

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

發明專利說明書²⁰⁰⁵³⁵⁰⁹⁰

(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：94103236

※申請日期：94 年 02 月 02 日

※IPC 分類：C01B 13/32, C01G 19/00
C01G 30/30, H01B 5/14, 13/00

一、發明名稱：

(中) 形成透明導電膜用分散液，透明導電膜之形成方法及透明電極
(英)

二、申請人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 優貝克科技股份有限公司
(英) ULVAC, INC.

代表人：(中) 1. 中村久三
(英) 1. NAKAMURA, KYUZO

地 址：(中) 日本國神奈川縣茅崎市萩園二五〇〇番地
(英) 2500, Hagizono, Chigasaki-shi, Kanagawa-ken, 253-8543,
Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

2. 姓 名：(中) 真果股份有限公司
(英) JEMCO INC.

代表人：(中) 1. 小林慎一郎
(英) 1. KOBAYASHI, SHINICHIRO

地 址：(中) 日本國秋田縣秋田市茨島三丁目一番六號
(英) 1-6, Barajima 3-chome, Akita-shi, Akita-ken, 010-8585,
Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 9 人)

1. 姓 名：(中) 浮島禎之
(英) UKISHIMA, SADAYUKI

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 竹井日出夫
(英) TAKEI, HIDEO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 石橋曉
(英) ISHIBASHI, SATORU
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4. 姓名：(中) 厚木勉
(英) ATSUKI, TSUTOMU
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

5. 姓名：(中) 小田正明
(英) ODA, MASA AKI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

6. 姓名：(中) 山口浩史
(英) YAMAGUCHI, HIROSHI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

7. 姓名：(中) 林年治
(英) HAYASHI, TOSHI HARU
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

8. 姓名：(中) 清嶋禮子
(英) KIYOSHIMA, REIKO
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

9. 姓名：(中) 白石真也
(英) SHIRAI SHI, SHINYA
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 ; 2004/02/24 ; 2004-047342 ☒ 有主張優先權

(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 石橋曉
(英) ISHIBASHI, SATORU
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4. 姓名：(中) 厚木勉
(英) ATSUKI, TSUTOMU
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

5. 姓名：(中) 小田正明
(英) ODA, MASAACKI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

6. 姓名：(中) 山口浩史
(英) YAMAGUCHI, HIROSHI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

7. 姓名：(中) 林年治
(英) HAYASHI, TOSHIHARU
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

8. 姓名：(中) 清嶋禮子
(英) KIYOSHIMA, REIKO
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

9. 姓名：(中) 白石真也
(英) SHIRAIISHI, SHINYA
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 ; 2004/02/24 ; 2004-047342 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種形成透明導電膜用分散液，透明導電膜之形成方法及透明電極，特別是包含金屬微粒子、合金微粒子以及氧化物微粒子，可用於電子電氣工業等領域之形成透明導電膜用分散液，使用該分散液之透明導電膜之形成方法及該透明導電膜構成之透明電極。

【先前技術】

一般以液晶顯示器為代表之平面顯示器的電極係使用ITO、ATO等氧化物構成的透明電極。該情況的製造方法有蒸鍍法、離子鍍法、濺鍍法等，藉由這些方法將金屬氧化物附著於玻璃基板上，形成透明電極。更一般地，現狀是以濺鍍法形成作為氧化物膜之ITO膜。

而且，使用作為帶電防止膜、電極、電路形成用膜之透明導電膜的形成方法，已知有調製摻雜錫的氧化銦粉末的分散液，塗佈該分散液於基板上，乾燥後燒成得到透明導電膜的方法（例如參照專利文獻1）。於該專利文獻1所示的方法，在玻璃基板等的透明基板上直接形成氧化物膜，所得透明電極膜為了用於以液晶、電漿顯示器為代表之平面顯示器，在該透明基板上成膜後，必須於200~900℃（於實施例在400℃下進行）燒成。然而，今後隨著大型化以及成為主流之壓克力基板上製造顯示器，由於對基板熱的限制，如400℃高溫下的成膜技術，有基板無法承

(2)

受的問題。

作為這些問題的解決方法，顯示器用透明電極的情況，藉由例如使用金屬奈米粒子，塗佈、乾燥、燒成以製造ITO膜、ATO膜，已知可低價形成大面積的透明導電膜（例如參照專利文獻2）。

而且，已知使用Ag超微粒子等的金屬超微粒子，於透明塑膠薄片等的基材上在較低溫形成透明導電膜，可得低電阻的膜（例如參照專利文獻3）。如該專利文獻3所示，藉由使用Ag，雖可低電阻化，但Ag超微粒子因離體子吸收而著色，產生無法得到足夠透過率的問題。

而且，已知於基板上將透明導電性金屬膜以及透明導電膜形成用金屬氧化物，以該順序交錯層合複數層，各層或層合膜一起燒成成為低電阻導電膜（例如參照專利文獻4）。於該情況，有製造過程變得複雜的問題。

再者，作為帶電防止膜之其他製造方法，也有使用低電阻的透明氧化物粒子，藉由接觸該粒子確保導電性之技術。於該情況，為達到更緻密的堆積，採用基材上形成透明導電膜後，再於其上塗佈第2層的膜，利用其熱收縮，提高粒子彼此的密合性，降低接觸電阻，其結果可降低表面電阻之方法。於該情況，有製造過程變得複雜的問題。

【專利文獻1】日本公開專利特開平 07-242842 號公報（專利請求範圍、實施例）

【專利文獻2】日本公開專利特開 2003-249131 號公報（專利請求範圍）

(3)

【專利文獻 3】日本公開專利特開 2001-176339 號公報（專利請求範圍）

【專利文獻 4】日本公開專利特開 2003-249126 號公報（專利請求範圍）

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

但是，於上述傳統的方法，發現只使用氧化物微粒子的情況透過率雖高電阻也變高，又只使用金屬微粒子的情況電阻雖變低透過率也變低的現象。再者，使用氧化物微粒子以及金屬微粒子的情況，有製造過程變得複雜的問題。

本發明的課題係解決上述傳統技術的問題點，提供包含金屬微粒子、合金微粒子、或這些的混合物以及摻雜金屬的氧化物之分散液，使用該分散液於低溫燒成，形成具低電阻且高透過率之透明導電膜之方法以及該透明導電膜構成之透明電極。

〔解決課題之手段〕

本發明的透明導電膜形成用分散液，其特徵為：選自銦、錫、銻、鋁以及鋅所成群的 1 種金屬微粒子，選自該金屬 2 種以上金屬構成的合金之至少 1 種微粒子，或者該金屬微粒子以及合金微粒子的混合物，以及選自摻雜 Sn 之 In_2O_3 、摻雜 Sb 之 SnO_2 、摻雜 Zn 之 In_2O_3 以及摻雜 Al

(4)

之 ZnO 所成群之至少 1 種氧化物微粒子，混合、分散於有機溶劑中。藉由使用該分散液，於低溫燒成，可形成具低電阻且高透過率之透明導電膜。

本發明的透明導電膜的形成方法，其特徵為：將上述透明導電膜形成用分散液塗佈於基材上之後燒成。

上述燒成係選自真空環境、惰性氣體環境、還原性氣體環境以及氧化性氣體環境所成群之環境中進行。

上述燒成係最初在選自真空環境、惰性氣體環境以及還原性氣體環境所成群之金屬、合金不氧化的環境中進行，然後於氧化性氣體環境中進行。

於上述氧化性氣體環境中燒成後，再於選自真空環境、惰性氣體環境、還原性氣體環境之環境中進行燒成。

藉由使用上述分散液、採用上述燒成步驟，於低溫燒成，可形成具低電阻且高透過率之透明導電膜。

上述惰性氣體環境係至少 1 種選自稀有氣體、二氧化碳以及氮氣所成群之惰性氣體構成之環境，上述還原性氣體環境係至少 1 種選自氫氣、一氧化碳以及低級醇所成群之還原性氣體構成之環境，上述氧化性氣體環境係至少 1 種選自含氧元素氣體所成群之氧化性氣體構成之環境。

上述真空環境，係包含至少 1 種選自稀有氣體、二氧化碳以及氮氣所成群之惰性氣體、至少 1 種選自含氧元素氣體所成群之氧化性氣體、至少 1 種選自氫氣、一氧化碳以及低級醇所成群之還原性氣體、或該惰性氣體以及氧化性氣體或還原性氣體構成之混合氣體。

(5)

上述氧化性氣體環境，其特徵包含：氧氣、含氧氣體、水蒸氣或含水蒸氣氣體。

上述金屬微粒子以及合金微粒子係有機化合物附著於微粒子周圍之微粒子。

而且，本發明的透明電極係藉由上述透明導電膜的形成方法，由形成之透明導電膜構成。

〔發明的效果〕

根據本發明，藉由使用包含特定的微粒子、合金微粒子或這些的混合物以及摻雜特定金屬的氧化物微粒子之透明導電膜形成用分散液，於低溫燒成，可形成透明導電膜，所得膜可具有低電阻以及高透過率的效果，而且可提供由該導電膜構成、可用於各種用途之透明電極等之效果。

【實施方式】

以下，說明本發明的實施態樣，所謂「金屬微粒子」的情況，無特別限制，該微粒子也包含合金微粒子。

如上述包含透明導電膜形成用金屬氧化物的各金屬成分（銮、錫、銻、鋁以及鋅）的至少 1 種金屬微粒子、選自該成分金屬 2 種以上的金屬構成之至少 1 種合金微粒子、這些金屬微粒子以及合金微粒子之混合微粒子、以及摻雜錫、銻、鋁或鋅之氧化物的分散液，係用以形成透明導電膜有用之分散液。

(6)

用於本發明的金屬氧化物，可例如 ITO(In-Sn-O) (Sn 的範圍通常為 $0 \leq \text{Sn} \leq 20$ 重量%、較佳為 $3 \leq \text{Sn} \leq 10$ 重量%) 作為摻雜 Sn 之 In_2O_3 、ATO(Sn-Sb-O) (Sb 的範圍通常為 $0 \leq \text{Sb} \leq 20$ 重量%、較佳為 $5 \leq \text{Sb} \leq 15$ 重量%) 作為摻雜 Sb 之 SnO_2 、IZO(In-Zn-O) (Zn 的範圍通常為 $0 \leq \text{Zn} \leq 20$ 重量%、較佳為 $5 \leq \text{Zn} \leq 15$ 重量%) 作為摻雜 Zn 之 In_2O_3 、AZO(Zn-Al-O) (Al 的範圍通常為 $0 \leq \text{Al} \leq 20$ 重量%、較佳為 $5 \leq \text{Al} \leq 15$ 重量%) 作為摻雜 Al 之 ZnO ，這些 ITO、ATO、IZO、AZO 在以形成透明導電膜為目的上有用。

本發明的透明導電膜形成方法可使用的基材，只要是透明基材無特別限制，例如壓克力基材、聚醯亞胺基材、聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 薄片等必須以低溫燒成之有機樹脂材料構成的基材，如有機系彩色濾光片之附有有機系膜之玻璃電極等。作為有機樹脂材料，除上述外可使用例如乙醯纖維素類、聚苯乙烯、聚苯乙烯類、聚醚類、聚醯亞胺、環氧樹脂、酚氧樹脂、聚碳酸酯、聚氟化乙烯、鐵弗龍 (登記商標) 等。作為該基材的形狀，無特別限制，例如平板、立體物、薄片等。該被處理的基板在塗佈分散液前，使用純水、超音波等洗淨較佳。

於本發明，對基板的塗佈方法，無特別限制，例如可使用旋轉塗佈法、噴塗法、噴墨法、浸漬法、滾輪塗佈法、網版印刷法、接觸印刷法等。塗佈係只要可得所期望的膜厚，一次塗佈、重複塗佈皆可。

(7)

本發明的透明導電膜形成方法，使用習知的塗佈方法塗佈上述分散液於被處理基材上後，在選自真空環境、惰性氣體環境、還原性氣體環境以及氧化性氣體環境所成群至少 2 種的環境中，進行至少 2 階段燒成處理（退火處理）。於該情況，最初在氧化性氣體環境中燒成時，所得膜的表面電阻變高，故不合適。然而，於真空環境中燒成，導入氧化性氣體較佳，於該情況金屬、合金並不氧化，具有只將附著於粒子表面的有機物質燃燒的效果。於本發明，較佳為第二階段在氧化性氣體環境中燒成，氧化金屬微粒子。又，最初的燒成前，也可藉由將塗佈了分散液的基材在既定溫度下乾燥，除去分散劑。該分散劑的去除也可在燒成步驟進行。

根據本發明，上述燒成步驟的燒成溫度，在金屬微粒子、合金微粒子的融點以上低於被處理基材的軟化點的溫度為止之間的耐熱容許溫度較佳。該燒成溫度例如在 300℃ 以下更好。只要在該溫度範圍，基材不會受到損傷。

如此於本發明，因可在比傳統的情況低溫下形成緻密的膜，可於低溫製造電阻低之透明導電膜，且在氧化性氣體環境燒成，所得膜可達成透過性提高。而且，於燒成步驟，燒成時進行 UV 燈照射，在縮短時間、低溫化方面更具效果。再者，本發明的燒成，使用習知的大氣電漿的方法也有效。

根據本發明，於真空環境中燒成塗佈膜的情況，其真空狀態，可只用幫浦，或者也可一旦啟動幫浦後導入惰性

(8)

氣體、還原性氣體、氧化性氣體。真空環境中的燒成，通常可在 $10^{-5} \sim 10^3 \text{ Pa}$ 程度下進行。

而且，如上述燒成環境，惰性氣體環境可例如至少 1 種選自稀有氣體、二氧化碳以及氮氣所成群之惰性氣體構成之環境，該稀有氣體包含氫、氖等，還原性氣體環境係至少 1 種選自氫氣、一氧化碳以及低級醇所成群之還原性氣體構成之環境，氧化性氣體環境係至少 1 種選自含氧元素氣體例如氧氣、含氧氣體、水蒸氣、或含水蒸氣氣體等所成群之氧化性氣體構成之環境，該含氧氣體包含大氣（亦即空氣）等。

再者，上述真空環境也可包含惰性氣體、氧化性氣體、還原性氣體、或惰性氣體與氧化性氣體或還原性氣體構成的混合氣體。

在上述還原性氣體環境之低級醇係碳數 1~6 的低級醇，例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇等。該上述還原性氣體環境係爲了只除去金屬粒子表面的氧之燒成環境，亦即將氧化物還原成金屬之環境。

本發明使用的金屬微粒子以及合金微粒子的粒徑，以 $0.5 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ 較佳。若不到 0.5 nm ，粒子實質的表面積增加，其結果附著於粒子周圍的有機物質增加，不僅燒成時間變長，容易產生熱收縮造成之龜裂。又若超過 50 nm ，分散於有機溶劑時，容易產生沈澱。而且，金屬氧化物微粒子的初級粒徑爲 $20 \sim 30 \text{ nm}$ 的程度較佳。

本發明使用的金屬微粒子以及合金微粒子的製作方

(9)

法，無特別限制，例如可以為氣體中蒸發法，也可為溼式還原法、有機金屬化合物朝高溫環境的噴塗之熱還原法。

上述製作法中的氣體中蒸發法，係在氣體環境中且溶劑蒸氣共存的氣相中使金屬蒸發，使蒸發的金屬凝縮成均勻的微粒子分散於溶劑中，得到分散液的方法（例如日本專利第 2561537 號公報）。藉由該氣體中蒸發法，可製造全部粒徑 50nm 以下粒度的金屬微粒子。如此的金屬微粒子作為原料，為了適用於各種用途，於最後步驟可以有機溶劑進行取代，為增加該微粒子的分散安定性，可以在既定的步驟添加分散劑。藉此金屬微粒子各個單獨均勻分散且保持具流動性的狀態。

作為上述有機溶劑，只要根據使用的金屬微粒子的種類適當選擇即可，例如下述。亦即，可適當使用甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、己醇、庚醇、辛醇、癸醇、環己醇、以及松脂醇等醇類、乙二醇、丙二醇等二醇類、丙酮、甲乙酮、以及二乙酮等酮類、乙酸乙酯、乙酸丁酯、以及乙酸苄酯等酯類、甲氧基乙醇以及乙氧基乙醇等醚醇類、二氧陸圓以及四氫呋喃等醚類、N,N-二甲基甲醯胺等的醯胺類、苯、甲苯、二甲苯、三甲基苯以及十二烷基苯等芳香族碳氫類、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十八烷、十九烷、二十烷以及三甲基戊烷等長鏈烷、環己烷、環庚烷以及環辛烷等環烷等之常溫液體的物質。於該有機溶劑中也可包含水。

(10)

而且，於氣體中蒸發法作為分散調製的金屬微粒子之有機溶劑，可使用如上述之溶劑，較佳為使用如甲苯、二甲苯、苯、十四烷之無極性溶劑、如丙酮、乙酮之酮類、如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇之醇類等。而且，在調製噴墨用的墨水液的情況，需考慮與噴墨頭材料（包含表面的包覆材料）的相容性（例如具有所謂不腐蝕、溶解等物性）、噴墨頭內的金屬微粒子的凝集、粒子堵塞，必須選擇適當的溶劑。

上述有機溶劑，可單獨使用，也可以使用混合溶劑的形式。例如可以是長鏈烷的混合物之硫油精（mineral spirit）。

上述溶劑的使用量，根據使用的金屬微粒子的種類、用途，容易塗佈且可得期望的膜厚作適當設定。例如若使用溶劑，可使金屬微粒子成為1~70重量%的濃度，該金屬微粒子的濃度，即使在分散液製造後藉由真空中加熱等可以隨時調整。

而且，如上述本發明使用的金屬微粒子、合金微粒子，也可以是有機化合物附著在微粒子周圍之微粒子。藉由氣體中蒸發法製作的金屬微粒子分散液，係粒徑50nm以下的金屬微粒子，在孤立狀態，選自烷胺、羧醯胺以及胺基羧酸鹽所成群的至少1種作為分散劑，分散於有機溶劑之物質。該金屬微粒子，係於其周圍有作為分散劑之有機化合物附著的狀態之粒子，若使用該微粒子，變得容易分散。

(11)

上述分散劑的烷胺可為第 1~3 級胺，也可為一胺、二胺、三胺。主鏈的碳數 4~20 之烷胺較佳，主鏈的碳數 8~18 之烷胺從安定性、使用性的觀點更好。若烷胺主鏈的碳數比 4 短，胺的鹼性太強，有腐蝕金屬微粒子的傾向，最後造成金屬微粒子溶解的問題。而且，若烷胺主鏈的碳數比 20 長，金屬微粒子分散液的濃度高時，分散液黏度上升，使用性變差，且燒成後的膜中容易殘留碳，有比電阻值升高的問題。而且，雖然全部級數的烷胺作為分散劑有效用，從安定性、使用性上適合使用第 1 級胺。

作為烷胺的具體例，例如丁胺、辛胺、十二胺、十六胺、十八胺、椰油胺（cocamine）、牛脂胺（Tallow amine）、氫化牛脂胺、油胺、月桂胺、以及硬脂胺等之第 1 級胺、二椰油基胺、二氫化牛脂胺、以及二硬脂胺等之第 2 級胺、以及如十二烷基二甲基胺、二（十二烷基）單甲基胺、十四烷基二甲基胺、十八烷基二甲基胺、椰油基二甲基胺、十二烷基十四烷基二甲基胺、以及三辛胺等之第 3 級胺、其他如蔡二胺、硬脂基丙二胺、環辛二胺、以及壬二胺等二胺。

作為上述羧醯胺以及胺基羧酸鹽的具體例，例如硬脂醯胺、軟脂醯胺、月桂醯月桂胺、油醯胺、油醯二乙醇胺、油醯月桂胺、硬脂醯苯胺（stearanilide）、油胺基乙基甘胺酸等。

而且，於本發明使用的金屬微粒子，可以溼式還原（液態還原）法等的化學還原法所得者，藉由該還原法製

(12)

造微粒子的情況，可以任意調整粒徑在 50nm 以下。該還原法係例如由以下的方式進行。在分散劑添加於原料的狀態，於既定溫度加熱分解原料，或利用如氫、氫化硼鈉等的還原劑，產生金屬微粒子。產生的金屬微粒子幾乎全部在獨立狀態下收集。該金屬微粒子的粒徑約為 50nm 以下。該金屬微粒子分散液若以如上述的有機溶劑取代，可得期望的金屬微粒子分散液。所得分散液即使藉由真空中加熱而濃縮，仍維持安定的分散狀態。

由如上述本發明的透明導電膜形成方法所形成的透明導電膜，可用於例如平面顯示器用透明電極、透明帶電防止膜、透明電磁波遮蔽膜、面發熱體、透明電極天線、太陽電池、電子紙用電極、透明電極氣體感測器等。

然後，說明本發明使用的金屬微粒子的製造法的一個例子。

（製造例 1）

藉由在氫氣壓力 0.5 托（torr）的條件下使用高頻誘導加熱之氣體中蒸發法，生成包含 Sn 為 6 重量 % 之 In-Sn 合金微粒子時，使 α -松脂醇以及十二胺 20 : 1（體積比）的蒸氣接觸生成過程的 In-Sn 合金微粒子、冷卻取樣，收集 In-Sn 合金微粒子，調製包含 20 重量 % 以獨立狀態分散於 α -松脂醇溶劑中平均粒徑 10nm 的 In-Sn 合金微粒子之分散液。對該分散液（膠體液）1 體積，添加 5 體積的丙酮，然後攪拌。藉由丙酮的極性作用，沈澱分散液中的微

(13)

粒子。靜置 2 小時後，除去上層溶液。由該沈澱物完全去除殘留溶劑，製作平均粒徑 10nm 的 In-Sn 合金微粒子。

此外，In、Sn、Sb、Al、Zn 的各金屬微粒子、這些金屬構成之 In-Sn 以外的合金微粒子也可由上述製造法同樣得到。

以下，說明本發明的實施例以及比較例。

[實施例 1]

使用製造例 1 藉由氣體中蒸發法製作的 In-Sn 合金微粒子，作為金屬微粒子。該粒子之平均粒徑為 10nm，以 X 射線繞射，確認為沒有被氧化的合金微粒子。該微粒子中 Sn 的含量以螢光 X 射線分析，確認為 6 重量%。使用初級粒子 20nm 的 ITO 微粒子，作為與該合金微粒子組合之氧化物微粒子。該合金微粒子以及氧化物微粒子係以 5 : 95 (重量%) 的比例，使其成為全部固體成分重量 30 重量%的濃度，混合、分散於有機溶劑 (甲苯) 中，得到透明導電膜形成用分散液。

將如此所得分散液以旋轉塗佈法塗佈於玻璃基材上，進行成膜。所得塗膜於 1×10^{-3} Pa 減壓下 230℃、30 分鐘的條件下進行燒成 (第一次退火)。然後，返回大氣環境，於空氣中 230℃、10 分鐘進行燒成 (第二次退火)。所得透明導電膜 (膜厚 : 200nm) 係十分緻密，其表面電阻為 $60 \Omega/\square$ 的低，550nm 的透過率為 99.4% 的高。於該情況，在大氣環境中的燒成後，再於還原性氣體環境 (氫氣環境

(14)

以及一氧化碳環境)中燒成(第三次退火),所得透明導電膜的表面電阻變得更低。

實施例 1 所得透明導電膜,係有用於顯示器機器的透明電極。

(比較例 1)

從實施例 1 所得分散液除去 In-Sn 合金微粒子,只有 ITO 微粒子之分散液,藉由與實施例 1 同樣的方法塗佈於玻璃基材上,進行成膜。然後,所得塗膜,在與實施例 1 同樣的條件下 230℃、30 分鐘燒成。所得透明導電膜,透過率雖有 98% 高,其表面電阻為 $7 \times 10^3 \Omega/\square$ 非常的高。

由以上實施例 1 以及比較例 1 的結果,推測以下的觀點。

只使用 ITO 微粒子的情況,因使用的原料在已氧化狀態,所得膜雖顯示充分的透過率,在表面電阻方面無法滿足。此因低溫燒成的情況,ITO 微粒子彼此不繼續燒結,ITO 微粒子的接觸電阻高,其結果造成高電阻的膜。如此只使用 ITO 微粒子之分散液,進行低溫燒成的情況,無法作為透明電極。

另一方面,推測併用 ITO 微粒子與金屬微粒子的情況,因粒徑小的金屬微粒子埋入 ITO 微粒子間的間隙,該金屬微粒子達到接著劑的角色,使膜緻密化,達成微粒子接觸電阻的降低,其結果成為低電阻的膜。

上述金屬微粒子與 ITO 微粒子的調配比例,因金屬微

(15)

粒子只要有接著劑的作用即可，全部微粒子中金屬微粒子的濃度一般為 1~30 重量%的程度，較佳為 3~30 重量%的程度。從分散液的成本面，金屬微粒子的濃度低者較佳。

然後，改變透明導電膜形成用金屬氧化物的各成分金屬的金屬微粒子、氧化物微粒子的種類及組成比例，以及燒成條件，根據實施例 1 所述的方法進行燒成，測定所得膜之表面電阻以及透過率。其結果表示於表 1。比較例也表示於表 1。

表 1

實施 例	使用材料		組成比		第一次退火(真空、惰性氣體、還原 性氣體環境)				第二次退火(氧化性氣體環境)				第三次退火(真空、惰性氣體、還 原性氣體環境)				表面電阻 Ω / □	透過率 (550nm)
	金屬微 粒子	氧化物 微粒子	金屬微 粒子	氧化物 微粒子	溫度 (℃)	壓力 (Pa)	氣體 環境	時間 (分)	溫度 (℃)	壓力 (Pa)	氣體 環境	時間 (分)	溫度 (℃)	壓力 (Pa)	氣體 環境	時間 (分)		
2	In	ITO	5wt%	95 wt%	250	1.00E-03	只減壓	15	250	大氣壓	大氣	15					180	98%
3	In	ITO	10 wt%	90 wt%	250	1.00E-03	只減壓	15	250	大氣壓	大氣	15					240	98%
4	In	ITO	15 wt%	85 wt%	250	1.00E-03	只減壓	15	250	大氣壓	大氣	15					250	97%
5	In-Sn Sn 6wt%	ITO	5 wt%	95 wt%	230	1.00E-03	一氧化碳	15	230	大氣壓	氧	15					75	99%
6	In-Sn Sn 6wt%	ITO	5 wt%	95 wt%	230	1.00E-03	只減壓	30	230	大氣壓	大氣	15					60	98%
7	In-Sn Sn 6wt%	ITO	5 wt%	95 wt%	230	大氣壓	N ₂	15	230	大氣壓	氧	15					120	98%
8	In-Sn Sn 6wt%	ITO	5 wt%	95 wt%	230	大氣壓	N ₂	30	230	大氣壓	大氣	15					110	97%
9	In-Sn Sn 6wt%	ITO	10 wt%	90 wt%	230	1.00E-03	只減壓	15	230	大氣壓	氧	15					45	98%
10	In-Sn Sn 6wt%	ITO	10 wt%	90 wt%	230	1.00E-03	一氧化碳	30	230	大氣壓	大氣	15					70	98%
11	In-Sn Sn 6wt%	ITO	10 wt%	90 wt%	230	大氣壓	N ₂	15	230	大氣壓	氧	15					100	99%
12	In-Sn Sn 6wt%	ITO	10 wt%	90 wt%	230	大氣壓	N ₂	30	230	大氣壓	大氣	15					95	97%
13	In-Sn Sn 6wt%	ITO	20 wt%	80 wt%	230	1.00E-03	只減壓	15	230	大氣壓	氧	15	230	大氣壓	N ₂ 、氧	10	20	96%
14	In-Sn Sn 6wt%	ITO	20 wt%	80 wt%	230	1.00E-03	一氧化碳	30	230	大氣壓	大氣	15	230	大氣壓	一氧化碳	10	30	97%
15	In-Sn Sn 6wt%	ITO	20 wt%	80 wt%	230	大氣壓	N ₂	15	230	大氣壓	氧	15	230	大氣壓	甲醇	10	36	98%
16	In-Sn Sn 6wt%	ITO	20 wt%	80 wt%	230	大氣壓	N ₂	30	230	大氣壓	大氣	15	230	1.00E-03	大氣	10	36	99%
17	In-Sn Sn 6wt%	ITO	20 wt%	80 wt%	230	8.2	只減壓	15	230	大氣壓	氧	15	230	1.00E-03	大氣	10	35	98%
18	In-Sn Sn 6wt%	ITO	25 wt%	75 wt%	230	8.2	只減壓	30	230	大氣壓	大氣	15	230	1.00E-03	一氧化碳	10	25	97%
19	In-Zn Zn 6wt%	IZO	5 wt%	95 wt%	230	1.00E-03	只減壓	15	230	大氣壓	氧	15					90	98%
20	In-Zn Zn 6wt%	IZO	5 wt%	95 wt%	230	1.00E-03	一氧化碳	30	230	大氣壓	大氣	15					100	97%

21	In-Zn Zn 6wt%	IZO	5 wt%	95 wt%	230	大氣壓	N ₂	15	230	大氣壓	氧	15				105	98%
22	In-Zn Zn 6wt%	IZO	5 wt%	95 wt%	230	大氣壓	N ₂	30	230	大氣壓	大氣	15				103	99%
23	In-Zn Zn 6wt%	IZO	10 wt%	90 wt%	230	1.00E-03	只減壓	15	230	大氣壓	氧	15				80	98%
24	In-Zn Zn 6wt%	IZO	10 wt%	90 wt%	230	1.00E-03	一氧化碳	30	230	大氣壓	大氣	15				90	97%
25	In-Zn Zn 6wt%	IZO	10 wt%	90 wt%	230	大氣壓	N ₂	15	230	大氣壓	氧	15				92	96%
26	In-Zn Zn 6wt%	IZO	10 wt%	90 wt%	230	大氣壓	N ₂	30	230	大氣壓	大氣	15				89	97%
27	In-Zn Zn 6wt%	IZO	10 wt%	90 wt%	230	1.00E-03	只減壓	15	230	大氣壓	氧	15	230	大氣壓	N ₂ 、氫	70	98%
28	In-Zn Zn 6wt%	IZO	20 wt%	80 wt%	230	1.00E-03	只減壓	30	230	大氣壓	大氣	15	230	大氣壓	一氧化碳	60	99%
29	In-Zn Zn 6wt%	IZO	20 wt%	80 wt%	230	大氣壓	N ₂	15	230	大氣壓	氧	15	230	大氣壓	甲醇	65	98%
30	In-Zn Zn 6wt%	IZO	20 wt%	80 wt%	230	大氣壓	N ₂	30	230	大氣壓	大氣	15	230	1.00E-03	大氣	62	96%
31	In-Zn Zn 6wt%	IZO	20 wt%	80 wt%	230	8.2	只減壓	15	230	大氣壓	氧	15	230	1.00E-03	大氣	60	97%
32	In-Zn Zn 6wt%	IZO	20 wt%	80 wt%	230	8.2	只減壓	30	230	大氣壓	大氣	15	230	1.00E-03	一氧化碳	50	96%
33	Sn-Sb Sb 5wt%	ATO	3 wt%	97 wt%	230	1.00E-03	只減壓	30	230	大氣壓	氧	15				4500	98%
34	Sn-Sb Sb 5wt%	ATO	3 wt%	97 wt%	230	1.00E-03	一氧化碳	30	230	大氣壓	大氣	15				4000	97%
35	Sn-Sb Sb 5wt%	ATO	3 wt%	97 wt%	250	8.2	只減壓	30	230	大氣壓	氧	15	230	大氣壓	N ₂ 、氫	2000	97%
36	Sn-Sb Sb 5wt%	ATO	3 wt%	97 wt%	250	8.2	只減壓	30	230	大氣壓	大氣	15	230	大氣壓	一氧化碳	2500	97%
37	Sn-Sb Sb 5wt%	ATO	10 wt%	90 wt%	250	8.2	只減壓	30	230	大氣壓	氧	15	230	大氣壓	甲醇	2800	98%
38	Sn-Sb Sb 5wt%	ATO	10 wt%	90 wt%	250	大氣壓	氫	30	230	大氣壓	大氣	15	230	1.00E-03	大氣	7000	99%
39	Sn-Sb Sb 5wt%	ATO	10 wt%	90 wt%	250	大氣壓	氫	30	230	大氣壓	氧	15	230	1.00E-03	大氣	6500	99%
40	Zn-Al Al 5wt%	AZO	3 wt%	97 wt%	250	1.00E-03	只減壓	30	230	大氣壓	大氣	15				360	97%

41	Zn-Al Al 5wt%	AZO	3 wt%	97 wt%	250	1.00E-03	一氧化碳	30	230	大氣壓	氧	15				420	96%
42	Zn-Al Al 5wt%	AZO	3 wt%	97 wt%	250	8.2	只減壓	30	230	大氣壓	大氣	15				444	97%
43	Zn-Al Al 5wt%	AZO	10wt%	90 wt%	250	8.2	只減壓	30	230	大氣壓	氧	15				504	98%
44	Zn-Al Al 5wt%	AZO	10 wt%	90 wt%	250	8.2	只減壓	30	230	大氣壓	大氣	15				576	99%
45	Zn-Al Al 5wt%	AZO	10 wt%	90 wt%	250	大氣壓	氫	30	230	大氣壓	氧	15	230	1.00E-03	大氣	456	97%
46	Zn-Al Al 5wt%	AZO	10 wt%	90 wt%	250	大氣壓	氫	30	230	大氣壓	大氣	15	230	1.00E-03	大氣	492	98%
47	In	ATO	5 wt%	95 wt%	250	1.00E-03	只減壓	15	250	大氣壓	大氣	15				4800	98%
48	In-Zn Zn 6wt%	ITO	5 wt%	95 wt%	230	1.00E-03	只減壓	15	230	大氣壓	氧	15				90	98%
49	Sn-Sb Sb 5wt%	AZO	3 wt%	97 wt%	230	1.00E-03	只減壓	30	230	大氣壓	氧	15				1000	98%
50	Zn-Al Al 5wt%	ITO	3wt%	97 wt%	250	1.00E-03	只減壓	30	230	大氣壓	大氣	15				120	97%

比較例

1	In	ITO			100wt%	230	1.00E-03	只減壓	30									7000	98%
2	In	ITO	20wt%		80wt%	230	1.00E-03	只減壓	30									60	70%
3	In	ITO	20wt%		80wt%	230	大氣壓	氣	30	230	1.00E-03	只減壓	15					900	98%
4	In-Sn Sn 6wt%	ITO	20wt%		80wt%	230	1.00E-03	只減壓	30									54	68%
5	In-Sn Sn 6wt%	ITO	20 wt%		80 wt%	230	大氣壓	大氣	30	230	1.00E-03	只減壓	15					1200	97%
6		ATO			100 wt%	250	1.00E-03	只減壓	30									48000	98%
7	Sn-Sb Sb 5wt%	ATO	10 wt%		90 wt%	250	1.00E-03	只減壓	30									3240	72%
8	Sn-Sb Sb 5wt%	ATO	10 wt%		90 wt%	250	大氣壓	大氣	30	250	1.00E-03	只減壓	15					36600	95%
9		AZO			100 wt%	250	1.00E-03	只減壓	30									4570	98%
10	Zn-Al Al 5wt%	AZO	10 wt%		90 wt%	250	大氣壓	大氣	30	250	1.00E-03	只減壓	15					2568	96%

(20)

以下所述係解析表 1 記載的實施例以及比較例的數據。

實施例 2~4 使用 In 微粒子與 ITO 微粒子，實施例 5~18 使用 In-Sn (Sn: 6 重量%) 合金微粒子以及 ITO 微粒子。於所得膜，不添加 Sn 者比添加 Sn 者顯示高電阻值，透過率幾乎相同。

實施例 19~32 使用 In-Zn (Zn: 6 重量%) 微粒子以及 IZO 微粒子。所得膜，其電阻值與使用 In-Sn 合金微粒子/ITO 微粒子的情況，顯示相同程度略高的值，其透過率與這些情況幾乎相同程度。

實施例 33~39 使用 Sn-Sb (Sb: 5 重量%) 微粒子以及 ATO 微粒子。所得膜，其電阻值與使用 In 微粒子或 In-Sn 合金微粒子/ITO 微粒子、In-Zn 合金微粒子/IZO 微粒子的情況比較，顯示較高的值，透過率與這些情況幾乎相同程度。該膜係熱安定性、化學安定性優異的膜。而且，該膜再於 600℃ 燒成後也無法見到電阻值的變化。

實施例 40~46 使用 Zn-Al (Al: 5 重量%) 微粒子以及 AZO 微粒子。所得膜，其電阻值比使用 Sn-Sb 微粒子/ATO 微粒子低、比使用 In-Sn 微粒子/ITO 微粒子、In-Zn 微粒子/IZO 微粒子高，透過率與這些情況幾乎相同程度。

於以上的實施例，係考慮金屬微粒子的金屬以及作為母粒子的金屬氧化物的構成金屬相同的組合，然而，母粒子的構成金屬以及金屬微粒子的金屬相異的例表示於實施例 47~50。

(21)

實施例 47 使用 In 微粒子以及 ATO 微粒子。所得膜之電阻值以及透過率，與使用 Sn-Sb 微粒子/ATO 微粒子的情況幾乎相同程度。

實施例 48 使用 In-Zn 微粒子（Zn：6 重量%）以及 ITO 微粒子。所得膜之電阻值以及透過率，與 In-Sn 微粒子/ITO 微粒子幾乎相同程度。

實施例 49 使用 Sn-Sb 微粒子（Sb：5 重量%）以及 AZO 微粒子。所得膜，其電阻值比使用 Zn-Al 微粒子/AZO 微粒子的情況顯示較高的值，透過率則幾乎相同程度。

實施例 50 使用 Zn-Al 微粒子（Al：5 重量%）以及 ITO 微粒子。所得膜，其電阻值比使用 In-Sn 微粒子/ITO 微粒子的情況顯示較低的值，透過率則幾乎相同程度。

上述膜全部具優異的蝕刻特性，特別是使用 In-Zn 微粒子以及氧化物微粒子得到的膜，與使用 In 微粒子、In-Sn 微粒子或 Sn-Sb 微粒子以及氧化物微粒子得到的膜比較，具優異的蝕刻特性。由此，使用 In-Zn 微粒子與氧化物微粒子構成系統得到的膜，得知為加工性優異的膜。

由上述實施例得知，以各種金屬微粒子以及金屬氧化物母粒子的混合材料作為起始材料，檢討燒成方法的結果，得知可形成具既定表面電阻以及透過率之各種透明導電膜。

於比較例 1~10，只使用氧化物（ITO、ATO 以及 AZO）微粒子的情況、使用金屬微粒子以及氧化物

(ITO、ATO 以及 AZO) 微粒子的情況，只在真空環境中燒成時以及最初在氧化性氣體環境中燒成時，評價所得膜的表面電阻以及透過率。只使用 ITO 微粒子、ATO 微粒子或 AZO 微粒子的情況，電阻值高，不適合作為導電膜。使用金屬微粒子以及氧化物微粒子的情況，只在真空環境中燒成時，透過率太低，不適合作為透明導電膜，而且。最初在氧化性氣體環境中燒成（第一次退火）、然後在真空環境中燒成（第二次退火）時，電阻值高，不適合作為導電膜。又從這些比較例，雖可藉由在氧化性氣體環境中燒成時間變長，使透過特性變好，同時因為膜中進行氧化，電阻值大幅劣化。

〔產業上的利用可能性〕

根據本發明，使用特定分散液，於低溫燒成，因可形成具低電阻且高透過率的透明導電膜，該透明導電膜形成方法以及所得膜，例如在電氣電子工業等領域，可適用於平面顯示器等的顯示器機器、顯示器表面的帶電以及電磁波遮蔽膜等使用的透明導電膜（例如透明電極）的領域。

五、中文發明摘要

發明之名稱：形成透明導電膜用分散液，透明導電膜之形成方法及透明電極

本發明係提供一種形成透明導電膜用分散液、於低溫燒成具低電阻且高透過率之透明導電膜的形成方法以及透明電極。

將 In、Sn、Sb、Al、Zn 的金屬微粒子、這些金屬構成的合金微粒子、或這些微粒子的混合物、以及 ITO、IZO、ATO、AZO 的微粒子分散於有機溶劑中。塗佈該分散液後，於真空環境、惰性氣體環境、還原性氣體環境、氧化性氣體環境、大氣環境中燒成形成透明導電膜。惰性氣體環境為稀有氣體、二氧化碳、氮氣之氣體環境，還原性氣體環境為氫氣、一氧化碳、低級醇之氣體環境，氧化性氣體環境為含氧元素之氣體環境。上述透明導電膜構成透明電極。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

十、申請專利範圍

1. 一種透明導電膜形成用分散液，其特徵為：選自銦、錫、銻、鋁以及鋅所成群的 1 種金屬微粒子，選自該金屬所成群的 2 種以上金屬構成的合金的至少 1 種微粒子，或者該金屬微粒子以及合金微粒子的混合物，以及選自摻雜 Sn 之 In_2O_3 、摻雜 Sb 之 SnO_2 、摻雜 Zn 之 In_2O_3 以及摻雜 Al 之 ZnO 所成群之至少 1 種氧化物微粒子，混合、分散於有機溶劑中。

2. 一種透明導電膜的形成方法，其特徵為：將如申請專利範圍第 1 項之透明導電膜形成用分散液塗佈於基材上之後燒成。

3. 如申請專利範圍第 2 項之透明導電膜的形成方法，其中在選自真空環境、惰性氣體環境、還原性氣體環境以及氧化性氣體環境所成群之環境中進行該燒成。

4. 如申請專利範圍第 2 項或第 3 項之透明導電膜的形成方法，其中該燒成係最初在選自真空環境、惰性氣體環境以及還原性氣體環境所成群之金屬、合金於不氧化的環境中進行，然後於氧化性氣體環境中進行。

5. 如申請專利範圍第 3 項或第 4 項之透明導電膜的形成方法，其中在該氧化性氣體環境中燒成後，再於選自真空環境、惰性氣體環境以及還原性氣體環境所成群之環境中進行燒成。

6. 如申請專利範圍第 3 項至第 5 項任一項之透明導電膜的形成方法，其中該惰性氣體環境係至少 1 種選自稀

(2)

有氣體、二氧化碳以及氮氣所成群之惰性氣體構成之環境，該還原性氣體環境係至少 1 種選自氫氣、一氧化碳以及低級醇所成群之還原性氣體構成之氣體環境，該氧化性氣體環境係至少 1 種選自含氧元素氣體所成群之氧化性氣體構成之氣體環境。

7. 如申請專利範圍第 3 項至第 5 項任一項之透明導電膜的形成方法，其中該真空環境，係包含至少 1 種選自稀有氣體、二氧化碳以及氮氣所成群之惰性氣體、至少 1 種選自含氧元素氣體所成群之氧化性氣體、至少 1 種選自氫氣、一氧化碳以及低級醇所成群之還原性氣體、或該惰性氣體以及氧化性氣體或還原性氣體構成之混合氣體。

8. 如申請專利範圍第 3 項至第 7 項任一項之透明導電膜的形成方法，其中該氧化性氣體環境包含氧氣、含氧氣體、水蒸氣或含水蒸氣氣體。

9. 如申請專利範圍第 2 項至第 8 項任一項之透明導電膜的形成方法，其中該金屬微粒子以及合金微粒子係有機化合物附著於該微粒子周圍之微粒子。

10. 一種透明電極，其特徵為：藉由如申請專利範圍第 2 項至第 9 項任一項之方法所形成的透明導電膜構成。

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：

發明專利說明書

(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：94103236

※申請日期：94 年 02 月 02 日

※IPC 分類：

一、發明名稱：

(中) 形成透明導電膜用分散液，透明導電膜之形成方法及透明電極
(英)

二、申請人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 愛發科股份有限公司
(英) ULVAC, INC.

代表人：(中) 1. 中村久三

(英) 1. NAKAMURA, KYUZO

地 址：(中) 日本國神奈川縣茅崎市萩園二五〇〇

(英) 2500, Hagisono, Chigasaki-shi, Kanagawa-ken, 253-8543,
Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

2. 姓 名：(中) 真果股份有限公司
(英) JEMCO INC.

代表人：(中) 1. 小林慎一郎

(英) 1. KOBAYASHI, SHINICHIRO

地 址：(中) 日本國秋田縣秋田市茨島三丁目一番六號

(英) 1-6, Barajima 3-chome, Akita-shi, Akita-ken, 010-8585,
Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 9 人)

1. 姓 名：(中) 浮島禎之
(英) UKISHIMA, SADAYUKI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 竹井日出夫
(英) TAKEI, HIDEO

國 籍：(中) 日本