

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年7月20日 (20.07.2006)

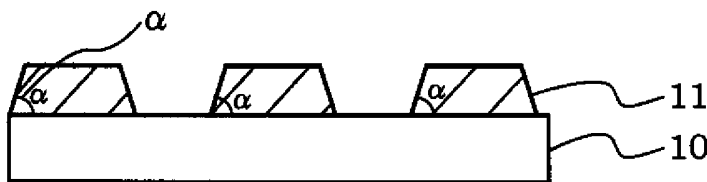
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/075506 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 5/14 (2006.01) *H01J 11/02* (2006.01)
G02F 1/1343 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
H01J 9/02 (2006.01) *H05B 33/28* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023700
- (22) 国際出願日: 2005年12月26日 (26.12.2005)
- (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2005-003477 2005年1月11日 (11.01.2005) JP
 特願2005-003473 2005年1月11日 (11.01.2005) JP
 特願2005-003487 2005年1月11日 (11.01.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上一吉 (INOUE, Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 田中信夫 (TANAKA, Nobuo) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 矢野公規 (YANO, Koki) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
- [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihei); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目26番 芝信神田ビル3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, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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, LV, 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).
- 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。

(54) Title: TRANSPARENT ELECTRODE AND METHOD FOR FABRICATING SAME

(54) 発明の名称: 透明電極及びその製造方法



(57) Abstract: Disclosed is an indium-free transparent electrode which is excellent in alkali resistance, wet heat stability and etching properties. Specifically disclosed is a transparent electrode mainly containing zinc oxide and tin oxide wherein the taper angle at the edge portion of the electrode is 30-89°. The ratio of zinc atoms to the total

of zinc atoms and tin atoms in the transparent electrode (Zn/(Zn + Sn) atomic ratio) is preferably within the range of 0.5-0.9.

(57) 要約: インジウムを使用しない透明電極であり、耐アルカリ性や湿熱安定性に優れ、しかもエッチング性に優れた透明電極を提供する。酸化亜鉛及び酸化スズを主成分とし、電極端部のテーパ角が30~89度である透明電極。この透明電極中の亜鉛原子とスズ原子の総量に対する、亜鉛原子の割合 (Zn / (Zn + Sn)、原子比) は0.5~0.9であることが好ましい。

WO 2006/075506 A1

明 細 書

透明電極及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、薄型ディスプレイ等に使用される透明電極に関する。さらに詳しくは、酸化亜鉛及び酸化スズを主成分とする透明電極であって、電極端部にテーパーが施された電極、及びその電極の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 液晶表示装置は、低消費電力、フルカラー化が容易等の特徴を有することから薄型ディスプレイの中で有望視され、近年表示画面の大型化に関する開発が活発である。中でも、各画素毎に α -Si型薄膜トランジスタ(TFT)又はp-Si型TFTをスイッチング素子としてマトリクス状に配列し、駆動するアクティブマトリクス方式液晶平面ディスプレイは、800×600画素以上の高精細化を行っても、コントラスト比が劣化しないことから、高性能カラー表示用平面ディスプレイとして注目されている。
- [0003] このようなアクティブマトリクス方式液晶平面ディスプレイでは、画素電極として、酸化インジウム-酸化スズ(ITO)等の透明電極を用い、ゲート電極、ソース・ドレイン電極としては、Al系合金薄膜を用いることが多い。これは、ITOのシート抵抗が低く、透過率が高いこと、また、Alは、容易にパターニングできる上に低抵抗で密着性が高いためである。
- [0004] ここで、TFT基板の構成例について説明する。図4は液晶平面ディスプレイの製造工程において、画素電極のパターン形成が終了した段階の α -SiTFT近傍の断面を示したものである。

図4では、透光性ガラス基板21上にゲート電極パターン22を形成し、次にプラズマCVD法を用いて、SiNゲート絶縁膜23、 α -Si:H(i)膜24、チャンネル保護膜25及び α -Si:H(n)膜26を連続的に形成し、所望の形状パターン化する。さらに、Alを主体とする金属膜を真空蒸着法或いはスパッタ法により堆積し、フォトリソグラフィ技術によりソース電極パターン27及びドレイン電極パターン28を形成し、 α -SiTFT素子部分が完成する。尚、本例では保護膜30を形成してある。

[0005] この上に、ITO膜をスパッタリング法にて堆積し、フォトリソグラフィ技術によりソース電極27と電氣的に接続した画素電極パターン29とする。ITO膜をAl膜の後に堆積する理由は、 α -Si:H膜とソース及びドレイン電極との電氣的なコンタクト特性を劣化させないためである。

Alは安価で比抵抗が低く、ゲート及びソース・ドレイン電極配線の抵抗増大による液晶ディスプレイの表示性能の低下を防ぐ意味で必須の材料である。

[0006] 上記の製造工程において、Alを主体とするソース・ドレイン電極パターンを形成した後、ITO画素電極パターンを $\text{HCl-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系エッチング液で加工すると、加工終了時点でAlパターンが溶出するという問題が頻繁に発生した。

これは、本来、AlもITOエッチング液である $\text{HCl-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系エッチング液に溶解する性質を持っていることに起因する。エッチング液中の HNO_3 はAl表面に薄いAl酸化膜を形成し、Alの溶出を防止する意味で添加されているが、ITO膜のエッチング時間が長かったり、Al堆積中に混入したAl膜中の不純物、異物等の欠陥部分が存在すると、局部電池反応により、上記の HNO_3 によるAlの酸化効果が十分に作用しないものと考えられる。また、AlとITOが電氣的に接合した状態でレジストの現像液であるテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)の2.38wt%水溶液中に浸漬した場合、電池反応によりAlが溶出するという問題もある。

[0007] このようなAlの溶出を防止するために、ITO膜を非晶質にすることで、 $\text{HCl-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系のエッチング液に対するITO/Alエッチングレート比を大きくすることが開示されている(例えば、特許文献1参照。)

しかしながら、ITO膜を非晶質にしても $\text{HCl-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系のエッチング液を用いるため、Alの溶出は完全には防止されておらず、高精細な液晶ディスプレイを実現することはできなかった。

[0008] この問題に関し、Alゲート、ソース・ドレイン電極パターン上における、酸化インジウム-酸化亜鉛からなる透明電極、画素電極のパターン化を、蔞酸系のエッチング液にて行なうことにより、パターン化を容易にすることが提案されている(例えば、特許文献2参照。)

[0009] ところで、透明電極として一般に使用されている酸化インジウム-酸化スズ(ITO)

や酸化インジウム-酸化亜鉛(IZO)は、どちらも酸化インジウムを主成分としている。近年、インジウムは薄型ディスプレイ用途等に需要が急増しており、その価格は高騰している。このため、透明電極を作製するために用いるスパッタリングターゲットの価格も上昇するという問題がある。

[0010] このため、酸化インジウムを用いない酸化亜鉛系の透明導電膜や、酸化スズ系の透明導電膜が提案されている(例えば、非特許文献1、特許文献3、4参照。)

しかしながら、酸化亜鉛膜では、その性質上、酸及びアルカリ溶液に弱いため、耐久性がなく実用的ではないことが知られている。また、酸化亜鉛の成膜においては、基板近傍の酸化亜鉛は結晶性が低くなり、透明導電膜表面は結晶性が高くなる性質を有するため、エッチング工程において、基板近傍の膜が表面よりエッチングされ易く、エッチングされた電極が逆台形(アンダーカット)になるという問題があった。

[0011] 一方、酸化スズは、化学的な安定性が強すぎるために、強酸である王水(硝酸・塩酸の混合酸)でもエッチングしづらいという問題があった。

特許文献1:特開昭63-184726号公報

特許文献2:特開平11-264995号公報

特許文献3:特開平6-293956号公報

特許文献4:特開平9-35535号公報

非特許文献1:日本学術振興会 透明酸化物 光・電子材料第166委員会編:透明導電膜の技術、オーム社(1999)

[0012] 本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、インジウムを使用しない透明電極であり、耐アルカリ性や湿熱安定性に優れ、しかもエッチング性に優れた透明電極を提供することを目的とする。

また、電極端部が逆台形状になりにくい(容易にテーパ状に形成できる)透明電極の製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

[0013] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究したところ、酸化亜鉛・酸化スズを主成分とするスパッタリングターゲットを使用して透明電極を形成すること、また、このスパッタリングターゲットを使用して透明電極を形成する際、所定のエッチング液

を使用することによって、電極端部を容易にテーパ状に形成できることを見出し、本発明を完成させた。

本発明によれば、以下の透明電極及びその製造方法等が提供できる。

- [0014] 1. 酸化亜鉛及び酸化スズを主成分とし、電極端部のテーパ角が30～89度である透明電極。
2. 前記透明電極中の亜鉛原子とスズ原子の総量に対する、亜鉛原子の割合 ($Zn / (Zn + Sn)$ 、原子比) が0.5～0.9である1に記載の透明電極。
3. 酸化亜鉛及び酸化スズを主成分とする透明導電膜を、電極端部のテーパ角が30～89度となるようにエッチングする透明電極の製造方法。
4. 前記透明電極中の亜鉛原子とスズ原子の総量に対する、亜鉛原子の割合 ($Zn / (Zn + Sn)$ 、原子比) が0.5～0.9である3に記載の透明電極の製造方法。
5. 前記エッチングに、濃度が1wt%～40wt%であるハロゲン化水素酸水溶液を用いる3又は4に記載の透明電極の製造方法。
6. 亜鉛原子とスズ原子の総量に対する、亜鉛原子の割合 ($Zn / (Zn + Sn)$ 、原子比) が0.5～0.9である酸化亜鉛及び酸化スズを主成分とする透明導電膜を形成する第一工程と、前記透明導電膜上にレジスト膜を形成する第二工程と、前記レジスト膜を、レジスト現像液としてテトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの1～5wt%水溶液を使用し、この水溶液の温度を20～50℃の範囲でパターンニングする第三工程と、前記透明導電膜を、ハロゲン化水素酸の濃度が1wt%～40wt%である水溶液を用いてエッチングし、テーパ角を30～89度である透明電極を形成する第四工程と、
- 前記透明電極上に残存するレジスト膜を、エタノールアミンを含むレジスト剥離液を使用して剥離する第五工程と、を含む3～5のいずれかに記載の透明電極の製造方法。
7. 亜鉛原子とスズ原子の総量に対する、亜鉛原子の割合 ($Zn / (Zn + Sn)$ 、原子比) が0.5～0.85である酸化亜鉛及び酸化スズを主成分とする透明導電膜を形成する工程と、前記透明導電膜を、エッチング液として蔞酸濃度が1wt%～10wt%である水溶液を用い、エッチング液の温度を20～50℃の範囲においてエッチングし、

パターンニングする工程と、を有する3に記載の透明電極の製造方法。

8. 酸化亜鉛及び酸化スズを主成分とする透明導電膜を形成する第一工程と、前記透明導電膜上にレジスト膜を形成する第二工程と、前記レジスト膜をパターンニングする第三工程と、前記透明導電膜を硝酸、塩酸及び水の混合溶液を用いエッチングし、テーパ角が30～89度である透明電極を形成する第四工程と、前記透明電極上に残存するレジスト膜を剥離する第五工程と、を含む3又は4に記載の透明電極の製造方法。

9. 前記混合溶液の組成が、硝酸－塩酸－水の三成分系において、硝酸：塩酸：水の比率で、(A) 2:2:96、(B) 2:2:96、(C) 78:2:20及び(D) 78:20:2の組成点で囲まれる四辺形の領域内にある8に記載の透明電極の製造方法。

10. 前記第四工程における硝酸：塩酸：水の混合溶液の温度が20～50℃である8又は9に記載の透明電極の製造方法。

11. 前記第三工程で使用するレジスト現像液がテトラメチルアンモニウムヒドロキシサイドの1～5wt%水溶液であり、前記第五工程で使用するレジスト剥離液がエタノールアミンを含む8～10のいずれかに記載の透明電極の製造方法。

12. 酸化亜鉛及び酸化スズを主成分とする透明導電膜を、蔞酸水溶液を用いてエッチングする方法。

13. 前記蔞酸水溶液における蔞酸の濃度が1wt%～10wt%である12に記載のエッチング方法。

14. 酸化亜鉛及び酸化スズを主成分とする透明導電膜を、硝酸、塩酸及び水の混合溶液を用いてエッチングする方法。

15. 前記硝酸、塩酸及び水の混合溶液の組成が、硝酸－塩酸－水の三成分系において、硝酸：塩酸：水の比率で、(A) 2:2:96、(B) 2:2:96、(C) 78:2:20及び(D) 78:20:2の組成点で囲まれる四辺形の領域内にある14に記載のエッチング方法。

[0015] 本発明の透明電極は、インジウムを使用しないため、インジウムの価格変動に関係なく安価である。酸化亜鉛及び酸化スズを主成分に使用することによって、電極の耐アルカリ性、耐湿熱性を優れたものにできる。

また、所定のエッチング液を使用することにより、電極端部が逆台形状となることを防止でき、一定のテーパ角に制御した電極を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]透明電極の断面図である。

[図2]本発明の透明電極の製造工程を示す図である。

[図3]本発明における好適な硝酸：塩酸：水の混合液の組成領域を示す図である。

[図4]TFT基板の一例を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下、本発明の透明電極を具体的に説明する。

図1は、本発明の透明電極の断面図である。

本発明の透明電極11は基板10上に形成され、酸化亜鉛及び酸化スズを主成分とし、電極端部のテーパ角(α)が30～89度である。

「酸化亜鉛及び酸化スズを主成分とする」とは、透明電極中に占める亜鉛及びスズの酸化物の占める割合(原子比)が51%以上であることを意味する。尚、本発明において、上記酸化物の占める割合は、好ましくは、75%以上、特に好ましくは90%以上である。

[0018] 亜鉛及びスズの酸化物の形態としては、ZnO等の酸化亜鉛の形態、 SnO_2 、SnO等の酸化スズの形態、 ZnSnO_3 、 Zn_2SnO_4 等の酸化亜鉛－酸化スズ間の複合酸化物の形態があるが、非晶質の形態が好ましい。

この非晶質透明導電膜は、酸化亜鉛系の透明導電膜及び酸化スズ系の透明導電膜にはない、優れたエッチング特性を有する。即ち、酸化亜鉛系の透明導電膜とは異なり、エッチング後の電極端部が逆台形状になりにくく、また、酸化スズ系のようにエッチング特性が悪いということはない。

[0019] 本発明の透明電極は、電極端部のテーパ角が30～89度である。テーパ角が30度より小さい場合、電極エッジ部分の距離が長くなり、液晶や有機ELを駆動させた場合、画素周辺部と内部とでコントラストが異なることがある。テーパ角が89度を超えると、エッジ部分の電極割れや剥離が起こり、また、液晶の場合には、配向膜の不良を起こしたり、有機ELの場合、対向電極の断線を引き起こす場合がある。

[0020] この透明導電膜(透明電極)の膜厚は、5～300nmが好ましく、20～150nmがより好ましく、30～80nmが特に好ましい。膜厚が5nm未満では、抵抗値が高くなり過ぎるおそれがあり、300nmを超えると、エッチング後の電極端部のテーパ角が30～89度に入らないおそれがある。

[0021] 本発明では、上述した酸化亜鉛及び酸化スズを主成分とする透明導電膜を使用しているため、透明電極のテーパ角の制御が可能である。

テーパ角の制御は、透明導電膜をエッチング加工する際に使用するエッチング液の配合、濃度、温度等を調整することによりなされる。具体的にはエッチング液として、蔞酸水溶液、硝酸－塩酸－水の混合溶液、ハロゲン化水素酸水溶液が使用できる。

[0022] 蔞酸水溶液を使用する場合、テーパ角は蔞酸水溶液の濃度で制御できる。具体的に、テーパ角を小さくするには、蔞酸水溶液の濃度を低めに調整し、逆にテーパ角を大きくするには蔞酸水溶液の濃度を高めに調整すればよい。

尚、この場合、透明電極中の亜鉛原子とスズ原子の総量に対する、亜鉛原子の割合($Zn/(Zn+Sn)$)、原子比)は、0.5～0.85であることが好ましい。 $Zn/(Zn+Sn)$ が0.85より大きいと制御が困難となり、電極端部のテーパ角が90度以上となったり、サイドエッチングが大きくなりすぎて、電極の細りや断線のおそれがある。また、透明電極と外部回路を接続する異方導電フィルム(ACF)との接触抵抗が大きくなったり、耐久試験(高温、高湿)でACFとの接触抵抗が大きくなるおそれがある。

一方、 $Zn/(Zn+Sn)$ が0.5未満の場合では、エッチング速度が低下し、エッチングできない場合がある。好ましくは、 $Zn/(Zn+Sn)$ は0.5～0.8であり、より好ましくは、0.7～0.8である。

[0023] エッチング液として硝酸－塩酸－水の混合溶液を使用する場合、テーパ角は混合溶液の組成比を調整することで制御できる。具体的に、テーパ角を小さくするには、塩酸の比率を多くし、逆にテーパ角を大きくするには、塩酸の比率を少なくすればよい。

尚、硝酸－塩酸－水の混合溶液でエッチングする場合、透明電極中の亜鉛原子とスズ原子の総量に対する、亜鉛原子の割合($Zn/(Zn+Sn)$)、原子比)は、0.5～0

. 9であることが好ましい。この理由は上述した蔞酸の場合と同じである。より好ましくは、 $Zn/(Zn+Sn)$ は0.55~0.85であり、さらに好ましくは、0.57~0.8である。特に好ましくは、0.60~0.77、さらに好ましくは、0.64~0.74、最も好ましくは、0.64~0.69である。

[0024] エッチング液としてハロゲン化水素酸水溶液を使用する場合、テーパー角はハロゲン化水素酸の濃度又はハロゲン化水素酸水溶液の温度により制御できる。具体的に、テーパー角を小さくするには、ハロゲン化水素酸の濃度を下げるか、水溶液の温度を下げればよく、逆にテーパー角を大きくするには、ハロゲン化水素酸の濃度を上げるか、水溶液の温度を上げればよい。

尚、ハロゲン化水素酸水溶液でエッチングする場合、透明電極中の亜鉛原子とスズ原子の総量に対する、亜鉛原子の割合($Zn/(Zn+Sn)$ 、原子比)は、0.5~0.9であることが好ましい。この理由は上述した蔞酸の場合と同じである。さらに好ましくは、 $Zn/(Zn+Sn)$ は0.52~0.7であり、より好ましくは、0.55~0.67、特に好ましくは、0.55~0.63である。

[0025] 尚、本発明において酸化亜鉛・酸化スズを主成分とする透明導電膜は非晶質膜であることが好ましい。非晶質膜でない場合、テーパー角の制御が難しく30~89度に収めることができなくなることがある。

また、原子の割合($Zn/(Zn+Sn)$ 、原子比)は、ICP(高周波誘導結合プラズマ)分析法により測定した値である。尚、透明導電膜(透明電極)の形成に使用するスパッタリングターゲットの原料における原子の割合と、実際に得られる透明導電膜の原子の割合は、ほぼ等しい。従って、透明導電膜の原子の割合[$Zn/(Zn+Sn)$]はスパッタリングターゲットの原料における原子の割合を調整することで制御できる。

[0026] 本発明の透明電極は、酸化亜鉛と酸化スズを主成分とする非晶質導電性酸化物からなる透明導電膜を、エッチング、パターン化することにより製造できる。以下、図面を参照しながら説明する。

[0027] 図2は、本発明の透明電極の製造工程を示す図である。製造工程は主に、透明導電膜の形成(第一工程、図2(a))、レジスト膜の形成(第二工程、図2(b))、レジスト膜のパターニング(第三工程、図2(c))、透明導電膜のエッチング(第四工程、図2(

d)、透明電極上のレジスト膜の剥離(第五工程、図2(e))からなる。

[0028] (1)透明導電膜の形成

透明電極を形成する基板10上に透明導電膜11'を形成する。

基板10としては、透明基板であるガラス板、ポリスルホン、ポリカーボネート等の透明樹脂板等が使用できる。

透明導電膜11'の成膜方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法、スプレー法、デップ法等が挙げられる。なかでも、スパッタ法が好適に用いられる。

具体的には、酸化亜鉛及び酸化スズを主原料として調製、焼結したスパッタリングターゲットを使用すればよい。尚、形成される透明導電膜11'を非晶質透明導電膜とするには、スパッタリング中の基板温度を300℃以下に調整したり、スパッタリング中のスパッタガス中に水素を添加(10vol%以下)すればよい。

このように、透明導電膜11'を非晶質とすることにより、上述したエッチング液にて容易にエッチングできるようになる。

[0029] (2)透明電極の形成

続いて、透明導電膜をエッチングして所望の電極パターンにパターンニングする。パターンニングは本技術分野において通常なされる方法、例えば、フォトリソグラフィによってすることができる。即ち、透明導電膜11'にレジスト膜12を形成し(図2(b))、露光、現像により、レジスト膜12をパターン化する(図2(c))。その後、エッチング液を用いて、透明導電膜11'をエッチングし、所望のパターンに形成する。最後に、透明電極11上に残存しているレジスト膜12を剥離液を用いて除去することによって(図2(d))、透明電極を形成する(図2(e))。

[0030] 本発明においては、エッチング液として蓚酸水溶液、硝酸-塩酸-水の混合溶液又はハロゲン化水素酸水溶液を使用することが好ましい。

エッチング液として蓚酸水溶液を使用する場合、蓚酸水溶液における蓚酸の濃度は、1wt%~10wt%であることが好ましい。蓚酸濃度が1wt%未満では、エッチング速度が遅く実用的ではなく、10wt%を超えると、蓚酸塩の結晶が析出するおそれがある。より好ましくは、2wt%~7wt%、特に好ましくは、2wt%~5wt%である。

[0031] エッチング液として、硝酸-塩酸-水の混合溶液を使用する場合、好ましくは、この

混合溶液の組成は、硝酸：塩酸：水の比率（体積比）で、(A) 2:96:2、(B) 2:2:96、(C) 78:2:20及び(D) 78:20:2の組成点で囲まれる四辺形の領域内にあることが好ましい。

図3は、本発明における好適な硝酸、塩酸及び水の混合液の組成領域を図示したものである。図3中、点(A)～(D)の点で形成される四辺形の領域（斜線を施した領域）が好適範囲である。この範囲以外では、エッチング速度が速すぎたり、又は遅すぎたりして、電極のテーパ角が30～89度の範囲に入らなくなるおそれがある。

この混合溶液の組成は、硝酸：塩酸：水の比率で、(A') 4:48:48、(B') 4:8:88、(C') 78:8:14及び(D') 78:11:11の組成点で囲まれる四辺形の領域内にあることがより好ましく、この混合溶液の組成は、硝酸：塩酸：水の比率で、(A'') 6:47:47、(B'') 6:8:86、(C'') 50:8:42及び(D'') 50:25:25の組成点で囲まれる四辺形の領域内にあることが特に好ましい。

尚、硝酸とは、通常の高濃硝酸（濃度60%、比重1.40）であり、塩酸とは、通常の高濃塩酸（濃度35%、比重1.18）である。

[0032] エッチング液としてハロゲン化水素酸水溶液を使用する場合、ハロゲン化水素酸としては、例えば、HI、HBr、HCl又はHFが使用できる。好ましくは、HCl、HI又はHFである。

ハロゲン化水素酸水溶液におけるハロゲン化水素酸の濃度は、1wt%～40wt%であることが好ましい。ハロゲン化水素酸濃度が1wt%未満では、エッチング速度が遅く実用的ではなく、40wt%を超えると、ハロゲン化水素酸塩の結晶が析出するおそれがある。より好ましくは、2wt%～35wt%、特に好ましくは、3wt%～15wt%である。

[0033] 本発明において、エッチング時におけるエッチング液の使用温度は、20～50℃であることが好ましい。20℃未満では、エッチング速度が遅く実用的でなく、50℃を超えると、水分や塩酸等の蒸発によりエッチング液の濃度が変動し、液の濃度管理が困難となる場合がある。好ましくは25℃～45℃、より好ましくは30℃～45℃である。

[0034] レジスト現像液には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)の水溶液を用いることが好ましい。TMAH以外のアルカリ成分を用いると、レジストパターン

のずれや溶解が起こり、エッチング上重大なトラブルを発生するおそれがある。また、Alと透明導電膜が電氣的に接合している場合に、電解質液と接触した場合に電池反応を起こすことがあり、注意を要することがある。

[0035] TMAHの濃度は、1～5wt%が好ましい。1wt%未満では、レジスト現像不良が起こりることがあり、形成した透明電極がショートしやすくなる。また、5wt%を超える濃度では、レジストパターンの線細りや剥離が起こるため、電極パターンの線細りや断線する場合がある。好ましくは、2～4wt%である。

[0036] レジスト剥離液には、エタノールアミン系アミンを用いることが好ましい。エタノールアミン系アミンとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等があり、ジエタノールアミンが好適に用いられる。また、水溶液でもよいが、極性溶媒との混合液でも使用できる。このような極性溶媒としては、DMF、DMSO、NMP等が挙げられる。

レジスト剥離液におけるエタノールアミン系アミンの濃度は、10wt%～60wt%であることが好ましく、特に、20wt%～40wt%であることが好ましい。

尚、剥離液として、NaOHやKOH等の無機アルカリを使用すると、電極表面が溶解され凸凹になる場合があるため好ましくない。

[0037] こうして形成された透明電極のキャリア移動度は、 $10\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{SEC}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは $20\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{SEC}$ 以上である。TFT駆動LCDの場合、 $10\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{SEC}$ 未満では、応答速度が遅くなったりし、液晶の画質を低下させる場合がある。比抵抗は、低いほうが良いが、TFT駆動の場合、TFT素子からLCD駆動電極端部までの距離は非常に短いので $10^{-2}\Omega\text{cm}$ 台であれば問題はない。

尚、キャリア移動度は、ホール測定法(ファンディア・ポー法)で測定する。

[0038] 本発明の透明電極では、キャリア移動度に影響を与えない範囲で、第三の金属を添加することができる。第三の金属としては、例えば、透過率を向上させる目的で、屈折率の小さな金属酸化物を添加できる。これらの代表例としては、 MgO 、 B_2O_3 、 Ga_2O_3 、 GeO_2 等が挙げられる。

また、透明電極の比抵抗を下げることを目的として、比抵抗の小さい酸化物を添加できる。これらの代表例としては、酸化レニウム、酸化イリジウム、酸化ルテニウム等が

挙げられる。但し、これらの重金属酸化物は着色する可能性があり、添加する量には注意が必要であるので、透過率に影響しない範囲で添加する。

[実施例]

[0039] 以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

[スパッタリングターゲット及び透明導電膜付き基板の作製]

製造例1

(1)スパッタリングターゲットの作製

平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の酸化亜鉛粉末(白水テック社製)、及び平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の酸化スズ粉末(三菱マテリアルズ社製)を、 $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.79$ (原子比)の割合となるように調合して、樹脂製ポットに入れ、さらに純水を加えて、硬質 ZrO_2 ボールミルを用いた湿式ボールミル混合を行った。混合時間は20時間とした。

得られた混合スラリーを取り出し、濾過、乾燥及び造粒を行った。

この造粒物を、 294MPa ($3\text{t}/\text{cm}^2$)の圧力を掛けて冷間静水圧プレスで成形した。

。

[0040] この成形体を以下のように焼結した。

焼結炉内に、炉内容積 0.1m^3 当たり $5\text{L}/\text{min}$ の割合で、酸素を導入する雰囲気、 1500°C で5時間焼結した。この際、 1000°C までを $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $1000\sim 1500^\circ\text{C}$ を $3^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した。その後、酸素の導入を止め、 $1500^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$ を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で降温した。そして、炉内容積 0.1m^3 当たり $10\text{L}/\text{min}$ の割合でアルゴンガスを導入する雰囲気、 1300°C を3時間保持した後、放冷した。これにより、相対密度90%以上の酸化亜鉛・酸化スズ含有焼結体が得られた。

[0041] 得られた焼結体のスパッタ面をカップ砥石で磨き、直径 100mm 、厚み 5mm に加工し、インジウム系合金を用いてバックリングプレートを貼り合わせて、スパッタリングターゲット(焼結体ターゲット1)を作製した。このターゲットの密度は、 $5.72\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

[0042] 尚、ターゲットにおいては、酸化スズが分散していること、特に、酸化亜鉛の亜鉛サイトに置換固溶していることが好ましい。即ち、Snがターゲット内に含まれる形態は、 SnO_2 、 SnO 等の酸化スズの形で分散している形態でもよいが、 ZnSnO_3 、 Zn_2SnO_4

等の酸化亜鉛－酸化スズ間の複合酸化物の形で、酸化亜鉛焼結体中に分散している形態が好ましい。これは、Snが酸化亜鉛焼結体中に原子レベルで分散している方が、スパッタリングにおいて放電が安定し、得られる透明導電性薄膜を低抵抗にするからである。

[0043] 焼結体ターゲット1のEPMA(X線マイクロアナライザ)のSn原子のマッピング画像処理により求めた平均した結晶粒子の直径は、 $3.87\ \mu\text{m}$ であった。また、ターゲット1のバルク抵抗(比抵抗)は $360\ \Omega\text{cm}$ であり、安定したRFスパッタリングができるターゲットを得た。

焼結体ターゲットの性状を表1に示す。

[0044] [表1]

	Zn/ (Zn+Sn) [原子比]	密度 [g/cm ³]	結晶粒子の平均 粒径 [μm]	比抵抗 [Ωcm]
製造例1	0.79	5.72	3.87	360
製造例2	0.75	5.86	3.32	350
製造例3	0.70	5.83	3.4	370
製造例4	0.67	5.92	3.5	420
製造例5	0.55	6.10	—	480
製造例6	0.97	5.42	—	280
製造例7	0.40	6.34	—	4400

[0045] (2)透明導電膜の作製

焼結体ターゲット1を、スパッタリング装置に装着した。ガラス基板(厚さ1mm又は1.1mm)を装置内に移動し、到達真空度: $5\times 10^{-4}\text{Pa}$ 、成膜圧力:0.1Pa、基板温度: 200°C として、基板上に透明導電膜(厚さ100nm)を成膜した。

この透明導電膜の原子の割合[Zn/(Zn+Sn)]、比抵抗、キャリア移動度及び光線透過率を評価した。尚、比抵抗は及びキャリア(電荷)移動度は、ホール測定にて求めた。また、光線透過率は分光光度計にて、波長550nmの光線について測定した。また、原子の割合(Zn/(Zn+Sn)、原子比)は、ICP(高周波誘導結合プラ

ズマ)分析法により測定した。

測定結果を表2に示す。

[0046] [表2]

	Zn/ (Zn+Sn) [原子比]	比抵抗 [Ω cm]	電荷移動度 [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$]	光透過率 [%]
製造例1	0.79	0.25	25	87.8
製造例2	0.75	0.04	45	86.3
製造例3	0.70	0.009	48	86.5
製造例4	0.67	0.006	46	86.3
製造例5	0.55	0.03	35	85.9
製造例6	0.97	0.86	15	79.8
製造例7	0.40	0.08	8	78.8

光透過率：波長550nmの光線透過率である。

[0047] 製造例2-7

平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の酸化亜鉛粉末、及び平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の酸化スズ粉末を原料粉末とし、亜鉛原子とスズ原子の比が表1に示す割合となるように調製した。他は、製造例1と同様にしてスパッタリングターゲット(焼結体ターゲット2-7)を作製し、透明導電膜を形成した基板を作製した。

尚、スパッタリングターゲットの直径は152mm、厚さは5mmであった。

スパッタリングターゲットの性状、透明導電膜の評価結果を表1及び2に示す。

[0048] [透明電極の作製]

実施例1

製造例1で作製した透明導電膜付き基板の透明導電膜上に、レジスト液(フジハント社製、HPR204)を使用してスピコートによってレジスト膜を形成した。

次に、所定パターンのレジストマスクを使用して、レジスト膜の露光・現像を行なった。現像液にはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)の2.8wt%水溶

液を使用した。

[0049] 次に、この基板をエッチング液である蔘酸水溶液によって処理することにより、透明導電膜のエッチングを行ない、透明電極をパターンニングした。このときの条件は、蔘酸水溶液の濃度を3.5wt%、温度を30°Cとし、ディッピングによりエッチングした。この条件におけるエッチング速度を評価した。

また、蔘酸水溶液の使用温度を40°Cとした場合、及び蔘酸水溶液の濃度を5.0wt%とし、使用温度を35°Cとした場合のエッチング速度も評価した。

結果を表3に示す。

[0050] 最後に、透明電極上に残存するレジスト膜を、剥離液としてジエタノールアミンのDMSO溶液(30wt%)を使用して除去した。このときの条件は、40°C、1分の浸漬とした。

以上により透明電極(幅90 μ m、ピッチ110 μ m)を形成した基板を作製した。

得られた透明電極の電極端部のテーパ角をSEM観察より測定した。結果を表3に示す。

[0051] [表3]

	使用した 透明導電膜 付き基板	エッチング速度 [Å/min]			テーパ角 [度]
		(下欄：硫酸水溶液の濃度及び使用温度)			
		3.5wt% 30℃	3.5wt% 40℃	5.0wt% 35℃	
実施例 1	製造例 1	105,000	220,000	180,000	86
実施例 2	製造例 2	65,000	132,000	96,000	75
実施例 3	製造例 3	500	1,100	950	48
実施例 4	製造例 4	30	71	55	42
実施例 5	製造例 5	10	25	22	38
比較例 1	製造例 6	3,560,000	7,210,000	6,800,000	134
比較例 2	製造例 7	—	—	—	—

*テーパ角は硫酸水溶液の濃度が3.5wt%、使用温度が30℃のときの角度を示す。

*比較例2はエッチング不可であった。

[0052] 実施例2-5 比較例1-2

製造例2-7で作製した透明導電膜付き基板を使用した他は、実施例1と同様に
して透明電極基板を作製し、評価した。結果を表3に示す。

[0053] 実施例6

製造例1で作製した透明導電膜付き基板の透明導電膜上に、レジスト液(フジハント社製、HPR204)を使用してスピコートによってレジスト膜を形成した。

次に、所定パターンのレジストマスクを使用して、レジスト膜の露光・現像を行なった。現像液にはテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)の2.8wt%水溶液を使用した。

[0054] 次に、この基板を、エッチング液である硝酸:塩酸:水の混合溶液(硝酸:塩酸:水=25:13:62)によって処理することにより、透明導電膜のエッチングを行ない、透明電極をパターンニングした。この液の使用温度は30°Cとし、ディッピングによりエッチングした。

この条件において、エッチング速度を評価した。

尚、上記エッチング液の使用温度を40°Cとした場合、及び硝酸、塩酸及び水の混合溶液(硝酸:塩酸:水=25:25:50)を使用し、使用温度を35°Cとした場合のエッチング速度も評価した。

結果を表4に示す。

[0055] 最後に、透明電極上に残存するレジスト膜を、剥離液としてジエタノールアミンのDMSO溶液(30wt%)を使用して除去した。このときの条件は、40°C、1分の浸漬とした。

以上により透明電極(幅90 μ m、ピッチ110 μ m)を形成した基板を作製した。

得られた透明電極の電極端部のテーパ角をSEM観察より測定した。結果を表4に示す。

[0056] [表4]

	使用した 透明導電膜付 き基板	エッチング速度 [A/分]		テーパ角 [度]
		(下欄：混合溶液の比 (HNO ₃ :HCl:H ₂ O) 及び使用温度)		
		25:13:62 30℃	25:13:62 40℃	25:25:50 35℃
実施例6	製造例1	15,000	30,000	25,000
実施例7	製造例2	2,500	5,000	4,000
実施例8	製造例3	1,200	2,100	1,800
実施例9	製造例4	450	1,050	900
実施例10	製造例5	50	100	90
比較例3	製造例6	200,000	400,000	350,000
比較例4	製造例7	—	—	—

*テーパ角は混合溶液の比 (HNO₃:HCl:H₂O) が 25:13:62、使用温度が 30℃のときの角度を示す。

*比較例4はエッチング不可であった

[0057] 実施例7-10 比較例3-4

製造例2-7で作製した透明導電膜付き基板を使用した他は、実施例6と同様にし
て透明電極基板を作製し、評価した。結果を表4に示す。

[0058] 実施例11

製造例1で作製した透明導電膜付き基板の透明導電膜上に、レジスト液(フジハント社製、HPR204)を使用してスピコートによってレジスト膜を形成した。

次に、所定パターンのレジストマスクを使用して、レジスト膜の露光・現像を行なった。現像液にはテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)の2.8wt%水溶液を使用した。

[0059] 次に、この基板を、エッチング液である塩化水素(HCl)35wt%水溶液によって処理することにより、透明導電膜のエッチングを行ない、透明電極をパターンニングした。このときの温度は30°Cとし、ディッピングによりエッチングした。

この条件において、エッチング速度を評価した。

尚、上記の塩酸水溶液の使用温度を40°Cとした場合、及びヨウ素酸水溶液の濃度を5wt%とし、使用温度を35°Cとした場合のエッチング速度も評価した。

結果を表5に示す。

[0060] 最後に、透明電極上に残存するレジスト膜を、剥離液としてジエタノールアミンのDMSO溶液(30wt%)を使用して除去した。このときの条件は、40°C、1分の浸漬とした。

以上により透明電極(幅90 μ m、ピッチ110 μ m)を形成した基板を作製した。

得られた透明電極の電極端部のテーパ角をSEM観察より測定した。結果を表5に示す。

[0061] [表5]

	使用した 透明導電膜付 き基板	エッチング速度 [Å/分]				テーパ角 [度]
		(下欄：使用したエッチング液の種類及び使用温度)				
		HC1 : 35wt% 30℃	HC1 : 35wt% 40℃	HC1 : 35wt% 50,000	HI : 5wt% 35℃	
実施例11	製造例1	30,000	60,000	50,000	88	
実施例12	製造例2	5,000	10,000	9,000	75	
実施例13	製造例3	2,500	4,000	3,600	58	
実施例14	製造例4	900	2,000	1,900	51	
実施例15	製造例5	100	200	180	42	
比較例5	製造例6	400,000	800,000	700,000	141	
比較例6	製造例7	—	—	—	—	

*テーパ角は、HC1 : 35 wt %水溶液で使用温度が30℃のときの角度を示す。

*比較例6はエッチング不可であった。

[0062] 実施例12-15 比較例5-6

製造例2-7で作製した透明導電膜付き基板を使用した他は、実施例11と同様に
して透明電極基板を作製し、評価した。結果を表5に示す。

[0063] 評価1

上記実施例1-15及び比較例1-6で作製した透明電極付き基板について、TCP

法(Tape Carrier Package)による接続試験を行い、接続安定性を評価した。

TCP接続基板について、60℃、90%RHの環境下に保存して、接続抵抗の経時変化を観察した。結果を表6～表8に示す。

尚、比較例2, 4, 6では、透明電極付き基板は得られなかったが、参考のため上記処理後の基板について接続抵抗を評価した。

[0064] [表6]

	Zn/ (Zn+Sn) [原子比]	TCP 接続抵抗 [Ω]			
		接続直後	240時間後	480時間後	960時間後
実施例1	0.79	4.2	5.6	6.2	6.5
実施例2	0.75	4.3	5.0	5.4	5.4
実施例3	0.70	4.5	4.9	5.3	5.3
実施例4	0.67	4.8	5.3	5.5	5.7
実施例5	0.55	5.1	5.4	5.6	5.6
比較例1	0.97	6.5	15.6	31.4	125
比較例2	0.40	5.2	5.8	6.3	6.4

[0065] [表7]

	Zn/ (Zn+Sn) [原子比]	TCP 接続抵抗 [Ω]			
		接続直後	240時間後	480時間後	960時間後
実施例6	0.79	4.5	4.9	5.7	6.6
実施例7	0.75	4.4	4.8	5.8	5.8
実施例8	0.70	4.7	5.2	5.3	5.4
実施例9	0.67	4.6	4.8	5.0	5.1
実施例10	0.55	4.8	5.2	5.5	5.7
比較例3	0.97	7.1	20.5	36.5	130
比較例4	0.40	5.5	6.2	6.8	6.7

[0066] [表8]

	Zn/ (Zn+Sn) [原子比]	TCP 接続抵抗 [Ω]			
		接続直後	240時間後	480時間後	960時間後
実施例11	0.79	4.6	5.3	5.9	6.8
実施例12	0.75	4.5	5.1	5.5	6.0
実施例13	0.70	4.8	5.1	5.4	5.6
実施例14	0.67	4.7	4.9	5.1	5.3
実施例15	0.55	4.9	5.3	5.6	5.9
比較例5	0.97	7.3	21.2	37.1	135
比較例6	0.40	5.7	6.3	6.9	6.9

[0067] 評価2

ガラス基板上に、純Alのスパッタリングターゲットをスパッタリング装置に装着し、到達真空度： 5×10^{-4} Pa、成膜圧力：0.1 Pa、基板温度：室温として、ガラス基板上にAlの薄膜(厚さ200nm)を成膜した。

得られたガラス基板の面積の1割をカプトンテープにてシールした。この基板上に、製造例1-7で作製したターゲット1-7を用いて、厚さ100nmの薄膜を室温にて成

膜した。その後、カプトンテープを剥がして、Al膜が一部露出している積層膜付きガラス基板を作製した。

尚、参考例として、Al膜上にITO薄膜を形成した積層膜付きガラス基板も作製した。

[0068] これらの積層膜付きガラス基板を、TMAHの2.4wt%水溶液(20℃)中に2分間浸漬し、Al膜の溶解を観察した。結果を表9に示す。

[0069] [表9]

積層構造	薄膜の変化
A1膜/製造例1の透明導電膜	変化なし
A1膜/製造例2の透明導電膜	変化なし
A1膜/製造例3の透明導電膜	変化なし
A1膜/製造例4の透明導電膜	変化なし
A1膜/製造例5の透明導電膜	変化なし
A1膜/製造例6の透明導電膜	導電膜の溶解発生
A1膜/製造例7の透明導電膜	導電膜の着色発生
参考例：A1膜/ITO膜	A1膜が完全に溶解

[0070] 尚、純Al膜のみを成膜したガラス基板を、この水溶液に浸漬しても、Al層の溶解は観測されなかった。従って、本評価にてAlの溶解が観測されたものでは、Al/透明導電膜の積層構造によって電池反応が起きていることが確認された。

[0071] 評価3

製造例1で得た100nmの薄膜付きガラスを、レジスト剥離剤であるジエタノールアミン30vol%、ジメチルスルフォキサイド(DMSO)70vol%の混合液に、10vol%の水を添加して、45℃で5分間浸漬した。その後、薄膜の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察した。その結果、凸凹及び表面の荒れは観察されなかった。

一方、製造例6で得た100nmの薄膜付きガラスを用いて、同様の操作を行なった結果、薄膜の表面に凸凹及び表面の荒れが観察され、液晶用又は有機EL用の電極としては不適であることが確認された。

[0072] 評価4

ガラス基板に、製造例1-7の透明導電膜及びAl膜を積層した基板を用いて、透明導電膜及びAl膜をそれぞれ線幅50 μ mの細線状に、Al細線と透明導電細線が直交するように形成した(両細線の交わり部は積層状態となっている)。この積層界面の接触抵抗をケルビンプローブ法で測定した。結果を表10に示す。

[0073] [表10]

積層構造	接触抵抗値 (Ω)
A1膜/製造例1の透明導電膜	0.4
A1膜/製造例2の透明導電膜	0.6
A1膜/製造例3の透明導電膜	0.7
A1膜/製造例4の透明導電膜	0.8
A1膜/製造例5の透明導電膜	1.2
A1膜/製造例6の透明導電膜	0.4
A1膜/製造例7の透明導電膜	1.2
参考例：A1膜/I TO膜	130

産業上の利用可能性

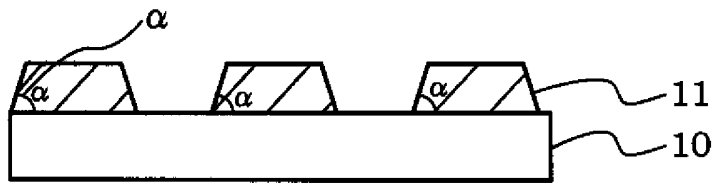
[0074] 本発明の透明電極は、インジウムを使用していないため安価である。また、エッチング特性がよく、電極端部をテーパ状に形成できる。従って、液晶表示装置、有機エレクトロルミネッセンス表示装置、プラズマディスプレイ等の薄型ディスプレイに使用される透明電極として好適である。

請求の範囲

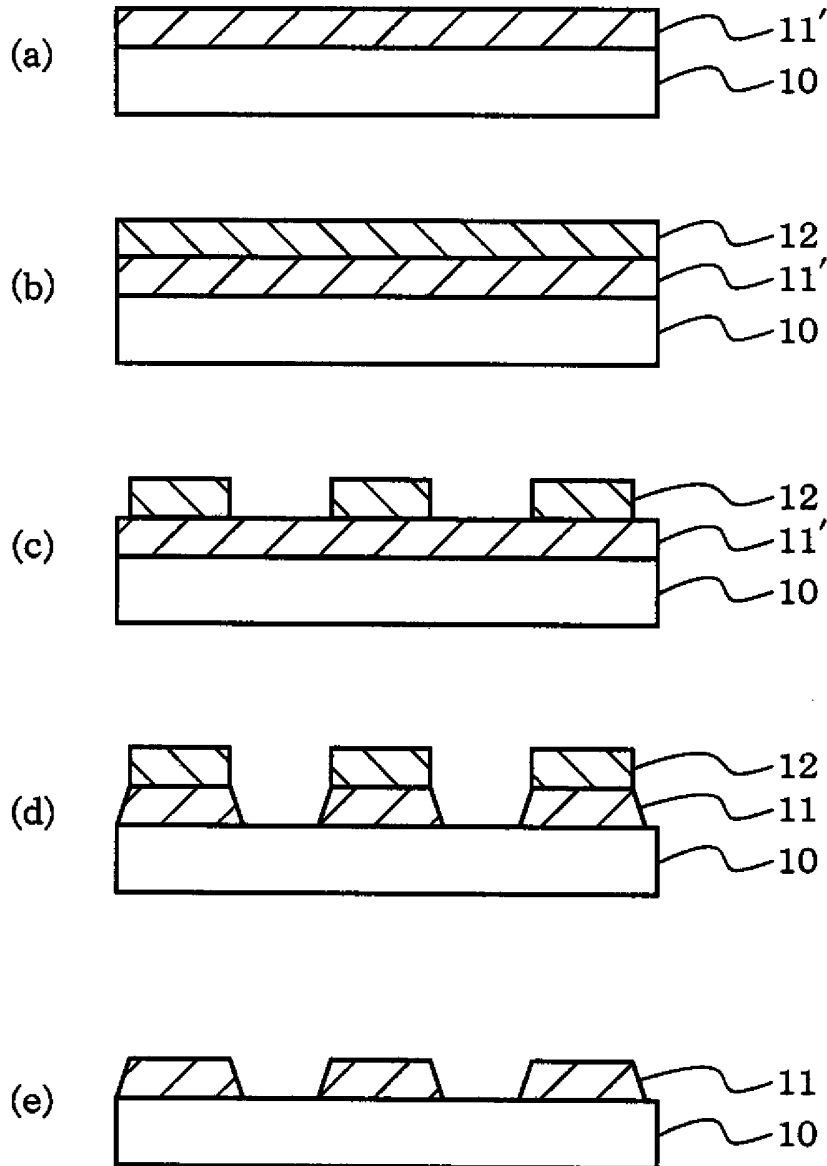
- [1] 酸化亜鉛及び酸化スズを主成分とし、電極端部のテーパー角が30～89度である透明電極。
- [2] 前記透明電極中の亜鉛原子とスズ原子の総量に対する、亜鉛原子の割合 ($Zn/(Zn+Sn)$)、原子比)が0.5～0.9である請求項1に記載の透明電極。
- [3] 酸化亜鉛及び酸化スズを主成分とする透明導電膜を、電極端部のテーパー角が30～89度となるようにエッチングする透明電極の製造方法。
- [4] 前記透明電極中の亜鉛原子とスズ原子の総量に対する、亜鉛原子の割合 ($Zn/(Zn+Sn)$)、原子比)が0.5～0.9である請求項3に記載の透明電極の製造方法。
- [5] 前記エッチングに、濃度が1wt%～40wt%であるハロゲン化水素酸水溶液を用いる請求項3又は4に記載の透明電極の製造方法。
- [6] 亜鉛原子とスズ原子の総量に対する、亜鉛原子の割合 ($Zn/(Zn+Sn)$)、原子比)が0.5～0.9である酸化亜鉛及び酸化スズを主成分とする透明導電膜を形成する第一工程と、
前記透明導電膜上にレジスト膜を形成する第二工程と、
前記レジスト膜を、レジスト現像液としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシサイドの1～5wt%水溶液を使用し、この水溶液の温度を20～50℃の範囲でパターンニングする第三工程と、
前記透明導電膜を、ハロゲン化水素酸の濃度が1wt%～40wt%である水溶液を用いてエッチングし、テーパー角を30～89度である透明電極を形成する第四工程と、
前記透明電極上に残存するレジスト膜を、エタノールアミンを含むレジスト剥離液を使用して剥離する第五工程と、を含む請求項3～5のいずれかに記載の透明電極の製造方法。
- [7] 亜鉛原子とスズ原子の総量に対する、亜鉛原子の割合 ($Zn/(Zn+Sn)$)、原子比)が0.5～0.85である酸化亜鉛及び酸化スズを主成分とする透明導電膜を形成する工程と、
前記透明導電膜を、エッチング液として蓚酸濃度が1wt%～10wt%である水溶液

- を用い、エッチング液の温度を20～50℃の範囲においてエッチングし、パターンニングする工程と、を有する請求項3に記載の透明電極の製造方法。
- [8] 酸化亜鉛及び酸化スズを主成分とする透明導電膜を形成する第一工程と、前記透明導電膜上にレジスト膜を形成する第二工程と、前記レジスト膜をパターンニングする第三工程と、前記透明導電膜を硝酸、塩酸及び水の混合溶液を用いエッチングし、テーパ角が30～89度である透明電極を形成する第四工程と、前記透明電極上に残存するレジスト膜を剥離する第五工程と、を含む請求項3又は4に記載の透明電極の製造方法。
- [9] 前記混合溶液の組成が、硝酸－塩酸－水の三成分系において、硝酸:塩酸:水の比率で、(A) 2:2:96、(B) 2:2:96、(C) 78:2:20及び(D) 78:20:2の組成点で囲まれる四辺形の領域内にある請求項8に記載の透明電極の製造方法。
- [10] 前記第四工程における硝酸:塩酸:水の混合溶液の温度が20～50℃である請求項8又は9に記載の透明電極の製造方法。
- [11] 前記第三工程で使用するレジスト現像液がテトラメチルアンモニウムヒドロキシライドの1～5wt%水溶液であり、前記第五工程で使用するレジスト剥離液がエタノールアミンを含む請求項8～10のいずれかに記載の透明電極の製造方法。
- [12] 酸化亜鉛及び酸化スズを主成分とする透明導電膜を、蔞酸水溶液を用いてエッチングする方法。
- [13] 前記蔞酸水溶液における蔞酸の濃度が1wt%～10wt%である請求項12に記載のエッチング方法。
- [14] 酸化亜鉛及び酸化スズを主成分とする透明導電膜を、硝酸、塩酸及び水の混合溶液を用いてエッチングする方法。
- [15] 前記硝酸、塩酸及び水の混合溶液の組成が、硝酸－塩酸－水の三成分系において、硝酸:塩酸:水の比率で、(A) 2:2:96、(B) 2:2:96、(C) 78:2:20及び(D) 78:20:2の組成点で囲まれる四辺形の領域内にある請求項14に記載のエッチング方法。

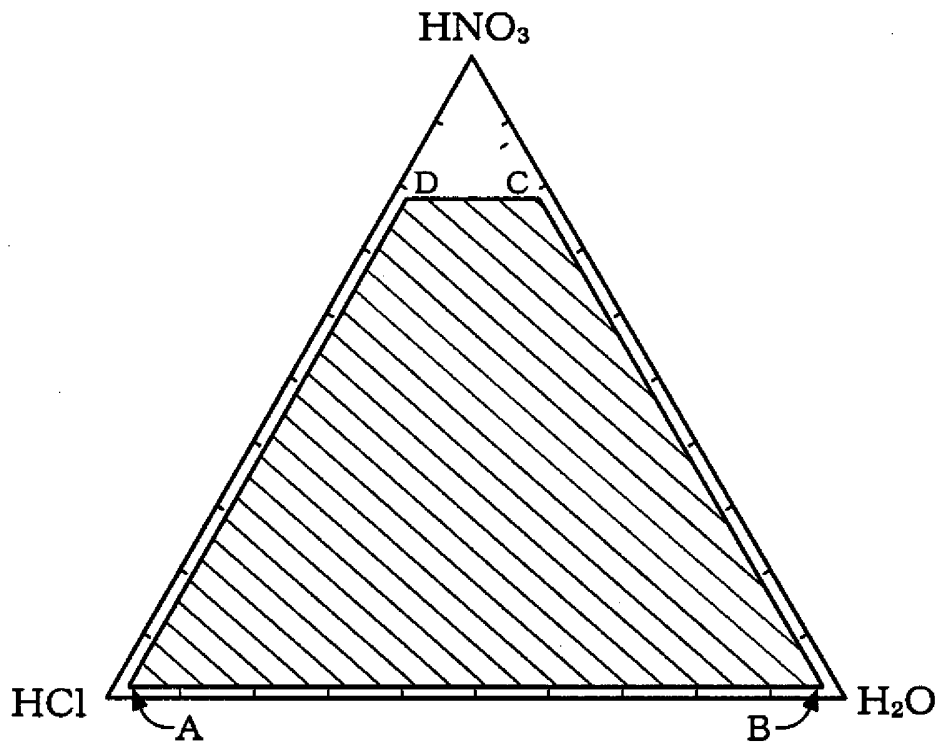
[図1]



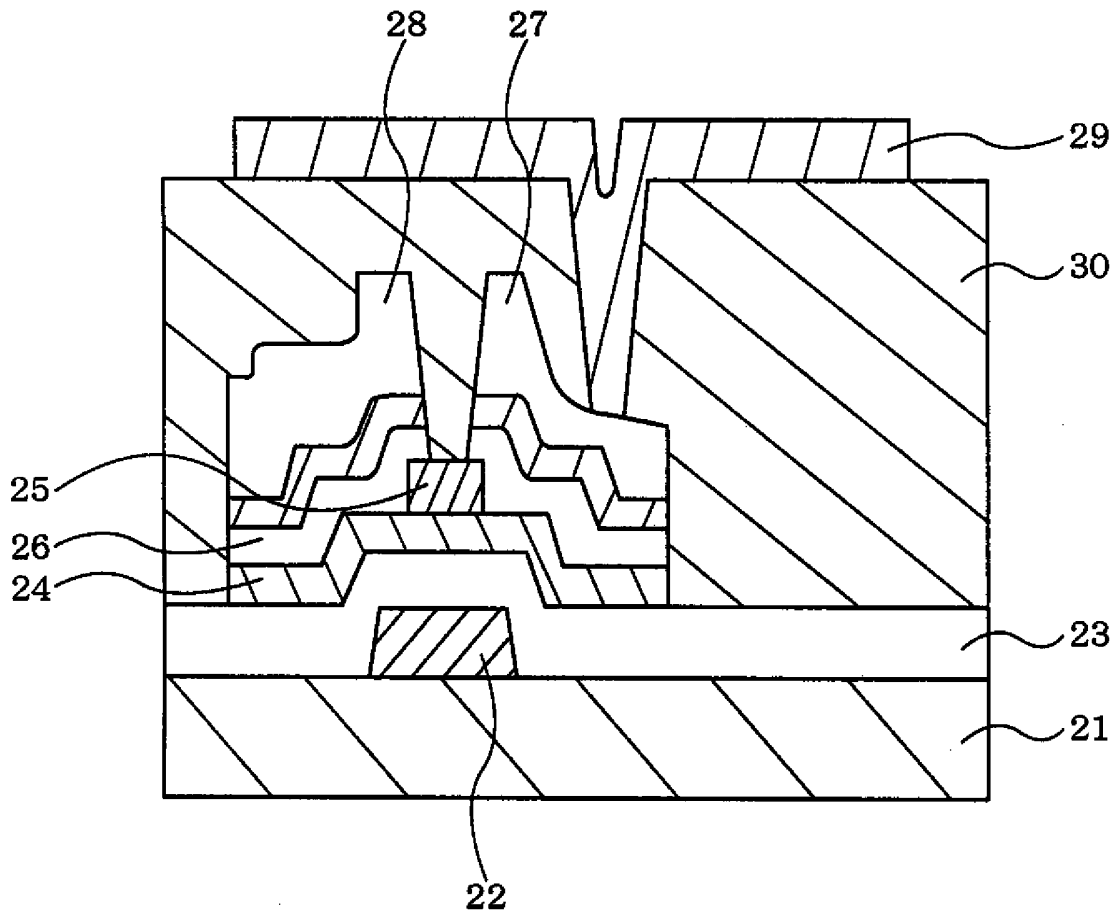
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023700

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01B5/14 (2006.01), G02F1/1343 (2006.01), H01B13/00 (2006.01), H01J9/02 (2006.01), H01J11/02 (2006.01), H01L51/50 (2006.01), H05B33/10 (2006.01), H05B33/28 (2006.01) 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) H01B5/14 (2006.01), G02F1/1343 (2006.01), H01B13/00 (2006.01), H01J9/02 (2006.01), H01J11/02 (2006.01), H01L51/50 (2006.01), H05B33/10 (2006.01), H05B33/28 (2006.01) 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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
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.
Y	JP 8-171824 A (Gunze Ltd.), 02 July, 1996 (02.07.96), Full text (Family: none)	1-15
Y	JP 2000-85051 A (Gunze Ltd.), 28 March, 2000 (28.03.00), Full text & US 6507337 B1 & EP 1031111 A & WO 00/16251 A1	1-15
Y	JP 10-329257 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 15 December, 1998 (15.12.98), Full text (Family: none)	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 05 April, 2006 (05.04.06)		Date of mailing of the international search report 11 April, 2006 (11.04.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023700

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-256060 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 19 September, 2000 (19.09.00), Full text & US 2003/148871 A1 & EP 1033355 A1 & WO 00/12445 A1	1-15
Y	JP 10-294182 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 04 November, 1998 (04.11.98), Full text & US 6284393 B1 & EP 845924 A3	1-15
Y	JP 2004-240091 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 26 August, 2004 (26.08.04), Full text & WO 2004/70812 A1	1-15
Y	JP 8-74033 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 March, 1996 (19.03.96), Full text (Family: none)	1-15
Y	JP 2000-67657 A (International Business Machines Corp.), 03 March, 2000 (03.03.00), Full text & US 2001/8710 A1	1-15
Y	JP 8-81787 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 26 March, 1996 (26.03.96), Full text (Family: none)	1-15
Y	JP 8-217578 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 27 August, 1996 (27.08.96), Full text (Family: none)	6,8-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl. H01B5/14(2006.01), G02F1/1343(2006.01), H01B13/00(2006.01), H01J9/02(2006.01), H01J11/02(2006.01), H01L51/50(2006.01), H05B33/10(2006.01), H05B33/28(2006.01)		
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. H01B5/14(2006.01), G02F1/1343(2006.01), H01B13/00(2006.01), H01J9/02(2006.01), H01J11/02(2006.01), H01L51/50(2006.01), H05B33/10(2006.01), H05B33/28(2006.01)		
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	1971-2006年	
日本国実用新案登録公報	1996-2006年	
日本国登録実用新案公報	1994-2006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
Y	JP 8-171824 A (グンゼ株式会社) 1996.07.02, 全文 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2000-85051 A (グンゼ株式会社) 2000.03.28, 全文 &US 6507337 B1&EP 1031111 A&WO 00/16251 A1	1-15
Y	JP 10-329257 A (住友ベークライト株式会社) 1998.12.15, 全文 (ファミリーなし)	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献
「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		「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
「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		「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
「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)		「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
国際調査を完了した日	05.04.2006	国際調査報告の発送日
		11.04.2006
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)	4 X 9 0 6 2
日本国特許庁 (ISA/J P)	原 賢一	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3477
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) . 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
Y	JP 2000-256060 A (出光興産株式会社) 2000.09.19, 全文 &US 2003/148871 A1&EP 1033355 A1&WO 00/12445 A1	1-15
Y	JP 10-294182 A (出光興産株式会社) 1998.11.04, 全文 &US 6284393 B1&EP 845924 A3	1-15
Y	JP 2004-240091 A (出光興産株式会社) 2004.08.26, 全文 &WO 2004/70812 A1	1-15
Y	JP 8-74033 A (旭硝子株式会社) 1996.03.19, 全文 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2000-67657 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コ ーポレイション) 2000.03.03, 全文&US 2001/8710 A1	1-15
Y	JP 8-81787 A (旭電化工業株式会社) 1996.03.26, 全文 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 8-217578 A (出光興産株式会社) 1996.08.27, 全文 (ファミリーなし)	6, 8-11