

# 發明專利說明書

**公告本**

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97137625

※申請日期：97年09月30日

※IPC分類：C23C 14/24 (2006.01)

C01G 9/02 (2006.01)

## 一、發明名稱：

(中) ZnO蒸鍍材及其製造方法，與ZnO膜

(英) ZnO deposition material, method for producing the same, and ZnO film

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 三菱綜合材料股份有限公司

(英) MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION

代表人：(中) 井手 明彦

(英) I. IDE, AKIHIKO

地址：(中) 日本國東京都千代田區大手町一丁目五番一號

(英) 5-1, Otemachi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 三、發明人：(共 1 人)

姓名：(中) 黛 良享

(英) MAYUZUMI, YOSHITAKA

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

## 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

- |       |   |            |   |             |  |
|-------|---|------------|---|-------------|--|
| 1. 日本 | ； | 2007/09/27 | ； | 2007-252759 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 2. 日本 | ； | 2007/09/27 | ； | 2007-252760 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 3. 日本 | ； | 2007/09/27 | ； | 2007-252761 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 4. 日本 | ； | 2007/09/27 | ； | 2007-252762 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 5. 日本 | ； | 2007/09/27 | ； | 2007-252763 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 6. 日本 | ； | 2007/09/27 | ； | 2007-252764 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 7. 日本 | ； | 2007/09/27 | ； | 2007-252765 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |

8. 日本 ; 2007/09/27 ; 2007-252766 有主張優先權  
9. 日本 ; 2008/09/25 ; 2008-245299 有主張優先權  
10. 日本 ; 2008/09/25 ; 2008-245300 有主張優先權  
11. 日本 ; 2008/09/25 ; 2008-245301 有主張優先權  
12. 日本 ; 2008/09/25 ; 2008-245302 有主張優先權  
13. 日本 ; 2008/09/25 ; 2008-245303 有主張優先權  
14. 日本 ; 2008/09/25 ; 2008-245304 有主張優先權  
15. 日本 ; 2008/09/25 ; 2008-245305 有主張優先權  
16. 日本 ; 2008/09/25 ; 2008-245306 有主張優先權

### 五、中文發明摘要

發明之名稱：ZnO 蒸鍍材及其製造方法，與 ZnO 膜係為透明導電膜等成膜所用之 ZnO 蒸鍍材，包含 Ce、La、Y、Pr、Nd、Pm、Sm 所選出之一種或二種以上之第一添加元素、及 Al、Ga、Sc、B 所選出之一種或二種以上之第二添加元素，以第一添加元素之含量比第二添加元素之含量多，第一添加元素之含量在 0.1~14.9 質量%、第二添加元素之含量在 0.1~10 質量%之範圍內之 ZnO 多孔質燒結體為主體。該燒結體具有 3~50% 之氣孔率。

### 六、英文發明摘要

發明之名稱：ZnO DEPOSITION MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND ZnO FILM

A ZnO evaporation material for forming films, such as transparent conductive films, is composed mainly of a ZnO porous sintered body. The sintered body includes one or more kinds of first additional elements selected from Ce, La, Y, Pr, Nd, Pm and Sm, and one or more kinds of second additional elements selected from Al, Ga, Sc, and B. The content of the first additional elements is higher than the content of the second additional elements. The content of the first additional elements is in the range of 0.1% to 14.9% by mass, and the content of the second additional elements is in the range of 0.1% to 10.0% by mass. The porosity of the sintered body is 3% to 50%.

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

## 九、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於成膜例如太陽電池等所使用之透明導電膜；對氣體及水蒸氣之耐性膜；液晶顯示裝置、電致發光顯示裝置、觸控面板裝置之透明壓電感知器等之透明電極或對氣體及水蒸氣之耐性膜；構成顯示裝置之主動式矩陣驅動裝置、防靜電導電膜塗敷、氣體感知器、電磁遮蔽面板、壓電裝置、光電變換裝置、發光裝置、薄膜型二次電池等所使用之各種膜；所用之 ZnO 蒸鍍材與其製造方法、及由該 ZnO 蒸鍍材所形成之 ZnO 膜與其製造方法。

本發明係基於 2007 年 9 月 27 日分別於日本申請之特願 2007-252759 號、特願 2007-252760 號、特願 2007-252761 號、特願 2007-252762 號、特願 2007-252763 號、特願 2007-252764 號、特願 2007-252765 號、特願 2007-252766 號、以及 2008 年 9 月 25 日分別於日本申請之特願 2008-245299 號、特願 2008-245300 號、特願 2008-245301 號、特願 2008-245302 號、特願 2008-245303 號、特願 2008-245304 號、特願 2008-245305 號、特願 2008-245306 號而主張優先權，並在此引用其內容。

### 【先前技術】

近年，在製造太陽電池等之光電變換裝置等時，透明導電膜為不可欠缺。作為習知之透明導電膜，已知 ITO 膜（摻雜錫之銦氧化物膜）。ITO 膜具透明性優、低電阻之

優點。

另外，在太陽電池或液晶顯示裝置等，要求其低成本化。但，因為銦高價，故使用 ITO 膜作為透明導電膜，其太陽電池亦必然有造價高之困難處。太陽電池等於透明導電膜上雖藉由使非晶矽以電漿 CVD 法等成膜而製造，但此時，透明導電膜為 ITO 膜，則因電漿 CVD 時之氫電漿，亦有 ITO 膜劣化之問題。

為解決此等，提案使用可低價製作之摻雜有 Al、B、Si、Ga、Sc 等之導電活性元素的氧化鋅系膜作為太陽電池等之透明導電膜，並提案使此氧化鋅系膜以濺鍍形成用之氧化鋅系濺鍍用標靶（例如專利文獻 1）。根據此氧化鋅系濺鍍用標靶，藉由對鋅而言含特定量上述導電活性元素，可得極低電阻之氧化鋅系燒結體，且此燒結體認為原料粉末愈微細且愈具高分散性，燒結密度愈提升、導電性愈提升。

〔專利文獻 1〕特開平 6-2130 號公報

## 【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

但，為使用習知之氧化鋅系濺鍍用標靶進行高速成膜，邊外加高電壓邊濺鍍，則易產生異常放電，放電狀態係不安定且標靶係不均一地消耗，有於所得之膜產生組成不均，得到低電阻膜變困難之不期望情形。另外，使投入電力變小後降低電壓，則有成膜速度變慢，氧化鋅系膜之成

膜效率大幅降低之不期望情形。

進一步習知之標靶材因蒸發效率及成膜效率低，標靶材交換循環之壽命短，爲了提高生產性，追求蒸發效率及成膜效率佳之標靶材。又，成膜速度加快，則導致膜密度低下，有產生折射率降低、耐濺鍍性降低、放電特性、絕緣性惡化等之問題之虞。

本發明爲解決習知之上述問題者，可使逼近於 ITO 膜的高導電率膜進行高速成膜，進一步提供可形成透過性及緻密性優之導電膜的 ZnO 蒸鍍材及使用此之 ZnO 膜。本發明爲提供每單元能量之蒸發量多、成膜速度亦可提升之 ZnO 蒸鍍材及使用此之 ZnO 膜。

〔解決課題用之手段〕

本發明的第 1 樣態爲具有以下組成。

〔A1〕一種透明導電膜成膜所用之 ZnO 蒸鍍材，由含 Ce 及 Al，且 Ce 含量比 Al 含量多，Ce 含量在 0.1~14.9 質量%之範圍內及 Al 含量在 0.1~10 質量%之範圍內之 ZnO 多孔質燒結體所成，且該燒結體具有 3~50%之氣孔率 ZnO 蒸鍍材。

〔A2〕如上述〔A1〕所記載之 ZnO 蒸鍍材，其中 Ce 與 Al 之合計含量在 0.2~15 質量%之範圍內。

〔A3〕如上述〔A1〕或上述〔A2〕所記載之 ZnO 蒸鍍材，其中 ZnO 多孔質燒結體係具有平均氣孔徑 0.1~500 $\mu\text{m}$  之氣孔。

〔A4〕如上述〔A1〕～上述〔A3〕之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材，其中 ZnO 多孔質燒結體係為具有 1～500 $\mu\text{m}$  範圍之平均結晶粒徑之粒子的燒結體。

〔A5〕如上述〔A1〕～上述〔A4〕之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材，其中 ZnO 多孔質燒結體係多結晶體或單結晶體。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因 ZnO 多孔質燒結體以特定比例含特定量 Ce 與 Al 之 2 元素，藉由使用此 ZnO 蒸鍍材，可得到具有逼近於 ITO 膜之高導電性的 ZnO 膜。具體上，較佳為藉由 Ce 與 Al 之合計含量在 0.2～15 質量%之範圍內，可得導電特性及分光特性中優異效果。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因為 ZnO 多孔質燒結體具有 3～50%之氣孔率，蒸鍍材內部之比表面積大，可使蒸鍍材之蒸發速度提高。具體上，與習知之 ZnO 蒸鍍材比較，可得到 1.1～2 倍左右之蒸發速度。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因 ZnO 多孔質燒結體係具有平均氣孔徑 0.1～500 $\mu\text{m}$  之氣孔，可提高蒸發速度。ZnO 多孔質燒結體因係為具有 1～500 $\mu\text{m}$  之平均結晶粒徑粒子之燒結體，蒸鍍材內部之比表面積增大，可提高蒸鍍材之蒸發速度，成膜之 ZnO 膜為具優異膜特性。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因 ZnO 多孔質燒結體可為多結晶體或單結晶體，藉由以特定比例含特定量 Ce 與 Al 之 2 元素，可得到具有逼近於 ITO 膜之高導電性的 ZnO 膜。

本發明的其他樣態為具有以下組成之製造方法。

[ A6 ] 一種 ZnO 蒸鍍材之製造方法，其係具有 ( I ) 混合純度 98% 以上之 ZnO 粉末、ZnO 蒸鍍材中 Ce 含量成爲 0.1 ~ 14.9 質量 % 之量的 CeO<sub>2</sub> 粉末、ZnO 蒸鍍材中 Al 含量成爲 0.1 ~ 10 質量 % 之量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末、黏著劑、有機溶劑後，調製濃度 30 ~ 75 質量 % 的漿料之步驟，( II ) 於該漿料吹入氣體得到含氣體之漿料的步驟，( III ) 使該含氣體之漿料進行噴霧乾燥後得到平均粒徑爲 50 ~ 300 μm 之多孔質造粒粉末之步驟，( IV ) 使該多孔質造粒粉末成形後得到多孔質成形體之步驟，( V ) 使該多孔質成形體在特定溫度進行燒結，得到 ZnO 多孔質燒結體之步驟。

[ A7 ] 一種 ZnO 蒸鍍材之製造方法，其係在上述 [ A6 ] 之製造方法中，取代上述 ( II ) 與 ( III ) 之步驟，具有 ( II-2 ) 在原料粉末或漿料中混入發泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟，( III-2 ) 將該含發泡劑漿料邊噴霧乾燥邊使其發泡而得到平均粒徑爲 50 ~ 300 μm 之多孔質造粒粉末之步驟。

[ A8 ] 一種 ZnO 蒸鍍材之製造方法，在上述 [ A6 ] 之製造方法中，取代上述 ( II ) ~ ( V ) 之步驟，具有 ( II-3 ) 於原料粉末或漿料中混入在燒成時揮發分解之添加劑後，得到含添加劑之漿料的步驟，( III-3 ) 使該含添加劑漿料進行噴霧乾燥後，得到平均粒徑爲 50 ~ 300 μm 之造粒粉末的步驟，( IV-3 ) 使該造粒粉末成形後得到成形體之步驟，( V-3 ) 邊使上述添加劑揮發分解邊進行燒結後得到 ZnO 多孔質燒結體之步驟。

[ A9 ] 一種 ZnO 蒸鍍材之製造方法，在上述 [ A6 ] ~ 上述 [ A8 ] 之製造方法中，上述 ( I ) 步驟，使用純度為 98% 以上及平均粒徑為 10 ~ 500  $\mu\text{m}$ 、且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之 ZnO 粉末、 $\text{CeO}_2$  粉末、及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末，混合此等之粉末、黏著劑、有機溶劑，調製濃度 30 ~ 75 質量%之漿料。

本樣態之製造方法係藉由上述 ( I ) ~ ( V ) 之製造步驟，可較易製造蒸發量多、成膜性及緻密性優之 ZnO 蒸鍍材。特別係，經由 ( II ) 於該漿料吹入氣體得到含氣體之漿料的步驟、或 ( II-2 ) 在原料粉末或漿料中混入發泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟、或 ( II-2 ) 在原料粉末或漿料中混入發泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟，可較易製造具特定之氣孔率、及平均氣孔徑之氣孔、具平均結晶粒徑之 ZnO 蒸鍍材。

本樣態之製造方法藉由使用平均粒徑為 10 ~ 500  $\mu\text{m}$ 、且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之粉末，因粒子間實質上不混入微細粒子，可易於得到氣孔率 3 ~ 50% 之多孔質成形體。

進一步，本發明係關於以下 ZnO 膜與其製造。

[ A10 ] 一種 ZnO 膜，其係使用經由上述 [ A1 ] ~ 上述 [ A5 ] 之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材、或上述 [ A6 ] ~ 上述 [ A9 ] 之任一項所記載之方法所製造的 ZnO 蒸鍍材而形成。

[ A11 ] 一種 ZnO 膜，其係以經由上述 [ A1 ] ~ 上述

[ A5 ] 之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材、或上述 [ A6 ] ~ 上述 [ A9 ] 之任一項所記載之方法所製造之 ZnO 蒸鍍材為標靶材，藉由電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法、或電漿蒸鍍法所形成。

[ A12 ] 一種方法，係以上述 [ A1 ] ~ 上述 [ A5 ] 之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材、或以上述 [ A6 ] ~ 上述 [ A9 ] 之任一項所記載之方法所製造之 ZnO 蒸鍍材作為標靶材，藉由電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法、或電漿蒸鍍法形成 ZnO 膜之方法。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材可廣用於電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法、或電漿蒸鍍法等之真空成膜法。藉由本樣態之 ZnO 蒸鍍材，於例如電子束蒸鍍法中，以與習知同程度之成膜速度進行成膜時，可使電熱絲更換頻率減少，且提升成膜速度，可使製造時間縮短。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因含 Ce 與 Al 作為添加元素，使離子半徑係比 Zn 大的 Ce 造成扭曲之結晶藉由添加離子半徑小的 Al 而回復整合，形成透過率高的 ZnO 膜，更可形成緻密性優之耐久性高的 ZnO 膜。可得優異耐濕性、具有氣體及水蒸氣遮斷性之膜。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因具特定範圍之氣孔率，且較佳為氣孔係具有特定範圍之平均氣孔徑，粒子係具有特定範圍之平均結晶粒徑，故蒸鍍材內部之比表面積增大，蒸發速度可提高，成膜效率佳可形成 ZnO 膜。以本樣態之 ZnO 蒸鍍材所形成之 ZnO 膜係為緻密，且具高導電率，膜耐久

性優。

本發明的其他樣態為具有以下組成。

〔B1〕係透明導電膜成膜所用之 ZnO 蒸鍍材，由含 Ce 及 Ga，且 Ce 含量比 Ga 含量多，Ce 含量在 0.1~14.9 質量%之範圍內及 Ga 含量在 0.1~10 質量%之範圍內之 ZnO 多孔質燒結體所成，且該燒結體具有 3~50%之氣孔率 ZnO 蒸鍍材。

〔B2〕如上述〔B1〕所記載之 ZnO 蒸鍍材，其中 Ce 與 Ga 之合計含量在 0.2~15 質量%之範圍內。

〔B3〕如上述〔B1〕或上述〔B2〕所記載之 ZnO 蒸鍍材，其中 ZnO 多孔質燒結體係具有平均氣孔徑 0.1~500 $\mu\text{m}$  之氣孔。

〔B4〕如上述〔B1〕~上述〔B3〕之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材，其中 ZnO 多孔質燒結體係為具有 1~500 $\mu\text{m}$  範圍之平均結晶粒徑之粒子的燒結體。

〔B5〕如上述〔B1〕~上述〔B4〕之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材，其中 ZnO 多孔質燒結體係多結晶體或單結晶體。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，ZnO 多孔質燒結體因以特定比例含特定量之 Ce 與 Ga 之 2 元素，藉由使用此 ZnO 蒸鍍材，可得到具有逼近於 ITO 膜之高導電性的 ZnO 膜。具體上，較佳為藉由使 Ce 與 Ga 之合計含量在 0.2~15 質量%之範圍內，在導電特性及分光特性可得到優異效果。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因為 ZnO 多孔質燒結體具有 3~

50%之氣孔率，蒸鍍材內部之比表面積大，可使蒸鍍材之蒸發速度提高。具體上，與習知之 ZnO 蒸鍍材比較，可得到 1.1~2 倍左右之蒸發速度。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因 ZnO 多孔質燒結體係具有平均氣孔徑 0.1~500 $\mu\text{m}$  之氣孔，可提高蒸發速度。ZnO 多孔質燒結體因係為具有 1~500 $\mu\text{m}$  之平均結晶粒徑粒子之燒結體，蒸鍍材內部之比表面積增大，可提高蒸鍍材之蒸發速度，成膜之 ZnO 膜為具優異膜特性。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，ZnO 多孔質燒結體可為多結晶體或單結晶體，藉由以特定比例含特定量之 Ce 與 Ga 之 2 元素，可得到具有逼近於 ITO 膜之高導電性的 ZnO 膜。

本發明的其他樣態為具有以下組成之製造方法。

[ B6 ] 具有 ( I ) 混合純度 98% 以上之 ZnO 粉末、ZnO 蒸鍍材中 Ce 含量成為 0.1~14.9 質量%之量的 CeO<sub>2</sub> 粉末、ZnO 蒸鍍材中 Ga 含量成為 0.1~10 質量%之量的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末、黏著劑、有機溶劑後，調製濃度 30~75 質量%之漿料之步驟，( II ) 於該漿料吹入氣體得到含氣體之漿料的步驟，( III ) 使該含氣體之漿料進行噴霧乾燥後得到平均粒徑為 50~300 $\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末之步驟，( IV ) 使該多孔質造粒粉末成形後得到多孔質成形體之步驟，( V ) 使該多孔質成形體在特定溫度進行燒結，得到 ZnO 多孔質燒結體之步驟的 ZnO 蒸鍍材之製造方法。

[ B7 ] 上述 [ B6 ] 之製造方法中，取代上述 ( II ) 與 ( III ) 之步驟，具有 ( II-2 ) 在原料粉末或漿料中混入發

泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟，(III-2)將該含發泡劑漿料邊噴霧乾燥邊使其發泡而得到平均粒徑為 $50\sim 300\mu\text{m}$ 之多孔質造粒粉末之步驟的ZnO蒸鍍材之製造方法。

[B8]上述[B6]之製造方法中，取代上述(II)~(V)之步驟，具有(II-3)於原料粉末或漿料中混入在燒成時揮發分解之添加劑後，得到含添加劑之漿料的步驟，(III-3)使該含添加劑漿料進行噴霧乾燥後，得到平均粒徑為 $50\sim 300\mu\text{m}$ 之造粒粉末的步驟，(IV-3)使該造粒粉末成形後得到成形體之步驟，(V-3)邊使上述添加劑揮發分解邊進行燒結後得到ZnO多孔質燒結體之步驟的ZnO蒸鍍材之製造方法。

[B9]上述[B6]~上述[B8]之製造方法中，在上述(I)步驟，使用純度為98%以上及平均粒徑為 $10\sim 500\mu\text{m}$ 、且粒度分佈係含在平均粒徑 $\pm 10\%$ 範圍內之ZnO粉末、 $\text{CeO}_2$ 粉末、及 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 粉末，混合此等之粉末、黏著劑、有機溶劑，調製濃度30~75質量%之漿料的ZnO蒸鍍材之製造方法。

本樣態之製造方法係藉由上述(I)~(V)之製造步驟，可較容易製造蒸發量多、成膜性及緻密性優之ZnO蒸鍍材。特別係，藉由(II)於該漿料吹入氣體得到含氣體之漿料的步驟、或(II-2)在原料粉末或漿料中混入發泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟、或(II-2)在原料粉末或漿料中混入發泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟，可較

容易製造具特定之氣孔率、及平均氣孔徑之氣孔、具平均結晶粒徑之 ZnO 蒸鍍材。

本樣態之製造方法藉由使用平均粒徑為  $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之粉末，因粒子間實質上不混入微細粒子，可易於得到氣孔率  $3 \sim 50\%$  之多孔質成形體。

進一步，本發明係關於以下 ZnO 膜與其製造。

[ B10 ] 使用上述 [ B1 ] ~ 上述 [ B5 ] 之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材、或上述 [ B6 ] ~ 上述 [ B9 ] 之任一項所記載之方法所製造之 ZnO 蒸鍍材所形成之 ZnO 膜。

[ B11 ] 以上述 [ B1 ] ~ 上述 [ B5 ] 之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材、或上述 [ B6 ] ~ 上述 [ B9 ] 之任一項所記載之方法所製造之 ZnO 蒸鍍材作為標靶材，藉由電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法、或電漿蒸鍍法所形成 ZnO 膜。

[ B12 ] 以上述 [ B1 ] ~ 上述 [ B5 ] 之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材、或上述 [ B6 ] ~ 上述 [ B9 ] 之任一項所記載之方法所製造之 ZnO 蒸鍍材作為標靶材，藉由電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法、或電漿蒸鍍法形成 ZnO 膜之方法。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材可廣用於電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法、或電漿蒸鍍法等之真空成膜法。藉由本樣態之 ZnO 蒸鍍材，例如在電子束蒸鍍法中以與習知同程度之成膜速度進行成膜時，可使電熱絲更換頻率減少，且提

升成膜速度，可使製造時間縮短。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，作為添加元素因含有 Ce 與 Ga，使離子半徑係比 Zn 大的 Ce 造成扭曲之結晶藉由添加離子半徑小之 Ga 而回復整合，形成透過率高之 ZnO 膜、更可形成緻密性優之耐久性高的 ZnO 膜。且可得優異耐濕性、具有氣體及水蒸氣遮斷性之膜。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因具特定範圍之氣孔率，且較佳為氣孔係具有特定範圍之平均氣孔徑，粒子係具有特定範圍之平均結晶粒徑，故蒸鍍材內部之比表面積增大，蒸發速度可提高，成膜效率佳可形成 ZnO 膜。以本樣態之 ZnO 蒸鍍材所形成之 ZnO 膜係為緻密，且具高導電率，膜耐久性優。

本發明的其他樣態為具有以下組成。

{ C1 } 一種 ZnO 蒸鍍材，係透明導電膜成膜所用之 ZnO 蒸鍍材，由含有 Ce 及 Sc，Ce 含量比 Sc 含量多，Ce 含量在 0.1~14.9 質量%之範圍內及 Sc 含量在 0.1~10 質量%之範圍內之 ZnO 多孔質燒結體所成，且該燒結體具有 3~50%之氣孔率。

{ C2 } 如上述 { C1 } 所記載之 ZnO 蒸鍍材，其中 Ce 與 Sc 之合計含量在 0.2~15 質量%之範圍內。

{ C3 } 如上述 { C1 } 或上述 { C2 } 所記載之 ZnO 蒸鍍材，其中 ZnO 多孔質燒結體係具有平均氣孔徑 0.1~500 $\mu\text{m}$  之氣孔。

{ C4 } 如上述 { C1 } ~ 上述 { C3 } 之任一項所記載

之 ZnO 蒸鍍材，其中 ZnO 多孔質燒結體係為具有 1~500 $\mu\text{m}$  範圍之平均結晶粒徑之粒子的燒結體。

〔C5〕如上述〔C1〕~上述〔C4〕之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材，其中 ZnO 多孔質燒結體係多結晶體或單結晶體。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，因 ZnO 多孔質燒結體以特定比例含有特定量之 Ce 與 Sc 的 2 元素，藉由使用此 ZnO 蒸鍍材，可得到具有逼近於 ITO 膜之高導電性的 ZnO 膜。具體上，較佳係藉由 Ce 與 Sc 之合計含量在 0.2~15 質量%之範圍內，於導電特性及分光特性可得到優異效果。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因為 ZnO 多孔質燒結體具有 3~50%之氣孔率，蒸鍍材內部之比表面積大，可使蒸鍍材之蒸發速度提高。具體上，與習知之 ZnO 蒸鍍材比較，可得到 1.1~2 倍左右之蒸發速度。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因 ZnO 多孔質燒結體係具有平均氣孔徑 0.1~500 $\mu\text{m}$  之氣孔，可提高蒸發速度。ZnO 多孔質燒結體因係為具有 1~500 $\mu\text{m}$  之平均結晶粒徑粒子之燒結體，蒸鍍材內部之比表面積增大，可提高蒸鍍材之蒸發速度，成膜之 ZnO 膜為具優異膜特性。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，ZnO 多孔質燒結體可為多結晶體或單結晶體，藉由以特定比例含特定量之 Ce 與 Sc 之 2 元素可得到具有逼近於 ITO 膜之高導電性的 ZnO 膜。

本發明的其他樣態為具有以下組成之製造方法。

〔C6〕一種 ZnO 蒸鍍材之製造方法，其係具有 (I)

混合純度 98%以上之 ZnO 粉末、ZnO 蒸鍍材中 Ce 含量成爲 0.1~14.9 質量%之量的 CeO<sub>2</sub> 粉末、ZnO 蒸鍍材中 Sc 含量成爲 0.1~10 質量%之量的 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末、黏著劑、有機溶劑後，調製濃度 30~75 質量%之漿料之步驟，(II) 於該漿料吹入氣體得到含氣體之漿料的步驟，(III) 使該含氣體之漿料進行噴霧乾燥後得到平均粒徑爲 50~300 $\mu$ m 之多孔質造粒粉末之步驟，(IV) 使該多孔質造粒粉末成形後得到多孔質成形體之步驟，(V) 使該多孔質成形體在特定溫度進行燒結，得到 ZnO 多孔質燒結體之步驟。

[C7] 一種 ZnO 蒸鍍材之製造方法，在上述 [C6] 之製造方法中，取代上述 (II) 與 (III) 之步驟，具有 (II-2) 在原料粉末或漿料中混入發泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟，(III-2) 將該含發泡劑漿料邊噴霧乾燥邊使其發泡而得到平均粒徑爲 50~300 $\mu$ m 之多孔質造粒粉末之步驟。

[C8] 一種 ZnO 蒸鍍材之製造方法，在上述 [C6] 之製造方法中，取代上述 (II) ~ (V) 之步驟，具有 (II-3) 於原料粉末或漿料中混入在燒成時揮發分解之添加劑後，得到含添加劑之漿料的步驟，(III-3) 使該含添加劑漿料進行噴霧乾燥後，得到平均粒徑爲 50~300 $\mu$ m 之造粒粉末的步驟，(IV-3) 使該造粒粉末成形後得到成形體之步驟，(V-3) 邊使上述添加劑揮發分解邊進行燒結後得到 ZnO 多孔質燒結體之步驟。

[C9] 一種 ZnO 蒸鍍材之製造方法，其係在上述 [

C6) ~ 上述 [ C8 ] 之製造方法中，於上述 ( I ) 步驟，使用純度為 98% 以上及平均粒徑為 10 ~ 500  $\mu\text{m}$ 、且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之 ZnO 粉末、CeO<sub>2</sub> 粉末、及 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末，混合此等之粉末、黏著劑、有機溶劑，調製濃度 30 ~ 75 質量 % 之漿料。

本樣態之製造方法係藉由上述 ( I ) ~ ( V ) 之製造步驟，可較容易製造蒸發量多、成膜性及緻密性優之 ZnO 蒸鍍材。特別係，藉由 ( II ) 於該漿料吹入氣體得到含氣體之漿料的步驟、或 ( II-2 ) 在原料粉末或漿料中混入發泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟、或 ( II-2 ) 在原料粉末或漿料中混入發泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟，可較容易製造具特定之氣孔率、及平均氣孔徑之氣孔、具平均結晶粒徑之 ZnO 蒸鍍材。

本樣態之製造方法藉由使用平均粒徑為 10 ~ 500  $\mu\text{m}$ 、且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之粉末，因粒子間實質上不混入微細粒子，可易於得到氣孔率 3 ~ 50% 之多孔質成形體。

進一步，本發明係關於以下 ZnO 膜與其製造。

[ C10 ] 使用上述 [ C1 ] ~ 上述 [ C5 ] 之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材、或上述 [ C6 ] ~ 上述 [ C9 ] 之任一項所記載之方法所製造之 ZnO 蒸鍍材而形成之 ZnO 膜。

[ C11 ] 以上述 [ C1 ] ~ 上述 [ C5 ] 之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材、或上述 [ C6 ] ~ 上述 [ C9 ] 之任一項所記載之方法所製造之 ZnO 蒸鍍材作為標靶材，藉由電子束

蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法、或電漿蒸鍍法所形成 ZnO 膜。

{ C12 } 以上述 { C1 } ~ 上述 { C5 } 之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材、或上述 { C6 } ~ 上述 { C9 } 之任一項所記載之方法所製造之 ZnO 蒸鍍材作為標靶材，藉由電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法、或電漿蒸鍍法形成 ZnO 膜之方法。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材可廣用於電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法、或電漿蒸鍍法等之真空成膜法。藉由本樣態之 ZnO 蒸鍍材，例如在電子束蒸鍍法中以與習知同程度之成膜速度進行成膜時，可使電熱絲更換頻率減少，且提升成膜速度，可使製造時間縮短。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，因含 Ce 與 Sc 作為添加元素，使離子半徑係比 Zn 大的 Ce 造成扭曲之結晶，藉由添加離子半徑小之 Sc 而回復整合，形成透過率高之 ZnO 膜、更可形成緻密性優之耐久性高的 ZnO 膜。且可得優異耐濕性、具有氣體及水蒸氣遮斷性之膜。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因具特定範圍之氣孔率，且較佳為氣孔係具有特定範圍之平均氣孔徑，粒子係具有特定範圍之平均結晶粒徑，故蒸鍍材內部之比表面積增大，蒸發速度可提高，成膜效率佳可形成 ZnO 膜。以本樣態之 ZnO 蒸鍍材所形成之 ZnO 膜係為緻密，且具高導電率，膜耐久性優。

本發明的其他樣態為具有以下組成。

〔D1〕係透明導電膜成膜所用之 ZnO 蒸鍍材，由含 Ce 及 B，且 Ce 含量比 B 含量多，Ce 含量在 0.1~14.9 質量%之範圍內及 B 含量在 0.1~10 質量%之範圍內之 ZnO 多孔質燒結體所成，且該燒結體具有 3~50%之氣孔率之 ZnO 蒸鍍材。

〔D2〕如上述〔D1〕所記載之 ZnO 蒸鍍材，其中 Ce 與 B 之合計含量在 0.2~15 質量%之範圍內。

〔D3〕如上述〔D1〕或上述〔D2〕所記載之 ZnO 蒸鍍材，其中 ZnO 多孔質燒結體係具有平均氣孔徑 0.1~500 $\mu\text{m}$  之氣孔。

〔D4〕如上述〔D1〕~上述〔D3〕之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材，其中 ZnO 多孔質燒結體係為具有 1~500 $\mu\text{m}$  範圍之平均結晶粒徑之粒子的燒結體。

〔D5〕一種上述〔D1〕~上述〔D4〕之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材，其中 ZnO 多孔質燒結體係多結晶體或單結晶體。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，ZnO 多孔質燒結體因以特定比例含特定量之 Ce 與 B 之 2 元素，藉由使用此 ZnO 蒸鍍材，可得到具有逼近於 ITO 膜之高導電性的 ZnO 膜。具體上，較佳為藉由 Ce 與 B 之合計含量在 0.2~15 質量%之範圍內，在導電特性及分光特性可得到優異效果。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因為 ZnO 多孔質燒結體具有 3~50%之氣孔率，蒸鍍材內部之比表面積大，可使蒸鍍材之蒸發速度提高。具體上，與習知之 ZnO 蒸鍍材比較，可得

到 1.1~2 倍左右之蒸發速度。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因 ZnO 多孔質燒結體係具有平均氣孔徑 0.1~500 $\mu\text{m}$  之氣孔，可提高蒸發速度。ZnO 多孔質燒結體因係為具有 1~500 $\mu\text{m}$  之平均結晶粒徑粒子之燒結體，蒸鍍材內部之比表面積增大，可提高蒸鍍材之蒸發速度，成膜之 ZnO 膜為具優異膜特性。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，ZnO 多孔質燒結體可為多結晶體或單結晶體，藉由以特定比例含特定量之 Ce 與 B 之 2 元素可得到具有逼近於 ITO 膜之高導電性的 ZnO 膜。

本發明的其他樣態為具有以下組成之製造方法。

{ D6 } 具有 ( I ) 混合純度 98% 以上之 ZnO 粉末、ZnO 蒸鍍材中 Ce 含量成為 0.1~14.9 質量%之量的 CeO<sub>2</sub> 粉末、ZnO 蒸鍍材中 B 含量成為 0.1~10 質量%之量的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末、黏著劑、有機溶劑後，調製濃度 30~75 質量%之漿料之步驟，( II ) 於該漿料吹入氣體得到含氣體之漿料的步驟，( III ) 使該含氣體之漿料進行噴霧乾燥後得到平均粒徑為 50~300 $\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末之步驟，( IV ) 使該多孔質造粒粉末成形後得到多孔質成形體之步驟，( V ) 使該多孔質成形體在特定溫度進行燒結，得到 ZnO 多孔質燒結體之步驟之 ZnO 蒸鍍材之製造方法。

{ D7 } 上述 { D6 } 之製造方法中，取代上述 ( II ) 與 ( III ) 之步驟，具有 ( II-2 ) 在原料粉末或漿料中混入發泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟，( III-2 ) 將該含發泡劑漿料邊噴霧乾燥邊使其發泡而得到平均粒徑為 50~

300 $\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末之步驟之 ZnO 蒸鍍材之製造方法。

〔D8〕上述〔D6〕之製造方法中，取代上述（II）～（V）之步驟，而具有（II-3）於原料粉末或漿料中混入在燒成時揮發分解之添加劑後，得到含添加劑之漿料的步驟，（III-3）使該含添加劑漿料進行噴霧乾燥後，得到平均粒徑為 50～300 $\mu\text{m}$  之造粒粉末的步驟，（IV-3）使該造粒粉末成形後得到成形體之步驟，（V-3）邊使上述添加劑揮發分解邊進行燒結後得到 ZnO 多孔質燒結體之步驟之 ZnO 蒸鍍材之製造方法。

〔D9〕上述〔D6〕～上述〔D8〕之製造方法中，在上述（I）步驟，使用純度為 98% 以上及平均粒徑為 10～500 $\mu\text{m}$ 、且粒度分佈係含在平均粒徑 $\pm 10\%$ 範圍內之 ZnO 粉末、CeO<sub>2</sub> 粉末、及 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末，混合此等之粉末、黏著劑、有機溶劑，調製濃度 30～75 質量%之漿料的 ZnO 蒸鍍材之製造方法。

本樣態之製造方法係藉由上述（I）～（V）之製造步驟，可較容易製造蒸發量多、成膜性及緻密性優之 ZnO 蒸鍍材。特別係，藉由（II）於該漿料吹入氣體得到含氣體之漿料的步驟、或（II-2）在原料粉末或漿料中混入發泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟、或（II-2）在原料粉末或漿料中混入發泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟，可較容易製造具特定之氣孔率、及平均氣孔徑之氣孔、具平均結晶粒徑之 ZnO 蒸鍍材。

本樣態之製造方法藉由使用平均粒徑為  $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之粉末，因粒子間實質上不混入微細粒子，可易於得到氣孔率  $3 \sim 50\%$  之多孔質成形體。

進一步，本發明係關於以下 ZnO 膜與其製造。

[ D10 ] 使用上述 [ D1 ] ~ 上述 [ D5 ] 之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材、或上述 [ D6 ] ~ 上述 [ D9 ] 之任一項所記載之方法所製造之 ZnO 蒸鍍材所形成之 ZnO 膜。

[ D11 ] 上述 [ D1 ] ~ 上述 [ D5 ] 之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材、或上述 [ D6 ] ~ 上述 [ D9 ] 之任一項所記載之方法所製造之 ZnO 蒸鍍材作為標靶材，藉由電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法、或電漿蒸鍍法所形成 ZnO 膜。

[ D12 ] 上述 [ D1 ] ~ 上述 [ D5 ] 之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材、或上述 [ D6 ] ~ 上述 [ D9 ] 之任一項所記載之方法所製造之 ZnO 蒸鍍材作為標靶材，藉由電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法、或電漿蒸鍍法形成 ZnO 膜之方法。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材可廣用於電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法、或電漿蒸鍍法等之真空成膜法。藉由本樣態之 ZnO 蒸鍍材，例如在電子束蒸鍍法中以與習知同程度之成膜速度進行成膜時，可使電熱絲更換頻率減少，且提升成膜速度，可使製造時間縮短。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，因含 Ce 與 B 作為添加元素，使離子半徑係比 Zn 大的 Ce 造成扭曲之結晶，藉由添加離

子半徑小之 B 回復整合，形成透過率高之 ZnO 膜、更可形成緻密性優之耐久性高的 ZnO 膜。且可得優異耐濕性、具有氣體及水蒸氣遮斷性之膜。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因具特定範圍之氣孔率，且較佳為氣孔係具有特定範圍之平均氣孔徑，粒子係具有特定範圍之平均結晶粒徑，故蒸鍍材內部之比表面積增大，蒸發速度可提高，成膜效率佳可形成 ZnO 膜。以本樣態之 ZnO 蒸鍍材所形成之 ZnO 膜係為緻密，且具高導電率，膜耐久性優。

本發明的其他樣態為具有以下組成。

[ E1 ] 係透明導電膜成膜所用之 ZnO 蒸鍍材，由以 ZnO 為主成分之燒結體所成，該燒結體係包含第一添加元素之 La 與第二添加元素，該第二添加元素係選自 B、Al、Ga 及 Sc 群的 1 種或 2 種以上之元素，La 之含量在 0.1 ~ 14.9 質量%之範圍內，第二添加元素之含量在 0.1 ~ 10 質量%之範圍內，La 之含量比第二添加元素之含量多，且該燒結體為具有 3 ~ 50% 之氣孔率的多孔質燒結體之 ZnO 蒸鍍材。

[ E2 ] 第一添加元素 La 與第二添加元素之合計含量在 0.2 ~ 15 質量%之範圍內之上述 [ E1 ] 所記載之 ZnO 蒸鍍材。

[ E3 ] ZnO 多孔質燒結體係具有平均氣孔徑 0.1 ~ 500  $\mu\text{m}$  之氣孔之上述 [ E1 ] 或上述 [ E2 ] 之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材。

〔E4〕如上述〔E1〕～上述〔E3〕之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材，其中 ZnO 多孔質燒結體係為具有 1～500 $\mu\text{m}$  範圍之平均結晶粒徑之粒子的燒結體。

〔E5〕一種上述〔E1〕～上述〔E4〕之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材，其中 ZnO 多孔質燒結體係多結晶體或單結晶體。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，以 ZnO 為主成分之多孔質燒結體（以下單稱為 ZnO 多孔質燒結體）因以特定比例含有第一添加元素 La 與第二添加元素，藉由使用此 ZnO 蒸鍍材，可得到具有逼近於 ITO 膜之高導電性的 ZnO 膜。具體上，含有由 B、Al、Ga 及 Sc 群所選出 1 種或 2 種以上之元素作為第二添加元素，藉由第一添加元素 La 與第二添加元素合計含量在 0.2～15 質量%之範圍內，在導電特性及分光特性可得到優異效果。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因為 ZnO 多孔質燒結體具有 3～50%之氣孔率，蒸鍍材內部之比表面積大，可使蒸鍍材之蒸發速度提高。具體上，與習知之 ZnO 蒸鍍材比較，可得到 1.1～2 倍左右之蒸發速度。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因 ZnO 多孔質燒結體係具有平均氣孔徑 0.1～500 $\mu\text{m}$  之氣孔，可提高蒸發速度。ZnO 多孔質燒結體因係為具有 1～500 $\mu\text{m}$  之平均結晶粒徑粒子之燒結體，蒸鍍材內部之比表面積增大，可提高蒸鍍材之蒸發速度，成膜之 ZnO 膜為具優異膜特性。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，ZnO 多孔質燒結體可為多結晶

體或單結晶體藉由以特定比例含特定量之 La 與 Al 之 2 元素可得到具有逼近於 ITO 膜之高導電性的 ZnO 膜。

本發明的其他樣態為具有以下組成之製造方法。

〔E6〕具有（I）混合純度 98% 以上之 ZnO 粉末、ZnO 蒸鍍材中 La 含量成爲 0.1~14.9 質量%之量的  $\text{La}_2\text{O}_3$  粉末、ZnO 蒸鍍材中第二添加元素含量成爲 0.1~10 質量%之量的第二添加元素之氧化物粉末、黏著劑、有機溶劑後，調製濃度 30~75 質量%之漿料之步驟，（II）於該漿料吹入氣體得到含氣體之漿料的步驟，（III）使該含氣體之漿料進行噴霧乾燥後得到平均粒徑爲 50~300 $\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末之步驟，（IV）使該多孔質造粒粉末成形後得到多孔質成形體之步驟，（V）使該多孔質成形體在特定溫度進行燒結，得到 ZnO 多孔質燒結體之步驟的 ZnO 蒸鍍材之製造方法。

〔E7〕上述〔E6〕之製造方法中，取代上述（II）與（III）之步驟，具有（II-2）在原料粉末或漿料中混入發泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟，（III-2）將該含發泡劑漿料邊噴霧乾燥邊使其發泡而得到平均粒徑爲 50~300 $\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末之步驟的 ZnO 蒸鍍材之製造方法。

〔E8〕上述〔E6〕之製造方法中，取代上述（II）~（V）之步驟，具有（II-3）於原料粉末或漿料中混入在燒成時揮發分解之添加劑後，得到含添加劑之漿料的步驟，（III-3）使該含添加劑漿料進行噴霧乾燥後，得到平均

粒徑為  $50 \sim 300 \mu\text{m}$  之造粒粉末的步驟，(IV-3) 使該造粒粉末成形後得到成形體之步驟，(V-3) 邊使上述添加劑揮發分解邊進行燒結後得到 ZnO 多孔質燒結體之步驟的 ZnO 蒸鍍材之製造方法。

[E9] 上述 [E6] ~ 上述 [E8] 之製造方法中，在上述 (I) 步驟，使用純度為 98% 以上及平均粒徑為  $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之 ZnO 粉末、 $\text{La}_2\text{O}_3$  粉末、及第二添加元素之氧化物粉末，混合此等之粉末、黏著劑、有機溶劑，調製濃度 30 ~ 75 質量% 之漿料的 ZnO 蒸鍍材之製造方法。

本樣態之製造方法係藉由上述 (I) ~ (V) 之製造步驟，可較容易製造蒸發量多、成膜性及緻密性優之 ZnO 蒸鍍材。特別係，藉由 (II) 於該漿料吹入氣體得到含氣體之漿料的步驟、或 (II-2) 在原料粉末或漿料中混入發泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟、或 (II-2) 在原料粉末或漿料中混入發泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟，可較容易製造具特定之氣孔率、及平均氣孔徑之氣孔、具平均結晶粒徑之 ZnO 蒸鍍材。

本樣態之製造方法藉由使用平均粒徑為  $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之粉末，因粒子間實質上不混入微細粒子，可易於得到氣孔率 3 ~ 50% 之多孔質成形體。

進一步，本發明係關於以下 ZnO 膜與其製造。

[E10] 使用上述 [E1] ~ 上述 [E5] 之任一項所記

載之 ZnO 蒸鍍材、或上述〔E6〕～上述〔E9〕之任一項所記載之方法所製造之 ZnO 蒸鍍材而形成之 ZnO 膜。

〔E11〕以上述〔E1〕～上述〔E5〕之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材、或上述〔E6〕～上述〔E9〕之任一項所記載之方法所製造之 ZnO 蒸鍍材作為標靶材，藉由電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法、或電漿蒸鍍法所形成之 ZnO 膜。

〔E12〕以上述〔E1〕～上述〔E5〕之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材、或上述〔E6〕～上述〔E9〕之任一項所記載之方法所製造之 ZnO 蒸鍍材作為標靶材，藉由電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法、或電漿蒸鍍法形成 ZnO 膜之方法。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材可廣用於電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法、或電漿蒸鍍法等之真空成膜法。藉由本樣態之 ZnO 蒸鍍材，例如在電子束蒸鍍法中以與習知同程度之成膜速度進行成膜時，可使電熱絲更換頻率減少，且提升成膜速度，可使製造時間縮短。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材含第一添加元素 La 與第二添加元素，因該第二添加元素係由 B、Al、Ga 及 Sc 群所選出之 1 種或 2 種以上之元素，使離子半徑比 Zn 大之 La 所造成之扭曲結晶，藉由添加比 La 離子半徑小之 B、Al、Ga 而回復整合，或藉由添加反應性高之 Sc，可成為結晶構造整齊之膜，形成透過率高之 ZnO 膜、更可形成緻密性優之耐久性高的 ZnO 膜。且可得優異耐濕性、具有氣體及水蒸

氣遮斷性之膜。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因具特定範圍之氣孔率，且較佳為氣孔係具有特定範圍之平均氣孔徑，粒子係具有特定範圍之平均結晶粒徑，故蒸鍍材內部之比表面積增大，蒸發速度可提高，成膜效率佳可形成 ZnO 膜。以本樣態之 ZnO 蒸鍍材所形成之 ZnO 膜係為緻密，且具高導電率，膜耐久性優。

本發明的其他樣態為具有以下組成。

{ F1 } 係透明導電膜成膜所用之 ZnO 蒸鍍材，由以 ZnO 為主成分之燒結體所成，該燒結體係含有第一添加元素之 Y 與第二添加元素，該第二添加元素係選自 B、Al、Ga 及 Sc 群的 1 種或 2 種以上之元素，Y 之含量在 0.1~14.9 質量%之範圍內，第二添加元素之含量在 0.1~10 質量%之範圍內，Y 之含量比第二添加元素之含量多，且該燒結體為具有 3~50%之氣孔率的多孔質燒結體之 ZnO 蒸鍍材。

{ F2 } 第一添加元素 Y 與第二添加元素之合計含量在 0.2~15 質量%之範圍內之上述 { F1 } 所記載之 ZnO 蒸鍍材。

{ F3 } ZnO 多孔質燒結體係具有平均氣孔徑 0.1~500 $\mu$ m 之氣孔之上述 { F1 } 或上述 { F2 } 之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材。

{ F4 } ZnO 多孔質燒結體係為具有 1~500 $\mu$ m 範圍之平均結晶粒徑之粒子的燒結體之上述 { F1 } ~ 上述 { F3 }

之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材。

〔F5〕 ZnO 多孔質燒結體係多結晶體或單結晶體之上述〔F1〕～上述〔F4〕之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，以 ZnO 爲主成分之多孔質燒結體（以下單稱爲 ZnO 多孔質燒結體）因以特定比例含有特定量之第一添加元素 Y 與第二添加元素，藉由使用此 ZnO 蒸鍍材，可得到具有逼近於 ITO 膜之高導電性的 ZnO 膜。具體上，含有由 B、Al、Ga 及 Sc 群所選出 1 種或 2 種以上之元素作爲第二添加元素，藉由使第一添加元素 Y 與第二添加元素之合計含量在 0.2～15 質量%之範圍內，在導電特性及分光特性可得到優異效果。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因爲 ZnO 多孔質燒結體具有 3～50%之氣孔率，蒸鍍材內部之比表面積大，可使蒸鍍材之蒸發速度提高。具體上，與習知之 ZnO 蒸鍍材比較，可得到 1.1～2 倍左右之蒸發速度。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因 ZnO 多孔質燒結體係具有平均氣孔徑 0.1～500 $\mu\text{m}$  之氣孔，可提高蒸發速度。ZnO 多孔質燒結體因係爲具有 1～500 $\mu\text{m}$  之平均結晶粒徑粒子之燒結體，蒸鍍材內部之比表面積增大，可提高蒸鍍材之蒸發速度，成膜之 ZnO 膜爲具優異膜特性。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，ZnO 多孔質燒結體可爲多結晶體或單結晶體，以特定比例含特定量之 Y 與 Al 之 2 元素可得到具有逼近於 ITO 膜之高導電性的 ZnO 膜。

本發明的其他樣態爲具有以下組成之製造方法。

〔F6〕具有（I）混合純度 98%以上之 ZnO 粉末、ZnO 蒸鍍材中 Y 含量成爲 0.1~14.9 質量%之量的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末、ZnO 蒸鍍材中第二添加元素含量成爲 0.1~10 質量%之量的第二添加元素之氧化物粉末、黏著劑、有機溶劑後，調製濃度 30~75 質量%之漿料之步驟，（II）於該漿料吹入氣體得到含氣體之漿料的步驟，（III）使該含氣體之漿料進行噴霧乾燥後得到平均粒徑爲 50~300 $\mu$ m 之多孔質造粒粉末之步驟，（IV）使該多孔質造粒粉末成形後得到多孔質成形體之步驟，（V）使該多孔質成形體在特定溫度進行燒結，得到 ZnO 多孔質燒結體之步驟的 ZnO 蒸鍍材之製造方法。

〔F7〕上述〔F6〕之製造方法中，取代上述（II）與（III）之步驟，具有（II-2）在原料粉末或漿料中混入發泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟，（III-2）將該含發泡劑漿料邊噴霧乾燥邊使其發泡而得到平均粒徑爲 50~300 $\mu$ m 之多孔質造粒粉末之步驟的 ZnO 蒸鍍材之製造方法。

〔F8〕上述〔F6〕之製造方法中，取代上述（II）~（V）之步驟，具有（II-3）於原料粉末或漿料中混入在燒成時揮發分解之添加劑後，得到含添加劑之漿料的步驟，（III-3）使該含添加劑漿料進行噴霧乾燥後，得到平均粒徑爲 50~300 $\mu$ m 之造粒粉末的步驟，（IV-3）使該造粒粉末成形後得到成形體之步驟，（V-3）邊使上述添加劑揮發分解邊進行燒結後得到 ZnO 多孔質燒結體之步驟的

ZnO 蒸鍍材之製造方法。

{ F9 } 上述 { F6 } ~ 上述 { F8 } 之製造方法中，在上述 ( I ) 步驟，使用純度為 98% 以上及平均粒徑為 10 ~ 500  $\mu\text{m}$ 、且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之 ZnO 粉末、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末、及第二添加元素之氧化物粉末，混合此等之粉末、黏著劑、有機溶劑，調製濃度 30 ~ 75 質量 % 之漿料的 ZnO 蒸鍍材之製造方法。

本樣態之製造方法係藉由上述 ( I ) ~ ( V ) 之製造步驟，可較容易製造蒸發量多、成膜性及緻密性優之 ZnO 蒸鍍材。特別係，藉由 ( II ) 於該漿料吹入氣體得到含氣體之漿料的步驟、或 ( II-2 ) 在原料粉末或漿料中混入發泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟、或 ( II-2 ) 在原料粉末或漿料中混入發泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟，可較容易製造具特定之氣孔率、及平均氣孔徑之氣孔、具平均結晶粒徑之 ZnO 蒸鍍材。

本樣態之製造方法藉由使用平均粒徑為 10 ~ 500  $\mu\text{m}$ 、且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之粉末，因粒子間實質上不混入微細粒子，可易於得到氣孔率 3 ~ 50% 之多孔質成形體。

進一步，本發明係關於以下 ZnO 膜與其製造。

{ F9 } 使用上述 { F1 } ~ 上述 { F5 } 之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材、或上述 { F6 } ~ 上述 { F9 } 之任一項所記載之方法所製造之 ZnO 蒸鍍材所形成之 ZnO 膜。

{ F10 } 以上述 { F1 } ~ 上述 { F5 } 之任一項所記載

之 ZnO 蒸鍍材、或上述〔F6〕～上述〔F9〕之任一項所記載之方法所製造之 ZnO 蒸鍍材作為標靶材，藉由電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法、或電漿蒸鍍法所形成 ZnO 膜。

〔F11〕以上述〔F1〕～上述〔F5〕之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材、或上述〔F6〕～上述〔F9〕之任一項所記載之方法所製造之 ZnO 蒸鍍材作為標靶材，藉由電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法、或電漿蒸鍍法形成 ZnO 膜之方法。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材可廣用於電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法、或電漿蒸鍍法等之真空成膜法。藉由本樣態之 ZnO 蒸鍍材，例如在電子束蒸鍍法中以與習知同程度之成膜速度進行成膜時，可使電熱絲更換頻率減少，且提升成膜速度，可使製造時間縮短。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，含第一添加元素 Y 與第二添加元素，因該第二添加元素係由 B、Al、Ga 及 Sc 群所選出之 1 種或 2 種以上之元素，使離子半徑比 Zn 大之 Y 而造成扭曲之結晶藉由添加比 Y 離子半徑小之 B、Al、Ga 而回復整合，或藉由添加反應性高之 Sc，可成為結晶構造整齊之膜，形成透過率高之 ZnO 膜、更可形成緻密性優之耐久性高的 ZnO 膜。且可得優異耐濕性、具有氣體及水蒸氣遮斷性之膜。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因具特定範圍之氣孔率，且較佳為氣孔係具有特定範圍之平均氣孔徑，粒子係具有特定範

圍之平均結晶粒徑，故蒸鍍材內部之比表面積增大，蒸發速度可提高，成膜效率佳可形成 ZnO 膜。以本樣態之 ZnO 蒸鍍材所形成之 ZnO 膜係為緻密，且具高導電率，膜耐久性優。

本發明的其他樣態為具有以下組成。

〔G1〕係透明導電膜成膜所用之 ZnO 蒸鍍材，由以 ZnO 為主成分之燒結體所成，該燒結體係含第一添加元素與第二添加元素，第一添加元素係選自 Pr、Nd、Pm 及 Sm 群之 1 種或 2 種以上之元素，第二添加元素係選自 B、Al、Ga 及 Sc 群的 1 種或 2 種以上之元素，第一添加元素之含量在 0.1~14.9 質量%之範圍內，第二添加元素之含量在 0.1~10 質量%之範圍內，第一添加元素之含量比第二添加元素之含量多，且該燒結體為具有 3~50%之氣孔率的多孔質燒結體之 ZnO 蒸鍍材。

〔G2〕第一添加元素與第二添加元素之合計含量在 0.2~15 質量%之範圍內之上述〔G1〕所記載之 ZnO 蒸鍍材。

〔G3〕ZnO 多孔質燒結體係具有平均氣孔徑 0.1~500 $\mu\text{m}$  之氣孔之上述〔G1〕或上述〔G2〕之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材。

〔G4〕ZnO 多孔質燒結體係為具有 1~500 $\mu\text{m}$  範圍之平均結晶粒徑之粒子的燒結體之上述〔G1〕~上述〔G3〕之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材。

〔G5〕ZnO 多孔質燒結體係多結晶體或單結晶體之上

述〔G1〕～上述〔G4〕之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，以 ZnO 爲主成分之多孔質燒結體（以下單稱爲 ZnO 多孔質燒結體）因以特定比例含特定量之第一添加元素與第二添加元素，藉由使用此 ZnO 蒸鍍材，可得到具有逼近於 ITO 膜之高導電性的 ZnO 膜。具體上，第一添加元素係選自 Pr、Nd、Pm 及 Sm 群之 1 種或 2 種以上之元素，藉由第一添加元素與第二添加元素之合計含量在 0.2～15 質量%之範圍內，在導電特性及分光特性可得到優異效果。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因爲 ZnO 多孔質燒結體具有 3～50%之氣孔率，蒸鍍材內部之比表面積大，可使蒸鍍材之蒸發速度提高。具體上，與習知之 ZnO 蒸鍍材比較，可得到 1.1～2 倍左右之蒸發速度。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因 ZnO 多孔質燒結體係具有平均氣孔徑 0.1～500 $\mu\text{m}$  之氣孔，可提高蒸發速度。ZnO 多孔質燒結體因係爲具有 1～500 $\mu\text{m}$  之平均結晶粒徑粒子之燒結體，蒸鍍材內部之比表面積增大，可提高蒸鍍材之蒸發速度，成膜之 ZnO 膜爲具優異膜特性。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材藉由 ZnO 多孔質燒結體可爲多結晶體或單結晶體，以特定比例含特定量之第一添加元素與 Al 之 2 元素，可得到具有逼近於 ITO 膜之高導電性的 ZnO 膜。

本發明的其他樣態爲具有以下組成之製造方法。

〔G6〕具有（I）混合純度 98%以上之 ZnO 粉末、

ZnO 蒸鍍材中第一添加元素之含量成爲 0.1~14.9 質量% 之量的第一添加元素之氧化物粉末、ZnO 蒸鍍材中第二添加元素含量成爲 0.1~10 質量%之量的第二添加元素之氧化物粉末、黏著劑、有機溶劑後，調製濃度 30~75 質量% 的漿料之步驟，(II) 於該漿料吹入氣體得到含氣體之漿料的步驟，(III) 使該含氣體之漿料進行噴霧乾燥後得到平均粒徑爲 50~300 $\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末之步驟，(IV) 使該多孔質造粒粉末成形後得到多孔質成形體之步驟，(V) 使該多孔質成形體在特定溫度進行燒結，得到 ZnO 多孔質燒結體之步驟的 ZnO 蒸鍍材之製造方法。

[G7] 上述 [G6] 之製造方法中，取代上述 (II) 與 (III) 之步驟，具有 (II-2) 在原料粉末或漿料中混入發泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟，(III-2) 將該含發泡劑漿料邊噴霧乾燥邊使其發泡而得到平均粒徑爲 50~300 $\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末之步驟的 ZnO 蒸鍍材之製造方法。

[G8] 上述 [G6] 之製造方法中，取代上述 (II) ~ (V) 之步驟，具有 (II-3) 於原料粉末或漿料中混入在燒成時揮發分解之添加劑後，得到含添加劑之漿料的步驟，(III-3) 使該含添加劑漿料進行噴霧乾燥後，得到平均粒徑爲 50~300 $\mu\text{m}$  之造粒粉末的步驟，(IV-3) 使該造粒粉末成形後得到成形體之步驟，(V-3) 邊使上述添加劑揮發分解邊進行燒結後得到 ZnO 多孔質燒結體之步驟的 ZnO 蒸鍍材之製造方法。

{ G9 } 上述 { G6 } ~ 上述 { G8 } 之製造方法中，在上述 ( I ) 步驟，使用純度為 98% 以上及平均粒徑為 10 ~ 500  $\mu\text{m}$ 、且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之 ZnO 粉末、第一添加元素及第二添加元素之氧化物粉末，混合此等之粉末、黏著劑、有機溶劑，調製濃度 30 ~ 75 質量% 之漿料的 ZnO 蒸鍍材之製造方法。

本樣態之製造方法係藉由上述 ( I ) ~ ( V ) 之製造步驟，可較容易製造蒸發量多、成膜性及緻密性優之 ZnO 蒸鍍材。特別係，藉由 ( II ) 於該漿料吹入氣體得到含氣體之漿料的步驟、或 ( II-2 ) 在原料粉末或漿料中混入發泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟、或 ( II-2 ) 在原料粉末或漿料中混入發泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟，可較容易製造具特定之氣孔率、及平均氣孔徑之氣孔、具平均結晶粒徑之 ZnO 蒸鍍材。

本樣態之製造方法藉由使用平均粒徑為 10 ~ 500  $\mu\text{m}$ 、且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之粉末，因粒子間實質上不混入微細粒子，可易於得到氣孔率 3 ~ 50% 之多孔質成形體。

進一步，本發明係關於以下 ZnO 膜與其製造。

{ G10 } 使用上述 { G1 } ~ 上述 { G5 } 之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材、或上述 { G6 } ~ 上述 { G9 } 之任一項所記載之方法所製造之 ZnO 蒸鍍材所形成之 ZnO 膜。

{ G11 } 以上述 { G1 } ~ 上述 { G5 } 之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材、或上述 { G6 } ~ 上述 { G9 } 之任一項所

記載之方法所製造之 ZnO 蒸鍍材作為標靶材，藉由電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法、或電漿蒸鍍法所形成 ZnO 膜。

{ G12 } 以上述 { G1 } ~ 上述 { G5 } 之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材、或上述 { G6 } ~ 上述 { G9 } 之任一項所記載之方法所製造之 ZnO 蒸鍍材作為標靶材，藉由電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法、或電漿蒸鍍法形成 ZnO 膜之方法。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材可廣用於電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法、或電漿蒸鍍法等之真空成膜法。藉由本樣態之 ZnO 蒸鍍材，例如在電子束蒸鍍法中以與習知同程度之成膜速度進行成膜時，可使電熱絲更換頻率減少，且提升成膜速度，可使製造時間縮短。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，含第一添加元素與第二添加元素，因第一添加元素係選自 Pr、Nd、Pm 及 Sm 群之 1 種或 2 種以上之元素，該第二添加元素係由 B、Al、Ga 及 Sc 群所選出之 1 種或 2 種以上之元素，使離子半徑比 Zn 大之第一添加元素而造成扭曲之結晶藉由添加比第一添加元素離子半徑小之第二添加元素 B、Al、Ga 而回復整合，或藉由添加反應性高之 Sc，可成為結晶構造整齊之膜，形成透過率高之 ZnO 膜、更可形成緻密性優之耐久性高的 ZnO 膜。且可得優異耐濕性、具有氣體及水蒸氣遮斷性之膜。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因具特定範圍之氣孔率，且較佳

為氣孔係具有特定範圍之平均氣孔徑，粒子係具有特定範圍之平均結晶粒徑，故蒸鍍材內部之比表面積增大，蒸發速度可提高，成膜效率佳可形成 ZnO 膜。以本樣態之 ZnO 蒸鍍材所形成之 ZnO 膜係為緻密，且具高導電率，膜耐久性優。

本發明的其他樣態為具有以下組成。

〔H1〕一種 ZnO 蒸鍍材，其係透明導電膜成膜所用之 ZnO 蒸鍍材，由 ZnO 純度為 98% 以上之 ZnO 燒結體所成，該燒結體含有選自 Y、La、Sc、Ce、Pr、Nd、Pm 及 Sm 群之 1 種或 2 種以上之添加元素，且該燒結體為具有 3 ~ 50% 之氣孔率的多孔質燒結體。

〔H2〕如上述〔H1〕所記載之 ZnO 蒸鍍材，其中 ZnO 燒結體中上述添加元素之含量為 2 ~ 20 質量%。

〔H3〕如上述〔H1〕或上述〔H2〕之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材，其中 ZnO 多孔質燒結體係具有平均氣孔徑 0.1 ~ 500  $\mu\text{m}$  之氣孔。

〔H4〕一種上述〔H1〕~ 上述〔H3〕之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材，其中 ZnO 多孔質燒結體係為具有 1 ~ 500  $\mu\text{m}$  範圍之平均結晶粒徑之粒子的燒結體。

〔H5〕一種上述〔H1〕~ 上述〔H4〕之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材，其中 ZnO 多孔質燒結體係多結晶體或單結晶體。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材為由 ZnO 純度為 98% 以上之 ZnO 燒結體所成，且該燒結體因含選自 Y、La、Sc、Ce、

Pr、Nd、Pm 及 Sm 群所選出之 1 種或 2 種以上之添加元素，故藉由使用此 ZnO 蒸鍍材，可在寬廣溫度範圍得到具良好導電性之 ZnO 膜。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因為 ZnO 多孔質燒結體具有 3~50% 之氣孔率，蒸鍍材內部之比表面積大，可使蒸鍍材之蒸發速度提高。具體上，與習知之 ZnO 蒸鍍材比較，可得到 1.1~2 倍左右之蒸發速度。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因 ZnO 多孔質燒結體係具有平均氣孔徑 0.1~500 $\mu\text{m}$  之氣孔，可提高蒸發速度。ZnO 多孔質燒結體因係為具有 1~500 $\mu\text{m}$  之平均結晶粒徑粒子之燒結體，蒸鍍材內部之比表面積增大，可提高蒸鍍材之蒸發速度，成膜之 ZnO 膜為具優異膜特性。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材藉由 ZnO 多孔質燒結體可為多結晶體或單結晶體，以特定比例含特定量之第一添加元素與 Al 之 2 元素，可得到具有逼近於 ITO 膜之高導電性的 ZnO 膜。

本發明的其他樣態為具有以下組成之製造方法。

[ H6 ] 一種 ZnO 蒸鍍材之製造方法，其係具有下述步驟：( I ) 混合純度 98% 以上之 ZnO 粉末、上述添加元素之氧化物粉末、黏著劑、有機溶劑後，調製濃度 30~75 質量% 的漿料之步驟，( II ) 於該漿料吹入氣體得到含氣體之漿料的步驟，( III ) 使該含氣體之漿料進行噴霧乾燥後得到平均粒徑為 50~300 $\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末之步驟，( IV ) 使該多孔質造粒粉末成形後得到多孔質成形體之步

驟，(V)使該多孔質成形體在特定溫度進行燒結，得到 ZnO 多孔質燒結體之步驟。

[H7]一種 ZnO 蒸鍍材之製造方法，其係在上述 [H6]之製造方法中，取代上述 (II)與 (III)之步驟，具有 (II-2)在原料粉末或漿料中混入發泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟，(III-2)將該含發泡劑漿料邊噴霧乾燥邊使其發泡而得到平均粒徑為  $50\sim 300\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末之步驟。

[H8]一種 ZnO 蒸鍍材之製造方法，其係在上述 [H6]之製造方法中，取代上述 (II)~(V)之步驟，具有 (II-3)於原料粉末或漿料中混入在燒成時揮發分解之添加劑後，得到含添加劑之漿料的步驟，(III-3)使該含添加劑漿料進行噴霧乾燥後，得到平均粒徑為  $50\sim 300\mu\text{m}$  之造粒粉末的步驟，(IV-3)使該造粒粉末成形後得到成形體之步驟，(V-3)邊使上述添加劑揮發分解邊進行燒結後得到 ZnO 多孔質燒結體之步驟。

[H9]一種 ZnO 蒸鍍材之製造方法，其係在上述 [H6]~上述 [H8]之製造方法中，在上述 (I)之步驟，使用純度為 98%以上及平均粒徑為  $10\sim 500\mu\text{m}$ 、且粒度分佈係含在平均粒徑 $\pm 10\%$ 範圍內之 ZnO 粉末、上述添加元素之氧化物粉末，混合此等之粉末、黏著劑、有機溶劑，調製濃度 30~75 質量%之漿料。

本樣態之製造方法係藉由上述 (I)~(V)之製造步驟，可較容易製造蒸發量多、成膜性及緻密性優之 ZnO 蒸

鍍材。特別係，藉由（II）於該漿料吹入氣體得到含氣體之漿料的步驟、或（II-2）在原料粉末或漿料中混入發泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟、或（II-2）在原料粉末或漿料中混入發泡劑後得到含發泡劑之漿料的步驟，可較容易製造具特定之氣孔率、及平均氣孔徑之氣孔、具平均結晶粒徑之 ZnO 蒸鍍材。

本樣態之製造方法藉由使用平均粒徑為 10~500 $\mu$ m、且粒度分佈係含在平均粒徑 $\pm$ 10%範圍內之粉末，因粒子間實質上不混入微細粒子，可易於得到氣孔率 3~50%之多孔質成形體。

進一步，本發明係關於以下 ZnO 膜與其製造。

〔H10〕一種 ZnO 膜，其係使用以上述〔H1〕~上述〔H5〕之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材、或上述〔H6〕~上述〔H9〕之任一項所記載之方法所製造之 ZnO 蒸鍍材而形成。

〔H11〕一種 ZnO 膜，其係以上述〔H1〕~上述〔H5〕之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材、或上述〔H6〕~上述〔H9〕之任一項所記載之方法所製造之 ZnO 蒸鍍材作為標靶材，藉由電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法、或電漿蒸鍍法所形成 ZnO 膜。

〔H12〕一種形成 ZnO 膜之方法，其係以上述〔H1〕~上述〔H5〕之任一項所記載之 ZnO 蒸鍍材、或上述〔H6〕~上述〔H9〕之任一項所記載之方法所製造之 ZnO 蒸鍍材為標靶材，藉由電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍

法、或電漿蒸鍍法而形成 ZnO 膜之方法。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材可廣用於電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法、或電漿蒸鍍法等之真空成膜法。藉由本樣態之 ZnO 蒸鍍材，例如在電子束蒸鍍法中以與習知同程度之成膜速度進行成膜時，可使電熱絲更換頻率減少，且提升成膜速度，可使製造時間縮短。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材為由 ZnO 純度為 98% 以上之 ZnO 燒結體所成，且該燒結體因含選自 Y、La、Sc、Ce、Pr、Nd、Pm 及 Sm 群所選出之 1 種或 2 種以上之添加元素，故藉由使用此 ZnO 蒸鍍材，可在寬廣溫度範圍得到具良好導電性之 ZnO 膜。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，ZnO 燒結體為多結晶或單結晶，藉由含上述添加元素，在寬廣溫度範圍可得具良好導電性之 ZnO 膜。且可得優異耐濕性、具有氣體及水蒸氣遮斷性之膜。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因具特定範圍之氣孔率，且較佳為氣孔係具有特定範圍之平均氣孔徑，粒子係具有特定範圍之平均結晶粒徑，故蒸鍍材內部之比表面積增大，蒸發速度可提高，成膜效率佳可形成 ZnO 膜。以本樣態之 ZnO 蒸鍍材所形成之 ZnO 膜係為緻密，且具高導電率，膜耐久性優。

[ 發明的效果 ]

根據本發明，可形成透過率高、進而緻密性優之耐久

性高的 ZnO 膜。且可得優異耐濕性、具有氣體及水蒸氣遮斷性之膜。

〔實施發明之最佳形態〕

以下，具體說明本發明之各樣態。

〔ZnO 蒸鍍材〕

本樣態之 ZnO 蒸鍍材係透明導電膜成膜所用之 ZnO 蒸鍍材，以含 Ce 及 Al，Ce 含量比 Al 含量多，Ce 含量在 0.1~14.9 質量%之範圍內及 Al 含量在 0.1~10 質量%之範圍內之 ZnO 多孔質燒結體為主體，且該燒結體具有 3~50%之氣孔率。

調查 ZnO 蒸鍍材及使用此蒸鍍材而成膜之 ZnO 膜中 添加物種及其含量中對於導電性之影響，確認 ZnO 多孔質 燒結體中作為添加元素所含之 Ce 與 Al 之 2 元素的含有比 例有大影響。本樣態之 ZnO 蒸鍍材基於以上知識，藉由令 ZnO 為主成分，且含 Ce 與 Al 之雙方元素，展現、維持大 量賦予導電的過電子，可成膜具高導電率的 ZnO 膜的 ZnO 蒸鍍材。

ZnO 多孔質燒結體中所含之 Ce 與 Al 之 2 元素之比例 在一定範圍內，愈多導電性愈良好，但在此範圍外，導電 性反而劣化。具體上，ZnO 蒸鍍材所含之 Ce 之含量在 0.1 ~14.9 質量%為適當，3~6 質量%較佳。Ce 量未達下限值 0.1 質量%，則導電性顯著降低，超過上限值 14.9 質量%

，則透過率顯著降低。

ZnO 蒸鍍材所含之 Al 之含量適當為 0.1~10 質量%，以 1~3 質量%為佳。Al 量未達下限值 0.1 質量%，則導電性顯著降低，超過上限值之 10 質量%，則蒸鍍時使組成不均。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材藉由含比 Al 多之 Ce，以維持緻密結晶構造。Ce 含量比 Al 含量少，則導電性及透過率降低。Ce 與 Al 之合計含量在 0.2~15 質量%範圍內較佳。Ce 與 Al 之合計含量超過此範圍，則 ZnO 蒸鍍材的比電阻及透過率顯著降低。

此等之 Ce 及 Al 微量含於 ZnO 蒸鍍材中時，非以粒狀析出物存在於 ZnO 基質之粒界或粒內，而係均一分散於 ZnO 蒸鍍材中。ZnO 蒸鍍材中，認為 Ce 係作為 CeO<sub>2</sub> 或 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 般氧化物存在，Al 以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 方式存在。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材藉由含 3 價或 4 價稀土類元素的 Ce 作為添加元素，此 Ce 對 2 價之 Zn 使過剩載體電子產生，可確保高導電率。稀土類元素添加於 ZnO 蒸鍍材時，為不易引起蒸鍍時組成之不均的材料，於成膜時，可維持所期望之組成比率。

根據本樣態之 ZnO 蒸鍍材，載體電子強制投入以外，可得到氧缺損而導致之導電性。通常，在蒸鍍法雖導入氧氣體，但一般於膜組成中氧成為不足狀態。透明導電膜形成中，雖採取使氧缺損生成而降低電阻之手法，而添加稀土類元素時，因蒸發性能優，有易控制之優點。本樣態之

ZnO 蒸鍍材除此優點外，藉由含 Al 作為添加元素，可得到逼近於 ITO 之高導電率。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材為由具 3~50% 氣孔率之 ZnO 多孔質燒結體所成。燒結體之氣孔率以 3~50% 為適當，5~30% 為佳，10~30% 更佳，20~30% 又更佳。氣孔率未達 3%，以電子束蒸鍍法或離子鍍著法等成膜時，蒸鍍材之蒸發速度不提升，該結果，成膜時速度降低，結果製造花費增大而不佳。氣孔率超過 50%，則多孔質燒結體之強度降低，得到充分機械強度變困難。氣孔率若在 10% 以上，則可使蒸發速度提升，更且氣孔率在 20% 以上，則對習知之 ZnO 蒸鍍材，可得具有 2.0 倍左右蒸發速度之蒸鍍材。

進一步本樣態之 ZnO 多孔質燒結體的氣孔為以平均氣孔徑在 0.1~500 $\mu\text{m}$  較佳。藉由氣孔平均氣孔徑在上述範圍內，可使蒸發速度更提高。因氣孔徑未達 0.1 $\mu\text{m}$ ，則無具有氣孔之優點，氣孔徑超過 500 $\mu\text{m}$ ，則燒結體強度降低，成為 EB（電子束）照射造成破損、亦即濺污之原因，故不佳。

氣孔徑（氣孔之內徑）係指例如以 SEM 等觀察手段觀察蒸鍍材斷面部分時存在的氣孔之內部尺寸的最大者。此氣孔之評估方法方面，可採取以取代法的氣孔率測定、以顯微鏡法的氣孔率測定、以氣體吸附的表面積及細孔分佈測定、以水銀壓入法的表面積及細孔分佈測定、以氣體透過法的表面積測定、或以 X 線小角度 X 光散射法之細孔分佈測定等。

氣孔之形狀以帶丸狀者為佳，於氣孔之表面形成更細氣孔者，因提升蒸發速度，故佳。作為氣孔之評估方法，表面積測定，以  $5 \sim 40 \text{m}^2/\text{g}$  為佳，細孔分佈測定中，於  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  範圍至少具有一個細孔分佈波峰較佳。氣孔以外的部分（骨架部分）以幾乎燒結的狀態為佳，例如多孔質燒結體的骨架部分密度以 98% 以上較佳。

本樣態之 ZnO 多孔質燒結體粒子為平均結晶粒徑  $1 \sim 500 \mu\text{m}$ ，於燒結體內以具有  $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$  左右的帶丸形氣孔者較佳。此 ZnO 多孔質燒結體，為具平均結晶粒徑為上述範圍的微細結晶構造，且於其結晶粒界可降低缺陷產生，故成膜的 ZnO 膜，ZnO 膜之密度、膜厚分佈、折射率、耐濺鍍性、放電特性（放電電壓、放電應答性等）、絕緣性等膜特性成為優異者。平均結晶粒徑為未達  $1 \mu\text{m}$ ，則有使成膜速度降低之不期望狀況，其平均結晶粒徑超過  $500 \mu\text{m}$ ，則有添加元素的蒸鍍率變不均一的不期望狀況。此平均結晶粒徑以  $5 \sim 40 \mu\text{m}$  範圍為佳，以  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  範圍更佳。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材較佳為成形為圓板狀或球狀的顆粒。因在此蒸鍍材為球狀時，其直徑以  $5 \sim 30 \text{mm}$  為適宜，以  $5 \sim 15 \text{mm}$  較佳。此直徑未達  $5 \text{mm}$  則過小而成為濺污之發生原因，直徑超過  $30 \text{mm}$  則實際製造步驟有操作變困難之問題。在此蒸鍍材為圓板狀時，其直徑為  $5 \sim 20 \text{mm}$ 、較佳為  $5 \sim 10 \text{mm}$ ，高為  $1 \sim 10 \text{mm}$ 、較佳為  $2 \sim 5 \text{mm}$ 。此直徑未達  $5 \text{mm}$  或高未達  $1 \text{mm}$ ，則過小而成為濺污之發生原因，直徑超過  $30 \text{mm}$  或高超過  $10 \text{mm}$ ，則實際製造步驟中

操作變困難，故不佳。

以下，說明本樣態之 ZnO 蒸鍍材之製造方法。

〔製造方法〕

本樣態之 ZnO 蒸鍍材可藉由混合純度 98% 以上之 ZnO 粉末、ZnO 蒸鍍材中 Ce 含量成爲 0.1~14.9 質量%之量的 CeO<sub>2</sub> 粉末、ZnO 蒸鍍材中 Al 含量成爲 0.1~10 質量%之量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末、黏著劑、有機溶劑後，調製濃度 30~75 質量%的漿料之步驟，與將該漿料噴霧乾燥得到平均粒徑爲 50~300 $\mu$ m 造粒粉末之步驟，與使該造粒粉末成形而得到多孔質成形體之步驟，與使該成形體在特定溫度進行燒結而得到 ZnO 多孔質燒結體之步驟而製造。

ZnO 粉末純度以 98% 以上爲佳，98.4% 以上更佳。ZnO 粉末之純度爲 98% 以上，則可抑制雜質影響造成導電率降低。ZnO 粉末之平均粒徑以在 0.1~10 $\mu$ m 範圍內較佳。ZnO 粉末之平均粒徑未達 0.1 $\mu$ m，則因粉末過細而凝集，粉末之操作性變差，有難以調製高濃度漿料之傾向，超過 10 $\mu$ m，則微細構造之控制困難，有難以得到緻密顆粒之傾向。調整 ZnO 粉末之平均粒徑爲上述範圍，則有就算不使用燒結助劑而亦可得所期望燒結體之優點。

CeO<sub>2</sub> 粉末在考量 Ce 粉末之分佈不均以及與 ZnO 基質之反應性及 Ce 化合物之純度時，1 次粒子徑以添加奈米尺度之氧化鈾粒子較佳。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末以平均粒徑爲 0.01~1 $\mu$ m 範圍內者爲佳，0.05~0.5 $\mu$ m 範圍者特別佳。使用此

平均粒徑之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末，則均一分散  $\text{CeO}_2$  粉末，故佳。

作為黏著劑，可使用聚乙二醇或聚乙烯醇縮丁醛等，黏著劑以添加 0.2~2.5 質量%較佳。作為有機溶劑，可使用乙醇或丙醇等。

混合上述原料粉末、黏著劑、有機溶劑，調製濃度 30~75 質量%、較佳為 40~65 質量%之漿料。漿料濃度超過 75 質量%，則上述漿料因為非水系，安定之造粒為困難，未達 30 質量%則難以獲得具均一組織的緻密  $\text{ZnO}$  燒結體。將漿料濃度調整為上述範圍，漿料黏度成為 200~1000cps，可經由噴霧乾燥機而安定進行粉末造粒，進而成形體密度可增高，可得緻密燒結體。

上述原料粉末與黏著劑與有機溶劑之濕式混合，特別係原料粉末與分散媒的有機溶劑之濕式混合，以使用濕式球磨機或攪拌機為佳。濕式球磨機中使用  $\text{ZrO}_2$  製球時，以使用直徑 5~10mm 之多數的  $\text{ZrO}_2$  製球，以 8~24 小時、較佳為 20~24 小時進行濕式混合為佳。 $\text{ZrO}_2$  製球的直徑未達 5mm 則有混合變不足之情形，直徑超過 10mm，則因有雜質增大之狀況而不佳。混合時間就算為最長 24 小時因粉碎而產生之雜質少。另外，濕式球磨機中，使用有鐵芯之樹脂製球時，以使用直徑 10~15mm 之球較佳。

攪拌機方面，以使用直徑 1~3mm 之  $\text{ZrO}_2$  製球進行 0.5~1 小時濕式混合為佳。 $\text{ZrO}_2$  製球之直徑未達 1mm 則混合易不足，超過 3mm 則因雜質增加而不佳。混合時間超過 1 小時，則不僅原料混合，亦成為因粉碎造成雜質產

生的原因，故不佳。有 1 小時即能充分混合。粉末與添加劑之混合／造粒可以一般轉動造粒法進行。此時，步驟後不需與球等的分離作業，有步驟簡略化之優點。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第一手段，藉由於上述漿料吹入氣體而混入，調製含氣體之漿料。此氣體之吹入及混入以經由機械式幫浦、以氣壓吹入等進行較佳。氣體方面，可使用空氣、不溶性氣體、非水溶性氣體等。

使此含氣體之漿料進行噴霧乾燥。此噴霧乾燥以使用噴霧乾燥機為佳，以 150～250℃ 進行 3 小時乾燥為佳。因於漿料吹混入氣體，將此漿料噴霧乾燥所得之造粒粉末成為多孔質。經此噴霧乾燥，可得平均粒徑 50～300 $\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第二手段，調製混合發泡劑之漿料。發泡劑可使用有機發泡劑或無機發泡劑。作為有機發泡劑可使用偶氮雙甲醯胺、二亞硝基五亞甲基四胺等，作為無機發泡劑，可使用碳酸鹽等。發泡劑可與 ZnO 粉末、CeO<sub>2</sub> 粉末、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末一同混合，或於漿料調製時添加。

令此含發泡劑漿料進行噴霧乾燥。此噴霧乾燥以使用噴霧乾燥機為佳，以 150～250℃ 進行 3 小時乾燥為佳。漿料中所含有之發泡劑在此噴霧乾燥段階進行發泡分解，使所得造粒粉末多孔質化。經此噴霧乾燥可得平均粒徑為 50～300 $\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第三手段，調製混合有於燒結時進行揮發、分解的添加劑的漿料。此添加劑方面，於溶劑溶解者有縮丁醛，可溶於醇系溶劑系方面，有纖維素系、聚乙烯系、聚酯系、聚乙烯系等。於醇系溶劑不溶解者，可使用平均粒徑為數  $\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$  左右之澱粉系、聚苯乙烯系。以在漿料混入 20 質量%左右縮丁醛、或於漿料混入 20 質量%左右之澱粉較佳。

藉由漿料含上述添加劑，因此添加劑於燒結時揮發、分解形成了氣孔，可得到多孔質燒結體。調整添加劑種類及量可控制氣孔之直徑及形狀。例如藉由使用縮丁醛系添加劑，可形成具有  $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$  左右氣孔徑的氣孔。使用澱粉時，可形成具有與澱粉的粒徑同程度的氣孔徑及形狀的氣孔。如此一來澱粉可更易控制氣孔之氣孔徑及形狀。

具體上，例如相對於習知之相對密度 98%程度以上之 ZnO 蒸鍍材的蒸發速度，本樣態之 ZnO 蒸鍍材，使用縮丁醛系添加劑的蒸鍍材，可得 1.3 倍左右的蒸發速度，使用平均粒徑  $0.1 \sim 500\mu\text{m}$  的澱粉之蒸鍍材，可得 2 倍左右的蒸發速度。因此，使此等高成膜速度得以實現。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第四手段，係調製使用具特定範圍粒度分佈的 ZnO 粉末之漿料。具體上，使用平均粒徑為  $10 \sim 500\mu\text{m}$ ，且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之 ZnO 粉末。ZnO 粉末的粒度分佈係在平均粒徑  $\pm 10\%$  之範圍外，則氣孔率降低。此粒度分

佈之較佳範圍為平均粒徑 $\pm 5\%$ 之範圍內。CeO<sub>2</sub>粉末及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末之較佳粒徑比ZnO粉末小很多，與ZnO粉末相比，使用量亦少，故粒度分佈制限可不在其限。

將使用粒度分佈經控制之ZnO粉末的漿料進行噴霧乾燥。此噴霧乾燥以使用噴霧乾燥機為佳，以150~250℃進行3小時乾燥為佳。欲噴霧乾燥的漿料中，使用平均粒徑為10~500 $\mu\text{m}$ 且粒度分佈係含在平均粒徑 $\pm 10\%$ 範圍內之ZnO粉末，因實質上不含比此微細的ZnO粉末，ZnO粒子相互間隙間未被微細ZnO粒子所充填，ZnO粒子相互間隙維持為氣孔，造粒粉末成為多孔質化。經此噴霧乾燥，可得平均粒徑50~300 $\mu\text{m}$ 的多孔質造粒粉末。

接著，將上述漿料噴霧乾燥得到平均粒徑50~300 $\mu\text{m}$ 之造粒粉末後，將此造粒粉末加壓成形。造粒粉末之平均粒徑未達50 $\mu\text{m}$ 則成形性差，比300 $\mu\text{m}$ 大則成形體密度降低，而強度易變得不足。

加壓成形裝置可使用一軸加壓裝置、冷均壓成形裝置〔CIP (Cold Isostatic Press) 成形裝置〕或其他裝置。成形壓力以100~2000 $\text{kgf/cm}^2$  (9.8~196MPa) 為適宜，以100~1000 $\text{kgf/cm}^2$  (9.8~98MPa) 較佳。經由在上述範圍的壓力進行成形，可提高成形體密度、防止燒結後之變形、變得不需後加工。

接著，燒結上述成形體。於燒結前使成形體在350~620℃溫度進行脫脂處理較佳。經此脫脂處理可防止成形體燒結後之色斑。此脫脂處理以充足時間充分進行較佳。

燒結以在大氣、惰性氣體、真空或還原氣體環境中， $1000^{\circ}\text{C}$ 以上、較佳為 $1200\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 之溫度進行 $1\sim 10$ 小時、較佳為 $2\sim 5$ 小時。燒結雖在大氣壓下進行，在進行熱壓（HP）燒結或熱等靜壓（HIP、Hot Isostatic Press）燒結般加壓燒結時，以在惰性氣體、真空或還原氣體環境中， $1000^{\circ}\text{C}$ 以上之溫度進行 $1\sim 5$ 小時較佳。

以由所得到之多孔質燒結體所成之 ZnO 蒸鍍材作為標靶材，經真空成膜法在基板表面形成 ZnO 膜。作為適用使用本樣態之 ZnO 蒸鍍材以成膜之真空成膜法，可舉如電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法及電漿蒸鍍法。經此等之成膜方法成膜的本樣態之 ZnO 膜，因使用本樣態之 ZnO 蒸鍍材，可得到逼近 ITO 的比電阻為 $3\sim 5\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 之高導電率、可見光透過率為 $90\%$ 以上之高透過率。離子半徑係比 Zn 大的 Ce 造成扭曲之結晶藉由添加離子半徑小的 Al 而回復整合，亦提升膜的耐久性。

本樣態之製造方法在於漿料中混入氣體之第一樣態、調製含發泡劑漿料之第二樣態、調製含燒成時揮發分解之添加劑的漿料之第三樣態、調製使用具特定範圍粒度分佈之 ZnO 粉末的漿料之第四樣態之任一，因可易於控制氣孔率、氣孔徑及氣孔形狀，可製造具有更合適氣孔之蒸鍍材，因此，就算在因製造條件等而要求多量氣孔狀態時，可提供對應彼等之最適蒸鍍材。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因以氣孔率 $5\sim 30\%$ 及氣孔徑 $0.1\sim 500\mu\text{m}$ 之多孔質燒結體為主體，在使用此 ZnO 蒸鍍材料

，經電子束蒸鍍法或離子鍍著法使 ZnO 透明導電膜成膜時，可提升蒸發速度。亦即，以相同電子束能量成膜時，成膜速度提高、作業時間縮短、可增加在特定時間內之製造數，以同程度之成膜速度成膜時，降低電子束能量、延緩電子槍的電熱絲等交換時期、降低維護次數而提升生產性，結果可降低製造花費。

接著，說明本發明的其他樣態。

#### [ ZnO 蒸鍍材 ]

本樣態之 ZnO 蒸鍍材係透明導電膜成膜所用之 ZnO 蒸鍍材，以含 Ce 及 Ga，Ce 含量比 Ga 含量多，Ce 含量在 0.1~14.9 質量%之範圍內及 Ga 含量在 0.1~10 質量%之範圍內之 ZnO 多孔質燒結體為主體，且該燒結體具有 3~50%之氣孔率。

詳細調查 ZnO 蒸鍍材及使用此蒸鍍材而成膜之 ZnO 膜中添加物種及其含量對導電性之影響，確認於 ZnO 多孔質燒結體中作為添加元素所含 Ce 與 Ga 之 2 元素之含有比例大有影響。本樣態之 ZnO 蒸鍍材基於以上知識，令 ZnO 為主成分，藉含 Ce 與 Ga 之兩種元素，而為可使賦予導電的過電子大量表現、維持，成膜為具高導電率之 ZnO 膜的 ZnO 蒸鍍材。

ZnO 多孔質燒結體中所含之 Ce 與 Ga 之 2 元素之比例在一定範圍內，愈多則大致導電性變良好，但在此範圍外，則導電性反而劣化。具體上，ZnO 蒸鍍材所含之 Ce 之

含量在 0.1~14.9 質量%為適當，3~6 質量%較佳。Ce 量未達下限值 0.1 質量%，則導電性顯著降低，超過上限值 14.9 質量%，則透過率顯著降低。

ZnO 蒸鍍材所含之 Ga 之含量適當為 0.1~10 質量%，以 1~3 質量%為佳。Ga 量未達下限值 0.1 質量%，則導電性顯著降低，超過上限值之 10 質量%，則蒸鍍時使組成不均。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材藉含 Ce 比 Ga 多而維持緻密結晶構造。Ce 含量比 Ga 含量少，則導電性及透過率降低。Ce 與 Ga 之合計含量在 0.2~15 質量%範圍內較佳。Ce 與 Ga 之合計含量超過此範圍，則 ZnO 蒸鍍材的比電阻及透過率顯著降低。

此等之 Ce 及 Ga 微量含於 ZnO 蒸鍍材中時，並非在 ZnO 基質粒界或粒內以粒狀析出物存在，而是在 ZnO 蒸鍍材中均一分散。ZnO 蒸鍍材中，認為 Ce 以  $CeO_2$  或  $Ce_2O_3$  般氧化物存在，Ga 以  $Ga_2O_3$  存在。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，含 3 價或 4 價之稀土類元素之 Ce 作為添加元素，此 Ce 因對 2 價 Zn 可使產生過量載體電子，可確保高導電率。稀土類元素添加於 ZnO 蒸鍍材時，為不易產生蒸鍍時組成分離之材料，於成膜時，可維持所期望之組成比率。

根據本樣態之 ZnO 蒸鍍材，載體電子強制投入以外，可得到氧缺損而導致之導電性。通常，在蒸鍍法雖導入氧氣體，但一般於膜組成中氧成為不足狀態。透明導電膜形

成中，雖採取使氧缺損生成而降低電阻之手法，而添加稀土類元素時，因蒸發性能優，有易控制之優點。本樣態之 ZnO 蒸鍍材除此優點外，藉由含 Ga 作為添加元素，可得逼近於 ITO 之高導電率。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材為由具 3~50% 氣孔率之 ZnO 多孔質燒結體所成。燒結體之氣孔率以 3~50% 為適當，5~30% 為佳，10~30% 更佳，20~30% 又更佳。氣孔率未達 3%，以電子束蒸鍍法或離子鍍著法等成膜時，蒸鍍材之蒸發速度不提升，該結果，成膜時速度降低，結果製造花費增大而不佳。氣孔率超過 50%，則多孔質燒結體之強度降低，得到充分機械強度變困難。氣孔率若在 10% 以上，則可使蒸發速度提升，進而氣孔率在 20% 以上，則可得到對於習知之 ZnO 蒸鍍材而言具有約 2 倍之蒸發速度的蒸鍍材。

進一步本樣態之 ZnO 多孔質燒結體的氣孔為以平均氣孔徑在 0.1~500 $\mu\text{m}$  較佳。藉由氣孔平均氣孔徑在上述範圍內，可使蒸發速度更提高。因氣孔徑未達 0.1 $\mu\text{m}$ ，則無具有氣孔之優點，氣孔徑超過 500 $\mu\text{m}$ ，則燒結體強度降低，成為 EB（電子束）照射造成破損、亦即濺污之原因，故不佳。

氣孔徑（氣孔之內徑）係指，例如經 SEM 等觀察手段，觀察蒸鍍材斷面部分時，存在氣孔中，其內部尺寸的最大者。作為此氣孔之評估方法，可採用以取代法的氣孔率測定、以顯微鏡法的氣孔率測定、以氣體吸附的表面積

及細孔分佈測定、以水銀壓入法的表面積及細孔分佈測定、以氣體透過法的表面積測定、或以 X 線小角度 X 光散射法之細孔分佈測定等。

氣孔之形狀以帶丸狀者為佳，於氣孔之表面形成更細氣孔者，因提升蒸發速度，故佳。作為氣孔之評估方法，表面積測定，以  $5 \sim 40 \text{m}^2/\text{g}$  為佳，細孔分佈測定中，於  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  範圍至少具有一個細孔分佈波峰較佳。氣孔以外的部分（骨架部分）以幾乎燒結的狀態為佳，例如多孔質燒結體的骨架部分密度以 98% 以上較佳。

本樣態之 ZnO 多孔質燒結體粒子為平均結晶粒徑  $1 \sim 500 \mu\text{m}$ ，於燒結體內以具有  $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$  左右的帶丸形氣孔者較佳。此 ZnO 多孔質燒結體，為具平均結晶粒徑為上述範圍的微細結晶構造，且於其結晶粒界可降低缺陷產生，故成膜的 ZnO 膜，ZnO 膜之密度、膜厚分佈、折射率、耐濺鍍性、放電特性（放電電壓、放電應答性等）、絕緣性等膜特性成為優異者。平均結晶粒徑為未達  $1 \mu\text{m}$ ，則有使成膜速度降低之不期望狀況，其平均結晶粒徑超過  $500 \mu\text{m}$ ，則有添加元素的蒸鍍率變不均一的不期望狀況。此平均結晶粒徑在  $5 \sim 40 \mu\text{m}$  範圍為佳，在  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  範圍更佳。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材較佳為成形為圓板狀或球狀的顆粒。因在此蒸鍍材為球狀時，其直徑以  $5 \sim 30 \text{mm}$  為適宜，以  $5 \sim 15 \text{mm}$  較佳。此直徑未達  $5 \text{mm}$  則過小而成為濺污之發生原因，直徑超過  $30 \text{mm}$  則實際製造步驟有操作變困難之問題。在此蒸鍍材為圓板狀時，其直徑為  $5 \sim 20 \text{mm}$ 、

較佳為 5~10mm，高為 1~10mm、較佳為 2~5mm。此直徑未達 5mm 或高未達 1mm，則過小而成為濺污之發生原因，直徑超過 30mm 或高超過 10mm，則實際製造步驟中操作變困難，故不佳。

以下，說明本樣態之 ZnO 蒸鍍材之製造方法。

〔製造方法〕

本樣態之 ZnO 蒸鍍材係可經由混合純度 98%以上之 ZnO 粉末、ZnO 蒸鍍材中 Ce 含量成爲 0.1~14.9 質量%之量的 CeO<sub>2</sub> 粉末、ZnO 蒸鍍材中 Ga 含量成爲 0.1~10 質量%之量的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末、黏著劑、有機溶劑後，調製濃度 30~75 質量%的漿料之步驟、將該漿料噴霧乾燥得到平均粒徑爲 50~300 $\mu$ m 造粒粉末之步驟、使該造粒粉末成形而得到多孔質成形體之步驟、使該成形體在特定溫度進行燒結而得到 ZnO 多孔質燒結體之步驟而製造。

ZnO 粉末純度以 98%以上爲佳，98.4%以上更佳，99%以上尤佳。ZnO 粉末之純度爲 98%以上，則可抑制雜質影響造成導電率降低。ZnO 粉末之平均粒徑以在 0.1~10 $\mu$ m 範圍內較佳。ZnO 粉末之平均粒徑未達 0.1 $\mu$ m，則因粉末過細而凝集，粉末之操作性變差，有難以調製高濃度漿料之傾向，超過 10 $\mu$ m，則微細構造之控制困難，有難以得到緻密顆粒之傾向。調整 ZnO 粉末之平均粒徑爲上述範圍，則有就算不使用燒結助劑而亦可得所期望燒結體之優點。

$\text{CeO}_2$  粉末考量到 Ce 粉末之分佈不均及與  $\text{ZnO}$  基質的反應性及 Ce 化合物的純度時，1 次粒子徑係添加奈米尺度之氧化鈾粒子較佳。 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  粉末以平均粒徑為  $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$  範圍內者為佳， $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$  範圍者特別佳。使用此平均粒徑之  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  粉末，則  $\text{CeO}_2$  粉末均一分散，故佳。

作為黏著劑，可使用聚乙二醇或聚乙烯醇縮丁醛等，黏著劑以添加  $0.2 \sim 2.5$  質量%較佳。作為有機溶劑，可使用乙醇或丙醇等。

混合上述原料粉末、黏著劑、有機溶劑，調製濃度  $30 \sim 75$  質量%、較佳為  $40 \sim 65$  質量%之漿料。漿料濃度超過  $75$  質量%，則上述漿料因為非水系，安定之造粒為困難，未達  $30$  質量%則難以獲得具均一組織的緻密  $\text{ZnO}$  燒結體。將漿料濃度調整為上述範圍，漿料黏度成為  $200 \sim 1000 \text{cps}$ ，可經由噴霧乾燥機而安定進行粉末造粒，進而成形體密度可增高，可得緻密燒結體。

上述原料粉末與黏著劑與有機溶劑之濕式混合，特別係原料粉末與分散媒的有機溶劑之濕式混合，以使用濕式球磨機或攪拌機為佳。濕式球磨機中使用  $\text{ZrO}_2$  製球時，以使用直徑  $5 \sim 10 \text{mm}$  之多數的  $\text{ZrO}_2$  製球，以  $8 \sim 24$  小時、較佳為  $20 \sim 24$  小時進行濕式混合為佳。 $\text{ZrO}_2$  製球的直徑未達  $5 \text{mm}$  則有混合變不足之情形，直徑超過  $10 \text{mm}$ ，則因有雜質增大之狀況而不佳。混合時間就算為最長  $24$  小時因粉碎而產生之雜質少。另外，濕式球磨機中，使用有鐵芯之樹脂製球時，以使用直徑  $10 \sim 15 \text{mm}$  之球較佳。

攪拌機方面，以使用直徑 1~3mm 之  $ZrO_2$  製球進行 0.5~1 小時濕式混合為佳。 $ZrO_2$  製球之直徑未達 1mm 則混合易不足，超過 3mm 則因雜質增加而不佳。混合時間超過 1 小時，則不僅原料混合，亦成為因粉碎造成雜質產生的原因，故不佳。有 1 小時即能充分混合。粉末與添加劑之混合／造粒可以一般轉動造粒法進行。此時，步驟後不需與球等的分離作業，有步驟簡略化之優點。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第一手段，藉由於上述漿料吹入氣體而混入，調製含氣體之漿料。此氣體之吹入及混入以經由機械式幫浦、以氣壓吹入等進行較佳。氣體方面，可使用空氣、不溶性氣體、非水溶性氣體等。

使此含氣體之漿料進行噴霧乾燥。此噴霧乾燥以使用噴霧乾燥機為佳，以 150~250℃ 進行 3 小時乾燥為佳。因於漿料吹混入氣體，將此漿料噴霧乾燥所得之造粒粉末成為多孔質。經此噴霧乾燥，可得平均粒徑 50~300 $\mu$ m 之多孔質造粒粉末。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第二手段，調製混合發泡劑之漿料。發泡劑可使用有機發泡劑或無機發泡劑。作為有機發泡劑可使用偶氮雙甲醯胺、二亞硝基五亞甲基四胺等，作為無機發泡劑，可使用碳酸鹽等。發泡劑可與  $ZnO$  粉末、 $CeO_2$  粉末、 $Ga_2O_3$  粉末一同混合，或於漿料調製時添加。

令此含發泡劑漿料進行噴霧乾燥。此噴霧乾燥以使用

噴霧乾燥機為佳，以  $150 \sim 250^{\circ}\text{C}$  進行 3 小時乾燥為佳。漿料中所含有之發泡劑在此噴霧乾燥段階進行發泡分解，使所得造粒粉末多孔質化。經此噴霧乾燥可得平均粒徑為  $50 \sim 300\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第三手段，調製混合有於燒結時進行揮發、分解的添加劑的漿料。此添加劑方面，於溶劑溶解者有縮丁醛，可溶於醇系溶劑系方面，有纖維素系、聚乙烯系、聚酯系、聚乙烯系等。於醇系溶劑不溶解者，可使用平均粒徑為數  $\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$  左右之澱粉系、聚苯乙烯系。以在漿料混入 20 質量%左右縮丁醛、或於漿料混入 20 質量%左右之澱粉較佳。

藉由漿料含上述添加劑，因此添加劑於燒結時揮發、分解形成了氣孔，可得到多孔質燒結體。調整添加劑種類及量可控制氣孔之直徑及形狀。例如藉由使用縮丁醛系添加劑，可形成具有  $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$  左右氣孔徑的氣孔。使用澱粉時，可形成具有與澱粉的粒徑同程度的氣孔徑及形狀的氣孔。如此一來澱粉可更易控制氣孔之氣孔徑及形狀。

具體上，例如相對於習知之相對密度 98% 程度以上之 ZnO 蒸鍍材的蒸發速度，本樣態之 ZnO 蒸鍍材，使用縮丁醛系添加劑的蒸鍍材，可得 1.3 倍左右的蒸鍍速度，使用平均粒徑  $0.1 \sim 500\mu\text{m}$  的澱粉之蒸鍍材，可得 2 倍左右的蒸發速度。因此，使此等高成膜速度得以實現。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第四

手段，係調製使用具特定範圍粒度分佈的  $ZnO$  粉末之漿料。具體上，使用平均粒徑為  $10 \sim 500 \mu m$ ，且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之  $ZnO$  粉末。 $ZnO$  粉末的粒度分佈係在平均粒徑  $\pm 10\%$  之範圍外，則氣孔率降低。此粒度分佈之較佳範圍為平均粒徑  $\pm 5\%$  之範圍內。 $CeO_2$  粉末及  $Ga_2O_3$  粉末之較佳粒徑比  $ZnO$  粉末小很多，與  $ZnO$  粉末相比，使用量亦少，故粒度分佈制限可不在其限。

將使用粒度分佈經控制之  $ZnO$  粉末的漿料進行噴霧乾燥。此噴霧乾燥以使用噴霧乾燥機為佳，以  $150 \sim 250^\circ C$  進行 3 小時乾燥為佳。欲噴霧乾燥的漿料中，使用平均粒徑為  $10 \sim 500 \mu m$  且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之  $ZnO$  粉末，因實質上不含比此微細的  $ZnO$  粉末， $ZnO$  粒子相互間隙間未被微細  $ZnO$  粒子所充填， $ZnO$  粒子相互間隙維持為氣孔，造粒粉末成為多孔質化。經此噴霧乾燥，可得平均粒徑  $50 \sim 300 \mu m$  的多孔質造粒粉末。

接著，將上述漿料噴霧乾燥得到平均粒徑  $50 \sim 300 \mu m$  之造粒粉末後，將此造粒粉末加壓成形。造粒粉末之平均粒徑未達  $50 \mu m$  則成形性差，比  $300 \mu m$  大則成形體密度降低，而強度易變得不足。

加壓成形裝置可使用一軸加壓裝置、冷均壓成形裝置〔CIP (Cold Isostatic Press) 成形裝置〕或其他裝置。成形壓力以  $100 \sim 2000 \text{ kgf/cm}^2$  ( $9.8 \sim 196 \text{ MPa}$ ) 為適宜，以  $100 \sim 1000 \text{ kgf/cm}^2$  ( $9.8 \sim 98 \text{ MPa}$ ) 較佳。經由在上述範圍的壓力進行成形，可提高成形體密度、防止燒結後之變形

、變得不需後加工。

接著，燒結上述成形體。於燒結前使成形體在 350~620℃ 溫度進行脫脂處理較佳。經此脫脂處理可防止成形體燒結後之色斑。此脫脂處理以充足時間充分進行較佳。

燒結以在大氣、惰性氣體、真空或還原氣體環境中，1000℃ 以上、較佳為 1200~1400℃ 之溫度進行 1~10 小時、較佳為 2~5 小時。燒結雖在大氣壓下進行，在進行熱壓（HP）燒結或熱等靜壓（HIP、Hot Isostatic Press）燒結般加壓燒結時，以在惰性氣體、真空或還原氣體環境中，1000℃ 以上之溫度進行 1~5 小時較佳。

以由所得到之多孔質燒結體所成之 ZnO 蒸鍍材作為標靶材，經真空成膜法在基板表面形成 ZnO 膜。作為適用使用本樣態之 ZnO 蒸鍍材以成膜之真空成膜法，可舉如電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法及電漿蒸鍍法。經此等之成膜方法成膜的本樣態之 ZnO 膜，因使用本樣態之 ZnO 蒸鍍材，可得到逼近 ITO 的比電阻為  $3 \sim 5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  之高導電率、可見光透過率為 90% 以上之高透過率。使離子半徑係比 Zn 大的 Ce 造成扭曲之結晶，藉由添加離子半徑小之 Ga 使回復整合，亦提升膜之耐久性。

本樣態之製造方法為：於漿料中混入氣體之第一樣態、調製含發泡劑漿料之第二樣態、調製含燒成時揮發分解之添加劑的漿料之第三樣態、調製使用具特定範圍粒度分佈之 ZnO 粉末的漿料之第四樣態之任一，因可易於控制氣孔率、氣孔徑及氣孔形狀，可製造具有更合適氣孔之蒸鍍

材，因此，就算在因製造條件等而要求多量氣孔狀態時，可提供對應彼等之最適蒸鍍材。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因以氣孔率 5~30% 及氣孔徑 0.1~500 $\mu\text{m}$  之多孔質燒結體為主體，在使用此 ZnO 蒸鍍材料，經電子束蒸鍍法或離子鍍著法使 ZnO 透明導電膜成膜時，可提升蒸發速度。亦即，以相同電子束能量成膜時，成膜速度提高、作業時間縮短、可增加在特定時間內之製造數，以同程度之成膜速度成膜時，降低電子束能量、延緩電子槍的電熱絲等交換時期、降低維護次數而提升生產性，結果可降低製造花費。

接著，說明本發明的其他樣態。

#### [ ZnO 蒸鍍材 ]

本樣態之 ZnO 蒸鍍材係透明導電膜成膜所用之 ZnO 蒸鍍材，以含有 Ce 及 Sc，Ce 含量比 Sc 含量多，Ce 含量在 0.1~14.9 質量%之範圍內及 Sc 含量在 0.1~10 質量%之範圍內之 ZnO 多孔質燒結體為主體，且該燒結體具有 3~50% 之氣孔率。

詳細調查 ZnO 蒸鍍材及使用此蒸鍍材而成膜之 ZnO 膜中添加物種及其含量對導電性之影響，確認 ZnO 多孔質燒結體中作為添加元素所含之 Ce 與 Sc 的 2 元素含有比例具有大影響。本樣態之 ZnO 蒸鍍材基於以上知識，藉由以 ZnO 為主成分，含 Ce 與 Sc 雙方元素，為可使賦予導電的過電子大量表現、維持，成膜為具高導電率之 ZnO 膜的

ZnO 蒸鍍材。

ZnO 多孔質燒結體中所含之 Ce 與 Sc 之 2 元素之比例在一定範圍內，愈多則大致導電性變良好，但在此範圍外，則導電性反而劣化。具體上，ZnO 蒸鍍材所含之 Ce 之含量在 0.1~14.9 質量%為適當，3~6 質量%較佳。Ce 量未達下限值 0.1 質量%，則導電性顯著降低，超過上限值 14.9 質量%，則透過率顯著降低。

ZnO 蒸鍍材所含之 Sc 之含量適當為 0.1~10 質量%，以 1~3 質量%為佳。Sc 量未達下限值 0.1 質量%，則導電性顯著降低，超過上限值之 10 質量%，則蒸鍍時使組成不均。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材藉由使 Ce 含量比 Sc 多，而維持緻密結晶構造。Ce 含量比 Sc 含量少，則導電性及透過率降低。Ce 與 Sc 之合計含量在 0.2~15 質量%範圍內較佳。Ce 與 Sc 之合計含量超過此範圍，則 ZnO 蒸鍍材的比電阻及透過率顯著降低。

此等之 Ce 及 Sc 微量含於 ZnO 蒸鍍材中時，並非在 ZnO 基質粒界或粒內以粒狀析出物存在，而是在 ZnO 蒸鍍材中均一分散。ZnO 蒸鍍材中，認為 Ce 以  $\text{CeO}_2$  或  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  般氧化物存在，Sc 以  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  存在。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，含 3 價或 4 價之稀土類元素之 Ce 作為添加元素，此 Ce 因對 2 價 Zn 可使產生過量載體電子，可確保高導電率。稀土類元素添加於 ZnO 蒸鍍材時，為不易產生蒸鍍時組成分離之材料，於成膜時，可維持

所期望之組成比率。

根據本樣態之 ZnO 蒸鍍材，載體電子強制投入以外，可得到氧缺損而導致之導電性。通常，在蒸鍍法雖導入氧氣體，但一般於膜組成中氧成爲不足狀態。透明導電膜形成中，雖採取使氧缺損生成而降低電阻之手法，而添加稀土類元素時，因蒸發性能優，有易控制之優點。本樣態之 ZnO 蒸鍍材除此優點外，藉由含 Sc 作爲添加元素，可得到逼近於 ITO 的高導電率。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材爲由具 3~50% 氣孔率之 ZnO 多孔質燒結體所成。燒結體之氣孔率以 3~50% 爲適當，5~30% 爲佳，10~30% 更佳，20~30% 又更佳。氣孔率未達 3%，以電子束蒸鍍法或離子鍍著法等成膜時，蒸鍍材之蒸發速度不提升，該結果，成膜時速度降低，結果製造花費增大而不佳。氣孔率超過 50%，則多孔質燒結體之強度降低，得到充分機械強度變困難。氣孔率若在 10% 以上，則可使蒸發速度提升，進而氣孔率在 20% 以上，則可得到對於習知之 ZnO 蒸鍍材而言具有約 2 倍之蒸發速度的蒸鍍材。

進一步本樣態之 ZnO 多孔質燒結體的氣孔爲以平均氣孔徑在 0.1~500 $\mu\text{m}$  較佳。藉由氣孔平均氣孔徑在上述範圍內，可使蒸發速度更提高。因氣孔徑未達 0.1 $\mu\text{m}$ ，則無具有氣孔之優點，氣孔徑超過 500 $\mu\text{m}$ ，則燒結體強度降低，成爲 EB（電子束）照射造成破損、亦即濺污之原因，故不佳。

氣孔徑（氣孔之內徑）係指，例如經 SEM 等觀察手段，觀察蒸鍍材斷面部分時，存在氣孔中，其內部尺寸的最大者。作為此氣孔之評估方法，可採用以取代法的氣孔率測定、以顯微鏡法的氣孔率測定、以氣體吸附的表面積及細孔分佈測定、以水銀壓入法的表面積及細孔分佈測定、以氣體透過法的表面積測定、或以 X 線小角度 X 光散射法之細孔分佈測定等。

氣孔之形狀以帶丸狀者為佳，於氣孔之表面形成更細氣孔者，因提升蒸發速度，故佳。作為氣孔之評估方法，表面積測定，以  $5 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$  為佳，細孔分佈測定中，於  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  範圍至少具有一個細孔分佈波峰較佳。氣孔以外的部分（骨架部分）以幾乎燒結的狀態為佳，例如多孔質燒結體的骨架部分密度以 98% 以上較佳。

本樣態之 ZnO 多孔質燒結體粒子為平均結晶粒徑  $1 \sim 500 \mu\text{m}$ ，於燒結體內以具有  $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$  左右的帶丸形氣孔者較佳。此 ZnO 多孔質燒結體，為具平均結晶粒徑為上述範圍的微細結晶構造，且於其結晶粒界可降低缺陷產生，故成膜的 ZnO 膜，ZnO 膜之密度、膜厚分佈、折射率、耐濺鍍性、放電特性（放電電壓、放電應答性等）、絕緣性等膜特性成為優異者。平均結晶粒徑為未達  $1 \mu\text{m}$ ，則有使成膜速度降低之不期望狀況，其平均結晶粒徑超過  $500 \mu\text{m}$ ，則有添加元素的蒸鍍率變不均一的不期望狀況。此平均結晶粒徑在  $5 \sim 40 \mu\text{m}$  範圍為佳，在  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  範圍更佳。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材較佳為成形為圓板狀或球狀的顆

粒。因在此蒸鍍材為球狀時，其直徑以 5~30mm 為適宜，以 5~15mm 較佳。此直徑未達 5mm 則過小而成為濺污之發生原因，直徑超過 30mm 則實際製造步驟有操作變困難之問題。在此蒸鍍材為圓板狀時，其直徑為 5~20mm、較佳為 5~10mm，高為 1~10mm、較佳為 2~5mm。此直徑未達 5mm 或高未達 1mm，則過小而成為濺污之發生原因，直徑超過 30mm 或高超過 10mm，則實際製造步驟中操作變困難，故不佳。

以下，說明本樣態之 ZnO 蒸鍍材之製造方法。

[ 製造方法 ]

本樣態之 ZnO 蒸鍍材係可經由混合純度 98%以上之 ZnO 粉末、ZnO 蒸鍍材中 Ce 含量成為 0.1~14.9 質量%之量的 CeO<sub>2</sub> 粉末、ZnO 蒸鍍材中 Sc 含量成為 0.1~10 質量%之量的 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末、黏著劑、有機溶劑後，調製濃度 30~75 質量%的漿料之步驟、將該漿料噴霧乾燥得到平均粒徑為 50~300μm 造粒粉末之步驟、使該造粒粉末成形而得到多孔質成形體之步驟、使該成形體在特定溫度進行燒結而得到 ZnO 多孔質燒結體之步驟而製造。

ZnO 粉末純度以 98%以上為佳，98.4%以上更佳，99%以上尤佳。ZnO 粉末之純度為 98%以上，則可抑制雜質影響造成導電率降低。ZnO 粉末之平均粒徑以在 0.1~10μm 範圍內較佳。ZnO 粉末之平均粒徑未達 0.1μm，則因粉末過細而凝集，粉末之操作性變差，有難以調製高濃度漿料

之傾向，超過  $10\mu\text{m}$ ，則微細構造之控制困難，有難以得到緻密顆粒之傾向。調整  $\text{ZnO}$  粉末之平均粒徑為上述範圍，則有就算不使用燒結助劑而亦可得所期望燒結體之優點。

$\text{CeO}_2$  粉末考量到  $\text{Ce}$  粉末之分佈不均及與  $\text{ZnO}$  基質的反應性及  $\text{Ce}$  化合物的純度時，1 次粒子徑係添加奈米尺度之氧化鈾粒子較佳。 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  粉末以平均粒徑為  $0.01\sim 1\mu\text{m}$  範圍內者為佳， $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$  範圍者特別佳。使用此平均粒徑之  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  粉末，則  $\text{CeO}_2$  粉末均一分散，故佳。

作為黏著劑，可使用聚乙二醇或聚乙烯醇縮丁醛等，黏著劑以添加  $0.2\sim 2.5$  質量%較佳。作為有機溶劑，可使用乙醇或丙醇等。

混合上述原料粉末、黏著劑、有機溶劑，調製濃度  $30\sim 75$  質量%、較佳為  $40\sim 65$  質量%之漿料。漿料濃度超過  $75$  質量%，則上述漿料因為非水系，安定之造粒為困難，未達  $30$  質量%則難以獲得具均一組織的緻密  $\text{ZnO}$  燒結體。將漿料濃度調整為上述範圍，漿料黏度成為  $200\sim 1000\text{cps}$ ，可經由噴霧乾燥機而安定進行粉末造粒，進而成形體密度可增高，可得緻密燒結體。

上述原料粉末與黏著劑與有機溶劑之濕式混合，特別係原料粉末與分散媒的有機溶劑之濕式混合，以使用濕式球磨機或攪拌機為佳。濕式球磨機中使用  $\text{ZrO}_2$  製球時，以使用直徑  $5\sim 10\text{mm}$  之多數的  $\text{ZrO}_2$  製球，以  $8\sim 24$  小時、較佳為  $20\sim 24$  小時進行濕式混合為佳。 $\text{ZrO}_2$  製球的直

徑未達 5mm 則有混合變不足之情形，直徑超過 10mm，則因有雜質增大之狀況而不佳。混合時間就算為最長 24 小時因粉碎而產生之雜質少。另外，濕式球磨機中，使用有鐵芯之樹脂製球時，以使用直徑 10~15mm 之球較佳。

攪拌機方面，以使用直徑 1~3mm 之  $ZrO_2$  製球進行 0.5~1 小時濕式混合為佳。 $ZrO_2$  製球之直徑未達 1mm 則混合易不足，超過 3mm 則因雜質增加而不佳。混合時間超過 1 小時，則不僅原料混合，亦成為因粉碎造成雜質產生的原因，故不佳。有 1 小時即能充分混合。粉末與添加劑之混合／造粒可以一般轉動造粒法進行。此時，步驟後不需與球等的分離作業，有步驟簡略化之優點。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第一手段，藉由於上述漿料吹入氣體而混入，調製含氣體之漿料。此氣體之吹入及混入以經由機械式幫浦、以氣壓吹入等進行較佳。氣體方面，可使用空氣、不溶性氣體、非水溶性氣體等。

使此含氣體之漿料進行噴霧乾燥。此噴霧乾燥以使用噴霧乾燥機為佳，以 150~250℃ 進行 3 小時乾燥為佳。因於漿料吹混入氣體，將此漿料噴霧乾燥所得之造粒粉末成為多孔質。經此噴霧乾燥，可得平均粒徑 50~300 $\mu$ m 之多孔質造粒粉末。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第二手段，調製混合發泡劑之漿料。發泡劑可使用有機發泡劑或無機發泡劑。作為有機發泡劑可使用偶氮雙甲醯胺、二

亞硝基五亞甲基四胺等，作為無機發泡劑，可使用碳酸鹽等。發泡劑可與 ZnO 粉末、CeO<sub>2</sub> 粉末、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末一同混合，或於漿料調製時添加。

令此含發泡劑漿料進行噴霧乾燥。此噴霧乾燥以使用噴霧乾燥機為佳，以 150~250℃ 進行 3 小時乾燥為佳。漿料中所含有之發泡劑在此噴霧乾燥階段進行發泡分解，使所得造粒粉末多孔質化。經此噴霧乾燥可得平均粒徑為 50~300 μm 之多孔質造粒粉末。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第三手段，調製混合有於燒結時進行揮發、分解的添加劑的漿料。此添加劑方面，於溶劑溶解者有縮丁醛，可溶於醇系溶劑系方面，有纖維素系、聚乙烯系、聚酯系、聚乙烯系等。於醇系溶劑不溶解者，可使用平均粒徑為數 μm~500 μm 左右之澱粉系、聚苯乙烯系。以在漿料混入 20 質量%左右縮丁醛、或於漿料混入 20 質量%左右之澱粉較佳。

藉由漿料含上述添加劑，因此添加劑於燒結時揮發、分解形成了氣孔，可得到多孔質燒結體。調整添加劑種類及量可控制氣孔之直徑及形狀。例如藉由使用縮丁醛系添加劑，可形成具有 0.1 μm~10 μm 左右氣孔徑的氣孔。使用澱粉時，可形成具有與澱粉的粒徑同程度的氣孔徑及形狀的氣孔。如此一來澱粉可更易控制氣孔之氣孔徑及形狀。

具體上，例如相對於習知之相對密度 98% 程度以上之 ZnO 蒸鍍材的蒸發速度，本樣態之 ZnO 蒸鍍材，使用縮丁

醛系添加劑的蒸鍍材，可得 1.3 倍左右的蒸鍍速度，使用平均粒徑  $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$  的澱粉之蒸鍍材，可得 2 倍左右的蒸發速度。因此，使此等高成膜速度得以實現。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第四手段，係調製使用具特定範圍粒度分佈的  $\text{ZnO}$  粉末之漿料。具體上，使用平均粒徑為  $10 \sim 500 \mu\text{m}$ ，且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之  $\text{ZnO}$  粉末。 $\text{ZnO}$  粉末的粒度分佈係在平均粒徑  $\pm 10\%$  之範圍外，則氣孔率降低。此粒度分佈之較佳範圍為平均粒徑  $\pm 5\%$  之範圍內。 $\text{CeO}_2$  粉末及  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  粉末之較佳粒徑比  $\text{ZnO}$  粉末小很多，與  $\text{ZnO}$  粉末相比，使用量亦少，故粒度分佈制限可不在其限。

將使用粒度分佈經控制之  $\text{ZnO}$  粉末的漿料進行噴霧乾燥。此噴霧乾燥以使用噴霧乾燥機為佳，以  $150 \sim 250^\circ\text{C}$  進行 3 小時乾燥為佳。欲噴霧乾燥的漿料中，使用平均粒徑為  $10 \sim 500 \mu\text{m}$  且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之  $\text{ZnO}$  粉末，因實質上不含比此微細的  $\text{ZnO}$  粉末， $\text{ZnO}$  粒子相互間隙間未被微細  $\text{ZnO}$  粒子所充填， $\text{ZnO}$  粒子相互間隙維持為氣孔，造粒粉末成為多孔質化。經此噴霧乾燥，可得平均粒徑  $50 \sim 300 \mu\text{m}$  的多孔質造粒粉末。

接著，將上述漿料噴霧乾燥得到平均粒徑  $50 \sim 300 \mu\text{m}$  之造粒粉末後，將此造粒粉末加壓成形。造粒粉末之平均粒徑未達  $50 \mu\text{m}$  則成形性差，比  $300 \mu\text{m}$  大則成形體密度降低，而強度易變得不足。

加壓成形裝置可使用一軸加壓裝置、冷均壓成形裝置

[ CIP ( Cold Isostatic Press ) 成形裝置 ] 或其他裝置。成形壓力以  $100 \sim 2000 \text{ kgf/cm}^2$  (  $9.8 \sim 196 \text{ MPa}$  ) 為適宜，以  $100 \sim 1000 \text{ kgf/cm}^2$  (  $9.8 \sim 98 \text{ MPa}$  ) 較佳。經由在上述範圍的壓力進行成形，可提高成形體密度、防止燒結後之變形、變得不需後加工。

接著，燒結上述成形體。於燒結前使成形體在  $350 \sim 620^\circ\text{C}$  溫度進行脫脂處理較佳。經此脫脂處理可防止成形體燒結後之色斑。此脫脂處理以充足時間充分進行較佳。

燒結以在大氣、惰性氣體、真空或還原氣體環境中， $1000^\circ\text{C}$  以上、較佳為  $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$  之溫度進行  $1 \sim 10$  小時、較佳為  $2 \sim 5$  小時。燒結雖在大氣壓下進行，在進行熱壓 ( HP ) 燒結或熱等靜壓 ( HIP、Hot Isostatic Press ) 燒結般加壓燒結時，在惰性氣體、真空或還原氣體環境中， $1000^\circ\text{C}$  以上之溫度進行  $1 \sim 5$  小時較佳。

以由所得到之多孔質燒結體所成之 ZnO 蒸鍍材作為標靶材，經真空成膜法在基板表面形成 ZnO 膜。作為適用使用本樣態之 ZnO 蒸鍍材以成膜之真空成膜法，可舉如電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法及電漿蒸鍍法。經此等之成膜方法成膜的本樣態之 ZnO 膜，因使用本樣態之 ZnO 蒸鍍材，可得到逼近 ITO 的比電阻為  $3 \sim 5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  之高導電率、可見光透過率為 90% 以上之高透過率。使離子半徑係比 Zn 大的 Ce 造成扭曲之結晶，藉由添加離子半徑小之 Sc 而回復整合，亦提升膜的耐久性。

本樣態之製造方法為：於漿料中混入氣體之第一樣態

、調製含發泡劑漿料之第二樣態、調製含燒成時揮發分解之添加劑的漿料之第三樣態、調製使用具特定範圍粒度分佈之 ZnO 粉末的漿料之第四樣態之任一，因可易於控制氣孔率、氣孔徑及氣孔形狀，可製造具有更合適氣孔之蒸鍍材，因此，就算在因製造條件等而要求多量氣孔狀態時，可提供對應彼等之最適蒸鍍材。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因以氣孔率 5~30% 及氣孔徑 0.1~500 $\mu\text{m}$  之多孔質燒結體為主體，在使用此 ZnO 蒸鍍材料，經電子束蒸鍍法或離子鍍著法使 ZnO 透明導電膜成膜時，可提升蒸發速度。亦即，以相同電子束能量成膜時，成膜速度提高、作業時間縮短、可增加在特定時間內之製造數，以同程度之成膜速度成膜時，降低電子束能量、延緩電子槍的電熱絲等交換時期、降低維護次數而提升生產性，結果可降低製造花費。

接著，說明本發明的其他樣態。

#### [ ZnO 蒸鍍材 ]

本樣態之 ZnO 蒸鍍材係透明導電膜成膜所用之 ZnO 蒸鍍材，以含 Ce 及 B，且 Ce 含量比 B 含量多，Ce 含量在 0.1~14.9 質量%之範圍內及 B 含量在 0.1~10 質量%之範圍內之 ZnO 多孔質燒結體為主體，該燒結體具有 3~50% 之氣孔率。

詳細調查 ZnO 蒸鍍材及使用此蒸鍍材而成膜之 ZnO 膜中添加物種及其含量對導電性之影響，確認於 ZnO 多孔

質燒結體中作為添加元素所含的 Ce 與 B 之 2 元素之含有比例有大影響。本樣態之 ZnO 蒸鍍材基於以上知識，藉由以 ZnO 為主成分，含 Ce 與 B 之雙方元素，為可使賦予導電的過電子大量表現、維持，成膜為具高導電率之 ZnO 膜的 ZnO 蒸鍍材。

ZnO 多孔質燒結體中所含之 Ce 與 B 之 2 元素之比例在一定範圍內，愈多則大致導電性變良好，但在此範圍外，則導電性反而劣化。具體上，ZnO 蒸鍍材所含之 Ce 之含量在 0.1~14.9 質量%為適當，3~6 質量%較佳。Ce 量未達下限值 0.1 質量%，則導電性顯著降低，超過上限值 14.9 質量%，則透過率顯著降低。

ZnO 蒸鍍材所含之 B 之含量適當為 0.1~10 質量%，以 1~3 質量%為佳。B 量未達下限值 0.1 質量%，則導電性顯著降低，超過上限值之 10 質量%，則蒸鍍時使組成不均。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材藉由使 Ce 含量比 B 多，而維持緻密結晶構造。Ce 含量比 B 含量少則導電性及透過率降低。Ce 與 B 之合計含量在 0.2~15 質量%範圍內較佳。Ce 與 B 之合計含量超過此範圍，則 ZnO 蒸鍍材的比電阻及透過率顯著降低。

此等之 Ce 及 B 微量含於 ZnO 蒸鍍材中時，並非在 ZnO 基質粒界或粒內以粒狀析出物存在，而是在 ZnO 蒸鍍材中均一分散。ZnO 蒸鍍材中，認為 Ce 以 CeO<sub>2</sub> 或 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 般氧化物存在，B 以 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 存在。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，含 3 價或 4 價之稀土類元素之 Ce 作為添加元素，此 Ce 因對 2 價 Zn 可使產生過量載體電子，可確保高導電率。稀土類元素添加於 ZnO 蒸鍍材時，為不易產生蒸鍍時組成分離之材料，於成膜時，可維持所期望之組成比率。

根據本樣態之 ZnO 蒸鍍材，載體電子強制投入以外，可得到氧缺損而導致之導電性。通常，在蒸鍍法雖導入氧氣體，但一般於膜組成中氧成為不足狀態。透明導電膜形成中，雖採取使氧缺損生成而降低電阻之手法，而添加稀土類元素時，因蒸發性能優，有易控制之優點。本樣態之 ZnO 蒸鍍材除此優點外，藉由含 B 作為添加元素，可得到逼近於 ITO 的高導電率。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材為由具 3~50% 氣孔率之 ZnO 多孔質燒結體所成。燒結體之氣孔率以 3~50% 為適當，5~30% 為佳，10~30% 更佳，20~30% 又更佳。氣孔率未達 3%，以電子束蒸鍍法或離子鍍著法等成膜時，蒸鍍材之蒸發速度不提升，該結果，成膜時速度降低，結果製造花費增大而不佳。氣孔率超過 50%，則多孔質燒結體之強度降低，得到充分機械強度變困難。氣孔率若在 10% 以上，則可使蒸發速度提升，進而氣孔率在 20% 以上，則可得到對於習知之 ZnO 蒸鍍材而言具有約 2 倍之蒸發速度的蒸鍍材。

進一步本樣態之 ZnO 多孔質燒結體的氣孔為以平均氣孔徑在 0.1~500 $\mu\text{m}$  較佳。藉由氣孔平均氣孔徑在上述範

圍內，可使蒸發速度更提高。因氣孔徑未達  $0.1\mu\text{m}$ ，則無具有氣孔之優點，氣孔徑超過  $500\mu\text{m}$ ，則燒結體強度降低，成爲 EB（電子束）照射造成破損、亦即濺污之原因，故不佳。

氣孔徑（氣孔之內徑）係指，例如經 SEM 等觀察手段，觀察蒸鍍材斷面部分時，存在氣孔中，其內部尺寸的最大者。作爲此氣孔之評估方法，可採用以取代法的氣孔率測定、以顯微鏡法的氣孔率測定、以氣體吸附的表面積及細孔分佈測定、以水銀壓入法的表面積及細孔分佈測定、以氣體透過法的表面積測定、或以 X 線小角度 X 光散射法之細孔分佈測定等。

氣孔之形狀以帶丸狀者爲佳，於氣孔之表面形成更細氣孔者，因提升蒸發速度，故佳。作爲氣孔之評估方法，表面積測定，以  $5\sim 40\text{m}^2/\text{g}$  爲佳，細孔分佈測定中，於  $1\sim 100\mu\text{m}$  範圍至少具有一個細孔分佈波峰較佳。氣孔以外的部分（骨架部分）以幾乎燒結的狀態爲佳，例如多孔質燒結體的骨架部分密度以 98% 以上較佳。

本樣態之 ZnO 多孔質燒結體粒子爲平均結晶粒徑  $1\sim 500\mu\text{m}$ ，於燒結體內以具有  $0.1\sim 500\mu\text{m}$  左右的帶丸形氣孔者較佳。此 ZnO 多孔質燒結體，爲具平均結晶粒徑爲上述範圍的微細結晶構造，且於其結晶粒界可降低缺陷產生，故成膜的 ZnO 膜，ZnO 膜之密度、膜厚分佈、折射率、耐濺鍍性、放電特性（放電電壓、放電應答性等）、絕緣性等膜特性成爲優異者。平均結晶粒徑爲未達  $1\mu\text{m}$ ，則有使

成膜速度降低之不期望狀況，其平均結晶粒徑超過  $500\mu\text{m}$ ，則有添加元素的蒸鍍率變不均一的不期望狀況。此平均結晶粒徑在  $5\sim 40\mu\text{m}$  範圍為佳，在  $10\sim 30\mu\text{m}$  範圍更佳。

本樣態之  $\text{ZnO}$  蒸鍍材較佳為成形為圓板狀或球狀的顆粒。因在此蒸鍍材為球狀時，其直徑以  $5\sim 30\text{mm}$  為適宜，以  $5\sim 15\text{mm}$  較佳。此直徑未達  $5\text{mm}$  則過小而成為濺污之發生原因，直徑超過  $30\text{mm}$  則實際製造步驟有操作變困難之問題。在此蒸鍍材為圓板狀時，其直徑為  $5\sim 20\text{mm}$ 、較佳為  $5\sim 10\text{mm}$ ，高為  $1\sim 10\text{mm}$ 、較佳為  $2\sim 5\text{mm}$ 。此直徑未達  $5\text{mm}$  或高未達  $1\text{mm}$ ，則過小而成為濺污之發生原因，直徑超過  $30\text{mm}$  或高超過  $10\text{mm}$ ，則實際製造步驟中操作變困難，故不佳。

以下，說明本樣態之  $\text{ZnO}$  蒸鍍材之製造方法。

#### [ 製造方法 ]

本樣態之  $\text{ZnO}$  蒸鍍材係可經由混合純度 98% 以上之  $\text{ZnO}$  粉末、 $\text{ZnO}$  蒸鍍材中  $\text{Ce}$  含量成為  $0.1\sim 14.9$  質量%之量的  $\text{CeO}_2$  粉末、 $\text{ZnO}$  蒸鍍材中  $\text{B}$  含量成為  $0.1\sim 10$  質量%之量的  $\text{B}_2\text{O}_3$  粉末、黏著劑、有機溶劑後，調製濃度  $30\sim 75$  質量%的漿料之步驟、將該漿料噴霧乾燥得到平均粒徑為  $50\sim 300\mu\text{m}$  造粒粉末之步驟、使該造粒粉末成形而得到多孔質成形體之步驟、使該成形體在特定溫度進行燒結而得到  $\text{ZnO}$  多孔質燒結體之步驟而製造。

$\text{ZnO}$  粉末純度以 98% 以上為佳，98.4% 以上更佳，99%

以上尤佳。ZnO 粉末之純度為 98% 以上，則可抑制雜質影響造成導電率降低。ZnO 粉末之平均粒徑以在  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  範圍內較佳。ZnO 粉末之平均粒徑未達  $0.1 \mu\text{m}$ ，則因粉末過細而凝集，粉末之操作性變差，有難以調製高濃度漿料之傾向，超過  $10 \mu\text{m}$ ，則微細構造之控制困難，有難以得到緻密顆粒之傾向。調整 ZnO 粉末之平均粒徑為上述範圍，則有就算不使用燒結助劑而亦可得所期望燒結體之優點。

CeO<sub>2</sub> 粉末考量到 Ce 粉末之分佈不均及與 ZnO 基質的反應性及 Ce 化合物的純度時，1 次粒子徑係添加奈米尺度之氧化鈾粒子較佳。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末以平均粒徑為  $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$  範圍內者為佳， $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$  範圍者特別佳。使用此平均粒徑之 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末，CeO<sub>2</sub> 粉末均一分散，故佳。

作為黏著劑，可使用聚乙二醇或聚乙炔醇縮丁醛等，黏著劑以添加 0.2~2.5 質量%較佳。作為有機溶劑，可使用乙醇或丙醇等。

混合上述原料粉末、黏著劑、有機溶劑，調製濃度 30~75 質量%、較佳為 40~65 質量%之漿料。漿料濃度超過 75 質量%，則上述漿料因為非水系，安定之造粒為困難，未達 30 質量%則難以獲得具均一組織的緻密 ZnO 燒結體。將漿料濃度調整為上述範圍，漿料黏度成為 200~1000cps，可經由噴霧乾燥機而安定進行粉末造粒，進而成形體密度可增高，可得緻密燒結體。

上述原料粉末與黏著劑與有機溶劑之濕式混合，特別

係原料粉末與分散媒的有機溶劑之濕式混合，以使用濕式球磨機或攪拌機為佳。濕式球磨機中使用  $ZrO_2$  製球時，以使用直徑 5~10mm 之多數的  $ZrO_2$  製球，以 8~24 小時、較佳為 20~24 小時進行濕式混合為佳。 $ZrO_2$  製球的直徑未達 5mm 則有混合變不足之情形，直徑超過 10mm，則因有雜質增大之狀況而不佳。混合時間就算為最長 24 小時因粉碎而產生之雜質少。另外，濕式球磨機中，使用有鐵芯之樹脂製球時，以使用直徑 10~15mm 之球較佳。

攪拌機方面，以使用直徑 1~3mm 之  $ZrO_2$  製球進行 0.5~1 小時濕式混合為佳。 $ZrO_2$  製球之直徑未達 1mm 則混合易不足，超過 3mm 則因雜質增加而不佳。混合時間超過 1 小時，則不僅原料混合，亦成為因粉碎造成雜質產生的原因，故不佳。有 1 小時即能充分混合。粉末與添加劑之混合／造粒可以一般轉動造粒法進行。此時，步驟後不需與球等的分離作業，有步驟簡略化之優點。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第一手段，藉由於上述漿料吹入氣體而混入，調製含氣體之漿料。此氣體之吹入及混入以經由機械式幫浦、以氣壓吹入等進行較佳。氣體方面，可使用空氣、不溶性氣體、非水溶性氣體等。

使此含氣體之漿料進行噴霧乾燥。此噴霧乾燥以使用噴霧乾燥機為佳，以 150~250℃ 進行 3 小時乾燥為佳。因於漿料吹混入氣體，將此漿料噴霧乾燥所得之造粒粉末成為多孔質。經此噴霧乾燥，可得平均粒徑 50~300 $\mu$ m 之多

孔質造粒粉末。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第二手段，調製混合發泡劑之漿料。發泡劑可使用有機發泡劑或無機發泡劑。作為有機發泡劑可使用偶氮雙甲醯胺、二亞硝基五亞甲基四胺等，作為無機發泡劑，可使用碳酸鹽等。發泡劑可與  $ZnO$  粉末、 $CeO_2$  粉末、 $B_2O_3$  粉末一同混合，或於漿料調製時添加。

令此含發泡劑漿料進行噴霧乾燥。此噴霧乾燥以使用噴霧乾燥機為佳，以  $150 \sim 250^\circ C$  進行 3 小時乾燥為佳。漿料中所含有之發泡劑在此噴霧乾燥段階進行發泡分解，使所得造粒粉末多孔質化。經此噴霧乾燥可得平均粒徑為  $50 \sim 300 \mu m$  之多孔質造粒粉末。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第三手段，調製混合有於燒結時進行揮發、分解的添加劑的漿料。此添加劑方面，於溶劑溶解者有縮丁醛，可溶於醇系溶劑系方面，有纖維素系、聚乙烯系、聚酯系、聚乙烯系等。於醇系溶劑不溶解者，可使用平均粒徑為數  $\mu m \sim 500 \mu m$  左右之澱粉系、聚苯乙烯系。以在漿料混入 20 質量%左右縮丁醛、或於漿料混入 20 質量%左右之澱粉較佳。

藉由漿料含上述添加劑，因此添加劑於燒結時揮發、分解形成了氣孔，可得到多孔質燒結體。調整添加劑種類及量可控制氣孔之直徑及形狀。例如藉由使用縮丁醛系添加劑，可形成具有  $0.1 \mu m \sim 10 \mu m$  左右氣孔徑的氣孔。使用

澱粉時，可形成具有與澱粉的粒徑同程度的氣孔徑及形狀的氣孔。如此一來澱粉可更易控制氣孔之氣孔徑及形狀。

具體上，例如相對於習知之相對密度 98% 程度以上之 ZnO 蒸鍍材的蒸發速度，本樣態之 ZnO 蒸鍍材，使用縮丁醛系添加劑的蒸鍍材，可得 1.3 倍左右的蒸鍍速度，使用平均粒徑  $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$  的澱粉之蒸鍍材，可得 2 倍左右的蒸發速度。因此，使此等高成膜速度得以實現。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第四手段，係調製使用具特定範圍粒度分佈的 ZnO 粉末之漿料。具體上，使用平均粒徑為  $10 \sim 500 \mu\text{m}$ ，且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之 ZnO 粉末。ZnO 粉末的粒度分佈係在平均粒徑  $\pm 10\%$  之範圍外，則氣孔率降低。此粒度分佈之較佳範圍為平均粒徑  $\pm 5\%$  之範圍內。CeO<sub>2</sub> 粉末及 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末之較佳粒徑比 ZnO 粉末小很多，與 ZnO 粉末相比，使用量亦少，故粒度分佈制限可不在其限。

將使用粒度分佈經控制之 ZnO 粉末的漿料進行噴霧乾燥。此噴霧乾燥以使用噴霧乾燥機為佳，以  $150 \sim 250^\circ\text{C}$  進行 3 小時乾燥為佳。欲噴霧乾燥的漿料中，使用平均粒徑為  $10 \sim 500 \mu\text{m}$  且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之 ZnO 粉末，因實質上不含比此微細的 ZnO 粉末，ZnO 粒子相互間隙間未被微細 ZnO 粒子所充填，ZnO 粒子相互間隙維持為氣孔，造粒粉末成為多孔質化。經此噴霧乾燥，可得平均粒徑  $50 \sim 300 \mu\text{m}$  的多孔質造粒粉末。

接著，將上述漿料噴霧乾燥得到平均粒徑  $50 \sim 300 \mu\text{m}$

之造粒粉末後，將此造粒粉末加壓成形。造粒粉末之平均粒徑未達  $50\mu\text{m}$  則成形性差，比  $300\mu\text{m}$  大則成形體密度降低，而強度易變得不足。

加壓成形裝置可使用一軸加壓裝置、冷均壓成形裝置〔CIP (Cold Isostatic Press) 成形裝置〕或其他裝置。成形壓力以  $100\sim 2000\text{kgf/cm}^2$  ( $9.8\sim 196\text{MPa}$ ) 為適宜，以  $100\sim 1000\text{kgf/cm}^2$  ( $9.8\sim 98\text{MPa}$ ) 較佳。經由在上述範圍的壓力進行成形，可提高成形體密度、防止燒結後之變形、變得不需後加工。

接著，燒結上述成形體。於燒結前使成形體在  $350\sim 620^\circ\text{C}$  溫度進行脫脂處理較佳。經此脫脂處理可防止成形體燒結後之色斑。此脫脂處理以充足時間充分進行較佳。

燒結以在大氣、惰性氣體、真空或還原氣體環境中， $1000^\circ\text{C}$  以上、較佳為  $1200\sim 1400^\circ\text{C}$  之溫度進行  $1\sim 10$  小時、較佳為  $2\sim 5$  小時。燒結雖在大氣壓下進行，在進行熱壓 (HP) 燒結或熱等靜壓 (HIP, Hot Isostatic Press) 燒結般加壓燒結時，以在惰性氣體、真空或還原氣體環境中， $1000^\circ\text{C}$  以上之溫度進行  $1\sim 5$  小時較佳。

以由所得到之多孔質燒結體所成之 ZnO 蒸鍍材作為標靶材，經真空成膜法在基板表面形成 ZnO 膜。作為適用使用本樣態之 ZnO 蒸鍍材以成膜之真空成膜法，可舉如電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法及電漿蒸鍍法。經此等之成膜方法成膜的本樣態之 ZnO 膜，因使用本樣態之 ZnO 蒸鍍材，可得到逼近 ITO 的比電阻為  $3\sim 5\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$  之

高導電率、可見光透過率為 90%以上之高透過率。使離子半徑係比 Zn 大的 Ce 造成扭曲之結晶，藉由添加離子半徑小之 B 使回復整合，膜之耐久性亦提升。

本樣態之製造方法為：於漿料中混入氣體之第一樣態、調製含發泡劑漿料之第二樣態、調製含燒成時揮發分解之添加劑的漿料之第三樣態、調製使用具特定範圍粒度分佈之 ZnO 粉末的漿料之第四樣態之任一，因可易於控制氣孔率、氣孔徑及氣孔形狀，可製造具有更合適氣孔之蒸鍍材，因此，就算在因製造條件等而要求多量氣孔狀態時，可提供對應彼等之最適蒸鍍材。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因以氣孔率 5~30%及氣孔徑 0.1~500 $\mu\text{m}$  之多孔質燒結體為主體，在使用此 ZnO 蒸鍍材料，經電子束蒸鍍法或離子鍍著法使 ZnO 透明導電膜成膜時，可提升蒸發速度。亦即，以相同電子束能量成膜時，成膜速度提高、作業時間縮短、可增加在特定時間內之製造數，以同程度之成膜速度成膜時，降低電子束能量、延緩電子槍的電熱絲等交換時期、降低維護次數而提升生產性，結果可降低製造花費。

接著，說明本發明的其他樣態。

[ ZnO 蒸鍍材 ]

本樣態之 ZnO 蒸鍍材係透明導電膜成膜所用之 ZnO 蒸鍍材，由以 ZnO 為主成分之燒結體所成，該燒結體係包含第一添加元素之 La 與第二添加元素，該第二添加元素

係選自 B、Al、Ga 及 Sc 群的 1 種或 2 種以上之元素，La 之含量在 0.1~14.9 質量%之範圍內，第二添加元素之含量在 0.1~10 質量%之範圍內，La 之含量比第二添加元素之含量多，且該燒結體為具有 3~50%之氣孔率的多孔質燒結體。

詳細調查 ZnO 蒸鍍材及使用此蒸鍍材而成膜之 ZnO 膜中添加物種及其含量對導電性之影響，於 ZnO 多孔質燒結體中含有添加元素之 La 與 B、Al、Ga、Sc 者，確認此等之元素之種類及含量對導電性有大影響。本樣態之 ZnO 蒸鍍材基於以上知識，藉由以 ZnO 為主成分，含第一添加元素 La 與第二添加元素，為可使賦予導電的過電子大量表現、維持，成膜為具高導電率之 ZnO 膜的 ZnO 蒸鍍材。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材同時含第一添加元素 La 與第二添加元素，該第二添加元素為由 B、Al、Ga、及 Sc 所選出之 1 種或 2 種以上之元素。此第二添加元素中，B、Al、Ga 因比第一添加元素 La 之離子半徑小，離子半徑比 Zn 大之 La 之添加而造成扭曲之結晶藉由添加 B、Al、Ga 而回復整合，或藉由添加反應性高之 Sc 為第二添加元素，而使 La 之添加而造成扭曲之結晶構造回復整合。因此可形成透過率高、緻密性優，同時具高導電性、耐久性優之 ZnO 膜。

ZnO 多孔質燒結體中所含之第一添加元素 La 與第二添加元素之比例在一定範圍內，愈多則大致導電性變良好

，但在此範圍外，則導電性反而劣化。具體上，ZnO 蒸鍍材所含之 La 之含量在 0.1~14.9 質量%為適當，3~6 質量%較佳。La 量未達下限值 0.1 質量%，則導電性顯著降低，超過上限值 14.9 質量%，則透過率顯著降低。

ZnO 蒸鍍材所含之第二添加元素之含量適當為 0.1~10 質量%，以 1~3 質量%為佳。此第二添加元素之含量未達下限值 0.1 質量%，則導電性顯著降低，超過上限值之 10 質量%，則蒸鍍時使組成不均。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材藉由含第一添加元素 La 比第二添加元素多而維持緻密結晶構造。La 含量比第二添加元素量少，則導電性及透過率降低。第一添加元素 La 與第二添加元素之合計含量在 0.2~15 質量%範圍內較佳。合計含量超過此範圍，則 ZnO 蒸鍍材的比電阻及透過率顯著降低。

第一添加元素的 La 及第二添加元素微量含於 ZnO 蒸鍍材中時，並非在 ZnO 基質粒界或粒內以粒狀析出物存在，而是在 ZnO 蒸鍍材中均一分散。認為 ZnO 蒸鍍材中，此等之第一添加元素及第二添加元素各自以氧化物存在。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材含 3 價稀土類元素之 La 作為第一添加元素，此 La 因對 2 價 Zn 可使產生過量載體電子，可確保高導電率。稀土類元素添加於 ZnO 蒸鍍材時，為不易引起蒸鍍時組成分離之材料，於成膜時，可維持所期望之組成比率。

根據本樣態之 ZnO 蒸鍍材，載體電子強制投入以外，

可得到氧缺損而導致之導電性。通常，在蒸鍍法雖導入氧氣體，但一般於膜組成中氧成爲不足狀態。透明導電膜形成中，雖採取使氧缺損生成而降低電阻之手法，而添加稀土類元素時，因蒸發性能優，有易控制之優點。本樣態之 ZnO 蒸鍍材，除了添加稀土類元素之 La 而產生之上述優點外，藉由含第二添加元素，可得到逼近於 ITO 的高導電率。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材爲由具 3~50% 氣孔率之 ZnO 多孔質燒結體所成。燒結體之氣孔率以 3~50% 爲適當，5~30% 爲佳，10~30% 更佳，20~30% 又更佳。氣孔率未達 3%，以電子束蒸鍍法或離子鍍著法等成膜時，蒸鍍材之蒸發速度不提升，該結果，成膜時速度降低，結果製造花費增大而不佳。氣孔率超過 50%，則多孔質燒結體之強度降低，得到充分機械強度變困難。氣孔率若在 10% 以上，則可使蒸發速度提升，進而氣孔率在 20% 以上，則可得到對於習知之 ZnO 蒸鍍材而言具有約 2 倍之蒸發速度的蒸鍍材。

進一步本樣態之 ZnO 多孔質燒結體的氣孔爲以平均氣孔徑在 0.1~500 $\mu\text{m}$  較佳。藉由氣孔平均氣孔徑在上述範圍內，可使蒸發速度更提高。因氣孔徑未達 0.1 $\mu\text{m}$ ，則無具有氣孔之優點，氣孔徑超過 500 $\mu\text{m}$ ，則燒結體強度降低，成爲 EB（電子束）照射造成破損、亦即濺污之原因，故不佳。

氣孔徑（氣孔之內徑）係指，例如經 SEM 等觀察手

段，觀察蒸鍍材斷面部分時，存在氣孔中，其內部尺寸的最大者。作為此氣孔之評估方法，可採用以取代法的氣孔率測定、以顯微鏡法的氣孔率測定、以氣體吸附的表面積及細孔分佈測定、以水銀壓入法的表面積及細孔分佈測定、以氣體透過法的表面積測定、或以 X 線小角度 X 光散射法之細孔分佈測定等。

氣孔之形狀以帶丸狀者為佳，於氣孔之表面形成更細氣孔者，因提升蒸發速度，故佳。作為氣孔之評估方法，表面積測定，以  $5 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$  為佳，細孔分佈測定中，於  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  範圍至少具有一個細孔分佈波峰較佳。氣孔以外的部分（骨架部分）以幾乎燒結的狀態為佳，例如多孔質燒結體的骨架部分密度以 98% 以上較佳。

本樣態之 ZnO 多孔質燒結體粒子為平均結晶粒徑  $1 \sim 500 \mu\text{m}$ ，於燒結體內以具有  $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$  左右的帶丸形氣孔者較佳。此 ZnO 多孔質燒結體，為具平均結晶粒徑為上述範圍的微細結晶構造，且於其結晶粒界可降低缺陷產生，故成膜的 ZnO 膜，ZnO 膜之密度、膜厚分佈、折射率、耐濺鍍性、放電特性（放電電壓、放電應答性等）、絕緣性等膜特性成為優異者。平均結晶粒徑為未達  $1 \mu\text{m}$ ，則有使成膜速度降低之不期望狀況，其平均結晶粒徑超過  $500 \mu\text{m}$ ，則有添加元素的蒸鍍率變不均一的不期望狀況。此平均結晶粒徑在  $5 \sim 40 \mu\text{m}$  範圍為佳，在  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  範圍更佳。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材較佳為成形為圓板狀或球狀的顆粒。因在此蒸鍍材為球狀時，其直徑以  $5 \sim 30 \text{ mm}$  為適宜

，以 5~15mm 較佳。此直徑未達 5mm 則過小而成爲濺污之發生原因，直徑超過 30mm 則實際製造步驟有操作變困難之問題。在此蒸鍍材爲圓板狀時，其直徑爲 5~20mm、較佳爲 5~10mm，高爲 1~10mm、較佳爲 2~5mm。此直徑未達 5mm 或高未達 1mm，則過小而成爲濺污之發生原因，直徑超過 30mm 或高超過 10mm，則實際製造步驟中操作變困難，故不佳。

以下，說明本樣態之 ZnO 蒸鍍材之製造方法。

#### 〔製造方法〕

本樣態之 ZnO 蒸鍍材係可經由混合純度 98%以上之 ZnO 粉末、ZnO 蒸鍍材中 La 含量成爲 0.1~14.9 質量%之量的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末、ZnO 蒸鍍材中第二添加元素含量成爲 0.1~10 質量%之量的第二添加元素之氧化物粉末、黏著劑、有機溶劑後，調製濃度 30~75 質量%的漿料之步驟、於該漿料吹入氣體得到含氣體之漿料的步驟、將該含氣體之漿料進行噴霧乾燥，得到平均粒徑爲 50~300 $\mu$ m 之多孔質造粒粉末的步驟、使該多孔質造粒粉末成形後得到多孔質成形體之步驟、使該多孔質成形體在特定溫度進行燒結，得到 ZnO 多孔質燒結體之步驟而製造。

ZnO 粉末純度以 98%以上爲佳，98.4%以上更佳，99%以上尤佳。ZnO 粉末之純度爲 98%以上，則可抑制雜質影響造成導電率降低。ZnO 粉末之平均粒徑以在 0.1~10 $\mu$ m 範圍內較佳。ZnO 粉末之平均粒徑未達 0.1 $\mu$ m，則因粉末

過細而凝集，粉末之操作性變差，有難以調製高濃度漿料之傾向，超過  $10\mu\text{m}$ ，則微細構造之控制困難，有難以得到緻密顆粒之傾向。調整  $\text{ZnO}$  粉末之平均粒徑為上述範圍，則有就算不使用燒結助劑而亦可得所期望燒結體之優點。

$\text{La}_2\text{O}_3$  粉末在考量 La 粉末之分佈不均及與  $\text{ZnO}$  基質之反應性及 La 化合物之純度時，1 次粒子徑以添加奈米尺度之氧化 La 粒子較佳。第二添加物元素之氧化物粉末以平均粒徑為  $0.01\sim 1\mu\text{m}$  範圍內者為佳， $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$  範圍者特別佳。為此平均粒徑則第二添加物元素之氧化物粉末均一分散，故佳。

作為黏著劑，可使用聚乙二醇或聚乙炔醇縮丁醛等，黏著劑以添加  $0.2\sim 2.5$  質量%較佳。作為有機溶劑，可使用乙醇或丙醇等。

混合上述原料粉末、黏著劑、有機溶劑，調製濃度  $30\sim 75$  質量%、較佳為  $40\sim 65$  質量%之漿料。漿料濃度超過  $75$  質量%，則上述漿料因為非水系，安定之造粒為困難，未達  $30$  質量%則難以獲得具均一組織的緻密  $\text{ZnO}$  燒結體。將漿料濃度調整為上述範圍，漿料黏度成為  $200\sim 1000\text{cps}$ ，可經由噴霧乾燥機而安定進行粉末造粒，進而成形體密度可增高，可得緻密燒結體。

上述原料粉末與黏著劑與有機溶劑之濕式混合，特別係原料粉末與分散媒的有機溶劑之濕式混合，以使用濕式球磨機或攪拌機為佳。濕式球磨機中使用  $\text{ZrO}_2$  製球時，

以使用直徑 5~10mm 之多數的  $ZrO_2$  製球，以 8~24 小時、較佳為 20~24 小時進行濕式混合為佳。 $ZrO_2$  製球的直徑未達 5mm 則有混合變不足之情形，直徑超過 10mm，則因有雜質增大之狀況而不佳。混合時間就算為最長 24 小時因粉碎而產生之雜質少。另外，濕式球磨機中，使用有鐵芯之樹脂製球時，以使用直徑 10~15mm 之球較佳。

攪拌機方面，以使用直徑 1~3mm 之  $ZrO_2$  製球進行 0.5~1 小時濕式混合為佳。 $ZrO_2$  製球之直徑未達 1mm 則混合易不足，超過 3mm 則因雜質增加而不佳。混合時間超過 1 小時，則不僅原料混合，亦成為因粉碎造成雜質產生的原因，故不佳。有 1 小時即能充分混合。粉末與添加劑之混合／造粒可以一般轉動造粒法進行。此時，步驟後不需與球等的分離作業，有步驟簡略化之優點。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第一手段，藉由於上述漿料吹入氣體而混入，調製含氣體之漿料。此氣體之吹入及混入以經由機械式幫浦、以氣壓吹入等進行較佳。氣體方面，可使用空氣、不溶性氣體、非水溶性氣體等。

使此含氣體之漿料進行噴霧乾燥。此噴霧乾燥以使用噴霧乾燥機為佳，以 150~250℃ 進行 3 小時乾燥為佳。因於漿料吹混入氣體，將此漿料噴霧乾燥所得之造粒粉末成為多孔質。經此噴霧乾燥，可得平均粒徑 50~300 $\mu$ m 之多孔質造粒粉末。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第二

手段，調製混合發泡劑之漿料。發泡劑可使用有機發泡劑或無機發泡劑。作為有機發泡劑可使用偶氮雙甲醯胺、二亞硝基五亞甲基四胺等，作為無機發泡劑，可使用碳酸鹽等。發泡劑可與 ZnO 粉末、LaO<sub>2</sub> 粉末、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末一同混合，或於漿料調製時添加。

令此含發泡劑漿料進行噴霧乾燥。此噴霧乾燥以使用噴霧乾燥機為佳，以 150~250℃ 進行 3 小時乾燥為佳。漿料中所含有之發泡劑在此噴霧乾燥段階進行發泡分解，使所得造粒粉末多孔質化。經此噴霧乾燥可得平均粒徑為 50~300μm 之多孔質造粒粉末。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第三手段，調製混合有於燒結時進行揮發、分解的添加劑的漿料。此添加劑方面，於溶劑溶解者有縮丁醛，可溶於醇系溶劑系方面，有纖維素系、聚乙烯系、聚酯系、聚乙烯系等。於醇系溶劑不溶解者，可使用平均粒徑為數 μm~500μm 左右之澱粉系、聚苯乙烯系。以在漿料混入 20 質量%左右縮丁醛、或於漿料混入 20 質量%左右之澱粉較佳。

藉由漿料含上述添加劑，因此添加劑於燒結時揮發、分解形成了氣孔，可得到多孔質燒結體。調整添加劑種類及量可控制氣孔之直徑及形狀。例如藉由使用縮丁醛系添加劑，可形成具有 0.1μm~10μm 左右氣孔徑的氣孔。使用澱粉時，可形成具有與澱粉的粒徑同程度的氣孔徑及形狀的氣孔。如此一來澱粉可更易控制氣孔之氣孔徑及形狀。

具體上，例如相對於習知之相對密度 98% 程度以上之 ZnO 蒸鍍材的蒸發速度，本樣態之 ZnO 蒸鍍材，使用縮丁醛系添加劑的蒸鍍材，可得 1.3 倍左右的蒸鍍速度，使用平均粒徑  $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$  的澱粉之蒸鍍材，可得 2 倍左右的蒸發速度。因此，使此等高成膜速度得以實現。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第四手段，係調製使用具特定範圍粒度分佈的 ZnO 粉末之漿料。具體上，使用平均粒徑為  $10 \sim 500 \mu\text{m}$ ，且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之 ZnO 粉末。ZnO 粉末的粒度分佈係在平均粒徑  $\pm 10\%$  之範圍外，則氣孔率降低。此粒度分佈之較佳範圍為平均粒徑  $\pm 5\%$  之範圍內。第一添加元素及第二添加元素之氧化物粉末，其較佳粒徑比 ZnO 粉末小很多，與 ZnO 粉末相比，使用量亦少，故粒度分佈制限可不在此限。

將使用粒度分佈經控制之 ZnO 粉末的漿料進行噴霧乾燥。此噴霧乾燥以使用噴霧乾燥機為佳，以  $150 \sim 250^\circ\text{C}$  進行 3 小時乾燥為佳。欲噴霧乾燥的漿料中，使用平均粒徑為  $10 \sim 500 \mu\text{m}$  且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之 ZnO 粉末，因實質上不含比此微細的 ZnO 粉末，ZnO 粒子相互間隙間未被微細 ZnO 粒子所充填，ZnO 粒子相互間隙維持為氣孔，造粒粉末成為多孔質化。經此噴霧乾燥，可得平均粒徑  $50 \sim 300 \mu\text{m}$  的多孔質造粒粉末。

接著，將上述漿料噴霧乾燥得到平均粒徑  $50 \sim 300 \mu\text{m}$  之造粒粉末後，將此造粒粉末加壓成形。造粒粉末之平均

粒徑未達  $50\mu\text{m}$  則成形性差，比  $300\mu\text{m}$  大則成形體密度降低，而強度易變得不足。

加壓成形裝置可使用一軸加壓裝置、冷均壓成形裝置〔CIP (Cold Isostatic Press) 成形裝置〕或其他裝置。成形壓力以  $100\sim 2000\text{kgf/cm}^2$  ( $9.8\sim 196\text{MPa}$ ) 為適宜，以  $100\sim 1000\text{kgf/cm}^2$  ( $9.8\sim 98\text{MPa}$ ) 較佳。經由在上述範圍的壓力進行成形，可提高成形體密度、防止燒結後之變形、變得不需後加工。

接著，燒結上述成形體。於燒結前使成形體在  $350\sim 620^\circ\text{C}$  溫度進行脫脂處理較佳。經此脫脂處理可防止成形體燒結後之色斑。此脫脂處理以充足時間充分進行較佳。

燒結以在大氣、惰性氣體、真空或還原氣體環境中， $1000^\circ\text{C}$  以上、較佳為  $1200\sim 1400^\circ\text{C}$  之溫度進行  $1\sim 10$  小時、較佳為  $2\sim 5$  小時。燒結雖在大氣壓下進行，在進行熱壓 (HP) 燒結或熱等靜壓 (HIP、Hot Isostatic Press) 燒結般加壓燒結時，以在惰性氣體、真空或還原氣體環境中， $1000^\circ\text{C}$  以上之溫度進行  $1\sim 5$  小時較佳。

以由所得到之多孔質燒結體所成之 ZnO 蒸鍍材作為標靶材，經真空成膜法在基板表面形成 ZnO 膜。作為適用使用本樣態之 ZnO 蒸鍍材以成膜之真空成膜法，可舉如電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法及電漿蒸鍍法。經此等之成膜方法成膜的本樣態之 ZnO 膜，因使用本樣態之 ZnO 蒸鍍材，可得到逼近 ITO 的比電阻為  $3\sim 5\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$  之高導電率、可見光透過率為 90% 以上之高透過率。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，可使離子半徑比 Zn 大之 La 之添加而造成扭曲之結晶構造，藉由添加離子半徑小之 B、Al、Ga 的第二添加元素而回復整合，或因添加反應性高之 Sc 而回復結晶構造整齊的膜，可形成緻密的膜，亦可提升膜之耐久性。

本樣態之製造方法為：於漿料中混入氣體之第一樣態、調製含發泡劑漿料之第二樣態、調製含燒成時揮發分解之添加劑的漿料之第三樣態、調製使用具特定範圍粒度分佈之 ZnO 粉末的漿料之第四樣態之任一，因可易於控制氣孔率、氣孔徑及氣孔形狀，可製造具有更合適氣孔之蒸鍍材，因此，就算在因製造條件等而要求多量氣孔狀態時，可提供對應彼等之最適蒸鍍材。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因以氣孔率 5~30% 及氣孔徑 0.1~500 $\mu\text{m}$  之多孔質燒結體為主體，在使用此 ZnO 蒸鍍材料，經電子束蒸鍍法或離子鍍著法使 ZnO 透明導電膜成膜時，可提升蒸發速度。亦即，以相同電子束能量成膜時，成膜速度提高、作業時間縮短、可增加在特定時間內之製造數，以同程度之成膜速度成膜時，降低電子束能量、延緩電子槍的電熱絲等交換時期、降低維護次數而提升生產性，結果可降低製造花費。

接著，說明本發明的其他樣態。

{ ZnO 蒸鍍材 }

本樣態之 ZnO 蒸鍍材係透明導電膜成膜所用之 ZnO

蒸鍍材，由以 ZnO 爲主成分之燒結體所成，該燒結體係含有第一添加元素之 Y 與第二添加元素，該第二添加元素係選自 B、Al、Ga 及 Sc 群的 1 種或 2 種以上之元素，Y 之含量在 0.1~14.9 質量%之範圍內，第二添加元素之含量在 0.1~10 質量%之範圍內，Y 之含量比第二添加元素之含量多，且該燒結體爲具有 3~50%之氣孔率的多孔質燒結體。

詳細調查 ZnO 蒸鍍材及使用此蒸鍍材而成膜之 ZnO 膜中添加物種及其含量對導電性之影響，於 ZnO 多孔質燒結體中含有第一添加元素 Y、與第二添加元素之 B、Al、Ga、Sc 者，確認此等之元素之種類及含量對導電性有大影響。本樣態之 ZnO 蒸鍍材基於以上知識，藉由以 ZnO 爲主成分，含第一添加元素 Y 與第二添加元素，爲可使賦予導電的過電子大量表現、維持，成膜爲具高導電率之 ZnO 膜的 ZnO 蒸鍍材。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材爲同時含第一添加元素 Y 與第二添加元素，且該第二添加元素係由 B、Al、Ga、及 Sc 所選出之 1 種或 2 種以上之元素。此第二添加元素中 B、Al、Ga 因爲比第一添加元素 Y 的離子半徑小，離子半徑比 Zn 大之 Y 的添加而造成扭曲之結晶藉添加 B、Al、Ga 而被回復整合，或藉由添加反應性高之 Sc 作爲第二添加元素，Y 的添加而造成扭曲之結晶構造被回復整合。因此可形成透過率高、緻密性優，同時具高導電性、耐久性優之 ZnO 膜。

ZnO 多孔質燒結體中所含之第一添加元素之 Y 與第二添加元素之比例在一定範圍內，愈多則大致導電性變良好，但在此範圍外，則導電性反而劣化。具體上，ZnO 蒸鍍材所含之 Y 之含量在 0.1~14.9 質量%為適當，3~6 質量%較佳。Y 量未達下限值 0.1 質量%，則導電性顯著降低，超過上限值 14.9 質量%，則透過率顯著降低。

ZnO 蒸鍍材所含之第二添加元素之含量適當為 0.1~10 質量%，以 1~3 質量%為佳。此第二添加元素之含量未達下限值 0.1 質量%，則導電性顯著降低，超過上限值之 10 質量%，則蒸鍍時使組成不均。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，藉由含有第一添加元素之 Y 比第二添加元素多而維持緻密結晶構造。Y 含量比第二添加元素量少，則導電性及透過率降低。第一添加元素 Y 與第二添加元素之合計含量在 0.2~15 質量%範圍內較佳。合計含量超過此範圍，則 ZnO 蒸鍍材的比電阻及透過率顯著降低。

第一添加元素之 Y 及第二添加元素微量含於 ZnO 蒸鍍材中時，並非在 ZnO 基質粒界或粒內以粒狀析出物存在，而是在 ZnO 蒸鍍材中均一分散。認為 ZnO 蒸鍍材中，此等之第一添加元素及第二添加元素各自以氧化物存在。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，含 3 價稀土類元素之 Y 作為第一添加元素，此 Y 因對 2 價 Zn 可使產生過量載體電子，可確保高導電率。稀土類元素添加於 ZnO 蒸鍍材時，為不易引起蒸鍍時組成分離之材料，於成膜時，可維持所期

望之組成比率。

根據本樣態之 ZnO 蒸鍍材，載體電子強制投入以外，可得到氧缺損而導致之導電性。通常，在蒸鍍法雖導入氧氣體，但一般於膜組成中氧成爲不足狀態。透明導電膜形成中，雖採取使氧缺損生成而降低電阻之手法，而添加稀土類元素時，因蒸發性能優，有易控制之優點。本樣態之 ZnO 蒸鍍材，除因稀土類元素之 Y 的添加造成的上述優點外，藉由含第二添加元素，可得到逼近於 ITO 的高導電率。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材爲由具 3~50%氣孔率之 ZnO 多孔質燒結體所成。燒結體之氣孔率以 3~50%爲適當，5~30%爲佳，10~30%更佳，20~30%又更佳。氣孔率未達 3%，以電子束蒸鍍法或離子鍍著法等成膜時，蒸鍍材之蒸發速度不提升，該結果，成膜時速度降低，結果製造花費增大而不佳。氣孔率超過 50%，則多孔質燒結體之強度降低，得到充分機械強度變困難。氣孔率若在 10%以上，則可使蒸發速度提升，進而氣孔率在 20%以上，則可得到對於習知之 ZnO 蒸鍍材而言具有約 2 倍之蒸發速度的蒸鍍材。

進一步本樣態之 ZnO 多孔質燒結體的氣孔爲以平均氣孔徑在 0.1~500 $\mu\text{m}$  較佳。藉由氣孔平均氣孔徑在上述範圍內，可使蒸發速度更提高。因氣孔徑未達 0.1 $\mu\text{m}$ ，則不具有氣孔之優點，氣孔徑超過 500 $\mu\text{m}$ ，則燒結體強度降低，成爲 EB（電子束）照射造成破損、亦即濺污之原因，

故不佳。

氣孔徑（氣孔之內徑）係指，例如經 SEM 等觀察手段，觀察蒸鍍材斷面部分時，存在氣孔中，其內部尺寸的最大者。作為此氣孔之評估方法，可採用以取代法的氣孔率測定、以顯微鏡法的氣孔率測定、以氣體吸附的表面積及細孔分佈測定、以水銀壓入法的表面積及細孔分佈測定、以氣體透過法的表面積測定、或以 X 線小角度 X 光散射法之細孔分佈測定等。

氣孔之形狀以帶丸狀者為佳，於氣孔之表面形成更細氣孔者，因提升蒸發速度，故佳。作為氣孔之評估方法，表面積測定，以  $5 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$  為佳，細孔分佈測定中，於  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  範圍至少具有一個細孔分佈波峰較佳。氣孔以外的部分（骨架部分）以幾乎燒結的狀態為佳，例如多孔質燒結體的骨架部分密度以 98% 以上較佳。

本樣態之 ZnO 多孔質燒結體粒子為平均結晶粒徑  $1 \sim 500 \mu\text{m}$ ，於燒結體內以具有  $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$  左右的帶丸形氣孔者較佳。此 ZnO 多孔質燒結體，為具平均結晶粒徑為上述範圍的微細結晶構造，且於其結晶粒界可降低缺陷產生，故成膜的 ZnO 膜，ZnO 膜之密度、膜厚分佈、折射率、耐濺鍍性、放電特性（放電電壓、放電應答性等）、絕緣性等膜特性成為優異者。平均結晶粒徑為未達  $1 \mu\text{m}$ ，則有使成膜速度降低之不期望狀況，其平均結晶粒徑超過  $500 \mu\text{m}$ ，則有添加元素的蒸鍍率變不均一的不期望狀況。此平均結晶粒徑在  $5 \sim 40 \mu\text{m}$  範圍為佳，在  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  範圍更佳。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材較佳為成形為圓板狀或球狀的顆粒。因在此蒸鍍材為球狀時，其直徑以 5~30mm 為適宜，以 5~15mm 較佳。此直徑未達 5mm 則過小而成為濺污之發生原因，直徑超過 30mm 則實際製造步驟有操作變困難之問題。在此蒸鍍材為圓板狀時，其直徑為 5~20mm、較佳為 5~10mm，高為 1~10mm、較佳為 2~5mm。此直徑未達 5mm 或高未達 1mm，則過小而成為濺污之發生原因，直徑超過 30mm 或高超過 10mm，則實際製造步驟中操作變困難，故不佳。

以下，說明本樣態之 ZnO 蒸鍍材之製造方法。

#### 〔製造方法〕

本樣態之 ZnO 蒸鍍材係可經由混合純度 98%以上之 ZnO 粉末、ZnO 蒸鍍材中 Y 含量成為 0.1~14.9 質量%之量的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末、ZnO 蒸鍍材中第二添加元素含量成為 0.1~10 質量%之量的第二添加元素之氧化物粉末、黏著劑、有機溶劑後，調製濃度 30~75 質量%的漿料之步驟、於該漿料吹入氣體得到含氣體之漿料的步驟、將該含氣體之漿料進行噴霧乾燥，得到平均粒徑為 50~300μm 之多孔質造粒粉末的步驟、使該多孔質造粒粉末成形後得到多孔質成形體之步驟、使該多孔質成形體在特定溫度進行燒結，得到 ZnO 多孔質燒結體之步驟而製造。

ZnO 粉末純度以 98%以上為佳，98.4%以上更佳，99%以上尤佳。ZnO 粉末之純度為 98%以上，則可抑制雜質影

響造成導電率降低。ZnO 粉末之平均粒徑以在  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  範圍內較佳。ZnO 粉末之平均粒徑未達  $0.1 \mu\text{m}$ ，則因粉末過細而凝集，粉末之操作性變差，有難以調製高濃度漿料之傾向，超過  $10 \mu\text{m}$ ，則微細構造之控制困難，有難以得到緻密顆粒之傾向。調整 ZnO 粉末之平均粒徑為上述範圍，則有就算不使用燒結助劑而亦可得所期望燒結體之優點。

$\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末考量到 Y 粉末的分佈不均及與 ZnO 基質之反應性及 Y 化合物之純度時，1 次粒子徑以添加奈米尺度之氧化 Y 粒子較佳。第二添加物元素之氧化物粉末以平均粒徑為  $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$  範圍內者為佳， $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$  範圍者特別佳。為此平均粒徑則第二添加物元素之氧化物粉末均一分散，故佳。

作為黏著劑，可使用聚乙二醇或聚乙烯醇縮丁醛等，黏著劑以添加  $0.2 \sim 2.5$  質量%較佳。作為有機溶劑，可使用乙醇或丙醇等。

混合上述原料粉末、黏著劑、有機溶劑，調製濃度  $30 \sim 75$  質量%、較佳為  $40 \sim 65$  質量%之漿料。漿料濃度超過  $75$  質量%，則上述漿料因為非水系，安定之造粒為困難，未達  $30$  質量%則難以獲得具均一組織的緻密 ZnO 燒結體。將漿料濃度調整為上述範圍，漿料黏度成為  $200 \sim 1000 \text{cps}$ ，可經由噴霧乾燥機而安定進行粉末造粒，進而成形體密度可增高，可得緻密燒結體。

上述原料粉末與黏著劑與有機溶劑之濕式混合，特別

係原料粉末與分散媒的有機溶劑之濕式混合，以使用濕式球磨機或攪拌機為佳。濕式球磨機中使用  $ZrO_2$  製球時，以使用直徑 5~10mm 之多數的  $ZrO_2$  製球，以 8~24 小時、較佳為 20~24 小時進行濕式混合為佳。 $ZrO_2$  製球的直徑未達 5mm 則有混合變不足之情形，直徑超過 10mm，則因有雜質增大之狀況而不佳。混合時間就算為最長 24 小時因粉碎而產生之雜質少。另外，濕式球磨機中，使用有鐵芯之樹脂製球時，以使用直徑 10~15mm 之球較佳。

攪拌機方面，以使用直徑 1~3mm 之  $ZrO_2$  製球進行 0.5~1 小時濕式混合為佳。 $ZrO_2$  製球之直徑未達 1mm 則混合易不足，超過 3mm 則因雜質增加而不佳。混合時間超過 1 小時，則不僅原料混合，亦成為因粉碎造成雜質產生的原因，故不佳。有 1 小時即能充分混合。粉末與添加劑之混合／造粒可以一般轉動造粒法進行。此時，步驟後不需與球等的分離作業，有步驟簡略化之優點。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第一手段，藉由於上述漿料吹入氣體而混入，調製含氣體之漿料。此氣體之吹入及混入以經由機械式幫浦、以氣壓吹入等進行較佳。氣體方面，可使用空氣、不溶性氣體、非水溶性氣體等。

使此含氣體之漿料進行噴霧乾燥。此噴霧乾燥以使用噴霧乾燥機為佳，以 150~250℃ 進行 3 小時乾燥為佳。因於漿料吹混入氣體，將此漿料噴霧乾燥所得之造粒粉末成為多孔質。經此噴霧乾燥，可得平均粒徑 50~300 $\mu$ m 之多

孔質造粒粉末。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第二手段，調製混合發泡劑之漿料。發泡劑可使用有機發泡劑或無機發泡劑。作為有機發泡劑可使用偶氮雙甲醯胺、二亞硝基五亞甲基四胺等，作為無機發泡劑，可使用碳酸鹽等。發泡劑可與  $ZnO$  粉末、 $YO_2$  粉末、 $Al_2O_3$  粉末一同混合，或於漿料調製時添加。

令此含發泡劑漿料進行噴霧乾燥。此噴霧乾燥以使用噴霧乾燥機為佳，以  $150 \sim 250^\circ C$  進行 3 小時乾燥為佳。漿料中所含有之發泡劑在此噴霧乾燥段階進行發泡分解，使所得造粒粉末多孔質化。經此噴霧乾燥可得平均粒徑為  $50 \sim 300 \mu m$  之多孔質造粒粉末。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第三手段，調製混合有於燒結時進行揮發、分解的添加劑的漿料。此添加劑方面，於溶劑溶解者有縮丁醛，可溶於醇系溶劑系方面，有纖維素系、聚乙烯系、聚酯系、聚乙烯系等。於醇系溶劑不溶解者，可使用平均粒徑為數  $\mu m \sim 500 \mu m$  左右之澱粉系、聚苯乙烯系。以在漿料混入 20 質量%左右縮丁醛、或於漿料混入 20 質量%左右之澱粉較佳。

藉由漿料含上述添加劑，因此添加劑於燒結時揮發、分解形成了氣孔，可得到多孔質燒結體。調整添加劑種類及量可控制氣孔之直徑及形狀。例如藉由使用縮丁醛系添加劑，可形成具有  $0.1 \mu m \sim 10 \mu m$  左右氣孔徑的氣孔。使用

澱粉時，可形成具有與澱粉的粒徑同程度的氣孔徑及形狀的氣孔。如此一來澱粉可更易控制氣孔之氣孔徑及形狀。

具體上，例如相對於習知之相對密度 98% 程度以上之 ZnO 蒸鍍材的蒸發速度，本樣態之 ZnO 蒸鍍材，使用縮丁醛系添加劑的蒸鍍材，可得 1.3 倍左右的蒸鍍速度，使用平均粒徑  $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$  的澱粉之蒸鍍材，可得 2 倍左右的蒸發速度。因此，使此等高成膜速度得以實現。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第四手段，係調製使用具特定範圍粒度分佈的 ZnO 粉末之漿料。具體上，使用平均粒徑為  $10 \sim 500 \mu\text{m}$ ，且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之 ZnO 粉末。ZnO 粉末的粒度分佈係在平均粒徑  $\pm 10\%$  之範圍外，則氣孔率降低。此粒度分佈之較佳範圍為平均粒徑  $\pm 5\%$  之範圍內。第一添加元素及第二添加元素之氧化物粉末，其較佳粒徑比 ZnO 粉末小很多，與 ZnO 粉末相比，使用量亦少，故粒度分佈制限可不在此限。

將使用粒度分佈經控制之 ZnO 粉末的漿料進行噴霧乾燥。此噴霧乾燥以使用噴霧乾燥機為佳，以  $150 \sim 250^\circ\text{C}$  進行 3 小時乾燥為佳。欲噴霧乾燥的漿料中，使用平均粒徑為  $10 \sim 500 \mu\text{m}$  且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之 ZnO 粉末，因實質上不含比此微細的 ZnO 粉末，ZnO 粒子相互間隙間未被微細 ZnO 粒子所充填，ZnO 粒子相互間隙維持為氣孔，造粒粉末成為多孔質化。經此噴霧乾燥，可得平均粒徑  $50 \sim 300 \mu\text{m}$  的多孔質造粒粉末。

接著，將上述漿料噴霧乾燥得到平均粒徑  $50 \sim 300 \mu\text{m}$  之造粒粉末後，將此造粒粉末加壓成形。造粒粉末之平均粒徑未達  $50 \mu\text{m}$  則成形性差，比  $300 \mu\text{m}$  大則成形體密度降低，而強度易變得不足。

加壓成形裝置可使用一軸加壓裝置、冷均壓成形裝置〔CIP (Cold Isostatic Press) 成形裝置〕或其他裝置。成形壓力以  $100 \sim 2000 \text{kgf/cm}^2$  ( $9.8 \sim 196 \text{MPa}$ ) 為適宜，以  $100 \sim 1000 \text{kgf/cm}^2$  ( $9.8 \sim 98 \text{MPa}$ ) 較佳。經由在上述範圍的壓力進行成形，可提高成形體密度、防止燒結後之變形、變得不需後加工。

接著，燒結上述成形體。於燒結前使成形體在  $350 \sim 620^\circ\text{C}$  溫度進行脫脂處理較佳。經此脫脂處理可防止成形體燒結後之色斑。此脫脂處理以充足時間充分進行較佳。

燒結以在大氣、惰性氣體、真空或還原氣體環境中， $1000^\circ\text{C}$  以上、較佳為  $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$  之溫度進行  $1 \sim 10$  小時、較佳為  $2 \sim 5$  小時。燒結雖在大氣壓下進行，在進行熱壓 (HP) 燒結或熱等靜壓 (HIP、Hot Isostatic Press) 燒結般加壓燒結時，以在惰性氣體、真空或還原氣體環境中， $1000^\circ\text{C}$  以上之溫度進行  $1 \sim 5$  小時較佳。

以由所得到之多孔質燒結體所成之 ZnO 蒸鍍材作為標靶材，經真空成膜法在基板表面形成 ZnO 膜。作為適用使用本樣態之 ZnO 蒸鍍材以成膜之真空成膜法，可舉如電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法及電漿蒸鍍法。經此等之成膜方法成膜的本樣態之 ZnO 膜，因使用本樣態之 ZnO

蒸鍍材，可得到逼近 ITO 的比電阻為  $3 \sim 5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  之高導電率、可見光透過率為 90% 以上之高透過率。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，使離子半徑比 Zn 大之 Y 的添加而造成扭曲之結晶構造，藉由添加離子半徑小之 B、Al、Ga 的第二添加元素而回復整合，或因添加反應性高之 Sc 而回復結晶構造整齊的膜，可形成緻密的膜，亦可提升膜之耐久性。

本樣態之製造方法為：於漿料中混入氣體之第一樣態、調製含發泡劑漿料之第二樣態、調製含燒成時揮發分解之添加劑的漿料之第三樣態、調製使用具特定範圍粒度分佈之 ZnO 粉末的漿料之第四樣態之任一，因可易於控制氣孔率、氣孔徑及氣孔形狀，可製造具有更合適氣孔之蒸鍍材，因此，就算在因製造條件等而要求多量氣孔狀態時，可提供對應彼等之最適蒸鍍材。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因以氣孔率 5~30% 及氣孔徑 0.1~500 $\mu\text{m}$  之多孔質燒結體為主體，在使用此 ZnO 蒸鍍材料，經電子束蒸鍍法或離子鍍著法使 ZnO 透明導電膜成膜時，可提升蒸發速度。亦即，以相同電子束能量成膜時，成膜速度提高、作業時間縮短、可增加在特定時間內之製造數，以同程度之成膜速度成膜時，降低電子束能量、延緩電子槍的電熱絲等交換時期、降低維護次數而提升生產性，結果可降低製造花費。

接著，說明本發明的其他樣態。

## 〔 ZnO 蒸鍍材 〕

本樣態之 ZnO 蒸鍍材係透明導電膜成膜所用之 ZnO 蒸鍍材，由以 ZnO 為主成分之燒結體所成，該燒結體係含第一添加元素與第二添加元素，第一添加元素係選自 Pr、Nd、Pm 及 Sm 群之 1 種或 2 種以上之元素，第二添加元素係選自 B、Al、Ga 及 Sc 群的 1 種或 2 種以上之元素，第一添加元素之含量在 0.1~14.9 質量%之範圍內，第二添加元素之含量在 0.1~10 質量%之範圍內，第一添加元素之含量比第二添加元素之含量多，且該燒結體為具有 3~50%之氣孔率的多孔質燒結體。

詳細調查 ZnO 蒸鍍材及使用此蒸鍍材而成膜之 ZnO 膜中添加物種及其含量對導電性之影響，於 ZnO 多孔質燒結體中，含 Pr、Nd、Pm 及 Sm 群中選出之 1 種或 2 種以上之第一添加元素、與 B、Al、Ga 及 Sc 群中選出之 1 種或 2 種以上之第二添加元素者，確認此等之元素之種類及含量對導電性有大影響。本樣態之 ZnO 蒸鍍材基於以上知識，令 ZnO 為主成分，藉由含有上述第一添加元素與上述第二添加元素，為可使賦予導電的過電子大量表現、維持，成膜為具高導電率之 ZnO 膜的 ZnO 蒸鍍材。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材為同時含第一添加元素與第二添加元素，第一添加元素係由 Pr、Nd、Pm 及 Sm 群中選出之 1 種或 2 種以上之稀土類元素，第二添加元素係由 B、Al、Ga、及 Sc 所選出之 1 種或 2 種以上之元素。此第二添加元素中，B、Al、Ga 因比第一添加元素（稀土類元素

) 的離子半徑小，離子半徑比 Zn 大之第一添加元素之添加而造成扭曲之結晶經添加第二添加元素之 B、Al、Ga 而被回復整合、或藉由添加反應性高之 Sc 作為第二添加元素，第一添加元素之添加而造成扭曲之結晶構造被回復整合。因此可形成透過率高、緻密性優，同時具高導電性、耐久性優之 ZnO 膜。

ZnO 多孔質燒結體中所含之第一添加元素與第二添加元素之比例在一定範圍內，愈多則大致導電性變良好，但在此範圍外，則導電性反而劣化。具體上，ZnO 蒸鍍材所含之第一添加元素之含量在 0.1~14.9 質量%為適當，3~6 質量%較佳。第一添加元素量未達下限值 0.1 質量%，則導電性顯著降低，超過上限值 14.9 質量%，則透過率顯著降低。

ZnO 蒸鍍材所含之第二添加元素之含量適當為 0.1~10 質量%，以 1~3 質量%為佳。此第二添加元素之含量未達下限值 0.1 質量%，則導電性顯著降低，超過上限值之 10 質量%，則蒸鍍時使組成不均。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材藉由含第一添加元素比第二添加元素多而維持緻密結晶構造。第一添加元素含量比第二添加元素量少，則導電性及透過率降低。第一添加元素與第二添加元素之合計含量在 0.2~15 質量%範圍內較佳。合計含量超過此範圍，則 ZnO 蒸鍍材的比電阻及透過率顯著降低。

第一添加元素及第二添加元素微量含於 ZnO 蒸鍍材中

時，並非在 ZnO 基質粒界或粒內以粒狀析出物存在，而是在 ZnO 蒸鍍材中均一分散。認為 ZnO 蒸鍍材中，此等之第一添加元素及第二添加元素各自以氧化物存在。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材含 3 價或 4 價之稀土類元素的第一添加元素，此第一添加元素因對 2 價 Zn 可使產生過量載體電子，可確保高導電率。稀土類元素添加於 ZnO 蒸鍍材時，為不易引起蒸鍍時組成分離之材料，於成膜時，可維持所期望之組成比率。

根據本樣態之 ZnO 蒸鍍材，載體電子強制投入以外，可得到氧缺損而導致之導電性。通常，在蒸鍍法雖導入氧氣體，但一般於膜組成中氧成為不足狀態。透明導電膜形成中，雖採取使氧缺損生成而降低電阻之手法，而添加稀土類元素時，因蒸發性能優，有易控制之優點。本樣態之 ZnO 蒸鍍材除稀土類元素的第一添加元素之添加造成之上述優點外，藉由含第二添加元素，可得到逼近於 ITO 的高導電率。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材為由具 3~50% 氣孔率之 ZnO 多孔質燒結體所成。燒結體之氣孔率以 3~50% 為適當，5~30% 為佳，10~30% 更佳，20~30% 又更佳。氣孔率未達 3%，以電子束蒸鍍法或離子鍍著法等成膜時，蒸鍍材之蒸發速度不提升，該結果，成膜時速度降低，結果製造花費增大而不佳。氣孔率超過 50%，則多孔質燒結體之強度降低，得到充分機械強度變困難。氣孔率若在 10% 以上，則可使蒸發速度提升，進而氣孔率在 20% 以上，則可得到對

於習知之 ZnO 蒸鍍材而言具有約 2 倍之蒸發速度的蒸鍍材。

進一步本樣態之 ZnO 多孔質燒結體的氣孔為以平均氣孔徑在  $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$  較佳。藉由氣孔平均氣孔徑在上述範圍內，可使蒸發速度更提高。因氣孔徑未達  $0.1 \mu\text{m}$ ，則無具有氣孔之優點，氣孔徑超過  $500 \mu\text{m}$ ，則燒結體強度降低，成為 EB（電子束）照射造成破損、亦即濺污之原因，故不佳。

氣孔徑（氣孔之內徑）係指，例如經 SEM 等觀察手段，觀察蒸鍍材斷面部分時，存在氣孔中，其內部尺寸的最大者。作為此氣孔之評估方法，可採用以取代法的氣孔率測定、以顯微鏡法的氣孔率測定、以氣體吸附的表面積及細孔分佈測定、以水銀壓入法的表面積及細孔分佈測定、以氣體透過法的表面積測定、或以 X 線小角度 X 光散射法之細孔分佈測定等。

氣孔之形狀以帶丸狀者為佳，於氣孔之表面形成更細氣孔者，因提升蒸發速度，故佳。作為氣孔之評估方法，表面積測定，以  $5 \sim 40 \text{m}^2/\text{g}$  為佳，細孔分佈測定中，於  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  範圍至少具有一個細孔分佈波峰較佳。氣孔以外的部分（骨架部分）以幾乎燒結的狀態為佳，例如多孔質燒結體的骨架部分密度以 98% 以上較佳。

本樣態之 ZnO 多孔質燒結體粒子為平均結晶粒徑  $1 \sim 500 \mu\text{m}$ ，於燒結體內以具有  $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$  左右的帶丸形氣孔者較佳。此 ZnO 多孔質燒結體，為具平均結晶粒徑為上述

範圍的微細結晶構造，且於其結晶粒界可降低缺陷產生，故成膜的 ZnO 膜，ZnO 膜之密度、膜厚分佈、折射率、耐濺鍍性、放電特性（放電電壓、放電應答性等）、絕緣性等膜特性成爲優異者。平均結晶粒徑爲未達  $1\mu\text{m}$ ，則有使成膜速度降低之不期望狀況，其平均結晶粒徑超過  $500\mu\text{m}$ ，則有添加元素的蒸鍍率變不均一的不期望狀況。此平均結晶粒徑在  $5\sim 40\mu\text{m}$  範圍爲佳，在  $10\sim 30\mu\text{m}$  範圍更佳。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材較佳爲成形爲圓板狀或球狀的顆粒。因在此蒸鍍材爲球狀時，其直徑以  $5\sim 30\text{mm}$  爲適宜，以  $5\sim 15\text{mm}$  較佳。此直徑未達  $5\text{mm}$  則過小而成爲濺污之發生原因，直徑超過  $30\text{mm}$  則實際製造步驟有操作變困難之問題。在此蒸鍍材爲圓板狀時，其直徑爲  $5\sim 20\text{mm}$ 、較佳爲  $5\sim 10\text{mm}$ ，高爲  $1\sim 10\text{mm}$ 、較佳爲  $2\sim 5\text{mm}$ 。此直徑未達  $5\text{mm}$  或高未達  $1\text{mm}$ ，則過小而成爲濺污之發生原因，直徑超過  $30\text{mm}$  或高超過  $10\text{mm}$ ，則實際製造步驟中操作變困難，故不佳。

以下，說明本樣態之 ZnO 蒸鍍材之製造方法。

#### [ 製造方法 ]

本樣態之 ZnO 蒸鍍材係可經由混合純度 98% 以上之 ZnO 粉末、ZnO 蒸鍍材中第一添加元素含量成爲 0.1~14.9 質量%之量的第一添加元素之氧化物粉末、ZnO 蒸鍍材中第二添加元素含量成爲 0.1~10 質量%之量的第二添加元素之氧化物粉末、黏著劑、有機溶劑後，調製濃度 30

~ 75 質量%的漿料之步驟、於該漿料吹入氣體得到含氣體之漿料的步驟、將該含氣體之漿料進行噴霧乾燥，得到平均粒徑為 50~300 $\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末的步驟、使該多孔質造粒粉末成形後得到多孔質成形體之步驟、使該多孔質成形體在特定溫度進行燒結，得到 ZnO 多孔質燒結體之步驟而製造。

ZnO 粉末純度以 98%以上為佳，98.4%以上更佳，99%以上尤佳。ZnO 粉末之純度為 98%以上，則可抑制雜質影響造成導電率降低。ZnO 粉末之平均粒徑以在 0.1~10 $\mu\text{m}$  範圍內較佳。ZnO 粉末之平均粒徑未達 0.1 $\mu\text{m}$ ，則因粉末過細而凝集，粉末之操作性變差，有難以調製高濃度漿料之傾向，超過 10 $\mu\text{m}$ ，則微細構造之控制困難，有難以得到緻密顆粒之傾向。調整 ZnO 粉末之平均粒徑為上述範圍，則有就算不使用燒結助劑而亦可得所期望燒結體之優點。

第一添加元素之氧化物粉末考量第一添加元素粉末的分佈不均及與 ZnO 基質之反應性及第一添加元素化合物之純度時，1 次粒子徑以添加奈米尺度之氧化粒子較佳。第二添加物元素之氧化物粉末以平均粒徑為 0.01~1 $\mu\text{m}$  範圍內者為佳，0.05~0.5 $\mu\text{m}$  範圍者特別佳。為此平均粒徑則第二添加物元素之氧化物粉末均一分散，故佳。

作為黏著劑，可使用聚乙二醇或聚乙烯醇縮丁醛等，黏著劑以添加 0.2~2.5 質量%較佳。作為有機溶劑，可使用乙醇或丙醇等。

混合上述原料粉末、黏著劑、有機溶劑，調製濃度 30 ~ 75 質量%、較佳為 40 ~ 65 質量%之漿料。漿料濃度超過 75 質量%，則上述漿料因為非水系，安定之造粒為困難，未達 30 質量%則難以獲得具均一組織的緻密 ZnO 燒結體。將漿料濃度調整為上述範圍，漿料黏度成為 200 ~ 1000 cps，可經由噴霧乾燥機而安定進行粉末造粒，進而成形體密度可增高，可得緻密燒結體。

上述原料粉末與黏著劑與有機溶劑之濕式混合，特別係原料粉末與分散媒的有機溶劑之濕式混合，以使用濕式球磨機或攪拌機為佳。濕式球磨機中使用 ZrO<sub>2</sub> 製球時，以使用直徑 5 ~ 10mm 之多數的 ZrO<sub>2</sub> 製球，以 8 ~ 24 小時、較佳為 20 ~ 24 小時進行濕式混合為佳。ZrO<sub>2</sub> 製球的直徑未達 5mm 則有混合變不足之情形，直徑超過 10mm，則因有雜質增大之狀況而不佳。混合時間就算為最長 24 小時因粉碎而產生之雜質少。另外，濕式球磨機中，使用有鐵芯之樹脂製球時，以使用直徑 10 ~ 15mm 之球較佳。

攪拌機方面，以使用直徑 1 ~ 3mm 之 ZrO<sub>2</sub> 製球進行 0.5 ~ 1 小時濕式混合為佳。ZrO<sub>2</sub> 製球之直徑未達 1mm 則混合易不足，超過 3mm 則因雜質增加而不佳。混合時間超過 1 小時，則不僅原料混合，亦成為因粉碎造成雜質產生的原因，故不佳。有 1 小時即能充分混合。粉末與添加劑之混合 / 造粒可以一般轉動造粒法進行。此時，步驟後不需與球等的分離作業，有步驟簡略化之優點。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第一

手段，藉由於上述漿料吹入氣體而混入，調製含氣體之漿料。此氣體之吹入及混入以經由機械式幫浦、以氣壓吹入等進行較佳。氣體方面，可使用空氣、不溶性氣體、非水溶性氣體等。

使此含氣體之漿料進行噴霧乾燥。此噴霧乾燥以使用噴霧乾燥機為佳，以  $150 \sim 250^{\circ}\text{C}$  進行 3 小時乾燥為佳。因於漿料吹混入氣體，將此漿料噴霧乾燥所得之造粒粉末成為多孔質。經此噴霧乾燥，可得平均粒徑  $50 \sim 300\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第二手段，調製混合發泡劑之漿料。發泡劑可使用有機發泡劑或無機發泡劑。作為有機發泡劑可使用偶氮雙甲醯胺、二亞硝基五亞甲基四胺等，作為無機發泡劑，可使用碳酸鹽等。發泡劑可與 ZnO 粉末、第一添加元素  $\text{O}_2$  粉末、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末一同混合，或於漿料調製時添加。

令此含發泡劑漿料進行噴霧乾燥。此噴霧乾燥以使用噴霧乾燥機為佳，以  $150 \sim 250^{\circ}\text{C}$  進行 3 小時乾燥為佳。漿料中所含有之發泡劑在此噴霧乾燥段階進行發泡分解，使所得造粒粉末多孔質化。經此噴霧乾燥可得平均粒徑為  $50 \sim 300\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第三手段，調製混合有於燒結時進行揮發、分解的添加劑的漿料。此添加劑方面，於溶劑溶解者有縮丁醛，可溶於醇系溶劑系方面，有纖維素系、聚乙烯系、聚酯系、聚乙烯系

等。於醇系溶劑不溶解者，可使用平均粒徑為數  $\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$  左右之澱粉系、聚苯乙烯系。以在漿料混入 20 質量%左右縮丁醛、或於漿料混入 20 質量%左右之澱粉較佳。

藉由漿料含上述添加劑，因此添加劑於燒結時揮發，分解形成了氣孔，可得到多孔質燒結體。調整添加劑種類及量可控制氣孔之直徑及形狀。例如藉由使用縮丁醛系添加劑，可形成具有  $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$  左右氣孔徑的氣孔。使用澱粉時，可形成具有與澱粉的粒徑同程度的氣孔徑及形狀的氣孔。如此一來澱粉可更易控制氣孔之氣孔徑及形狀。

具體上，例如相對於習知之相對密度 98%程度以上之 ZnO 蒸鍍材的蒸發速度，本樣態之 ZnO 蒸鍍材，使用縮丁醛系添加劑的蒸鍍材，可得到 1.3 倍左右蒸鍍速度，使用平均粒徑  $0.1 \sim 500\mu\text{m}$  澱粉之蒸鍍材，可得 2.5 倍左右蒸發速度。因此，使此等高成膜速度得以實現。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第四手段，係調製使用具特定範圍粒度分佈的 ZnO 粉末之漿料。具體上，使用平均粒徑為  $10 \sim 500\mu\text{m}$ ，且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之 ZnO 粉末。ZnO 粉末的粒度分佈係在平均粒徑  $\pm 10\%$  之範圍外，則氣孔率降低。此粒度分佈之較佳範圍為平均粒徑  $\pm 5\%$  之範圍內。第一添加元素  $\text{O}_2$  粉末及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末之較佳粒徑比 ZnO 粉末小很多，與 ZnO 粉末相比，使用量亦少，故粒度分佈制限可不在其限。

將使用粒度分佈經控制之 ZnO 粉末的漿料進行噴霧乾

燥。此噴霧乾燥以使用噴霧乾燥機為佳，以  $150\sim 250^{\circ}\text{C}$  進行 3 小時乾燥為佳。欲噴霧乾燥的漿料中，使用平均粒徑為  $10\sim 500\mu\text{m}$  且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之 ZnO 粉末，因實質上不含比此微細的 ZnO 粉末，ZnO 粒子相互間隙間未被微細 ZnO 粒子所充填，ZnO 粒子相互間隙維持為氣孔，造粒粉末成為多孔質化。經此噴霧乾燥，可得平均粒徑  $50\sim 300\mu\text{m}$  的多孔質造粒粉末。

接著，將上述漿料噴霧乾燥得到平均粒徑  $50\sim 300\mu\text{m}$  之造粒粉末後，將此造粒粉末加壓成形。造粒粉末之平均粒徑未達  $50\mu\text{m}$  則成形性差，比  $300\mu\text{m}$  大則成形體密度降低，而強度易變得不足。

加壓成形裝置可使用一軸加壓裝置、冷均壓成形裝置〔CIP (Cold Isostatic Press) 成形裝置〕或其他裝置。成形壓力以  $100\sim 2000\text{kgf/cm}^2$  ( $9.8\sim 196\text{MPa}$ ) 為適宜，以  $100\sim 1000\text{kgf/cm}^2$  ( $9.8\sim 98\text{MPa}$ ) 較佳。經由在上述範圍的壓力進行成形，可提高成形體密度、防止燒結後之變形、變得不需後加工。

接著，燒結上述成形體。於燒結前使成形體在  $350\sim 620^{\circ}\text{C}$  溫度進行脫脂處理較佳。經此脫脂處理可防止成形體燒結後之色斑。此脫脂處理以充足時間充分進行較佳。

燒結以在大氣、惰性氣體、真空或還原氣體環境中， $1000^{\circ}\text{C}$  以上、較佳為  $1200\sim 1400^{\circ}\text{C}$  之溫度進行 1~10 小時、較佳為 2~5 小時。燒結雖在大氣壓下進行，在進行熱壓 (HP) 燒結或熱等靜壓 (HIP、Hot Isostatic Press) 燒

結般加壓燒結時，以在惰性氣體、真空或還原氣體環境中， $1000^{\circ}\text{C}$ 以上之溫度進行1~5小時較佳。

以由所得到之多孔質燒結體所成之ZnO蒸鍍材作為標靶材，經真空成膜法在基板表面形成ZnO膜。作為適用使用本樣態之ZnO蒸鍍材以成膜之真空成膜法，可舉如電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法及電漿蒸鍍法。經此等之成膜方法成膜的本樣態之ZnO膜，因使用本樣態之ZnO蒸鍍材，可得到逼近ITO的比電阻為 $3\sim 5\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 之高導電率、可見光透過率為90%以上之高透過率。

本樣態之ZnO蒸鍍材係將離子半徑比Zn大的第一添加元素（稀土類元素）添加而造成扭曲之結晶構造，藉由添加離子半徑小之B、Al、Ga的第二添加元素而回復整合，或因添加反應性高之Sc而回復結晶構造整齊的膜，可形成緻密的膜，亦可提升膜之耐久性。

本樣態之製造方法為：於漿料中混入氣體之第一樣態、調製含發泡劑漿料之第二樣態、調製含燒成時揮發分解之添加劑的漿料之第三樣態、調製使用具特定範圍粒度分佈之ZnO粉末的漿料之第四樣態之任一，因可易於控制氣孔率、氣孔徑及氣孔形狀，可製造具有更合適氣孔之蒸鍍材，因此，就算在因製造條件等而要求多量氣孔狀態時，可提供對應彼等之最適蒸鍍材。

本樣態之ZnO蒸鍍材因以氣孔率5~30%及氣孔徑 $0.1\sim 500\mu\text{m}$ 之多孔質燒結體為主體，在使用此ZnO蒸鍍材料，經電子束蒸鍍法或離子鍍著法使ZnO透明導電膜成膜時

，可提升蒸發速度。亦即，以相同電子束能量成膜時，成膜速度提高、作業時間縮短、可增加在特定時間內之製造數，以同程度之成膜速度成膜時，降低電子束能量、延緩電子槍的電熱絲等交換時期、降低維護次數而提升生產性，結果可降低製造花費。

接著，說明本發明的其他樣態。

#### [ ZnO 蒸鍍材 ]

本樣態之 ZnO 蒸鍍材係透明導電膜成膜所用之 ZnO 蒸鍍材，由 ZnO 純度為 98%以上之 ZnO 燒結體所成，該燒結體含有選自 Y、La、Sc、Ce、Pr、Nd、Pm 及 Sm 群之 1 種或 2 種以上之添加元素，且該燒結體為具有 3~50%之氣孔率的多孔質燒結體。

詳細調查 ZnO 蒸鍍材及使用此蒸鍍材而成膜之 ZnO 膜中添加物種及其含量對導電性之影響，於 ZnO 燒結體中，含有 Y、La、Sc、Ce、Pr、Nd、Pm 及 Sm 群中選出之 1 種或 2 種以上之添加元素，確認此等之元素之種類及含量對導電性有大影響。本樣態之 ZnO 蒸鍍材基於以上知識，藉由令 ZnO 為主成分，含有上述添加元素，使賦予導電的過電子大量表現、及維持，為成膜為具高導電率的 ZnO 膜之 ZnO 蒸鍍材。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材係由 ZnO 純度為 98%以上、較佳為 98.4%以上、進一步較佳為 99%以上之 ZnO 燒結體所成。ZnO 之純度未達 98%則因雜質的影響而降低導電性。

ZnO 燒結體可為單結晶或多結晶。

上述 ZnO 燒結體含由 Y、La、Sc、Ce、Pr、Nd、Pm 及 Sm 群中選出之 1 種或 2 種以上之添加元素。於此添加元素中包含以 La、Ce、Nd 為主成分的混合物亦即混合稀土金屬 (misch metal) (有時表示為 Mm)。

雖然 ZnO 燒結體所含之上述添加元素的濃度愈增加導電性變良好，但更增加則反而導電性劣化，故欲得導電性高之 ZnO 膜，存在有最適濃度範圍。該添加元素之含量在 2~20 質量%為適當，3~6 質量%較佳。上述添加元素之含量未達 2 質量%則導電性不提昇。又添加元素之含量超過 20 質量%，則產生導電性降低及透過率劣化等之不期望情形。

上述添加元素因為微量，並非在 ZnO 基質粒界或粒內以粒狀析出物存在，而係於 ZnO 燒結體中均一分散。上述添加元素於 ZnO 蒸鍍材中以氧化物存在。認為例如 Y 以  $Y_2O_3$  之形態存在，La 以  $La_2O_3$  之形態存在。Sc 以  $Sc_2O_3$  之形態存在，Ce 以  $CeO_2$  或  $Ce_2O_3$  之形態存在。認為 Pr 以  $Pr_6O_{11}$  之形態存在，Nd 以  $Nd_2O_3$  之形態存在。認為 Pm 以  $Pm_2O_3$  之形態存在，Sm 以  $Sm_2O_3$  之形態存在。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材，因為添加 3 價或 4 價以上之稀土類元素，對於 2 價之 Zn 可使過剩載體電子產生。稀土類元素添加於 ZnO 蒸鍍材時，為難以引起蒸鍍時組成不均之材料，於所形成 ZnO 膜可維持所期望之組成比率。

一般，作為導電性機構，除載體電子之強制投入以外

，有因氧缺損而造成者。通常，在蒸鍍法雖導入氧氣體，但一般於膜組成中氧成爲不足狀態。透明導電膜形成雖採用使氧缺損生成而降低電阻之手法，而添加稀土類元素時，因蒸發性能優，有易控制之優點。本發明爲利用此優點，使用 Al 或 Ga 以外之添加元素，爲可望得到相當於 ITO 之導電性者。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材爲由具 3~50% 氣孔率之 ZnO 多孔質燒結體所成。燒結體之氣孔率以 3~50% 爲適當，5~30% 爲佳，10~30% 更佳，20~30% 又更佳。氣孔率未達 3%，以電子束蒸鍍法或離子鍍著法等成膜時，蒸鍍材之蒸發速度不提升，該結果，成膜時速度降低，結果製造花費增大而不佳。氣孔率超過 50%，則多孔質燒結體之強度降低，得到充分機械強度變困難。氣孔率若在 10% 以上，則可使蒸發速度提升，進而氣孔率在 20% 以上，則可得到對於習知之 ZnO 蒸鍍材而言具有約 2 倍之蒸發速度的蒸鍍材。

進一步本樣態之 ZnO 多孔質燒結體的氣孔爲以平均氣孔徑在 0.1~500 $\mu\text{m}$  較佳。藉由氣孔平均氣孔徑在上述範圍內，可使蒸發速度更提高。因氣孔徑未達 0.1 $\mu\text{m}$ ，則無具有氣孔之優點，氣孔徑超過 500 $\mu\text{m}$ ，則燒結體強度降低，成爲 EB（電子束）照射造成破損、亦即濺污之原因，故不佳。

氣孔徑（氣孔之內徑）係指，例如經 SEM 等觀察手段，觀察蒸鍍材斷面部分時，存在氣孔中，其內部尺寸的

最大者。作為此氣孔之評估方法，可採用以取代法的氣孔率測定、以顯微鏡法的氣孔率測定、以氣體吸附的表面積及細孔分佈測定、以水銀壓入法的表面積及細孔分佈測定、以氣體透過法的表面積測定、或以 X 線小角度 X 光散射法之細孔分佈測定等。

氣孔之形狀以帶丸狀者為佳，於氣孔之表面形成更細氣孔者，因提升蒸發速度，故佳。作為氣孔之評估方法，表面積測定，以  $5 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$  為佳，細孔分佈測定中，於  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  範圍至少具有一個細孔分佈波峰較佳。氣孔以外的部分（骨架部分）以幾乎燒結的狀態為佳，例如多孔質燒結體的骨架部分密度以 98% 以上較佳。

本樣態之 ZnO 多孔質燒結體粒子為平均結晶粒徑  $1 \sim 500 \mu\text{m}$ ，於燒結體內以具有  $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$  左右的帶丸形氣孔者較佳。此 ZnO 多孔質燒結體，為具平均結晶粒徑為上述範圍的微細結晶構造，且於其結晶粒界可降低缺陷產生，故成膜的 ZnO 膜，ZnO 膜之密度、膜厚分佈、折射率、耐濺鍍性、放電特性（放電電壓、放電應答性等）、絕緣性等膜特性成為優異者。平均結晶粒徑為未達  $1 \mu\text{m}$ ，則有使成膜速度降低之不期望狀況，其平均結晶粒徑超過  $500 \mu\text{m}$ ，則有添加元素的蒸鍍率變不均一的不期望狀況。此平均結晶粒徑在  $5 \sim 40 \mu\text{m}$  範圍為佳，在  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  範圍更佳。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材較佳為成形為圓板狀或球狀的顆粒。因在此蒸鍍材為球狀時，其直徑以  $5 \sim 30 \text{ mm}$  為適宜，以  $5 \sim 15 \text{ mm}$  較佳。此直徑未達  $5 \text{ mm}$  則過小而成為濺污

之發生原因，直徑超過 30mm 則實際製造步驟有操作變困難之問題。此蒸鍍材為圓板狀時，其直徑為 5~50mm、較佳為 5~10mm，厚度為 1~30mm、較佳為 2~5mm。此直徑未達 5mm 或厚度未達 1mm 則過小而成為濺污產生原因，直徑超過 50mm 或厚度超過 30mm 則因對爐床（蒸鍍材溜）之充填率降低而有產生蒸鍍時膜不均一及成膜速度降低之不期望情形。

以下，說明本樣態之 ZnO 蒸鍍材之製造方法。

〔製造方法〕

本樣態之 ZnO 蒸鍍材係可經由混合純度 98%以上之 ZnO 粉末、上述添加元素之氧化物粉末、黏著劑、有機溶劑後，調製濃度 30~75 質量%的漿料之步驟、於該漿料吹入氣體得到含氣體之漿料的步驟、將該含氣體之漿料進行噴霧乾燥，得到平均粒徑為 50~300 $\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末的步驟、使該多孔質造粒粉末成形後得到多孔質成形體之步驟、使該多孔質成形體在特定溫度進行燒結，得到 ZnO 多孔質燒結體之步驟而製造。

ZnO 粉末純度以 98%以上為佳，98.4%以上更佳，99%以上尤佳。ZnO 粉末之純度為 98%以上，則可抑制雜質影響造成導電率降低。ZnO 粉末之平均粒徑以在 0.1~10 $\mu\text{m}$  範圍內較佳。ZnO 粉末之平均粒徑未達 0.1 $\mu\text{m}$ ，則因粉末過細而凝集，粉末之操作性變差，有難以調製高濃度漿料之傾向，超過 10 $\mu\text{m}$ ，則微細構造之控制困難，有難以得

到緻密顆粒之傾向。調整 ZnO 粉末之平均粒徑為上述範圍，則有就算不使用燒結助劑而亦可得所期望燒結體之優點。

上述添加元素之氧化物粉末考量到該粉末的分佈不均以及與 ZnO 基質之反應性及該添加元素化合物之純度時，1 次粒子徑以添加奈米尺度之氧化粒子較佳。該添加物元素之氧化物粉末以平均粒徑為  $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$  範圍內者為佳， $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$  範圍者特別佳。在此平均粒徑，則該添加物元素之氧化物粉末均一分散，故佳。

ZnO 燒結體中添加元素之含量使用成爲  $2 \sim 20$  質量%、較佳爲成爲  $3 \sim 6$  質量%之量之氧化物粉末，將該添加元素之氧化物粉末混合於 ZnO 粉末以調製原料粉末。

作為黏著劑，可使用聚乙二醇或聚乙炔醇縮丁醛等，黏著劑以添加  $0.2 \sim 2.5$  質量%較佳。作為有機溶劑，可使用乙醇或丙醇等。

混合上述原料粉末、黏著劑、有機溶劑，調製濃度  $30 \sim 75$  質量%、較佳爲  $40 \sim 65$  質量%之漿料。漿料濃度超過  $75$  質量%，則上述漿料因爲非水系，安定之造粒爲困難，未達  $30$  質量%則難以獲得具均一組織的緻密 ZnO 燒結體。將漿料濃度調整爲上述範圍，漿料黏度成爲  $200 \sim 1000 \text{cps}$ ，可經由噴霧乾燥機而安定進行粉末造粒，進而成形體密度可增高，可得緻密燒結體。

上述原料粉末與黏著劑與有機溶劑之濕式混合，特別係原料粉末與分散媒的有機溶劑之濕式混合，以使用濕式

球磨機或攪拌機為佳。濕式球磨機中使用  $ZrO_2$  製球時，以使用直徑 5~10mm 之多數的  $ZrO_2$  製球，以 8~24 小時、較佳為 20~24 小時進行濕式混合為佳。 $ZrO_2$  製球的直徑未達 5mm 則有混合變不足之情形，直徑超過 10mm，則因有雜質增大之狀況而不佳。混合時間就算為最長 24 小時因粉碎而產生之雜質少。另外，濕式球磨機中，使用有鐵芯之樹脂製球時，以使用直徑 10~15mm 之球較佳。

攪拌機方面，以使用直徑 1~3mm 之  $ZrO_2$  製球進行 0.5~1 小時濕式混合為佳。 $ZrO_2$  製球之直徑未達 1mm 則混合易不足，超過 3mm 則因雜質增加而不佳。混合時間超過 1 小時，則不僅原料混合，亦成為因粉碎造成雜質產生的原因，故不佳。有 1 小時即能充分混合。粉末與添加劑之混合／造粒可以一般轉動造粒法進行。此時，步驟後不需與球等的分離作業，有步驟簡略化之優點。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第一手段，藉由於上述漿料吹入氣體而混入，調製含氣體之漿料。此氣體之吹入及混入以經由機械式幫浦、以氣壓吹入等進行較佳。氣體方面，可使用空氣、不溶性氣體、非水溶性氣體等。

使此含氣體之漿料進行噴霧乾燥。此噴霧乾燥以使用噴霧乾燥機為佳，以 150~250℃ 進行 3 小時乾燥為佳。因於漿料吹混入氣體，將此漿料噴霧乾燥所得之造粒粉末成為多孔質。經此噴霧乾燥，可得平均粒徑 50~300 $\mu$ m 之多孔質造粒粉末。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第二手段，調製混合發泡劑之漿料。發泡劑可使用有機發泡劑或無機發泡劑。作為有機發泡劑可使用偶氮雙甲醯胺、二亞硝基五亞甲基四胺等，作為無機發泡劑，可使用碳酸鹽等。發泡劑可與 ZnO 粉末、第一添加元素 O<sub>2</sub> 粉末、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末一同混合，或於漿料調製時添加。

令此含發泡劑漿料進行噴霧乾燥。此噴霧乾燥以使用噴霧乾燥機為佳，以 150~250℃ 進行 3 小時乾燥為佳。漿料中所含有之發泡劑在此噴霧乾燥段階進行發泡分解，使所得造粒粉末多孔質化。經此噴霧乾燥可得平均粒徑為 50~300μm 之多孔質造粒粉末。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第三手段，調製混合有於燒結時進行揮發、分解的添加劑的漿料。此添加劑方面，於溶劑溶解者有縮丁醛，可溶於醇系溶劑系方面，有纖維素系、聚乙烯系、聚酯系、聚乙烯系等。於醇系溶劑不溶解者，可使用平均粒徑為數 μm~500μm 左右之澱粉系、聚苯乙烯系。以在漿料混入 20 質量%左右縮丁醛、或於漿料混入 20 質量%左右之澱粉較佳。

藉由漿料含上述添加劑，因此添加劑於燒結時揮發、分解形成了氣孔，可得到多孔質燒結體。調整添加劑種類及量可控制氣孔之直徑及形狀。例如藉由使用縮丁醛系添加劑，可形成具有 0.1μm~10μm 左右氣孔徑的氣孔。使用澱粉時，可形成具有與澱粉的粒徑同程度的氣孔徑及形狀。

的氣孔。如此一來澱粉可更易控制氣孔之氣孔徑及形狀。

具體上，例如相對於習知之相對密度 98%程度以上之 ZnO 蒸鍍材的蒸發速度，本樣態之 ZnO 蒸鍍材，使用縮丁醛系添加劑的蒸鍍材，可得到 1.3 倍左右蒸鍍速度，使用平均粒徑  $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$  澱粉之蒸鍍材，可得 2.5 倍左右蒸發速度。因此，使此等高成膜速度得以實現。

本樣態之製造方法，作為欲得到多孔質燒結體之第四手段，係調製使用具特定範圍粒度分佈的 ZnO 粉末之漿料。具體上，使用平均粒徑為  $10 \sim 500 \mu\text{m}$ ，且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之 ZnO 粉末。ZnO 粉末的粒度分佈係在平均粒徑  $\pm 10\%$  之範圍外，則氣孔率降低。此粒度分佈之較佳範圍為平均粒徑  $\pm 5\%$  之範圍內。第一添加元素  $\text{O}_2$  粉末及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末之較佳粒徑比 ZnO 粉末小很多，與 ZnO 粉末相比，使用量亦少，故粒度分佈制限可不在其限。

將使用粒度分佈經控制之 ZnO 粉末的漿料進行噴霧乾燥。此噴霧乾燥以使用噴霧乾燥機為佳，以  $150 \sim 250^\circ\text{C}$  進行 3 小時乾燥為佳。欲噴霧乾燥的漿料中，使用平均粒徑為  $10 \sim 500 \mu\text{m}$  且粒度分佈係含在平均粒徑  $\pm 10\%$  範圍內之 ZnO 粉末，因實質上不含比此微細的 ZnO 粉末，ZnO 粒子相互間隙間未被微細 ZnO 粒子所充填，ZnO 粒子相互間隙維持為氣孔，造粒粉末成為多孔質化。經此噴霧乾燥，可得平均粒徑  $50 \sim 300 \mu\text{m}$  的多孔質造粒粉末。

接著，將上述漿料噴霧乾燥得到平均粒徑  $50 \sim 300 \mu\text{m}$  之造粒粉末後，將此造粒粉末加壓成形。造粒粉末之平均

粒徑未達  $50\mu\text{m}$  則成形性差，比  $300\mu\text{m}$  大則成形體密度降低，而強度易變得不足。

加壓成形裝置可使用一軸加壓裝置、冷均壓成形裝置〔CIP (Cold Isostatic Press) 成形裝置〕或其他裝置。成形壓力以  $100\sim 2000\text{kgf/cm}^2$  ( $9.8\sim 196\text{MPa}$ ) 為適宜，以  $100\sim 1000\text{kgf/cm}^2$  ( $9.8\sim 98\text{MPa}$ ) 較佳。經由在上述範圍的壓力進行成形，可提高成形體密度、防止燒結後之變形、變得不需後加工。

接著，燒結上述成形體。於燒結前使成形體在  $350\sim 620^\circ\text{C}$  溫度進行脫脂處理較佳。經此脫脂處理可防止成形體燒結後之色斑。此脫脂處理以充足時間充分進行較佳。

燒結以在大氣、惰性氣體、真空或還原氣體環境中， $1000^\circ\text{C}$  以上、較佳為  $1200\sim 1400^\circ\text{C}$  之溫度進行  $1\sim 10$  小時、較佳為  $2\sim 5$  小時。燒結雖在大氣壓下進行，在進行熱壓 (HP) 燒結或熱等靜壓 (HIP、Hot Isostatic Press) 燒結般加壓燒結時，以在惰性氣體、真空或還原氣體環境中， $1000^\circ\text{C}$  以上之溫度進行  $1\sim 5$  小時較佳。

以由所得到之多孔質燒結體所成之 ZnO 蒸鍍材作為標靶材，經真空成膜法在基板表面形成 ZnO 膜。作為適用使用本樣態之 ZnO 蒸鍍材以成膜之真空成膜法，可舉如電子束蒸鍍法、離子鍍著法、濺鍍法及電漿蒸鍍法。經此等之成膜方法成膜的本樣態之 ZnO 膜因使用含上述添加元素之 ZnO 蒸鍍材，可得到具高導電率與可見光透過率之 ZnO 膜。

。

本樣態之製造方法為：於漿料中混入氣體之第一樣態、調製含發泡劑漿料之第二樣態、調製含燒成時揮發分解之添加劑的漿料之第三樣態、調製使用具特定範圍粒度分佈之 ZnO 粉末的漿料之第四樣態之任一，因可易於控制氣孔率、氣孔徑及氣孔形狀，可製造具有更合適氣孔之蒸鍍材，因此，就算在因製造條件等而要求多量氣孔狀態時，可提供對應彼等之最適蒸鍍材。

本樣態之 ZnO 蒸鍍材因以氣孔率 5~30% 及氣孔徑 0.1~500 $\mu\text{m}$  之多孔質燒結體為主體，在使用此 ZnO 蒸鍍材料，經電子束蒸鍍法或離子鍍著法使 ZnO 透明導電膜成膜時，可提升蒸發速度。亦即，以相同電子束能量成膜時，成膜速度提高、作業時間縮短、可增加在特定時間內之製造數，以同程度之成膜速度成膜時，降低電子束能量、延緩電子槍的電熱絲等交換時期、降低維護次數而提升生產性，結果可降低製造花費。

## 【實施方式】

### 〔實施例〕

以下，一併說明本發明的實施例 A 群與比較例 A 群。各實施例 A 及比較例 A 中，使用市售之 ZnO 粉末（純度 99% 以上、平均粒徑 0.3 $\mu\text{m}$ ）、CeO<sub>2</sub> 粉末（純度 99% 以上、平均粒徑 0.3 $\mu\text{m}$ ）、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末（純度 99% 以上、平均粒徑 0.3 $\mu\text{m}$ ）。在任何情況於漿料調製，使用球磨機（使用直徑 5~20mm 之耐龍塗敷不鏽鋼球），進行 24 小時

濕式混合。在任何情況，作為成形裝置使用一軸成形加壓裝置， $100\text{kgf/cm}^2$  ( $9.8\text{MPa}$ ) 之壓力下，成形為外徑  $6.7\text{mm}\phi$ 、厚度  $2.0\text{mm}$ 。將此成形體置入電氣爐，大氣中  $1300^\circ\text{C}$  下，進行 3 小時燒成，成為燒結體顆粒。

實施例 A 及比較例 A 中，氣孔率經取代法進行測定。平均氣孔徑及結晶粒徑之測定係經 SEM (掃瞄電子顯微鏡) 進行。蒸發速度係經由設置於爐床斜上方的水晶子膜厚監測器而測定。比電阻係使用作為測定器之三菱化學股份公司的商品名 Loresta (HP 型、MCP-T410、探針為直列  $1.5\text{mmpitch}$ )，環境在  $25^\circ\text{C}$  經外加定電流以 4 端子 4 探針法而測定。可見光透過率為使用作為測定器之股份公司日立製作所之分光光度計 U-4000，關於可見光波長域 ( $380\sim 780\text{nm}$ )，使成膜後基板設置為對測定光垂直而進行測定。

#### [ 實施例 A1 ]

於 ZnO 粉末 91g、 $\text{CeO}_2$  粉末 6.2g、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末 2.8g 所成之原料粉末 100g 中，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，進一步作為分散媒添加甲醇改性醇，成為濃度 30 質量%之漿料。接著，使此漿料置入球磨機，吹入空氣進行濕式混合，成為含氣體之漿料。使此漿料以真空乾燥機在  $80^\circ\text{C}$  將分散媒氣化，接著進行乾式碎解，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成以製造多孔質燒結體顆粒 (ZnO 蒸鍍材)

- 。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 1。

[ 實施例 A2 ]

於與實施例 A1 同樣之原料粉末 100g 中，添加有機發泡劑及無機發泡劑，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，進一步作為分散媒添加甲醇改性醇，成為濃度 30 質量%之漿料（黏度 200~4000cps）。作為有機發泡劑使用偶氮雙甲醯胺及二亞硝基五亞甲基四胺，作為無機發泡劑使用碳酸鹽。再將此含發泡劑漿料置入球磨機，進行濕式混合後，以真空乾燥機，80℃下使分散媒氣化，接著進行乾式碎解，得到平均粒徑 200 $\mu\text{m}$ 之多孔質造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成以製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 1。

[ 實施例 A3 ]

於與實施例 A1 同樣之原料粉末 100g 中，添加燒成時揮發分解之添加劑，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，進一步作為分散媒添加甲醇改性醇，成為濃度 30 質量%之漿料（黏度 200~4000cps）。作為燒成時揮發分解之添加劑使用聚乙烯基縮丁醛 20 質量%。再將此含添加劑之漿料置入球磨機進行濕式混合後，以真空乾燥機，80℃下使分散媒氣化，接著進行乾式碎解，得到平均粒徑

200 $\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成後令添加劑揮發分解，製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 1。

〔實施例 A4〕

燒成時揮發分解之添加劑方面，使用粒徑 50 $\mu\text{m}$  之澱粉 20 質量%以外與實施例 A3 同樣地，製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 1。

〔實施例 A5〕

使用與實施例 A1 同樣原料粉末，篩選 ZnO 粉末，成為含在平均粒徑 60 $\mu\text{m}$  且粒度分佈在 55~65 $\mu\text{m}$  範圍內之 ZnO 粉末。於含此 ZnO 粉末之原料粉末中，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，作為有機溶劑添加甲醇改性醇 30 質量%，將彼等混合調製 ZnO 粉末濃度為 30 質量%之漿料。接著使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑 200 $\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成以製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 1。

〔比較例 A1〕

使用與實施例 A1 同樣原料粉末，除不對漿料進行導

入空氣、發泡劑添加、燒成時揮發分解之添加劑之使用任一者外，與實施例 A1 同樣地調製漿料，使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成而製造燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 1。

〔比較例 A2〕

使用不添加  $\text{CeO}_2$  粉末及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末的 ZnO 粉末 100g 以外與比較例 A1 同樣地調製漿料，使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成而製造燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 1。

〔蒸鍍試驗 A〕

使用實施例 A1~A5 之 ZnO 蒸鍍材、比較例 A1~A2 之 ZnO 蒸鍍材，進行蒸鍍試驗 A。於電子束蒸鍍裝置之爐床（直徑 50mm、深度 25mm）中裝設樣本之蒸鍍材，調整為到達真空度  $2.66 \times 10^{-4} \text{Pa}$  ( $2.0 \times 10^{-6} \text{Torr}$ )、 $\text{O}_2$  分壓  $1.33 \times 10^{-2} \text{Pa}$  ( $1.0 \times 10^{-4} \text{Torr}$ ) 之環境，照射加速電壓 10kV、束掃描區域約  $40\text{mm} \phi$  之電子束，加熱 ZnO 蒸鍍材，形成 ZnO 膜。蒸發速度為經由於爐床之斜上方設置之水晶子膜厚監測器而測定。此結果如表 1。如表 1 所示，實施例 A1~A5 之蒸鍍速度為比較例 A1、2 之約 1.1 倍~2 倍，蒸發

速度大。

[ 耐濕性試驗 A ]

對實施例 A1~A5、比較例 A1~A2 之試料，進行耐濕試驗 A。耐濕性試驗 A 為在濕度 60%、溫度 90℃ 之環境至 2000 小時為止測定在各小時中膜之比電阻。此結果如表 2。如表 2 所示般，使用含 Ce 及 Al 之 ZnO 蒸鍍材成膜之 ZnO 膜的耐濕性與無添加之 ZnO 膜相比，比電阻劣化率低數倍。此顯示含 Ce 及 Al 的 ZnO 膜為數倍安定。

[ 實施例 A6~A8 ]

使成 Ce 含量 0.2 質量%、Al 含量 0.1 質量%、氣孔率 8~31% 之方式調整以外，與實施例 A1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒 (ZnO 蒸鍍材)。

[ 實施例 A9~A11 ]

使成 Ce 含量 14.9 質量%、Al 含量 10 質量%、氣孔率 9~30% 之方式調整以外，與實施例 A1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒 (ZnO 蒸鍍材)。

[ 比較例 A3 ]

使以使氣孔率成爲 2% 之方式調整以外，與實施例 A6~A8 同樣地製造多孔質燒結體顆粒 (ZnO 蒸鍍材)。

[ 比較例 A4 ]

以使氣孔率成爲 2%之方式調整以外，與實施例 A9～A11 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

[ 比較例 A5～A8 ]

使成 Ce 含量 20 質量%、Al 含量 15 質量%、氣孔率 2～29%之方式調整以外，與實施例 A1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

對實施例 A6～A11、比較例 A3～A8 之試料，進行蒸鍍試驗 A。此結果如表 3。如表 3 所示般，實施例 A6～A11 之 ZnO 蒸鍍材之蒸發速度如同表 1，較比較例 A 快，又比電阻亦優。另外，氣孔率小之比較例 A2、A3、A4、A8 之蒸發速度爲 13.0～14.7，大幅降低。Ce 含量及 Al 含量多之比較例 A5～A8，ZnO 膜的比電阻相當大、透過率大幅降低。

〔表 1〕

使用添加  $\text{CeO}_2$  : 6.2% ( Ce : 5.1% ) 、  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2.8% ( Al : 1.5% ) 之 ZnO 蒸鍍材的蒸鍍試驗 A 結果

	ZnO蒸鍍材			蒸發速度			ZnO膜		備註
	氣孔率	氣孔徑	結晶粒徑	20 mA	60 mA	100 mA	比電阻	透過率	
實施例A1	18	24	60	6.4	18.3	31.2	$3.8 \times 10^{-4}$	88	空氣吹入 發泡劑 燒結時揮發
實施例A2	24	30	48	8.3	24.7	36.9	$4.0 \times 10^{-4}$	89	
實施例A3	27	35	41	8.5	25.8	43.5	$4.1 \times 10^{-4}$	88	
實施例A4	30	46	37	9.1	26.4	46.3	$4.1 \times 10^{-4}$	87	
實施例A5	9	10	62	5.9	18.1	25.9	$3.8 \times 10^{-4}$	88	
比較例A1	2.0	3.5	86	5.3	15.0	23.7	$3.7 \times 10^{-4}$	89	
比較例A2	1.8	3.2	103	5.2	14.7	23.5	$3.7 \times 10^{-2}$	89	Ce,Al無添加

(註) 氣孔率為%、氣孔徑為平均氣孔徑  $\mu\text{m}$ 、結晶粒徑為平均結晶粒徑  $\mu\text{m}$

蒸發速度為  $\text{A}/\text{sec}$ 、比電阻為  $\Omega \cdot \text{cm}$ 、透過率為可見光透過率%

〔表 2〕

## 耐濕性試驗 A 結果

	比電阻	比電阻劣化率		
	成膜後 (0 Hr)	500 Hr後	100 Hr後	2000 Hr後
實施例A1	1	1.01	1.03	1.05
實施例A2	1	1.00	1.02	1.04
實施例A3	1	1.03	1.04	1.07
實施例A4	1	1.02	1.05	1.06
實施例A5	1	1.02	1.01	1.03
比較例A1	1	1.01	1.00	1.01
比較例A2	1	1.22	1.38	1.49

(註) 比電阻劣化率表示使成膜後為 1 時之變化率。

〔表 3〕

	ZnO蒸鍍材			蒸發速度	ZnO膜	
	Ce	Al	氣孔率	60mA	比電阻	透過率
實施例A6	0.2	0.1	8	17.5	$8.3 \times 10^{-4}$	89
實施例A7			17	20.8	$8.3 \times 10^{-4}$	88
實施例A8			31	26.6	$8.4 \times 10^{-4}$	89
比較例A3			2	14.1	$8.7 \times 10^{-4}$	88
實施例A9	14.9	10	9	17.0	$7.3 \times 10^{-4}$	86
實施例A10			16	19.4	$7.2 \times 10^{-4}$	86
實施例A11			30	25.3	$7.4 \times 10^{-4}$	85
比較例A4			2	13.2	$7.9 \times 10^{-4}$	86
比較例A5	20	15	8	16.1	$9.2 \times 10^{-3}$	82
比較例A6			14	18.9	$9.7 \times 10^{-3}$	82
比較例A7			29	23.7	$9.4 \times 10^{-3}$	81
比較例A8			2	13.0	$9.3 \times 10^{-3}$	82
比較例A2	0	0	1.8	14.7	$3.7 \times 10^{-2}$	89

(註) 氣孔率為%、氣孔徑為平均氣孔徑  $\mu\text{m}$ 、結晶粒徑為平均結晶粒徑  $\mu\text{m}$

蒸發速度為  $\text{A}/\text{sec}$ 、比電阻為  $\Omega \cdot \text{cm}$ 、透過率為可見光透過率%

## 〔實施例 B〕

以下，將本樣態之實施例 B 群與比較例 B 群一併說明。各實施例 B 及比較例 B 中，使用市售之 ZnO 粉末（純度 99% 以上、平均粒徑  $0.3 \mu\text{m}$ ）、 $\text{CeO}_2$  粉末（純度 99% 以上、平均粒徑  $0.3 \mu\text{m}$ ）、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  粉末（純度 99% 以上、平均粒徑  $0.3 \mu\text{m}$ ）。在任何情況於漿料調製，使用球磨機（使用直徑 5~20mm 之耐龍塗敷不鏽鋼球），進行 24 小時

濕式混合。在任何情況，作為成形裝置使用一軸成形加壓裝置， $100\text{kgf/cm}^2$  ( $9.8\text{MPa}$ ) 之壓力下，成形為外徑  $6.7\text{mm}\phi$ 、厚度  $2.0\text{mm}$ 。將此成形體置入電氣爐，大氣中  $1300^\circ\text{C}$  下，進行 3 小時燒成，成為燒結體顆粒。

實施例 B 及比較例 B 中，氣孔率經取代法進行測定。平均氣孔徑及結晶粒徑之測定係經 SEM (掃描電子顯微鏡) 進行。蒸發速度係經由設置於爐床斜上方的水晶子膜厚監測器而測定。比電阻係使用作為測定器之三菱化學股份公司的商品名 Loresta (HP 型、MCP-T410、探針為直列  $1.5\text{mmpitch}$ )，環境在  $25^\circ\text{C}$  經外加定電流以 4 端子 4 探針法而測定。可見光透過率為使用作為測定器之股份公司日立製作所之分光光度計 U-4000，關於可見光波長域 ( $380\sim 780\text{nm}$ )，使成膜後基板設置為對測定光垂直而進行測定。

#### [ 實施例 B1 ]

於 ZnO 粉末 91g、 $\text{CeO}_2$  粉末 6.2g、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  粉末 2.8g 所成之原料粉末 100g 中，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，進一步作為分散媒添加甲醇改性醇，成為濃度 30 質量%之漿料。接著，使此漿料置入球磨機，吹入空氣進行濕式混合，成為含氣體之漿料。使此漿料以真空乾燥機在  $80^\circ\text{C}$  將分散媒氣化，接著進行乾式碎解，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成以製造多孔質燒結體顆粒 (ZnO 蒸鍍材)

- 。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 4
- 。

[ 實施例 B2 ]

於與實施例 B1 同樣之原料粉末 100g 中，添加有機發泡劑及無機發泡劑，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，進一步作為分散媒添加甲醇改性醇，成為濃度 30 質量%之漿料（黏度 200~4000cps）。作為有機發泡劑使用偶氮雙甲醯胺及二亞硝基五亞甲基四胺，作為無機發泡劑使用碳酸鹽。再將此含發泡劑漿料置入球磨機，進行濕式混合後，以真空乾燥機，80℃下使分散媒氣化，接著進行乾式碎解，得到平均粒徑 200 $\mu$ m 之多孔質造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成以製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 4。

[ 實施例 B3 ]

於與實施例 B1 同樣之原料粉末 100g 中，添加燒成時揮發分解之添加劑，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，進一步作為分散媒添加甲醇改性醇，成為濃度 30 質量%之漿料（黏度 200~4000cps）。作為燒成時揮發分解之添加劑，使用聚乙烯醇縮丁醛 20 質量%。再將此含添加劑之漿料置入球磨機進行濕式混合後，以真空乾燥機，80℃下使分散媒氣化，接著進行乾式碎解，得到平均粒徑

200 $\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成後令添加劑揮發分解，製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 4。

〔實施例 B4〕

作為燒成時揮發分解之添加劑，使用粒徑 50 $\mu\text{m}$  之澱粉 20 質量%以外，與實施例 B3 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 4。

〔實施例 B5〕

使用實施例 B1 同樣之原料粉末，篩選 ZnO 粉末，為含於平均粒徑 60 $\mu\text{m}$  及粒度分佈 55~65 $\mu\text{m}$  範圍內之 ZnO 粉末。於含此 ZnO 粉末之原料粉末中，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，作為有機溶劑添加甲醇改性醇 30 質量%，將彼等混合調製 ZnO 粉末濃度為 30 質量%之漿料。接著使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑 200 $\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成以製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 4。

〔比較例 B1〕

使用實施例 B1 同樣之原料粉末，除不對漿料進行導

入空氣、發泡劑添加、燒成時揮發分解之添加劑之使用任一者外，與實施例 B1 同樣地調製漿料，使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成而製造燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 4。

〔比較例 B2〕

使用於 ZnO 粉末 93.8g 中，添加  $\text{CeO}_2$  粉末 6.2g，不添加  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  粉末之原料粉末以外，與實施例 B1 同樣地調製漿料，使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成而製造燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 4。

〔比較例 B3〕

除使用不添加  $\text{CeO}_2$  粉末及  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  粉末之 ZnO 粉末 100g 以外，與實施例 B1 同樣地調製漿料，使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成而製造燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 4。

〔蒸鍍試驗 B〕

使用實施例 B1~B5 之 ZnO 蒸鍍材、比較例 B1~B3 之 ZnO 蒸鍍材，進行蒸鍍試驗 B。於電子束蒸鍍裝置之爐床（直徑 50mm、深度 25mm）中裝設樣本之蒸鍍材，調整為到達真空度  $2.66 \times 10^{-4} \text{Pa}$  ( $2.0 \times 10^{-6} \text{Torr}$ )、 $\text{O}_2$  分壓  $1.33 \times 10^{-2} \text{Pa}$  ( $1.0 \times 10^{-4} \text{Torr}$ ) 之環境，照射加速電壓 10kV、束掃描區域約 40mm  $\phi$  之電子束，加熱 ZnO 蒸鍍材，形成 ZnO 膜。蒸發速度為經由於爐床之斜上方設置之水晶子膜厚監測器而測定。此結果如表 5。

表 4、表 5 所示般，實施例 B1~B5 之蒸發速度為較比較例 B1 大。比較例 B2~B3 之蒸發速度雖為與實施例 B5 同程度，比電阻大、導電性低。

#### [ 耐濕性試驗 B ]

對實施例 B1~B5、比較例 B1、3 之試料，進行耐濕試驗 B。耐濕性試驗 B 在濕度 60%、溫度 90℃ 之環境至 2000 小時為止進行測定。測定各小時之膜的比電阻。此結果如表 6。

表 6 所示般使用含 Ce 及 Ga 之 ZnO 蒸鍍材所成膜之 ZnO 膜的耐濕性與無添加之 ZnO 膜相比，比電阻劣化率低數倍。此為顯示含 Ce 及 Ga 的 ZnO 膜係數倍安定。

#### [ 實施例 B6~B8 ]

使成 Ce 含量 0.2 質量%、Ga 含量 0.1 質量%、氣孔率 8~30% 之方式調整以外，與實施例 B1 同樣地製造多孔質

燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

〔實施例 B9～B11〕

使成 Ce 含量 14.9 質量%、Ga 含量 10 質量%、氣孔率 10～32%之方式調整以外，與實施例 B1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

〔比較例 B4〕

使氣孔率成爲 2%之方式調整以外，與實施例 B6～B8 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

〔比較例 B5〕

使氣孔率成爲 2%之方式調整以外，與實施例 B9～B11 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

〔比較例 B6～B9〕

使成 Ce 含量 20 質量%、Ga 含量 15 質量%、氣孔率 2～31%之方式調整以外，與實施例 B1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

對實施例 B6～B11、比較例 B4～B9 之試料，進行蒸鍍試驗 B。此結果如表 7。表 7 所示般，實施例 B6～B11 之 ZnO 蒸鍍材之蒸發速度爲如同表 4 較比較例 B 快、且比電阻亦優。另外，氣孔率小之比較例 B4、5、9 之蒸發

速度為 13.0~14.1，大幅降低。Ce 含量及 Ga 含量多之比較例 B6~B9 為 ZnO 膜的比電阻相當大、透過率大幅降低。

[ 表 4 ]

使用添加  $\text{CeO}_2$  : 6.2% ( Ce : 5.1% )、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  : 2.8% ( Ga : 2.3% ) 的 ZnO 蒸鍍材之蒸鍍試驗 B 結果

	原料粉末 (質量%)	漿料	ZnO蒸鍍材		
			氣孔率	氣孔徑	結晶粒徑
實施例B1	ZnO : 91%	含氣體之漿料	18.4%	24	56
實施例B2	CeO <sub>2</sub> : 6.2% (Ce : 5.1%)	含發泡劑漿料	25.9%	31	46
實施例B3		含添加劑之漿料	28.4%	37	42
實施例B4	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.8% (Ga : 2.3%)	含添加劑之漿料	31.3%	50	35
實施例B5		粒度分佈調整漿料	10.3%	11	59
比較例B1	同上	不調整漿料	1.9%	3.8	90
比較例B2	ZnO : 93.8% CeO <sub>2</sub> : 6.2%	含氣體之漿料	17.9%	22	45
比較例B3	ZnO單獨 Ce、Ga無添加	含氣體之漿料	17.2%	23	43

( 註 ) 氣孔率為 %、氣孔徑為平均氣孔徑  $\mu\text{m}$ 、結晶粒徑為平均結晶粒徑  $\mu\text{m}$

〔表 5〕

	蒸發速度			蒸發速度之比	ZnO膜	
	20mA	60mA	100mA		比電阻	可見光透過率
實施例B1	6.4	18.3	31.2	1.4	$3.3 \times 10^{-4}$	89
實施例B2	8.3	24.7	36.9	1.6	$3.4 \times 10^{-4}$	88
實施例B3	8.5	25.8	43.5	1.9	$3.5 \times 10^{-4}$	87
實施例B4	9.1	26.4	46.3	2.0	$3.5 \times 10^{-4}$	87
實施例B5	5.9	18.1	25.9	1.1	$3.4 \times 10^{-4}$	88
比較例B1	5.3	14.8	22.9	1	$3.3 \times 10^{-4}$	89
比較例B2	6.2	17.1	28.4	1.2	$8.1 \times 10^{-4}$	89
比較例B3	6.0	17.0	28.3	1.2	$2.3 \times 10^{-2}$	92

(註) 蒸發速度為 A/sec、比電阻為  $\Omega \cdot \text{cm}$ 、可見光透過率為 %

蒸發速度之比為相對於 100mA 中比較例 B1 之蒸發速度的比

〔表 6〕

## 耐濕性試驗 B 結果

	比電阻	比電阻劣化率		
	成膜後 (0 Hr)	500 Hr	100 Hr	2000 Hr
實施例B1	1	1.01	1.02	1.04
實施例B2	1	1.02	1.04	1.07
實施例B3	1	1.04	1.05	1.08
實施例B4	1	1.01	1.03	1.05
實施例B5	1	1.02	1.04	1.07
比較例B1	1	1.02	1.03	1.06
比較例B3	1	1.30	1.39	1.53

(註) 比電阻劣化率表示使成膜後為 1 時的變化率。

〔表 7〕

	ZnO 蒸鍍材			蒸發速度	ZnO 膜	
	Ce	Ga	氣孔率	60mA	比電阻	透過率
實施例 B6	0.2	0.1	8	17.5	$5.5 \times 10^{-4}$	88
實施例 B7			16	20.8	$5.5 \times 10^{-4}$	88
實施例 B8			30	26.6	$5.6 \times 10^{-4}$	89
比較例 B4			2	14.1	$5.9 \times 10^{-4}$	89
實施例 B9	14.9	10	10	17.0	$6.2 \times 10^{-4}$	88
實施例 B10			15	19.4	$6.5 \times 10^{-4}$	86
實施例 B11			32	25.3	$6.5 \times 10^{-4}$	87
比較例 B5			2	13.2	$6.4 \times 10^{-4}$	87
比較例 B6	20	15	7	16.1	$7.7 \times 10^{-3}$	84
比較例 B7			17	18.9	$7.3 \times 10^{-3}$	82
比較例 B8			31	23.7	$7.4 \times 10^{-3}$	83
比較例 B9			2	13.0	$7.6 \times 10^{-3}$	84
比較例 B3	0	0	1.8	14.5	$2.4 \times 10^{-2}$	90

(註) 氣孔率為 %、氣孔徑為平均氣孔徑  $\mu\text{m}$ 、結晶粒徑為平均結晶粒徑  $\mu\text{m}$   
蒸發速度為 A/sec、比電阻為  $\Omega \cdot \text{cm}$ 、透過率為可見光透過率 %

## 〔實施例 C〕

以下，一併說明本樣態之實施例 C 群與比較例 C 群。各實施例 C 及比較例 C 中，使用市售之 ZnO 粉末（純度 99% 以上、平均粒徑  $0.3 \mu\text{m}$ ）、 $\text{CeO}_2$  粉末（純度 99% 以上、平均粒徑  $0.3 \mu\text{m}$ ）、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  粉末（純度 99% 以上、平均粒徑  $0.3 \mu\text{m}$ ）。在任何情況於漿料調製，使用球磨機（使用直徑 5~20mm 之耐龍塗敷不鏽鋼球），進行 24 小時濕

式混合。在任何情況，作為成形裝置使用一軸成形加壓裝置， $100\text{kgf/cm}^2$  ( $9.8\text{MPa}$ ) 之壓力下，成形為外徑  $6.7\text{mm}$   $\phi$ 、厚度  $2.0\text{mm}$ 。將此成形體置入電氣爐，大氣中  $1300^\circ\text{C}$  下，進行 3 小時燒成，成為燒結體顆粒。

實施例 C 及比較例 C 中，氣孔率經取代法進行測定。平均氣孔徑及結晶粒徑之測定係經 SEM (掃描電子顯微鏡) 進行。蒸發速度係經由設置於爐床斜上方的水晶子膜厚監測器而測定。比電阻係使用作為測定器之三菱化學股份公司的商品名 Loresta (HP 型、MCP-T410、探針為直列  $1.5\text{mmpitch}$ )，環境在  $25^\circ\text{C}$  經外加定電流以 4 端子 4 探針法而測定。可見光透過率為使用作為測定器之股份公司日立製作所之分光光度計 U-4000，關於可見光波長域 ( $380\sim 780\text{nm}$ )，使成膜後基板設置為對測定光垂直而進行測定。

#### [ 實施例 C1 ]

ZnO 粉末  $90.8\text{g}$ 、 $\text{CeO}_2$  粉末  $6.2\text{g}$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  粉末  $3.0\text{g}$  所成之原料粉末  $100\text{g}$  中，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，進一步作為分散媒添加甲醇改性醇，成為濃度 30 質量%之漿料。接著，使此漿料置入球磨機，吹入空氣進行濕式混合，成為含氣體之漿料。使此漿料以真空乾燥機在  $80^\circ\text{C}$  將分散媒氣化，接著進行乾式碎解，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成以製造多孔質燒結體顆粒 (ZnO 蒸鍍材)。此

燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 8。

〔實施例 C2〕

於與實施例 C1 同樣之原料粉末 100g 中，添加有機發泡劑及無機發泡劑，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，進一步作為分散媒添加甲醇改性醇，成為濃度 30 質量%之漿料（黏度 200~4000cps）。作為有機發泡劑使用偶氮雙甲醯胺及二亞硝基五亞甲基四胺，作為無機發泡劑使用碳酸鹽。再將此含發泡劑漿料置入球磨機，進行濕式混合後，以真空乾燥機，80℃下使分散媒氣化，接著進行乾式碎解，得到平均粒徑 200 $\mu$ m 之多孔質造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成以製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 8。

〔實施例 C3〕

於與實施例 C1 同樣之原料粉末 100g 中，添加燒成時揮發分解之添加劑，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，進一步作為分散媒添加甲醇改性醇，成為濃度 30 質量%之漿料（黏度 200~4000cps）。作為燒成時揮發分解之添加劑，使用聚乙烯醇縮丁醛 20 質量%。再將此含添加劑之漿料置入球磨機進行濕式混合後，以真空乾燥機，80℃下使分散媒氣化，接著進行乾式碎解，得到平均粒徑 200 $\mu$ m 之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體

燒成後令添加劑揮發分解，製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 8。

〔實施例 C4〕

作為燒成時揮發分解之添加劑，使用粒徑  $50\mu\text{m}$  之澱粉 20 質量%以外，與實施例 C3 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 8。

〔實施例 C5〕

使用實施例 C1 同樣之原料粉末，篩選 ZnO 粉末，為含於平均粒徑  $60\mu\text{m}$  及粒度分佈  $55\sim 65\mu\text{m}$  範圍內之 ZnO 粉末。於含此 ZnO 粉末之原料粉末中，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，作為有機溶劑添加甲醇改性醇 30 質量%，將彼等混合調製 ZnO 粉末濃度為 30 質量%之漿料。接著使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成以製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 8。

〔比較例 C1〕

使用與實施例 C1 同樣之原料粉末，除不對漿料進行導入空氣、發泡劑添加、燒成時揮發分解之添加劑之使用

任一者外，與實施例 C1 同樣地調製漿料，使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成而製造燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 8。

〔比較例 C2〕

使用於 ZnO 粉末 93.8g 中，添加  $\text{CeO}_2$  粉末 6.2g，但不添加  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  粉末之原料粉末以外，與實施例 C1 同樣地調製漿料，使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成而製造燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 8。

〔比較例 C3〕

使用不添加  $\text{CeO}_2$  粉末及  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  粉末的 ZnO 粉末 100g 以外，與實施例 C1 同樣地調製漿料，使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成而製造燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 8。

〔蒸鍍試驗 C〕

使用實施例 C1~C5 之 ZnO 蒸鍍材、比較例 C1~3 之 ZnO 蒸鍍材，進行蒸鍍試驗 C。於電子束蒸鍍裝置之爐床

(直徑 50mm、深度 25mm) 中裝設樣本之蒸鍍材，調整為到達真空度  $2.66 \times 10^{-4} \text{Pa}$  ( $2.0 \times 10^{-6} \text{Torr}$ )、 $\text{O}_2$  分壓  $1.33 \times 10^{-2} \text{Pa}$  ( $1.0 \times 10^{-4} \text{Torr}$ ) 之環境，照射加速電壓 10kV、束掃描區域約 40mm  $\phi$  之電子束，加熱 ZnO 蒸鍍材，形成 ZnO 膜。蒸發速度為經由於爐床之斜上方設置之水晶子膜厚監測器而測定。此結果如表 9。

表 8、表 9 所示般，實施例 C1~C5 之蒸發速度為較比較例 C1 大。比較例 C2~C3 之蒸發速度雖為與實施例 C5 同程度，但比電阻大、導電性低。

#### [ 耐濕性試驗 C ]

對實施例 C1~C5、比較例 C1、3 之試料，進行耐濕試驗 C。耐濕性試驗 C 在濕度 60%、溫度 90℃ 之環境至 2000 小時為止進行測定。測定各小時之膜的比電阻。此結果如表 10。

表 10 所示般，使用含 Ce 及 Sc 的 ZnO 蒸鍍材所成膜之 ZnO 膜的耐濕性與無添加之 ZnO 膜相比，比電阻劣化率低數倍。此表示含 Ce 及 Sc 的 ZnO 膜為數倍安定。

#### [ 實施例 C6~C8 ]

使成 Ce 含量 0.2 質量%、Sc 含量 0.1 質量%、氣孔率 78~28% 之方式調整以外，與實施例 C1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒 (ZnO 蒸鍍材)。

## 〔實施例 C9~C11〕

使成 Ce 含量 14.9 質量%、Sc 含量 10 質量%、氣孔率 9~30%之方式調整以外，與實施例 C1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

## 〔比較例 C4〕

使氣孔率成爲 2%之方式調整以外，與實施例 C6~C8 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

## 〔比較例 C5〕

使氣孔率成爲 2%之方式調整以外，與實施例 C9~C11 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

## 〔比較例 C6~C9〕

使成 Ce 含量 20 質量%、Sc 含量 15 質量%、氣孔率 2~28%之方式調整以外，與實施例 C1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

對實施例 C6~C11、比較例 C4~C9 之試料，進行蒸鍍試驗 C。此結果如表 11。表 11 所示般，實施例 C6~C11 之 ZnO 蒸鍍材之蒸發速度如同表 8 較比較例 C 快、且比電阻亦優。另外，氣孔率小之比較例 C4、5、9 之蒸發速度爲 13.8~14.9，大幅降低。Ce 含量及 Sc 含量多之比較例 C6~C9 爲 ZnO 膜的比電阻相當大、透過率大幅降低。

〔表 8〕

使用添加  $\text{CeO}_2$  : 6.2% ( Ce : 5.1% ) 、  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  : 2.8% ( Sc : 2.3% ) 的 ZnO 蒸鍍材之蒸鍍試驗 C 結果

	原料粉末 (質量%)	漿料	ZnO蒸鍍材		
			氣孔 率	氣孔 徑	結晶 粒徑
實施例C1	ZnO : 90.8% CeO <sub>2</sub> : 6.2% (Ce : 5.1%) Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3.0% (Sc : 2.0%)	含氣體之漿料	18.2%	25	61
實施例C2		含發泡劑漿料	25.3%	30	49
實施例C3		含添加劑之漿料	27.9%	38	43
實施例C4		含添加劑之漿料	30.1%	48	32
實施例C5		粒度分佈調整漿料	9.8%	12	56
比較例C1	同上	不調整漿料	1.8%	4	104
比較例C2	ZnO : 93.8% CeO <sub>2</sub> : 6.2%	含氣體之漿料	17.9%	22	45
比較例C3	ZnO單獨 Ce、Sc無添加	含氣體之漿料	17.2%	23	43

(註) 氣孔率為%、氣孔徑為平均氣孔徑  $\mu\text{m}$ 、結晶粒徑為平均結晶粒徑  $\mu\text{m}$

〔表 9〕

	蒸發速度			蒸發速度 之比	ZnO膜	
	20mA	60mA	100mA		比電阻	可見光透過率
實施例C1	6.5	18.5	32.9	1.3	$3.9 \times 10^{-4}$	89
實施例C2	8.5	25.2	37.5	1.5	$3.9 \times 10^{-4}$	89
實施例C3	8.9	25.9	44.8	1.8	$3.9 \times 10^{-4}$	88
實施例C4	9.4	27.8	48.1	2.0	$3.9 \times 10^{-4}$	88
實施例C5	6.2	19.0	26.8	1.1	$3.9 \times 10^{-4}$	89
比較例C1	5.5	15.8	24.5	1	$3.9 \times 10^{-4}$	89
比較例C2	6.2	17.1	28.4	1.2	$8.1 \times 10^{-4}$	89
比較例C3	6.0	17.0	28.3	1.2	$2.3 \times 10^{-2}$	92

(註) 蒸發速度為 A/sec、比電阻為  $\Omega \cdot \text{cm}$ 、可見光透過率為 %

蒸發速度之比為相對於 100mA 中比較例 C1 之蒸發速度之比

〔表 10〕

## 耐濕性試驗 C 結果

	比電阻	比電阻劣化率		
	成膜後 (0 Hr)	500Hr 後	100Hr 後	2000Hr 後
實施例 C1	1	1.02	1.03	1.05
實施例 C2	1	1.02	1.04	1.06
實施例 C3	1	1.03	1.06	1.09
實施例 C4	1	1.02	1.03	1.06
實施例 C5	1	1.03	1.04	1.06
比較例 C1	1	1.01	1.03	1.04
比較例 C3	1	1.29	1.38	1.49

(註) 比電阻劣化率表示使成膜後為 1 時的變化率。

〔 表 11 〕

	ZnO 蒸鍍材			蒸發速度	ZnO 膜	
	Ce	Sc	氣孔率	60mA	比電阻	透過率
實施例 C6	0.2	0.1	7	18.2	$6.3 \times 10^{-4}$	89
實施例 C7			14	19.8	$6.2 \times 10^{-4}$	89
實施例 C8			28	27.3	$6.4 \times 10^{-4}$	89
比較例 C4			2	14.9	$6.7 \times 10^{-4}$	88
實施例 C9	14.9	10	9	18.2	$9.3 \times 10^{-4}$	87
實施例 C10			15	19.7	$9.5 \times 10^{-4}$	86
實施例 C11			30	25.0	$9.7 \times 10^{-4}$	86
比較例 C5			2	14.1	$9.6 \times 10^{-4}$	86
比較例 C6	20	15	6	15.0	$1.1 \times 10^{-2}$	83
比較例 C7			16	18.2	$1.2 \times 10^{-2}$	81
比較例 C8			28	22.6	$1.2 \times 10^{-2}$	82
比較例 C9			2	13.8	$1.3 \times 10^{-2}$	83
比較例 C3	0	0	1.8	14.5	$2.4 \times 10^{-2}$	90

( 註 ) 氣孔率為 %、氣孔徑為平均氣孔徑  $\mu\text{m}$ 、結晶粒徑為平均結晶粒徑  $\mu\text{m}$

蒸發速度為 A/sec、比電阻為  $\Omega \cdot \text{cm}$ 、透過率為可見光透過率 %

## 〔 實施例 D 〕

以下，一併說明本樣態之實施例 D 群與比較例 D 群。各實施例 D 及比較例 D 中，使用市售之 ZnO 粉末（純度 99% 以上、平均粒徑  $0.3 \mu\text{m}$ ）、 $\text{CeO}_2$  粉末（純度 99% 以上、平均粒徑  $0.3 \mu\text{m}$ ）、 $\text{B}_2\text{O}_3$  粉末（純度 99% 以上、平均粒徑  $0.3 \mu\text{m}$ ）。在任何情況於漿料調製，使用球磨機（使用直徑 5~20mm 之耐龍塗敷不鏽鋼球），進行 24 小時濕

式混合。在任何情況，作為成形裝置使用一軸成形加壓裝置， $100\text{kgf/cm}^2$  ( $98\text{MPa}$ ) 之壓力下，成形為外徑  $6.7\text{mm}$   $\phi$ 、厚度  $2.0\text{mm}$ 。將此成形體置入電氣爐，大氣中  $1300^\circ\text{C}$  下，進行 3 小時燒成，成為燒結體顆粒。

實施例 D 及比較例 D 中，氣孔率經取代法進行測定。平均氣孔徑及結晶粒徑之測定係經 SEM (掃描電子顯微鏡) 進行。蒸發速度係經由設置於爐床斜上方的水晶子膜厚監測器而測定。比電阻係使用作為測定器之三菱化學股份公司的商品名 Loresta (HP 型、MCP-T410、探針為直列  $1.5\text{mmpitch}$ )，環境在  $25^\circ\text{C}$  經外加定電流以 4 端子 4 探針法而測定。可見光透過率為使用作為測定器之股份公司日立製作所之分光光度計 U-4000，關於可見光波長域 ( $380\sim 780\text{nm}$ )，使成膜後基板設置為對測定光垂直而進行測定。

#### [ 實施例 D1 ]

ZnO 粉末 90g、CeO<sub>2</sub> 粉末 6.2g、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 3.8g 所成之原料粉末 100g 中，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，進一步作為分散媒添加甲醇改性醇，成為濃度 30 質量%之漿料。接著，使此漿料置入球磨機，吹入空氣進行濕式混合，成為含氣體之漿料。使此漿料以真空乾燥機在  $80^\circ\text{C}$  將分散媒氣化，接著進行乾式碎解，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成以製造多孔質燒結體顆粒 (ZnO 蒸鍍材)。此

燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 12。

〔實施例 D2〕

於與實施例 D1 同樣之原料粉末 100g 中，添加有機發泡劑及無機發泡劑，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，進一步作為分散媒添加甲醇改性醇，成為濃度 30 質量%之漿料（黏度 200~4000cps）。作為有機發泡劑使用偶氮雙甲醯胺及二亞硝基五亞甲基四胺，作為無機發泡劑使用碳酸鹽。再將此含發泡劑漿料置入球磨機，進行濕式混合後，以真空乾燥機，80℃下使分散媒氣化，接著進行乾式碎解，得到平均粒徑 200 $\mu$ m 之多孔質造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成以製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 12。

〔實施例 D3〕

於與實施例 D1 同樣之原料粉末 100g 中，添加燒成時揮發分解之添加劑，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，進一步作為分散媒添加甲醇改性醇，成為濃度 30 質量%之漿料（黏度 200~4000cps）。作為燒成時揮發分解之添加劑，使用聚乙烯醇縮丁醛 20 質量%。再將此含添加劑之漿料置入球磨機進行濕式混合後，以真空乾燥機，80℃下使分散媒氣化，接著進行乾式碎解，得到平均粒徑 200 $\mu$ m 之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體

燒成後令添加劑揮發分解，製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 12。

〔實施例 D4〕

作為燒成時揮發分解之添加劑，使用粒徑  $50\mu\text{m}$  之澱粉 20 質量%以外，與實施例 D3 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 12。

〔實施例 D5〕

使用與實施例 D1 同樣之原料粉末，篩選 ZnO 粉末，為含於平均粒徑  $60\mu\text{m}$  及粒度分佈  $55\sim 65\mu\text{m}$  範圍內之 ZnO 粉末。於含此 ZnO 粉末之原料粉末中，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，作為有機溶劑添加甲醇改性醇 30 質量%，將彼等混合調製 ZnO 粉末濃度為 30 質量%之漿料。接著使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成以製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 12。

〔比較例 D1〕

使用與實施例 D1 同樣之原料粉末，除不對漿料進行導入空氣、發泡劑添加、燒成時揮發分解之添加劑之使用

任一者外，與實施例 D1 同樣地調製漿料，使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成而製造燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 12。

〔比較例 D2〕

使用於 ZnO 粉末 93.8g 中，添加  $\text{CeO}_2$  粉末 6.2g、不添加  $\text{B}_2\text{O}_3$  粉末之原料粉末以外，與實施例 D1 同樣地調製漿料，使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成而製造燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 12。

〔比較例 D3〕

使用不添加  $\text{CeO}_2$  粉末及  $\text{B}_2\text{O}_3$  粉末之 ZnO 粉末 100g 以外，與實施例 D1 同樣地調製漿料，使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成而製造燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 12。

〔蒸鍍試驗 D〕

使用實施例 D1~D5 之 ZnO 蒸鍍材、比較例 D1~D3 之 ZnO 蒸鍍材，進行蒸鍍試驗 D。於電子束蒸鍍裝置之爐

床（直徑 50mm、深度 25mm）中裝設樣本之蒸鍍材，調整為到達真空度  $2.66 \times 10^{-4} \text{Pa}$  ( $2.0 \times 10^{-6} \text{Torr}$ )、 $\text{O}_2$  分壓  $1.33 \times 10^{-2} \text{Pa}$  ( $1.0 \times 10^{-4} \text{Torr}$ ) 之環境，照射加速電壓 10kV、束掃描區域約 40mm  $\phi$  之電子束，加熱 ZnO 蒸鍍材，形成 ZnO 膜。蒸發速度為經由於爐床之斜上方設置之水晶子膜厚監測器而測定。此結果如表 13。

表 12、表 13 所示般，實施例 D1~D5 之蒸發速度為較比較例 D1 大。比較例 D2~D3 之蒸發速度雖為與為實施例 D5 同程度，比電阻大、導電性低。

#### [ 耐濕性試驗 D ]

對實施例 D1~D5、比較例 D1、3 之試料，進行耐濕試驗 D。耐濕性試驗 D 在濕度 60%、溫度 90°C 之環境至 2000 小時為止進行測定。測定各小時之膜的比電阻。此結果如表 14。

表 14 所示般，使用含 Ce 及 B 之 ZnO 蒸鍍材所成膜的 ZnO 膜之耐濕性與無添加之 ZnO 膜相比，比電阻劣化率低數倍。此為顯示含 Ce 及 B 之 ZnO 膜為數倍安定。

#### [ 實施例 D6~D8 ]

以使成 Ce 含量 0.2 質量%、B 含量 0.1 質量%、氣孔率 9~30% 之方式調整以外，與實施例 D1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

[ 實施例 D9 ~ D11 ]

以使成 Ce 含量 14.9 質量%、B 含量 10 質量%、氣孔率 10 ~ 33% 之方式調整以外，與實施例 D1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒 ( ZnO 蒸鍍材 ) 。

[ 比較例 D4 ]

以使氣孔率成爲 2% 之方式調整以外，與實施例 D6 ~ D8 同樣地製造多孔質燒結體顆粒 ( ZnO 蒸鍍材 ) 。

[ 比較例 D5 ]

以使氣孔率成爲 2% 之方式調整以外，與實施例 D9 ~ D11 同樣地製造多孔質燒結體顆粒 ( ZnO 蒸鍍材 ) 。

[ 比較例 D6 ~ D9 ]

Ce 含量 20 質量%、B 含量 15 質量%、氣孔率 2 ~ 31% 之方式調整以外，與實施例 D1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒 ( ZnO 蒸鍍材 ) 。

對實施例 D6 ~ D11、比較例 D4 ~ D9 之試料，進行蒸鍍試驗 D。此結果如表 15。表 15 所示般，實施例 D6 ~ D11 之 ZnO 蒸鍍材之蒸發速度爲如同表 12 較比較例 D 快、且比電阻亦優。另外，氣孔率小之比較例 D4、5、9 之蒸發速度爲 14.0 ~ 14.5，大幅降低。Ce 含量及 B 含量多之比較例 D6 ~ D9 爲 ZnO 膜的比電阻相當大、透過率大幅降低。

〔表 12〕

使用添加  $\text{CeO}_2$  : 6.2% ( Ce : 5.1% ) 、  $\text{B}_2\text{O}_3$  : 2.8% ( B : 1.0% ) 的 ZnO 蒸鍍材之蒸鍍試驗 D 結果

	原料粉末 (質量%)	漿料	ZnO 蒸鍍材		
			氣孔率	氣孔徑	結晶 粒徑
實施例 D1	ZnO : 90%	含氣體之漿料	17.9%	25	53
實施例 D2	CeO <sub>2</sub> : 6.2%	含發泡劑漿料	24.7%	32	49
實施例 D3	(Ce : 5.1%)	含添加劑之漿料	28.1%	39	42
實施例 D4	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3.8%	含添加劑之漿料	30.4%	54	37
實施例 D5	(B : 1.0%)	粒度分佈調整漿料	10.9%	15	60
比較例 D1	同上	不調整漿料	1.8%	5	118
比較例 D2	ZnO : 93.8% CeO <sub>2</sub> : 6.2%	含氣體之漿料	17.9%	22	45
比較例 D3	ZnO 單獨 Ce、B 無添加	含氣體之漿料	17.2%	23	43

(註) 氣孔率為 %、氣孔徑為平均氣孔徑  $\mu\text{m}$ 、結晶粒徑為平均結晶粒徑  $\mu\text{m}$

〔表 13〕

	蒸發速度			蒸發速度之比	ZnO 膜	
	20mA	60mA	100mA		比電阻	可見光透過率
實施例 D1	6.7	17.5	32.1	1.3	$4.5 \times 10^{-4}$	88
實施例 D2	8.3	24.1	37.7	1.5	$4.4 \times 10^{-4}$	88
實施例 D3	8.2	24.9	45.7	1.9	$4.5 \times 10^{-4}$	87
實施例 D4	9.8	26.8	48.1	2.0	$4.7 \times 10^{-4}$	87
實施例 D5	5.4	18.3	26.7	1.1	$4.9 \times 10^{-4}$	88
比較例 D1	5.4	15.4	24.5	1	$4.6 \times 10^{-4}$	87
比較例 D2	6.2	17.1	28.4	1.2	$8.1 \times 10^{-4}$	89
比較例 D3	6.0	17.0	28.3	1.2	$2.3 \times 10^{-2}$	92

(註) 蒸發速度為 A/sec、比電阻為  $\Omega \cdot \text{cm}$ 、可見光透過率為 %

蒸發速度之比為相對於 100mA 的比較例 D1 之蒸發速度的比

〔表 14〕

## 耐濕性試驗 D 結果

	比電阻	比電阻劣化率		
	成膜後 (0 Hr)	500Hr 後	100Hr 後	2000Hr 後
實施例 D1	1	1.01	1.02	1.04
實施例 D2	1	1.03	1.03	1.04
實施例 D3	1	1.02	1.06	1.08
實施例 D4	1	1.02	1.04	1.06
實施例 D5	1	1.02	1.03	1.05
比較例 D1	1	1.02	1.03	1.05
比較例 D3	1	1.29	1.38	1.49

(註) 比電阻劣化率表示使成膜後為 1 時的變化率。

〔 表 15 〕

	ZnO 蒸鍍材			蒸發速度	ZnO 膜	
	Ce	B	氣孔率	60mA	比電阻	透過率
實施例 D6	0.2	0.1	9	19.2	$6.0 \times 10^{-4}$	89
實施例 D7			16	19.5	$6.1 \times 10^{-4}$	88
實施例 D8			30	28.1	$6.3 \times 10^{-4}$	89
比較例 D4			2	14.5	$6.4 \times 10^{-4}$	88
實施例 D9	14.9	10	10	17.8	$8.3 \times 10^{-4}$	84
實施例 D10			17	18.2	$8.2 \times 10^{-4}$	85
實施例 D11			33	24.3	$8.6 \times 10^{-4}$	85
比較例 D5			2	14.0	$8.9 \times 10^{-4}$	84
比較例 D6	20	15	7	15.9	$1.3 \times 10^{-2}$	82
比較例 D7			16	17.7	$1.6 \times 10^{-2}$	82
比較例 D8			31	21.8	$1.4 \times 10^{-2}$	82
比較例 D9			2	14.5	$1.8 \times 10^{-2}$	81
比較例 D3	0	0	1.8	14.5	$2.4 \times 10^{-2}$	90

( 註 ) 氣孔率為 %、氣孔徑為平均氣孔徑  $\mu\text{m}$ 、結晶粒徑為平均結晶粒徑  $\mu\text{m}$   
蒸發速度為 A/sec、比電阻為  $\Omega \cdot \text{cm}$ 、透過率為可見光透過率 %

## 〔 實施例 E 〕

以下，一併說明本樣態之實施例 E 群與比較例 E 群。  
各實施例 E 及比較例 E 中，使用市售之 ZnO 粉末、 $\text{La}_2\text{O}_3$  粉末、 $\text{B}_2\text{O}_3$  粉末、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  粉末、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  粉末。  
任何粉末皆純度 99% 以上、平均粒徑 0.3。

在任何情況於漿料調製，使用球磨機（使用直徑 5~20mm 之耐龍塗敷不鏽鋼球），進行 24 小時濕式混合。在

任何情況，作為成形裝置使用一軸成形加壓裝置， $100\text{kgf/cm}^2$  ( $9.8\text{MPa}$ ) 之壓力下，成形為外徑  $6.7\text{mm}\phi$ 、厚度  $2.0\text{mm}$ 。將此成形體置入電氣爐，大氣中  $1300^\circ\text{C}$  下，進行 3 小時燒成，成為燒結體顆粒。

實施例 E 及比較例 E 中，氣孔率經取代法進行測定。平均氣孔徑及結晶粒徑之測定係經 SEM (掃描電子顯微鏡) 進行。蒸發速度係經由設置於爐床斜上方的水晶子膜厚監測器而測定。比電阻係使用作為測定器之三菱化學股份公司的商品名 Loresta (HP 型、MCP-T410、探針為直列  $1.5\text{mmpitch}$ )，環境在  $25^\circ\text{C}$  經外加定電流以 4 端子 4 探針法而測定。可見光透過率為使用作為測定器之股份公司日立製作所之分光光度計 U-4000，關於可見光波長域 ( $380\sim 780\text{nm}$ )，使成膜後基板設置為對測定光垂直而進行測定。

#### [ 實施例 E1 ]

ZnO 粉末  $90.4\text{g}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  粉末  $5.8\text{g}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  粉末  $3.8\text{g}$  所成之原料粉末  $100\text{g}$  中，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，進一步作為分散媒添加甲醇改性醇，成為濃度 30 質量%之漿料。接著，使此漿料置入球磨機，吹入空氣進行濕式混合，成為含氣體之漿料。使此漿料以真空乾燥機在  $80^\circ\text{C}$  將分散媒氣化，接著進行乾式碎解，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成以製造多孔質燒結體顆粒 (ZnO 蒸鍍材)。此

燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 16。

[ 實施例 E2 ]

ZnO 粉末 91.4g、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 5.8g、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 2.8g 所成之原料粉末 100g 中，添加有機發泡劑及無機發泡劑，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，進一步作為分散媒添加甲醇改性醇，成為濃度 30 質量%之漿料（黏度 200~4000cps）。作為有機發泡劑使用偶氮雙甲醯胺及二亞硝基五亞甲基四胺，作為無機發泡劑使用碳酸鹽。再將此含發泡劑漿料置入球磨機，進行濕式混合後，以真空乾燥機，80℃下使分散媒氣化，接著進行乾式碎解，得到平均粒徑 200μm 之多孔質造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成以製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 16。

[ 實施例 E3 ]

ZnO 粉末 91.4g、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 5.8g、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 2.8g 所成之原料粉末 100g 中，添加燒成時揮發分解之添加劑，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，進一步作為分散媒添加甲醇改性醇，成為濃度 30 質量%之漿料（黏度 200~4000cps）。作為燒成時揮發分解之添加劑，使用聚乙烯醇縮丁醛 20 質量%。再將此含添加劑之漿料置入球磨機進行濕式混合後，以真空乾燥機，80℃下使分散媒氣化

，接著進行乾式碎解，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成後令添加劑揮發分解，製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 16。

[ 實施例 E4 ]

使用 ZnO 粉末 91.2g、 $\text{La}_2\text{O}_3$  粉末 5.8g、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  粉末 3.0g 所成之原料粉末 100g，作為燒成時揮發分解之添加劑，使用粒徑  $50\mu\text{m}$  之澱粉 20 質量%以外，與實施例 E3 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 16。

[ 實施例 E5 ]

使用與實施例 E1 同樣之原料粉末，篩選 ZnO 粉末，為含於平均粒徑  $60\mu\text{m}$  及粒度分佈  $55\sim 65\mu\text{m}$  範圍內之 ZnO 粉末。於含此 ZnO 粉末之原料粉末中，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，作為有機溶劑添加甲醇改性醇 30 質量%，將彼等混合調製 ZnO 粉末濃度為 30 質量%之漿料。接著使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成以製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 16。

[ 比較例 E1 ]

使用與實施例 E1 同樣之原料粉末，除不對漿料進行導入空氣、發泡劑添加、燒成時揮發分解之添加劑之使用任一者外，與實施例 E1 同樣地調製漿料，使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成而製造燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 16。

〔比較例 E2〕

使用於 ZnO 粉末 95.2g 中，添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  粉末 5.8g、不添加第二添加元素之氧化物粉末的原料粉末以外，與實施例 E1 同樣地調製漿料，使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成而製造燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 16。

〔比較例 E3〕

使用不添加第一添加元素的  $\text{LaO}_2$  粉末及第二添加元素之氧化物粉末的 ZnO 粉末以外，與實施例 E1 同樣地調製漿料，使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成而製造燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 16。

## 〔蒸鍍試驗 E〕

使用實施例 E1~E5 之 ZnO 蒸鍍材、比較例 E1~E3 之 ZnO 蒸鍍材，進行蒸鍍試驗 E。於電子束蒸鍍裝置之爐床（直徑 50mm、深度 25mm）中裝設樣本之蒸鍍材，調整為到達真空度  $2.66 \times 10^{-4} \text{Pa}$ （ $2.0 \times 10^{-6} \text{Torr}$ ）、 $\text{O}_2$  分壓  $1.33 \times 10^{-2} \text{Pa}$ （ $1.0 \times 10^{-4} \text{Torr}$ ）之環境，照射加速電壓 10kV、束掃描區域約 40mm $\phi$  之電子束，加熱 ZnO 蒸鍍材，形成 ZnO 膜。蒸發速度為經由於爐床之斜上方設置之水晶子膜厚監測器而測定。此結果如表 17。

表 16、表 17 所示般，實施例 E1~E5 之蒸發速度為較比較例 E1 大。比較例 E2~E3 之蒸發速度雖為與實施例 E5 同程度，但比電阻大、導電性低。

## 〔耐濕性試驗 E〕

對實施例 E1~E5、比較例 E1、3 之試料，進行耐濕試驗 E。耐濕性試驗 E 在濕度 60%、溫度 90℃ 之環境至 2000 小時為止進行測定。測定各小時之膜的比電阻。此結果如表 18。

表 18 所示般，使用同時含 La 與 B、Al、Ga、Sc 的 ZnO 蒸鍍材所成膜之 ZnO 膜的耐濕性，與不添加此等之元素的 ZnO 膜相比，比電阻劣化率低數倍。此為顯示含 La 及 B、Al、Ga、Sc 之 ZnO 膜為數倍安定。

## 〔實施例 E6~E8〕

使成爲 La 含量 0.2 質量%、B 含量 0.1 質量%、氣孔率 10~28%之方式調整以外，與實施例 E1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

〔實施例 E9~E11〕

使成爲 La 含量 14.9 質量%、Al 含量 10 質量%、氣孔率 8~32%之方式調整以外，與實施例 E1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

〔比較例 E4〕

以使氣孔率成爲 2%之方式調整以外，與實施例 E6~E8 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

〔比較例 E5〕

以使氣孔率成爲 2%之方式調整以外，與實施例 E9~E11 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

〔比較例 E6~E9〕

La 含量 20 質量%、Ga 含量 15 質量%、氣孔率 2~30%之方式調整以外，與實施例 E1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

對實施例 E6~E11、比較例 E4~E9 之試料，進行蒸鍍試驗 E。此結果如表 19。表 19 所示般，實施例 E6~

E11 之 ZnO 蒸鍍材之蒸發速度為如同表 16 係較比較例 E 快、且比電阻亦優。另外，氣孔率小之比較例 E4、5、9 之蒸發速度為 13.0~14.1，大幅降低。La 含量及 Ga 含量多之比較例 E6~E9 為 ZnO 膜的比電阻相當大、透過率大幅降低。

〔 表 16 〕

	原料粉末 (質量%)	漿料	ZnO 蒸鍍材		
			氣孔率	氣孔徑	結晶 粒徑
實施例 E1	ZnO90.4%, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.8%, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.8% (La : 4.9%) , (B : 1.2%)	氣體含有 漿料	16.3%	23	60
實施例 E2	ZnO91.4%, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.8%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.8% (La : 4.9%) , (Al : 1.5%)	發泡劑含有 漿料	26.7%	34	52
實施例 E3	ZnO91.4%, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.8%, Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.8% (La : 4.9%) , (Ga : 2.3%)	添加劑含有 漿料	30.9%	45	51
實施例 E4	ZnO91.2%, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.8%, Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.0% (La : 4.9%) , (Sc : 2.0%)	添加劑含有 漿料	31.6%	64	45
實施例 E5	ZnO90.4%, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.8%, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.8% (La : 4.9%) , (B : 1.2%)	粒度分佈調整 漿料	9.8%	23	57
比較例 E1	ZnO90.4%, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.8%, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.8% (La : 4.9%) , (B : 1.2%)	漿料 無調整	2.2%	5	89
比較例 E2	ZnO95.2%, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.8% (La : 4.9%)	氣體含有 漿料	18.6%	21	50
比較例 E3	ZnO 單獨、 第二添加元素無添加	氣體含有 漿料	17.2%	23	43

( 註 ) 氣孔率為 %、氣孔徑為平均氣孔徑  $\mu\text{m}$ 、結晶粒  
徑為平均結晶粒徑  $\mu\text{m}$

〔表 17〕

	蒸發速度			蒸發速度之比	ZnO膜	
	20 mA	60 mA	100 mA		比電阻	可見光透過率
實施例E1	6.2	17.9	31.0	1.4	$8.2 \times 10^{-4}$	90
實施例E2	8.5	24.3	36.6	1.7	$7.4 \times 10^{-4}$	90
實施例E3	8.7	24.8	43.1	2.0	$7.2 \times 10^{-4}$	89
實施例E4	9.2	25.3	45.9	2.1	$6.8 \times 10^{-4}$	89
實施例E5	5.4	17.7	24.8	1.1	$8.1 \times 10^{-4}$	90
比較例E1	4.8	12.8	21.8	1		90
比較例E2	6.1	17.2	28.5	1.3	$8.4 \times 10^{-4}$	91
比較例E3	6.0	17.0	28.3	1.3	$2.3 \times 10^{-2}$	92

(註) 蒸發速度為 A/sec、比電阻為  $\Omega \cdot \text{cm}$ 、可見光透過率為 %

蒸發速度之比為對於 100mA 的比較例 E1 之蒸發速度之比

〔表 18〕

## 耐濕性試驗 E 結果

	比電阻	比電阻劣化率		
	成膜後 (0 Hr)	500Hr後	100Hr後	2000Hr後
實施例E1	1	1.03	1.05	1.08
實施例E2	1	1.03	1.05	1.07
實施例E3	1	1.04	1.07	1.09
實施例E4	1	1.03	1.06	1.08
實施例E5	1	1.04	1.05	1.07
比較例E1	1	1.03	1.05	1.09
比較例E3	1	1.29	1.38	1.49

(註) 比電阻劣化率表示使成膜後為 1 時的變化率。

〔表 19〕

	ZnO蒸鍍材		氣孔率	蒸發速度 60mA	ZnO膜	
	La				比電阻	透過率
實施例E6	0.2	B 0.1	10	19.1	$7.4 \times 10^{-4}$	89
實施例E7			15	19.3	$7.6 \times 10^{-4}$	88
實施例E8			28	27.4	$7.9 \times 10^{-4}$	88
比較例E4			2	14.1	$7.7 \times 10^{-4}$	88
實施例E9	14.9	Al 10	8	16.9	$9.9 \times 10^{-4}$	86
實施例E10			14	17.4	$9.5 \times 10^{-4}$	85
實施例E11			32	23.1	$9.3 \times 10^{-4}$	86
比較例E5			2	14.2	$8.9 \times 10^{-4}$	85
比較例E6	20	Ga 15	5	16.2	$1.4 \times 10^{-2}$	83
比較例E7			16	17.3	$1.5 \times 10^{-2}$	84
比較例E8			30	22.1	$1.8 \times 10^{-2}$	83
比較例E9			2	14.7	$1.9 \times 10^{-2}$	82
比較例E3	0	0	1.8	14.5	$2.4 \times 10^{-2}$	90

(註) 氣孔率為%、氣孔徑為平均氣孔徑  $\mu\text{m}$ 、結晶粒徑為平均結晶粒徑  $\mu\text{m}$   
蒸發速度為  $\text{A}/\text{sec}$ 、比電阻為  $\Omega \cdot \text{cm}$ 、透過率為可見光透過率%

## 〔實施例 F〕

以下，一併說明本樣態之實施例 F 群與比較例 F 群。各實施例 F 及比較例 F 中，使用市售之 ZnO 粉末、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末、 $\text{B}_2\text{O}_3$  粉末、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  粉末、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  粉末。任何粉末皆純度 99% 以上，且平均粒徑為  $0.3 \mu\text{m}$ 。

在任何情況於漿料調製，使用球磨機（使用直徑 5~20mm 之耐龍塗敷不鏽鋼球），進行 24 小時濕式混合。在

任何情況，作為成形裝置使用一軸成形加壓裝置， $100\text{kgf/cm}^2$  ( $9.8\text{MPa}$ ) 之壓力下，成形為外徑  $6.7\text{mm}\phi$ 、厚度  $2.0\text{mm}$ 。將此成形體置入電氣爐，大氣中  $1300^\circ\text{C}$  下，進行 3 小時燒成，成為燒結體顆粒。

實施例 F 及比較例 F 中，氣孔率經取代法進行測定。平均氣孔徑及結晶粒徑之測定係經 SEM (掃描電子顯微鏡) 進行。蒸發速度係經由設置於爐床斜上方的水晶子膜厚監測器而測定。比電阻係使用作為測定器之三菱化學股份公司的商品名 Loresta (HP 型、MCP-T410、探針為直列  $1.5\text{mmpitch}$ )，環境在  $25^\circ\text{C}$  經外加定電流以 4 端子 4 探針法而測定。可見光透過率為使用作為測定器之股份公司日立製作所之分光光度計 U-4000，關於可見光波長域 ( $380\sim 780\text{nm}$ )，使成膜後基板設置為對測定光垂直而進行測定。

#### [ 實施例 F1 ]

ZnO 粉末  $91.2\text{g}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末  $5.0\text{g}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  粉末  $3.8\text{g}$  所成之原料粉末  $100\text{g}$  中，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，進一步作為分散媒添加甲醇改性醇，成為濃度 30 質量%之漿料。接著，使此漿料置入球磨機，吹入空氣進行濕式混合，成為含氣體之漿料。使此漿料以真空乾燥機在  $80^\circ\text{C}$  將分散媒氣化，接著進行乾式碎解，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成以製造多孔質燒結體顆粒 (ZnO 蒸鍍材)。此

燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 20。

[ 實施例 F2 ]

ZnO 粉末 92.2g、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 5.0g、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 2.8g 所成之原料粉末 100g 中，添加有機發泡劑及無機發泡劑，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，進一步作為分散媒添加甲醇改性醇，成為濃度 30 質量%之漿料（黏度 200~4000cps）。作為有機發泡劑使用偶氮雙甲醯胺及二亞硝基五亞甲基四胺，作為無機發泡劑使用碳酸鹽。再將此含發泡劑漿料置入球磨機，進行濕式混合後，以真空乾燥機，80℃下使分散媒氣化，接著進行乾式碎解，得到平均粒徑 200μm 之多孔質造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成以製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 20。

[ 實施例 F3 ]

ZnO 粉末 92.2g、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 5.0g、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 2.8g 所成之原料粉末 100g 中，添加燒成時揮發分解之添加劑，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，進一步作為分散媒添加甲醇改性醇，成為濃度 30 質量%之漿料（黏度 200~4000cps）。作為燒成時揮發分解之添加劑，使用聚乙烯醇縮丁醛 20 質量%。再將此含添加劑之漿料置入球磨機進行濕式混合後，以真空乾燥機，80℃下使分散媒氣化

，接著進行乾式碎解，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成後令添加劑揮發分解，製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 20。

[ 實施例 F4 ]

使用由 ZnO 粉末 92.0g、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末 5.0g、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  粉末 3.0g 所成之原料粉末 100g，作為燒成時揮發分解之添加劑，使用粒徑  $50\mu\text{m}$  之澱粉 20 質量%以外，與實施例 F3 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 20。

[ 實施例 F5 ]

使用與實施例 F1 同樣之原料粉末，篩選 ZnO 粉末，為含於平均粒徑  $60\mu\text{m}$  及粒度分佈  $55\sim 65\mu\text{m}$  範圍內之 ZnO 粉末。於含此 ZnO 粉末之原料粉末中，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，作為有機溶劑添加甲醇改性醇 30 質量%，將彼等混合調製 ZnO 粉末濃度為 30 質量%之漿料。接著使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成以製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 20。

[ 比較例 F1 ]

使用與實施例 F1 同樣之原料粉末，除不對漿料進行導入空氣、發泡劑添加、燒成時揮發分解之添加劑之使用任一者外，與實施例 F1 同樣地調製漿料，使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成而製造燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 20。

[ 比較例 F2 ]

使用於 ZnO 粉末 95g 中，添加  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末 5.0g，不添加第二添加元素之氧化物粉末的原料粉末以外，與實施例 F1 同樣地調製漿料，使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成而製造燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 20。

[ 比較例 F3 ]

使用不添加第一添加元素的  $\text{YO}_2$  粉末及第二添加元素之氧化物粉末的 ZnO 粉末以外，與實施例 F1 同樣地調製漿料，使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成而製造燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 20。

## 〔蒸鍍試驗 F〕

使用實施例 F1~F5 之 ZnO 蒸鍍材、比較例 F1~F3 之 ZnO 蒸鍍材，進行蒸鍍試驗 F。於電子束蒸鍍裝置之爐床（直徑 50mm、深度 25mm）中裝設樣本之蒸鍍材，調整為到達真空度  $2.66 \times 10^{-4} \text{Pa}$  ( $2.0 \times 10^{-6} \text{Torr}$ )、 $\text{O}_2$  分壓  $1.33 \times 10^{-2} \text{Pa}$  ( $1.0 \times 10^{-4} \text{Torr}$ ) 之環境，照射加速電壓 10kV、束掃描區域約 40mm  $\phi$  之電子束，加熱 ZnO 蒸鍍材，形成 ZnO 膜。蒸發速度為經由於爐床之斜上方設置之水晶子膜厚監測器而測定。此結果如表 21。

表 20、表 21 所示般，實施例 F1~F5 之蒸發速度為較比較例 F1 大。比較例 F2~F3 之蒸發速度雖為與實施例 F5 同程度，比電阻大、導電性低。

## 〔耐濕性試驗 F〕

對實施例 F1~F5、比較例 F1、3 之試料，進行耐濕試驗 F。耐濕性試驗 F 在濕度 60%、溫度 90℃ 之環境至 2000 小時為止進行測定。測定各小時之膜的比電阻。此結果如表 22。

表 22 所示般，使用同時含 Y 與 B、Al、Ga、Sc 的 ZnO 蒸鍍材所成膜之 ZnO 膜的耐濕性，與不添加此等之元素的 ZnO 膜相比，比電阻劣化率低數倍。此為顯示含 Y 及 B、Al、Ga、Sc 的 ZnO 膜係為數倍安定。

## 〔實施例 F6~F8〕

以使成爲 Y 含量 0.2 質量%、B 含量 0.1 質量%、氣孔率 9~30%之方式調整以外，與實施例 F1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

[ 實施例 F9~F11 ]

以使成爲 Y 含量 14.9 質量%、Al 含量 10 質量%、氣孔率 9~30%之方式調整以外，與實施例 F1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

[ 比較例 F4 ]

以使氣孔率成爲 2%之方式調整以外，與實施例 F6~F8 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

[ 比較例 F5 ]

以使氣孔率成爲 2%之方式調整以外，與實施例 F9~F11 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

[ 比較例 F6~F9 ]

Y 含量 20 質量%、Ga 含量 15 質量%、氣孔率 5~29%之方式調整以外，與實施例 F1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

對實施例 F6~F11、比較例 F4~F9 之試料，進行蒸鍍試驗 F。此結果如表 23。如表 23 所示般，實施例 F6~F11 之 ZnO 蒸鍍材之蒸發速度爲同表 20 般較比較例 F 快

、且比電阻亦優。另外，氣孔率小之比較例 F4、5、9 之蒸發速度為 14.2~14.4，大幅降低。Ce 含量及 Ga 含量多之比較例 F6~F9 為 ZnO 膜的比電阻相當大、透過率大幅降低。

〔表 20〕

	原料粉末 (質量%)	漿料	ZnO蒸鍍材		
			氣孔率	氣孔徑	結晶 粒徑
實施例F1	ZnO91.2%, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.0%, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.8% (Y : 3.9%) , (B : 1.2%)	氣體含有 漿料	17.5%	25	57
實施例F2	ZnO92.2%, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.0%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.8% (Y : 3.9%) , (Al : 1.5%)	發泡劑含有 漿料	24.8%	34	48
實施例F3	ZnO92.2%, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.0%, Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.8% (Y : 3.9%) , (Ga : 2.3%)	添加劑含有 漿料	27.9%	42	42
實施例F4	ZnO92.0%, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.0%, Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.0% (Y : 3.9%) , (Sc : 2.0%)	添加劑含有 漿料	29.7%	48	34
實施例F5	ZnO91.2%, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.0%, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.8% (Y : 3.9%) , (B : 1.2%)	粒度分佈 調整漿料	9.8%	10	58
比較例F1	ZnO91.2%, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.0%, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.8% (Y : 3.9%) , (B : 1.2%)	漿料 無調整	1.7%	4	92
比較例F2	ZnO95.0%, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.0% (Y : 3.9%)	氣體含有 漿料	17.2%	22	44
比較例F3	ZnO單獨、 第二添加元素無添加	氣體含有 漿料	17.2%	23	43

(註) 氣孔率為%、氣孔徑為平均氣孔徑  $\mu\text{m}$ 、結晶粒  
徑為平均結晶粒徑  $\mu\text{m}$

〔表 21〕

	蒸發速度			蒸發速度之比	ZnO 膜	
	20mA	60mA	100mA		比電阻	可見光透過率
實施例 F1	6.1	17.7	30.7	1.3	$6.8 \times 10^{-4}$	90
實施例 F2	8.2	24.1	36.3	1.5	$6.3 \times 10^{-4}$	89
實施例 F3	8.3	25.0	42.1	1.8	$6.0 \times 10^{-4}$	89
實施例 F4	9.0	26.1	45.8	1.9	$6.1 \times 10^{-4}$	89
實施例 F5	5.8	17.8	25.2	1.1	$6.7 \times 10^{-4}$	90
比較例 F1	5.2	14.7	23.5	1	$6.7 \times 10^{-4}$	90
比較例 F2	5.9	16.8	27.9	1.2	$9.5 \times 10^{-4}$	89
比較例 F3	6.0	17.0	28.3	1.2	$2.3 \times 10^{-2}$	92

(註) 蒸發速度為 A/sec、比電阻為  $\Omega \cdot \text{cm}$ 、可見光透過率為 %

蒸發速度之比為相對於在 100mA 的比較例 F1 之蒸發速度的比

〔表 22〕耐濕性試驗 F 結果

	比電阻	比電阻劣化率		
	成膜後 (0Hr)	500Hr 後	100Hr 後	2000Hr 後
實施例 F1	1	1.03	1.05	1.08
實施例 F2	1	1.03	1.05	1.07
實施例 F3	1	1.04	1.07	1.09
實施例 F4	1	1.03	1.06	1.08
實施例 F5	1	1.04	1.05	1.07
比較例 F1	1	1.03	1.05	1.09
比較例 F3	1	1.29	1.38	1.49

(註) 比電阻劣化率表示使成膜後為 1 時的變化率。

〔表 23〕

	ZnO 蒸鍍材		蒸發速度 60mA	ZnO 膜		
	Y	氣孔率		比電阻	透過率	
實施例 F6	0.2	B 0.1	9	19.9	$7.1 \times 10^{-4}$	87
實施例 F7			14	20.4	$7.3 \times 10^{-4}$	87
實施例 F8			30	28.8	$7.2 \times 10^{-4}$	88
比較例 F4			2	14.4	$7.4 \times 10^{-4}$	87
實施例 F9	14.9	Al 10	9	17.1	$8.9 \times 10^{-4}$	85
實施例 F10			15	17.9	$9.0 \times 10^{-4}$	85
實施例 F11			30	23.0	$9.1 \times 10^{-4}$	85
比較例 F5			2	14.2	$8.8 \times 10^{-4}$	84
比較例 F6	20	Ga 15	5	15.9	$1.5 \times 10^{-2}$	84
比較例 F7			14	16.7	$1.6 \times 10^{-2}$	84
比較例 F8			29	21.8	$1.2 \times 10^{-2}$	83
比較例 F9			2	14.3	$1.5 \times 10^{-2}$	83
比較例 F3	0	0	1.8	14.5	$2.4 \times 10^{-2}$	90

(註) 氣孔率為 %、氣孔徑為平均氣孔徑  $\mu\text{m}$ 、結晶粒徑為平均結晶粒徑  $\mu\text{m}$   
蒸發速度為 A/sec、比電阻為  $\Omega \cdot \text{cm}$ 、透過率為可見光透過率 %

## 〔實施例 G〕

以下，一併說明本樣態之實施例 G 群與比較例 G 群。各實施例 G 及比較例 G 中，使用市售之 ZnO 粉末、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  粉末、 $\text{B}_2\text{O}_3$  粉末、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  粉末、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  粉末。任何粉末皆純度 99% 以上，平均粒徑為  $0.3 \mu\text{m}$ 。

在任何情況於漿料調製，使用球磨機（使用直徑 5~20mm 之耐龍塗敷不鏽鋼球），進行 24 小時濕式混合。在

任何情況，作為成形裝置使用一軸成形加壓裝置， $100\text{kgf/cm}^2$  ( $9.8\text{MPa}$ ) 之壓力下，成形為外徑  $6.7\text{mm}\phi$ 、厚度  $2.0\text{mm}$ 。將此成形體置入電氣爐，大氣中  $1300^\circ\text{C}$  下，進行 3 小時燒成，成為燒結體顆粒。

實施例 G 及比較例 G 中，氣孔率經取代法進行測定。平均氣孔徑及結晶粒徑之測定係經 SEM (掃描電子顯微鏡) 進行。蒸發速度係經由設置於爐床斜上方的水晶子膜厚監測器而測定。比電阻係使用作為測定器之三菱化學股份公司的商品名 Loresta (HP 型、MCP-T410、探針為直列  $1.5\text{mmpitch}$ )，環境在  $25^\circ\text{C}$  經外加定電流以 4 端子 4 探針法而測定。可見光透過率為使用作為測定器之股份公司日立製作所之分光光度計 U-4000，關於可見光波長域 ( $380\sim 780\text{nm}$ )，使成膜後基板設置為對測定光垂直而進行測定。

#### [ 實施例 G1 ]

ZnO 粉末  $91.2\text{g}$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  粉末  $5.0\text{g}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  粉末  $3.8\text{g}$  所成之原料粉末  $100\text{g}$  中，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，進一步作為分散媒添加甲醇改性醇，成為濃度 30 質量%之漿料。接著，使此漿料置入球磨機，吹入空氣進行濕式混合，成為含氣體之漿料。使此漿料以真空乾燥機在  $80^\circ\text{C}$  將分散媒氣化，接著進行乾式碎解，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成以製造多孔質燒結體顆粒 (ZnO 蒸鍍材)。此

燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 24。

[ 實施例 G2 ]

ZnO 粉末 92.2g、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 粉末 5.0g、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 2.8g 所成之原料粉末 100g 中，添加有機發泡劑及無機發泡劑，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，進一步作為分散媒添加甲醇改性醇，成為濃度 30 質量%之漿料（黏度 200~4000cps）。作為有機發泡劑使用偶氮雙甲醯胺及二亞硝基五亞甲基四胺，作為無機發泡劑使用碳酸鹽。再將此含發泡劑漿料置入球磨機，進行濕式混合後，以真空乾燥機，80℃下使分散媒氣化，接著進行乾式碎解，得到平均粒徑 200μm 之多孔質造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成以製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 24。

[ 實施例 G3 ]

ZnO 粉末 92.2g、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 粉末 5.0g、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 2.8g 所成之原料粉末 100g 中，添加燒成時揮發分解之添加劑，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，進一步作為分散媒添加甲醇改性醇，成為濃度 30 質量%之漿料（黏度 200~4000cps）。作為燒成時揮發分解之添加劑，使用聚乙烯醇縮丁醛 20 質量%。再將此含添加劑之漿料置入球磨機進行濕式混合後，以真空乾燥機，80℃下使分散媒氣化

，接著進行乾式碎解，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成後令添加劑揮發分解，製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 24。

[ 實施例 G4 ]

使用由 ZnO 粉末 92.0g、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  粉末 5.0g、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  粉末 3.0g 所成之原料粉末 100g，作為燒成時揮發分解之添加劑，使用粒徑  $50\mu\text{m}$  之澱粉 20 質量%以外，與實施例 G3 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 24。

[ 實施例 G5 ]

使用與實施例 G1 同樣之原料粉末，篩選 ZnO 粉末，為含於平均粒徑  $60\mu\text{m}$  及粒度分佈  $55\sim 65\mu\text{m}$  範圍內之 ZnO 粉末。於含此 ZnO 粉末之原料粉末中，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，作為有機溶劑添加甲醇改性醇 30 質量%，將彼等混合調製 ZnO 粉末濃度為 30 質量%之漿料。接著使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成以製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 24。

[ 比較例 G1 ]

使用與實施例 G1 同樣之原料粉末，除不對漿料進行導入空氣、發泡劑添加、燒成時揮發分解之添加劑之使用任一者外，與實施例 G1 同樣地調製漿料，使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成而製造燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 24。

[ 比較例 G2 ]

使用於 ZnO 粉末 95g 中，添加  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  粉末 5.0g、不添加第二添加元素之氧化物粉末的原料粉末以外，與實施例 G1 同樣地調製漿料，使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成而製造燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 24。

[ 比較例 G3 ]

使用不添加第一添加元素及第二添加元素之氧化物粉末的 ZnO 粉末 100g 以外，與實施例 G1 同樣地調製漿料，使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑  $200\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成而製造燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。此燒結體之氣孔率、平均氣孔徑、平均結晶粒徑如表 24。

## 〔蒸鍍試驗 G〕

使用實施例 G1~G5 之 ZnO 蒸鍍材、比較例 G1~G3 之 ZnO 蒸鍍材，進行蒸鍍試驗 G。於電子束蒸鍍裝置之爐床（直徑 50mm、深度 25mm）中裝設樣本之蒸鍍材，調整為到達真空度  $2.66 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ （ $2.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ）、 $\text{O}_2$  分壓  $1.33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ （ $1.0 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ ）之環境，照射加速電壓 10kV、束掃描區域約 40mm  $\phi$  之電子束，加熱 ZnO 蒸鍍材，形成 ZnO 膜。蒸發速度為經由於爐床之斜上方設置之水晶子膜厚監測器而測定。此結果如表 25。

表 24、表 25 所示般，實施例 G1~G5 之蒸發速度為較比較例 G1 大。比較例 G2~G3 之蒸發速度雖為與實施例 G5 同程度，但比電阻大、導電性低。

## 〔耐濕性試驗 G〕

對實施例 G1~G5、比較例 G1、3 之試料，進行耐濕試驗 G。耐濕性試驗 G 在濕度 60%、溫度 90°C 之環境至 2000 小時為止進行測定。測定各小時之膜的比電阻。此結果如表 26。

表 26 所示般，使用含 Pr 及 B、Al、Ga、Sc 的 ZnO 蒸鍍材所成膜之 ZnO 膜的耐濕性與無添加之 ZnO 膜相比，比電阻劣化率低數倍。此為顯示含 Pr 及 B、Al、Ga、Sc 的 ZnO 膜係為數倍安定。

## 〔實施例 G6~G8〕

Pr 含量 0.2 質量%、B 含量 0.1 質量%、氣孔率 10~31%之方式調整以外，與實施例 G1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒 (ZnO 蒸鍍材)。

[ 實施例 G9~G11 ]

以使成爲 Pr 含量 14.9 質量%、Al 含量 10 質量%、氣孔率 9~32%之方式調整以外，與實施例 G1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒 (ZnO 蒸鍍材)。

[ 比較例 G4 ]

以使氣孔率成爲 2%之方式調整以外，與實施例 G6~G8 同樣地製造多孔質燒結體顆粒 (ZnO 蒸鍍材)。

[ 比較例 G5 ]

以使氣孔率成爲 2%之方式調整以外，與實施例 G9~G11 同樣地製造多孔質燒結體顆粒 (ZnO 蒸鍍材)。

[ 比較例 G6~G9 ]

以使成爲 Pr 含量 20 質量%、Ga 含量 15 質量%、氣孔率 2~31%之方式調整以外，與實施例 G1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒 (ZnO 蒸鍍材)。

對實施例 G6~G11、比較例 G4~G9 之試料，進行蒸鍍試驗 G。此結果如表 27。表 27 所示般，實施例 G6~

G11 之 ZnO 蒸鍍材之蒸發速度為同表 24 較比較例 G 快、且比電阻亦優。另外，氣孔率小之比較例 G4、5、9 之蒸發速度為 14.2~14.4，大幅降低。Pr 含量及 Ga 含量多之比較例 G6~G9 為 ZnO 膜的比電阻相當大、透過率大幅降低。

〔表 24〕

	原料粉末 (質量%)	漿料	ZnO 蒸鍍材		
			氣孔率	氣孔徑	結晶粒徑
實施例 G1	ZnO91.2%, Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> 5.0%, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.8% (Pr : 4.1%),(B : 1.2%)	氣體含有 漿料	18.1%	25	59
實施例 G2	ZnO92.2%, Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> 5.0%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.8% (Pr : 4.1%),(Al : 1.5%)	發泡劑含有 漿料	25.2%	34	48
實施例 G3	ZnO92.2%, Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> 5.0%, Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.8% (Pr : 4.1%),(Ga : 2.3%)	添加劑含有 漿料	28.3%	40	44
實施例 G4	ZnO92.0%, Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> 5.0%, Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.0% (Pr : 4.1%),(Sc : 2.0%)	添加劑含有 漿料	29.8%	52	34
實施例 G5	ZnO91.2%, Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> 5.0%, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.8% (Pr : 4.1%),(B : 1.2%)	粒度分佈調整 漿料	10.5%	10	60
比較例 G1	ZnO91.2%, Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> 5.0%, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.8% (Pr : 4.1%),(B : 1.2%)	漿料 無調整	1.8%	4	94
比較例 G2	ZnO95.0%, Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> 5.0% (Pr : 4.1%)	氣體含有 漿料	17.3%	23	44
比較例 G3	ZnO 單獨、 第二添加元素無添加	氣體含有 漿料	17.2%	23	43

(註) 氣孔率為%、氣孔徑為平均氣孔徑 μm、結晶粒徑為平均結晶粒徑 μm

〔表 25〕

	蒸發速度			蒸發速度之比	ZnO 膜	
	20mA	60mA	100mA		比電阻	可見光透過率
實施例 G1	6.7	18.9	31.8	1.4	$8.1 \times 10^{-4}$	92
實施例 G2	8.5	25.4	37.8	1.6	$8.1 \times 10^{-4}$	91
實施例 G3	8.7	26.6	44.7	1.9	$8.1 \times 10^{-4}$	90
實施例 G4	9.3	26.9	48.0	2.0	$8.1 \times 10^{-4}$	90
實施例 G5	6.0	18.9	26.9	1.1	$8.1 \times 10^{-4}$	92
比較例 G1	5.2	14.7	23.5	1	$8.1 \times 10^{-4}$	92
比較例 G2	6.1	17.2	28.6	1.2	$1.8 \times 10^{-3}$	92
比較例 G3	6.0	17.0	28.3	1.2	$2.3 \times 10^{-2}$	92

(註) 蒸發速度為 A/sec、比電阻為  $\Omega \cdot \text{cm}$ 、可見光透過率為 %

蒸發速度之比為相對於在 100mA 的比較例 G1 之蒸發速度的比

〔表 26〕

## 耐濕性試驗 G 結果

	比電阻		比電阻劣化率	
	成膜後 (0Hr)	500Hr後	100Hr後	2000Hr後
實施例G1	1	1.05	1.07	1.09
實施例G2	1	1.04	1.08	1.11
實施例G3	1	1.05	1.07	1.10
實施例G4	1	1.05	1.09	1.11
實施例G5	1	1.04	1.07	1.09
比較例G1	1	1.04	1.07	1.10
比較例G3	1	1.29	1.38	1.49

(註) 比電阻劣化率表示使成膜後為 1 時的變化率。

〔表 27〕

	ZnO蒸鍍材		蒸發速度		ZnO膜	
	Pr		氣孔率	60mA	比電阻	透過率
實施例G6	0.2	B 0.1	10	19.9	$9.1 \times 10^{-4}$	86
實施例G7			15	20.4	$9.3 \times 10^{-4}$	86
實施例G8			31	28.8	$9.2 \times 10^{-4}$	87
比較例G4			2	14.4	$9.4 \times 10^{-4}$	86
實施例G9	14.9	Al 10	9	17.1	$1.2 \times 10^{-3}$	85
實施例G10			16	17.9	$1.4 \times 10^{-3}$	85
實施例G11			32	23.0	$1.3 \times 10^{-3}$	86
比較例G5			2	14.2	$1.2 \times 10^{-3}$	85
比較例G6	20	Ga 15	4	15.9	$1.9 \times 10^{-2}$	83
比較例G7			15	16.7	$1.8 \times 10^{-2}$	83
比較例G8			31	21.8	$1.7 \times 10^{-2}$	82
比較例G9			2	14.3	$1.9 \times 10^{-2}$	83
比較例G3	0	0	1.8	14.5	$2.4 \times 10^{-2}$	90

(註) 氣孔率為%、氣孔徑為平均氣孔徑  $\mu\text{m}$ 、結晶粒徑為平均結晶粒徑  $\mu\text{m}$   
蒸發速度為  $\text{A}/\text{sec}$ 、比電阻為  $\Omega \cdot \text{cm}$ 、透過率為可見光透過率%

## 〔實施例 H〕

以下，一併說明本樣態之實施例 H 群與比較例 H 群。各實施例 H 及比較例 H 中，使用市售之 ZnO 粉末、氧化 Ce 粉末、氧化 Y 粉末、氧化 La 粉末、氧化 Pr 粉末、氧化 Nd 粉末、氧化 Pm 粉末、氧化 Sm 粉末。任何粉末皆純度 99% 以上，平均粒徑為  $0.3 \mu\text{m}$ 。

於漿料調製，使用球磨機（使用直徑 5~20mm 之耐

龍塗敷不鏽鋼球)，進行 24 小時濕式混合。在任何情況，作為成形裝置使用一軸成形加壓裝置，以  $100\text{kgf/cm}^2$  ( $9.8\text{MPa}$ ) 壓力成形，將此成形體置入電氣爐，大氣中  $1300^\circ\text{C}$  下，進行 3 小時燒成，形成板狀（長  $5\text{mm}\times$ 寬  $5\text{mm}\times$ 厚  $2\text{mm}$ ）之燒結體（ZnO 蒸鍍材）。實施例 H 及比較例 H 中，氣孔率經取代法進行測定。平均氣孔徑及結晶粒徑之測定係經 SEM（掃描電子顯微鏡）進行。蒸發速度係經由設置於爐床斜上方的水晶子膜厚監測器而測定。

使用此 ZnO 蒸鍍材，經電子束蒸鍍法在玻璃基板上形成膜厚  $200\text{nm}$  之 ZnO 膜。成膜條件為到達真空度  $1.0\times 10^{-4}\text{Pa}$ 、氧氣體分壓  $1.0\times 10^{-2}\text{Pa}$ 、基板溫度  $200^\circ\text{C}$ 。成膜時之蒸發速度係經由設置於爐床斜上方的水晶子膜厚監測器而測定。測定形成的 ZnO 膜的比電阻及可見光透過率。比電阻為使用作為測定器之三菱化學股份公司的商品名 Loresta（HP 型、MCP-T410、探針為直列  $1.5\text{mmpitch}$ ），環境係  $25^\circ\text{C}$  之所謂常溫中藉由外加定電流經 4 端子 4 探針法而測定。透過率為作為測定器使用股份公司日立製作所之分光光度計 U-4000，對可見光波長域（ $380\sim 780\text{nm}$ ），使成膜後基板對測定光為垂直設置後進行測定。此等之結果如表 28、表 29。

#### 〔實施例 H1〕

ZnO 粉末  $93.8\text{g}$ 、 $\text{CeO}_2$  粉末  $6.2\text{g}$  所成之原料粉末  $100\text{g}$  中，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，進一

步作為分散媒添加甲醇改性醇，成為濃度 30 質量%之漿料。接著，使此漿料置入球磨機，吹入空氣進行濕式混合，成為含氣體之漿料。使此漿料以真空乾燥機在 80℃ 將分散媒氣化，接著進行乾式碎解，得到平均粒徑 200 $\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成以製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。使用此 ZnO 蒸鍍材，形成 ZnO 膜。

〔實施例 H2〕

取代  $\text{CeO}_2$  粉末，使用  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  粉末 5.0g，取代對漿料吹入空氣而添加發泡劑以外，與實施例 H1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。使用此 ZnO 蒸鍍材，形成 ZnO 膜。

〔實施例 H3〕

取代  $\text{CeO}_2$  粉末，使用  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末 5.0g，取代對漿料吹入空氣而添加發泡劑以外，與實施例 H1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。使用此 ZnO 蒸鍍材，形成 ZnO 膜。

〔實施例 H4〕

取代  $\text{CeO}_2$  粉末，使用  $\text{La}_2\text{O}_3$  粉末 5.8g，取代對漿料吹入空氣，添加燒成時揮發分解之添加劑以外，與實施例 H1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。使用

此 ZnO 蒸鍍材，形成 ZnO 膜。

〔實施例 H5〕

取代  $\text{CeO}_2$  粉末，使用  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  粉末 5.0g，取代對漿料吹入空氣添加澱粉作為燒成時揮發分解之添加劑之燒成時揮發分解之添加劑以外，與實施例 H1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。使用此 ZnO 蒸鍍材，形成 ZnO 膜。

〔實施例 H6〕

取代  $\text{CeO}_2$  粉末，使用  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  粉末 5.0g，取代對漿料吹入空氣使用燒成時揮發分解之添加劑以外，與實施例 H1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。使用此 ZnO 蒸鍍材，形成 ZnO 膜。

〔實施例 H7〕

取代  $\text{CeO}_2$  粉末，使用  $\text{Pm}_2\text{O}_3$  粉末 5.0g，取代對漿料吹入空氣而添加發泡劑以外，與實施例 H1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。使用此 ZnO 蒸鍍材，形成 ZnO 膜。

〔實施例 H8〕

取代  $\text{CeO}_2$  粉末，使用  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  粉末 5.0g，取代對漿料吹入空氣，篩選 ZnO 粉末，為含於平均粒徑  $60\mu\text{m}$  及粒度

分佈 55~65 $\mu\text{m}$  範圍內之 ZnO 粉末。於此 ZnO 粉末與氧化 Sm 粉末的混合原料粉末中，作為黏著劑添加聚乙烯醇縮丁醛 1 質量%，作為有機溶劑添加甲醇改性醇 30 質量%，將彼等混合調製 ZnO 粉末濃度為 30 質量%之漿料。接著使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑 200 $\mu\text{m}$  之多孔質造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成以製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。使用此 ZnO 蒸鍍材，形成 ZnO 膜。

[ 比較例 H1 ]

使用與實施例 H1 同樣之原料粉末，除不對漿料進行導入空氣、發泡劑添加、燒成時揮發分解之添加劑之使用任一者外，與實施例 H1 同樣地調製漿料，使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑 200 $\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成而製造燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。使用此 ZnO 蒸鍍材，形成 ZnO 膜。

[ 比較例 H2 ]

使用 ZnO 粉末 100g、不添加添加元素之氧化物粉末以外，與實施例 H1 同樣地調製漿料，使此漿料噴霧乾燥，得到平均粒徑 200 $\mu\text{m}$  之造粒粉末。使此造粒粉末加壓成形，將此成形體燒成而製造燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。使用此 ZnO 蒸鍍材，形成 ZnO 膜。

## 〔蒸鍍試驗〕

使用實施例 H1~H5 之 ZnO 蒸鍍材、比較例 H1~H3 之 ZnO 蒸鍍材，進行蒸鍍試驗。於電子束蒸鍍裝置之爐床（直徑 50mm、深度 25mm）中裝設樣本之蒸鍍材，調整為到達真空度  $2.66 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  ( $2.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ )、 $\text{O}_2$  分壓  $1.33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  ( $1.0 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ ) 之環境，照射加速電壓 10kV、束掃描區域約 40mm  $\phi$  之電子束，加熱 ZnO 蒸鍍材，形成 ZnO 膜。蒸發速度為經由於爐床之斜上方設置之水晶子膜厚監測器而測定。此結果如表 29。

表 28、表 29 所示般，實施例 H1~H5 之蒸發速度為較比較例 H1 大。比較例 H2~H3 之蒸發速度雖為與實施例 H5 同程度，但比電阻大、導電性低。

## 〔耐濕性試驗〕

對實施例 H1~H5、比較例 H1、2 之試料，進行耐濕試驗。耐濕性試驗在濕度 60%、溫度 90℃ 之環境至 2000 小時為止進行測定。測定各小時之膜的比電阻。此結果如表 30。

表 30 所示般，使用含 Ce, Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm 的 ZnO 蒸鍍材所成膜之 ZnO 膜的耐濕性與無添加之 ZnO 膜相比，比電阻劣化率低數倍。此為顯示含 Ce, Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm 的 ZnO 膜係為數倍安定。

## 〔實施例 H6~H8〕

以使成 Ce 含量 0.2 質量%、Nd 含量 0.1 質量%、氣孔率 10~29%之方式調整以外，與實施例 H1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

〔實施例 H9~H11〕

以使成 Ce 含量 14.9 質量%、Pm 含量 10 質量%、氣孔率 10~31%之方式調整以外，與實施例 H1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

〔比較例 H4〕

以使氣孔率成爲 2%之方式調整以外，與實施例 H6~H8 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

〔比較例 H5〕

以使氣孔率成爲 2%之方式調整以外，與實施例 H9~H11 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

〔比較例 H6~H9〕

以使成爲 Ce 含量 20 質量%、Sm 含量 15 質量%、氣孔率 8~30%之方式調整以外，與實施例 H1 同樣地製造多孔質燒結體顆粒（ZnO 蒸鍍材）。

對實施例 H6~H11、比較例 H4~H9 之試料，進行蒸鍍試驗。此結果如表 31。表 31 所示般，實施例 H6~H11

之 ZnO 蒸鍍材之蒸發速度為如同表 28 較比較例 H 快、且比電阻亦優。另外，氣孔率小之比較例 H4、5、9 之蒸發速度為 14.8~14.9，大幅降低。Ce 含量及 Sm 含量多之比較例 H6~H9 為 ZnO 膜的比電阻相當大、透過率大幅降低。

〔 表 28 〕

	原料粉末 (質量%)	漿料	ZnO蒸鍍材		
			氣孔率	氣孔徑	結晶 粒徑
實施例H1	ZnO93.8%, CeO <sub>2</sub> 6.2%	氣體含有 漿料	17.9%	22	45
實施例H2	ZnO95.0%, Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.0%	發泡劑含有 漿料	26.0%	32	47
實施例H3	ZnO95.0%, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.0%	添加劑含有 漿料	29.8%	40	42
實施例H4	ZnO94.2%, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.8%	添加劑含有 漿料	31.2%	48	35
實施例H5	ZnO95.0%, Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> 5.0%	添加劑含有 漿料	30.4%	47	38
實施例H6	ZnO95.0%, Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.0%	添加劑含有 漿料	30.9%	48	37
實施例H7	ZnO95.0%, Pm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.0%	發泡劑含有 漿料	29.6%	42	40
實施例H8	ZnO95.0%, Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.0%	粒度分佈調整 漿料	11.2%	55	57
比較例H1	與實施例H1相同	漿料 無調整	1.7%	4	94
比較例H2	ZnO單獨、 添加元素無添加	氣體含有 漿料	17.2%	23	43

( 註 ) 氣孔率為 %、氣孔徑為平均氣孔徑  $\mu\text{m}$ 、結晶粒  
徑為平均結晶粒徑  $\mu\text{m}$

〔表 29〕

	蒸發速度			蒸發速度 之比	ZnO膜	
	20mA	60mA	100mA		比電阻	可見光透過率
實施例H1	6.2	17.1	28.4	1.2	$8.1 \times 10^{-4}$	89
實施例H2	8.3	24.7	36.9	1.6	$9.2 \times 10^{-4}$	87
實施例H3	8.8	24.7	43.9	1.9	$9.5 \times 10^{-4}$	89
實施例H4	9.6	27.2	48.3	2.1	$8.4 \times 10^{-4}$	91
實施例H5	9.3	26.1	47.2	2.0	$1.8 \times 10^{-3}$	92
實施例H6	9.5	26.9	48.1	2.1	$2.3 \times 10^{-3}$	90
實施例H7	9.1	25.7	45.3	1.9	$3.1 \times 10^{-3}$	89
實施例H8	5.9	16.9	25.9	1.1	$2.9 \times 10^{-3}$	91
比較例H1	5.1	14.2	23.3	1	$8.4 \times 10^{-4}$	89
比較例H2	6.3	17.1	28.3	1.2	$2.3 \times 10^{-2}$	92

(註) 蒸發速度為 A/sec、比電阻為  $\Omega \cdot \text{cm}$ 、可見光透過率為 %

蒸發速度之比為相對於在 100mA 的比較例 H1 之蒸發速度的比

〔表 30〕

## 耐濕性試驗結果

	比電阻	比電阻劣化率		
	成膜後 (0Hr)	500Hr後	100Hr後	2000Hr後
實施例H1	1	1.02	1.04	1.06
實施例H2	1	1.03	1.05	1.08
實施例H3	1	1.02	1.05	1.07
實施例H4	1	1.03	1.05	1.08
實施例H5	1	1.04	1.06	1.08
比較例H1	1	1.02	1.03	1.04
比較例H2	1	1.29	1.38	1.49

(註) 比電阻劣化率表示使成膜後為 1 時的變化率。

〔表 31〕

	ZnO蒸鍍材			蒸發速度	ZnO膜	
	Ce		氣孔率	60mA	比電阻	透過率
實施例H6	0.2	Nd 0.1	10	20.4	$8.1 \times 10^{-4}$	89
實施例H7			14	22.8	$8.8 \times 10^{-4}$	89
實施例H8			29	30.1	$8.6 \times 10^{-4}$	88
比較例H3			2	14.9	$8.3 \times 10^{-4}$	89
實施例H9	14.9	Pm 10	10	19.8	$7.2 \times 10^{-3}$	86
實施例H10			17	21.4	$7.5 \times 10^{-3}$	86
實施例H11			31	24.4	$7.9 \times 10^{-3}$	85
比較例H4			2	14.9	$7.5 \times 10^{-3}$	86
比較例H5	20	Sm 15	8	17.4	$9.3 \times 10^{-2}$	84
比較例H6			15	18.2	$9.4 \times 10^{-2}$	83
比較例H7			30	22.9	$9.1 \times 10^{-2}$	82
比較例H8			2	14.8	$9.5 \times 10^{-2}$	83
比較例H2	0	0	1.8	14.5	$2.4 \times 10^{-2}$	90

(註) 氣孔率為%、氣孔徑為平均氣孔徑  $\mu\text{m}$ 、結晶粒徑為平均結晶粒徑  $\mu\text{m}$

蒸發速度為 A/sec、比電阻為  $\Omega \cdot \text{cm}$ 、透過率為可見光透過率%

〔產業上利用性〕

根據本發明，因可形成透過率高、進而緻密性優之耐久性高的 ZnO 膜。且可得優異耐濕性、具有氣體及水蒸氣遮斷性之膜，故有用於產業上的利用。

## 十、申請專利範圍

正  
102年10月4日  
雙面列印 補充

1. 一種 ZnO 蒸鍍材，其係透明導電膜成膜所用之 ZnO 蒸鍍材，其特徵係由含 Ce 及 Al，Ce 含量比 Al 含量多，Ce 含量在 0.1~14.9 質量%之範圍內及 Al 含量在 0.1~10 質量%之範圍內的 ZnO 多孔質燒結體所成，且該燒結體具有 20~50%之氣孔率。

2. 一種 ZnO 蒸鍍材之製造方法，其特徵係具有下述步驟：

(I) 混合純度 98%以上之 ZnO 粉末、ZnO 蒸鍍材中 Ce 含量成爲 0.1~14.9 質量%之量的 CeO<sub>2</sub> 粉末、ZnO 蒸鍍材中 Al 含量成爲 0.1~10 質量%之量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末、黏著劑、有機溶劑後，調製濃度 30~75 質量%的漿料之步驟，

(II) 於該漿料吹入氣體得到含氣體之漿料的步驟，

(III) 使該含氣體之漿料進行噴霧乾燥後得到平均粒徑爲 50~300 $\mu$ m 之多孔質造粒粉末之步驟，

(IV) 使該多孔質造粒粉末成形後得到多孔質成形體之步驟，

(V) 使該多孔質成形體在特定溫度進行燒結，得到具有 20~50%之氣孔率的 ZnO 多孔質燒結體之步驟。

3. 如請求項 1 記載之 ZnO 蒸鍍材，其中，Ce 與 Al 之合計含量在 0.2~15 質量%之範圍內。

4. 如請求項 1 記載之 ZnO 蒸鍍材，其中，前述 ZnO 多孔質燒結體之平均氣孔徑爲 0.1~500 $\mu$ m。

5. 如請求項 1 記載之 ZnO 蒸鍍材，其中，前述 ZnO

多孔質燒結體為具有  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  之平均結晶粒徑的粒子之燒結體。

6. 如請求項 1 記載之 ZnO 蒸鍍材，其中，前述 ZnO 多孔質燒結體為多結晶體或單結晶體。

7. 如請求項 1 記載之 ZnO 蒸鍍材，其中，Ce 之含量在  $3 \sim 6$  質量%。

8. 如請求項 1 記載之 ZnO 蒸鍍材，其中，Al 之含量為  $1 \sim 3$  質量%。

9. 如請求項 1 記載之 ZnO 蒸鍍材，其中，對前述 ZnO 多孔質燒結體的氣孔表面積為  $5 \sim 40 \text{m}^2/\text{g}$ 。

10. 如請求項 1 記載之 ZnO 蒸鍍材，其中，前述 ZnO 多孔質燒結體的粒子之平均結晶粒徑為  $5 \sim 40 \mu\text{m}$  範圍。

11. 如請求項 1 記載之 ZnO 蒸鍍材，其係成形為顆粒。