(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2005 年9 月1 日 (01.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/081265 A1

(51) 国際特許分類[7]: H01B 1/20, 5/14, 13/00, C01G 9/02, 15/00, 19/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003009

(22) 国際出願日: 2005 年2 月24 日 (24.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-047342 2004 年2 月24 日 (24.02.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社アルバック (ULVAC, INC.) [JP/JP]; 〒2538543 神奈川県茅ヶ崎市萩園２５００番地 Kanagawa (JP). 株式会社ジェムコ (JEMCO INC.) [JP/JP]; 〒0108585 秋田県秋田市茨島３丁目１番６号 Akita (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 浮島 禎之 (UKISHIMA, Sadayuki) [JP/JP]; 〒2891226 千葉県山武郡山武町横田５２３ 株式会社アルバック 千葉超材料研究所内 Chiba (JP). 竹井 日出夫 (TAKEI, Hideo) [JP/JP]; 〒2891226 千葉県山武郡山武町横田５２３ 株式会社アルバック 千葉超材料研究所内 Chiba (JP). 石橋 暁 (ISHIBASHI, Satoru) [JP/JP]; 〒2891226 千葉県山武郡山武町横田５２３ 株式会社アルバック 千葉超材料研究所内 Chiba (JP). 厚木 勉 (ATSUKI, Tsutomu) [JP/JP]; 〒2891226 千葉県山武郡山武町横田５１６ 株式会社アルバック・コーポレートセンター内 Chiba (JP). 小田 正明 (ODA, Masaaki) [JP/JP]; 〒2891226 千葉県山武郡山武町横田５１６ 株式会社アルバック・コーポレートセンター内 Chiba (JP). 山口 浩史 (YAMAGUCHI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2891226 千葉県山武郡山武町横田５１６ 株式会社アルバック・コーポレートセンター Chiba (JP). 林 年治 (HAYASHI, Toshiharu) [JP/JP]; 〒3140103 茨城県鹿島郡神栖町東深芝１９－１ 株式会社ジェムコ鹿島工場内 Ibaraki (JP). 清嶋 礼子 (KIYOSHIMA, Reiko) [JP/JP]; 〒3140103 茨城県鹿島郡神栖町東深芝１９－１ 株式会社ジェムコ鹿島工場内 Ibaraki (JP). 白石 真也 (SHIRAISHI, Shinya) [JP/JP]; 〒3140103 茨城県鹿島郡神栖町東深芝１９－１ 株式会社ジェムコ鹿島工場内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人エクシオ (EXEO PATENT & TRADEMARK COMPANY); 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西２－６－２ 大進ビル６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: DISPERSION LIQUID FOR FORMING TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM, METHOD FOR FORMING TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND TRANSPARENT ELECTRODE

(54) 発明の名称: 透明導電膜形成用分散液、透明導電膜の形成方法及び透明電極

(57) Abstract: Disclosed is a dispersion liquid for forming a transparent conductive film wherein metal particles of In, Sn, Sb, Al or Zn, particles of an alloy of such metals or a mixture of these particles, and particles of ITO, IZO, ATO or AZO are dispersed in an organic solvent. A transparent conductive film having low resistance and high transmittance is formed by applying this dispersion liquid to a base and then firing it at a low temperature in a vacuum atmosphere, inert gas atmosphere, reducing gas atmosphere, oxidizing gas atmosphere, air atmosphere. The inert gas atmosphere is a gaseous atmosphere of a rare gas, carbon dioxide or nitrogen; the reducing gas atmosphere is a gaseous atmosphere of hydrogen, carbon monoxide or a lower alcohol; and the oxidizing gas atmosphere is an oxygen-containing gaseous atmosphere. Also disclosed is a transparent electrode composed of such a transparent conductive film.

(57) 要約: Ｉｎ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ａｌ、Ｚｎの金属微粒子、これらの金属からなる合金微粒子、又はこれらの微粒子の混合物と、ＩＴＯ、ＩＺＯ、ＡＺＯ、ＡＺＯの微粒子とが有機溶媒中に分散されてなる透明導電膜形成用分散液である。この分散液を塗布後、真空雰囲気、不活性ガス雰囲気、還元性ガス雰囲気、酸化性ガス雰囲気、大気雰囲気中で低温焼成して低抵抗かつ高透過率を有する透明導電膜を形成する。不活性ガス雰囲気が、希ガス、二酸化炭素、窒素のガス雰囲気であり、還元性ガス雰囲気が、水素、一酸化炭素、低級アルコールのガス雰囲気であり、酸化性ガス雰囲気が酸素元素含有ガス雰囲気である。上記透明導電膜からなる透明電極である。

WO 2005/081265 A1

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

透明導電膜形成用分散液、透明導電膜の形成方法及び透明電極

技術分野

[0001] 本発明は、透明導電膜形成用分散液、透明導電膜の形成方法及び透明電極に関し、特に、金属微粒子や合金微粒子と酸化物微粒子とを含んだ、電気電子工業等の分野において用いることのできる透明導電膜形成用分散液、この分散液を用いる透明導電膜の形成方法及びこの透明導電膜からなる透明電極に関する。

背景技術

[0002] 一般に、液晶ディスプレーに代表されるフラットパネルディスプレーの電極にはITO、ATO等の酸化物からなる透明電極が使用されている。この場合の製造法には蒸発法、イオンプレーティング法、スパッタリング法等があり、これらの方法によりガラス基板上に金属酸化物膜を付着させて透明電極を形成している。より一般的には、酸化物膜であるITO膜をスパッタリング法により形成しているのが現状である。

[0003] また、帯電防止膜、電極・回路形成用膜として用いる透明導電膜の形成方法として、錫ドープ酸化インジウム粉末の分散液を調製し、この分散液を基板上に塗布し、乾燥後に焼成して透明導電膜を得る方法が知られている(例えば、特許文献1参照)。この特許文献1に示される方法では、ガラス基板等の透明基板上に直接酸化物膜を形成しており、得られる透明導電膜を液晶やプラズマディスプレーに代表されるフラットパネルディスプレー用として使用するためには、この透明基板上での成膜後に、200ー900℃(実施例では、400℃で行っている)で焼成することが必要であるとしている。しかるに、今後、大型化とともに主流になりつつあるアクリル基板上でのディスプレー製造においては、基板に対する熱的制限からこのような400℃という高温での成膜技術では基板が損傷を受けるという問題がある。

[0004] これらの問題の解決方法として、ディスプレー用の透明電極の場合、例えば、金属ナノ粒子を用い、塗布、乾燥、焼成してITO膜、ATO膜を製造することにより、低コストで大面積の透明導電膜を形成することが知られている(例えば、特許文献2参照)。

[0005] また、Ag超微粒子等の金属超微粒子を使用して、透明なプラスチックフィルム等の

基材上に比較的低温で透明導電膜を形成して低抵抗の膜を得ることも知られている（例えば、特許文献3参照）。この特許文献3に示されるように、Agを使用することにより低抵抗化は可能であるが、Ag超微粒子はプラズモン吸収により着色し、十分な透過率を得ることが出来ないという問題がある。

[0006] また、基板上に透明導電性金属膜及び透明導電膜形成用金属酸化物膜を、この順序で、交互に複数層積層し、各層毎に又は積層膜を一括して焼成してなる低抵抗透明導電膜も知られている（例えば、特許文献4参照）。この場合は、製造プロセスが複雑になるという問題がある。

[0007] さらに、帯電防止膜における他の製造方法として、低抵抗の透明酸化物粒子を用い、その粒子の接触によって導電性を確保しようとする技術もある。この場合は、より緻密なパッキングにするため、基材上に透明導電膜を形成した後、さらにその上に2層目の膜を塗布し、その熱収縮を利用して粒子同士の密着性を高めて接触抵抗を下げ、その結果として表面抵抗を下げるという方法が採用されている。この場合も、製造プロセスが複雑になるという問題がある。

特許文献1：特開平07−242842公報（特許請求の範囲、実施例）

特許文献2：特開2003−249131号公報（特許請求の範囲）

特許文献3：特開2001−176339号公報（特許請求の範囲）

特許文献4：特開2003−249126号公報（特許請求の範囲）

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記従来の方法では、酸化物微粒子だけを使用した場合は透過率は高いが抵抗も高くなり、また、金属微粒子だけを使用した場合には抵抗は低くなるが、透過率も低くなるという現象がみられる。さらに、酸化物微粒子と金属微粒子とを用いる場合には、製造プロセスが複雑になるという問題がある。

[0009] 本発明の課題は、上述の従来技術の問題点を解決することにあり、金属微粒子、合金微粒子又はこれらの混合物と金属がドープされた酸化物とを含む分散液、この分散液を用いて、低温焼成で、低抵抗かつ高透過率を有する透明導電膜を形成する方法及びこの透明導電膜からなる透明電極を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の透明導電膜形成用分散液は、インジウム、錫、アンチモン、アルミニウム及び亜鉛から選ばれた少なくとも1種の金属の微粒子、該金属から選ばれた2種以上の金属からなる合金の少なくとも1種の微粒子、又は該金属微粒子及び合金微粒子の混合物と、SnドープIn_2O_3、SbドープSnO_2、ZnドープIn_2O_3及びAlドープZnOから選ばれた少なくとも1種の酸化物の微粒子とが有機溶媒中に混合、分散されてなることを特徴とする。この分散液を用いることにより、低温焼成で、低抵抗かつ高透過率を有する透明導電膜を形成することが可能となる。

[0011] 本発明の透明導電膜の形成方法は、上記透明導電膜形成用分散液を基材に塗布後、焼成することを特徴とする。

[0012] 上記焼成を真空雰囲気、不活性ガス雰囲気、還元性ガス雰囲気及び酸化性ガス雰囲気から選ばれた雰囲気中で行うことを特徴とする。

[0013] 上記焼成を、最初に真空雰囲気、不活性ガス雰囲気及び還元性ガス雰囲気から選ばれた金属や合金を酸化しない雰囲気中で行い、次いで酸化性ガス雰囲気中で行うことを特徴とする。

[0014] 上記酸化性ガス雰囲気中での焼成後、更に真空雰囲気、不活性雰囲気及び還元性ガス雰囲気から選ばれた雰囲気中で焼成することを特徴とする。

[0015] 上記分散液を用い、上記の焼成プロセスを採用することにより、低温焼成で、低抵抗かつ高透過率を有する透明導電膜が形成され得る。

[0016] 上記不活性ガス雰囲気が、希ガス、二酸化炭素及び窒素から選ばれた少なくとも1種の不活性ガスからなる雰囲気であり、前記還元性ガス雰囲気が、水素、一酸化炭素及び低級アルコールから選ばれた少なくとも1種の還元性ガスからなる雰囲気であり、前記酸化性ガス雰囲気が酸素元素含有ガスから選ばれた少なくとも1種の酸化性ガスからなる雰囲気であることを特徴とする。

[0017] 上記真空雰囲気が、希ガス、二酸化炭素及び窒素から選ばれた少なくとも1種の不活性ガス、酸素元素含有ガスから選ばれた少なくとも1種の酸化性ガス、水素、一酸化炭素及び低級アルコールから選ばれた少なくとも1種の還元性ガス、又は該不活性ガスと酸化性ガス若しくは還元性ガスとからなる混合ガスを含んでいることを特徴と

する。

[0018] 上記酸化性ガス雰囲気が、酸素、酸素含有ガス、水蒸気又は水蒸気含有ガスを含んでいることを特徴とする。

[0019] 上記金属微粒子及び合金微粒子が、その微粒子の周りに有機化合物が付着してなる微粒子であることを特徴とする。このような微粒子を用いることにより、各微粒子の分散性が良好になり、均質な導電膜を得ることができる。

[0020] また、本発明の透明電極は、上記透明導電膜形成方法により形成した透明導電膜からなることを特徴とする。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、透明導電膜を、特定の金属微粒子、合金微粒子、又はこれらの混合物と、特定の金属ドープ酸化物微粒子とを含む透明導電膜形成用分散液を用いて、低温焼成により形成することが可能であり、得られた膜は、低抵抗かつ高透過率を有するという効果を奏すると共に、この導電膜からなり、各種用途に用いられ得る透明電極等を提供できるという効果を奏する。

発明を実施するための最良の形態

[0022] 以下、本発明の実施の形態を説明するが、「金属微粒子」という場合、特に断らない限り、この微粒子には合金微粒子も含まれるものする。

[0023] 上記したように、透明導電膜形成用金属酸化物の各成分金属(インジウム、錫、アンチモン、アルミニウム及び亜鉛)の少なくとも1種の金属の微粒子や、この成分金属から選ばれた2種以上の金属からなる少なくとも1種の合金の微粒子や、これらの金属微粒子と合金微粒子との混合微粒子と、錫、アンチモン、アルミニウム又は亜鉛がドープされた酸化物とを含有する分散液は、透明導電膜を形成するための有用な分散液である。

[0024] 本発明で用いる金属酸化物には、例えば、SnドープIn_2O_3としてITO(In−Sn−O)(Snの範囲は、通常0≦Sn≦20wt%、好ましくは3≦Sn≦10wt%)、SbドープSnO_2としてATO(Sn−Sb−O)(Sbの範囲は、通常0≦Sb≦20wt%、好ましくは5≦Sb≦15wt%)、ZnドープIn_2O_3としてIZO(In−Zn−O)(Znの範囲は、通常0≦Zn≦20wt%、好ましくは5≦Zn≦15wt%)、AlドープZnOとしてAZO(Zn−Al−O)(Alの範囲

は、通常0≦Al≦20wt%、好ましくは5≦Al≦15wt%)を挙げることができる。これらのITO、ATO、IZO、AZOは、目的とする透明導電膜を形成するのに有用である。

[0025] 本発明の透明導電膜形成方法で使用できる基材は、透明基材であれば特に制限されず、例えば、アクリル基材、ポリイミド基材、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム等の低温焼成が必要な有機樹脂材料からなる基材であってもよいし、有機系カラーフィルターのような有機系の膜がついたガラス電極等であってもよい。有機樹脂材料としては、上記の他に、例えば、セルロースアセテート類、ポリスチレン、ポリスチレン類、ポリエーテル類、ポリイミド、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリフッ化ビニリデン、テフロン(登録商標)等を用いることもできる。これらを単独で又は貼り合わせて基材として用いることができる。この基材の形状としては、特に制限されず、例えば、平板、立体物、フィルム等であってもよい。なお、この被処理基板は、分散液を塗布する前に、純水や超音波等を用いて洗浄することが好ましい。

[0026] 本発明においては、基材への塗布方法は、特に制限されず、例えば、スピンコート法、スプレー法、インクジェット法、浸漬法、ロールコート法、スクリーン印刷法、コンタクトプリント法等を使用できる。塗布は、所望の膜厚を得ることができれば、一度塗りでも、重ね塗りでもよい。

[0027] 本発明の透明導電膜形成方法は、上記分散液を被処理基材上に公知の塗布方法を用いて塗布した後、真空雰囲気、不活性ガス雰囲気、還元性ガス雰囲気及び酸化性ガス雰囲気から選ばれた少なくとも二種の雰囲気中で、少なくとも二段階で焼成処理(アニール処理)を行う。この場合、最初に酸化性ガス雰囲気中で焼成すると、得られた膜の表面抵抗が高くなり、好ましくない。しかるに、真空雰囲気での焼成においては、酸化性ガスを導入することが好ましく、この場合、金属や合金は酸化せずに、粒子表面に付着している有機物質だけを燃焼させるという効果がある。本発明では、好ましくは第二段階において、酸化性ガス雰囲気中で焼成し、金属微粒子を酸化させる。なお、最初の焼成前に、分散液を塗布した基材を所定の温度で乾燥することにより、分散媒等を除去してもよい。この分散媒の除去は、焼成プロセスで行ってもよい。

[0028] 本発明によれば、上記焼成プロセスにおける焼成温度は、金属微粒子や合金微粒

子の融点以上から被処理基材の軟化点より低い温度までの間の耐熱許容温度であることが好ましい。この焼成温度は、例えば300℃以下であることがより好ましい。この温度範囲であれば、基材がダメージを受けることがない。

[0029] このように、本発明においては、従来の場合よりも低温で緻密な膜が形成されるため、低温で電気抵抗の小さな透明導電膜を製造することができると共に、酸化性ガス雰囲気での焼成では、得られる膜の透過性の向上が達成され得る。また、焼成プロセスにおいて、焼成時にUVランプ照射を行うと、時間短縮・低温化の面でさらに効果がある。さらに、本発明における焼成では、公知の大気圧プラズマを用いる方法も有効である。

[0030] 本発明によれば、塗布膜を真空雰囲気中で焼成する場合の真空状態は、単にポンプで引いただけでもよく、また一旦ポンプ引きした後、不活性ガス、還元性ガス、酸化性ガスを導入してもよい。真空雰囲気中での焼成は、通常、10^{-5}ー10^{3}Pa程度で行うことができる。

[0031] また、上記したように、焼成雰囲気において、不活性ガス雰囲気は、例えば、希ガス、二酸化炭素及び窒素から選ばれた少なくとも1種の不活性ガスからなる雰囲気であり、この希ガスには、アルゴン、ネオン等が含まれ、還元性ガス雰囲気は、水素、一酸化炭素及び低級アルコールから選ばれた少なくとも1種の還元性ガスからなる雰囲気であり、酸化性ガス雰囲気は、酸素元素含有ガス、例えば、酸素、酸素含有ガス、水蒸気又は水蒸気含有ガス等から選ばれた少なくとも1種の酸化性ガスからなる雰囲気であり、この酸素含有ガスには大気(すなわち、空気)等が含まれる。

[0032] さらに、上記真空雰囲気には、不活性ガス、酸化性ガス、還元性ガス、又は不活性ガスと酸化性ガス若しくは還元性ガスとからなる混合ガスが含まれていてもよい。

[0033] 上記還元性ガス雰囲気における低級アルコールは、炭素数が1ー6の低級アルコール、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール等である。この還元性ガス雰囲気は、金属微粒子表面の酸素のみを取り除くための焼成雰囲気であり、いわゆる酸化物を金属へ還元するための雰囲気ではない。

[0034] 本発明で用いる金属微粒子及び合金微粒子の粒径は、0．5nmー50nmであるこ

とが好ましい。0．5nm未満であると、実質的な粒子の表面積が増え、その結果粒子の周りに付着している有機物質が増加し、焼成時間が長くなるだけでなく、熱収縮でクラックが発生しやすくなる。また、50nmを超えると、有機溶媒に分散させた場合、沈降が生じやすくなる。また、金属酸化物微粒子の一次粒径は、20ー30nm程度であることが好ましい。

[0035] 本発明で用いる金属微粒子及び合金微粒子の作製方法は、特に制限されず、例えば、ガス中蒸発法であっても、湿式還元法、有機金属化合物の高温雰囲気へのスプレーによる熱還元法等であってもよい。得られた金属微粒子及び合金微粒子の表面は、金属状態であることが好ましいが、少なくともその一部が酸化された状態であってもよい。

[0036] 上記作製法のうちのガス中蒸発法は、ガス雰囲気中でかつ溶剤の蒸気の共存する気相中で金属を蒸発させ、蒸発した金属を均一な微粒子に凝縮させて溶剤中に分散し、分散液を得る方法である（例えば、特許第2561537号公報）。このガス中蒸発法により、粒径50nm以下の粒度の揃った金属微粒子を製造することができる。このような金属微粒子を原料として、各種用途に適したようにするためには、最終工程で有機溶媒での置換を行えばよく、この微粒子の分散安定性を増すためには、所定の工程で分散剤を添加すればよい。これにより、金属微粒子が個々に独立して均一に分散され、かつ、流動性のある状態が保持されるようになる。

[0037] 上記有機溶媒としては、使用する金属微粒子の種類によって適宜選択すればよく、例えば、次のようなものがある。すなわち、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノール、シクロヘキサノール、及びテルピネオール等のアルコール類、エチレングリコール、及びプロピレングリコール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン、及びジエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、及び酢酸ベンジル等のエステル類、メトキシエタノール、及びエトキシエタノール等のエーテルアルコール類、ジオキサン、及びテトラヒドロフラン等のエーテル類、N,Nージメチルホルムアミド等の酸アミド類、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、及びドデシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、

ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、オクタデカン、ノナデカン、エイコサン、及びトリメチルペンタン等の長鎖アルカン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、及びシクロオクタン等の環状アルカン等のような常温で液体のものを適宜選択して使用すればよい。この有機溶媒中には水も含まれるものとする。

[0038] また、ガス中蒸発法で調製した金属微粒子を分散させる有機溶媒としては、上記のような溶媒が使用できるが、好ましくは、トルエン、キシレン、ベンゼン、テトラデカンのような無極性溶媒、アセトン、エチルケトンのようなケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールのようなアルコール類等を使用できる。なお、インクジェット用のインク液を調製する場合には、ヘッド材料(表面コート材を含む)との相性(例えば、腐食、溶解等しないという物性を有すること)、ヘッド内での金属微粒子の凝集、粒子詰まりを考慮して、適切な溶媒を選定する必要がある。

[0039] 上記有機溶媒は、単独で用いても、混合溶媒の形で用いてもよい。例えば、長鎖アルカンの混合物であるミネラルスピリットであってもよい。

[0040] 上記溶媒の使用量は、使用する金属微粒子の種類、用途に応じて、塗布しやすく、かつ所望の膜厚を得ることができるように適宜設定すればよい。例えば、金属微粒子1ー70wt%の濃度になるように、溶媒を使用すればよく、この金属微粒子濃度は、分散液製造後でも真空中加熱等により随時調整可能である。

[0041] また、上記したように、本発明で使用する金属微粒子、合金微粒子は、その微粒子の周りに有機化合物が付着してなる微粒子であってもよい。ガス中蒸発法により作製された金属微粒子分散液は、粒径50nm以下の金属微粒子が、孤立状態で、アルキルアミン、カルボン酸アミド及びアミノカルボン酸塩から選ばれた少なくとも1種を分散剤として、有機溶媒中に分散されたものである。この金属微粒子は、その周囲に分散剤である有機化合物が付着した状態の粒子であり、この微粒子を用いると、分散が容易になる。

[0042] 上記分散剤のアルキルアミンとしては、第1ー3級アミンであっても、モノアミン、ジアミン、トリアミンであっても良い。主鎖の炭素数が4ー20であるアルキルアミンが好ましく、主鎖の炭素数が8ー18であるアルキルアミンが安定性、ハンドリング性の点からはさらに好ましい。アルキルアミンの主鎖の炭素数が4より短かいと、アミンの塩基性が

強過ぎて金属微粒子を腐食する傾向があり、最終的には金属微粒子を溶かしてしまうという問題がある。また、アルキルアミンの主鎖の炭素数が20よりも長いと、金属微粒子分散液の濃度を高くしたときに、分散液の粘度が上昇してハンドリング性がやや劣るようになり、また、焼成後の膜中に炭素が残留しやすくなって、比抵抗値が上昇するという問題がある。また、全ての級数のアルキルアミンが分散剤として有効に働くが、第1級のアルキルアミンが安定性、ハンドリング性の点からは好適に用いられる。

[0043] アルキルアミンの具体例としては、例えば、ブチルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、ヘクサドデシルアミン、オクタデシルアミン、ココアミン、タロウアミン、水素化タロウアミン、オレイルアミン、ラウリルアミン、及びステアリルアミン等のような第1級アミン、ジココアミン、ジ水素化タロウアミン、及びジステアリルアミン等のような第2級アミン、並びにドデシルジメチルアミン、ジドデシルモノメチルアミン、テトラデシルジメチルアミン、オクタデシルジメチルアミン、ココジメチルアミン、ドデシルテトラデシルジメチルアミン、及びトリオクチルアミン等のような第3級アミンや、その他に、ナフタレンジアミン、ステアリルプロピレンジアミン、オクタメチレンジアミン、及びノナンジアミン等のようなジアミンがある。

[0044] 上記カルボン酸アミドやアミノカルボン酸塩の具体例としては、例えば、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ラウリン酸ラウリルアミド、オレイン酸アミド、オレイン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ラウリルアミド、ステアラニリド、オレイルアミノエチルグリシン等がある。

[0045] なお、本発明において用いる金属微粒子は、湿式還元(液相還元)法等の化学還元法で得られたものでもよく、分散液を製造する場合、金属微粒子を製造するための原料として、金属含有有機化合物である還元用原料を使用することもできる。

[0046] この化学還元法は、還元剤を用いる化学反応により金属微粒子分散液を調製する方法であって、この還元法により製造した微粒子の場合、粒径50nm以下に任意に調整可能である。この還元法は、例えば、次のようにして行われる。原料に分散剤を添加した状態で、所定の温度で原料を加熱分解させるか、又は還元剤、例えば水素や水素化ホウ素ナトリウム等を利用して、金属微粒子を発生させる。発生した金属微粒子のほぼ全量を独立分散状態で回収する。この金属微粒子の粒径は約50nm以

下である。この金属微粒子分散液を上記したような有機溶媒に置換すれば、所望の金属微粒子分散液が得られる。得られた分散液は、真空中での加熱により濃縮しても、安定な分散状態を維持している。

[0047] 上記したような本発明の透明導電膜形成方法によって形成される透明導電膜は、例えば、平面ディスプレー用透明電極、透明帯電防止膜、透明電磁波シールド膜、面発熱体、透明電極アンテナ、太陽電池、電子ペーパー用電極、透明電極ガスセンサー等に使用することができる。

[0048] 次いで、本発明で用いる金属微粒子の製造法の一例を説明する。

(製造例1)

[0049] ヘリウムガス圧力0．5torrの条件下で高周波誘導加熱を用いるガス中蒸発法によりSnを6wt％含むIn−Sn合金微粒子を生成する際に、生成過程のIn−Sn合金微粒子にα−テルピネオールとドデシルアミンとの20:1(容量比)の蒸気を接触させ、冷却捕集してIn−Sn合金微粒子を回収し、α−テルピネオール溶媒中に独立した状態で分散している平均粒子径10nmのIn−Sn合金微粒子を20重量％含有する分散液を調製した。この分散液(コロイド液)1容量に対してアセトンを5容量加え、攪拌した。極性のアセトンの作用により分散液中の微粒子は沈降した。2時間静置後、上澄みを除去し、再び最初と同じ量のアセトンを加えて攪拌し、2時間静置後、上澄みを除去した。この沈降物から、残留溶媒を完全に除去し、平均粒子径10nmのIn−Sn合金微粒子を作製した。

[0050] また、In、Sn、Sb、Al、Znの各金属の微粒子、これらの金属からなるIn−Sn以外の合金微粒子も上記製造法に従って同様に得られる。

[0051] 以下、本発明の実施例及び比較例について説明する。

実施例 1

[0052] 金属微粒子として、製造例1にてガス中蒸発により作製したIn−Snの合金微粒子を使用した。この粒子は、その平均粒径が10nmであり、X線回折により、酸化されていない合金微粒子であることを確認した。この微粒子中のSn含有量は、蛍光X線分析により、6wt％であることを確認した。この合金微粒子と組み合わせる酸化物微粒子として、一次粒子が20nmであるITO微粒子を使用した。この合金微粒子とITO微粒

子とを、5:95(wt%)の比率で、全固形分重量で30wt%の濃度になるように有機溶媒(トルエン)中に混合、分散させて透明導電膜形成用分散液を得た。

[0053] かくして得られた分散液をスピンコート法によりガラス基材上に塗布し、成膜を行った。得られた塗膜を1×10^{-3}Paの減圧下において230℃、30分の条件で焼成(1stアニール)を行った。次いで、大気雰囲気に戻し、空気中で230℃、10minの焼成(2ndアニール)を行った。得られた透明電導膜(膜厚:200nm)は、十分緻密化しており、その表面抵抗は60Ω/□と低く、550nmにおける透過率は99.4%と高かった。この場合に、大気雰囲気中での焼成後に、さらに還元性ガス雰囲気(水素ガス雰囲気及び一酸化炭素雰囲気)中で焼成(3rdアニール)したところ、得られた透明導電膜の表面抵抗はさらに低くなった。

[0054] 実施例1で得られた透明導電膜は、ディスプレー機器の透明電極として有用であった。

(比較例1)

[0055] 実施例1で得られた分散液からIn−Sn合金微粒子を除いたITO微粒子のみの分散液を実施例1の場合と同様の方法によりガラス基材上に塗布し、成膜を行った。次いで、得られた塗膜を実施例1と同様の条件で、230℃、30分間焼成した。得られた透明導電膜は、透過率は98%と高かったが、その表面抵抗は7×10^{3}Ω/□と非常に高かった。

[0056] 以上の実施例1及び比較例1の結果から、以下の点が推測される。

[0057] ITO微粒子だけを使用した場合、すでに酸化状態にある原料を用いるので、得られた膜は十分な透過率を示すが、表面抵抗の面では満足できるものではなかった。これは、低温焼成の場合、ITO微粒子同士の焼結が進まず、ITO微粒子の接触抵抗が高く、その結果、高抵抗の膜になると考えられる。このように、ITO微粒子のみの分散液を用い、低温焼成を行った場合、透明電極としては有用ではなかった。

[0058] 一方、ITO微粒子と金属微粒子とを併用した場合、粒径の小さな金属微粒子がITO微粒子間の隙間を埋めるために、この金属微粒子が接着剤的な役割を果たして膜を緻密化して、微粒子の接触抵抗の低減化を達成し、その結果、低抵抗の膜になるものと推定される。

[0059] 上記金属微粒子とITO微粒子との配合比率については、金属微粒子がバインダーとして作用すればよいので、全微粒子中の金属微粒子濃度を一般に1ー30wt%程度、好ましくは3ー30wt%程度にすることが好都合である。分散液のコスト面からは、金属微粒子の濃度が少ない方が好ましい。

[0060] 次に、透明導電膜形成用金属酸化物の各成分金属の金属微粒子や酸化物微粒子の種類及び組成比並びに焼成条件を変えて、実施例1記載の方法に準じて焼成を行い、得られた膜について表面抵抗及び透過率を測定した。その結果を表1に示す。表1には、比較例もあわせて示す。

[0061] [表1]

実施例	使用材料		組成比		1stアニール(真空、不活性ガス、還元性雰囲気)				2ndアニール(酸化性雰囲気)				3rdアニール(真空、不活性ガス、還元性雰囲気)				表面抵抗 Ω/□	透過率 (550nm)
	金属微粒子	酸化物微粒子	金属微粒子	酸化物微粒子	温度(℃)	圧力(Pa)	雰囲気	時間(min)	温度(℃)	圧力(Pa)	雰囲気	時間(min)	温度(℃)	圧力(Pa)	雰囲気	時間(min)		
2	In	ITO	5wt%	95wt%	250	1.00E-03	減圧のみ	15	250	大気圧	大気	15					180	98%
3	In	ITO	10wt%	90wt%	250	1.00E-03	減圧のみ	15	250	大気圧	大気	15					240	98%
4	In	ITO	15wt%	85wt%	250	1.00E-03	減圧のみ	15	250	大気圧	大気	15					250	97%
5	In-Sn Sn6wt%	ITO	5wt%	95wt%	230	1.00E-03	一酸化炭素	15	230	大気圧	酸素	15					75	99%
6	In-Sn Sn6wt%	ITO	5wt%	95wt%	230	1.00E-03	減圧のみ	30	230	大気圧	大気	15					60	98%
7	In-Sn Sn6wt%	ITO	5wt%	95wt%	230	大気圧	N_2	15	230	大気圧	酸素	15					120	98%
8	In-Sn Sn6wt%	ITO	5wt%	95wt%	230	大気圧	N_2	30	230	大気圧	大気	15					110	97%
9	In-Sn Sn6wt%	ITO	10wt%	90wt%	230	1.00E-03	減圧のみ	15	230	大気圧	酸素	15					45	98%
10	In-Sn Sn6wt%	ITO	10wt%	90wt%	230	1.00E-03	一酸化炭素	30	230	大気圧	大気	15					70	98%
11	In-Sn Sn6wt%	ITO	10wt%	90wt%	230	大気圧	N_2	15	230	大気圧	酸素	15					100	99%
12	In-Sn Sn6wt%	ITO	10wt%	90wt%	230	大気圧	N_2	30	230	大気圧	大気	15					95	97%
13	In-Sn Sn6wt%	ITO	20wt%	80wt%	230	1.00E-03	減圧のみ	15	230	大気圧	酸素	15	230	大気圧	N_2、水素	10	20	96%
14	In-Sn Sn6wt%	ITO	20wt%	80wt%	230	1.00E-03	一酸化炭素	30	230	大気圧	大気	15	230	大気圧	一酸化炭素	10	30	97%
15	In-Sn Sn6wt%	ITO	20wt%	80wt%	230	大気圧	N_2	15	230	大気圧	酸素	15	230	大気圧	メタノール	10	36	98%
16	In-Sn Sn6wt%	ITO	20wt%	80wt%	230	大気圧	N_2	30	230	大気圧	大気	15	230	1.00E-03	大気	10	36	99%
17	In-Sn Sn6wt%	ITO	20wt%	80wt%	230	8.2	減圧のみ	15	230	大気圧	酸素	15	230	1.00E-03	大気	10	35	98%
18	In-Sn Sn6wt%	ITO	25wt%	75wt%	230	8.2	減圧のみ	30	230	大気圧	大気	15	230	1.00E-03	一酸化炭素	10	25	97%
19	In-Zn Zn6wt%	IZO	5wt%	95wt%	230	1.00E-03	減圧のみ	15	230	大気圧	酸素	15					90	98%
20	In-Zn Zn6wt%	IZO	5wt%	95wt%	230	1.00E-03	一酸化炭素	30	230	大気圧	大気	15					100	97%
21	In-Zn Zn6wt%	IZO	5wt%	95wt%	230	大気圧	N_2	15	230	大気圧	酸素	15					105	98%
22	In-Zn Zn6wt%	IZO	5wt%	95wt%	230	大気圧	N_2	30	230	大気圧	大気	15					103	99%
23	In-Zn Zn6wt%	IZO	10wt%	90wt%	230	1.00E-03	減圧のみ	15	230	大気圧	酸素	15					80	98%
24	In-Zn Zn6wt%	IZO	10wt%	90wt%	230	1.00E-03	一酸化炭素	30	230	大気圧	大気	15					90	97%
25	In-Zn Zn6wt%	IZO	10wt%	90wt%	230	大気圧	N_2	15	230	大気圧	酸素	15					92	96%
26	In-Zn Zn6wt%	IZO	10wt%	90wt%	230	大気圧	N_2	30	230	大気圧	大気	15					89	97%
27	In-Zn Zn6wt%	IZO	10wt%	90wt%	230	1.00E-03	減圧のみ	15	230	大気圧	酸素	15	230	大気圧	N_2、水素	10	70	98%

差替え用紙(規則26)

28	In-Zn Zn6wt%	IZO	20wt%	80wt%	230	1.00E-03	減圧のみ	30	230	大気圧	大気	15	230	大気圧	一酸化炭素	10	60	99%
29	In-Zn Zn6wt%	IZO	20wt%	80wt%	230	大気圧	N_2	15	230	大気圧	酸素	15	230	大気圧	メタノール	10	65	98%
30	In-Zn Zn6wt%	IZO	20wt%	80wt%	230	大気圧	N_2	30	230	大気圧	大気	15	230	1.00E-03	大気	10	62	96%
31	In-Zn Zn6wt%	IZO	20wt%	80wt%	230	8.2	減圧のみ	15	230	大気圧	酸素	15	230	1.00E-03	大気	10	60	97%
32	In-Zn Zn6wt%	IZO	20wt%	80wt%	230	8.2	減圧のみ	30	230	大気圧	大気	15	230	1.00E-03	一酸化炭素	10	50	96%
33	Sn-Sb Sb5wt%	ATO	3wt%	97wt%	230	1.00E-03	減圧のみ	30	230	大気圧	酸素	15					4500	98%
34	Sn-Sb Sb5wt%	ATO	3wt%	97wt%	230	1.00E-03	一酸化炭素	30	230	大気圧	大気	15					4000	97%
35	Sn-Sb Sb5wt%	ATO	3wt%	97wt%	250	8.2	減圧のみ	30	230	大気圧	酸素	15	230	大気圧	N_2、水素	10	2000	97%
36	Sn-Sb Sb5wt%	ATO	3wt%	97wt%	250	8.2	減圧のみ	30	230	大気圧	大気	15	230	大気圧	一酸化炭素	10	2500	97%
37	Sn-Sb Sb5wt%	ATO	10wt%	90wt%	250	8.2	減圧のみ	30	230	大気圧	酸素	15	230	大気圧	メタノール	10	2800	98%
38	Sn-Sb Sb5wt%	ATO	10wt%	90wt%	250	大気圧	アルゴン	30	230	大気圧	大気	15	230	1.00E-03	大気	10	7000	99%
39	Sn-Sb Sb5wt%	ATO	10wt%	90wt%	250	大気圧	アルゴン	30	230	大気圧	酸素	15	230	1.00E-03	大気	10	6500	99%
40	Zn-Al Al 5wt%	AZO	3wt%	97wt%	250	1.00E-03	減圧のみ	30	230	大気圧	大気	15					360	97%
41	Zn-Al Al 5wt%	AZO	3wt%	97wt%	250	1.00E-03	一酸化炭素	30	230	大気圧	酸素	15					420	96%
42	Zn-Al Al 5wt%	AZO	3wt%	97wt%	250	8.2	減圧のみ	30	230	大気圧	大気	15					444	97%
43	Zn-Al Al 5wt%	AZO	10wt%	90wt%	250	8.2	減圧のみ	30	230	大気圧	酸素	15					504	98%
44	Zn-Al Al 5wt%	AZO	10wt%	90wt%	250	8.2	減圧のみ	30	230	大気圧	大気	15					576	99%
45	Zn-Al Al 5wt%	AZO	10wt%	90wt%	250	大気圧	アルゴン	30	230	大気圧	酸素	15	230	1.00E-03	大気	10	456	97%
46	Zn-Al Al 5wt%	AZO	10wt%	90wt%	250	大気圧	アルゴン	30	230	大気圧	大気	15	230	1.00E-03	大気	10	492	98%
47	In	ATO	5wt%	95wt%	250	1.00E-03	減圧のみ	15	250	大気圧	大気	15					4800	98%
48	In-Zn Zn6wt%	ITO	5wt%	95wt%	230	1.00E-03	減圧のみ	15	230	大気圧	酸素	15					90	98%
49	Sn-Sb Sb5wt%	AZO	3wt%	97wt%	230	1.00E-03	減圧のみ	30	230	大気圧	酸素	15					1000	98%
50	Zn-Al Al 5wt%	ITO	3wt%	97wt%	250	1.00E-03	減圧のみ	30	230	大気圧	大気	15					120	97%

比較例

1		ITO		100wt%	230	1.00E-03	減圧のみ	30									7000	98%
2	In	ITO	20wt%	80wt%	230	1.00E-03	減圧のみ	30									60	70%
3	In	ITO	20wt%	80wt%	230	大気圧	酸素	30	230	1.00E-03	減圧のみ	15					900	98%
4	In-Sn Sn6wt%	ITO	20wt%	80wt%	230	1.00E-03	減圧のみ	30									54	68%

差替え用紙(規則26)

5	In-Sn Sn6wt%	ITO	20wt%	80wt%	230	大気圧	大気	30	230	1.00E-03	減圧のみ	15					1200	97%
6		ATO		100wt%	250	1.00E-03	減圧のみ	30									48000	98%
7	Sn-Sb Sb5wt%	ATO	10wt%	90wt%	250	1.00E-03	減圧のみ	30									3240	72%
8	Sn-Sb Sb5wt%	ATO	10wt%	90wt%	250	大気圧	大気	30	250	1.00E-03	減圧のみ	15					36600	95%
9		AZO		100wt%	250	1.00E-03	減圧のみ	30									4570	98%
10	Zn-Al Al 5wt%	AZO	10wt%	90wt%	250	大気圧	大気	30	250	1.00E-03	減圧のみ	15					2568	96%

[0062] 表１記載の実施例及び比較例のデータを解析すれば、以下の通りである。
実施例２～４ではＩｎ微粒子とＩＴＯ微粒子とを、実施例５～１８ではＩｎ－Ｓｎ合金微粒

子（Sn：6wt％）とITO微粒子とを用いた。得られた膜において、Snを添加しないものはSnを添加したものに比べ高い抵抗値を示したが、透過率はほぼ同等であった。

[0063] 実施例19ー32ではIn−Zn合金微粒子（Zn：6wt％）とIZO微粒子を使用した。得られた膜において、抵抗値はIn−Sn合金微粒子／ITO微粒子を用いた場合と同程度か若干高めの値を示し、透過率はこれらの場合とほぼ同程度であった。

[0064] 実施例33ー39ではSn−Sb合金微粒子（Sb：5wt％）とATO微粒子とを用いた。得られた膜において、抵抗値はIn微粒子又はIn−Sn合金微粒子／ITO微粒子を用いた場合や、In−Zn合金微粒子／IZO微粒子を用いた場合と比べて高めの値を示したが、透過率はこれらの場合とほぼ同程度であった。この膜は、熱的安定性、化学的安定性に優れた膜であった。また、この膜をさらに600℃で焼成した後も抵抗値の変化は見られなかった。

[0065] 実施例40ー46ではZn−Al合金微粒子（Al：5wt％）とAZO微粒子とを用いた。得られた膜において、抵抗値はSn−Sb微粒子／ATO微粒子を用いた場合より低く、In−Sn微粒子／ITO微粒子やIn−Zn微粒子／IZO微粒子を用いた場合よりも高い値を示したが、透過率はこれらの場合とほぼ同程度であった。

[0066] 以上の実施例では、金属微粒子の金属と、母粒子としての金属酸化物の構成金属とが同じである組み合わせについて考察したが、母粒子の構成金属と金属微粒子の金属とが異なるものである例を実施例47ー50に示す。

[0067] 実施例47ではIn微粒子とATO微粒子とを用いた。得られた膜において、抵抗値及び透過率は、Sn−Sb微粒子／ATO微粒子を用いた場合とほぼ同程度であった。

[0068] 実施例48ではIn−Zn微粒子（Zn：6wt％）とITO微粒子とを用いた。得られた膜において、抵抗値及び透過率は、In−Sn微粒子／ITO微粒子とほぼ同程度であった。

[0069] 実施例49ではSn−Sb微粒子（Sb：5wt％）とAZO微粒子とを用いた。得られた膜において、抵抗値はZn−Al微粒子／AZO微粒子を用いた場合より高い値を示し、透過率はほぼ同程度であった。

[0070] 実施例50ではZn−Al微粒子（Al：5wt％）とITO微粒子とを用いた。得られた膜において、抵抗値はIn−Sn微粒子／ITO微粒子とを用いた場合より若干低い値を示したが、透過率はほぼ同程度であった。

[0071] 上記膜は全て、エッチング特性に優れていたが、特にIn−Zn微粒子と酸化物微粒子とを用いて得られた膜は、In微粒子、In−Sn微粒子又はSn−Sb微粒子と酸化物微粒子とを用いて得られた膜と比べて、エッチング特性に優れていた。このことから、In−Zn微粒子と酸化物微粒子とからなる系を用いて得られた膜は、加工性に優れた膜であることが分かる。

[0072] 上記実施例から明らかなように、各種の金属微粒子と金属酸化物母粒子との混合材料を出発材料として焼成方法を検討した結果、所定の表面抵抗及び透過率を有する種々の透明導電膜が形成できることが分かった。

[0073] 比較例1ー10では、酸化物(ITO、ATO及びAZO)微粒子のみを用いた場合、金属微粒子と酸化物(ITO、ATO及びAZO)微粒子とを用いた場合について、真空雰囲気中でのみ焼成した時、及び最初に酸化性ガス雰囲気中で焼成した時の、得られた膜の表面抵抗及び透過率を評価した。ITO微粒子、ATO微粒子又はAZO微粒子のみを用いた場合は、抵抗値が高く、導電膜として不具合であった。金属微粒子と酸化物微粒子とを用いた場合は、真空雰囲気中でのみ焼成した時には透過率が低すぎて透明導電膜として不具合であり、また、最初酸化性ガス雰囲気中(1stアニール)で、次いで真空雰囲気中(2ndアニール)で焼成した時には抵抗値が高く、導電膜として不具合であった。また、これらの比較例から、酸化性ガス雰囲気中での焼成時間を長くすることにより透過特性は良好になるが、同時に膜中の酸化が進行してしまうために抵抗値は大幅に劣化することがわかった。

産業上の利用可能性

[0074] 本発明によれば、特定の分散液を用いて、低温焼成で、低抵抗かつ高透過率を有する透明導電膜を形成することができるので、この透明導電膜形成方法及び得られた膜は、例えば電気電子工業等の分野で、フラットパネルディスプレー等のディスプレー機器やディスプレー表面の帯電及び電磁波シールド膜等に使用される透明電導膜(例えば、透明電極)の分野に適用できる。

請求の範囲

[1] インジウム、錫、アンチモン、アルミニウム及び亜鉛から選ばれた少なくとも1種の金属の微粒子、該金属から選ばれた2種以上の金属からなる合金の少なくとも1種の微粒子、又は該金属微粒子及び合金微粒子の混合物と、SnドープIn_2O_3、SbドープSnO_2、ZnドープIn_2O_3及びAlドープZnOから選ばれた少なくとも1種の酸化物の微粒子とが有機溶媒中に混合、分散されてなることを特徴とする透明導電膜形成用分散液。

[2] 請求項1記載の透明導電膜形成用分散液を基材に塗布後、焼成することを特徴とする透明導電膜の形成方法。

[3] 前記焼成を真空雰囲気、不活性ガス雰囲気、還元性ガス雰囲気及び酸化性ガス雰囲気から選ばれた雰囲気中で行うことを特徴とする請求項2記載の透明導電膜の形成方法。

[4] 前記焼成を、最初に真空雰囲気、不活性ガス雰囲気及び還元性ガス雰囲気から選ばれた金属や合金を酸化しない雰囲気中で行い、次いで酸化性ガス雰囲気中で行うことを特徴とする請求項2又は3記載の透明導電膜の形成方法。

[5] 前記酸化性ガス雰囲気中での焼成後、更に真空雰囲気、不活性雰囲気及び還元性ガス雰囲気から選ばれた雰囲気中で焼成することを特徴とする請求項3又は4記載の透明導電膜の形成方法。

[6] 前記不活性ガス雰囲気が、希ガス、二酸化炭素及び窒素から選ばれた少なくとも1種の不活性ガスからなる雰囲気であり、前記還元性ガス雰囲気が、水素、一酸化炭素及び低級アルコールから選ばれた少なくとも1種の還元性ガスからなる雰囲気であり、前記酸化性ガス雰囲気が酸素元素含有ガスから選ばれた少なくとも1種の酸化性ガスからなる雰囲気であることを特徴とする請求項3ー5のいずれかに記載の透明導電膜の形成方法。

[7] 前記真空雰囲気が、希ガス、二酸化炭素及び窒素から選ばれた少なくとも1種の不活性ガス、酸素元素含有ガスから選ばれた少なくとも1種の酸化性ガス、水素、一酸化炭素及び低級アルコールから選ばれた少なくとも1種の還元性ガス、又は該不活性ガスと酸化性ガス若しくは還元性ガスとからなる混合ガスを含んでいることを特徴と

する請求項3ー5のいずれかに記載の透明導電膜の形成方法。

[8] 前記酸化性ガス雰囲気が、酸素、酸素含有ガス、水蒸気又は水蒸気含有ガスを含んでいることを特徴とする請求項3ー7のいずれかに記載の透明導電膜の形成方法。

[9] 前記金属微粒子及び合金微粒子が、その微粒子の周りに有機化合物が付着してなる微粒子であることを特徴とする請求項2ー8のいずれかに記載の透明導電膜の形成方法。

[10] 請求項2ー9のいずれかに記載の方法により形成した透明導電膜からなることを特徴とする透明電極。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/003009

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] H01B1/20, 5/14, 13/00, C01G9/02, 15/00, 19/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] H01B1/20, 5/14, 13/00, C01G9/02, 15/00, 19/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-139822 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 20 May, 1994 (20.05.94), (Family: none)	1-10
A	JP 61-96609 A (OSAKA SPECIAL ALLOY CO., LTD.), 15 May, 1986 (15.05.86), (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 May, 2005 (25.05.05)	07 June, 2005 (07.06.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／００３００９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.[7]　Ｈ０１Ｂ　１／２０，　５／１４，　１３／００，　Ｃ０１Ｇ　９／０２，　１５／００，　１９／０２

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.[7]　Ｈ０１Ｂ　１／２０，　５／１４，　１３／００，　Ｃ０１Ｇ　９／０２，　１５／００，　１９／０２

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ａ	ＪＰ　６－１３９８２２　Ａ　（旭硝子株式会社）　１９９４．０５．２０　（ファミリーなし）	１－１０
Ａ	ＪＰ　６１－９６６０９　Ａ　（大阪特殊合金株式会社）　１９８６．０５．１５　（ファミリーなし）	１－１０

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２５．０５．２００５	07.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｋ	８５２０
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	鈴木　正紀 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３５		