

WO 2015/115237 A1

(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

2015年8月6日(06.08.2015)

(10) 国際公開番号

WO 2015/115237 A1

(51) 国際特許分類:

H01B 5/14 (2006.01) *G06F 3/041* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) *H01L 31/0224* (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01)

(74) 代理人: 新宅 将人, 外(SHINTAKU, Masato et al.);
〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町4丁目5
ー7 東亞ビル いざなぎ国際特許事務所
Osaka (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2015/051286

(22) 国際出願日:

2015年1月19日(19.01.2015)

(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 2014-013603 2014年1月28日(28.01.2014) JP

(71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 口山 崇 (KUCHIYAMA, Takashi); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 早川 弘毅 (HAYAKAWA, Hironori); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 上田 拓明 (UEDA, Hiroaki); 〒5200104 滋賀県大津市比叡辻2丁目1-1 株式会社カネカ内 Shiga (JP). 元原 裕二 (MOTOHARA, Yuji); 〒5200104 滋賀県大津市比叡辻2丁目1-1 株式会社カネカ内 Shiga (JP). 山本 憲治 (YAMAMOTO, Kenji); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内 Osaka (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, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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.

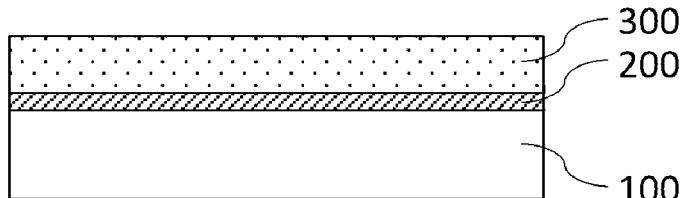
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SUBSTRATE WITH TRANSPARENT ELECTRODE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 透明電極付き基板およびその製造方法



(57) Abstract: The present invention provides a substrate with a transparent electrode, which is capable of achieving both acceleration of crystallization during a heat treatment and suppression of crystallization in a normal temperature environment. This substrate with a transparent electrode is obtained by forming a transparent electrode thin film (300), which is formed of a transparent conductive oxide, on a film substrate (100). A base layer (200) that contains a metal oxide as a main component is formed between the film substrate (100) and the transparent electrode thin film (300). The base layer (200) and the transparent electrode thin film (300) are in contact with each other. The transparent electrode thin film (300) is amorphous, while the base layer (200) is dielectric and crystalline.

(57) 要約: 本発明は、熱処理時の結晶化促進および常温環境下での結晶化抑制を同時に達成可能な透明電極付き基板を提供する。透明電極付き基板は、フィルム基板(100)上に、透明導電性酸化物からなる透明電極薄膜(300)が形成されている。上記フィルム基板(100)と上記透明電極薄膜(300)との間には、金属酸化物を主成分として含有する下地層(200)が形成されている。上記下地層(200)と上記透明電極薄膜(300)とは接している。上記透明電極薄膜(300)は非晶質であり、上記下地層(200)は誘電体かつ結晶質である。

明 細 書

発明の名称：透明電極付き基板およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、フィルム基板上に透明電極薄膜が形成された透明電極付き基板およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] タッチパネルやディスプレイ等の表示デバイス、LED等の発光デバイス、太陽電池等の受光デバイスに用いられる透明電極付き基板では、シート抵抗として表される電気特性の制御が重要である。特に、透明電極薄膜を熱処理し、結晶化促進によって透明電極薄膜を低抵抗化する技術は重要であり、従来の研究開発は結晶化促進を追及し、低抵抗化を達成するものが大勢であった。

[0003] 一般的な透明電極付き基板の構造としては、フィルム等の軟質基板上に透明電極薄膜が形成されたものが知られており、フィルムと透明電極薄膜との間に下地層が形成されたものも知られている。例えば、特許文献1には酸化セリウムを下地層として形成することにより、透明電極薄膜を低抵抗化する技術が記載されている。特許文献2には透明電極薄膜を多層構造とすることにより、結晶化を促進する技術が記載されている。特許文献3には、基板上に誘電性層と導電性層とを積層させることで、電気特性や物理的消耗に耐えられるようにした技術が記載されている。

[0004] 特許文献4には、高温での加熱を必要とせず、室温あるいは低温加熱による結晶化が可能な透明導電フィルムの製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平7-178863号公報

特許文献2：特開2012-114070号公報

特許文献3：特表平3-504900号公報

特許文献4：国際公開第2013／111681号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献4には、透明電極付き基板を常温環境下で長期間保管した場合に電気特性が変化する場合があることが記載されている。これは、非晶質な透明電極薄膜が常温環境下において熱力学的に安定な結晶質に転移し、電気特性が変化する現象である。このような常温環境下での結晶化が生じると、透明電極薄膜に内部応力が生じ、その後のデバイス作製プロセスにおいて、基板からの剥離や変形を引き起こす可能性がある。特に、基板がフィルムやプラスチック等の軟質の材料の場合には上記の問題が生じやすい。上記の「熱処理時の結晶化促進」と「常温環境下での結晶化抑制」は、相反する物性であるものの、より高性能な製品ではこれらの特性が同時に要求される場合がある。

[0007] 本発明は、上記課題に鑑み、熱処理時の結晶化促進および常温環境下での結晶化抑制を同時に達成可能な透明電極付き基板を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らが鋭意検討した結果、フィルム基板上に特定の下地層を形成した後に非晶質の透明電極薄膜を形成することで上記2つの物性を同時に解決できることを見出し、本発明に至った。

[0009] すなわち、本発明は、フィルム基板上に透明電極薄膜が形成された透明電極付き基板に関する。上記下地層と上記透明電極薄膜とは接している。上記透明電極薄膜は非晶質であり、上記下地層は誘電体かつ結晶質である。上記フィルム基板と上記透明電極薄膜との間には、酸化インジウム、酸化亜鉛または酸化イットリウム等の金属酸化物を主成分として含有する下地層が形成されていることが好ましい。

[0010] 透明電極薄膜の結晶化を阻害する成分が基材から拡散するのを抑制する点や、透明電極薄膜を形成する際の表面自由エネルギーを制御する点から、上記下地層の膜厚が2～15nmであることが好ましい。

[0011] 上記透明電極薄膜は、酸化インジウムを主成分として含有することが好ましい。また、低抵抗および高透明性の観点から、上記透明電極薄膜の膜厚が15～30nmであることが好ましい。

[0012] より好ましい態様としては、上記透明電極薄膜は低抵抗粒子を有しており、原子間力顕微鏡を用いた電流像測定により求められる上記低抵抗粒子の径が、上記透明電極薄膜の膜内部、好ましくは中央部分で最大値を示すことである。

[0013] 本発明は、上記透明電極付き基板の製造方法に関する。上記下地層および上記透明電極薄膜は、いずれも酸素ガスを用いてマグネットロンスパッタリング法で製膜され、かつ、上記下地層の製膜時にチャンバー内に導入する酸素量は、上記透明電極薄膜の製膜時にチャンバー内に導入する酸素量の3倍以上である。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、下地層の材料および構造を制御することで、透明電極薄膜の結晶性および電気特性を制御することができる。その結果、熱処理時の結晶化の促進だけでなく、常温環境下での結晶化の抑制が可能となり、品質が安定した透明電極付き基板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の透明電極付き基板の一例（実施例A1）を示す模式的断面図である。

[図2]本発明の透明電極付き基板の一例（実施例A5）を示す模式的断面図である。

[図3]本発明の透明電極付き基板の一例（実施例A4）を示す模式的断面図である。

[図4]実施例A2における透明電極薄膜の膜厚方向の（電流像から算出された）低抵抗粒子の平均粒径である。

[図5]実施例A2における膜厚方向の原子間力顕微鏡像（形状像・電流像）である。

[図6]実施例A 1における膜厚方向の原子間力顕微鏡像（形状像・電流像）である。

[図7]実施例A 1における透明電極付き基板の断面TEM画像である。

[図8]比較例1における透明電極付き基板の断面TEM画像である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の好ましい実施の形態について図面を参照しつつ説明する。なお、厚さ等の寸法関係は、図面の明瞭化および簡略化のため適宜変更されており、実際の寸法関係を表していない。また、各図において同一の参照符號は同一の技術事項を意味する。

[0017] [透明電極付き基板]

図1は、フィルム基板（以下、透明フィルム基材ともいう）100上に下地層200が形成され、下地層200上に透明電極薄膜300が形成された透明電極付き基板を示している。下地層200と透明電極薄膜300とは接している。図2に示すように、透明電極薄膜300は、層301、302のような複数層の構成でもよい。図3に示すように、透明フィルム基材100と下地層200との間にコーティング層400が設けられていてもよい。コーティング層400は、透明フィルム基材100の保護や、透明フィルム基材100中に含まれる低分子量成分の拡散抑制、光学膜厚調整等を目的として設けられる。図3ではコーティング層400が透明フィルム基材100の片面にのみ形成されているが、両面にコーティング層が形成されていてよい。

[0018] 透明フィルム基材100を構成する透明フィルムは、少なくとも可視光領域において無色透明であるものが好ましい。

[0019] 一実施形態において、下地層200は、酸化インジウムを主成分として含有するものであり、誘電体かつ結晶質である。下地層200は、酸化亜鉛または酸化イットリウム等の金属酸化物を主成分として含有するものであってもよい。本明細書において、ある物質を「主成分とする」とは、当該物質の含有量が51重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90

重量%以上であることを指す。本発明の機能を損なわない限りにおいて、各層には、主成分以外の成分が含まれていてもよい。

- [0020] 下地層200中の酸化インジウム、酸化亜鉛または酸化イットリウムの含有量は、87.5重量%～99.0重量%であることが好ましく、90重量%～95重量%であることがより好ましい。
- [0021] 下地層200はドープ不純物を含有してもよい。このようなドープ不純物としては、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化チタンまたは酸化タンクステンが好ましい。ドープ不純物が酸化スズである場合の下地層は酸化インジウム・スズ(ITO)であり、ドープ不純物が酸化亜鉛である場合の下地層は酸化インジウム・亜鉛(IZO)である。この場合、下地層200中の上記ドープ不純物の含有量は、4.5重量%～12.5重量%であることが好ましく、5重量%～10重量%であることがより好ましい。
- [0022] 下地層200を構成する酸化インジウム、酸化亜鉛または酸化イットリウムは、下地層200の表面自由エネルギーを透明電極薄膜300の形成に最適な値に制御する点や、水蒸気等の化学的な要因だけでなく、プラズマ等の物理的な要因に対してフィルムを保護するバリア特性の観点から好ましく、透明電極薄膜300の結晶化阻害となりうる炭素や窒素原子を含まないことからも好ましい。さらに、下地層200を構成する酸化インジウム、酸化亜鉛または酸化イットリウムは、酸化珪素等の下地層材料と比べて、透明電極薄膜300の常温環境下での結晶化を抑制することも可能となる。これは、透明電極薄膜300を結晶化させる際の活性化エネルギーの制御に効果があるものと考えられる。また、透明電極薄膜300との格子マッチングが良好となる点からも上述の材料は好ましい。
- [0023] 後述するように、下地層200は、スパッタリング法により形成されることが好ましい。酸素との結合が強い珪素を用いてスパッタリング法により下地層を形成すると、容易に酸素が過飽和な膜となりえるため、その上に形成した透明電極薄膜300の結晶化が過剰に促進され、常温結晶化が進行する虞がある。そのため、下地層は酸化珪素を実質的に含有しないことが好まし

い。同様に、下地層は酸化セリウムを実質的に含有しないことが好ましい。本明細書において、ある物質を「実質的に含有しない」とは、当該物質の含有量が1重量%未満、好ましくは0.1重量%未満、特に好ましくは0重量%であることを指す。

[0024] 下地層200の膜厚は2～15nmであることが好ましく、2～10nmであることがより好ましく、2～5nmであることがさらに好ましく、2.5～4nmであることが特に好ましい。下地層200には、透明フィルム基材100からの炭素原子、窒素原子等の透明電極薄膜300の結晶化阻害成分の拡散抑制や、透明電極薄膜300をスパッタリング法で形成するときのプラズマからの透明フィルム基材100の保護、透明電極薄膜300形成時の表面自由エネルギー制御等の役割があり、これらの役割を満たすためには上記膜厚範囲が好ましい。特に、下地層200の膜厚を2～5nm（好ましくは2.5～4nm）と薄くすることで、下地層が誘電体かつ結晶質になりやすく、熱処理時の結晶化促進および常温環境下での結晶化抑制という効果を好適に得ることができる。

[0025] 本明細書において、誘電体であるとは、抵抗率が $1 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ 以上であることを意味する。下地層が導電体であると、下地層中の自由電子と透明電極薄膜の自由電子との相互移動が起こり、それによる電子一格子間相互作用により結晶化が促進されることが考えられ、常温結晶化が進行する虞がある。

[0026] 本明細書において、結晶質とは、結晶粒等の結晶状態を確認できるものうち、透過電子顕微鏡（TEM）を用いた格子像の観測により、原子配列の秩序を含有することが確認できるものをいう。結晶質である場合、5nm以上の距離で原子配列の秩序を含有することが好ましいが、3nm以上の距離または4nm以上の距離で原子配列の秩序を含有するものであってもよい。一方、結晶粒等の結晶状態を確認できないものは非晶質である。また、結晶粒等の結晶状態を確認できるものであっても、原子配列の秩序を含有しないものは非晶質とする。透明電極薄膜の結晶質および非晶質についても同様で

ある。なお、TEMを用いた断面観察では、画像のコントラストによって結晶質と非晶質とを区別することができる。

- [0027] 下地層（以下、誘電体下地層ともいう）200を結晶質とすることで、表面自由エネルギーやバリア特性の制御だけでなく、透明電極薄膜300をスパッタリング製膜する際に、下地層200と透明電極薄膜300との界面から透明電極薄膜300の膜厚方向に結晶核を形成することができ、この結晶核が熱処理時の結晶化を促進することが可能となる。
- [0028] 下地層の抵抗率および結晶性を評価する際には、下地層のみの製膜を行ったものを評価してもよく、透明電極薄膜をエッチング除去したものを評価してもよい。透明電極薄膜と下地層とが異なる材料であれば、透明電極薄膜をエッチング除去することで下地層の表面から物性を評価することが容易である。また、下地層と透明電極薄膜とが同じ材料である場合には、両者の界面で結晶性が異なる点を考慮すると、エッチング速度を測定することで、下地層の表面をあらわにし、物性を評価することが可能である。
- [0029] 透明電極薄膜300は、非晶質である。透明電極薄膜300は、透明導電性酸化物からなるものであり、酸化インジウムを主成分として含有することが好ましい。透明電極薄膜300中の酸化インジウムの含有量は、87.5重量%～99.0重量%であることが好ましく、90重量%～95重量%であることがより好ましい。透明電極薄膜300は、膜中にキャリア密度を持たせて導電性を付与するためのドープ不純物を含有することが好ましい。このようなドープ不純物としては、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化チタンまたは酸化タンクステンが好ましい。ドープ不純物が酸化スズである場合の透明電極薄膜は酸化インジウム・スズ(ITO)であり、ドープ不純物が酸化亜鉛である場合の透明電極薄膜は酸化インジウム・亜鉛(IZO)である。透明電極薄膜300中の上記ドープ不純物の含有量は、4.5重量%～12.5重量%であることが好ましく、5重量%～10重量%であることがより好ましい。
- [0030] 透明電極薄膜300を低抵抗かつ高透過率とする観点から、透明電極薄膜

300の膜厚は、15nm～30nmが好ましく、17nm～27nmがより好ましく、20nm～25nmがさらに好ましい。

- [0031] 透明電極薄膜300および下地層200の膜厚の合計は、50nm未満が好ましく、10～45nmがより好ましく、20～30nmが特に好ましい。
- [0032] 透明電極薄膜300は低抵抗粒子を有していることが好ましい。上記低抵抗粒子は、透明電極薄膜300を構成する透明導電性酸化物の粒子であることが好ましい。上述したように、下地層200上に透明電極薄膜300を形成することで、下地層200と透明電極薄膜300との界面から透明電極薄膜の膜厚方向に結晶核を形成することができる。原子間力顕微鏡（AFM）の電流像測定モードで透明電極薄膜膜を観察した場合に、低抵抗粒子の径が透明電極薄膜の膜内部で最大値を示すことが好ましい。
- [0033] 本明細書において、「透明電極薄膜の膜内部」とは、透明電極薄膜の膜厚方向の最表面および最底面以外の箇所を意味する。図4は、透明電極薄膜の膜厚方向の低抵抗粒子の平均粒径のプロファイルを示している。横軸は、透明電極薄膜の深さであり、0nmが透明電極薄膜300の表面、20nmが透明電極薄膜300と誘電体下地層200との界面直上である。図5および図6の電流像は、導電性カンチレバーを用いて、一定のバイアスをかけながら表面を走査した際の、電流値をマッピングしたものである。低抵抗粒子は高電流領域（図5および図6の電流像の白色領域）として観察されるため、電流像を二値化処理することにより低抵抗粒子を識別し、その面積Sから、 $S = \pi r^2$ の関係に基づいて粒径rを測定することが可能である。電流像中のすべての低抵抗粒子の粒径rの平均値から、平均粒径が求められる。透明電極薄膜を、表面（0nm）から下地層との界面直上（20nm）まで順にエッチングしながら測定を行うことにより、膜厚方向の低抵抗粒子の平均粒径のプロファイルが求められる。図4より、透明電極薄膜の膜内部、特に中央部分（図4では約10nm）で結晶粒径が最大値を示すことが読み取れる。
- [0034] [透明電極付き基板の製造方法]

以下、透明電極付き基板の製造方法に沿って、本発明をさらに説明する。上記の透明電極付き基板の製造方法では、透明フィルム基材100が用いられる（基材準備工程）。透明フィルム基材100上に誘電体下地層200が形成された後（下地層形成工程）、誘電体下地層200上に透明電極薄膜300が形成される（透明電極薄膜形成工程）。

[0035] （基材準備工程）

透明フィルム基材100を構成する透明フィルムは、少なくとも可視光領域で無色透明であり、透明電極薄膜の形成温度における耐熱性を有していれば、その材料は特に限定されない。透明フィルムの材料としては、ポリエチレンテレフタレート（P E T）、ポリブチレンテレフテレート（P B T）、ポリエチレンナフタレート（P E N）等のポリエステル系樹脂、シクロオレフィン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリイミド樹脂、セルロース系樹脂等が挙げられる。中でも、ポリエステル系樹脂が好ましく、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましく用いられる。

[0036] 透明フィルム基材100の厚みは特に限定されないが、 $10\text{ }\mu\text{m}\sim400\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $20\text{ }\mu\text{m}\sim200\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましい。厚みが上記範囲内であれば、透明フィルム基材100が耐久性と適度な柔軟性とを有し得るため、その上に誘電体下地層200および透明電極薄膜300をロール・トゥ・ロール方式により生産性高く製膜することが可能である。透明フィルム基材100としては、二軸延伸により分子を配向させることで、ヤング率等の機械的特性や耐熱性を向上させたものが好ましく用いられる。

[0037] 一般に、延伸フィルムは、延伸による歪が分子鎖に残留するため、加熱された場合に熱収縮する性質を有している。このような熱収縮を低減するために、延伸の条件調整や延伸後の加熱によって応力を緩和し、熱収縮率を0.2%程度あるいはそれ以下に低減させるとともに、熱収縮開始温度が高められた二軸延伸フィルム（低熱収縮フィルム）が知られている。透明電極付き基板の製造工程における基材の熱収縮による不具合を抑止する観点から、このような低熱収縮フィルムを基材として用いることも提案されている。

[0038] 透明フィルム基材100の片面または両面にハードコート層等のコーティング層（機能性層）400が形成されていてもよい。透明フィルム基材に適度な耐久性と柔軟性を持たせるためには、コーティング層の厚みは1～10μmが好ましく、3～8μmがより好ましく、5～8μmがさらに好ましい。コーティング層の材料は特に制限されず、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂等を、塗布・硬化させたもの等を適宜に用いることができる。

[0039] (下地層形成工程)

誘電体下地層200の形成方法は、生産性の観点からスパッタリング法が好ましく、中でもマグнетロンスパッタリング法が好ましい。スパッタ製膜は、製膜室（チャンバー）内に、アルゴンや窒素等の不活性ガスおよび酸素ガスを含むキャリアガスが導入されながら行われる。導入ガスは、アルゴンと酸素の混合ガスが好ましい。アルゴンと酸素は、所定の混合比のガスを予め用意してもよいし、それぞれのガスを流量制御装置（マスフローコントローラ）により流量を制御した後に混合してもよい。なお、混合ガスには、本発明の機能を損なわない限りにおいて、その他のガスが含まれていてもよい。製膜室内の圧力（全圧）は、0.1Pa～1.0Paが好ましく、0.15Pa～0.8Paがより好ましい。

[0040] 一般に、スパッタリング法では、誘電体の酸化インジウム薄膜を形成することは容易ではない。反応性スパッタリングにおいて、酸化インジウムを化学量論的な組成にしようとしてスパッタ系中に酸素等の活性ガスを投入したとしても、その活性ガスのプラズマにより、堆積された膜が選択的にスパッタリングされるために酸素欠損が生成され（すなわち、化学量論数にならない）、それに伴う非晶質化や導電性の付与を誘発する可能性が高いからである。また、化学量論数（完全酸化状態）の酸化物ターゲットを用いた場合でも、活性イオンの影響により導電性が保持されるのが一般的である。これに対して、本発明では、下地層は導電性を示さず、かつ結晶性であることが特徴である。

- [0041] 下地層 200 の形成時、マグネットロンスパッタリング時のマグネットの強度は 700～1300 ガウスが好ましく、これにより極端なエロージョンによるスパッタターゲットの利用効率低下を抑制し、かつ良質な下地層 200 の形成が可能となる。これは、磁場強度を大きくすることで、放電電圧を上げることが可能となるためであり、下地層 200 の形成を透明フィルム基材 100 に対して低ダメージで行うことができる利点がある。スパッタリングに用いる電源には制限が無く、直流電源や交流電源等をターゲット材料に合わせて選択できる。放電電圧は装置や電源の種類に依るが、良好な下地層 200 を形成するためには -100～-350 V 程度が好ましく、-180～-300 V 程度がより好ましい。
- [0042] 下地層 200 は、できる限り基板に対して低ダメージで製膜されることが好ましい。上述のような強磁場カソードによる低電圧製膜の他に、低電力密度で製膜する等の手法により、基板に対するダメージを低減できる。
- [0043] 誘電体下地層 200 形成時には、スパッタチャンバー内に導入する酸素量が重要である。通常の透明導電性酸化インジウムを形成する際に導入する酸素量（いわゆるボトム酸素量）よりも 3 倍以上多い酸素を導入しながら製膜することで、上述の誘電体下地層を形成することが可能となる。過剰の酸素供給下でスパッタ製膜を行うことにより、酸素欠損等による導電性キャリアが生成していたとしても、それを導電させないためのキャリア密度の低下や、結晶粒界のバリア高による極端な移動度の低下が生じるために、誘電体の酸化インジウムが形成されると考えられる。誘電体下地層製膜時の酸素導入量は、好ましくは、ボトム酸素量の 3～8 倍である。多すぎる酸素量は、製膜速度の低下や、酸素プラズマによる薄膜へのダメージを引き起こす虞がある。
- [0044] 誘電体下地層 200 形成時の製膜室内的酸素分圧は、 1×10^{-2} Pa～ 4×10^{-1} Pa であることが好ましく、 2.5×10^{-2} Pa～ 2.0×10^{-1} Pa であることがより好ましい。
- [0045] また、下地層 200 の膜厚も、誘電体の形成に寄与すると考えられる。下

地層 200 を薄くするほど誘電体になりやすく、特に、下地層 200 の膜厚を 2~5 nm (好ましくは 2.5~4 nm) にすることで、所望の抵抗率を有する下地層 200 を好適に形成することができる。

[0046] 誘電体下地層 200 形成時の電力は特に限定されないが、1~5 kW が好ましく、2~4 kW がより好ましい。下地層 200 形成時の酸素量、電力および圧力等の製膜条件を調整することで、下地層 200 を誘電体にするだけでなく、結晶質とすることができる。

[0047] (透明電極薄膜形成工程)

透明電極薄膜 300 の形成方法は、生産性の観点からスパッタリング法が好ましく、中でもマグнетロンスパッタリング法が好ましい。

[0048] 透明電極薄膜 300 形成時の製膜室内の酸素分圧は、 1×10^{-3} Pa ~ 5×10^{-2} Pa であることが好ましく、 3.0×10^{-3} Pa ~ 4.0×10^{-2} Pa であることがより好ましい。上記酸素分圧範囲は、スパッタリング法による一般的なITO 製膜における酸素分圧よりも低い値である。すなわち、酸素供給量が少ない状態で透明電極薄膜の製膜が行われる。そのため、製膜後の非晶質透明電極薄膜中には、酸素欠損が多く存在していると考えられる。

[0049] スパッタリング法による透明電極薄膜 300 の形成は、1 回の製膜で所望膜厚の全厚を形成してもよいが、生産処理速度や、透明フィルム基材 100 への熱履歴の観点からは、複数回の積層により形成する方が好ましい。複数回の製膜を行う際には、以下の 2 つの手法により結晶性を制御することが可能である。1 つは同じ組成のターゲットを用いて、各層毎の製膜条件を変える方法であり、もう 1 つは異なる組成のターゲットを用いて積層する方法である。前者の手法としては、例えば誘電体下地層 200 上に製膜する場合、印加電力を高めに設定することで結晶核形成を促すことや、印加電圧を低めに設定することで結晶化の活性化エネルギーを高くすることが可能である。さらに、最表面製膜時の印加電力や反応性ガス (酸素等) の分圧を調整することで、透明電極薄膜に含まれるドーパントの、透明電極薄膜 300 表面へ

の偏析を抑制することができ、透明電極薄膜中で均一な結晶化が可能となる。後者の手法としては、透明電極薄膜を構成する材料やドーパントの組成・濃度を順次変更して形成する方法である。この手法の場合、透明電極薄膜中のスムーズな電子輸送の観点から、ドーパントの材料は同一である方が好ましく、また濃度の変化は膜厚方向にのみ生じることが好ましい。

- [0050] 透明電極薄膜300形成時の電力は特に限定されないが、9～15kWが好ましく、10～13kWがより好ましい。なお、複数層の透明電極薄膜300を形成する際、下地層200側の透明電極薄膜（図2では層301）形成時の電力は9～15kWが好ましく、10～13kWがより好ましく、表面側の透明電極薄膜（図2では層302）形成時の電力は1～5kWが好ましく、2～4kWがより好ましい。
- [0051] 下地層および透明電極薄膜の製膜時の基板温度は、透明フィルム基材が耐熱性を有する範囲であればよく、60℃以下であることが好ましい。基板温度は、-20℃～40℃であることがより好ましい。基板温度を60℃以下とすることで、透明フィルム基材からの水分や有機物質（例えばオリゴマー成分）の揮発等が起こり難くなり、酸化インジウムの結晶化が起こりやすくなるとともに、非晶質膜が結晶化された後の結晶質透明電極薄膜の抵抗率の上昇を抑制することができる。また、基板温度を上記範囲とすることで、透明電極薄膜の透過率の低下や、透明フィルム基材の脆化が抑制されるとともに、製膜工程においてフィルム基材が大幅な寸法変化を生じることがない。
- [0052] 本発明においては、巻取式スパッタリング装置を用いて、ロール・トウ・ロール法により下地層および透明電極薄膜の製膜が行われることが好ましい。ロール・トウ・ロール法により製膜が行われることで、非晶質の透明電極薄膜が形成された透明フィルム基材の長尺シートのロール状巻回体が得られる。透明フィルム基材100上には、誘電体下地層200および透明電極薄膜300が、巻取式スパッタリング装置を用いて連続して製膜されてもよい。
- [0053] スパッタリング製膜時の、真空装置内の雰囲気は、四重極質量分析計で測

定した時の m (質量) / z (電荷) = 18 の成分の分圧が 2.8×10^{-4} Pa 以下であり、かつ $m/z = 28$ の成分の分圧が 7.0×10^{-4} Pa 以下であることが好ましい。 $m/z = 18$ の成分は主に水であり、 $m/z = 28$ の成分は主に有機物由来の成分や窒素である。これらの分圧が上記範囲を満たすことで、透明電極薄膜中に結晶化阻害物質の混入を抑制できる。このような雰囲気にするには、スパッタ装置内または装置投入前のフィルムロールの脱ガス処理を行う方法が一般的であり、例えば加温することで水分の除去は可能である。これらに加えて、本発明の誘電体下地層を形成することで、透明電極形成時のフィルムからの上記成分拡散を抑制し、製膜後の拡散も抑制することが可能となる。

[0054] 以上の工程により、透明電極付き基板を製造することができる。なお、透明電極付き基板は、結晶化工程に供されてもよい（結晶化工程）。非晶質の透明電極薄膜 300 を結晶化させることで、低抵抗の透明電極薄膜が得られる。

[0055] (結晶化工程)

結晶化工程では、透明電極付き基板が 120 ~ 170 °C に加熱されが好ましい。

膜中に酸素を十分に取り込み、結晶化時間を短縮するためには、結晶化は大気中等の酸素含有雰囲気下で行われることが好ましい。真空中や不活性ガス雰囲気下でも結晶化は進行するが、低酸素濃度雰囲気下では、酸素雰囲気下に比べて結晶化に長時間を要する傾向がある。

[0056] 長尺シートのロール状巻回体が結晶化工程に供される場合、巻回体のままで結晶化が行われてもよく、ロール・トウ・ロールでフィルムが搬送されながら結晶化が行われてもよく、フィルムが所定サイズに切り出されて結晶化が行われてもよい。

[0057] 巷回体のまま結晶化が行われる場合、透明電極薄膜形成後の基材を加熱室等で養生（静置）すればよい。ロール・トウ・ロールで結晶化が行われる場合、基材が搬送されながら加熱炉内に導入されて加熱が行われた後、再びロ

ール状に巻回される。

- [0058] 結晶化工程後の透明電極薄膜300は、結晶化度が80%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。結晶化度が上記範囲であれば、透明電極薄膜による光吸収を小さくできるとともに、環境変化等による抵抗値の変化が抑制される。なお、結晶化度は、顕微鏡観察時において観察視野内で結晶粒が占める面積の割合から求められる。
- [0059] 結晶化工程後の透明電極薄膜300は、抵抗率が $3.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下であることが好ましい。また、結晶化工程後の透明電極薄膜300の表面抵抗は、 $170 \Omega/\square$ 以下であることが好ましく、 $150 \Omega/\square$ 以下であることがより好ましい。透明電極薄膜が低抵抗であれば、静電容量方式タッチパネルの応答速度向上や、有機EL照明の面内輝度の均一性向上、各種光学デバイスの省消費電力化等に寄与し得る。
- [0060] 結晶化工程後の透明電極薄膜300のキャリア密度は、 $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ～ $9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であることが好ましく、 $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ～ $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であることがより好ましい。キャリア密度が上記範囲内であれば、透明電極薄膜300を低抵抗化できる。
- [0061] これまで説明してきたように、本発明の透明電極付き基板においては、下地層を、誘電体かつ結晶質とすることで、「熱処理時の結晶化促進」および「常温環境下での結晶化抑制」という2つの課題を同時に達成することができる。また、後に実施例を示して説明するように、下地層の主成分を酸化インジウムとすることで、他の金属酸化物（例えば酸化亜鉛や酸化イットリウム）の下地層を形成する場合に比べて、常温環境下での透明電極薄膜の結晶化をさらに抑制できる。さらに、下地層の主成分を酸化インジウムとすることで、後述する導電性ペースト等を構成する電極材料や、光学粘着シート（Optical Clear Adhesive：OCA）等を構成する光学材料との密着性を良好にすることができる。
- [0062] [透明電極付き基板の用途]
本発明の透明電極付き基板は、ディスプレイや発光素子、光電変換素子等

の透明電極として用いることができ、タッチパネル用の透明電極として好適に用いられる。中でも、透明電極薄膜が低抵抗であることから、静電容量方式タッチパネルに好ましく用いられる。

[0063] タッチパネルの形成においては、透明電極付き基板上に、導電性インクやペーストが塗布されて、熱処理されることで、引き廻し回路用配線としての集電極が形成される。加熱処理の方法は特に限定されず、オーブンやIRヒータ等による加熱方法が挙げられる。加熱処理の温度・時間は、導電性ペーストが透明電極に付着する温度・時間を考慮して適宜に設定される。例えば、オーブンによる加熱であれば120～150℃で30～60分、IRヒータによる加熱であれば150℃で5分等の例が挙げられる。なお、引き廻し回路用配線の形成方法は、上記に限定されず、ドライコーティング法によって形成されてもよい。また、フォトリソグラフィによって引き廻し回路用配線が形成されることで、配線の細線化が可能である。

実施例

[0064] 以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0065] 下地層および透明電極薄膜の膜厚は、透明電極付き基板の断面の透過型電子顕微鏡（TEM）観察により求めた値を使用した。透明電極薄膜の表面抵抗は、低抵抗率計ロレスタGP（MCP-T710、三菱化学社製）を用いて四探針圧接測定により測定した。AFM測定は、SII社製Nanona v i l lを用い、1ミクロン四方の測定範囲を行った。電流像測定時のバリアス電圧は1Vとした。

[0066] [実施例A1]

以下の方法により、透明フィルム基材上に、下地層および透明電極薄膜が、巻取式スパッタリング装置を用いて連続して製膜された。

[0067] (下地層の製膜)

ウレタン系樹脂からなるハードコート層が両面に形成された厚み188μmのPETフィルムの一方の面上に、スパッタリング法により下地層を形成

した。酸化インジウム・スズ（酸化スズ含有量10重量%）をターゲットとして用い、酸素とアルゴンの混合ガスを装置内に導入しながら、酸素分圧 1.0×10^{-1} Pa、製膜室内圧力0.2Pa、基板温度0°C、パワー2kWの条件で製膜を行った。膜厚は3nmであった。

[0068] (透明電極薄膜の製膜)

下地層上に透明電極薄膜を形成し、透明電極付き基板を作製した。酸化インジウム・スズ（酸化スズ含有量10重量%）をターゲットとして用い、酸素とアルゴンの混合ガスを装置内に導入しながら、酸素分圧 3.3×10^{-2} Pa、製膜室内圧力0.2Pa、基板温度0°C、パワー12kWの条件で製膜を行った。膜厚は22nmであった。

[0069] (結晶化(熱処理))

この透明電極付き基板を、150°Cで1時間熱処理を行った。顕微鏡観察によってほぼ完全に結晶化されていることが確認された（結晶化度100%）。

[0070] (下地層の評価)

別途、下地層のみの製膜を行い、表面の抵抗測定の結果から抵抗率を算出したところ、 $1.6 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ であった。また、AFMを用いて1μm四方の形状測定を行い、形状から結晶粒の存在を確認し、TEMによる格子像観察から、5nm以上の短距離の秩序を確認した。

[0071] (常温結晶化の評価)

製膜したフィルムを、25°C・50%RHの環境に1週間放置し、その時のシート抵抗を測定することで評価した。シート抵抗が低下していることと結晶化が進んでいることを等価とした。

[0072] [実施例A2、実施例A3、比較例1および比較例3]

上記実施例A1において、下地層および透明電極薄膜の製膜条件を表1に示すように変更して、製膜および結晶化が行われた。表1中、nITO（n=1, 3, 5, 7, 10）は、酸化スズをn重量%含有する酸化インジウムを意味する（以下の実施例および比較例においても同じ）。

[0073] [実施例A 4]

実施例A 4では、図3に示すように、透明フィルム基材100上にコーティング層400を形成した。コーティング層400は、以下のように形成した。アクリル樹脂（商品名：ダイヤナールBR-102、三菱レイヨン製）をメチルセロソルブに溶解した。固形分濃度は30重量%とした。この樹脂溶液に、酸化ジルコニウム（商品名：ジルコニア粒子TZ-3Y-E、東ソー一製）を、アクリル樹脂に対して1重量%添加して十分に攪拌することで、塗布液を作製した。この塗布液をバーコート法により、3μmの厚みに塗布し、125°Cで15分間乾燥させることで、1μm厚の樹脂層を形成した。透明フィルム基材100のコーティング層400形成面上に、実施例A 1と同様にして、下地層および透明電極薄膜の製膜が行われ、その後、結晶化が行われた。

[0074] [実施例A 5および比較例4]

図2に示すように2層の透明電極薄膜を形成した。下地層および透明電極薄膜の製膜条件を表1に示す。それ以外は、実施例A 1と同様にして、下地層および透明電極薄膜の製膜および結晶化が行われた。

[0075] [実施例B 1、実施例B 2、実施例B 3および比較例2]

上記実施例A 1において、下地層および透明電極薄膜の製膜時のターゲットの種類および製膜条件を表1に示すように変更して、製膜および結晶化が行われた。酸化亜鉛は、化学量論的な酸化亜鉛(ZnO)よりも酸素を少なくしたもの(ZnO_{0.5})を用いた。酸化イットリウムは、化学量論的な酸化イットリウム(Y₂O₃)よりも酸素を少なくしたもの(Y₂O_{2.5})を用いた。

[0076] [比較例5]

下地層が製膜されず、PETフィルムの一方の面上に、スパッタリング法により透明電極薄膜が形成された。それ以外は、実施例A 1と同様にして、結晶化が行われた。

[0077] 各実施例および比較例の各層の構成、製膜条件および特性を表1に示す。

実施例A 1～実施例A 5、実施例B 1、比較例1および比較例3～比較例5では、下地層200製膜に直流電源を用い、実施例B 2、実施例B 3および比較例2では、下地層200製膜に交流電源（M F電源）を用いた。各実施例および比較例において、透明電極薄膜300の製膜には直流電源を用いた。

[0078] 図7は、実施例A 1における透過型電子線顕微鏡（TEM）の断面画像を示している。下地層200上に透明電極薄膜300が形成されており、画像のコントラストより、実施例A 1の下地層200は結晶質であると判断できる。一方、図8は、比較例1における透過型電子線顕微鏡（TEM）の断面画像を示している。下地層200と透明電極薄膜300との界面付近に画像のコントラストが確認されないため、比較例1の下地層200は非晶質であると判断できる。

[0079]

[表1]

| | ターゲット | ガス(sccm) | 圧力(Pa) | パワー(kW) | 膜厚(nm) | 熱処理前の結晶性 | 下地層抵抗率(Ω cm) | ショート抵抗(Ω /□) | R ₀ -R ₂ | コートイグ層 |
|-------|--------|-------------------------------|--------|---------|--------|------------------------|--------------|--------------|--------------------------------|---------------------|
| | | アルゴン | 酸素 | 全圧 | | | | 熱処理後 | R ₁ | 常温結晶化R ₂ |
| 実施例A1 | 下地層導電層 | 10ITO | 100 | 0.100 | 0.2 | 3 結晶質 | 160 | | | 無 |
| 実施例A2 | 下地層導電層 | 10ITO | 100 | 0.033 | 0.2 | 22 非晶質 | 280 | 85 | 270 | 10 |
| 実施例A3 | 下地層導電層 | 7ITO | 100 | 120 | 0.109 | 0.2 3 結晶質 | 210 | | | 無 |
| 実施例A4 | 下地層導電層 | 5ITO | 100 | 150 | 0.120 | 0.2 2 3 結晶質 | 300 | 300 | 105 | 285 |
| 実施例A5 | 下地層導電層 | 5ITO | 100 | 20 | 0.033 | 0.2 12 22 非晶質 | 350 | 350 | 135 | 335 |
| 実施例B1 | 下地層導電層 | 10ITO | 100 | 100 | 0.120 | 0.2 2 3 結晶質 | 160 | | | 有 |
| 実施例B2 | 下地層導電層 | 1ITO | 100 | 20 | 0.033 | 0.2 12 22 非晶質 | 275 | 275 | 90 | 265 |
| 実施例B3 | 下地層導電層 | ZnO | 100 | 200 | 0.133 | 0.2 2 3 結晶質 | 300 | | | 無 |
| 比較例1 | 下地層導電層 | 5ITO | 100 | 20 | 0.033 | 0.2 12 22 非晶質 | 400 | 400 | 142 | 360 |
| 比較例2 | 下地層導電層 | Y ₂ O ₃ | 100 | 150 | 0.120 | 0.2 2 3 結晶質 | 3200 | | | 無 |
| 比較例3 | 下地層導電層 | Y ₂ O ₃ | 100 | 150 | 0.120 | 0.2 2 3 結晶質 | 290 | 290 | 90 | 275 |
| 比較例4 | 下地層導電層 | SiO ₂ | 100 | 100 | 0.033 | 0.2 12 22 非晶質 | 3200 | 3200 | 115 | 315 |
| 比較例5 | 下地層導電層 | SiO ₂ | 100 | 100 | 0.100 | 0.2 5 10 非晶質 | 340 | 340 | 240 | 280 |
| | 下地層導電層 | 3ITO | 100 | 25 | 0.080 | 0.4 2 3 非晶質 | 4000 | 4000 | 90 | 105 |
| | 下地層導電層 | 3ITO | 100 | 25 | 0.080 | 0.4 2 3 非晶質 | 320 | 320 | 85 | 120 |
| | 下地層導電層 | 10ITO | 100 | 20 | 0.033 | 0.2 12 22 非晶質 | 290 | 290 | 90 | 185 |
| | 下地層導電層 | 10ITO | 100 | 20 | 0.033 | 0.2 12 22 非晶質 | 300 | 300 | 130 | 175 |
| | 下地層導電層 | 10ITO | 100 | 20 | 0.033 | 0.2 12 22 非晶質 | 360 | 360 | 260 | 330 |

[0080] 表1に示す各実施例の結果より、下地層を誘電体かつ結晶質とすることで、熱処理後の低抵抗化と常温結晶化の抑制の両方を同時に満たすことが可能となることが確認された。特に、下地層の主成分が酸化インジウムである実施例A1～実施例A5では、下地層の主成分が酸化亜鉛または酸化イットリウムである実施例B1～実施例B3と比べて、常温結晶化の抑制効果を高く

できると考えられる。

[0081] 表1に記載のように、下地層を低いパワーで製膜することで、透明フィルム基材へのプラズマのダメージやミキシングの抑制が可能となり、これにより透明電極薄膜の結晶化阻害物質混入を防ぎ、かつ結晶核の成長を促しながら、活性化エネルギーを制御することが可能となると考えられる。

[0082] また、下地層を高い酸素分圧で製膜することで、誘電体の酸化インジウム薄膜を形成できることが分かる。ただし、比較例3のように、下地層の製膜時における酸素分圧が高い場合であっても、膜厚や製膜電力によっては下地層を誘電体とできないことが分かる。

[0083] このように、各実施例では、熱処理後のシート抵抗は低下していくながらも、常温結晶化は起きておらず、良好な透明電極付き基板を作製することができた。一方、各比較例では、熱処理シート抵抗が低下するが常温結晶化を抑制できない、または、常温結晶化しないが熱処理によってもシート抵抗が低下しないという結果となった。

符号の説明

[0084] 100：透明フィルム基材（フィルム基板）

200：誘電体下地層（下地層）

300：透明電極薄膜

400：コーティング層

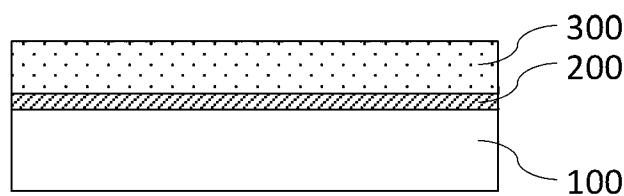
請求の範囲

- [請求項1] フィルム基板上に、透明導電性酸化物からなる透明電極薄膜が形成された透明電極付き基板であって、
前記フィルム基板と前記透明電極薄膜との間には、酸化インジウムを主成分として含有する下地層が形成されており、
前記下地層と前記透明電極薄膜とは接しており、
前記透明電極薄膜は非晶質であり、
前記下地層は誘電体かつ結晶質である、透明電極付き基板。
- [請求項2] 前記下地層の膜厚が2～15nmである、請求項1に記載の透明電極付き基板。
- [請求項3] 前記透明電極薄膜は、酸化インジウムを主成分として含有する、請求項1または2に記載の透明電極付き基板。
- [請求項4] 前記透明電極薄膜の膜厚が15～30nmである、請求項1～3のいずれか1項に記載の透明電極付き基板。
- [請求項5] 前記透明電極薄膜は低抵抗粒子を有しており、原子間力顕微鏡を用いた電流像測定により求められる前記低抵抗粒子の径が、前記透明電極薄膜の膜内部で最大値を示す、請求項1～4のいずれか1項に記載の透明電極付き基板。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の透明電極付き基板の製造方法であって、
前記下地層および前記透明電極薄膜は、いずれも酸素ガスを用いてマグнетロンスパッタリング法で製膜され、かつ、前記下地層の製膜時にチャンバー内に導入する酸素量は、前記透明電極薄膜の製膜時にチャンバー内に導入する酸素量の3倍以上である、透明電極付き基板の製造方法。
- [請求項7] フィルム基板上に、透明導電性酸化物からなる透明電極薄膜が形成された透明電極付き基板であって、
前記フィルム基板と前記透明電極薄膜との間には、金属酸化物を主

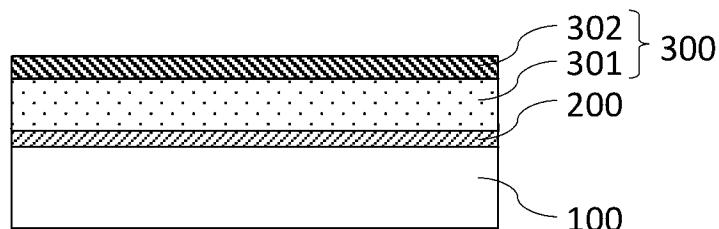
成分として含有する下地層が形成されており、
前記下地層と前記透明電極薄膜とは接しており、
前記透明電極薄膜は非晶質であり、
前記下地層は誘電体かつ結晶質であり、前記下地層の膜厚が2～15 nmである、透明電極付き基板。

- [請求項8] 前記金属酸化物は、酸化亜鉛である、請求項7に記載の透明電極付き基板。
- [請求項9] 前記金属酸化物は、酸化イットリウムである、請求項7に記載の透明電極付き基板。
- [請求項10] 前記透明電極薄膜は、酸化インジウムを主成分として含有する、請求項7～9のいずれか1項に記載の透明電極付き基板。
- [請求項11] 前記下地層の膜厚が2～5 nmである、請求項7～10のいずれか1項に記載の透明電極付き基板。

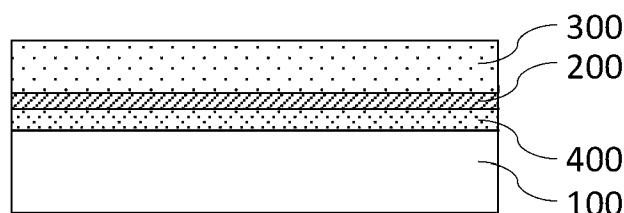
[図1]



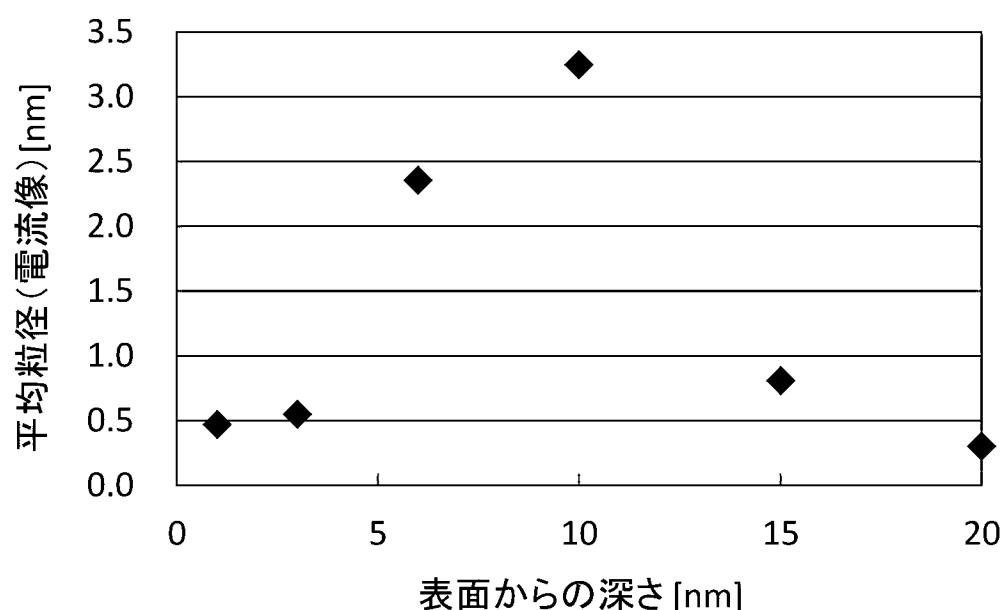
[図2]



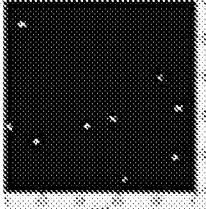
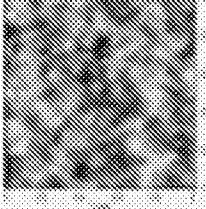
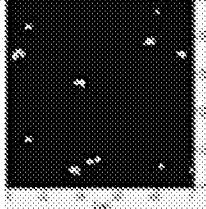
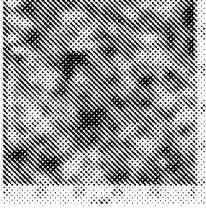
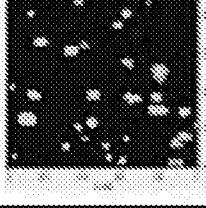
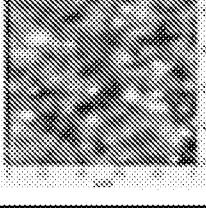
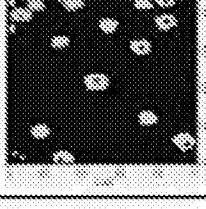
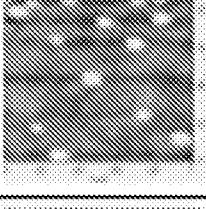
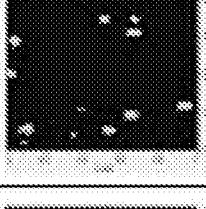
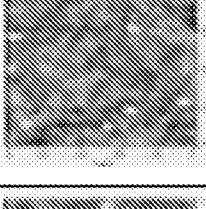
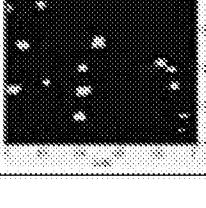
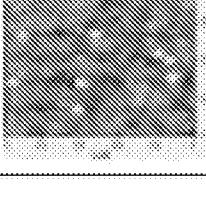
[図3]



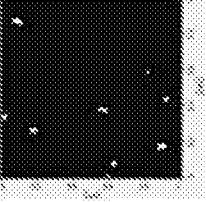
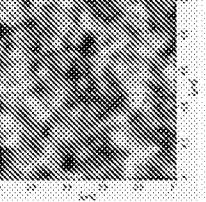
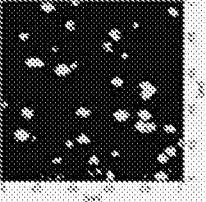
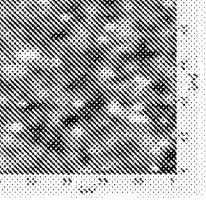
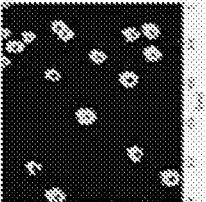
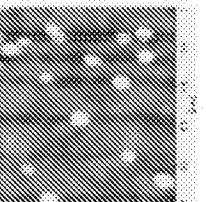
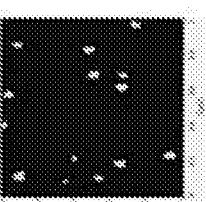
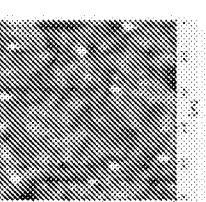
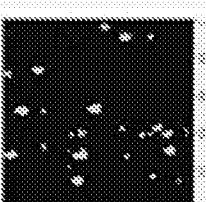
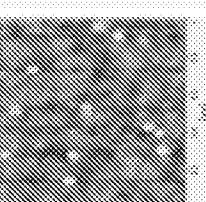
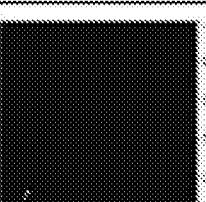
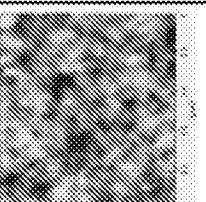
[図4]



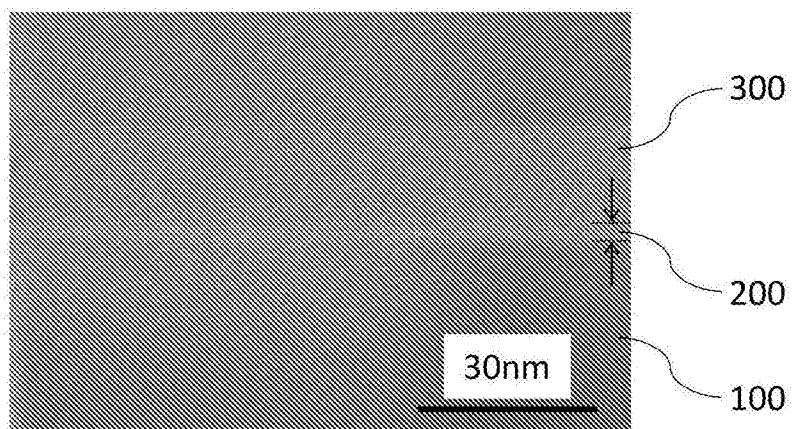
[図5]

| | 電流像 | 形状像 |
|-------|---|---|
| 1 nm |  |  |
| 3 nm |  |  |
| 6 nm |  |  |
| 10 nm |  |  |
| 15 nm |  |  |
| 20 nm |  |  |

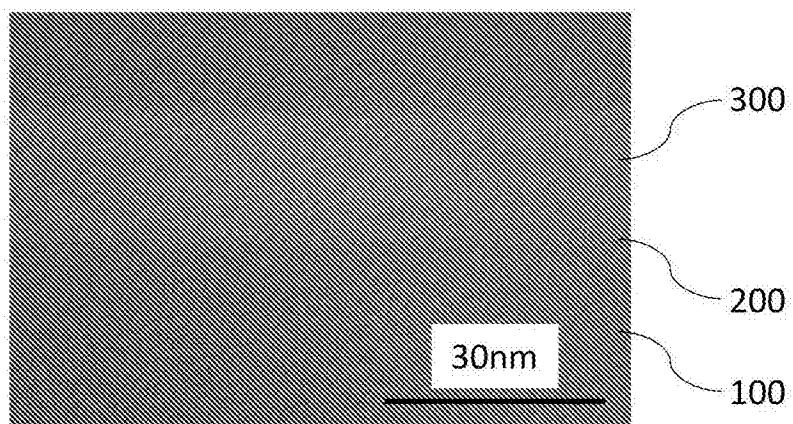
[図6]

| | 電流像 | 形状像 |
|-------|---|--|
| 1 nm |  |  |
| 3 nm |  |  |
| 6 nm |  |  |
| 10 nm |  |  |
| 15 nm |  |  |
| 20 nm |  |  |

[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/051286

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*H01B5/14(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, C23C14/08
(2006.01)i, G06F3/041(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01L31/0224
(2006.01)i*

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, B32B7/02, B32B9/00, C23C14/08, G06F3/041, H01B13/00,
H01L31/0224*

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

| | | | |
|----------------------------------|------------------|-----------------------------------|------------------|
| <i>Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1922-1996</i> | <i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i> | <i>1996-2015</i> |
| <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1971-2015</i> | <i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1994-2015</i> |

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 | <i>JP 2001-265251 A (Minolta Co., Ltd.), 28 September 2001 (28.09.2001), claims 1, 7 & US 2001/0033347 A1</i> | 1-11 |
| A | <i>WO 2006/019184 A1 (Teijin Ltd.), 23 February 2006 (23.02.2006), entire text; all drawings & JP 4575384 B2 & US 2007/0224412 A1 & EP 1801814 A1 & CN 101044579 A & HK 1109493 A & KR 10-2007-0039616 A & KR 10-1143281 B & TW 00I383404 B</i> | 1-11 |

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 | "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 |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "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 |
| "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) | "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 |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | "&" document member of the same patent family |
| "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
02 March 2015 (02.03.15)

Date of mailing of the international search report
10 March 2015 (10.03.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/051286

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 2000-111930 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 21 April 2000 (21.04.2000), entire text; all drawings (Family: none) | 1-11 |
| A | WO 2009/011232 A1 (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 22 January 2009 (22.01.2009), entire text; all drawings & JP 4489842 B2 & US 2010/0140570 A1 & US 2012/0319057 A1 & EP 2172436 A1 & CN 101687708 A & KR 10-2010-0010926 A & TW 200906729 A | 1-11 |
| A | WO 2007/058066 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 24 May 2007 (24.05.2007), entire text; all drawings & JP 5165379 B2 & US 2010/0053523 A1 & EP 1953766 A1 & KR 10-2008-0068874 A & CN 101313371 A & TW 00I407218 B & KR 10-1276966 B | 1-11 |
| A | US 4605565 A (Prem NATH), 12 August 1986 (12.08.1986), entire text; all drawings & JP 59-117178 A & EP 112132 A2 & DE 3379489 D & MX 155196 A & AU 2223183 A & ES 527828 A & ES 540320 A & BR 8306745 A & CA 1219968 A & IN 163675 A & ZA 8308885 A & KR 10-1991-0007380 B & AU 564776 B | 1-11 |

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)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i,
G06F3/041(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01L31/0224(2006.01)i

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, B32B7/02, B32B9/00, C23C14/08, G06F3/041, H01B13/00, H01L31/0224

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 | 1971-2015年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2015年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2015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 請求項の番号 |
|-----------------|---|----------------|
| A | JP 2001-265251 A (ミノルタ株式会社) 2001.09.28, 【請求項1】、【請求項7】 & US 2001/0033347 A1 | 1-11 |
| A | WO 2006/019184 A1 (帝人株式会社) 2006.02.23, 全文, 全図 & JP 4575384 B2 & US 2007/0224412 A1 & EP 1801814 A1 & CN 101044579 A & HK 1109493 A & KR 10-2007-0039616 A & KR 10-1143281 B & TW 00I383404 B | 1-11 |

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」国際出願目前で、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

02. 03. 2015

国際調査報告の発送日

10. 03. 2015

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官（権限のある職員）

| | |
|-----|------|
| 4 X | 9271 |
|-----|------|

富士 美香

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

| 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 請求項の番号 |
| A | JP 2000-111930 A (日本板硝子株式会社) 2000.04.21, 全文, 全図 (ファミリーなし) | 1-11 |
| A | WO 2009/011232 A1 (日鉱金属株式会社) 2009.01.22, 全文, 全図 & JP 4489842 B2 & US 2010/0140570 A1 & US 2012/0319057 A1 & EP 2172436 A1 & CN 101687708 A & KR 10-2010-0010926 A & TW 200906729 A | 1-11 |
| A | WO 2007/058066 A1 (出光興産株式会社) 2007.05.24, 全文, 全図 & JP 5165379 B2 & US 2010/0053523 A1 & EP 1953766 A1 & KR 10-2008-0068874 A & CN 101313371 A & TW 00I407218 B & KR 10-1276966 B | 1-11 |
| A | US 4605565 A (Prem NATH) 1986, 08, 12, 全文, 全図 & JP 59-117178 A & EP 112132 A2 & DE 3379489 D & MX 155196 A & AU 2223183 A & ES 527828 A & ES 540320 A & BR 8306745 A & CA 1219968 A & IN 163675 A & ZA 8308885 A & KR 10-1991-0007380 B & AU 564776 B | 1-11 |