

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014 年 7 月 3 日 (03.07.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/101104 A1

- (51) 国际专利分类号:
C23C 18/54 (2006.01) *C03C 17/25* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/087835
- (22) 国际申请日: 2012 年 12 月 28 日 (28.12.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 财团法人工业技术研究院 (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) [CN/CN]; 中国台湾省新竹县竹东镇中兴路四段 195 号, Taiwan 31040 (CN)。
- (72) 发明人: 陈俞君 (CHEN, Yu-Chun); 中国台湾省桃园县中坜市华仁街 28 巷 25 号, Taiwan 320 (CN)。林晋庆 (LIN, Chin-Ching); 中国台湾省台中市平等街 69 号, Taiwan 400 (CN)。王恩光 (WANG, En-Kuang); 中国台湾省新竹市东区关新路 211 号 12 楼之 2, Taiwan 300 (CN)。江美静 (CHIANG, Mei-Ching); 中国台湾省新竹县竹北市隘口三街 216 号 7 楼之 2, Taiwan 302 (CN)。陈怡真 (CHEN, Yi-Chen); 中国台湾省高雄市楠梓区德信街 43 巷 1 号, Taiwan 811 (CN)。廖泓洲 (LIAO, Hung-Chou); 中国台湾省桃园县桃园市秀山路 96 巷 29 号, Taiwan 330 (CN)。

(74) 代理人: 北京市柳沈律师事务所 (LIU, SHEN & ASSOCIATES); 中国北京市朝阳区北辰东路 8 号汇宾大厦 A0601, Beijing 100101 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: TIN OXIDE FILM AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 氧化锡膜及其制造方法

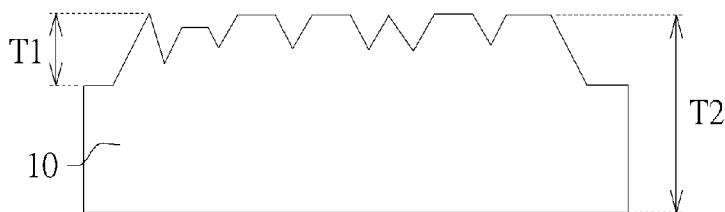


图 1 / Fig. 1

(57) Abstract: Provided are a low-haze tin oxide film and a manufacturing method therefor, comprising: applying a mixed solution on a substrate, and heating the substrate to form a tin oxide film, wherein the mixed solution comprises a tin raw material, an oxidant and a solvent.

(57) 摘要: 本揭露内容提供一种低雾度的氧化锡膜及其制造方法, 包括将一混合溶液施加在一基板上并加热基板以形成氧化锡膜, 其中混合溶液包含一锡原料、一氧化剂及一溶剂。



WO 2014/101104 A1

氧化锡膜及其制造方法

技术领域

- 5 本揭露内容是有关于一种氧化锡膜及其制造方法，且特别是有关于一种具有低雾度的氧化锡膜及其制造方法。

背景技术

- 10 现今全球暖化效应造成世界各地的气候产生极大改变，寒冬与酷暑的频率越来越频繁，使得再生能源与节能技术的开发越来越重要。在建筑物的设计上，建筑师们除了导入更多环保建材与再生能源之外，也积极运用更多高科技的节能建材与绿色建筑空间设计，让人们能更加轻松的居住在严苛环境之中，其中最广泛应用的高科技建材之一是节能玻璃。由于一般窗户无法阻挡阳光进入建筑物内而使得室内温度上升，因此开发出能阻挡阳光中的热能
- 15 穿过窗户进入室内的节能玻璃，进而降低屋内空调的使用率以达到节能的效果。

- 氧化锡膜是常用于节能玻璃的红外线阻绝材料，然而，氧化锡膜在具备阻绝红外线的功能时，仍有雾度过高的问题待解决。因此，如何提供一种具有良好红外线阻绝功能且能保持低雾度的氧化锡膜，仍为相关业者努力的课题之一。
- 20

发明内容

- 本揭露内容是有关于一种氧化锡膜及其制造方法。通过施加混合有锡原料和氧化剂的混合溶液于基板上，可以增加氧化锡在基板表面成核(nucleation)
- 25 的机会，可更精准地控制锡原料和氧化剂反应时的比例，进而形成低雾度的氧化锡膜。

- 根据本揭露内容的一实施例，提供一种氧化锡膜的制造方法。氧化锡膜的制造方法包括：提供混合溶液以及基板，混合溶液包括锡原料(tin source)、氧化剂(oxidizing agent)及溶剂；加热基板；以及施加(applying)混合溶液于基
- 30 板上，以形成氧化锡膜于基板上。

 根据本揭露内容的另一实施例，提供一种氧化锡膜。氧化锡膜的可见光

雾度小于 3%，且氧化锡膜具有膜厚(film thickness)及表面粗糙度，表面粗糙度为均方根表面粗糙度(root mean square surface roughness, RMS surface roughness)，表面粗糙度相对于膜厚的比例为大于 0.05。

- 根据本揭露内容的再一实施例，提供一种氧化锡膜。氧化锡膜的可见光
- 5 雾度小于 3%，且氧化锡膜的 X 射线衍射光谱(X-ray diffraction spectrum)具有氧化锡(200)衍射峰及氧化锡(110)衍射峰，氧化锡(200)衍射峰的积分面积相对于氧化锡(110)衍射峰的积分面积的比例为大于 1.5。

附图说明

- 10 为了对本揭露内容的上述及其它方面有更佳的了解，下文特举较佳实施例，并配合附图，作详细说明如下：

图 1 为本揭露内容的一实施例的氧化锡膜的示意图。

图 2 为本揭露内容的一实施例的氧化锡膜的 X 射线衍射光谱(X-ray diffraction spectrum)。

- 15 主要组件符号说明

10: 氧化锡膜

T1: 表面粗糙度(Root Mean Square Roughness)

T2: 膜厚(film thickness)

S1~S5: X 射线衍射光谱(X-ray diffraction spectrum)

- 20 P1: 氧化锡(200)衍射峰

P2: 氧化锡(110)衍射峰

具体实施方式

- 25 本揭露内容的实施例中，施加混合有锡原料和氧化剂的混合溶液于加热的基板上，可更精准地控制锡原料和氧化剂在反应时的比例，并增加氧化锡膜在基板表面成核(nucleation)的机会，进而形成低雾度的氧化锡膜。

- 以下提供本揭露内容的实施例的一种氧化锡膜的制造方法，然而这些步骤仅为举例说明之用，并非用以限制本发明。需注意的是，附图已简化以有利于清楚说明实施例的内容，实施例所提供的详细结构仅为举例说明之用，
- 30 并非对本揭露内容欲保护的范围做限制。具有通常知识者当可依据实际实施方式的需要对这些结构及步骤加以修饰或变化。

首先，提供一混合溶液及一基板。实施例中，混合溶液包括锡原料(tin source)、氧化剂(oxidizing agent)及溶剂，锡原料及氧化剂溶解于溶剂中。实施例中，锡原料例如包括二氯化锡(SnCl_2)、四氯化锡(SnCl_4)、单丁基三氯化锡(butyl trichloro tin)、二甲基二氯化锡(dimethyl dichloro tin)或四甲基锡(tetramethyl tin)中的一种或者两种以上的组合，氧化剂例如包括双氧水或次氯酸中的一种或者两种的组合，溶剂例如包括水或乙醇中的至少一种。实施例中，锡原料、氧化剂及溶剂亦视应用状况作适当选择，并不以前述材料为限。

实施例中，锡原料与氧化剂的摩尔比例例如是约 1:0.3 至 1:1.5。

接着，加热基板，以及施加(applying)混合溶液于基板上。

实施例中，例如是以约 250~700°C 的温度加热基板，例如是设置加热器于基板相对于氧化锡膜的另一表面对基板加热。实施例中，施加混合溶液于基板上与加热基板的步骤可以同时进行。另一实施例中，先对基板加热再施加混合溶液于基板。又一实施例中，待基板加热完成后再施加混合溶液于基板。实施例中，基板例如是玻璃基板、陶瓷基板或金属基板。然而实际应用时，基板亦视应用状况作适当选择，并不以前述材料为限。

实施例中，例如是以喷镀法(spraying process)喷洒混合溶液于基板上，喷镀法是将混合溶液雾化形成喷雾，喷雾随着载气(carrier gas)对着基板喷出，喷雾靠着热量分解后沉积在基板上。实施例中，混合溶液的雾化方式例如是超声波雾化，以超声波喷嘴(ultrasonic nozzle)将混合溶液以雾状液滴的形态喷洒到基板上，有助于控制液滴的尺寸大小及分布。在其它实施例中，混合溶液的雾化方式例如是通过二流体喷嘴。

若是分别提供锡原料及氧气(分开进料)至反应腔室中进行反应以形成氧化锡膜于基板上，例如是以化学汽相沉积(chemical vapor deposition, CVD)方式，则不易调控锡原料及氧气于基板上进行反应时彼此之间的浓度比例关系。并且，由于氧气被导入整个反应腔室，因此不易确保氧气在反应初始时在基板表面具有足够高的浓度。

相对地，本揭露内容的实施例中，混合溶液同时包括锡原料和氧化剂溶解于溶剂中，混合在一起的锡原料和氧化剂同时被施加到基板的表面，因此比较容易精准地控制锡原料和氧化剂反应时的比例，进而更有效地控制反应的条件。

如此一来，可以增加氧化锡膜在基板的表面成核(nucleation)的机会，有

助于控制晶粒尺寸(grain size)及在氧化锡晶体(200)面具有优选方向(preferred orientation), 进而达到形成低雾度的氧化锡膜。

并且, 本揭露内容的实施例中, 由于氧化剂在反应初始时在基板的表面具有高浓度, 基板的表面可形成许多成核位置(nucleation site), 经由多个成核位置同时进行晶粒成长(grain growth), 使得晶粒具有相对小的尺寸, 而可以达到氧化锡膜 10 具有低雾度(雾度例如是小于 3%)的效果。在一实施例中, 可以不需在反应中另外添加抑制晶粒成长的添加物, 或者另外对氧化锡膜作表面处理, 就能够快速形成低雾度的氧化锡膜。在另一实施例中, 可以视情况添加抑制晶粒成长的添加物, 或者另外对氧化锡膜作表面处理。

若是使用氧气与锡原料的分开进料方式形成氧化锡膜, 氧气很可能因为加热基板表面的上升气流朝向远离基板的方向扩散, 不易聚集至基板表面, 造成基板表面的氧气浓度降低, 不利于后续的成核反应及形成低雾度的氧化锡膜。

实施例中, 混合溶液可还包括掺杂物。一实施例中, 掺杂物例如是氟化铵(NH_4F), 锡原料例如是含锡化合物, 形成的氧化锡膜例如是氟掺杂氧化锡膜(fluorine-doped tin oxide, FTO)。一实施例中, 掺杂物例如是氟化铵和氯化锂(LiCl), 形成的氧化锡膜例如是锂氟掺杂氧化锡膜(lithium-fluorine-doped tin oxide, LFTO)。

根据本揭露内容的又一实施例, 提供一种提升氧化锡膜电阻的方法。控制氧化锡膜电阻的方法包括: 提供混合溶液以及基板, 其中混合溶液包括锡原料(tin source)、氧化剂及溶剂; 加热基板; 以及施加(applying)混合溶液于基板上以形成氧化锡膜于基板上, 其中锡原料与氧化剂的摩尔比例为 1:0.3 至 1:1.5。

根据本揭露内容的更一实施例, 提供一种提升氧化锡膜经热处理后的电阻稳定度的方法。提升氧化锡膜经热处理后的电阻稳定度的方法包括: 提供混合溶液以及基板, 其中混合溶液包括锡原料(tin source)、氧化剂及溶剂; 加热基板; 以及施加(applying)混合溶液于基板上以形成氧化锡膜于基板上, 其中锡原料与氧化剂的摩尔比例为 1:0.3 至 1:1.5, 氧化锡膜经热处理后的电阻变异率小于 10%。以下就实施例作进一步说明。然而以下的实施例仅为示例说明之用, 而不应被解释为对本揭露内容实施的限制。

(1) 实施例 1~2 及比较例 1~2 的操作步骤如下: 将二氯化锡溶解于水中,

之后,加入不同摩尔比例(请参见表 1)的双氧水,配制完成摩尔浓度为 1M 的混合溶液。接着,以空气作为载气(carrier gas),该载气的流速为 20L/min (在一些实施例中,适用的流速为约 5 L/min~25 L/min),在 450°C 的基板上,将该配制完成的混合溶液以 7.5M/min 的速度喷镀于该加热基板上(在一些实施例中,适用的喷镀速度为约 0.5 M /min~15 M /min),而形成氧化锡(tin oxide, TO)膜。

(2) 比较例 3~4 的操作步骤如下:将二氯化锡溶解于乙醇中,配制成摩尔浓度为 1M 的二氯化锡乙醇溶液,接着,以氧气为氧化剂及载气,该载气的流速为 20L/min,在 450°C 的基板上,使二氯化锡乙醇溶液与氧气以不同喷镀速度(请参见表 2)反应而于该加热基板上形成氧化锡膜。

表 1

	表面粗糙度 T1 (nm)	膜厚 T2 (nm)	T1/T2	雾度 (%)	二氯化锡:双氧水 (摩尔比)
实施例 1	15.1	297.6	0.051	0.41	1:1
实施例 2	15.8	293.7	0.054	1.31	1:0.3
比较例 1	10.15	195.2	0.052	5.03	1:0.15
比较例 2	16.70	192.7	0.087	18.75	1:0

表 2

	表面粗糙度 T1 (nm)	膜厚 T2 (nm)	T1/T2	雾度 (%)	喷镀速度 (M/min)
比较例 3	13.2	98.75	0.13	5.50	7.5
比较例 4	30.1	395.68	0.076	8.65	1.6

(3) 实施例 3~5 及比较例 5~6 的操作步骤如下:将二氯化锡与氟化铵溶解于水中,二氯化锡与氟化铵的摩尔比例为 1:0.3,之后,加入不同摩尔比例(请参见表 3)的双氧水,配制成二氯化锡摩尔浓度为 1M 的混合溶液。接着,以空气作为载气(carrier gas),该载气的流速为 20L/min,在 500°C 的基板上,将该配制完成的混合溶液以 2.5M/min 的速度喷镀于该加热基板上,而形成氟掺杂氧化锡膜。

表 3

	表面粗糙度 T1(nm)	膜厚 T2(nm)	T1/T2	雾度 (%)	二氯化锡:双氧水 (摩尔比)
实施例 3	17.1	325.2	0.053	2.36	1:1
实施例 4	15.4	273.7	0.056	2.27	1:1.2
实施例 5	15.1	296.2	0.051	1.47	1:1.5
比较例 5	17.9	334.6	0.053	3.51	1:0.2

比较例 6 19.2 230.3 0.083 4.18 1:0.15

(4) 实施例 6~8 及比较例 7~9 的操作步骤如下：将二氯化锡、氟化铵与氯化锂溶解于水中，二氯化锡、氟化铵与氯化锂的摩尔比例为 1:0.5:0.03，之后，加入不同摩尔比例(请参见表 4)的双氧水，配制完成摩尔浓度为 1M 的混合溶液。接着，以空气作为载气(carrier gas)，该载气的流速为 20L/min，在 430°C 的基板上，将该配制完成的混合溶液以 5M/min 的速度喷镀于该加热基板上，而形成氟锂掺杂氧化锡膜。

表 4

	表面粗糙度 T1(nm)	膜厚 T2(nm)	T1/T2	雾度 (%)	二氯化锡:双氧水 (摩尔比)
实施例 6	15.1	297.6	0.051	0.42	1:0.6
实施例 7	11.6	133.2	0.087	0.23	1:1.2
实施例 8	11.6	141.0	0.082	0.28	1:1
比较例 7	21.7	383.3	0.054	10.68	1:0.25
比较例 8	40.5	327.8	0.124	5.54	1:0.1
比较例 9	30.2	319.2	0.095	21.55	1:0

从表 2 中可看出，比较例 3~4 中，提供氧气与二氯化锡乙醇溶液反应而形成的氧化锡膜，其雾度均在 5.5%以上。相较之下，本揭露内容的实施例 1~2 中，利用喷镀配制好的混合溶液于基板上而形成的氧化锡膜，其雾度均在 1.31%以下。

再者，从表 1~4 中可看出，比较例 1~2 和比较例 5~9 中，混合溶液中的二氯化锡与双氧水的摩尔比例为 1:0~1:0.25 之间，形成的氧化锡膜的雾度均在 3.51%以上。相较之下，本揭露内容的实施例 1~8 中，混合溶液中二氯化锡与双氧水的摩尔比例为 1:0.3~1:1.5 之间，形成的氧化锡膜的雾度均在 2.36%以下。

图 1 为本揭露内容的一实施例的氧化锡膜的示意图。如图 1 所示，氧化锡膜 10 具有膜厚 T2 及表面粗糙度 T1，表面粗糙度 T1 为均方根表面粗糙度 (root mean square surface roughness, RMS surface roughness)，且如表 1~4 所示，实施例中，表面粗糙度 T1 相对于膜厚 T2 的比例例如是大于 0.05，氧化锡膜 10 的雾度例如是小于 3%。在上述实施例中，表面粗糙度 T1 相对于膜厚 T2 的比例为约 0.05~0.12。换句话说，本揭露内容的实施例中，氧化锡膜 10 的表面即使具有相对大的粗糙度时，仍能具有低雾度(可见光雾度小于 3%)的良好特性。

图 2 为本揭露内容一实施例的氧化锡膜的 X 射线衍射光谱(X-ray diffraction spectrum)。如图 2 所示, 光谱 S1、S2、S3、S4 及 S5 分别为比较例 9、比较例 8、比较例 7、实施例 6、实施例 7 中的氧化锡膜的 X 射线衍射光谱, 光谱 S1~S5 均具有氧化锡(200)衍射峰 P1 及氧化锡(110)衍射峰 P2。实施例中, 氧化锡(200)衍射峰 P1 的积分面积大于氧化锡(110)衍射峰 P2 的积分面积。实施例中, 氧化锡(200)衍射峰 P1 的积分面积相对于氧化锡(110)衍射峰 P2 的积分面积的比例例如是大于 1.5(请参见表 5)。也就是说, 实施例中, 氧化锡膜的晶粒具有晶面(200)的优选成长方向(preferred orientation)的特性。

表 5

	衍射峰积分面积比 P1/P2	雾度(%)
S1(比较例 9)	0.25	21.55
S2(比较例 7)	0.75	10.68
S3(比较例 8)	1.11	5.54
S4(实施例 6)	1.53	0.42
S5(实施例 7)	3.42	0.23

请参照表 6, 表 6 列出了实施例 9~11 及比较例 10~12 的氧化锡膜的片电阻值(sheet resistance)。

实施例 9~11 及比较例 10~12 的操作步骤如下: 将锡原料溶解于乙醇中, 之后, 加入不同摩尔比例(请参见表 6)的双氧水, 配制完成摩尔浓度为 0.1M 的混合溶液。接着, 以空气作为载气(carrier gas), 该载气的流速为 20L/min, 在 450°C 的基板上, 将该配制完成的混合溶液以 0.6M/min 的速度喷镀于该加热基板上, 而形成氧化锡(tin oxide, TO)膜。

表 6

	锡原料	片电阻值($\Omega/\square$)	锡原料:双氧水(摩尔比)
实施例 9	二氯化锡	5.42E+05	1:0.5
实施例 10	四氯化锡	4.59E+06	1:1
实施例 11	四甲基锡	5.36E+04	1:0.3
比较例 10	二氯化锡	8.32E+03	1:0
比较例 11	四氯化锡	1.32E+04	1:0
比较例 12	四甲基锡	5.65E+03	1:0

从表 6 中可看出, 于各不同锡原料下, 实施例 9~11 中的氧化锡膜的片电阻值分别高于比较例 10~12 中的氧化锡膜的片电阻值。换句话说, 本揭露内容的实施例中, 以同时包括锡原料与双氧水的混合溶液形成的氧化锡膜尚具有提高片电阻值的特性, 此特性可用于气体检测器和透明导电膜及其它需

透明且具半导体膜特性的应用。

请参照表 7, 表 7 列出了实施例 10~14 及比较例 11 的氧化锡膜的热处理前后电阻变异率。

实施例 12~14 的操作步骤如下: 将四氯化锡溶解于乙醇中, 之后, 加入
5 不同摩尔比例(请参见表 7)的双氧水, 配制完成摩尔浓度为 0.1M 的混合溶液。
接着, 以空气作为载气(carrier gas), 该载气的流速为 20L/min, 在 450°C 的基
板上, 将该配制完成的混合溶液以 0.6M/min 的速度喷镀于该加热基板上, 而
形成氧化锡(tin oxide, TO)膜。接着再将上述的氧化锡膜经 500°C、10 分钟的
热处理, 量测热处理前后的电阻值, 其中变异率为热处理前后电阻的差异值
10 与原本电阻值的比值。

表 7

	片电阻值($\Omega/\square$)	变异率(%)	锡原料:双氧水(摩尔比)
实施例 10	4.59E+06	1.56	1:1
实施例 12	3.25E+06	6.94	1:0.3
实施例 13	4.37E+06	2.92	1:0.5
实施例 14	4.81E+06	1.13	1:1.5
比较例 11	1.32E+04	10	1:0

表 7 的实施例 10~14 中, 形成的氧化锡膜经热处理后的片电阻值变异率
皆小于比较例 11 中的氧化锡膜的片电阻值变异率。也就是说, 本发明实施例
10~14 中, 锡原料与氧化剂的摩尔比例为 1:0.3 至 1:1.5, 氧化锡膜经热处理
15 后的片电阻值变异率皆可控制在小于 10%。并且, 当四氯化锡(锡原料)与双
氧水(氧化剂)摩尔比例越小, 其片电阻值变异率越小, 例如实施例 14 中, 四
氯化锡与双氧水摩尔比例是 1:1.5 时, 其片电阻值变异率为 1.13%。此低片电
阻值变异率的特性有利于应用在电子组件制造过程中的耐温性。

综上所述, 虽然本揭露内容已以实施例揭露如上, 然而其并非用以限制
20 本揭露内容的保护范围。本揭露内容所属技术领域中具有通常知识者, 在不
脱离本揭露内容的精神和范围内, 当可作各种的更动与修饰。因此, 本揭露
内容的保护范围当视所附权利要求书所界定的范围为准。

权利要求书

1. 一种氧化锡膜的制造方法，包括：
提供混合溶液以及基板，其中该混合溶液包括锡原料、氧化剂及溶剂；
5 加热该基板；以及
施加该混合溶液于该基板上以形成该氧化锡膜于该基板上。
2. 如权利要求 1 所述的氧化锡膜的制造方法，其中该锡原料包括二氯化锡、四氯化锡、单丁基三氯化锡、二甲基二氯化锡或四甲基锡中的至少一种。
3. 如权利要求 1 所述的氧化锡膜的制造方法，其中该氧化剂包括双氧水
10 或次氯酸中的至少一种。
4. 如权利要求 1 所述的氧化锡膜的制造方法，其中该锡原料与该氧化剂的摩尔比例为 1:0.3 至 1:1.5。
5. 如权利要求 1 所述的氧化锡膜的制造方法，其中该混合溶液还包括氟化铵。
- 15 6. 如权利要求 1 所述的氧化锡膜的制造方法，其中该混合溶液还包括氯化锂。
7. 如权利要求 1 所述的氧化锡膜的制造方法，其中形成的该氧化锡膜，包括氧化锡、氟掺杂氧化锡及氟锂掺杂氧化锡中的至少一种。
8. 如权利要求 4 所述的氧化锡膜的制造方法，其中该制造方法可用于提
20 升氧化锡膜的电阻。
9. 如权利要求 4 所述的氧化锡膜的制造方法，其中该制造方法可用于提升氧化锡膜经热处理后的电阻稳定度，其中该氧化锡膜经热处理后的电阻变异率小于 10%。
10. 一种氧化锡膜，该氧化锡膜的可见光雾度为小于 3%，具有膜厚及表
25 面粗糙度，表面粗糙度为均方根表面粗糙度，该表面粗糙度相对于该膜厚的比例大于 0.05。
11. 如权利要求 10 所述的氧化锡膜，其中该氧化锡膜的晶粒具有在氧化锡晶体(200)面的优选成长方向。
12. 如权利要求 10 所述的氧化锡膜，包括氧化锡、氟掺杂氧化锡及氟锂
30 掺杂氧化锡中的至少一种。
13. 一种氧化锡膜，该氧化锡膜的可见光雾度小于 3%，且该氧化锡膜的

X 射线衍射光谱具有氧化锡(200)衍射峰及氧化锡(110)衍射峰, 该氧化锡(200)衍射峰的积分面积相对于该氧化锡(110)衍射峰的积分面积的比例大于 1.5。

14. 如权利要求 13 所述的氧化锡膜, 包括氧化锡、氟掺杂氧化锡及氟锂掺杂氧化锡中的至少一种。

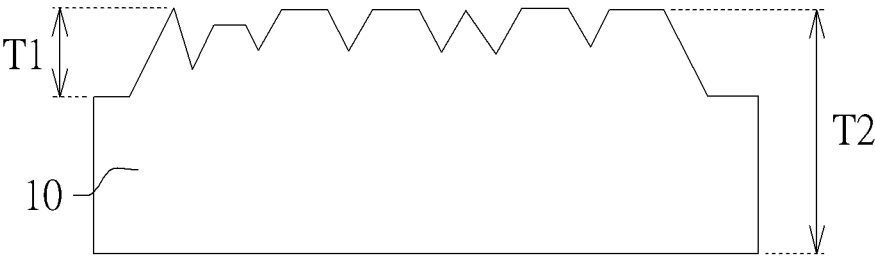


图 1

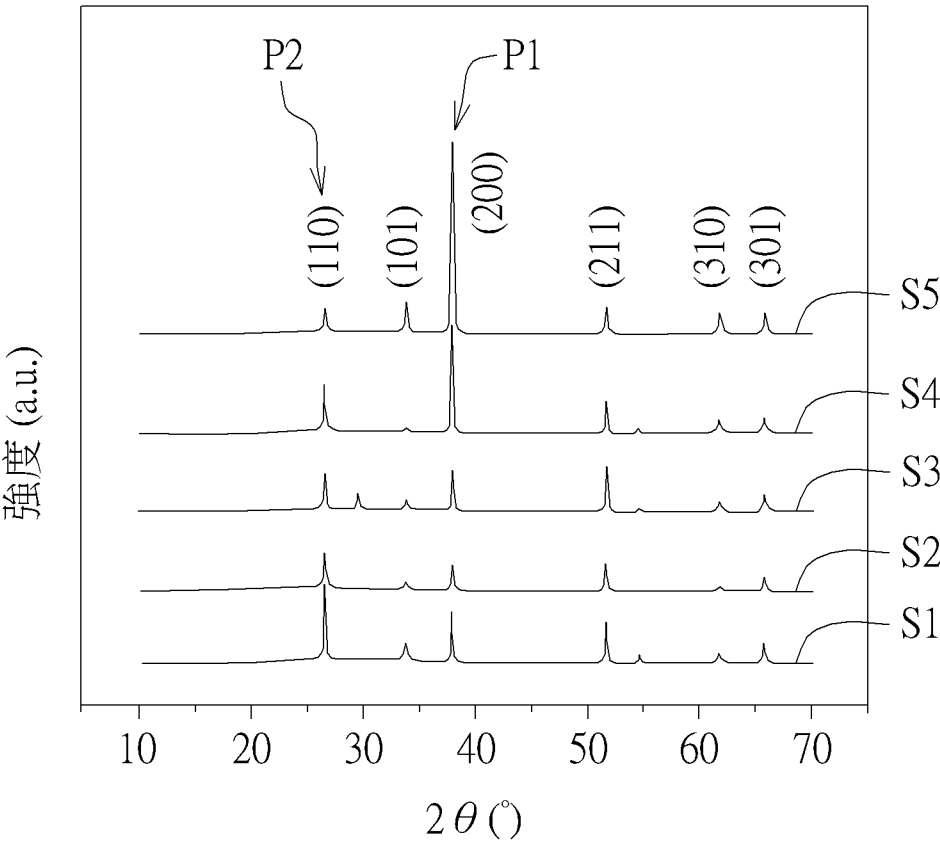


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/087835**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

See the extra sheet

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)

IPC: C23C 18/-, C03C 17/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

CPRS, CNTXT, CNKI, WPI, EPODOC: SnO₂, solution, coat, haze, crystal plane, haze value, tin oxide, tin oxides, stannic oxide, stannic oxides, spray+, roughness, thickness, film, films**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011094577 A1 (CORNING INC. et al.), 28 April 2011 (28.04.2011), description, paragraphs [0038]-[0044]	1-9
A	JP 2002265236 A (SUMITOMO METAL MINING CO.), 18 September 2002 (18.09.2002), the whole document	1-14
A	CN 101372395 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY et al.), 25 February 2009 (25.02.2009), the whole document	1-14
A	CN 102839348 A (PANZHIHUA UNIVERSITY), 26 December 2012 (26.12.2012), the whole document	1-14

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

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 06 September 2013 (06.09.2013)	Date of mailing of the international search report 17 October 2013 (17.10.2013)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer ZHANG, Li Telephone No.: (86-10) 62085009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2012/087835

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 2011094577 A1	2011.04.28	WO 2011056570 A2	2011.05.12
		KR 20120087958 A	2012.08.07
		EP 2494093 A2	2012.09.05
		CN 102892923 A	2013.01.23
		JP 2013509352 A	2013.03.14
		TW 201131790 A	2011.09.16
		WO 2011056570 A3	2012.10.26
JP 2002265236 A	2002.09.18	JP 3915880 B2	2007.05.16
CN 101372395 A	2009.02.25	CN 101372395 B	2012.05.23
		US 2009053511 A1	2009.02.26
		US 7820295 B2	2010.10.26
		DE 102007059958 A1	2009.02.26
		KR 20090020136 A	2009.02.26
		KR 101021141 B1	2011.03.14
CN 102839348 A	2012.12.26	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/087835

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 18/54 (2006.01) i

C03C 17/25 (2006.01) i

A. 主题的分类		
参见附加页		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: C23C 18/-, C03C 17/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CPRS, CNTXT, CNKI, WPI, EPODOC: 氧化锡, SnO ₂ , 膜, 薄膜, 溶液, 涂覆, 喷涂, 喷镀, 雾度, 粗糙度, 晶面, haze value, tin oxide, tin oxides, stannic oxide, stannic oxides, spray+, roughness, thickness, film, films		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	US 2011094577 A1 (CORNING INC 等), 28. 4 月 2011 (28.04.2011), 说明书第[0038]-[0044]段	1-9
A	JP 2002265236 A (SUMITOMO METAL MINING CO), 18. 9 月 2002 (18.09.2002), 全文	1-14
A	CN 101372395 A (现代自动车株式会社等), 25. 2 月 2009 (25.02.2009), 全文	1-14
A	CN 102839348 A (攀枝花学院), 26. 12 月 2012 (26.12.2012), 全文	1-14
☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 06.9 月 2013 (06.09.2013)		国际检索报告邮寄日期 17.10 月 2013 (17.10.2013)
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		受权官员 张莉 电话号码: (86-10) 62085009

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2012/087835

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
US 2011094577 A1	2011-04-28	WO 2011056570 A2	2011-05-12
		KR 20120087958 A	2012-08-07
		EP 2494093 A2	2012-09-05
		CN 102892923 A	2013-01-23
		JP 2013509352 A	2013-03-14
		TW 201131790 A	2011-09-16
		WO 2011056570 A3	2012-10-26
JP 2002265236 A	2002-09-18	JP 3915880 B2	2007-05-16
CN 101372395 A	2009-02-25	CN 101372395 B	2012-05-23
		US 2009053511 A1	2009-02-26
		US 7820295 B2	2010-10-26
		DE 102007059958 A1	2009-02-26
		KR 20090020136 A	2009-02-26
		KR 101021141 B1	2011-03-14
CN 102839348 A	2012-12-26	无	

A. 主题的分类

C23C 18/54 (2006.01) i

C03C 17/25 (2006.01) i