



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119541928 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 28

(21) 申请号 202411879277.6

H10F 77/20 (2025.01)

(22) 申请日 2021.03.18

H01B 5/16 (2006.01)

(30) 优先权数据

H01Q 1/38 (2006.01)

2020-074854 2020.04.20 JP

H05K 9/00 (2006.01)

2020-200422 2020.12.02 JP

B32B 7/023 (2019.01)

B32B 7/025 (2019.01)

(62) 分案原申请数据

G06F 3/041 (2006.01)

202180029837.7 2021.03.18

(71) 申请人 日东电工株式会社

地址 日本

(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 5/14 (2006.01)

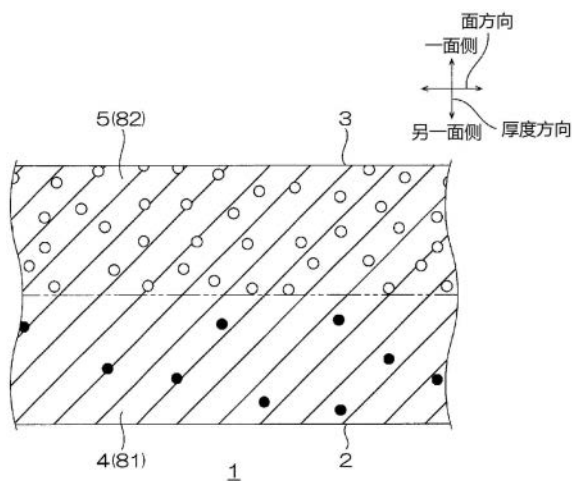
权利要求书1页 说明书20页 附图6页

(54) 发明名称

透光性导电层和透光性导电薄膜

(57) 摘要

本发明涉及透光性导电层和透光性导电薄膜。透光性导电层(1)具有第一主面(2)、以及在第一主面(2)的厚度方向的一面侧隔着间隔相对配置的第二主面(3)。透光性导电层(1)具有在面方向上延伸的单一层。透光性导电层(1)包含导电性氧化物。导电性氧化物含有氩和原子序数比氩大的稀有气体。



1. 一种透光性导电层,其特征在於,其具有第一主面、以及在所述第一主面的厚度方向的一面侧隔着间隔相对配置的第二主面,且具有在与所述厚度方向正交的面方向上延伸的层,

所述透光性导电层包含导电性氧化物,

所述导电性氧化物含有铟锡复合氧化物、铟和氮,

所述透光性导电层具备在使用扫描型荧光X射线分析装置测定的X射线光谱的 28.2° 附近具有峰、且基于卢瑟福背散射分析法的氮原子含量低于检出限值的区域,

在所述透光性导电层中,氮的含有比例为 $0.01\text{atom}\%$ 以上且 $0.5\text{atom}\%$ 以下。

2. 根据权利要求1所述的透光性导电层,其特征在於,所述透光性导电层为结晶性。

3. 根据权利要求1或2所述的透光性导电层,其特征在於,其沿着厚度方向依次具有包含所述氮的第一区域和包含所述氮的第二区域。

4. 一种透光性导电薄膜,其特征在於,其具备:

权利要求1~3中的任一项所述的透光性导电层;以及

基材,其与所述透光性导电层的所述第一主面接触,

所述第一区域包括所述第一主面。

透光性导电层和透光性导电薄膜

[0001] 本申请是申请日为2021年3月18日、申请号为202180029837.7、发明名称为透光性导电层和透光性导电薄膜的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及透光性导电层和透光性导电薄膜。

背景技术

[0003] 以往,已知由ITO形成的透明导电膜。

[0004] 对透明导电膜要求低的电阻率。因而,作为具有低电阻率的由ITO形成的透明导电膜的制造方法,提出了将靶材上的水平方向磁场设为50mT,利用包含氩气的混合气体进行溅射的制造方法(例如专利文献1)。另外,提出了代替氩气而混入有氙或氪的由ITO形成的透明导电膜(例如参见下述专利文献2)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本再表2013/080995号公报

[0008] 专利文献2:日本特开平7-262829号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 近年来,对透明导电膜要求更低的电阻率。专利文献1中,无法实现具有足够低的电阻率的透明导电膜。另外,即便是专利文献2中记载的透明导电膜,在实现低电阻率方面也存在极限。另外,氙、氪因其稀有性而与氩相比非常昂贵,优选少量使用。

[0011] 本发明提供电阻率低的透光性导电层和透光性导电薄膜。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明(1)包括一种透光性导电层,其具有第一主面、以及在前述第一主面的厚度方向的一面侧隔着间隔相对配置的第二主面,且具有在与前述厚度方向正交的面方向上延伸的单一层,前述透光性导电层包含导电性氧化物,前述导电性氧化物含有氙和原子序数比前述氩大的稀有气体。

[0014] 本发明(2)包括(1)所述的透光性导电层,其中,前述透光性导电层为结晶性。

[0015] 本发明(3)包括(1)或(2)所述的透光性导电层,其沿着厚度方向依次具有包含前述稀有气体的第一区域和包含前述氙的第二区域。

[0016] 本发明(4)包括(1)~(3)中任一项所述的透光性导电层,其中,前述稀有气体为氪。

[0017] 本发明(5)包括(1)~(4)中任一项所述的透光性导电层,其中,前述导电性氧化物还含有铟和锡。

[0018] 本发明(6)包括一种透光性导电薄膜,其具备:(1)~(5)中任一项所述的透光性导

电层;以及基材,其与前述透光性导电层的前述第一主面接触,前述第一区域包括前述第一主面。

[0019] 发明的效果

[0020] 本发明的透光性导电层的电阻率低。

[0021] 本发明的透光性导电薄膜具备上述透光性导电层,因此,可靠性优异。

附图说明

[0022] 图1是本发明的透光性导电层的一个实施方式的放大剖视图。

[0023] 图2是具备图1所示的透光性导电层的透光性导电薄膜的剖视图。

[0024] 图3是用于制造图2所示的透光性导电薄膜的溅射装置的示意图。

[0025] 图4是图2所示的透光性导电薄膜的变形例的剖视图。

[0026] 图5的A~图5的D是图1所示的透光性导电层的变形例的放大剖视图,图5的A是第二区域包括第一主面且第一区域包含第二主面的变形例,图5的B和图5的C是交替配置第一区域和第二区域的变形例,图5的D是混合存在氩和原子序数比氩大的稀有气体的变形例。

[0027] 图6是表示在溅射形成非晶质的透光性导电层时导入的氧的量与非晶质的透光性导电层的表面电阻的关系的图。

[0028] 图7的A~图7的B是包含透光性导电层的层叠体的另一例的剖视图,图7的A是透光性导电层层叠于功能层的透光性导电层层叠体,图7的B是透光性导电层层叠于透明基材薄膜的透光性导电薄膜。

[0029] 附图标记说明

[0030] 1 透光性导电层

[0031] 2 第一主面

[0032] 3 第二主面

[0033] 4 第一区域

[0034] 5 第二区域

[0035] 10透光性导电薄膜

[0036] 11树脂层

具体实施方式

[0037] [透光性导电层的一个实施方式]

[0038] 图1所示的透光性导电层1是后述的透光性导电薄膜10(参照图2)、接触式传感器、调光元件、光电转换元件、热线控制构件、天线、电磁波屏蔽构件、图像显示装置、加热器构件(透光性加热器)和照明等中具备的一个构件,透光性导电层1是用于制造它们的中间构件。透光性导电层1是能够单独流通并在产业上利用的层。

[0039] 该透光性导电层1具有第一主面2、以及相对于第一主面2而言在厚度方向上隔着间隔相对配置的第二主面3。透光性导电层1具有在与厚度方向正交的面方向上延伸的单一层。

[0040] [材料]

[0041] 透光性导电层1由包含导电性氧化物的组成形成,优选由导电性氧化物形成。导电

性氧化物是透光性导电层1的主成分,含有微量的氩和原子序数比氩大的稀有气体。具体而言,导电性氧化物中微量混入有氩和原子序数比氩大的稀有气体。

[0042] [氩]

[0043] 氩在后述制造方法中源自溅射气体所含的氩,其混入至导电性氧化物中。在图1中,用白色圆圈画出氩。

[0044] [原子序数比氩大的稀有气体]

[0045] 作为原子序数比氩大的稀有气体,可列举出例如氦、氖、氪等。它们可以单独使用或组合使用。可优选列举出氦、氖,从获得低价格和优异导电性的观点出发,可更优选列举出氦(具体而言单独使用氦)。原子序数比氩大的稀有气体在后述制造方法中源自溅射气体所含的稀有气体,其混入至导电性氧化物中。在图1中,用黑色圆圈画出原子序数比氩大的稀有气体。

[0046] [导电性氧化物]

[0047] 导电性氧化物是对上述氩和原子序数比氩大的稀有气体进行分散的基质。作为导电性氧化物,可列举出例如包含选自In、Sn、Zn、Ga、Sb、Ti、Si、Zr、Mg、Al、Au、Ag、Cu、Pd、W组成的组中的至少1种金属或半金属的金属氧化物。在金属氧化物中,根据需要可以进一步掺杂有上述组中示出的金属原子和/或半金属原子。

[0048] 作为导电性氧化物,具体而言,可列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)、铟锡复合氧化物(ATO)等金属氧化物。作为导电性氧化物,从提高透明性和导电性的观点出发,可优选列举出含有铟和锡这两者的铟锡复合氧化物(ITO)。如果导电氧化物为ITO,则透明性和导电性更优异。

[0049] 导电性氧化物为ITO时,该ITO中的氧化锡的含量相对于氧化铟(In_2O_3)与氧化锡(SnO_2)的总含量的比例例如为0.1质量%以上、优选为3质量%以上、更优选为5质量%以上、进一步优选为7质量%以上、更进一步优选为10质量%以上。所使用的ITO中的锡原子数相对于铟原子数的比率(锡原子数/铟原子数)例如为0.001以上、优选为0.03以上、更优选为0.05以上、进一步优选为0.07以上、更进一步优选为0.10以上。如果氧化锡的含量相对于铟原子数的比例为上述下限以上、和/或、锡原子数的比率为上述下限以上,则能够确保透光性导电层1的耐久性。

[0050] 所使用的ITO中的氧化锡的含量相对于氧化铟(In_2O_3)与氧化锡(SnO_2)的总含量的比例例如为20质量%以下、优选为15质量%以下、更优选为13质量%以下、进一步优选为12质量%以下。所使用的ITO中的锡原子数相对于铟原子数的比率(锡原子数/铟原子数)例如为0.23以下、优选为0.16以下、更优选为0.14以下、进一步优选为0.13以下。如果氧化锡的含量比例处于上述上限以下、和/或、锡原子数相对于铟原子数的比率处于上述上限以下,则能够得到容易因加热而发生结晶化的透光性导电层1。

[0051] ITO中的锡原子数相对于铟原子数的比率如下求出:例如针对测定对象物,利用X射线光电子能谱法(X-ray Photoelectron Spectroscopy)确定铟原子与锡原子的存在比率,由此求出。ITO中的氧化锡的上述含有比例例如由如此操作而确定的铟原子与锡原子的存在比率来求出。ITO中的铟原子与锡原子的存在比率以及氧化锡的上述含有比例可以根据溅射成膜时使用的ITO靶的氧化铟(In_2O_3)与氧化锡(SnO_2)含有比例来判断。

[0052] [第一区域、第二区域]

[0053] 本实施方式中,如图1所示那样,透光性导电层1沿着厚度方向依次具备包含原子序数比氙大的稀有气体的第一区域4和包含氙的第二区域5。

[0054] [第一区域]

[0055] 第一区域4例如包括第一主面2。在第一区域4中,相对于导电性氧化物,原子序数比氙大的稀有气体沿着厚度方向和面方向分散。

[0056] 在第一区域4中,原子序数比氙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、更进一步优选为0.3atom%以下、特别优选为0.2atom%以下、最优选为0.15atom%以下。如果原子序数比氙大的稀有气体的含有比例为上述范围,则透光性导电层1的电阻率和透明性优异。

[0057] 需要说明的是,在图1中虽未图示,但第一区域4中允许混入氙。但该情况下,第一区域4中的原子序数比氙大的稀有气体的含有比例 R_{rg1} 大于第二区域5中的原子序数比氙大的稀有气体的含有比例 R_{rg2} 。具体而言, R_{rg1}/R_{rg2} 例如超过1、优选为1.2以上、更优选为1.5以上,另外,例如为10000以下。第一区域4中的原子序数比氙大的稀有气体利用例如卢瑟福背散射分析(Rutherford Backscattering Spectrometry)、二次离子质谱分析法、激光共振电离质谱分析法和/或荧光X射线分析进行鉴定(判断其是否存在),从分析简易性的观点出发,优选利用荧光X射线分析进行鉴定。荧光X射线分析的详情记载在实施例1中。在第一区域4和包含第一区域4的透光性导电层1中,实施卢瑟福背散射分析时,会因稀有气体原子含量不在检出限值(下限值)以上而无法定量,另一方面,实施荧光X射线分析时,在鉴定出稀有气体原子的存在的情况下,判断该透光性导电层1包含Kr含有比例为0.0001atom%以上的区域。

[0058] 在厚度方向上,透光性导电层1中的第一区域4所占的比值R1(厚度比)例如为0.99以下、优选为0.95以下、更优选为0.9以下、进一步优选为0.8以下、尤其优选为0.7以下,另外,例如为0.01以上、优选为0.05以上、更优选为0.1以上、进一步优选为0.2以上、尤其优选为0.3以上。如果第一区域4所占的比值R1为上述上限以下,则能够降低透光性导电层1的电阻率,另外,能够得到电阻率的明显增益量(后述)。

[0059] [第二区域]

[0060] 第二区域5包括第二主面3。在第二区域5中,相对于导电性氧化物,氙在厚度方向和面方向上分散。另外,在透光性导电层1中,原子序数比氙大的稀有气体的含有比例例如为0.001atom%以上,另外,例如为0.5atom%以下。另外,在透光性导电层1中,氙的含有比例例如为0.001atom%以上、优选为0.01atom%以上,另外,例如为0.5atom%以下、优选为0.4atom%以下、更优选为0.3atom%以下、进一步优选为0.2atom%以下。即便在无法利用高温条件(例如200℃)来形成透光性导电层1的情况下,如果氙的含有比例为上述范围,则也能够得到电阻率和/或电阻率的增益量(后述)优异的透光性导电层1。

[0061] 需要说明的是,在图1中虽未图示,但第二区域5中允许混入有原子序数比氙大的稀有气体。但该情况下,第二区域5中的氙的含有比例 R_{Ar2} 大于第一区域4中的氙的含有比例 R_{Ar1} 。具体而言, R_{Ar2}/R_{Ar1} 例如超过1、优选为1.2以上、更优选为1.5以上,另外,例如为10000以下。透光性导电层1中的氙利用例如卢瑟福背散射分析法(RBS、Rutherford Backscattering Spectrometry)进行鉴定(判断其是否存在),一并定量。卢瑟福背散

射分析法的详情记载在实施例中。

[0062] 在厚度方向上,透光性导电层1中的第二区域5所占的比值(厚度比)R2例如为0.01以上、优选为0.05以上、更优选为0.1以上、进一步优选为0.2以上、尤其优选为0.3以上,另外,例如为0.99以下、优选为0.95以下、更优选为0.9以下、进一步优选为0.8以下、尤其优选为0.7以下。如果第二区域5所占的比值R2为上述下限以上,则能够降低透光性导电层1的电阻率,另外,能够得到电阻率的明显增益量(后述)。如果第二区域5所占的比值R2为上述上限以下,则透光性导电层1的透明性和导电性优异。

[0063] 需要说明的是,在图1中,用假想线(两点划线)描绘出第一区域4与第二区域5的边界。但实际上,有时无法辨别第一区域4与第二区域5的边界。该情况下,在第一区域4和第二区域5之中,原子序数比氩大的稀有气体的含有比例R3高的区域为第一区域4,氩的含有比例R4高的区域为第二区域5。

[0064] [透光性导电层的物性]

[0065] 透光性导电层1例如为非晶性(非晶质)或结晶性(结晶质)。非晶性是指不含晶粒的膜性,结晶性是指含有晶粒的膜性。从降低电阻率的观点出发,透光性导电层1优选为结晶性,更优选包含存在晶粒的区域作为主要区域。包含存在晶粒的区域作为主要区域是指:在俯视时,在例如透光性导电层1的例如60%以上、优选80%以上、更优选85%以上、进一步优选90%以上、且例如100%以下的区域内存在晶粒。如果透光性导电层1包含存在晶粒的区域作为主要区域,则能够得到低电阻率。另外,在本申请中,在俯视时,尤其是结晶性高的透光性导电层1的情况下,具体而言,存在晶粒的区域为90%以上、优选为95%以上、且为100%以下时,也可以表述成透光性导电层1为结晶质。如果是结晶质,则实质上基本整面具具备晶粒,因此,能够得到更低的电阻率。在位于晶粒最末端的晶界附近,有时结晶性不可避免地变低,即便为结晶质,也不需要为100%。

[0066] 透光性导电层1的结晶性可通过例如利用TEM从第一主面侧或第二主面侧对透光性导电层1的表面进行观察,并确认晶粒的存在来判断。如果观察到晶粒,则为结晶性。具体观察方法详细记载在实施例中。

[0067] 另外,透光性导电层1是否为结晶质还可以如下判断:将透光性导电层1在盐酸(20℃、浓度为5质量%)中浸渍15分钟,接着进行水洗和干燥后,对于透光性导电层1的第二主面3,测定15mm左右之间的端子间电阻,由此进行判断。在上述浸渍/水洗/干燥后的透光性导电层1中,15mm之间的端子间电阻(两端子间电阻)为10kΩ以下时,透光性导电层1为结晶质。

[0068] 透光性导电层1的厚度例如为5nm以上、优选为20nm以上、更优选为50nm以上、进一步优选为100nm以上,另外,例如为1000nm以下、优选小于300nm、更优选为250nm以下、进一步优选为200nm以下、更进一步优选为160nm以下、特别优选小于150nm、最优选为148nm以下。如果透光性导电层1的厚度为上述范围,则能够得到透明性和/或电阻率优异的透光性导电层1。

[0069] 透光性导电层1(非晶性或结晶性的透光性导电层1)的总透光率(JIS K7375-2008)例如为60%以上、优选为80%以上、更优选为85%以上,另外,例如为100%以下。

[0070] 透光性导电层1(结晶性的透光性导电层1)的表面电阻例如为200Ω/□以下、优选为100Ω/□以下、更优选为50Ω/□以下、进一步优选为15Ω/□以下、尤其优选为13Ω/□

以下,另外,例如超过 $0\Omega/\square$ 、进而为 $1\Omega/\square$ 以上。表面电阻可按照JIS K7194利用四端子法进行测定。

[0071] 透光性导电层1(结晶性的透光性导电层1)的电阻率例如为 $5.000\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、优选为 $2.500\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、更优选为 $2.000\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、进一步优选小于 $2.000\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 、更进一步优选为 $1.800\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下,另外,例如为 $0.100\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、进而为 $0.500\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、进而为 $1.000\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上。电阻率通过表面电阻乘以厚度而得到。

[0072] 透光性导电层1(非晶性或结晶性的透光性导电层1)中的氩与原子序数比氩大的稀有气体的总含有比例在厚度方向的整个区域中例如为1.2atom%以下、优选为1.1atom%以下、更优选为1.0atom%以下、进一步优选为0.8atom%以下、尤其优选为0.5atom%以下、更进一步优选为0.4atom%以下、最优选为0.3atom%以下、特别优选为0.2atom%以下。如果氩与原子序数比氩大的稀有气体的总含有比例为上述上限以下,则透光性导电层1内的杂质原子(换言之,氩以及原子序数比氩大的稀有气体)的总含有比例少,因此,能够得到电子迁移率高、电阻率低的透光性导电层1。

[0073] [透光性导电薄膜]

[0074] 接着,参照图2来说明具备图1所示的透光性导电层1的透光性导电薄膜10。

[0075] 如图2所示那样,透光性导电薄膜10具有朝着面方向延伸的薄膜(film)形状。透光性导电薄膜10朝着厚度方向的一面侧依次具备树脂层11和透光性导电层1。

[0076] [树脂层]

[0077] 树脂层11形成透光性导电薄膜10的厚度方向的另一面。树脂层11具有朝着面方向延伸的薄膜形状。树脂层11为基材层。树脂层11具有挠性。例如,树脂层11朝着厚度方向的一面侧依次具备透明基材薄膜13和功能层14。树脂层11优选不与玻璃基板邻接。

[0078] 透明基材薄膜13具有朝着面方向延伸的薄膜形状。透明基材薄膜13形成树脂层11的厚度方向的另一面。透明基材薄膜13的材料为聚合物。作为聚合物,可列举出:例如聚乙烯、聚丙烯、环烯烃聚合物(COP)等烯烃树脂;例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯树脂;例如聚丙烯酸酯和/或聚甲基丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸类树脂(丙烯酸类树脂和/或甲基丙烯酸类树脂);例如聚碳酸酯树脂、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、聚苯乙烯树脂等树脂,可优选列举出聚酯树脂,可更优选列举出PET。透明基材薄膜13的厚度例如为 $1\mu\text{m}$ 以上、优选为 $10\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $30\mu\text{m}$ 以上,另外,例如为 $300\mu\text{m}$ 以下、优选为 $200\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $100\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $75\mu\text{m}$ 以下。

[0079] 透明基材薄膜13的总透光率(JIS K 7375-2008)例如为60%以上、优选为80%以上、更优选为85%以上,且为100%以下。

[0080] 功能层14形成树脂层11的厚度方向的一个面。功能层14配置于透明基材薄膜13的厚度方向的一个面。具体而言,功能层14与透明基材薄膜13的厚度方向的一个面的全部接触。功能层14在面方向上延伸。功能层为包含树脂的层。作为功能层14,可列举出例如硬涂层。在这种情况下,树脂层11朝着厚度方向的一面侧依次具备透明基材薄膜13和硬涂层。在以下的说明中,针对功能层14为硬涂层的情况进行说明。

[0081] 硬涂层是用于使透光性导电层1不易产生擦伤的擦伤保护层。硬涂层形成树脂层

11的厚度方向的一个面。硬涂层与透明基材薄膜13的厚度方向的一个面的整面接触。作为硬涂层的材料,可列举出日本特开2016-179686号公报中记载的硬涂组合物(丙烯酸类树脂、氨基甲酸酯树脂等)的固化物。硬涂层的厚度例如为 $0.1\mu\text{m}$ 以上、优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上,另外,例如为 $10\mu\text{m}$ 以下、优选为 $5\mu\text{m}$ 以下。

[0082] [树脂层的物性]

[0083] 树脂层11的厚度例如为 $1\mu\text{m}$ 以上、优选为 $10\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $15\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $30\mu\text{m}$ 以上,另外,例如为 $310\mu\text{m}$ 以下、优选为 $210\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $110\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $80\mu\text{m}$ 以下。

[0084] 树脂层11的总透光率(JIS K 7375-2008)例如为60%以上、优选为80%以上、更优选为85%以上,另外,例如为100%以下。

[0085] [透光性导电层]

[0086] 透光性导电层1形成透光性导电薄膜10的厚度方向的一个面。透光性导电层1从其厚度方向的另一面侧被树脂层11支承。透光性导电层1与树脂层11的厚度方向的一个面的整面接触。换言之,透光性导电层1的第一主面2与树脂层11的厚度方向的一个面接触。另一方面,透光性导电层1的第二主面3在厚度方向的一面侧露出。由此,在该透光性导电薄膜10中,朝着厚度方向的一面侧依次配置树脂层11、第一区域4和第二区域5。透光性导电层1的厚度相对于树脂层11的厚度的比如为 0.00001 以上、优选为 0.01 以上、更优选为 0.1 以上,另外,例如为 0.5 以下、优选为 0.25 以下。

[0087] [透光性导电薄膜的制造方法]

[0088] 接着,参照图3来说明透光性导电薄膜10的制造方法。在该方法中,利用例如辊对辊方式,在树脂层11上成膜透光性导电层1。

[0089] 在该方法中,首先准备树脂层11。具体而言,将硬涂组合物涂布于透明基材薄膜13的厚度方向的一个面并干燥后,使硬涂组合物固化。由此,准备在厚度方向的一面侧依次具备透明基材薄膜13和硬涂层(功能层14)的树脂层11。

[0090] 其后,根据需要,对树脂层11进行脱气处理。为了对树脂层11进行脱气处理,将树脂层11在例如为 $1 \times 10^{-1}\text{Pa}$ 以下、优选为 $1 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 以下、且例如为 $1 \times 10^{-6}\text{Pa}$ 以上的减压气氛下进行放置。具体而言,使用溅射装置30的泵(后述),对树脂层11周围的气氛进行减压。

[0091] 接着,通过溅射而成膜透光性导电层1。具体而言,边将树脂层11在溅射装置30中搬运,边成膜透光性导电层1。

[0092] [溅射装置]

[0093] 溅射装置30依次具备抽出部35、溅射部36和卷取部37。

[0094] 抽出部35具备抽出辊38和抽出侧泵33的排出口。

[0095] 溅射部36具备成膜辊40、第一成膜室41和第二成膜室42。

[0096] 成膜辊40具备以将成膜辊40冷却的方式构成的未经图示的冷却装置。

[0097] 第一成膜室41收纳第一靶51、第一气体供给机61和第一泵71的排出口。第一靶51、第一气体供给机61和第一泵71的排出口相对于成膜辊40隔着间隔相对配置。

[0098] 作为第一靶51的材料,可列举出与上述导电性氧化物相同的材料。需要说明的是,第一靶51的材料包含导电性氧化物的烧结体。其中,这些导电性氧化物中尚未混入原子序数比氩大的稀有气体和氩。第一靶51以施加电力的方式构成。

[0099] 在相对于第一靶51而言的成膜辊40的相反侧配置有磁铁(未图示)。第一靶51表面上的水平磁场强度例如为10mT以上、优选为60mT以上,另外,例如为300mT以下。通过配置磁铁,将第一靶51表面上的水平磁场强度设为上述范围,从而能够调整后述第一非晶质导电膜81(第一区域4)中包含的原子序数比氩大的稀有气体的含量。

[0100] 第一气体供给机61以向第一成膜室41供给第一溅射气体的方式构成。作为第一溅射气体,包含原子序数比氩大的稀有气体。具体而言,作为第一溅射气体,可列举出例如原子序数比氩大的稀有气体、或者例如包含原子序数比氩大的稀有气体和氧等反应性气体的第一混合气体等。可优选列举出第一混合气体。

[0101] 溅射气体为第一混合气体时,第一气体供给机61包括稀有气体供给机63和第一氧气供给机64,由此分别向第一成膜室41内供给原子序数比氩大的稀有气体和氧。需要说明的是,稀有气体供给机63中的“稀有气体”不含氩,是指原子序数比氩大的稀有气体。

[0102] 第二成膜室42在成膜辊40的圆周方向上与第一成膜室41邻接地配置。由此,在圆周方向上依次配置第一成膜室41和第二成膜室42。第二成膜室42收纳第二靶52、第二气体供给机62和第二泵72的排出口。第二靶52、第二气体供给机62和第二泵72的排出口相对于成膜辊40隔着间隔相对配置。

[0103] 作为第二靶52的材料,可列举出与上述导电性氧化物相同的材料。需要说明的是,第二靶52的材料包含导电性氧化物的烧结体。其中,这些导电性氧化物中尚未混入原子序数比氩大的稀有气体和氩。第二靶52以施加电力的方式构成。

[0104] 在相对于第二靶52而言的成膜辊40的相反侧配置有磁铁(未图示)。第二靶52表面上的水平磁场强度例如为10mT以上、优选为60mT以上,另外,例如为300mT以下。通过配置磁铁,将第二靶52表面上的水平磁场强度设为上述范围,从而能够调整后述第二非晶质导电膜82(第二区域5)中包含的氩的含量。

[0105] 第二气体供给机62以向第二成膜室42供给第二溅射气体的方式构成。作为第二溅射气体,可列举出例如氩、或者例如包含氩和氧等反应性气体的第二混合气体等。可优选列举出第二混合气体。如果第二溅射气体为第二混合气体,则第二气体供给机62包括氩供给机65和第二氧气供给机66,由此分别向第二成膜室42内供给氩和氧。

[0106] 卷取部37具备卷取辊39和卷取侧泵34的排出口。

[0107] [透光性导电薄膜的制造]

[0108] 为了使用该溅射装置30将透光性导电层1成膜于树脂层11,首先,将树脂层11架设在抽出辊38、成膜辊40和卷取辊39上。

[0109] 边驱动第一泵71,边从第一气体供给机61向第一成膜室41内供给溅射气体。原子序数比氩大的稀有气体的压力(如果溅射气体为第一混合气体,则为原子序数比氩大的稀有气体的分压)例如为0.01Pa以上、优选为0.05Pa以上,另外,例如为0.8Pa以下、优选为0.5Pa以下、更优选为0.2Pa以下。

[0110] 边驱动第二泵72,边从第二气体供给机63向第一成膜室41内供给溅射气体。氩的压力(如果溅射气体为第二混合气体,则为氩的分压)例如为0.02Pa以上、优选为0.1Pa以上,另外,例如为1Pa以下、优选为0.5Pa以下。

[0111] 另外,驱动冷却装置,将成膜辊40(的表面)冷却。成膜辊40的温度(表面温度)例如为20.0℃以下、优选为10.0℃以下、更优选为0.0℃以下,另外,例如为-50℃以上、优选为-

25℃以上。通过将树脂层11充分冷却,从而在溅射时能够抑制由树脂层11过度地产生气体(水和/或有机溶剂)。其结果,能够降低透光性导电层1中包含的杂质量,能够得到电阻率优异的透光性导电层1。

[0112] 接着,通过驱动抽出辊38、成膜辊40和卷取辊39,从而从抽出辊38抽出树脂层11。树脂层11边与成膜辊40的表面接触,边依次在第一成膜室41和第二成膜室42中移动。此时,树脂层11通过与成膜辊40的表面接触而被冷却。

[0113] 在第一靶51的附近,使溅射气体发生电离,生成电离气体。接着,电离气体撞击第一靶51,第一靶51的靶材料形成颗粒并被撞出,颗粒附着(堆积)于树脂层11,形成第一非晶质导电膜81。此时,溅射气体中包含的稀有气体(原子序数比氩大的稀有气体、优选为氪)与颗粒一同进入至第一非晶质导电膜81中。进入至第一非晶质导电膜81中的稀有气体的量通过磁场强度、对第一靶51施加的电力的功率密度和/或第一成膜室41内的压力来调整。另外,第一非晶质导电膜81的厚度通过对第一靶51施加的电力的功率密度来调节。

[0114] 接着,在第二靶52的附近,使溅射气体发生电离,生成电离气体。接着,电离气体撞击第二靶52,第二靶52的靶材料形成颗粒并被撞出,颗粒附着(堆积)于第一非晶质导电膜81,形成第二非晶质导电膜82。此时,溅射气体中包含的氩与颗粒一同进入至第二非晶质导电膜82中。进入至第二非晶质导电膜82中的稀有气体的量通过磁场强度、对第二靶52施加的电力的功率密度和/或第二成膜室42内的压力来调整。另外,第二非晶质导电膜82的厚度通过对第二靶52施加的电力的功率密度来调节。

[0115] 由此,得到具备树脂层11、第一非晶质导电膜81和第二非晶质导电膜82的非晶质的透光性导电薄膜10。

[0116] 第一非晶质导电膜81和第二非晶质导电膜82分别形成第一区域4和第二区域5。第一非晶质导电膜81和第二非晶质导电膜82分别含有相同的导电性氧化物作为主成分,因此,有时观察不到它们的边界。

[0117] 由此,如图2所示那样,透光性导电层1(非晶质的透光性导电层1)形成于树脂层11的厚度方向的一个面。由此,制造具备树脂层11和透光性导电层1的透光性导电薄膜10。

[0118] 该透光性导电薄膜10的总透光率(JIS K 7375-2008)例如为60%以上、优选为80%以上、更优选为83%以上,另外,例如为100%以下、优选为95%以下。

[0119] 其后,对非晶质的透光性导电层1进行结晶化。具体而言,例如将非晶质的透光性导电薄膜10加热。作为加热条件,加热温度例如为80℃以上、优选为110℃以上、更优选为150℃以上,另外,例如小于200℃、优选为180℃以下,另外,加热时间例如为0.2分钟以上、优选为5分钟以上、更优选为10分钟以上、进一步优选为30分钟以上、更进一步优选为1小时以上,另外,例如为5小时以下、优选为3小时以下。

[0120] 由此,制造具备树脂层11和包括结晶性区域的透光性导电层1的透光性导电薄膜10。

[0121] 将非晶质的透光性导电层1加热后的结晶性的透光性导电薄膜10的总透光率(JIS K 7375-2008)例如为65%以上、优选为80%以上、更优选为83%以上,另外,例如为100%以下、优选为95%以下。

[0122] 该透光性导电薄膜10可用于各种物品。作为物品,可用于例如接触式传感器、电磁波屏蔽件、调光元件(例如PDLC、PNLC、SPD等电压驱动型调光元件;例如电致变色(EC)等电

流驱动型调光元件)、光电转换元件(有机薄膜太阳能电池、染料敏化太阳能电池所代表的太阳能电池元件的电极等)、热线控制构件(例如近红外线反射和/或吸收构件、例如远红外线反射和/或吸收构件)、天线构件(透光性天线)、加热器构件(透光性加热器)、图像显示装置、照明等。

[0123] 物品具备透光性导电薄膜10以及与各物品对应的构件。

[0124] 这种物品通过将透光性导电薄膜10以及与各物品对应的构件进行固定来获得。

[0125] 具体而言,借助例如固着功能层将透光性导电薄膜10中的透光性导电层1(包括具有图案形状的透光性导电层1)以及与各物品对应的构件进行固定。

[0126] 作为固着功能层,可列举出例如粘合层和粘接层。

[0127] 作为固着功能层,只要具有透明性,即可没有特别的材料限定地使用。固着功能层优选由树脂形成。作为树脂,可列举出例如丙烯酸类树脂、有机硅树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚酰胺树脂、聚乙烯基醚树脂、乙酸乙烯酯/氯乙烯共聚物、改性聚烯烃树脂、环氧树脂、氟树脂、天然橡胶和合成橡胶。尤其是,从光学透明性优异、显示出适度的润湿性、内聚性和粘接性等粘合特性且耐候性和耐热性等也优异的观点出发,作为树脂,优选选择丙烯酸类树脂。

[0128] 为了抑制透光性导电层1的腐蚀和迁移,也可以向形成固着功能层的树脂中添加公知的防腐蚀剂和抗迁移剂(例如日本特开2015-022397号中公开的材料)。另外,为了抑制物品在室外使用时的劣化,可以向固着功能层(形成固着功能层的树脂)中添加公知的紫外线吸收剂。作为紫外线吸收剂,可列举出例如二苯甲酮化合物、苯并三唑化合物、水杨酸化合物、草酰替苯胺化合物、氰基丙烯酸酯化合物和三嗪化合物。

[0129] 另外,也可以借助固着功能层将透光性导电薄膜10中的树脂层11以及与各物品对应的构件进行固定。这种情况下,在透光性导电薄膜10中,透光性导电层1(具有图案形状的透光性导电层1)会露出。因此,还可以在透光性导电层1的厚度方向的一个面上配置覆盖层。

[0130] 覆盖层是被覆透光性导电层1的层,其能够提高透光性导电层1的可靠性,能够抑制由损伤导致的功能劣化。

[0131] 覆盖层的材料优选为电介质。覆盖层由树脂与无机材料的混合物形成。作为树脂,可列举出在固着功能层中例示的树脂。作为无机材料,可列举出在后述中间层的材料中例示的材料。

[0132] 另外,从与上述固着功能层相同的观点出发,也可以向上述树脂与无机材料的混合物中添加防腐蚀剂、抗迁移剂和紫外线吸收剂。

[0133] 上述物品具备上述透光性导电薄膜10,因此,可靠性优异。具体而言,由于接触式传感器、调光元件、光电转换元件、热线控制构件、天线、电磁波屏蔽构件、图像显示装置、加热器构件和照明具备上述透光性导电薄膜10,因此,可靠性优异。

[0134] [作用效果]

[0135] 一般来说,由含有原子序数比氙大的稀有气体的导电性氧化物形成的一个透光性导电性层A具有比由含有氙的导电性氧化物形成的另一个透光性导电性层B低的电阻率。具体而言,仅由第一区域4组成的一个透光性导电层A(相当于比较例2)具有比仅由第二区域5组成的另一个透光性导电层B(相当于比较例1)低的电阻率。

[0136] 如图1所示那样,该一个实施方式的透光性导电层1具备第一区域4和第二区域5,因此,可期待(预测)其具有将一个透光性导电层A的电阻率(表面电阻)和上述另一个透光性导电层B的电阻率(表面电阻)复合而得到的电阻率(表面电阻)。

[0137] 然而,该一个实施方式的透光性导电层1的电阻率具有比上述那样的期待电阻率(期待值、后述)低的电阻率。这一结论因具有后述实施例中记载的电阻率的增益量而得到了验证。

[0138] 该透光性导电层1的电阻率的增益量例如为1.0%以上、优选为5.0%以上、更优选为10.0%以上,进而适合为12.0%以上、进而适合为14.0%以上、进而适合为15.0%以上、进而适合为17.0%以上、进而适合为18.0%以上、进而适合为20.0%以上,另外,例如为50.0%以下。电阻率的增益量的求法在后述实施例中进行说明。

[0139] 进而,在一个实施方式的透光性导电层1中,尽管导电性氧化物含有氙和原子序数比氙大的稀有气体,但令人惊讶的是,一个实施方式的透光性导电层1的电阻率低于透光性导电层A的电阻率。

[0140] 透光性导电薄膜10(参照图2)、接触式传感器、调光元件、光电转换元件、热线控制构件、天线、电磁波屏蔽构件和图像显示装置具备上述透光性导电层1,因此,电阻特性和可靠性优异。换言之,上述物品具备上述透光性导电层1,因此,电阻特性和可靠性优异。

[0141] [变形例]

[0142] 在变形例中,针对与一个实施方式相同的构件和工序,标注相同的附图标记,省略其详细说明。另外,除了特别记载之外,变形例能够起到与一个实施方式相同的作用效果。进而,可以将一个实施方式及其变形例适当进行组合。

[0143] 在一个实施方式中,混入有原子序数比氙大的稀有气体的第一区域4包括与树脂层11接触的第一主面2。

[0144] 但是,如图4所示那样,混入有氙的第二区域5也可以包括第一主面2。第二区域5与树脂层11接触。

[0145] 适合的是:如一个实施方式那样,第一区域4位于第一主面2侧。根据该构成,能够明显地确保电阻率的增益量(在后述实施例中详述)。

[0146] 例如,如图5的B和图5的C所示那样,可以交替地重复配置第一区域4和第二区域5。具体而言,在图5的B的变形例中,朝着厚度方向的一面侧依次配置第一区域4、第二区域5、第一区域4和第二区域5。在图5的C的变形例中,朝着厚度方向的一面侧依次配置第二区域5、第一区域4、第二区域5和第一区域4。另外,虽未图示,但可以在朝着厚度方向的一面侧交替地重复配置有第一区域4和第二区域5的结构中进一步配置第一区域4。也可以在朝着厚度方向的一面侧交替地重复配置有第二区域5和第一区域4的结构中进一步配置第二区域5。另外,也可以在厚度方向上依次配置有第一区域4、第二区域5和第一区域4。另外,还可以在厚度方向上依次配置有第二区域5、第一区域4和第二区域5。

[0147] 进而,如图5的D所示那样,透光性导电层1可以不具有第一区域4和第二区域5,而是在透光性导电层1中混合存在(均匀地分散)有氙和原子序数比氙大的稀有气体。为了形成图5的D所示的透光性导电层1,从气体供给机向成膜室内供给包含氙和原子序数比氙大的稀有气体这两者的溅射气体。更具体而言,从稀有气体供给机63供给氙和原子序数比氙大的稀有气体这两者。原子序数比氙大的稀有气体的体积相对于原子序数比氙大的稀有气

体与氩气的总体积的比例例如为1体积%以上、优选为10体积%以上、更优选为30体积%以上、进一步优选为60体积%以上、尤其优选为70体积%以上、最优选为80体积%以上,另外,例如为99体积%以下、优选为90体积%以下、更优选为88体积%以下。

[0148] 刚刚溅射后的非晶质的透光性导电层1由第三非晶质导电膜83形成。在第三非晶质导电膜83中,混合存在(均匀地分散)有氩和原子序数比氩大的稀有气体。在成膜后,将第三非晶质导电膜83加热,使其发生结晶化。

[0149] 一个实施方式中,在透光性导电薄膜10中,透光性导电层1与树脂层11的厚度方向的一个面的全部接触,而虽未图示,但透光性导电层1也可以以残留有任意区域的方式进行了图案化。即,透光性导电层1可以具有在树脂层11上不存在的区域。通过图案化,从而能够适合地用于接触式传感器、调光元件、光电转换元件等。

[0150] 树脂层11可以进一步具备其它功能层。例如,如图2和图4的假想线所示那样,可以具备在透明基材薄膜13的厚度方向的另一面上配置的抗粘连层12。将透光性导电薄膜10在厚度方向上层叠时等,抗粘连层12对彼此接触的多个透光性导电薄膜10各自的表面赋予耐粘连性。

[0151] 另外,树脂层11也可以在抗粘连层12与透明基材薄膜13之间进一步具备易粘接层。

[0152] 另外,树脂层11也可以在透明基材薄膜13的一面侧具备由无机层形成的中间层(未图示)。中间层具有提高树脂层11的表面硬度、调整透光性导电薄膜10的光学物性(具体为折射率)、或者在中间地点缓和透光性导电层1从树脂层11受到的应力的功能。中间层相对于透明基材薄膜13、功能层14和抗粘连层12可以存在于任意位置,也可以具有多层。例如,树脂层11朝着厚度方向的一面侧依次具备透明基材薄膜13、功能层14和中间层。另外,树脂层11例如朝着厚度方向的一面侧依次具备中间层、抗粘连层12、透明基材薄膜13和功能层14。中间层优选为无机电介质,其表面电阻例如为 $1 \times 10^6 \Omega/\square$ 以上、优选为 $1 \times 10^8 \Omega/\square$ 以上。中间层的材料例如由含有氧化硅、氧化钛、氧化铌、氧化铝、二氧化锆、氧化钙等无机氧化物、氟化镁等氟化物的组成形成。需要说明的是,无机功能层的组成可以是化学计量组成,也可以不是。

[0153] 功能层14可以是光学调整层(未图示)。在该变形例中,树脂层11朝着厚度方向的一面侧依次具备透明基材薄膜13和光学调整层。光学调整层是抑制由透光性导电层1形成的图案被视觉辨识,调整透光性导电薄膜10的光学物性(具体为折射率)的层。

[0154] 功能层14可以是剥离功能层(未图示)。在该变形例中,树脂层11朝着厚度方向的一面侧依次具备透明基材薄膜13和剥离功能层。剥离功能层是容易对透明基材薄膜13剥离的层(易剥离层)。如果树脂层11具备剥离功能层,则能够自透明基材薄膜13剥离透光性导电层1。被剥离的透光性导电层1可通过例如转印和粘贴至构成接触式传感器的其它构件来使用。

[0155] 功能层14可以是易粘接层(未图示)。在该变形例中,树脂层11朝着厚度方向的一面侧依次具备透明基材薄膜13和易粘接层。易粘接层会提高透明基材薄膜13与透光性导电层1的密合性。

[0156] 功能层14可以为多层。换言之,功能层14可以任选地包含选自由硬涂层、光学调整层、剥离功能层和易粘接层组成的组中的两个以上的层。详细而言,树脂层11既可以朝着厚

度方向的一面侧依次具备透明基材薄膜13、易粘接层、硬涂层和光学调整层,另外,树脂层11也可以朝着厚度方向的一面侧依次具备透明基材薄膜13、剥离功能层、硬涂层和/或光学调整层。

[0157] 树脂层11朝着厚度方向的一面侧依次具备透明基材薄膜13、剥离功能层、硬涂层和/或光学调整层时,能够自透光性导电薄膜10剥离具备硬涂层和/或光学调整层且具备透光性导电层1的层叠体。

[0158] 如图7的A和图7的B所示那样,树脂层11可以仅具备功能层14和透明基材薄膜13中的任一者。图7的A和图7的B描画出包含透光性导电层的层叠体的其它例。

[0159] 例如,如图7的A所示那样,在该透光性导电层层叠体20中,树脂层11也可以不具备透明基材薄膜13而仅由功能层14组成。透光性导电层层叠体20不具有薄膜形状,朝着厚度方向依次具有树脂层11(硬涂层和/或光学调整层)和透光性导电层1。

[0160] 另一方面,如图7的B所示那样,透光性导电薄膜10具有薄膜形状。树脂层11还可以不具备功能层14而仅由透明基材薄膜13组成。换言之,透光性导电薄膜10在厚度方向上依次具有透明基材薄膜13和透光性导电层1。

[0161] 另外,树脂层11中,可以在功能层14上设置包含玻璃的透明基材(未图示)。

[0162] 在一个实施方式中,作为透光性导电薄膜10中的透光性导电层1的适宜数量,例示出了1个,而例如虽未图示,但也可以是2个。在该变形例中,两个透光性导电层1分别各自配置于树脂层11的厚度方向两侧。换言之,在该变形例中,透光性导电层1相对于1个树脂层11的数量优选为2个。

[0163] 作为包含结晶性区域的透光性导电层1的制造方法的一个实施方式,记载了将非晶质的透光性导电层1加热的制造方法,但例如,也可以采用在小于80℃(例如25℃)的温度环境中长时间(例如1000小时)保管的制造方法。

[0164] 实施例

[0165] 以下,示出实施例和比较例,更具体地说明本发明。需要说明的是,以下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成在上述“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、参数等相应记载的上限值(以“以下”、“小于”的形式定义的数值)或下限值(以“以上”、“超过”的形式定义的数值)。另外,在以下的记载中,只要没有特别提及,则“份”和“%”为质量基准。

[0166] 实施例1

[0167] 在长条的由PET薄膜(东丽公司制、厚度为50 μm)形成的透明基材薄膜13的厚度方向的一个面上,涂布包含丙烯酸类树脂的紫外线固化性的硬涂组合物,对其进行紫外线照射而使其固化,形成厚度为2 μm 的硬涂层(功能层14)。由此,准备具备透明基材薄膜13和硬涂层的树脂层11。

[0168] 接着,将树脂层11设置于溅射装置30。接着,在溅射装置30中,驱动抽出侧泵33、卷取侧泵34、第一泵71和第二泵72,将极限真空度设为 $0.9 \times 10^{-4} \text{Pa}$,对树脂层11进行脱气处理。另外,将成膜辊40的温度设为-8℃。在溅射装置30中,第一靶51和第二靶的材料均为氧化铟与氧化锡的烧结体。在烧结体中,氧化锡的含量相对于氧化铟与氧化锡的总含量的比例为10质量%。在烧结体中,锡原子数相对于铟原子数的比率(锡原子数/铟原子数)为0.102。

[0169] 其后,将树脂层11以沿着成膜辊40的方式从抽出部35朝向卷取部37进行搬运。

[0170] 在第一成膜室41中,边驱动第一泵71边从稀有气体供给机63供给氦,从第一氧气供给机64供给氧。将第一成膜室41的压力设为0.2Pa,对第一靶51进行溅射(电源:DC、第一靶上的水平磁场强度:90mT),由此形成厚度为50nm的第一非晶质导电膜81(第一区域4)。

[0171] 在第二成膜室42中,边驱动第二泵72,边从氦供给机65供给氦,从第二氧气供给机66供给氧。将第二成膜室42的压力设为0.4Pa,对第二靶52进行溅射(电源:DC、第二靶上的水平磁场强度:90mT),由此形成厚度为80nm的第二非晶质导电膜82(第二区域5)。

[0172] 需要说明的是,如图6所示那样,从第一氧气供给机64和第二氧气供给机66导入的氧量以位于表面电阻-氧导入量曲线的第一区域X且非晶质的透光性导电层1的表面电阻成为 $50\Omega/\square$ 的方式进行调整。此时,氧气相对于氦气与氧气的总导入量的比例设为约2.5流量%。氧气相对于氦气与氧气的总导入量的比例设为约1.5流量%。

[0173] 由此,如图2所示那样,在树脂层11的厚度方向的一面侧依次形成第一非晶质导电膜81和第二非晶质导电膜82。

[0174] 由此,得到具有树脂层11和非晶质的透光性导电层1的透光性导电薄膜10。

[0175] 实施例2~4和6~7

[0176] 以第一非晶质导电膜81(第一区域4)的厚度、第二非晶质导电膜82(第二区域5)的厚度和非晶质的透光性导电层1的表面电阻成为表1记载那样的方式,调节第一靶51和第二靶52的功率密度,除此之外,与实施例1同样操作,得到透光性导电薄膜10。

[0177] 实施例5

[0178] 向第一成膜室41中供给第二混合气体(含有Ar、O₂),将第一成膜室41的压力设为0.4Pa,通过溅射而形成厚度42nm的第二非晶质导电膜82(第二区域5)后,向第二成膜室42中供给第一混合气体(含有Kr、O₂),将第二成膜室42的压力设为0.2Pa,通过溅射而形成厚度76nm的第一非晶质导电膜81(第一区域4),且以非晶质的透光性导电层1的表面电阻成为 $55\Omega/\square$ 的方式进行调整,除此之外,与实施例1同样操作,得到透光性导电薄膜10。实施例5的透光性导电薄膜10对应于图4所示的透光性导电薄膜10。

[0179] 实施例8

[0180] 从稀有气体供给机63供给氦与氩的混合气体(氦为85体积%、氩为15体积%),从第一氧气供给机64供给氧,以位于图6所示的表面电阻-氧导入量曲线的第一区域X且非晶质的透光性导电层1的表面电阻成为 $39\Omega/\square$ (氧气相对于氦气与氧气的总导入量的比例为约2.6流量%)的方式调整第一氧气供给机64的氧导入量,另外,调节第一靶51的功率密度,由此,在第一成膜室41中形成厚度147nm的第三非晶质导电膜83,并且,在第二成膜室42中未形成第二非晶质导电膜82(第二区域5),除此之外,与实施例1同样操作,得到透光性导电薄膜10。实施例8的透光性导电薄膜10对应于图5的D所示的透光性导电薄膜10。

[0181] 比较例1

[0182] 向第一成膜室41和第二成膜室42两者供给第二混合气体(含有Ar、O₂),将第一成膜室41和第二成膜室42的压力变更为0.4Pa,除此之外,与实施例1同样操作,得到透光性导电薄膜10。

[0183] 比较例2

[0184] 向第一成膜室41和第二成膜室42两者供给第一混合气体(含有Kr、O₂),将第一成

膜室41和第二成膜室42的压力变更为0.2Pa,除此之外,与实施例1同样操作,得到透光性导电薄膜10。

[0185] [评价]

[0186] 针对各实施例和比较例的透光性导电薄膜10,评价下述事项。

[0187] 将其结果记载于表1。

[0188] [厚度]

[0189] [透光性导电层的厚度]

[0190] 利用FIB微取样法,制作各实施例和比较例的透光性导电层1的截面观察用样品,其后,利用FE-TEM观察(截面观察),测定截面观察用样品中的透光性导电层1的厚度。装置和测定条件的详情如下所示。

[0191] FIB微取样法

[0192] FIB装置:Hitachi公司制FB2200

[0193] 加速电压:10kV

[0194] FE-TEM观察

[0195] FE-TEM装置:JEOL公司制JEM-2800

[0196] 加速电压:200kV

[0197] [实施例1~4、6~7的第一非晶质导电膜的厚度和第二非晶质导电膜的厚度]

[0198] 在实施例1~4、6~7中,采取刚刚形成第一非晶质导电膜81后且尚未形成第二非晶质导电膜82的样品,利用FE-TEM观察(截面观察)来求出样品的第一非晶质导电膜81(第一区域4)的厚度。

[0199] 接着,利用下式来求出实施例1~4、6~7的第二非晶质导电膜82(第二区域5)的厚度。

[0200] 第二非晶质导电膜82的厚度=透光性导电层1的厚度-第一非晶质导电膜81的厚度

[0201] [实施例5的第一非晶质导电膜的厚度和第二非晶质导电膜的厚度]

[0202] 在实施例5中,采取刚刚形成第二非晶质导电膜82后且尚未形成第一非晶质导电膜81的样品,利用FE-TEM观察(截面观察)来求出样品的第二非晶质导电膜82(第二区域5)的厚度。

[0203] 接着,利用下式来求出实施例5的第一非晶质导电膜81(第一区域4)的厚度。

[0204] 第一非晶质导电膜81的厚度=透光性导电层1的厚度-第二非晶质导电膜82的厚度

[0205] [实施例8的第三非晶质导电膜的厚度]

[0206] 在实施例8中,利用FE-TEM观察(截面观察)来求出刚刚溅射后的第三非晶质导电膜83的厚度。

[0207] [Kr的鉴定(确认是否存在)]

[0208] 使用扫描型荧光X射线分析装置(理学公司制、ZSX PrimusIV),确认在透光性导电层1内是否混入有Kr。具体而言,利用以下的条件,进行5次重复测定,计算各扫描角度的平均值,制作X射线光谱。通过确认在所制作的X射线光谱的28.2°附近出现峰来确定Kr。其结果,在实施例1~8和比较例2中确认到Kr的混入。另一方面,在比较例1中未确认到Kr的混

入。

- [0209] <测定条件>
- [0210] 光谱:Kr-KA
- [0211] 测定直径:30mm
- [0212] 气氛:真空
- [0213] 靶:Rh
- [0214] 管电压:50kV
- [0215] 管电流:60mA
- [0216] 一次过滤器:Ni40
- [0217] 扫描角度(deg):27.0-29.5
- [0218] 步长(deg):0.020
- [0219] 速度(Deg/min):0.75
- [0220] 衰减器:1/1
- [0221] 狭缝:S2
- [0222] 分光晶体:LiF(200)
- [0223] 检测器:SC
- [0224] PHA:100-300

[0225] [Kr和Ar的鉴定(定量)]

[0226] 利用卢瑟福背散射分析法(RBS、Rutherford Backscattering Spectrometry),对实施例1~8和比较例1~2的透光性导电层1内含有的Kr和Ar原子的含量进行分析。针对作为检测元素的In+Sn(在卢瑟福背散射分光法中,难以分开测定In和Sn,因此,以两种元素的合计的形式进行评价)、O、Ar、Kr这五种元素,求出元素比率,由此求出透光性导电层1中的Kr原子和Ar原子的含量(atom%)。具体的使用装置和测定条件如下所述。作为分析结果,将Kr含量(atom%)、Ar含量(atom%)和稀有气体(Kr+Ar)含量(atom%)示于表1。

[0227] 关于Kr含量的分析,在实施例1~8和比较例2中,得不到检出限值(下限值)以上的确切测定值(检出限值可能因供于测定的透光性导电层1的厚度而异)。因此,在表1中,关于透光性导电层1的Kr含量,为了表示低于透光性导电层1的厚度的检出限值,表述为“<供于测定的透光性导电层1的厚度中的具体检出限值” (关于稀有气体(Kr+Ar)含量的表述方式也相同)。

[0228] 需要说明的是,在比较例1中,通过使用上述扫描型荧光X射线分析装置的Kr的定量分析未确认到Kr的混入,因此,在表1中未表述成实施例1~8和比较例2中记载的“<供于测定的透光性导电层1的厚度的具体检出限值”。

- [0229] <使用装置>
- [0230] Pelletron 3SDH(National Electrostatics Corporation制)
- [0231] <测定条件>
- [0232] 入射离子:4He⁺⁺
- [0233] 入射能量:2300keV
- [0234] 入射角:0deg
- [0235] 散射角:160deg

[0236] 试样电流:6nA

[0237] 电子束直径:2mm ϕ

[0238] 面内旋转:无

[0239] 照射量:75 μ C

[0240] [表面电阻]

[0241] 按照JIS K7194(1994年),利用四端子法来测定透光性导电层1的表面电阻(初始)。

[0242] 与上述同样操作,测定在155 $^{\circ}$ C的热风烘箱中加热2小时后的透光性导电层1的表面电阻(加热后)。

[0243] [电阻率]

[0244] [电阻率的实测值]

[0245] 关于各实施例和比较例的加热后的透光性导电层1的电阻率,通过其表面电阻乘以透光性导电层1的厚度来求出电阻率的实测值。需要说明的是,透光性导电层1的电阻率的实测值根据实际测定的透光性导电层1的表面电阻进行计算,因此,表述为“实测值”。

[0246] [电阻率的期待值]

[0247] 求出了实施例1~8的透光性导电层1的电阻率的期待值。具体而言,通过比较例1(混入Ar)的加热后的透光性导电层1的电阻率 $2.301 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 除以各实施例的第二非晶质导电膜82的厚度,从而计算第二非晶质导电膜82的加热后(155 $^{\circ}$ C、2小时)的表面电阻的期待值(AV_{Ar}) (式(1))。接着,通过比较例2(混入Kr)的加热后的电阻率 $1.599 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 除以各实施例的第一非晶质导电膜81的厚度,从而计算第一非晶质导电膜81的加热后(155 $^{\circ}$ C、加热2小时)的表面电阻的期待值(AV_{Kr}) (式(2))。通过将如此操作而求出的 AV_{Ar} 和 AV_{Kr} 、以及各实施例的透光性导电层1的厚度代入至以下的式(3)中,从而求出各实施例的加热后(155 $^{\circ}$ C、加热2小时后)的透光性导电层1的电阻率的期待值。

[0248] 式(1)第二非晶质导电膜82的加热后的表面电阻的期待值(AV_{Ar}) = {比较例1的透光性导电层1的电阻率/第二非晶质导电膜82的厚度}

[0249] 式(2)第一非晶质导电膜81的加热后的表面电阻的期待值(AV_{Kr}) = {比较例2的透光性导电层1的电阻率/第一非晶质导电膜81的厚度}

[0250] 式(3)透光性导电层1的电阻率的期待值 = $\{(AV_{\text{Ar}} \times AV_{\text{Kr}}) / (AV_{\text{Ar}} + AV_{\text{Kr}})\} \times$ 透光性导电层1的厚度

[0251] 另外,在透光性导电层1如本申请的图5的D那样为混杂有氩和原子序数比氩大的稀有气体的层时,将导入的氩气与原子序数比氩大的稀有气体的量的比例变更为透光性导电层1的第一区域4与第二区域5的比例来计算期待值。例如,利用氩:氙=2:1的混合气体来形成透光性导电层1时,换算成第一区域4:第二区域5=2:1的厚度,并使用式(1)~(3)求出透光性导电层1的电阻率的期待值。具体而言,在实施例8中,由于利用氩:氙=85:15(体积比)的混合气体来形成透光性导电层1,因此,换算成第一区域4:第二区域5=85:15的厚度,并使用式(1)~(3)来计算电阻率的期待值。

[0252] 电阻率的期待值是指在计算上可期待的电阻率,更具体而言,对于具有第一区域4和第二区域5的各实施例的透光性导电层1的电阻率,是根据仅由第二区域5组成的比较例1的透光性导电层1(另一个透光性导电层B)的电阻率和仅由第一区域4组成的比较例2的透

光性导电层1(一个透光性导电层A)的电阻率,作为计算上的基准而期待(求出)的电阻率。

[0253] [电阻率的增益量]

[0254] 根据下述式来求出实施例1~8的透光性导电层1的电阻率的增益量。

[0255] 透光性导电层1的电阻率的增益量(%) = [(电阻率的期待值-电阻率的实测值)] / (电阻率的期待值) × 100

[0256] 透光性导电层1的电阻率的增益量是以155℃加热2小时后的透光性导电层1的电阻率的实测值与透光性导电层1的电阻率的期待值相比降低的量相对于透光性导电层1的电阻率的期待值的百分率。如果透光性导电层1的电阻率的增益量为正,则意味着透光性导电层1的电阻率的实测值小于期待值,换言之意味着:通过混入Ar和Kr而发挥出的降低透光性导电层1的电阻率的效果起到了显著的效果。

[0257] [透过率]

[0258] 利用雾度计(Suga Test Instruments公司制、型号:HGM-2DP),测定以155℃加热2小时后的透光性导电薄膜10的总透光率。

[0259] [结晶性的评价]

[0260] 在表1中虽未记载,但利用透射型电子显微镜(TEM)从表面观察在155℃的热风烘箱中加热2小时后的实施例1~8和比较例1~2各透光性导电层1,确认晶粒的存在,由此确认到均为结晶质。具体而言,切出以155℃加热2小时后的各实施例和比较例的透光性导电薄膜10,并固定于切片机的试样架。接着,相对于ITO膜面以极锐角设置切片刀,以切割面与ITO膜面大致平行的方式进行切削,得到观察试样。在俯视下使用TEM观察该观察试样(倍率:50000倍)。在TEM观察照片中,任意选择 $1.5\mu\text{m} \times 1.5\mu\text{m}$ 的区域,在该区域中确认晶粒的有无。需要说明的是,在各实施例和比较例中,在俯视下于面方向的整面确认到晶粒的存在,可知其包含存在晶粒的区域作为主要区域(呈现结晶性,且为结晶质)。

[0261] [表1]

[0262]

表1

	透光性导电层										表面电阻 (Ω/□)			电阻率			透过率 (%)
	第一非晶质导电膜 (含有Kr) 厚度 (nm)	第二非晶质导电膜 (含有Ar) 厚度 (nm)	第三非晶质导电膜 (含有Kr/Ar) 厚度 (nm)	层构成	总厚度 (nm)	透光性导电层的厚度中的第一区域的厚度之比R1	透光性导电层的厚度中的第二区域的厚度之比R2	Kr含量 (atom%)	Ar含量 (atom%)	Kr+Ar含量 (atom%)	初始	155°C 加热 2小时后	实测值 (x10 ⁻⁴ Ω cm)	期待值 (x10 ⁻⁴ Ω cm)	增益量 (%)		
实施例1	50	80	-	图2	130	0.38	0.62	<0.18	0.14	<0.32	50	12.1	1.573	1.969	20.1	87.0	
实施例2	66	64	-	图2	130	0.51	0.49	<0.18	0.14	<0.32	50	11.3	1.469	1.862	21.9	87.2	
实施例3	85	45	-	图2	130	0.65	0.35	<0.18	0.14	<0.32	50	11.1	1.443	1.788	19.3	87.6	
实施例4	96	32	-	图2	128	0.75	0.25	<0.18	0.14	<0.32	52	11.3	1.446	1.732	16.5	87.8	
实施例5	76	42	-	图4	118	0.64	0.36	<0.17	0.14	<0.31	55	13.0	1.534	1.794	14.5	87.7	
实施例6	63	27	-	图2	90	0.70	0.30	<0.16	0.14	<0.30	73	16.1	1.449	1.761	17.7	85.0	
实施例7	96	4	-	图2	100	0.96	0.04	<0.16	0.14	<0.30	65	14.2	1.420	1.620	12.3	85.6	
实施例8	-	-	147	图5的D	147	-	-	<0.18	0.05	<0.23	39	10.8	1.588	1.677	5.3	87.0	
比较例1	-	130	-	-	130	-	1.0	-	0.14	0.14	50	17.7	2.301	-	-	83.9	
比较例2	130	-	-	-	130	1.0	-	<0.18	-	<0.18	50	12.3	1.599	-	-	88.2	

[0263] 需要说明的是,以本发明的例示实施方式的形式提供了上述发明,但其只不过是单纯的例示,不做限定性解释。对于本技术领域的从业人员而言显而易见的本发明的变形

例包括在前述权利要求保护范围中。

[0264] 产业上的可利用性

[0265] 本发明的透光性导电层和透光性导电薄膜例如用于接触式传感器、调光元件、光电转换元件、热线控制构件、天线、电磁波屏蔽构件、图像显示装置、加热器构件和照明。

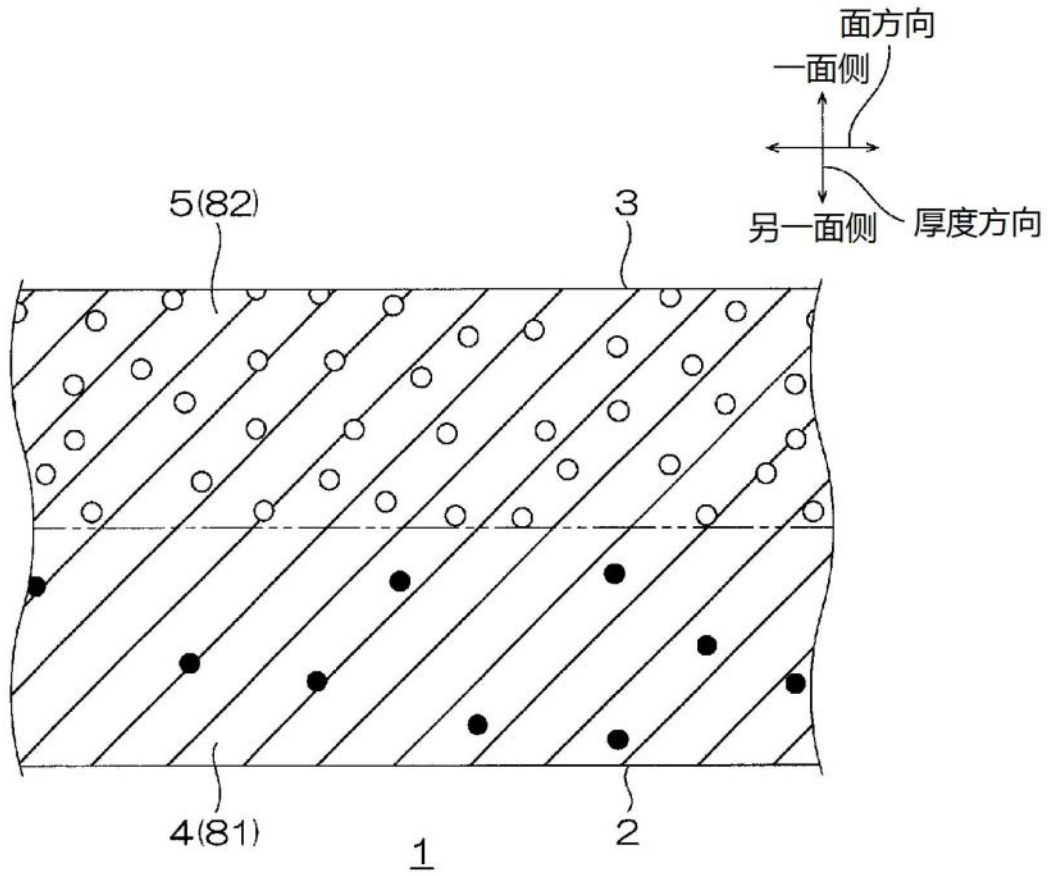


图1

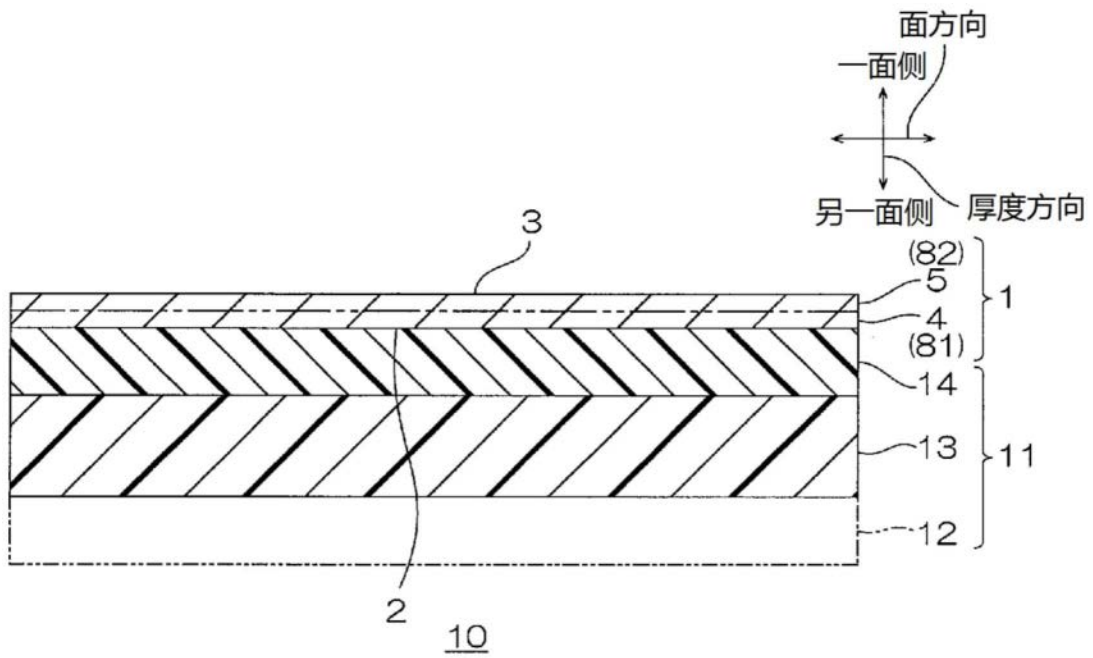


图2

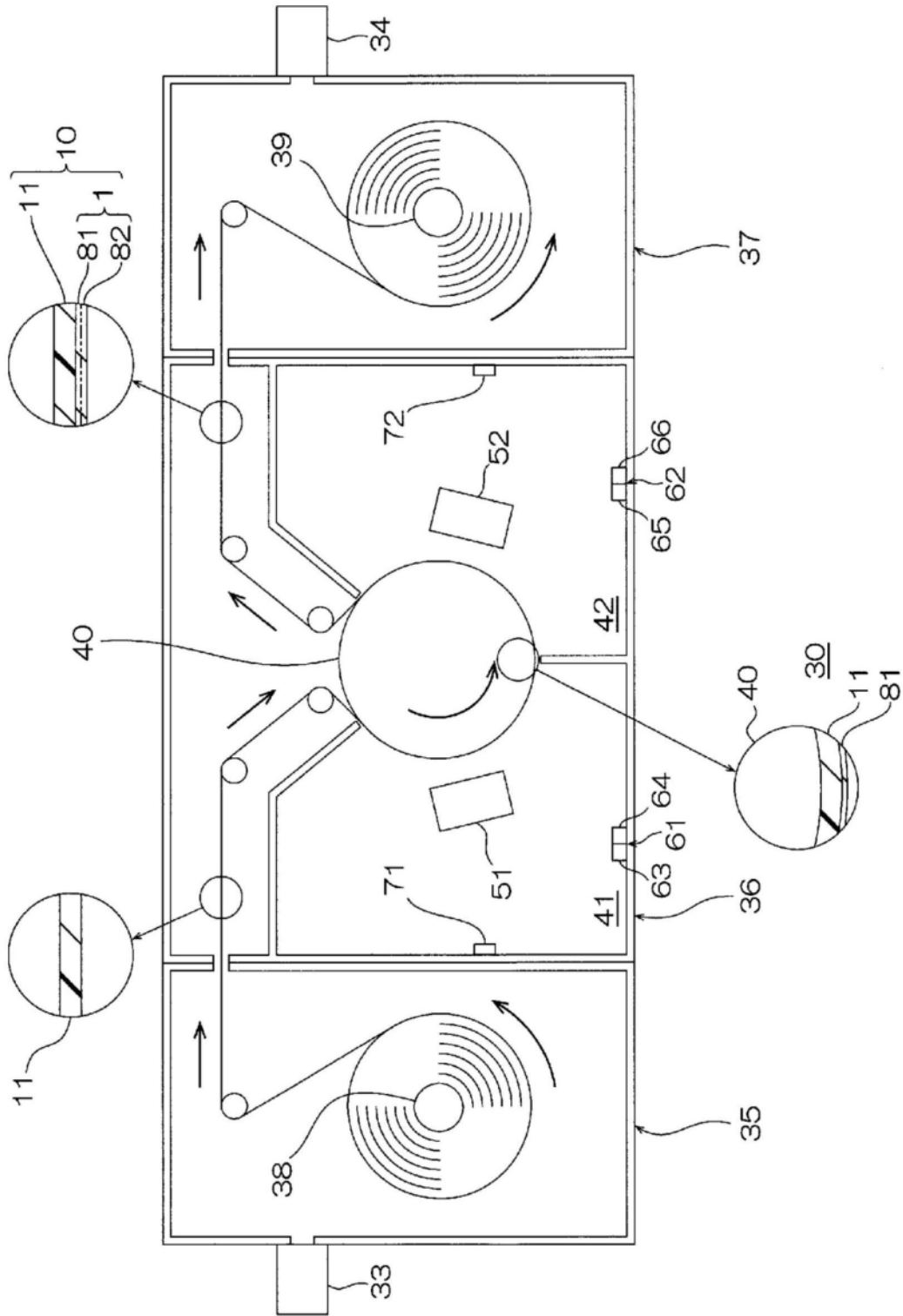


图3

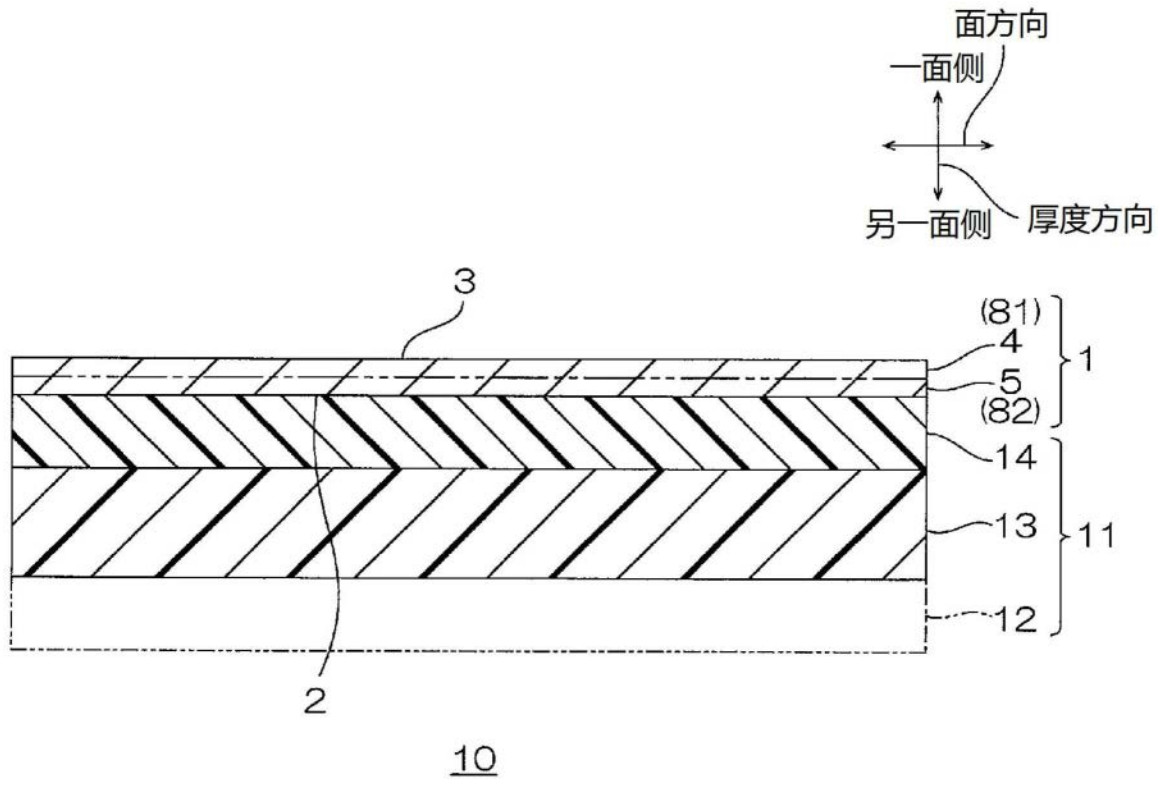


图4

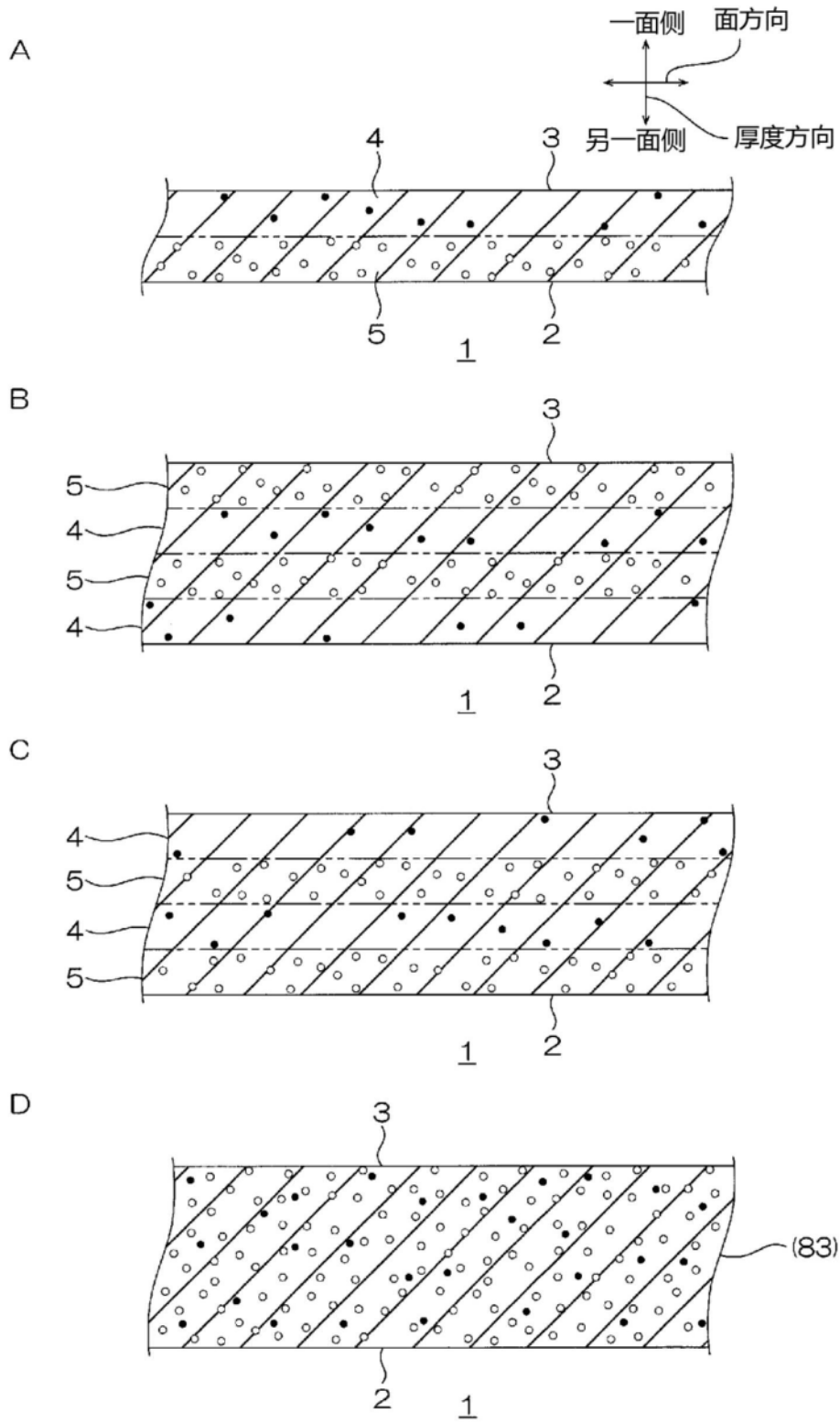


图5

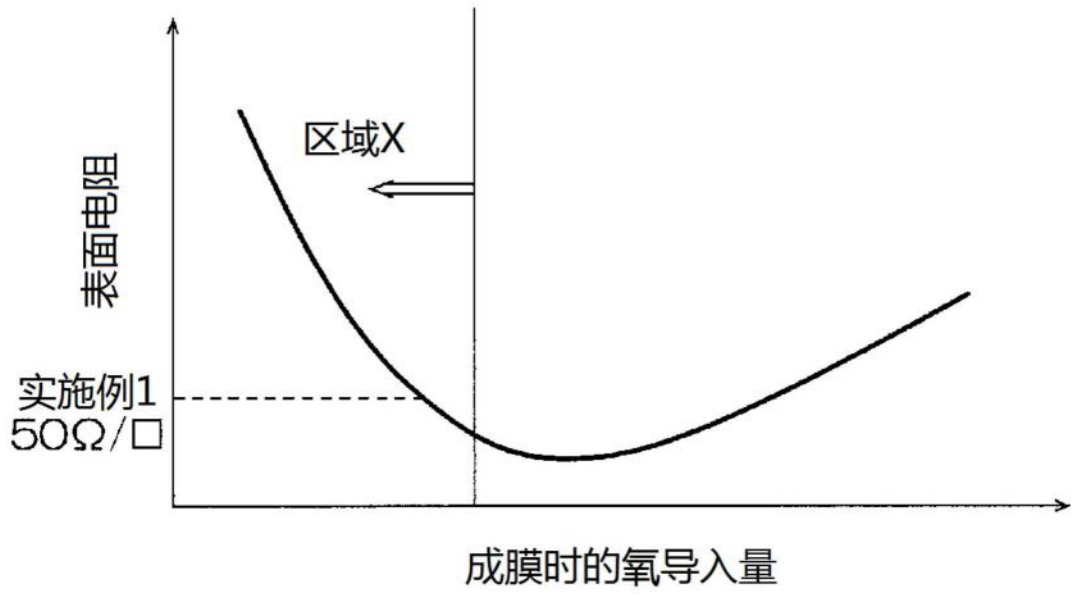


图6

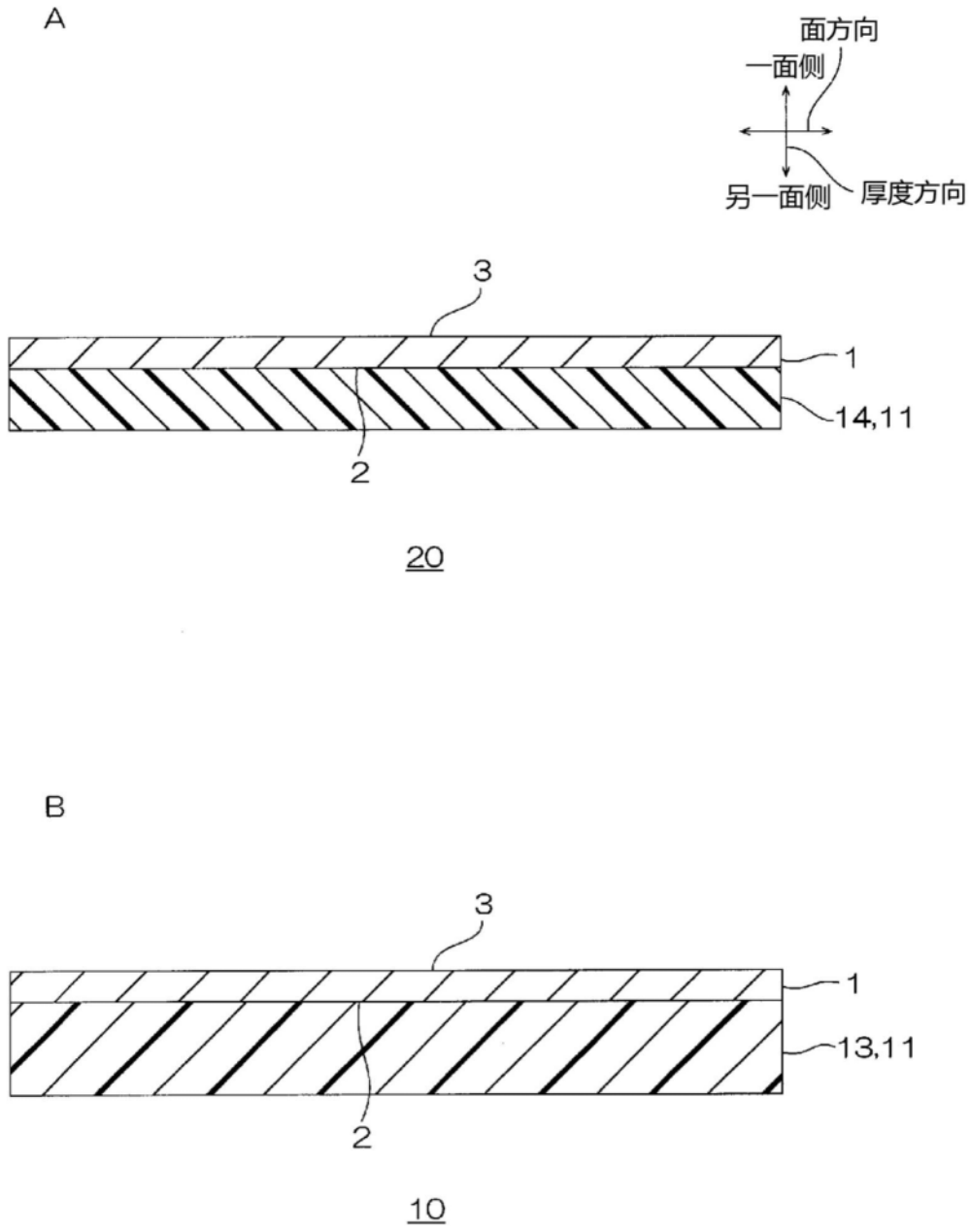


图7