(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3660372号
(P3660372)
(45)発行日　平成17年6月15日(2005.6.15)　(24)登録日　平成17年3月25日(2005.3.25)

(51)Int.Cl.[7]　F I
G02F 1/1343　G02F 1/1343
B29C 41/12　B29C 41/12
H01B 13/00　H01B 13/00　503B
H01B 13/00　503C

請求項の数 2　(全 5 頁)

(21)出願番号　特願平6-148195
(22)出願日　平成6年6月29日(1994.6.29)
(65)公開番号　特開平8-15712
(43)公開日　平成8年1月19日(1996.1.19)
審査請求日　平成13年3月21日(2001.3.21)

前置審査

(73)特許権者　000002325
セイコーインスツル株式会社
千葉県千葉市美浜区中瀬１丁目８番地
(73)特許権者　594109794
東海精密工業株式会社
千葉県市川市南八幡２丁目２１番２号５１８
(74)代理人　100079212
弁理士　松下　義治
(72)発明者　杉野谷　充
東京都江東区亀戸６丁目３１番１号　セイコー電子工業株式会社内
(72)発明者　近江　成人
岩手県陸前高田市気仙町字奈々切６８－１　東海精密工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】透明導電性薄膜の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
スズ化合物としてテトラメチルスズを、有機化合物としてトリフルオロエタノール、トリフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸エチル、トリフルオロ酢酸アミドのうち少なくとも１つを含む、前記スズ化合物と前記有機化合物を含む溶液を、加熱した基板上に接触させるかもしくは塗布後加熱して、フッ素を含む酸化スズ膜を生成することを特徴とする透明導電性薄膜の製造方法。
【請求項２】
前記基板加熱が常圧で行われることを特徴とする請求項１記載の透明導電性薄膜の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は表示装置や太陽電池の電極に用いられる透明導電性薄膜の製造方法に関し、詳しくは低抵抗の酸化スズ膜の製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
図２に従来の透明導電性薄膜の製造方法の一例を示す。図中１１はガラス基板で、１２の加熱炉に入り、加熱されながら塩化スズと塩化アンチモンのアルコール溶液等１３を基板上に噴霧する。加熱温度は原材料により異なるが、この場合は５００－８００℃でガラス

基板上に透明導電膜１４が生成される。生成された透明導電膜の抵抗値は８－１０×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ程度である。

【０００３】

このような酸化スズの透明導電膜は化学的に安定であるため表示装置の電圧印加用電極や太陽電池の取り出し用電極として広く用いられている。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、電極として用いる限りは電気抵抗は低い方が良く、低抵抗化の研究が行われている。例えば、ドーパントとして用いているアンチモンをフッ素にすることにより、４－５×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ程度に抵抗値が下がる（窯業協会　年回講演予稿集　２Ｇ３７（１９８７年））ことが知られている。フッ素をドーピングする方法としてはフッ酸、フロン等を原材料として用いることが今まで開示されているが、フッ酸は腐食性が強く、また危険性も高く、原材料としての安全性に欠ける。フロンは直接的な危険性はないが、近年、オゾン層破壊の原因として使用が規制されている。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明者らは低抵抗の酸化スズ透明導電膜を安全に製造することを目的とし、危険性のないフッ素の原材料を探し、鋭意、研究を重ねたところ、トリフルオロメチル基と酸素原子を有する炭素数２以上の有機化合物が比較的、危険性が少なく透明導電膜の抵抗を下げる効果があることを見いだしたものである。

【０００６】

本発明では、スズ化合物とトリフルオロメチル基と酸素原子を有する炭素数２以上の有機化合物を、加熱した基板上に接触させるかもしくは塗布後加熱して、フッ素を含む酸化スズ膜を生成することにより、安全に低抵抗の透明導電膜を製造できるものである。

【０００７】

【作用】

トリフルオロメチル基と酸素原子を有する炭素数２以上の有機化合物は危険性が少ないが、中でも比較的危険と思われるトリフルオロ酢酸は化学式でＣＦ3ＣＯＯＨであり酢酸（CH_3 ＣＯＯＨ）の水素原子がフッ素原子に置換された構造を持ち、腐食性や危険性は酢酸に近い性質を持つ。そのため、ある程度の腐食性と危険性は伴うが、その程度はフッ酸とは比べ物にならないほど低いものであり、製造工程でははるかに安全に取り扱うことができる。

【０００８】

また、化合物自体は酸素原子を含むため、それほど安定では無く、加熱により分解するのでフロンのように未反応物がオゾン層に達してオゾン層を破壊するような事はなく、膜中でも効果的にフッ素原子をドーパントとして供給するので、電気抵抗の低減に効果的である。

【０００９】

さらに、化合物全体の炭素数が少なすぎると気体となってしまうため製造工程で揮散し易く、工程内作業の環境が悪くなり易い。

【００１０】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明の効果を具体的に説明する。

（実施例１）

図１は本発明による透明導電性薄膜の製造方法を示す工程図である。図１（ａ）の１はガラス基板である。図１（ｂ）においてガラス基板１は加熱炉２中に置かれ基板上にノズルより原材料３が噴霧される。本実施例においては下記、原料Ａと原料Ｂが独立したノズルから供給される。

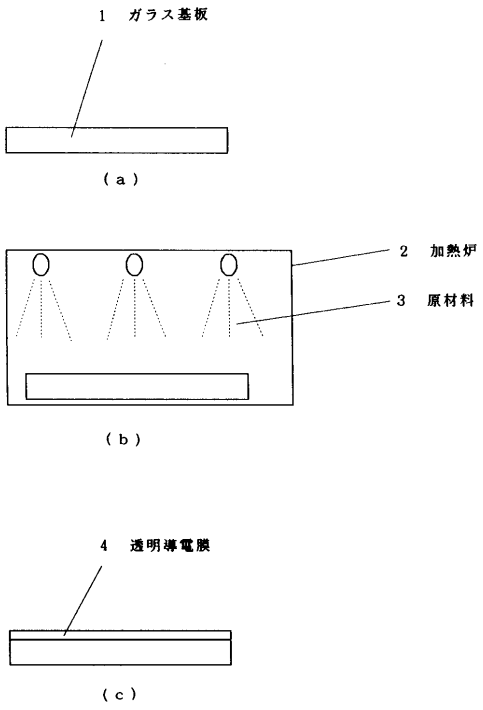
【００１１】

｛原料Ａ｝　テトラメチルスズをチッ素ガスによりバブリングして気化した物。

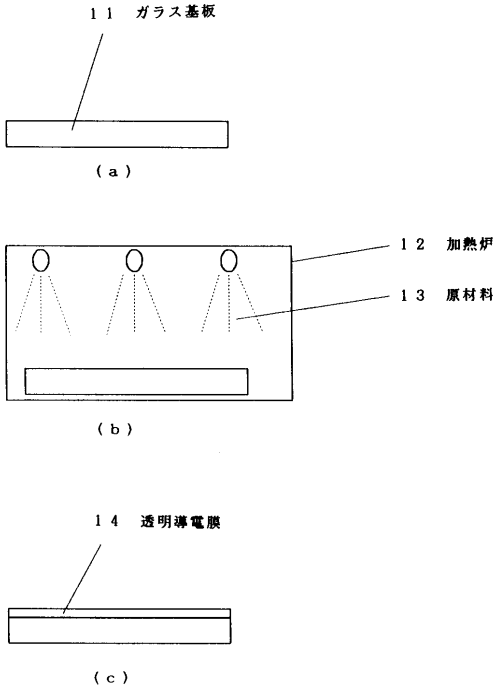
{原料Ｂ}　トリフルオロ酢酸をチッ素ガスによりバブリングして気化した物。
【００１２】
このような製造工程により透明導電性薄膜は作成されるが、このときガラス基板の加熱温度を変化させると、薄膜の抵抗値は図３のように変化する。また、薄膜の抵抗値と透過率の関係は図４のようになる。基板加熱温度を上げると抵抗値は低下するが、抵抗値の低下と共に透過率も低下して行く。
【００１３】
本実施例では透明性と低抵抗のバランスに考慮し、原料ＡとＢの供給比率を２：１、ガラス基板の加熱温度を５５０℃にして、透明導電膜４を作製し、電気抵抗は$４\times１０^{-4}\Omega$・ｃｍが得られた。
（実施例２）
実施例１における原材料を下記のようにした。
【００１４】
{原料Ａ}　塩化スズのメタノール５０％溶液ををチッ素ガスによりバブリングして気化したもの
{原料Ｂ}　トリフルオロアセチルクロライド
原料ＡとＢの供給比率を１：１、ガラス基板の加熱温度を６００℃にして、透明導電膜を作製したところ、実施例１と同様の効果が得られた。
【００１５】
（実施例３）
実施例１における原材料を下記のようにした。
{原料Ａ}　テトラメチルスズをチッ素ガスによりバブリングして気化した物
{原料Ｂ}　トリフルオロエタノールをチッ素ガスによりバブリングして気化した物
以下、実施例１と同様に透明導電膜を作製した所、実施例１と同様の効果が得られた。
【００１６】
（実施例４）
実施例１における原材料を下記のようにした。
{原料Ａ}　テトラメチルスズをチッ素ガスによりバブリングして気化した物
{原料Ｂ}　トリフルオロ酢酸エチルをチッ素ガスによりバブリングして気化した物
以下、実施例１と同様に透明導電膜を作製した所、実施例１と同様の効果が得られた。
【００１７】
（実施例５）
実施例１における原材料を下記のようにした。
{原料Ａ}　テトラメチルスズをチッ素ガスによりバブリングして気化した物
{原料Ｂ}　トリフルオロ酢酸アミドをチッ素ガスによりバブリングして気化した物
以下、実施例１と同様に透明導電膜を作製した所、実施例１と同様の効果が得られた。
【００１８】
（実施例６）
実施例１において、テトラメチルスズとトリフルオロ酢酸を１：１で混合した溶液をスピンナーにてガラス基板上に塗布した。その後、塗布基板を５００℃にて酸素雰囲気中で加熱処理したところ、実施例１と同様の効果が得られた。
【００１９】
【発明の効果】
実施例にて詳しく説明したように、本発明による透明導電膜の製造方法は、スズ化合物とトリフルオロメチル基を有する有機化合物を、加熱した基板上に接触させるかもしくは塗布後加熱して、フッ素を含む酸化スズ膜を生成することにより、安全に低抵抗の透明導電膜を製造できるものである。
【００２０】
本発明は低抵抗で安価な透明導電膜を安全に製造できるという点で実用的価値は大変、大きな物となる。

【図面の簡単な説明】
【図１】本発明による透明導電性薄膜の製造工程図である。
【図２】従来の透明導電性薄膜の製造工程図である。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(72)発明者　佐々木　純
岩手県陸前高田市気仙町字奈々切６８－１　東海精密工業株式会社内

審査官　柏崎　康司

(56)参考文献　特開平０１－１９４２０８（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１２６５２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１０９０４２（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１６５４４０（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２６３４４３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０３６０４６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０００５８６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－０１５３１１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０３３８１１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２７３８０７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０９０８０９（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０４６９６８３７（ＵＳ，Ａ）
米国特許第０４６０１９１７（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G02F　1/1343
H01B 13/00　503