(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2007-5290
(P2007-5290A)
(43)公開日　平成19年1月11日(2007.1.11)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01B 13/00	(2006.01)	H01B	13/00	503B	5G307
H01B 5/14	(2006.01)	H01B	5/14	A	5G323

審査請求 未請求　請求項の数 7　ＯＬ　（全 12 頁）

(21)出願番号　特願2006-140943 (P2006-140943)
(22)出願日　平成18年5月19日 (2006.5.19)
(31)優先権主張番号　特願2005-149738 (P2005-149738)
(32)優先日　平成17年5月23日 (2005.5.23)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000183303
住友金属鉱山株式会社
東京都港区新橋５丁目１１番３号
(71)出願人　000221959
東北化工株式会社
東京都品川区西五反田７丁目９番４号
(74)代理人　100123869
弁理士　押田　良隆
(74)代理人　100046719
弁理士　押田　良輝
(72)発明者　大塚　良広
千葉県市川市中国分３丁目１８番５号　住友金属鉱山株式会社市川研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】透明導電膜とその製造方法、及び透明導電膜形成用塗布液

(57)【要約】　（修正有）
【課題】塗布法によって、例えば、透明性と高抵抗値を有し、更にエッチング性が良好な透明導電膜を低コストかつ簡便に形成できるような透明導電膜形成用塗布液、およびこの塗布液を使用した透明導電膜の製造方法と透明導電膜を提供する。
【解決手段】透明導電膜形成用塗布液は、アセチルアセトンインジウム、セルロース誘導体、アルキルフェノール及び／又はアルケニルフェノール、二塩基酸エステル及び／又は酢酸ベンジル、必要に応じ有機錫化合物を含有する透明導電膜形成用塗布液であって、アセチルアセトンインジウム又はこれと有機錫化合物の含有量が１～３０重量％、セルロース誘導体の含有量がアセチルアセトンインジウム、またはこれと有機錫化合物１００重量部に対し５０重量部以下で、さらにアセチルアセトンインジウムと有機錫化合物の含有割合をインジウム１００モルに対して、錫２．５モル以下、２７モル以上としたことを特徴とするものである。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
アセチルアセトンインジウム、セルロース誘導体、アルキルフェノール及び／又はアルケニルフェノール、二塩基酸エステル及び／又は酢酸ベンジルを含有する透明導電膜形成用塗布液であって、アセチルアセトンインジウムの含有量が１～３０重量％、セルロース誘導体の含有量がアセチルアセトンインジウム１００重量部に対し５０重量部以下であることを特徴とする透明導電膜形成用塗布液。
【請求項２】
アセチルアセトンインジウム、有機錫化合物、セルロース誘導体、アルキルフェノール及び／又はアルケニルフェノール、二塩基酸エステル及び／又は酢酸ベンジルを含有する透明導電膜形成用塗布液であって、アセチルアセトンインジウムの含有量が１～３０重量％、セルロース誘導体の含有量がアセチルアセトンインジウムと有機錫化合物の合計量１００重量部に対し５０重量部以下で、アセチルアセトンインジウムと前記有機錫化合物の含有割合がインジウム１００モルに対し、錫２．５モル以下であることを特徴とする透明導電膜形成用塗布液。
【請求項３】
アセチルアセトンインジウム、有機錫化合物、セルロース誘導体、アルキルフェノール及び／又はアルケニルフェノール、二塩基酸エステル及び／又は酢酸ベンジルを含有する透明導電膜形成用塗布液であって、アセチルアセトンインジウムの含有量が１～３０重量％、セルロース誘導体の含有量がアセチルアセトンインジウムと有機錫化合物の合計量１００重量部に対し５０重量部以下で、アセチルアセトンインジウムと前記有機錫化合物の含有割合がインジウム１００モルに対し、錫２７モル以上であることを特徴とする透明導電膜形成用塗布液。
【請求項４】
前記有機錫化合物が、アセチルアセトン錫であることを特徴とする請求項２又は３記載の透明導電膜形成用塗布液。
【請求項５】
前記セルロース誘導体が、エチルセルロースおよび／またはヒドロキシプロピルセルロースからなることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項記載の透明導電膜形成用塗布液。
【請求項６】
請求項１～５のいずれか１項記載の透明導電膜形成用塗布液を基材上に塗布し、乾燥した後、３００℃以上の温度で焼成することを特徴とする透明導電膜の製造方法。
【請求項７】
請求項６記載の透明導電膜の製造方法で得られた透明導電膜であって、該膜の比抵抗値が０．１～１００Ω・ｃｍであることを特徴とする透明導電膜。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、透明導電膜形成用塗布液及び透明導電膜とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、ガラスやセラミックなどの耐熱基材上に、塗布法を用いて、透明性と高抵抗値を有する透明導電膜、更にフォトパターニングを行う場合にはエッチング性が良好な透明導電膜、を低コストかつ簡便に形成できる塗布液、及び該塗布液を用いて形成された高抵抗の透明導電膜とその製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
一般に、透明導電膜は、各種ディスプレイをはじめ幅広い用途に適用されている。通常、透明導電膜には高い導電性が求められるが、デバイスによっては高抵抗値が求められる場合もあり、例えば、以下に説明するフィールドエミッションディスプレイ（ＦＥＤ）もその一つである。

ここで、フィールドエミッションディスプレイ（ＦＥＤ）とは、電界放出素子から放出された電子を数ＫＶの高電圧により加速して、蛍光体に当てて発光させる表示素子である。

【０００３】

ＦＥＤの主要な構成材料としては、カソード（電界放出電極）、ゲート電極、ゲート絶縁膜、アノード電極（蛍光体付き）、スペーサー等が挙げられるが、例えばスペーサーに代表されるような絶縁材料が素子内に存在すると、電界放出素子から放出された電子が帯電して、異常放電を起こしたりする問題がある。そこで、この問題を解決するため、高抵抗のセラミックでスペーサーを作製する方法（特許文献１参照）や、ガラス等の絶縁材料に高抵抗の金属酸化物コーティングを行う方法（特許文献２参照）が提案されている。

【０００４】

ここで、上記金属酸化物の導電性コーティングを行う方法として、インジウム化合物と錫化合物を溶剤に溶解させた透明導電膜形成用塗布液を用いる方法（以下、「塗布法」と表記する場合がある）が既に提案されている。この方法では、透明導電膜形成用塗布液の基材上への塗布、乾燥、焼成という簡単な製造工程で錫ドープ酸化インジウム（以下、「ＩＴＯ」と表記する場合がある）透明導電膜が形成される。

【０００５】

上記の塗布法では、インジウム化合物及び錫化合物を含む塗布液として、従来例えば特許文献１には、ハロゲンイオンまたはカルボキシル基を含む硝酸インジウムとアルキル硝酸錫の混合液が、特許文献２には、アルコキシル基などを含む有機インジウム化合物と有機錫化合物の混合物が、特許文献３には、硝酸インジウムと有機錫化合物の混合物が、特許文献４には、硝酸インジウム、硝酸錫等の無機化合物混合物が、特許文献５には、ジカルボン酸硝酸インジウムなどの有機硝酸インジウムとアルキル硝酸錫などの有機硝酸錫の混合物が、特許文献６には、アセチルアセトンを配位した有機インジウム錯体と錫錯体からなる混合溶液が、特許文献７には上記と同様の有機化合物混合溶液が、特許文献８にも同様な有機化合物混合物が、それぞれ開示されている。

これらの特許文献に見られるように、従来の塗布液の多くは、インジウム、錫の硝酸塩、ハロゲン化物からなる有機または無機化合物、あるいは金属アルコキシドなどの有機金属化合物等が用いられている。しかし、硝酸塩やハロゲン化物を用いた塗布液は、焼成時において窒素酸化物や塩素などの腐食性ガスが発生するため、設備腐食や環境汚染を生ずるといった問題がある。また金属アルコキシドを用いた塗布液では、原料が加水分解し易いため、塗布液の安定性に問題がある。

【０００６】

特許文献９には、これらの問題点を改良した塗布液として、アセチルアセトンインジウム、アセチルアセトン錫、ヒドロキシプロピルセルロース、アルキルフェノール及び／又はアルケニルフェノールと二塩基性酸エステル及び／又は酢酸ベンジルを含有する透明導電膜形成用塗布液が開示されている。この塗布液は、アセチルアセトンインジウム、アセチルアセトン錫の混合溶液にヒドロキシプロピルセルロースを含有させることによって塗布液の基材に対する濡れ性を改善すると同時に、粘性剤であるヒドロキシプロピルセルロースの含有によって塗布液の粘度を高めに調整し、スピンコート、ワイヤーバーコート、ディップコート、スクリーン印刷等の各種塗布を可能にしている。

【０００７】

更に同様の改良塗布液として、特許文献１０には、有機インジウム化合物（アセチルアセトンインジウム、オクチル酸インジウム）と、有機錫（アセチルアセトン錫、オクチル酸錫）と、有機溶剤とを含み、その有機溶剤に、アルキルフェノール及び／又はアルケニルフェノールを溶解したアセチルアセトン溶液、アルキルフェノール及び／又はアルケニルフェノールを溶解したアセチルアセトン溶液をアルコールで希釈した液を用いる透明導電膜形成用塗布液も開示されている。この塗布液は、成膜は基材を４５～６０℃の温度に加熱して行われるが、比較的低粘度であるので作業性は良好で、かつ得られた膜は、導電性、光透過性も良い。

【０００８】
しかしながら、上述の特許文献９や特許文献１０による透明導電膜形成用塗布液では、低抵抗の透明導電膜を得ることを目的としており、高抵抗値の透明導電膜を得ることはできなかった。また、透明導電膜のパターニングには、インクジェット印刷やスクリーン印刷等の直接パターニングや、フォトレジストを用いベタ膜をエッチングして微細パターンを得るフォトパターニング等が挙げられるが、特に後者の方法においては得られる透明導電膜のエッチング特性に関して何ら触れられてはいないのが実情であった。
【特許文献１】特開２００３－７７４０９号公報
【特許文献２】特開２０００－３１１６０８号公報
【特許文献３】特開昭５７－１３８７０８号公報
【特許文献４】特開昭６１－２６６７９号公報
【特許文献５】特開平４－２５５７６８号公報
【特許文献６】特開昭５７－３６７１４号公報
【特許文献７】特開昭５７－２１２２６８号公報
【特許文献８】特公昭６３－２５４４８号公報
【特許文献９】特開平６－２０３６５８号公報
【特許文献１０】特開平６－３２５６３７号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
本発明の目的は、例えば、上記したＦＥＤの主要な構成材料となる高抵抗のスペーサーを得ることができる、塗布法によって、透明性と高抵抗値を有する透明導電膜、更にフォトパターニングを行う場合にはエッチング性が良好な透明導電膜、を低コストかつ簡便に形成できるような透明導電膜形成用塗布液、およびこの塗布液を使用した透明導電膜とその製造方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
上記の目的を達成するため、本発明に係る透明導電膜形成用塗布液において、その第1の実施態様は、アセチルアセトンインジウム、セルロース誘導体、アルキルフェノール及び／又はアルケニルフェノール、二塩基酸エステル及び／又は酢酸ベンジルを含有する透明導電膜形成用塗布液であって、アセチルアセトンインジウムの含有量が１～３０重量％、セルロース誘導体の含有量がアセチルアセトンインジウム１００重量部に対し５０重量部以下であることを特徴とするものである。
【００１１】
本発明に係る透明導電膜形成用塗布液において、その第２の実施態様は、アセチルアセトンインジウム、有機錫化合物、セルロース誘導体、アルキルフェノール及び／又はアルケニルフェノール、二塩基酸エステル及び／又は酢酸ベンジルを含有する透明導電膜形成用塗布液であって、アセチルアセトンインジウムの含有量が１～３０重量％、セルロース誘導体の含有量がアセチルアセトンインジウムと有機錫化合物の合計量１００重量部に対し５０重量部以下で、アセチルアセトンインジウムと前記有機錫化合物の含有割合がインジウム１００モルに対し、錫２．５モル以下であることを特徴とするものである。
【００１２】
本発明に係る透明導電膜形成用塗布液において、第３の実施態様は、アセチルアセトンインジウム、有機錫化合物、セルロース誘導体、アルキルフェノール及び／又はアルケニルフェノール、二塩基酸エステル及び／又は酢酸ベンジルを含有する透明導電膜形成用塗布液であって、アセチルアセトンインジウムの含有量が１～３０重量％、セルロース誘導体の含有量がアセチルアセトンインジウムと有機錫化合物の合計量１００重量部に対し５０重量部以下で、アセチルアセトンインジウムと前記有機錫化合物の含有割合がインジウム１００モルに対し、錫２７モル以上であることを特徴とする。
【００１３】

本発明に係る第４の実施態様は、第２又は３の実施態様の透明導電膜形成用塗布液において、有機錫化合物がアセチルアセトン錫であることを特徴とする。

【００１４】

本発明の第５の実施態様に係る透明導電膜形成用塗布液は、第１～４の実施態様のいずれかにおいて、セルロース誘導体はエチルセルロースおよび／またはヒドロキシプロピルセルロースからなることを特徴とする。

【００１５】

本発明に係る透明導電膜の製造方法において、その第６の実施態様は、第１～５の実施態様のいずれかに記載の透明導電膜形成用塗布液を基材上に塗布し、乾燥した後、３００℃以上の温度で焼成することを特徴とする。

【００１６】

本発明に係る透明導電膜において、その第７の実施態様は、第６の実施態様の透明導電膜の製造方法で得られた透明導電膜であって、該膜の比抵抗値が０．１～１００Ω・ｃｍであることを特徴とする。

【発明の効果】

【００１７】

本発明の導電膜形成用塗布液は、アセチルアセトンインジウム、セルロース誘導体、アルキルフェノール及び／又はアルケニルフェノール、二塩基酸エステル及び／又は酢酸ベンジルを含有するか、あるいは、上記塗布液において有機錫化合物が、インジウム１００モルに対し、錫２．５モル以下、或いは錫２７モル以上となるように加えられたものであり、この塗布液を基材上に塗布、乾燥、焼成して得られる透明導電膜は優れた透明性と高抵抗値、良好な膜強度を有し、更にフォトパターニングを行う場合には良好なエッチング性を付与することも可能であるため、例えばＦＥＤディスプレイの構成要素等の高抵抗透明導電膜を必要とする部材として適用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１８】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明では、インジウム化合物としてアセチルアセトンインジウム（以下、「ＡｃＡｃＩｎ」と記す場合がある）、セルロース誘導体、アルキルフェノール及び／又はアルケニルフェノール、二塩基酸エステル及び／又は酢酸ベンジルを含有する透明導電膜形成用塗布液か、あるいはこの塗布液に更に有機錫化合物として、例えばアセチルアセトン錫（以下、「ＡｃＡｃＳｎ」と記す場合がある）を極微量加えた透明導電膜形成用塗布液を用いることで、基材上への塗布法を用いて容易に高抵抗値の酸化インジウム（又はインジウム－錫酸化物）透明導電膜の形成を図ることができる。以下、インジウム－錫酸化物を「ＩＴＯ」と記す場合がある。

ＡｃＡｃＩｎ単独の含有量もしくはＡｃＡｃＩｎと有機錫化合物の合計含有量は１～３０重量％の範囲とする必要があり、５～２０重量％とすることが好ましい。含有量が１重量％未満であると酸化インジウム（又はＩＴＯ）膜の膜厚が薄くなり十分な導電性（帯電防止機能）が得られず、３０重量％より多いとクラックが発生して導電性が損なわれ、絶縁化する。

また、有機錫化合物を極微量加えた透明導電膜形成用塗布液においては、ＡｃＡｃＩｎと有機錫化合物の含有割合は、インジウム１００モルに対し、錫２．５モル以下、好ましくは１.０モル以下とすることが必要である。図１に無アルカリガラス基材上に塗布形成（大気中５００℃で３０分間焼成）された錫含有量の異なる膜の比抵抗値を示す。錫が２．５モルを超えて２７モル未満であると、キャリア密度が増加してＩＴＯ膜の抵抗値が大幅に低下するので好ましくない。

また、錫が２７モルを超えると、膜の抵抗値は再び高くなっていき、過剰の錫は酸化錫として膜中に点在して、この酸化錫が化学的に極めて安定であるため膜のエッチング性は大幅に損なわれるものの、インクジェット印刷やスクリーン印刷等の直接パターニングであれば、エッチング特性はパターニングに影響を与えず、かえって透明導電膜の化学的安

定性が高まる分だけ好ましい。しかも、錫の配合割合が多くなるとインジウムの配合量を低下でき、コスト的にも好ましい。

【００１９】

バインダーとしては、基材に対する濡れ性が改善されると同時に塗布液の粘度調整を行うことができ、焼成温度以下で燃焼する材料であれば良い。このような材料としてセルロース誘導体が有効であり、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース（ＨＰＣ）等が挙げられるが、中でもエチルセルロースやＨＰＣが好ましい。

ＨＰＣのようなセルロース誘導体の配合量は、アセチルアセトンインジウム（又はアセチルアセトンインジウムと有機錫化合物の合計量）１００重量部に対し５０重量部以下、好ましくは３０重量部以下が良い。上記配合量にすれば基材に対して十分な濡れ性が得られると同時に、大幅な粘度調整を行うことができ、更には良好な膜特性（膜強度、所定の導電性）も得られる。一方、ＨＰＣのようなセルロース誘導体の含有量がアセチルアセトンインジウム（又はアセチルアセトンインジウムと有機錫化合物の合計量）１００重量部に対し５０重量部より多くなると、酸化インジウム（又はＩＴＯ）量に対してＨＰＣ量が過剰となるため、塗布液中にゲル状のＨＰＣが残留し多孔質の酸化インジウム（又はＩＴＯ）膜を形成して、膜強度が低下したり、導電性が著しく損なわれたり、また必要以上に塗布液の粘度が上昇して塗膜の成膜性を著しく損なう場合がある。

また、ＨＰＣの燃焼開始温度は３００℃程度であり、従って塗布、乾燥後の基材を３００℃以上の温度で焼成すれば、ＨＰＣが熱分解するので、生成する酸化インジウム（又はＩＴＯ）粒子の粒成長を阻害せず、良好な導電性を持った導電膜を形成することができる。また、セルロース誘導体として、例えばＨＰＣの代わりにエチルセルロースを用いた場合は、塗布液の粘度はＨＰＣを用いた場合の大略１／１００とすることができる。

【００２０】

溶剤としては、ＡｃＡｃＩｎ、ＡｃＡｃＳｎ、ＨＰＣを良く溶解するアルキルフェノール及び／又はアルケニルフェノールと二塩基酸エステル、あるいはアルキルフェノール及び／又はアルケニルフェノールと酢酸ベンジルを用いる。

アルキルフェノール及びアルケニルフェノールとしては、クレゾール類、パラターシャリーブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、カシューナット殻液［３ペンタデカデシールフェノール］等が挙げられ、二塩基酸エステルとしては、コハク酸エステル、グルタル酸エステル、アジピン酸エステル等が挙げられる。

尚、アルキルフェノール及び／又はアルケニルフェノールの含有割合は、例えば１～７０重量％、の範囲内に設定することができる。また、二塩基酸エステル及び/又は酢酸ベンジルの含有割合は、例えば１～７０重量％、の範囲内に設定することができる。

【００２１】

尚、上記透明導電膜形成用塗布液を更に他の希釈溶剤で希釈して用いても良い。希釈溶剤には、例えば、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭ）、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）等の溶剤を適用できるが、配合した際に、ＡｃＡｃＩｎ、ＡｃＡｃＳｎ、ＨＰＣ等の析出や、層分離等の問題を起こさない範囲内で適宜選択することができる。

【００２２】

本発明の透明導電膜形成用塗布液は、前記のインジウム化合物、バインダー、必要に応じて有機錫化合物、を上述の溶剤に加熱溶解させることによって作製することができる。加熱溶解は、加熱温度を６０～２００℃の範囲とし、０．５～１２時間攪拌することにより行われる。加熱温度が６０℃よりも低いと溶解が進まず、アセチルアセトンインジウムが析出しやすくなり特性が低下してしまい、一方、２００℃よりも高い加熱温度とすると溶剤の蒸発が顕著となり塗布液組成が変化してしまい好ましくない。また、本発明の透明導電膜は、前記透明導電膜形成用塗布液を耐熱基材上に塗布後乾燥、焼成することにより製造することができる。

【００２３】

塗布方法としては、スピンコート、ワイヤーバーコート、ディップコート、スクリーン

印刷、インクジェット印刷といった各種塗布方法が適用でき、塗布方法に応じて適宜溶剤を選定することができる。

【００２４】

例えば、インクジェット印刷を適用する場合では、ノズルからインクを吐出させて基材上に塗膜パターンを形成させるため、塗布液の粘度は５～２０ｍＰａ・ｓ程度の範囲に設定する必要があり、また、ノズル部分での溶剤乾燥によるノズル詰まりを防止するため、比較的沸点の高い（例えば、沸点：１００℃以上）溶媒を用いる必要がある。

【００２５】

基材上に塗布された透明導電膜形成用塗布液の乾燥は、塗布液が塗布された基材を８０～１８０℃の温度で１０～６０分間保持することにより行われ、焼成は乾燥後の塗布基材を焼成炉に入れて３００℃以上、好ましくは４００～６００℃に加熱し、１５～６０分間保持することにより行われる。ＩＴＯ透明導電膜の導電性は、焼成温度が高いほどＩＴＯ粒子の粒成長が促進されるので向上する。焼成雰囲気については大気雰囲気でも良いが、窒素雰囲気等の中性雰囲気、水素、又は水素含有窒素等の還元雰囲気での焼成を併用すればキャリア密度が増加して、膜の導電性を高める働きがあるため、膜の抵抗値制御のために、必要に応じて適宜選択すれば良い。以上の様に、本発明の透明導電膜形成用塗布液を用いれば、表面抵抗値が高く（比抵抗値＝０．１～１００Ω・ｃｍ）、透明性に優れ、更にフォトパターニングを行う場合にはエッチング性が良好な透明導電膜を得ることができる。

【００２６】

［実施例］

以下、本発明の実施例を、比較例とともに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例１】

【００２７】

アセチルアセトンインジウム[$In(C_5H_7O_2)_3$]（分子量＝４１２．１５）４０．０ｇ、パラターシャリーブチルフェノール４２．０ｇ、二塩基酸エステル（デュポンジャパン(株)製）１４．０ｇを混合し、１３０℃に加温して９０分間攪拌して溶解させた後、ヒドロキシプロピルセルロース４．０ｇを加えて９０分間攪拌して溶解させ、アセチルアセトンインジウムを４０重量％含有する透明導電膜形成用塗布原液（以下、「Ａ液」と称する）を得た。

【００２８】

Ａ液２５ｇにシクロヘキサノン２５ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭ）１０ｇ、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）４０ｇを加え、よく攪拌・混合して実施例１に係る透明導電膜形成用塗布液を得た。この塗布液の粘度を、液温２５℃でＢ型粘度計を用いて測定したところ、４．６ｍＰａ・ｓであった。

この透明導電膜形成用塗布液は、室温に１週間放置しても有機インジウム等の析出も含めインク外観の変化は認められなかった。この透明導電膜形成用塗布液を、３７℃に予熱した無アルカリガラス基材（１０ｃｍ×１０ｃｍ×２ｍｍ-ｔ）上の全面にスピンコーティング（２００ｒｐｍ×３分間）した後、１８０℃で１０分間乾燥し、更に大気中５００℃で３０分間焼成して実施例１に係る透明導電膜を得た。この透明導電膜の膜厚は約２４０ｎｍであった。尚、膜厚は透過電子顕微鏡による断面観察により求めている。

【００２９】

上記実施例１に係る透明導電膜の膜特性（表面抵抗値、比抵抗値、可視光線透過率、ヘイズ値、膜強度）、及びエッチング特性を評価し、その結果を表１に示す。表面抵抗値は三菱化学（株）製の表面抵抗計ロレスタＡＰ（ＭＣＰ－Ｔ４００）、可視光線透過率とヘイズ値は村上色彩技術研究所製ヘイズメーター（ＨＲ－２００）により測定した。膜強度は、得られた透明導電膜をツメで擦って、傷の具合を目視により観察し、ほとんど傷のないものを「○」、傷が多いものを「×」と評価した。

【００３０】

尚、上述の透明導電膜の透過率は、透明導電膜だけの（可視光線）透過率であって、以下のようにして求められている。すなわち、

透明導電膜の透過率（％）

＝［(透明導電膜付ガラス基材ごと測定した透過率)／(ガラス基材の透過率)］×１００

【００３１】

膜の比抵抗値は、以下のようにして求められている。すなわち、

膜の比抵抗値（Ω・ｃｍ）＝表面抵抗値（Ω／□）×膜厚（ｃｍ）

【００３２】

エッチング特性は、ポジ型フォトレジストを用い、ライン／スペース（Ｌ／Ｓ）＝１００μｍ／１００μｍのパターンを形成し、$FeCl_3$－ＨＣｌ系ＩＴＯエッチング液を用い、ＩＴＯ膜厚に応じ、２５℃で６０秒～１２０秒間の範囲内で最適化した条件でエッチングして、エッチング形状、エッチング残渣を調べて評価した。

【実施例２】

【００３３】

アセチルアセトンインジウム３９．９ｇ、アセチルアセトン錫[$(C_4H_9)_2Sn(C_5H_7O_2)_2$]（分子量＝４３１．１４）０．１ｇ、パラターシャリーブチルフェノール４２．０ｇ、二塩基酸エステル（デュポンジャパン(株)製）１４．０ｇを混合し、１３０℃に加温して９０分間攪拌して溶解させた後、ヒドロキシプロピルセルロース４．０ｇを加えて９０分間攪拌して溶解させ、アセチルアセトンインジウムとアセチルアセトン錫を合計で４０重量％含有する透明導電膜形成用塗布原液（以下、「Ｂ液」と称する）を得た。

【００３４】

Ｂ液を用いた以外は、実施例１と同様な手順で、実施例２に係る透明導電膜形成用塗布液、及び透明導電膜を得た。上記透明導電膜形成用塗布液の粘度は４．５ｍＰａ・ｓで、室温に１週間放置しても有機インジウム等の析出も含めインク外観の変化は認められなかった。上記透明導電膜の膜厚は約２４０ｎｍであった。

【００３５】

上記実施例２に係る透明導電膜の膜特性（表面抵抗値、比抵抗値、可視光線透過率、ヘイズ値、膜強度）、及びエッチング特性を評価し、その結果を表１に併せて示す。

【実施例３】

【００３６】

アセチルアセトンインジウム３９．６ｇ、アセチルアセトン錫（分子量＝４３１．１４）０．４ｇ、パラターシャリーブチルフェノール４２．０ｇ、二塩基酸エステル（デュポンジャパン(株)製）１４．０ｇを混合し、１３０℃に加温して９０分間攪拌して溶解させた後、ヒドロキシプロピルセルロース４．０ｇを加えて９０分間攪拌して溶解させ、アセチルアセトンインジウムとアセチルアセトン錫を合計で４０重量％含有する透明導電膜形成用塗布原液（以下、「Ｃ液」と称する）を得た。

【００３７】

Ｃ液を用いた以外は、実施例１と同様な手順で、実施例３に係る透明導電膜形成用塗布液、及び透明導電膜を得た。上記透明導電膜形成用塗布液の粘度は４．５ｍＰａ・ｓで、室温に１週間放置しても有機インジウム等の析出も含めインク外観の変化は認められなかった。上記透明導電膜の膜厚は約２５０ｎｍであった。

【００３８】

上記実施例３に係る透明導電膜の膜特性（表面抵抗値、比抵抗値、可視光線透過率、ヘイズ値、膜強度）、及びエッチング特性を評価し、その結果を表１に併せて示す。

【実施例４】

【００３９】

アセチルアセトンインジウム１９．９５ｇ、アセチルアセトン錫（分子量＝４３１．１４）０．０５ｇ、パラターシャリーブチルフェノール６６．０ｇ、二塩基酸エステル（デュポンジャパン(株)製）９８．０ｇ、アセチルアセトン１０ｇ、を混合し、１３０℃に加温して９０分間攪拌して溶解させた後、ヒドロキシプロピルセルロース６．０ｇを加えて

９０分間攪拌して溶解させ、アセチルアセトンインジウムとアセチルアセトン錫を合計で１０重量％含有する実施例４に係る透明導電膜形成用塗布液を得た。この塗布液の粘度は１３０００ｍＰａ・ｓであった。この透明導電膜形成用塗布液は、室温に１週間放置しても有機インジウム等の析出も含めインク外観の変化は認められなかった。

【００４０】

この透明導電膜形成用塗布液を、２５℃の無アルカリガラス基材（１０ｃｍ×１０ｃｍ×２ｍｍ- ｔ）上にワイヤーバーコート[Ｎｏ.１２（線径０．３ｍｍ）]した後、１８０℃で１０分間乾燥し、更に大気中５００℃で３０分間焼成して実施例４に係る透明導電膜を得た。この透明導電膜の膜厚は約１７０ｎｍであった。

【００４１】

上記実施例４に係る透明導電膜の膜特性（表面抵抗値、比抵抗値、可視光線透過率、ヘイズ値、膜強度）、及びエッチング特性を評価し、その結果を表１に併せて示す。

【実施例５】

【００４２】

アセチルアセトンインジウム１４．０ｇ、アセチルアセトン錫（分子量＝４３１．１４）６．０ｇ、パラターシャリーブチルフェノール１２３．９ｇ、二塩基酸エステル（デュポンジャパン(株)製）４１．３ｇ、アセチルアセトン１０ｇ、を混合し、１３０℃に加温して９０分間攪拌して溶解させた後、ヒドロキシプロピルセルロース４．８ｇを加えて９０分間攪拌して溶解させ、アセチルアセトンインジウムとアセチルアセトン錫を合計で１０重量％含有する実施例５に係る透明導電膜形成用塗布液を得た。この塗布液の粘度は１００００ｍＰａ・ｓであった。

【００４３】

この透明導電膜形成用塗布液を、２５℃の無アルカリガラス基材（１０ｃｍ×１０ｃｍ×２ｍｍ- ｔ）上にラインパターン[Ｌ／Ｓ＝３００μｍ／３００μｍ]、及びベタパターン[３ｃｍ×３ｃｍ]をスクリーン印刷[２００メッシュ]した後、１８０℃で１０分間乾燥し、更に大気中５００℃で３０分間焼成して実施例５に係る透明導電膜を得た。この透明導電膜の膜厚は約１８０ｎｍであった。

【００４４】

上記実施例５に係る透明導電膜の膜特性（表面抵抗値、比抵抗値、可視光線透過率、ヘイズ値、膜強度）を評価し、その結果を表１に併せて示す。

［比較例１］

【００４５】

アセチルアセトンインジウム３６．０ｇ、アセチルアセトン錫（分子量＝４３１．１４）４．０ｇ、パラターシャリーブチルフェノール４２．０ｇ、二塩基酸エステル（デュポンジャパン製）１４．０ｇを混合し、１３０℃に加温して９０分間攪拌して溶解させた後、ヒドロキシプロピルセルロース４．０ｇを加えて９０分間攪拌して溶解させ、アセチルアセトンインジウムとアセチルアセトン錫を合計で４０重量％含有する透明導電膜形成用塗布原液（以下、「Ｄ液」と称する）を得た。

【００４６】

Ｄ液を用いた以外は、実施例１と同様な手順で、比較例１に係る透明導電膜形成用塗布液、及び透明導電膜を得た。上記透明導電膜形成用塗布液の粘度は４．１ｍＰａ・ｓで、室温に１週間放置しても有機インジウム等の析出も含めインク外観の変化は認められなかった。上記透明導電膜の膜厚は約２３０ｎｍであった。

【００４７】

上記比較例１に係る透明導電膜の膜特性（表面抵抗値、比抵抗値、可視光線透過率、ヘイズ値、膜強度）、及びエッチング特性を評価し、その結果を表１に併せて示す。

［比較例２］

【００４８】

アセチルアセトンインジウム１９．９５ｇ、アセチルアセトン錫（分子量＝４３０．９）０．０５ｇ、パラターシャリーブチルフェノール７９．０ｇ、二塩基酸エステル（デュ

ポンジャパン(株)製）７９．０ｇ、アセチルアセトン１０ｇ、を混合し、１３０℃に加温して９０分間攪拌して溶解させた後、ヒドロキシプロピルセルロース１２．０ｇを加えて９０分間攪拌して溶解させ、アセチルアセトンインジウムとアセチルアセトン錫を合計で１０重量％含有する比較例２に係る透明導電膜形成用塗布液を得た。この塗布液の粘度は５０００００ｍＰａ・ｓであった。

【００４９】

この透明導電膜形成用塗布液を、２５℃の無アルカリガラス基材（１０ｃｍ×１０ｃｍ×２ｍｍ-ｔ）上にワイヤーバーコート[Ｎｏ．１２（線径０．３ｍｍ）]した後、１８０℃で１０分間乾燥し、更に大気中５００℃で３０分間焼成して比較例２に係る透明導電膜を得た。この透明導電膜は、塗布液の粘度が極めて高いため、ワイヤーバーの線跡が残留しており、膜厚が不均一で測定できなかった。

【００５０】

上記比較例２に係る透明導電膜の膜特性（表面抵抗値、比抵抗値、可視光線透過率、ヘイズ値、膜強度）、及びエッチング特性を評価し、その結果を表１に併せて示す。

【００５１】

【表１】

	Ｉｎ/Ｓｎ比（モル）	セルロース誘導体の配合割合 1*（重量部）	表面抵抗値（Ω/□）	比抵抗値（Ω・cm）	可視光線透過率（%）	ヘイズ値（%）	膜強度	エッチング特性
実施例1	100/0	ﾋﾄﾞﾛｷｼﾌﾟﾛﾋﾟﾙｾﾙﾛｰｽ 10	1.0×10^{6}	24	97.7	0.3	○	良好
実施例2	100/0.24	ﾋﾄﾞﾛｷｼﾌﾟﾛﾋﾟﾙｾﾙﾛｰｽ 10	4.8×10^{5}	11.5	97.4	0.2	○	良好
実施例3	100/0.97	ﾋﾄﾞﾛｷｼﾌﾟﾛﾋﾟﾙｾﾙﾛｰｽ 10	1.2×10^{4}	0.3	97.5	0.2	○	良好
実施例4	100/0.24	ﾋﾄﾞﾛｷｼﾌﾟﾛﾋﾟﾙｾﾙﾛｰｽ 30	7.1×10^{6}	12.1	98.8	0.2	○	良好
実施例5	100/41.0	ﾋﾄﾞﾛｷｼﾌﾟﾛﾋﾟﾙｾﾙﾛｰｽ 24	4.2×10^{5}	7.56	96.4	0.4	○	未評価（ｽｸﾘｰﾝ印刷でﾊﾟﾀｰﾆﾝｸﾞ）
比較例1	100/10.62	ﾋﾄﾞﾛｷｼﾌﾟﾛﾋﾟﾙｾﾙﾛｰｽ 10	670	1.5×10^{-2}	96.2	0.1	○	良好
比較例2	100/0.24	ﾋﾄﾞﾛｷｼﾌﾟﾛﾋﾟﾙｾﾙﾛｰｽ 60	2.0×10^{9}	—	91.6	15.3	×	不良（膜剥離）

1*：アセチルアセトンインジウム（又はアセチルアセトンインジウムと有機錫化合物の合計量）１００重量部に対するセルロース誘導体の配合量（重量部）

【００５２】

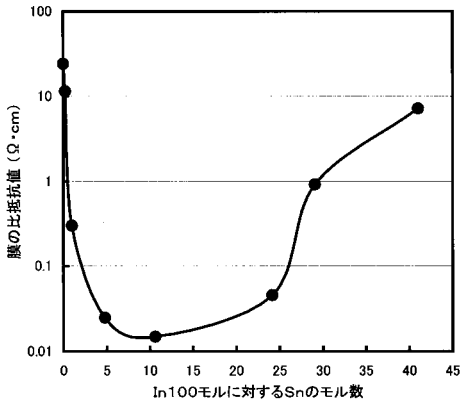
「評価」

各実施例と各比較例を比べると、各実施例の透明導電膜液は、膜の比抵抗値が０．３～２４Ω・ｃｍと高く、かつ良好な膜強度を有しており、更に実施例１～４ではフォトパターニングにおいて優れたエッチング特性を有するため微細パターンが得られるのに対し、各比較例の透明導電膜では膜の比抵抗値が低くなり過ぎるか、膜強度に問題があり、実用的でないことが分った。

【図面の簡単な説明】

【００５３】
【図１】有機錫化合物を極微量加えた透明導電膜形成用塗布液を用いて、無アルカリガラス基材上に塗布形成（大気中５００℃で３０分間焼成）された透明導電膜における、ＡｃＡｃＩｎと有機錫化合物の含有割合と、膜の比抵抗値の関係を示す図である。

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　行延　雅也
千葉県市川市中国分３丁目１８番５号　住友金属鉱山株式会社市川研究所内
(72)発明者　本澤　英樹
栃木県那須烏山市藤田１２００　東北化工株式会社開発本部内
(72)発明者　筑井　泰夫
栃木県那須烏山市藤田１２００　東北化工株式会社開発本部内

Ｆターム(参考) 5G307 FA01 FA02 FB01 FC03 FC09
5G323 BA04 BB02 BC01