透明薄膜基材2)发生了收缩,且结晶化薄膜11具有收缩率SR1。若减小该收缩率SR1,则能够减小上述的(i)中记载的第2工序刚结束后的结晶化铟锡复合氧化物层7的残余应力 σ_1 ,能够减小应力缓和后的残余应力 σ_1' 。

[0100] 但是,如上述的[3]中所记载那样,加热工序中的加热温度低时,收缩率SR1会减小,但若过低地设定加热温度(特定温度),则不能将非晶质铟锡复合氧化物层6结晶化。因此,设定110℃结晶化薄膜11B的收缩率SR2作为最小收缩率,并减小收缩率SR1与最小收缩率SR2之差即可。

[0101] 具体而言,结晶化薄膜11的收缩率SR1与110℃结晶化薄膜11B的最小收缩率SR2之差例如为0.05%以下,优选不足0.05%、更优选为0.04%以下、进一步优选为0.03%以下。另外,收缩率SR1与最小收缩率SR2之差例如为0%以上,优选超过0%、更优选为0.001%以上、更优选为0.01%以上、进一步优选为0.02%以上、特别优选为0.025%以上。

[0102] 收缩率SR1与最小收缩率SR2之差低于上述上限时,能够抑制在高温高湿气氛下、在较短的时间内在结晶化铟锡复合氧化物层7中产生裂纹等损伤。

[0103] 另一方面,收缩率SR1与最小收缩率SR2之差超过上述下限时,结晶化铟锡复合氧化物层7成为非晶质铟锡复合氧化物层6可靠地进行结晶化而成的结晶质。

[0104] 收缩率的详细的测定方法及测定条件记载在后面的实施例中。

[0105] (iii) 将气氛从常温常湿变动为高温高湿时的、一定的拉伸载荷下的结晶化薄膜的伸长率

[0106] 另外,考量一定的拉伸载荷下及高温气氛下的结晶化铟锡复合氧化物层7的伸长率与[4]中记载的结晶化铟锡复合氧化物层7的应力缓和的关系。

[0107] 结晶化薄膜11在一定的拉伸载荷下,将气氛从常温常湿变动为高温高湿时,也如图1B的点划线箭头所示,沿拉伸方向伸长(再伸长)。因此,变动后的结晶化薄膜11具有伸长率EP1。而且,若结晶化薄膜11的伸长率EP1增大,则鉴于[4]的记载,结晶化铟锡复合氧化物层7的应力缓和会增大。应力缓和增大时,能够抑制在高温高湿下在较短的时间内在结晶化铟锡复合氧化物层7中产生裂纹等损伤。因此,使伸长率EP1增大即可。

[0108] 而且,设定将气氛从常温常湿变动为高温高湿时的110℃结晶化薄膜11B的伸长率EP2作为最大伸长率,减小伸长率EP1与最大伸长率EP2之差即可。

[0109] 此处,伸长率EP1为,对长度150mm、宽度10mm的结晶化薄膜11沿长度方向施加20mN的一定的拉伸载荷,将所述结晶化薄膜11所暴露的气氛从25℃及10%RH加热及加湿到85℃

及85%RH时,结晶化薄膜11沿长度方向(拉伸方向)伸长(拉伸)时的伸长率。另外,最大伸长率EP2为,对长度150mm、宽度10mm的110℃结晶化薄膜11B沿长度方向(拉伸方向)施加20mN的一定的拉伸载荷,将所述110℃结晶化薄膜11B所暴露的气氛从25℃及10%RH加热及加湿到85℃及85%RH时,110℃结晶化薄膜11B沿拉伸方向伸长(拉伸)时的伸长率。伸长率EP1及最大伸长率EP2的详细的测定方法及测定条件记载在实施例1中。

[0110] 而且,结晶化薄膜11的伸长率EP1与110℃结晶化薄膜11B的最大伸长率EP2之差例如为0.07%以下,优选为0.04%以下、更优选为0.03%以下。

[0111] 伸长率EP1与最大伸长率EP2之差为上述上限以下时,能够抑制在高温高湿气氛下、在较短的时间内在结晶化铟锡复合氧化物层7中产生裂纹等损伤。

[0112] (作用效果)

[0113] 而且,该一实施方式中,图1B所示的结晶化薄膜11(特定温度结晶化薄膜11A)中的结晶化铟锡复合氧化物层7的残余应力 σ_1 与通过将非晶质薄膜1在110℃下结晶化而得到的110℃结晶化薄膜11B中的结晶化铟锡复合氧化物层7的最小残余应力 σ_2 之差小,为150MPa以下。

[0114] 因此,即使将结晶化薄膜11暴露于高温高湿气氛中,也能够抑制在较短的时间内产生裂纹等损伤。

[0115] 另外,该一实施方式中,结晶化薄膜11(特定温度结晶化薄膜11A)的收缩率SR1与110℃结晶化薄膜11B的最小收缩率SR2之差小而为0.05%以下时,能够减小结晶化铟锡复合氧化物层7的残余应力 σ_1 。因此,即使将结晶化薄膜11暴露于高温高湿气氛,也能够抑制在较短的时间内产生裂纹等损伤。

[0116] 另外,该一实施方式中,在一定的拉伸载荷下将气氛从25℃及10%RH加热及加湿到85℃及85%RH时的结晶化薄膜11(特定温度结晶化薄膜11A)伸长率EP1与在一定的拉伸载荷下将气氛从25℃及10%RH加热及加湿到85℃及85%RH时的110℃结晶化薄膜11B的最大伸长率EP2之差小而为0.07%以下时,能够大幅地对将气氛变动为高温高湿时的结晶化铟锡复合氧化物层7进行应力缓和。因此,即使将结晶化薄膜11暴露于高温高湿气氛,也能够抑制在较短的时间内产生裂纹等损伤。

[0117] <变形例>

[0118] 在变形例中,对与上述一实施方式同样的构件及工序标注相同参照符号,省略其详细的说明。

[0119] 如图2A所示,非晶质薄膜1不具备硬涂层3(参照图1A)、光学调整层5(参照图1A)及抗粘连层4(参照图1A),且依次具备透明薄膜基材2及非晶质铟锡复合氧化物层6。非晶质薄膜1优选仅包含透明薄膜基材2及非晶质铟锡复合氧化物层6。

[0120] 如图2B所示,在第2工序后,制造依次具备透明薄膜基材2及结晶化铟锡复合氧化物层7的结晶化薄膜11。结晶化薄膜11优选仅包含透明薄膜基材2及结晶化铟锡复合氧化物层7。

[0121] 虽然未图示,但在非晶质薄膜1中可以在透明薄膜基材2的上下两侧设置有非晶质铟锡复合氧化物层6。结晶化铟锡复合氧化物层7在结晶化薄膜11中可以设置于透明薄膜基材2的上下两侧。

[0122] 实施例

[0123] 以下示出实施例及比较例,更具体地对本发明进行说明。需要说明的是,本发明并不受实施例及比较例任何限定。以下的记载中所用的配混比例(含有比例)、物性值、参数等具体的数值可以用上述的“具体实施方式”中记载的、与它们相对应的配混比例(含有比例)、物性值、参数等该记载的上限值(定义为“以下”、“不足”的数值)或下限值(定义为“以上”、“超过”的数值)来代替。另外,各例中,份、%均为质量基准。

[0124] 比较例1

[0125] 参照图1A,首先,准备具有各向同性的(不具有双折射性的)透明薄膜基材2。具体而言,准备环烯烃系树脂基材(COP薄膜、厚度 $40\mu\text{m}$ 、Zeon Corporation制、“ZEONOR”(注册商标)、面内的双折射率 0.0001)直接作为透明薄膜基材2。

[0126] 接着,在透明薄膜基材2的上表面涂布包含粘结剂树脂(氨基甲酸酯系多官能聚丙烯酸酯、商品名“UNIDIC”、DIC株式会社制)的硬涂组合物的稀释液,并且在透明薄膜基材2的下表面涂布含有粘结剂树脂(氨基甲酸酯系多官能聚丙烯酸酯、商品名“UNIDIC”、DIC株式会社制)和颗粒(交联丙烯酸类·苯乙烯系树脂颗粒、商品名“SSX105”、直径 $3\mu\text{m}$ 、积水树脂株式会社制)的抗粘连组合物的稀释液,接着,使它们干燥后,对透明薄膜基材2的两面照射紫外线,使硬涂组合物及抗粘连组合物固化。由此,在透明薄膜基材2的上表面形成厚度 $1\mu\text{m}$ 的硬涂层3,在透明薄膜基材2的下表面形成厚度 $1\mu\text{m}$ 的抗粘连层4。

[0127] 接着,在硬涂层3的上表面涂布含有氧化锆颗粒和紫外线固化性树脂(丙烯酸类树脂)的光学调整组合物的稀释液(“OPSTAR Z7412”、JSR公司制、折射率 1.62),在 80°C 下干燥3分钟后,照射紫外线。由此,在硬涂层3的上表面形成厚度 $0.1\mu\text{m}$ 的光学调整层5。由此,得到包含抗粘连层4、透明薄膜基材2、硬涂层3及光学调整层5的层叠体。

[0128] 其后,通过溅射在光学调整层5的上表面形成厚度 25nm 的非晶质铟锡复合氧化物层6作为非晶质铟锡复合氧化物层6。详细而言,首先,在平行平板型的卷取式磁控溅射装置上安装以 $70:30$ 的重量比含有氧化铟(In_2O_3)及氧化锡(SnO_2)的烧结体靶,边输送层叠体,边通过真空排气,进行真空排气直到水的分压变为 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 为止。其后,调整氩气及氧气的导入量,以输出 12.5kW 、通过DC溅射在光学调整层5的上表面形成厚度 25nm 的非晶质铟锡复合氧化物层6。需要说明的是,通过四端子法测定非晶质铟锡复合氧化物层6的表面电阻,结果为 $340\Omega/\square$ 。

[0129] 由此,制造如图1A所示依次具备抗粘连层4、透明薄膜基材2、硬涂层3、光学调整层5及非晶质铟锡复合氧化物层6的非晶质薄膜1。

[0130] 其后,将非晶质薄膜1在 150°C 下加热30分钟,从而将非晶质铟锡复合氧化物层6结晶化,制备结晶化铟锡复合氧化物层7。由此,制造如图1B所示具备抗粘连层4、透明薄膜基材2、硬涂层3、光学调整层5及结晶化铟锡复合氧化物层7的结晶化薄膜11。通过四端子法测定结晶化铟锡复合氧化物层7的表面电阻,结果为 $100\Omega/\square$ 。

[0131] 实施例1及实施例2

[0132] 按照表1的记载,将非晶质铟锡复合氧化物层6的结晶化温度变更为特定温度,除此以外,与比较例1同样地处理,制造结晶化薄膜11。

[0133] 需要说明的是,实施例2及实施例4的结晶化薄膜11由于结晶化温度为 110°C ,因此为 110°C 结晶化薄膜11B。

[0134] 比较例2

[0135] 代替具有各向同性的(不具有双折射性的)透明薄膜基材2,准备具有双折射性的(不具有各向同性的)透明薄膜基材2,除此以外,与比较例1同样地处理,制造非晶质薄膜1,接着,制造结晶化薄膜11。

[0136] 具体而言,对环烯烃系树脂基材(COP薄膜、厚度40 μm 、Zeon Corporation制、“ZEONOR”(注册商标))进行拉伸,准备面内的双折射率为140的透明薄膜基材2。

[0137] 实施例3及实施例4

[0138] 按照表1的记载,变更非晶质铟锡复合氧化物层6的结晶化温度(非晶质薄膜1的加热温度),除此以外,与比较例2同样地处理,制造结晶化薄膜11。

[0139] 需要说明的是,实施例4的结晶化薄膜11由于是将非晶质薄膜1在110 $^{\circ}\text{C}$ 下结晶化而得到的,因此相当于110 $^{\circ}\text{C}$ 结晶化薄膜11B。

[0140] 评价

[0141] 对下述的各项目进行评价。将其结果记载于表1。

[0142] (残余应力 σ)

[0143] 通过X射线散射法,由结晶化铟锡复合氧化物层7的晶格应变间接求出各实施例及各比较例的结晶化铟锡复合氧化物层7的残余应力 σ_1 。

[0144] 利用粉末X射线衍射装置(Rigaku Corporation制),在测定散射角 $2\theta=59\sim 62^{\circ}$ 的范围内每隔0.04 $^{\circ}$ 测定衍射强度。各测定角度的累积时间(曝光时间)设为100秒。

[0145] 然后,由所得衍射图像的峰(铟锡复合氧化物的(622)面的峰)角 2θ 、及X射线源的波长 λ ,算出结晶化铟锡复合氧化物层7的晶格间隔 d ,基于 d 算出晶格应变 ε 。计算时利用下述式(1)、(2)。

$$[0146] \quad 2d \sin\theta = \lambda \quad \dots (1)$$

$$[0147] \quad \varepsilon = (d-d_0)/d_0 \quad \dots (2)$$

[0148] λ 为X射线源(CuK α 线)的波长(=0.15418nm), d_0 为无应力状态的铟锡复合氧化物的晶格间距(=0.15241nm)。需要说明的是, d_0 为从ICDD(国际衍射数据中心,The International Centre for Diffraction Data)数据库获得的值。

[0149] 对图3所示的薄膜面法线与铟锡复合氧化物的结晶面法线所成的角 Ψ 为45 $^{\circ}$ 、50 $^{\circ}$ 、55 $^{\circ}$ 、60 $^{\circ}$ 、65 $^{\circ}$ 、70 $^{\circ}$ 、77 $^{\circ}$ 、90 $^{\circ}$ 的各个角度实施上述的X射线衍射测定,算出各个角 Ψ 的晶格应变 ε 。需要说明的是,薄膜面法线与铟锡复合氧化物的结晶面法线所成的角 Ψ 通过以TD方向(与MD方向正交的方向)为旋转轴中心,使结晶化铟锡复合氧化物层7旋转来调整。结晶化铟锡复合氧化物层7的面内方向的残余应力 σ_1 由对 $\sin^2\Psi$ 与晶格应变 ε 的关系作图而成的直线的斜率、通过下述式(3)来求出。

$$[0150] \quad \varepsilon = \frac{1+\nu}{E} \sigma \sin^2\Psi - \frac{2\nu}{E} \sigma \quad \dots (3)$$

[0151] 上述式中, E 为铟锡复合氧化物的杨氏模量(116GPa)、 ν 为泊松比(0.35)。这些值为D.G.Neerinckand T.J.Vink,“Depthprofiling of thin ITO films by grazing incidence X-ray diffraction”,Thin Solid Films,278(1996),PP 12-17.中所记载的已知的实测值。

[0152] 对于实施例2及4,求出残余应力作为最小残余应力 σ_2 。

[0153] (收缩率SR)

[0154] 对各实施例及各比较例中的第2工序刚结束后的结晶化薄膜11的MD方向的收缩率SR1进行评价。

[0155] 具体而言,首先,将图1A所示的制造途中的非晶质薄膜1切成宽度100mm、长度100mm(试验片),在MD方向每80mm标记记号,利用奥林巴斯数码式小型测定显微镜STM5(奥林巴斯光学工业株式会社制)精密地测定MD方向的长度(mm)。其后,在表1中记载的结晶化条件下进行加热,制造具备结晶化铟锡复合氧化物层7的结晶化薄膜11。

[0156] 其后,将结晶化薄膜11在25℃(常温)下放置冷却1小时后,再次测定结晶化薄膜11的MD方向的长度。

[0157] 然后,基于下述式,算出收缩率SR1。

[0158] 收缩率SR1(%) = $\frac{[\text{加热前的记号间的MD方向长度(mm)} - \text{加热后的记号间的MD方向长度(mm)}]}{\text{加热前的记号间的MD方向长度(mm)}} \times 100$

[0159] 另外,对实施例2及实施例4,算出收缩率作为最小收缩率SR2。

[0160] (将气氛从25℃及10%RH变动为85℃、85%RH时的、一定的拉伸载荷下的结晶化薄膜的伸长率EP)

[0161] 对各实施例及各比较例,使用热分析装置(TMA、株式会社Seiko制),对一定的拉伸载荷下的结晶化薄膜11求出从25℃及10%RH气氛下变动为85℃及85%RH气氛下时的伸长率EP1。

[0162] 具体而言,将比较例1及实施例1、2的结晶化薄膜11(具备各向同性的透明薄膜基材2的结晶化薄膜11)以MD方向沿长度方向的方式切成150mm×10mm,制作试验片。另外,将比较例2及实施例3、4的结晶化薄膜11(具备双折射性的透明薄膜基材2的结晶化薄膜11)以相对于MD方向及TD方向成45度的方向沿长度方向的方式切成150mm×10mm,制作试验片。

[0163] 接着,利用下式求出边对试验片向长度方向施加20mN的一定的拉伸载荷边将气氛从25℃及10%RH加热(加热速度:1℃/分钟)及加湿(加湿速度:5%RH/分钟)到85℃及85%RH时的结晶化薄膜11的伸长率EP1。

[0164] 伸长率(%) = $\frac{\text{伸长量(mm)}}{150(\text{mm})} \times 100$

[0165] 伸长量 = 加热加湿前的结晶化薄膜11的拉伸方向长度(mm) - 150(mm)

[0166] 需要说明的是,关于实施例2及4,求出伸长率作为最大伸长率EP2。

[0167] (裂纹抑制试验)

[0168] 借助厚度50μm的压敏粘接剂层8(图1B虚线),将厚度1.3mm的玻璃层9(图1B虚线)粘接于结晶化铟锡复合氧化物层7的上表面。由此,制作具备结晶化薄膜11、压敏粘接剂层8及玻璃层9的结晶化薄膜层叠体10。

[0169] 其后,将结晶化薄膜层叠体10置于85℃、85%RH的环境下并每隔120小时取出,用显微镜确认结晶化铟锡复合氧化物层7的裂纹的有无。

[0170] 而且,按照下述的基准,评价短时间(240小时)的裂纹的抑制。

[0171] ○:裂纹的产生时间超过240小时。即,在240小时以下时,能抑制裂纹。

[0172] ×:裂纹的产生时间为240小时以下。

[0173] [表1]

[0174]

表1

结晶化薄膜	透明薄膜基材	结晶化条件		结晶化锡锡复合氧化物层的残余应力 (MPa)		结晶化薄膜的收缩率 SR (%)		25°C、10%RH→变动为85°C、85%RH时的一定载荷下的结晶化薄膜的伸长率EP (%)		85°C、85%RH下的裂纹的抑制	
		温度(°C)	时间(分钟)	σ_1	差 ($ \sigma_1 - \sigma_2 $)	SR1	差 (SR1-SR2)	EP1	差 (EP1-EP2)	评价	裂纹产生时间(小时)
比较例 1	各向同性COP薄膜(面内的双折射率: 0.0001)	150	30	903	409	0.17	0.16	0.294	0.162	×	240
实施例 1		130	30	639	145	0.04	0.03	0.397	0.059	○	360
实施例 2		110	30	494* ¹	0	0.01* ²	0	0	0.456* ³	0	○
比较例 2	双折射性COP薄膜(面内的双折射率: 140)	150	30	1184	426	0.12	0.10	0.453	0.086	×	240
实施例 3		130	30	894	136	0.06	0.04	0.498	0.041	○	360
实施例 4		110	30	758* ¹	0	0.02* ²	0	0.539* ³	0	○	620

* 1: 特定温度结晶化薄膜的最小残余应力 σ_2

* 2: 特定温度结晶化薄膜的最小收缩率 SR2

* 3: 特定温度结晶化薄膜的最大伸长率 EP2

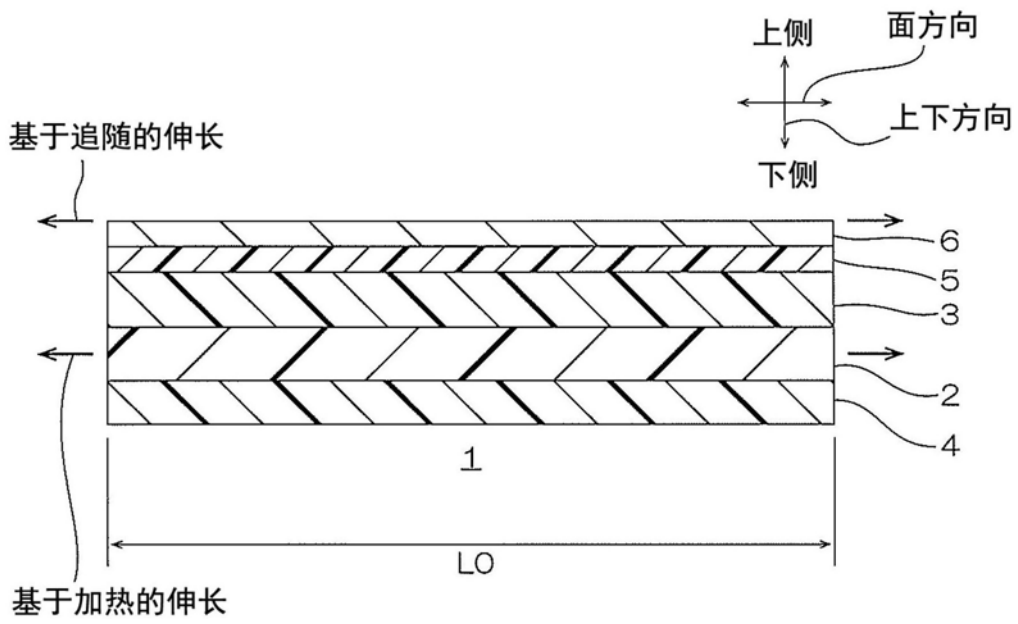


图1A

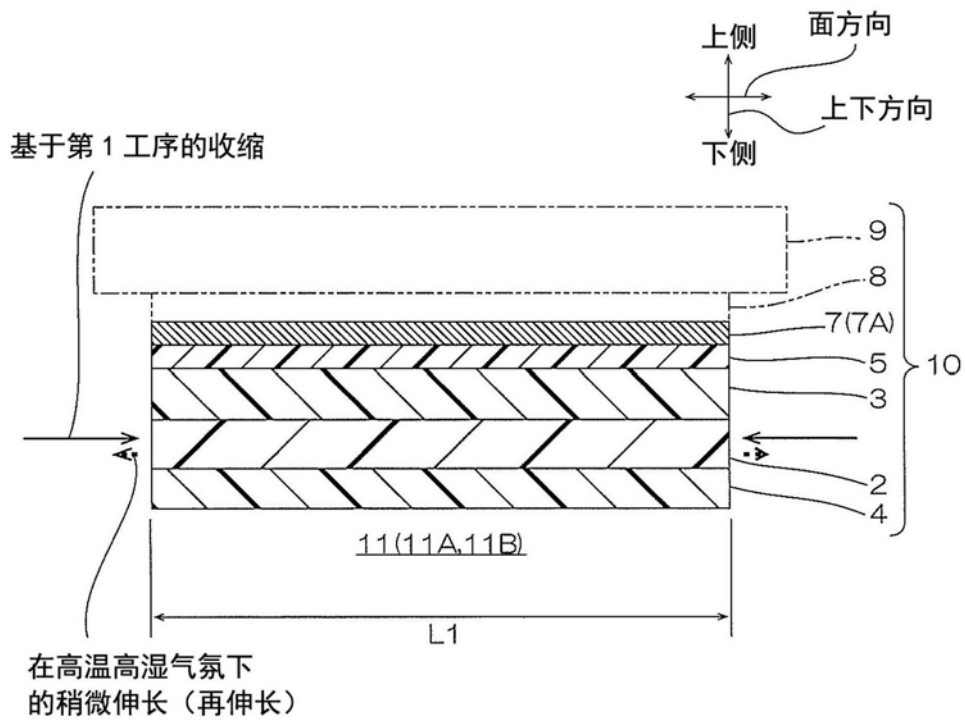


图1B

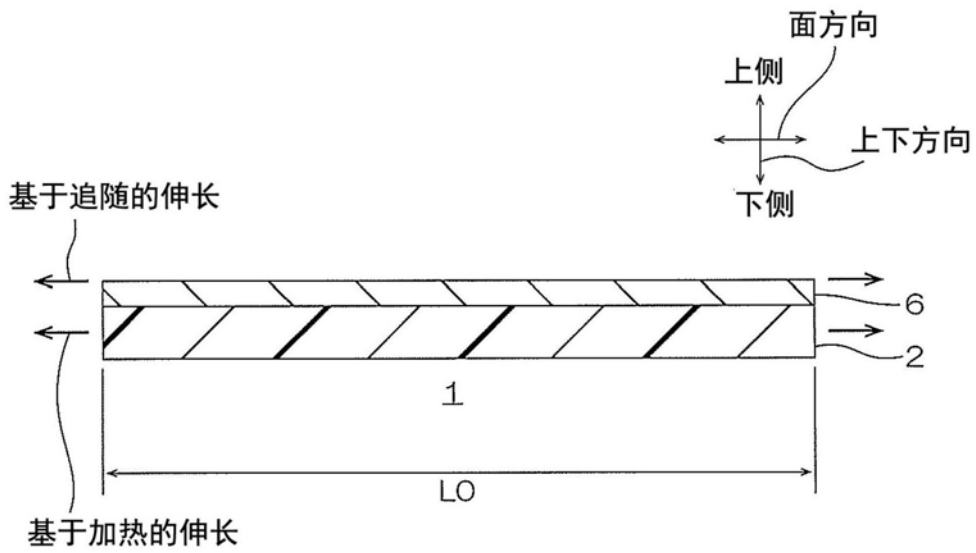


图2A

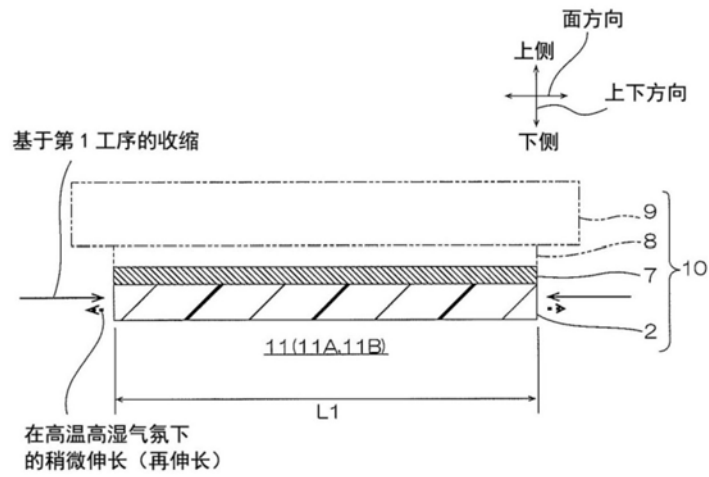


图2B

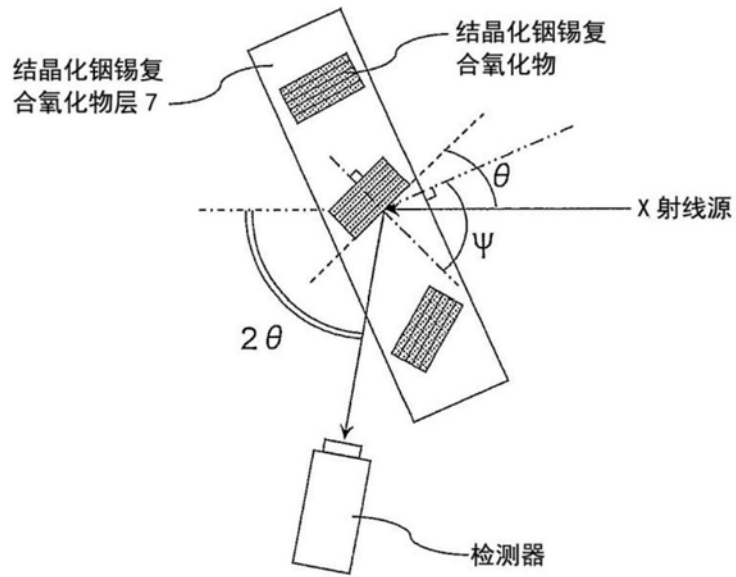


图3