

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/133007

発行日 平成29年4月6日 (2017.4.6)

(43) 国際公開日 平成27年9月11日 (2015.9.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H01B 13/00 (2006.01)</b>	H01B 13/00	503B 4K029
<b>C23C 14/34 (2006.01)</b>	C23C 14/34	A 5G323
	C23C 14/34	C

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 32 頁)

出願番号 特願2016-506078 (P2016-506078)	(71) 出願人 000001270 コニカミノルタ株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2014/079789	
(22) 国際出願日 平成26年11月11日 (2014.11.11)	
(31) 優先権主張番号 特願2014-44818 (P2014-44818)	(74) 代理人 110001254 特許業務法人光陽国際特許事務所
(32) 優先日 平成26年3月7日 (2014.3.7)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 徳弘 節夫 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
	(72) 発明者 多田 一成 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
	(72) 発明者 柏谷 仁一 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内

最終頁に続く

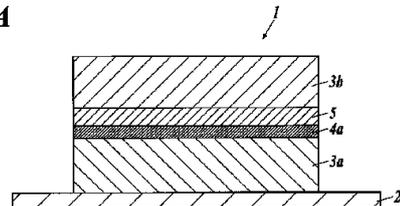
(54) 【発明の名称】 透明導電体の製造方法

(57) 【要約】

本発明の課題は、透明金属層材料の硫化による光透過率の低下を抑制する透明導電体の製造方法を提供することである。

本発明の透明導電体(1)の製造方法は、連続的に搬送される透明基板(2)上に、第1高屈折率層(3a)と、透明金属層(5)と、第2高屈折率層(3b)とを順次積層し、更に第1高屈折率層(3a)及び第2高屈折率層(3b)の少なくとも1層と透明金属層(5)との間に硫化防止層を積層する透明導電体の製造方法であって、透明基板(2)上に、複数の蒸発源により、薄膜層を形成する複数の成膜工程を有し、少なくとも一つの蒸発源の有するターゲットが、異なる材料からなる少なくとも二つの分割ターゲットから構成されていることを特徴とする。

FIG1A



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

連続的に搬送される透明基板上に、第 1 高屈折率層と、透明金属層と、第 2 高屈折率層とを順次積層し、更に前記第 1 高屈折率層及び前記第 2 高屈折率層の少なくとも 1 層と前記透明金属層との間に硫化防止層を積層する透明導電体の製造方法であって、

前記透明基板上に、複数の蒸発源により、薄膜層を形成する複数の成膜工程を有し、少なくとも一つの前記蒸発源の有するターゲットが、異なる材料からなる少なくとも二つの分割ターゲットから構成されていることを特徴とする透明導電体の製造方法。

## 【請求項 2】

前記少なくとも二つの分割ターゲットが、前記硫化防止層の材料である分割ターゲットと、前記透明金属層の材料である分割ターゲットとを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の透明導電体の製造方法。

10

## 【請求項 3】

前記透明金属層の材料である分割ターゲットが、銀又は銀を含む合金であることを特徴とする請求項 2 に記載の透明導電体の製造方法。

## 【請求項 4】

前記硫化防止層の材料である分割ターゲットが、Zn 若しくは Zn を含む金属酸化物、又は Ga を含む金属酸化物であることを特徴とする請求項 2 又は請求項 3 に記載の透明導電体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

20

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、透明導電体の製造方法に関する。より詳しくは、透明金属層材料の硫化による光透過率の低下を抑制する透明導電体の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、タッチパネル材料、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイ、無機及び有機エレクトロルミネッセンス (electroluminescence: EL) ディスプレイ等の表示装置、太陽電池等の各種装置に、低抵抗な透明導電膜が求められている。

## 【0003】

このような透明導電膜を構成する材料として、Au、Ag、Pt、Cu、Rh、Pd、Al、Cr 等の金属や  $In_2O_3$ 、CdO、 $CdIn_2O_4$ 、 $Cd_2SnO_4$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、ZnO、ITO (酸化インジウムスズ) 等の酸化物半導体が知られている。

30

## 【0004】

ここで、タッチパネル型の表示装置等では、表示素子の画像表示面上に、透明導電膜等からなる配線が配置される。したがって、透明導電膜には、光の透過性が高いことが求められる。このような各種表示装置には、光透過性の高い ITO からなる透明導電膜が多用されている。

## 【0005】

一方で、静電容量方式のタッチパネル表示装置が開発され、透明導電膜の表面電気抵抗を更に低く、具体的には、 $50 \Omega$  以下の抵抗値が強く求められている。しかし、従来、広く用いられている ITO 膜では、抵抗値としては  $150 \Omega$  程度にとどまっており、上記の要望に対しては不十分な特性であった。

40

このような背景から、ITO に代わる次世代の透明導電膜の開発が盛んになされてきた。

## 【0006】

上記問題に対し、例えば、特開 2011-138628 号公報、特開 2011-171292 号公報等には、銀メッシュを適用する導電性要素の製造方法が開示されている。しかしながら、これら銀メッシュを用いた方法では、メッシュの径が  $20 \mu m$  程度であるため、人間の目で視認できてしまい、タッチパネル表示装置等への適用は難しいのが現状で

50

ある。また、一部メーカーより市販されている銀ナノワイヤーでは、肉眼で視認されない程度の微小サイズを有し、膜内での導電性を発現するものの、面抵抗値としては60 / 程度であり、現在のタッチパネル表示装置等で要求されている品質に対しては不十分であった。

#### 【0007】

そのほかにも、酸化亜鉛等を用いることにより低抵抗化する試みがなされているが、このような方法では、導電膜の膜厚としては、200nm程度まで積層する必要があり、製造過程で形成した導電膜に応力が掛かった際、膜内にクラック等が発生しやすくなるため歩留まりが低下し、生産効率の点で問題がある。また、このような特性を抱えた導電膜は、近い将来に実用化が予測されているフレキシブルタッチパネルや曲面部材への適用が難しい。

10

#### 【0008】

上記問題を踏まえ、銀の蒸着膜を透明導電膜として適用する方法が盛んに検討されている(例えば、特許文献1参照。)。また、透明導電体の光透過性を高めるため、銀薄膜を、スパッタ法により形成した屈折率の高い金属膜(例えば、酸化ニオブ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、IZO(酸化インジウム・酸化亜鉛)、ICO(インジウムセリウムオキサイド)、a-GIO(ガリウム、インジウム及び酸素からなる非晶質酸化物等の膜))で挟持する構成の透明導電膜も提案されている(例えば、特許文献2~4、非特許文献1参照。)。さらに、銀薄膜を硫化亜鉛膜で挟み込む方法も提案されている(例えば、非特許文献2及び3参照。)。)

20

#### 【0009】

しかしながら、例えば、硫化亜鉛/銀薄膜/硫化亜鉛というような構成を、スパッタ法により作製した透明導電体では、透明導電体の耐湿性は十分高いものの、銀薄膜層の形成時、若しくは硫化亜鉛層の形成時に、銀が硫化されて硫化銀が生じやすい。その結果、透明導電体の光透過性の低下や、硫化により不要な吸収が増加するといった問題があった。

#### 【0010】

そこで、透明金属層材料である銀の硫化を防止することを目的として、透明金属層と硫化亜鉛層との間に、金属酸化物等からなる硫化防止層を設けることが考えられる。しかし、従来のスパッタ法を用いた成膜方法では、透明金属層と硫化防止層との成膜距離が離れているため、透明基板上に硫化防止層が成膜される前に、硫化亜鉛層の硫黄成分が透明金属層材料の銀を硫化してしまい、十分な光透過率を有する透明導電体を得ることが困難であった。

30

#### 【0011】

ところで、真空成膜法により、フィルムなどの長尺基板上に透明導電膜を効率よく、高い生産性を確保して成膜するには、連続的に成膜することが好ましい。このような成膜を実現する方法として、長尺な基板がロール状に巻回された送出しロールと、成膜済みの基板がロール状に巻取られる巻取りロールとを用いた、いわゆるロール to ロール(roll to roll)成膜方式が知られている。

このロール to ロール方式を使って多層膜を形成する場合、隣接する成膜室での成膜に影響を与えないように、隔壁や差圧室を設ける装置も提案されているが(例えば、特許文献5参照。)、当該装置では、上記したように、透明金属層と硫化防止層との成膜距離が離れているため、透明金属層材料の銀の硫化を防止するのに十分とはいえない。

40

#### 【0012】

また、大型スパッタ装置において、ターゲットサイズが大型になること、バックングプレート(ターゲットを固定するための支持体)とターゲット(金属材料)との熱膨張差による割れを防止するために、ターゲットを分割する技術が知られているが(例えば、特許文献6参照。)、分割ターゲット材料として、例えば、金属酸化物等を用いた成膜については何ら検討されていない。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

50

## 【0013】

【特許文献1】特表2011-508400号公報

【特許文献2】特開2006-184849号公報

【特許文献3】特開2002-015623号公報

【特許文献4】特開2008-226581号公報

【特許文献5】特開2011-042848号公報

【特許文献6】特開2008-050696号公報

【非特許文献】

## 【0014】

【非特許文献1】Transparent Conductive Film Nb2O5 / Ag / IZO with an Anti-Reflection Design, Ywh-Tarng Leu, et al., SID 2012 DIGEST p.352-353 10

【非特許文献2】Xuanjie Liu, et al, 2003, Thin Solid Films 441, 200-206

【非特許文献3】Optically transparent IR reflective heat mirror films of ZnS-Ag-ZnS, Bruce W. Smith, May 1989, Rochester Institute Of Technology Center For Imaging Science

【発明の概要】 20

【発明が解決しようとする課題】

## 【0015】

本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、透明金属層材料の硫化による光透過率の低下を抑制する透明導電体の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

## 【0016】

本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、透明基板上に、複数の蒸発源により、薄膜層を形成する複数の成膜工程を有し、少なくとも一つの蒸発源の有するターゲットが、異なる材料で構成される分割ターゲットである透明導電体の製造方法により、透明金属層材料の硫化による光透過率の低下を抑制できることを見出し、本発明に至った。 30

## 【0017】

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

## 【0018】

1. 連続的に搬送される透明基板上に、第1高屈折率層と、透明金属層と、第2高屈折率層とを順次積層し、更に前記第1高屈折率層及び前記第2高屈折率層の少なくとも1層と前記透明金属層との間に硫化防止層を積層する透明導電体の製造方法であって、

前記透明基板上に、複数の蒸発源により、薄膜層を形成する複数の成膜工程を有し、少なくとも一つの前記蒸発源の有するターゲットが、異なる材料からなる少なくとも二つの分割ターゲットから構成されていることを特徴とする透明導電体の製造方法。 40

## 【0019】

2. 前記少なくとも二つの分割ターゲットが、前記硫化防止層の材料である分割ターゲットと、前記透明金属層の材料である分割ターゲットとを含むことを特徴とする第1項に記載の透明導電体の製造方法。

## 【0020】

3. 前記透明金属層の材料である分割ターゲットが、銀又は銀を含む合金であることを特徴とする第2項に記載の透明導電体の製造方法。

## 【0021】

4. 前記硫化防止層の材料である分割ターゲットが、Zn若しくはZnを含む金属酸化 50

物、又はGaを含む金属酸化物であることを特徴とする第2項又は第3項に記載の透明導電体の製造方法。

【発明の効果】

【0022】

本発明の上記手段により、透明金属層材料の硫化による光透過率の低下を抑制する透明導電体の製造方法を提供することができる。

【0023】

本発明の効果の発現機構・作用機構については明確になっていないが、以下のように推察している。

【0024】

連続した成膜工程で透明導電体を形成する場合、第1高屈折率層及び第2高屈折率層の少なくとも1層の形成雰囲気に含まれる硫黄成分が、透明金属層の形成雰囲気内に残存する。硫化防止層と透明金属層との成膜距離が遠いと、透明金属層の表面と、形成雰囲気中の硫黄成分とが接触し、透明金属層表面に金属硫化物が生成したり、雰囲気中に残存する硫黄成分とスパッタされた透明金属層材料とが結合することにより、金属硫化物が生成したりする。

【0025】

これに対し、本発明においては、硫化防止層と透明金属層との成膜距離を近くする、すなわち、硫化防止層を構成するターゲットと透明金属層を構成するターゲットとを、一つの蒸発源に設ける、いわゆる分割ターゲットとすることにより、銀の硫化を防止し、光透過率の低下を抑制することができるものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1A】本発明に係る透明導電体の層構成の一例を示す概略断面図

【図1B】本発明に係る透明導電体の層構成の一例を示す概略断面図

【図1C】本発明に係る透明導電体の層構成の一例を示す概略断面図

【図2】蒸発源に投入する電力に対する各ターゲットの成膜速度を示すグラフ

【図3】透明導電体の製造装置の一例を示す模式図

【図4A】透明導電体の製造装置における分割ターゲットの模式図

【図4B】透明導電体の製造装置における分割ターゲットの模式図

【図4C】透明導電体の製造装置における分割ターゲットの模式図

【図5】透明導電体の製造装置の一例を示す模式図

【図6】透明導電体の製造装置の一例を示す模式図

【図7】従来の透明導電体の製造装置を示す模式図

【発明を実施するための形態】

【0027】

本発明の透明導電体の製造方法は、連続的に搬送される透明基板上に、第1高屈折率層と、透明金属層と、第2高屈折率層とを順次積層し、更に第1高屈折率層及び第2高屈折率層の少なくとも1層と透明金属層との間に硫化防止層を積層する透明導電体の製造方法であって、透明基板上に、複数の蒸発源により、薄膜層を形成する複数の成膜工程を有し、少なくとも一つの蒸発源の有するターゲットが、異なる材料からなる少なくとも二つの分割ターゲットから構成されていることを特徴とする。この特徴は、請求項1から請求項4までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

【0028】

本発明の実施態様としては、透明金属層材料である金属の硫化を防止する観点から、少なくとも二つの分割ターゲットが、硫化防止層の材料である分割ターゲットと、透明金属層の材料である分割ターゲットとを含むことが好ましい。

【0029】

また、表面電気抵抗を低減させる観点から、透明金属層の材料である分割ターゲットが、銀又は銀を含む合金であることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0030】

また、透明金属層材料である金属の硫化を防止する観点から、硫化防止層の材料である分割ターゲットが、Zn若しくはZnを含む金属酸化物、又はGaを含む金属酸化物であることが好ましい。

## 【0031】

以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、数値範囲を表す「～」は、その前後に記載される数値を下限值及び上限値として含む意味で使用している。

## 【0032】

透明導電体の層構成

図1A～Cは、本発明に係る透明導電体の層構成の一例を示す概略断面図である。

図1Aに示すように、本発明に係る透明導電体1は、透明基板2上に、透明基板2側から、第1高屈折率層3a、硫化防止層4a（第1硫化防止層ともいう。）、透明金属層5、第2高屈折率層3bが順次積層され構成されている。

第1高屈折率層3a又は第2高屈折率層3bには、少なくとも硫化亜鉛（ZnS）が含有されている。

## 【0033】

本発明に係る透明導電体1においては、図1Bに示すように、第2高屈折率層3bと透明金属層5との間に、硫化防止層3b（第2硫化防止層ともいう。）が形成された構成としてもよいし、図1Cに示すように、第1高屈折率層3aと透明金属層5との間に第1硫化防止層4a、及び第2高屈折率層3bと透明金属層5との間に、第2硫化防止層4bが形成された構成としてもよい。

## 【0034】

このように、少なくとも第1高屈折率層3a又は第2高屈折率層3bと透明金属層5との間に、硫化防止層4a又は4bを設けることにより、第1高屈折率層3a又は第2高屈折率層3bが含有する硫化亜鉛を構成する硫黄原子の透明金属層5への移動や混入を防止することができ、好ましい態様である。

## 【0035】

すなわち、透明金属層5（例えば、銀層）と、少なくともZnS等の金属硫化物を含む第1高屈折率層3a又は第2高屈折率層3bとが隣接して形成されると、金属硫化物（例えば、硫化銀）が生成されやすく、透明導電体1の光透過性が低下しやすいという問題があった。

## 【0036】

透明金属層5において、金属硫化物は、以下の状況により生成されると推察される。

## 【0037】

少なくとも硫化亜鉛を含有する第1高屈折率層3a上に、透明金属層5を形成する場合、硫化亜鉛を含有する第1高屈折率層3a中の未反応の硫黄成分が、透明金属層5の材料（例えば、銀）によって形成雰囲気中に弾き出される。そして、弾き出された硫黄成分と金属、例えば、銀とが反応し、金属硫化物（硫化銀）が硫化亜鉛を含有する第1高屈折率層3a上に堆積する。

また、連続した成膜工程で硫化亜鉛を含有する第1高屈折率層3a上に、透明金属層5を形成する場合、硫化亜鉛を含有する第1高屈折率層3aの形成雰囲気に含まれる硫黄成分が透明金属層5雰囲気内に残存する。そして、この硫黄成分と金属とが反応し、金属硫化物（硫化銀）が硫化亜鉛を含有する第1高屈折率層3a上に堆積する。又は、第1高屈折率層3aの最表面に、Znと未結合の硫黄がいくつか存在し、次に、透明金属層5を積層させたときに、未結合の活性硫黄成分が、透明金属層5の構成原子、例えば、銀と結合する。

## 【0038】

一方、透明金属層5上に、少なくとも硫化亜鉛を含有する第2高屈折率層3bを形成する場合、透明金属層5中の金属が、硫化亜鉛を含有する第2高屈折率層3bの材料によっ

10

20

30

40

50

て、形成雰囲気中に弾き出される。そして、弾き出された金属と硫黄成分とが反応し、金属硫化物が透明金属層5の表面に堆積する。さらに、透明金属層5の表面と、形成雰囲気中の硫黄成分とが接触することによっても、透明金属層5の表面に金属硫化物が生成する。又は、第2高屈折率層3bを構成する硫化亜鉛を堆積させる際、一部、亜鉛と硫黄とが遊離した状態で雰囲気中に存在することになり、遊離した硫黄が、透明金属層5の構成原子、例えば、銀と結合する。

#### 【0039】

これに対し、本発明に係る透明導電体1では、例えば、図1Aに示されるように、第1高屈折率層3a上に、硫化防止層4aが形成されている。このような構成とすることにより、第1高屈折率層3aが硫化防止層4aで保護されるため、透明金属層5の形成時に第1高屈折率層3a中の硫黄成分が弾き出されにくい。また、第1高屈折率層3aと透明金属層5とを連続的に形成したとしても、第1高屈折率層3aの形成雰囲気に含まれる硫黄成分が、硫化防止層4aの構成成分と反応、あるいは硫化防止層4aの構成成分に吸着されることにより、透明金属層5の形成雰囲気には硫黄が含まれにくくなり、金属硫化物の生成が抑制される。

10

#### 【0040】

また、本発明に係る透明導電体1では、図1Bで示すように、透明金属層5上に硫化防止層4bが積層される。このような構成では、透明金属層5が硫化防止層4bで保護されるため、第2高屈折率層3bの形成時に透明金属層5中の金属が弾き出されにくい。また、第2高屈折率層3bの形成雰囲気中の硫黄成分が、透明金属層5の表面と接触しにくくなる。その結果、透明金属層5表面に金属硫化物が生成しにくい。

20

#### 【0041】

また、本発明に係る透明導電体1には、透明基板2、高屈折率層3a及び3b、硫化防止層4a及び4b、並びに透明金属層5の他に、必要に応じて公知の機能層を設けてもよい。例えば、透明金属層5の形成時に成長核になり得る下地層が、透明金属層5と第1高屈折率層3aとの間に形成されていてもよい。

#### 【0042】

##### 透明導電体の製造方法

本発明の透明導電体の製造方法は、連続的に搬送される透明基板上に、第1高屈折率層と、透明金属層と、第2高屈折率層とを順次積層し、更に第1高屈折率層及び第2高屈折率層の少なくとも1層と透明金属層との間に硫化防止層を積層する透明導電体の製造方法であって、透明基板上に、複数の蒸発源により、薄膜層を形成する複数の成膜工程を有し、少なくとも一つの蒸発源の有するターゲットが、異なる材料からなる少なくとも二つの分割ターゲットから構成されていることを特徴とする。

30

ここで、「分割ターゲット」とは、一つのターゲットが化学組成の異なる少なくとも二つの部分に分割されたそれぞれのターゲットをいう(図4A~C参照。 )。

#### 【0043】

高屈折率層、硫化防止層及び透明金属層の成膜方法としては、スパッタ法が挙げられる。スパッタ法の種類は特に制限されず、イオンビームスパッタ法や、マグネトロンスパッタ法、反応性スパッタ法、2極スパッタ法、バイアススパッタ法、RFスパッタ法、対向スパッタ法等を用いることができる。中でも、透明金属層は、RFスパッタ法又は対向スパッタ法で形成された層であることが好ましく、対向スパッタ法で形成された層であることがより好ましい。透明金属層が、RFスパッタ法又は対向スパッタ法で形成された層であると、透明金属層が緻密になり、表面平滑性が高まりやすい。その結果、透明金属層の表面電気抵抗をより低減させることができ、光透過率も向上させることができる。

40

#### 【0044】

また、本発明においては、少なくとも二つの分割ターゲットが、硫化防止層の材料である分割ターゲットと、透明金属層の材料である分割ターゲットとを含むことが好ましい。これにより、透明金属層と硫化防止層との成膜距離が近くなり、硫黄成分による透明金属層材料の硫化を防止することができる。

50

## 【 0 0 4 5 】

また、硫化防止層を極薄膜として形成するには、金属酸化物ターゲットに対する投入電力を小さくしてスパッタ速度を遅くすることが必要となるが、投入電力を小さくするとプラズマが立ちにくく、安定して成膜することができない。本発明においては、硫化防止層材料（例えば、金属酸化物）ターゲットを、金属（例えば、銀）ターゲットに隣接して配置する、分割ターゲットとすることにより、蒸発源に対する投入電力を小さくすることなく、金属酸化物ターゲットへの投入電力を小さくすると同様の効果を得ることができるため、安定して硫化防止層を成膜することができる。

## 【 0 0 4 6 】

ところで、透明基板を搬送させることなく静止させた状態で、ターゲットへの投入電力とターゲット直上の成膜速度とをグラフ上にプロットすると、図 2 に示されるような関係を得た。

10

## 【 0 0 4 7 】

図 2 中の曲線 A に示されるように、銀は投入電力が小さい状態でも高速で成膜することができた。これに対し、図 2 中の曲線 B で示されるように、高屈折率層材料でもある  $ZnS - SiO_2$  は、銀の約 1 / 5 程度の成膜速度しか得られなかった。 $ZnS - SiO_2$  への投入電力を上げるにしたがって、成膜速度を上昇させることができるが、 $13 W / cm^2$  以上の投入電力では放電が不安定になり、成膜を継続することができなかつた。よって、 $ZnS - SiO_2$  を安定的に高速で成膜するためには、 $10 W / cm^2$  程度の電力を投入することが好ましい。これは、図 2 中、曲線 C で示される  $ZnS$  についても同様である。

20

本発明においては、極薄膜である透明金属層材料と硫化防止層材料とを 1 つの蒸発源上に分割ターゲットとして設けるため、高屈折率層のターゲット数を増設することができる。そのため、搬送速度を早くしても、 $10 W / cm^2$  の投入電力で十分な層厚を有する高屈折率層を形成することが可能となる。

## 【 0 0 4 8 】

なお、高屈折率層のターゲットの長さを長くし、具体的には複数枚のターゲットを配置することでも  $Ag$  の成膜速度を維持したまま成膜することが可能であるが、装置が大型化し設備費用が高くなることから、好ましくない。

## 【 0 0 4 9 】

また、図 2 中の曲線 D で示されるように、硫化防止層材料である金属酸化物のターゲット ( $ITO$ 、 $IZO$ 、 $GZO$ 、 $ZnO$ 、 $IGZO$ ) は、 $4 W / cm^2$  以上の投入電力では安定してスパッタすることができなかつた。しかし、本発明においては、硫化防止層材料ターゲットを分割ターゲットとしているため、当該分割ターゲットへの投入電力を小さくすると同様の効果を得ることができ、安定してスパッタすることができる。

30

## 【 0 0 5 0 】

以下、本発明の透明導電体の製造方法に好適に用いられる製造装置について説明し、続けて当該製造装置を用いた透明導電体の製造方法について説明する。

## 【 0 0 5 1 】

透明導電体の製造装置及びそれを用いた製造方法

40

以下、本発明に係る透明導電体 1 を製造する製造装置及びそれを用いた製造方法について説明する。

なお、以下の説明及び図面中、同一又は相当する要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。

## 【 0 0 5 2 】

< 製造装置 >

図 3 は、本発明に係る透明導電体の製造装置の一例を示す模式図である。

図 3 に示すとおり、製造装置 100 は、主に、真空チャンバー 110 内に、各種機能層形成前の透明基板 2 を送り出す送出しローラー 180、透明基板 2 を案内するガイドローラー 181 及び 183、透明基板 2 を搬送するメインローラー 182、各種機能層が形成

50

された透明基板 2 を巻き取る巻取りローラー 184、第 1 高屈折率層を形成する蒸発源 131、硫化防止層及び透明金属層を形成する蒸発源 151、第 2 高屈折率層を形成する蒸発源 171、及び真空チャンバー 110 内の空間を仕切る隔壁 190 ~ 195 を備えて構成されている。

【0053】

真空チャンバー 110 内は、メインローラー 182 及び隔壁 190 ~ 195 により仕切られ、メインローラー 182 を中心にその周囲に、巻出し室 120、第 1 成膜室 130、第 1 差圧室 140、第 2 成膜室 150、第 2 差圧室 160 及び第 3 成膜室 170 が形成されている。

【0054】

巻出し室 120 は、真空チャンバー 110 の内壁面と、メインローラー 182 の周面と、真空チャンバー 110 の内壁面からメインローラー 182 の周面の近傍まで延在する隔壁 190 及び 195 とによって構成されている。

ここで、隔壁 190 及び 195 の先端は、メインローラー 182 に張架される透明基板 2 に接触しない位置まで延在し、メインローラー 182 の周面に近接して、巻出し室 120 と、第 1 成膜室 130 及び第 3 成膜室 170 とを、略気密に分離している。

他の隔壁 191 ~ 194 も同様に構成され、第 1 成膜室 130 と第 1 差圧室 140 とが隔壁 191 で仕切られ、第 1 差圧室 140 と第 2 成膜室 150 とが隔壁 192 で仕切られ、第 2 成膜室 150 と第 2 差圧室 160 とが隔壁 193 で仕切られ、第 2 差圧室 160 と第 3 成膜室 170 とが隔壁 194 で仕切られている。各室が隔壁 190 ~ 195 で仕切られていることで、各成膜室のターゲットが他の成膜室に侵入することを抑制することができる。特に、例えば、第 1 高屈折率層又は第 2 高屈折率層の材料に含有されている硫黄成分が第 2 成膜室 150 に侵入することを抑制し、銀を含む透明金属層の腐食を抑制することができる。

【0055】

巻出し室 120、第 1 成膜室 130、第 1 差圧室 140、第 2 成膜室 150、第 2 差圧室 160 及び第 3 成膜室 170 には、それぞれ真空排気手段（図示略）や不活性ガス供給手段（図示略）等が設けられており、各室の真空度を調整することが可能となっている。

真空排気手段としては、特に制限はなく、例えば、ターボポンプ、メカニカルブースターポンプ、ロータリーポンプ、ドライポンプなどの真空ポンプ、更には、クライオコイル等の補助手段、到達真空度や排気量の調整手段等を利用する、真空成膜装置に用いられている公知の（真空）排気手段等を利用可能である。

【0056】

このように、各室間には隔壁 190 ~ 195 が設けられ略気密に分離されているが、各室内を搬送される透明基板 2 が通過するため完全な気密状態を構成することはできない。そこで、第 1 成膜室 130 と第 2 成膜室 150 との間に第 1 差圧室 140、第 2 成膜室 150 と第 3 成膜室 170 との間に第 2 差圧室 160 を設け、第 1 差圧室 140 及び第 2 差圧室 160 の真空度を調整することにより、各成膜室のターゲットが他の成膜室内に侵入することを抑制する。

具体的には、第 1 差圧室 140 及び第 2 差圧室 160 内の真空度を、第 1 ~ 第 3 成膜室 130、150 及び 170 よりも低真空とする、すなわち、圧力が高い状態とすることで、各成膜室内のターゲットが他の成膜室へ侵入することを抑制することができる。

特に、例えば、第 1 高屈折率層又は第 2 高屈折率層が含有する硫黄成分が、第 2 成膜室 150 に侵入することを抑制し、銀を含む透明金属層の腐食を抑制することができる。

【0057】

また、透明金属層の腐食を抑制する観点から、第 2 成膜室 150 の真空度を、第 1 成膜室 130 及び第 3 成膜室 170 よりも低真空とする、すなわち、圧力が高い状態とすることが好ましい。これにより、第 1 成膜室 130 及び第 3 成膜室 170 内の硫黄成分が第 2 成膜室 150 に侵入することを抑制でき、銀を含む透明金属層の腐食を抑制することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 8 】

製造装置 1 0 0 で用いられる透明基板 2 は、長尺に形成され、巻出し室 1 2 0 内において、送出しローラー 1 8 0 から巻き出され、巻取りローラー 1 8 4 により巻き取られる。送出しローラー 1 8 0 から巻き出された透明基板 2 は、ガイドローラー 1 8 1 を介してメインローラー 1 8 2 に搬送され、第 1 成膜室 1 3 0、第 2 成膜室 1 5 0 及び第 3 成膜室 1 7 0 にて順次薄膜層が形成され、更にガイドローラー 1 8 3 を介して巻取りローラー 1 8 4 に巻き取られる。

## 【 0 0 5 9 】

ここで、真空排気や加熱処理等が行われることによって透明基板 2 から水分が生じると、スパッタリングにより形成される各層の組成が変化してしまうため、層形成前に透明基板 2 から水分を除去することが好ましい。具体的には、透明基板 2 に対して予備加熱やクライオポンプによる真空排気等を行うことが好ましく、製造装置 1 0 0 はそれらを行うための構成を備えていてもよい。

10

## 【 0 0 6 0 】

また、透明基板 2 と当該透明基板 2 に隣接して形成される層との密着性を向上させるため、層形成前に透明基板 2 に対して表面洗浄処理を行うことが好ましい。具体的には、透明基板 2 に対してイオンボンバード処理やプラズマ処理等を行うことが好ましく、製造装置 1 0 0 はそれらを行うための構成を備えていてもよい。

## 【 0 0 6 1 】

送出しローラー 1 8 0 は、長尺な透明基板 2 を供給し、搬送方向 X の下流側に送り出す。また、巻取りローラー 1 8 4 は、層形成済みの透明基板 2 を巻き取る。送出しローラー 1 8 0 及び巻取りローラー 1 8 4 は、巻出し室 1 2 0 に設けられている。

20

製造装置 1 0 0 の制御部（図示略）は、送出しローラー 1 8 0 による透明基板 2 の送出しと、巻取りローラー 1 8 4 による層形成済みの透明基板 2 の巻取りとを同期して行い、長尺な透明基板 2 を所定の搬送経路で長手方向に搬送しつつ、第 1 成膜室 1 3 0、第 2 成膜室 1 5 0 及び第 3 成膜室 1 7 0 で順次層形成を行う。したがって、巻出し室 1 2 0 は、製造装置 1 0 0 内において、透明基板 2 の搬送方向 X の最上流の室であるとともに、最下流の室でもある。

## 【 0 0 6 2 】

ガイドローラー 1 8 1 及び 1 8 3 は、それぞれ巻出し室 1 2 0 に設けられ、透明基板 2 を所定の搬送経路で案内する通常のガイドローラーである。

30

## 【 0 0 6 3 】

メインローラー 1 8 2 は、図 3 中の矢印方向に回転する円筒状の部材である。

メインローラー 1 8 2 は、ガイドローラー 1 8 1 によって所定の経路で搬送される透明基板 2 を、周面の所定領域に掛け回して、所定位置に保持しつつ長手方向に搬送し、第 1 成膜室 1 3 0、第 1 差圧室 1 4 0、第 2 成膜室 1 5 0、第 2 差圧室 1 6 0 及び第 3 成膜室 1 7 0 の順に透明基板 2 を通過させ、巻出し室 1 2 0 のガイドローラー 1 8 3 に送る。

## 【 0 0 6 4 】

メインローラー 1 8 2 は、第 1 成膜室 1 3 0 の蒸発源 1 3 1、第 2 成膜室 1 5 0 の蒸発源 1 5 1 及び第 3 成膜室 1 7 0 の蒸発源 1 7 1 の対向電極としても作用する。

40

## 【 0 0 6 5 】

また、メインローラー 1 8 2 は、透明基板 2 を冷却する冷却手段を内蔵していてもよい。メインローラー 1 8 2 の冷却手段としては、特に制限はなく、冷媒等を循環する冷却手段であってもよいし、ピエゾ素子等を用いる冷却手段であってもよい。冷却手段は、例えば、透明基板 2 の温度を - 2 0 ~ 6 5 程度まで冷却できるように構成されている。

## 【 0 0 6 6 】

蒸発源 1 3 1 は、第 1 成膜室 1 3 0 内に設けられ、スパッタリングカソード 1 3 2 に第 1 高屈折率層の原料であるターゲット 1 3 3 が取り付けられている。蒸発源 1 3 1 は、電力が投入されることで、メインローラー 1 8 2 により搬送される透明基板 2 上に、投入電力量に応じた層厚の第 1 高屈折率層を形成する。

50

## 【0067】

蒸発源151は、第2成膜室150内に設けられ、スパッタリングカソード152に硫化防止層及び透明金属層の原料である分割ターゲット153a及び153bが取り付けられている。具体的には、図4Aに示されるように、透明基板2の搬送方向X上流側に硫化防止層(第1硫化防止層)の分割ターゲット153a、透明基板2の搬送方向X下流側に透明金属層の分割ターゲット153bが設けられる。スパッタリングカソード152に設けられる分割ターゲットは、図4Bに示されるように、透明基板2の搬送方向X上流側に透明金属層の分割ターゲット153bを設け、透明基板2の搬送方向X下流側に硫化防止層(第2硫化防止層)の分割ターゲット153cを設けてもよいし、図4Cに示されるように、透明基板2の搬送方向X上流側から下流側に向かって、第1硫化防止層の分割ターゲット153a、透明金属層の分割ターゲット153b、第2硫化防止層の分割ターゲット153cを設けてもよい。

10

蒸発源151は、電力が投入されることで、メインローラー182により搬送される透明基板2上に、投入電力量に応じた層厚の硫化防止層及び透明金属層を形成する。

## 【0068】

また、第2成膜室150内においては、各分割ターゲットが混合しないように、図5で示すように、分割ターゲット153a及び153bの境界の延長線上に、仕切り板196を設けてもよい。仕切り板196は、隔壁192及び193の向かい合う壁面の間に略水平に延在する保持軸197によって保持されている。

仕切り板196の両端は、メインローラー182及び分割ターゲット153a及び153bに接触しないように配設されているが、各分割ターゲットが混合しないように、極力近くまで延在して設けられていることが好ましい。

20

仕切り板196は、分割ターゲット面の垂直方向に対し、直線状に設けてもよいし、分割ターゲット153a及び153bのいずれかに湾曲した曲線状に設けてもよい。

なお、仕切り板196は、分割ターゲット数に応じて(図4A~C参照。)、適宜その境界の延長線上に設けられる。

## 【0069】

また、第2成膜室150内において、メインローラー182に搬送される透明基板2と蒸発源151との間に、開口制限マスク(図示略)を設けてもよい。開口制限マスクは、第1成膜室130及び第3成膜室170には設けられていない。開口制限マスクを設けることにより、蒸発源151の透明基板2に対向する領域の、基板搬送方向における幅を実質的に小さくすることができる。開口制限マスクと透明基板2との距離は、5mm以内であることが好ましい。

30

## 【0070】

一般に、層厚の薄い層を形成するには、蒸発源に投入される投入電力量等を減少させることによって行われる。しかし、蒸発源に投入される電力量を減少させて透明金属層を形成すると、形成された透明金属層の光の平均吸収率が高くなってしまい、光の平均透過率が低くなってしまふ。

これに対し、銀を含む材料を用いて層厚の薄い透明金属層を形成する場合に、開口制限マスクを用いることで、分割ターゲット153bにおいて透明基板2に対向する領域の基板搬送方向における幅を低減し、機能を低下させることなく層厚が薄い透明金属層を形成することができる。

40

なお、蒸発源151そのものの基板搬送方向における幅を小さくすることで、透明基板2に対向する領域の基板搬送方向における幅を小さくすることも考えられるが、既存の装置構成やターゲットを用いることができなくなるため、コストが増大し、好ましくない。

## 【0071】

蒸発源171は、第3成膜室170内に設けられ、スパッタリングカソード172に第2高屈折率層の原料であるターゲット173が取り付けられている。蒸発源171は、電力が投入されることで、メインローラー182により搬送される透明基板2上に、投入電力量に応じた層厚の第2高屈折率層を形成する。

50

## 【0072】

スパッタリングカソード132、152及び172としては、内部にマグネットを配し磁場によりプラズマを閉じ込めスパッタリング効率を上げる、いわゆるマグネトロンカソード方式のものが好ましい。このようなスパッタリングカソード132、152及び172としては、平板カソード、ロータリーカソードのどちらでも構わないが、ターゲット使用効率が高いこと、形成される層の層厚分布が均一に取りやすいことからロータリーカソードであることがより好ましい。

マグネットの磁束密度は、 $300 \sim 1000 \text{ G}$  ( $3 \times 10^{-2} \sim 10 \times 10^{-2} \text{ T}$ )の範囲内であることが好ましい。

## 【0073】

各成膜室130、150及び170におけるスパッタの条件としては、Ar、Kr、Xe等の不活性ガスのガス流量 $5 \sim 40 \text{ sccm}$  (Standard Cubic Centimeter per Minute)、圧力 $0.1 \sim 1.0 \text{ Pa}$ が例示され、このような条件に設定することで、形成される各層の表面が荒れることを抑制できる。各成膜室130、150及び170において形成される各層の層厚は、水晶振動子、干渉計等の層厚モニターにより監視することが好ましい。

## 【0074】

なお、上記した製造装置100において、第1成膜室130と第2成膜室150との間に第1差圧室140が設けられ、第2成膜室150と第3成膜室170との間に第2差圧室160が設けられているものとしたが、第1差圧室140及び第2差圧室160が設けられていなくてもよい。

## 【0075】

また、上記した製造装置100において、第1成膜室130、第2成膜室150及び第3成膜室170が設けられているものとしたが、第1差圧室140及び第2差圧室160に代えて、透明導電体を構成する別の機能層を形成する成膜室が設けられているものとしてもよい。

すなわち、図6に示すように、製造装置200は、第1高屈折率層を形成する第1成膜室230及び第2成膜室240、硫化防止層及び透明金属層を形成する第3成膜室250、並びに第2高屈折率層を形成する第4成膜室260及び第5成膜室270を備える構成としてもよい。

## 【0076】

<製造装置の使用方法>

本発明に係る透明導電体は、上記製造装置100を用いて行うことが好ましい。以下、上記製造装置100を用いる場合について説明する。

## 【0077】

まず、送出しローラー180から送り出され、メインローラー182により搬送される透明基板2に対し、蒸発源131により第1高屈折率層の成膜工程を行う。

続いて、メインローラー182により搬送される透明基板2に対し、蒸発源151により硫化防止層及び透明金属層の成膜工程を行う。この際、透明基板2に対向する領域の基板搬送方向Xにおける幅を制限する開口制限マスクを介して、硫化防止層及び透明金属層の成膜工程を行ってもよい。当該開口制限マスクを介して硫化防止層及び透明金属層を形成することで、機能を低下させることなく、第1及び第2高屈折率層よりも層厚の薄い硫化防止層及び透明金属層を形成することができる。

続いて、メインローラー182により搬送される透明基板2に対し、蒸発源171により第2高屈折率層の成膜工程を行う。

このように、第1高屈折率層、硫化防止層、透明金属層及び第2高屈折率層が形成された透明基板2を、巻取りローラー184により巻き取る。

以上のようにして、所望の透明導電体を製造することができる。

## 【0078】

透明導電体の層構成の詳細

10

20

30

40

50

以下、本発明に係る透明導電体 1 を構成する各層及びその材料等について、その詳細を説明する。

【0079】

<透明基板>

透明基板 2 としては、透明な基板であればよく、従来公知の各種表示デバイスの透明基板と同様のものを用いることができる。

ここで、本発明において、透明とは、波長 550 nm での光透過率が 50% 以上であることをいう。

【0080】

透明基板 2 としては、例えば、ガラス基板や、セルロースエステル樹脂（例えば、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース等）、ポリカーボネート樹脂（例えば、パンライト、マルチロン（いずれも帝人社製））、シクロオレフィン樹脂（例えば、ゼオノア（日本ゼオン社製）、アトロン（JSR社製）、アペル（三井化学社製））、アクリル樹脂（例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリライト（三菱レイヨン社製）、スミペックス（住友化学社製））、ポリイミド、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル（PPE）樹脂、ポリエステル樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN））、ポリエーテルスルホン、ABS/AS樹脂、MBS樹脂、ポリスチレン、メタクリル樹脂、ポリビニルアルコール/EVOH（エチレンビニルアルコール樹脂）、スチレン系ブロックコポリマー樹脂等からなる透明樹脂フィルム等が挙げられる。透明基板 2 が透明樹脂フィルムである場合、当該透明樹脂フィルムには 2 種以上の樹脂が含まれていてもよい。

10

20

【0081】

透明性の観点から、透明基板 2 の材料としては、例えば、ガラス基板や、セルロースエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂（特にポリエチレンテレフタレート）、トリアセチルセルロース、シクロオレフィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル（PPE）樹脂、ポリエーテルスルホン、ABS/AS樹脂、MBS樹脂、ポリスチレン、メタクリル樹脂、ポリビニルアルコール/EVOH（エチレンビニルアルコール樹脂）、スチレン系ブロックコポリマー樹脂等からなる透明樹脂フィルムであることが好ましい。

【0082】

透明基板 2 は、可視光に対する透明性が高いことが好ましく、波長 450 ~ 800 nm の光の平均透過率が 70% 以上であることが好ましく、より好ましくは 80% 以上、更に好ましくは 85% 以上である。透明基板 2 の光の平均透過率が 70% 以上であると、透明導電体 1 の光透過性が高まりやすい。また、透明基板 2 の波長 450 ~ 800 nm における光の平均吸収率は、10% 以下であることが好ましく、より好ましくは 5% 以下、更に好ましくは 3% 以下である。

30

ここで、平均透過率は、透明基板 2 の表面の法線に対して、5° 傾けた角度から光を入射させて測定する。一方、平均吸収率は、平均透過率と同様の角度から光を入射させて、透明基板 2 の平均反射率を測定し、「平均吸収率 = 100 - (平均透過率 + 平均反射率)」として算出する。平均透過率及び平均反射率は、分光光度計で測定される。

40

【0083】

透明基板 2 の波長 570 nm における光の屈折率は、25° において 1.40 ~ 1.95 であることが好ましく、より好ましくは 1.45 ~ 1.75 であり、更に好ましくは 1.45 ~ 1.70 である。透明基板 2 の屈折率は、通常、透明基板 2 の材質によって定まる。透明基板 2 の屈折率は、エリプソメーターで測定される。

【0084】

透明基板 2 のヘイズ値は、0.01 ~ 2.5 の範囲内であることが好ましく、より好ましくは 0.1 ~ 1.2 の範囲内である。透明基板 2 のヘイズ値が 2.5 以下であると、透明導電体 1 のヘイズ値が抑制される。ヘイズ値は、ヘイズメーターで測定される。

【0085】

50

透明基板 2 の厚さは、 $1\ \mu\text{m} \sim 20\ \text{mm}$  の範囲内であることが好ましく、より好ましくは  $10\ \mu\text{m} \sim 2\ \text{mm}$  の範囲内である。透明基板 2 の厚さが  $1\ \mu\text{m}$  以上であると、透明基板 2 の強度が高まり、第 1 高屈折率層 3 a の形成時に割れたり裂けたりすることを抑制できる。一方、透明基板 2 の厚さが  $20\ \text{mm}$  以下であれば、透明導電体 1 のフレキシブル性が十分となる。さらに、透明導電体 1 を用いた機器の厚さを薄くすることができる。また、透明導電体 1 を用いた機器を軽量化することもできる。

【0086】

透明基板 2 としては、上述したように、ガラス基板や樹脂フィルム等が用いられるが、その表面上には、例えば、平滑層（クリアハードコート層：CHC層）、保護層、密着層、反射層、反射防止層等の各種の機能を発現するための層（膜）が形成されていてもよい。平滑層が形成されている場合、その平均表面粗さ  $R_a$  は  $3\ \text{nm}$  以下であることが好ましい。

10

【0087】

< 第 1 高屈折率層 >

第 1 高屈折率層 3 a は、透明金属層 5 の光透過性（光学アドミッタンス）を調整する層である。

【0088】

第 1 高屈折率層 3 a には、前述の透明基板 2 の屈折率より高い屈折率を有する誘電性材料又は酸化物半導体材料が含まれている。

第 1 高屈折率層 3 a に含まれる誘電性材料又は酸化物半導体材料は、絶縁性の材料であってもよく、導電性の材料であってもよい。誘電性材料又は酸化物半導体材料としては、金属酸化物を用いることができる。金属酸化物の例には、 $\text{TiO}_2$ 、ITO（酸化インジウムスズ）、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 、 $\text{Ti}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、IZO（酸化インジウム亜鉛）、AZO（酸化アルミニウム亜鉛）、GZO（酸化ガリウム亜鉛）、ATO（酸化アンチモンズ）、ICO（酸化インジウムセリウム）、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 、a-GIO（ガリウム、インジウム、及び酸素からなる非晶質酸化物）等が挙げられる。第 1 高屈折率層 3 a には、当該金属酸化物が 1 種のみ含まれていてもよく、2 種以上が含まれていてもよい。

20

【0089】

また、第 1 高屈折率層 3 a に含まれる誘電性材料又は酸化物半導体材料としては、上記したとおり、硫化亜鉛を用いることができる。第 1 高屈折率層 3 a に硫化亜鉛が含有されていると、透明金属層 5 への水分の透過を抑制し、透明金属層 5 の腐食を抑制することができる。第 1 高屈折率層 3 a には、硫化亜鉛のみが含有されていてもよいし、硫化亜鉛とともに他の材料が含有されていてもよい。硫化亜鉛とともに含有される材料は、上記誘電性材料又は酸化物半導体材料として用いることができる金属酸化物や  $\text{SiO}_2$  等であり、後述するように、特に好ましくは  $\text{SiO}_2$  である。硫化亜鉛とともに  $\text{SiO}_2$  が含有されていると、第 1 高屈折率層 3 a が非晶質になりやすく、透明導電体 1 のフレキシブル性が高まりやすい。

30

【0090】

第 1 高屈折率層 3 a に硫化亜鉛とともに他の材料が含有されている場合、硫化亜鉛の含有量は、第 1 高屈折率層 3 a を構成する全材料の総モル数に対して、 $0.1 \sim 95$  質量% の範囲内であることが好ましく、より好ましくは  $50 \sim 90$  質量% の範囲内、更に好ましくは  $60 \sim 85$  質量% の範囲内である。硫化亜鉛の含有量が大きいとスパッタ速度が速くなり、第 1 高屈折率層 3 a の形成速度が速くなる。一方、硫化亜鉛以外の成分が多く含有されていると、第 1 高屈折率層 3 a の非晶質性が高まり、第 1 高屈折率層 3 a の割れが抑制される。

40

【0091】

上記誘電性材料又は酸化物半導体材料の波長  $570\ \text{nm}$  における光の屈折率は、透明基板 2 の波長  $570\ \text{nm}$  における光の屈折率より  $0.1 \sim 1.1$  大きいことが好ましく、0

50

．4～1.0大きいことがより好ましい。

一方、第1高屈折率層3aに含まれる誘電性材料又は酸化物半導体材料の波長570nmにおける光の具体的な屈折率は、25において1.5より大きいことが好ましく、1.7～2.5の範囲内であることがより好ましく、更に好ましくは1.8～2.5の範囲内である。誘電性材料又は酸化物半導体材料の屈折率が1.5より大きいと、第1高屈折率層3aによって、透明導電体1の光学アドミッタンスが十分に調整される。なお、第1高屈折率層3aの屈折率は、第1高屈折率層3aに含まれる材料の屈折率や、第1高屈折率層3aに含まれる材料の密度で調整される。

#### 【0092】

第1高屈折率層3aの層厚は、15～150nmの範囲内であることが好ましく、より好ましくは20～80nmの範囲内である。第1高屈折率層3aの層厚が15nm以上であると、第1高屈折率層3aによって、透明導電体1の光学アドミッタンスが十分に調整される。一方、第1高屈折率層3aの層厚が150nm以下であれば、第1高屈折率層3aが形成されている領域の光透過性が低下しにくい。第1高屈折率層3aの層厚は、エリプソメーターで測定される。

#### 【0093】

(アモルファス化金属材料)

第1高屈折率層3aには、硫化亜鉛を含有させることが好ましいが、アモルファス化硫化亜鉛を含有させることがより好ましい。第1高屈折率層3aにアモルファス化した硫化亜鉛が含有されていることで、透明導電体1に発生する応力を低減することができ、透明導電体1に反りが発生することを抑制できるとともに、透明導電体1を折り曲げた際にクラックが発生することを抑制できる。さらに、第1高屈折率層3aにアモルファス化硫化亜鉛が含有されていることで、第1高屈折率層3aの光透過性を向上させることができる。

#### 【0094】

第1高屈折率層3aに硫化亜鉛とともにアモルファス化金属材料を含有させることで、硫化亜鉛をアモルファス化することができる。アモルファス化金属材料の含有量は、適宜変更可能であり、これにより、光の屈折率が変更可能である。そのため、光透過率を所望のものにすることができる。具体的には、第1高屈折率層3aに、例えば、硫化亜鉛よりも屈折率の高い透明材料である $TiO_2$ や $Nb_2O_5$ をアモルファス化金属材料として含有させることで、アモルファス化していない、すなわち結晶性の硫化亜鉛単体からなる第1高屈折率層と比べて、反射帯域を拡げることができる。これにより、透明導電体1の光学特性の調整が容易になる。

#### 【0095】

また、アモルファス化金属材料を用いてアモルファス化した硫化亜鉛は、より良好な耐久性を有する。そのため、透明金属層5の保護をより確実に行うことができる。したがって、例えば、第1高屈折率層3aに硫化亜鉛とともにアモルファス化金属材料として $Si_3N_4$ や $Al_2O_3$ 等を含有させることで、透明導電体1の擦傷性を改善させることが可能になる。

#### 【0096】

アモルファス化金属材料としては、例えば、金属酸化物、金属フッ化物、金属窒化物等を用いることができる。

#### 【0097】

アモルファス化金属材料として用いられる金属酸化物としては、例えば、 $TiO_2$ 、 $In_2O_5$ 、 $ZnO$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $ZrO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Ti_3O_5$ 、 $Ti_4O_7$ 、 $Ti_2O_3$ 、 $TiO$ 、 $SnO_2$ 、 $La_2Ti_2O_7$ 、 $ITO(InSnO)$ 、 $IGZO(InGaZnO)$ 、 $IZO(InZnO)$ 、 $AZO(AlZnO)$ 、 $GZO(GaZnO)$ 、 $ATO(AlSnO)$ 、 $ICO(InCeO)$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $a-GIO(GaInO)$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $HfO_2$ 、 $SiO$ 、 $MgO$ 、 $Y_2O_3$ 、 $WO_3$ 等が挙げられる。

10

20

30

40

50

なお、本発明において、金属酸化物は $\text{SiO}_2$ も含む意味で用いることとする。

【0098】

これらの中でも、 $\text{SiO}_2$ 及び $\text{TiO}_2$ が好ましい。 $\text{SiO}_2$ を用いる場合、その含有量が少量でも、硫化亜鉛のアモルファス化が可能である。そのため、 $\text{SiO}_2$ を含有させることで、硫化亜鉛のアモルファス化後に、高い密着性（耐剥離性）や高い耐久性（例えば、耐湿性等）を特に良好に奏させることができる。また、 $\text{TiO}_2$ は透明材料の中でも特に高屈折率を示すため、 $\text{TiO}_2$ を用いることで、反射帯域を広く取れ、透明導電体の光学特性の調整が容易になる。

【0099】

また、アモルファス化金属材料として用いられる金属フッ化物としては、例えば、 $\text{LaF}_3$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{CeF}_3$ 、 $\text{NdF}_3$ 、 $\text{YF}_3$ 等が挙げられる。

10

【0100】

さらに、アモルファス化金属材料として用いられる金属窒化物としては、例えば、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 等が挙げられる。これらの中でも、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ が好ましい。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ は硬度が高いため、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ を用いることで、第1高屈折率層3aの耐擦傷性を向上させることができる。

なお、本発明において、金属窒化物は $\text{Si}_3\text{N}_4$ も含む意味で用いることとする。

【0101】

なお、これらのアモルファス化金属材料は単独で用いられてもよいし、2種以上が任意の比率及び組み合わせで用いられてもよい。

20

【0102】

アモルファス化硫化亜鉛を得るために、結晶性の硫化亜鉛に対して含有させるアモルファス化金属材料の量に特に制限はない。例えば、アモルファス化金属材料の種類によっても異なるため一概にはいえないものの、アモルファス化金属材料として $\text{SiO}_2$ を用いる場合、結晶性の硫化亜鉛に対して、通常1質量%以上、より好ましくは5質量%以上であって、通常99質量%以下、より好ましくは95質量%以下の $\text{SiO}_2$ を含有させることで、アモルファス化硫化亜鉛とすることができる。

【0103】

<第1硫化防止層>

30

第1高屈折率層3aが硫化亜鉛を含有する場合、図1A又はCに示すように、第1高屈折率層3aと透明金属層5との間に第1硫化防止層4aが設けられる。

【0104】

第1硫化防止層4aの材料としては、例えば、金属酸化物、金属窒化物、金属フッ化物等又はZnを用いることができる。中でも、Zn若しくはZnを含む金属酸化物、又はGaを含む金属酸化物であることが好ましい。第1硫化防止層4aには、これらが一種のみ含まれていてもよいし、二種以上含まれていてもよい。ただし、第1高屈折率層3aと、第1硫化防止層4aと、透明金属層5とが連続的に形成される場合には、第1硫化防止層4aは、硫黄と反応可能な化合物や、硫黄を吸着可能な化合物を含有していることが好ましい。第1硫化防止層4aに含有されている材料が、硫黄と反応する化合物である場合、当該硫黄との反応生成物は可視光透過率が高いことが好ましい。

40

【0105】

金属酸化物としては、例えば、 $\text{TiO}_2$ 、ITO、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 、 $\text{Ti}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、IZO、AZO、GZO、ATO、ICO、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、a-GIO、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、IGZO、M3（登録商標、メルクジャパン社製、酸化アルミニウムと酸化ランタンとの混合物）、 $\text{In}_2\text{O}_5$ 等を挙げることができる。

金属フッ化物としては、例えば、 $\text{LaF}_3$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{CeF}_3$ 、 $\text{NdF}_3$ 、 $\text{YF}_3$ 等を挙げることが

50

できる。

金属窒化物としては、例えば、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 等を挙げることができる。

【0106】

中でも、第1硫化防止層4aを構成する材料としては、金属酸化物が好ましく、特に、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ITO}$ 、 $\text{IGZO}$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 及びM3（登録商標）が好ましい。これにより、第1高屈折率層3a又は第2高屈折率層3bに含まれる硫化亜鉛との密着性を高めることができ、耐久性をより向上させることができる。

【0107】

ここで、第1硫化防止層4aの層厚は、後述する透明金属層5の形成時の衝撃から、第1高屈折率層3aの表面を保護可能な層厚であることが好ましい。一方で、第1高屈折率層4aに含有され得る硫化亜鉛は、透明金属層5に含有される金属との親和性が高い。そのため、第1硫化防止層4aの層厚が非常に薄く、第1高屈折率層3aの一部が僅かに露出していると、当該露出部分を中心に透明金属層5が成長し、透明金属層5が緻密になりやすい。つまり、第1硫化防止層4aは比較的薄いことが好ましく、 $0.1 \sim 10 \text{ nm}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ nm}$ の範囲内であり、更に好ましくは $1 \sim 3 \text{ nm}$ の範囲内である。第1硫化防止層4aの層厚は、エリプソメーターで測定される。

【0108】

透明金属層

透明金属層5は、透明導電体1において電気を導通させるための層である。

【0109】

透明金属層5には、銀が含有されていることが好ましい。高い導電性を得る観点から、透明金属層5は、銀又は銀が90at%以上含まれる合金からなることが好ましい。

銀と組み合わせられる金属としては、例えば、亜鉛、金、銅、パラジウム、アルミニウム、マンガン、ビスマス、ネオジウム、モリブデン、ニッケル、鉄、コバルト、タンゲステン、タンタル、クロム、インジウム、チタン等を用いることができる。中でも、銅、パラジウム又はビスマスが好ましい。透明金属層5には、銀の単体又は化合物と、銅、パラジウム又はビスマスの単体又は化合物とが併存していてもよいし、銀とこれらの金属のうち少なくとも一つとの合金の形態で含まれていてもよいが、合金の形態で含まれていることが好ましい。また、透明金属層5を構成する材料の全てが、銀とこれらの金属のうち少なくとも一つとの合金であることが好ましい。透明金属層5にこれらの金属のうち少なくとも一つが含まれることで、透明導電体1の耐久性や耐剥離性等をより向上させることができる。

また、例えば、透明金属層5が銀と亜鉛との合金を含有する場合、透明金属層5の耐硫化性を向上させることができる。また、例えば、透明金属層5が銀と金との合金を含有する場合、透明金属層5の耐塩( $\text{NaCl}$ )性を向上させることができる。さらに、例えば、透明金属層5が銀と銅との合金を含有する場合、透明金属層5の耐酸化性を向上させることができる。

【0110】

透明金属層5のプラズモン吸収率は、波長 $400 \sim 800 \text{ nm}$ にわたって（全範囲で）10%以下であることが好ましく、7%以下であることがより好ましく、5%以下であることが更に好ましい。波長 $400 \sim 800 \text{ nm}$ の一部にプラズモン吸収率が大きい領域があると、透明導電体1の透過光が着色しやすくなる。

【0111】

透明金属層5の波長 $400 \sim 800 \text{ nm}$ におけるプラズモン吸収率は、以下の手順で測定される。

【0112】

(i) ガラス基板上に、白金パラジウムをマグネトロンスパッタ装置にて $0.1 \text{ nm}$ 形成する。白金パラジウムの平均厚さは、スパッタ装置のメーカー公称値の形成速度等から算出する。その後、白金パラジウムが付着した基板上にスパッタ法にて金属からなる膜を厚

10

20

30

40

50

さ20nmで形成する。

(ii)そして、得られた金属膜の表面の法線に対して、5°傾けた角度から測定光を入射させ、金属膜の光透過率及び光反射率を測定する。そして、各波長における光透過率及び光反射率から、吸収率(=100-(光透過率+光反射率))を算出し、これをリファレンスデータとする。光透過率及び光反射率は、分光光度計で測定する。

(iii)続いて、測定対象の透明金属層を同様のガラス基板上に形成する。そして、当該透明金属層について、同様に光透過率及び光反射率を測定する。得られた吸収率から上記リファレンスデータを差し引き、算出された値を、プラズモン吸収率とする。

#### 【0113】

透明金属層5の層厚は、10nm以下であることが好ましく、より好ましくは3~9nmの範囲内であり、更に好ましくは5~8nmの範囲内である。透明金属層5の層厚が10nm以下であると、第1高屈折率層3a及び第2高屈折率層3bによって、透明導電体1の光学アドミッタンスが調整されやすく、表面での光の反射が抑制されやすい。透明金属層5の層厚は、エリブソメーターで測定される。

10

#### 【0114】

透明金属層5は、いずれの成膜方法で形成されたものであってもよいが、透明金属層5の平均透過率を高める観点から、スパッタ法で形成された層であることが好ましく、また、透明金属層5の形成時に成長核になり得る下地層上に形成された層であることが好ましい。透明金属層5が下地層上に形成された層である場合、透明金属層5の形成時に下地層が成長核となるため、透明金属層5が平滑な層になりやすい。その結果、透明金属層5が薄くとも、プラズモン吸収が生じにくくなる。

20

#### 【0115】

スパッタ法では、層形成時に材料が被成膜体に高速で衝突するため、緻密かつ平滑な膜が得られやすく、透明金属層5の光透過性を向上させることができる。また、透明金属層5がスパッタ法により形成された層であると、透明金属層5が高温かつ低湿度な環境においても腐食しにくくなる。スパッタ法の種類は特に制限されず、イオンビームスパッタ法や、マグネトロンスパッタ法、反応性スパッタ法、2極スパッタ法、バイアススパッタ法、RFスパッタ法、対向スパッタ法等を用いることができる。中でも、透明金属層5は、RFスパッタ法又は対向スパッタ法で形成された層であることが好ましい。透明金属層5が、RFスパッタ法又は対向スパッタ法で形成された層であると、透明金属層5が緻密になり、表面平滑性が高まりやすい。その結果、透明金属層5の表面電気抵抗をより低減させることができ、光透過率も向上させることができる。

30

#### 【0116】

<第2硫化防止層>

第2高屈折率層3bが硫化亜鉛を含有する場合、図1B又はCに示すように、透明金属層5と第2高屈折率層3bとの間に第2硫化防止層4bが設けられることが好ましい。

第2硫化防止層4bは、上記第1硫化防止層4aと同様に構成されているため、共通する点について説明を省略し、第1硫化防止層4aと異なっている点についてのみ以下に説明する。

#### 【0117】

第2硫化防止層4bの層厚は、第2高屈折率層3bの形成時の衝撃から、透明金属層5の表面を保護可能な層厚であることが好ましい。透明金属層5に含有される金属と、第2高屈折率層3bに含有され得る硫化亜鉛は、親和性が高い。そのため、第2硫化防止層4bの層厚が非常に薄く、透明金属層5の一部が僅かに露出していると、透明金属層5や第2硫化防止層4bと第2高屈折率層3bとの密着性が高まりやすい。

40

したがって、第2硫化防止層4bの具体的な層厚は、0.1~10nmの範囲内であることが好ましく、より好ましくは0.5~5nmの範囲内であり、更に好ましくは1~3nmの範囲内である。第2硫化防止層4bの層厚は、エリブソメーターで測定される。

#### 【0118】

<第2高屈折率層>

50

第2高屈折率層3bは、透明金属層5が形成されている領域の光透過性（光学アドミッタンス）を調整するための層である。

第2高屈折率層3bは、上記第1高屈折率層3aと同様に構成されているため、共通する点について説明を省略し、第1高屈折率層3aと異なっている点についてのみ以下に説明する。

【0119】

上記したとおり、第2高屈折率層3bには硫化亜鉛が含有されていてもよく、第2高屈折率層3bに硫化亜鉛が含有されていると、透明金属層5への水分の透過を抑制し、透明金属層5の腐食を抑制することができる。

【0120】

透明導電体の物性

本発明に係る透明導電体の波長450～800nmにおける光の平均透過率は、94%以上であることが好ましい。上記波長範囲における平均透過率が94%以上であると、透明導電体を、可視光に対して高い透明性が要求される用途に適用することができる。

【0121】

一方、透明導電体の波長400～1000nmにおける光の平均透過率は、85%以上であることが好ましく、より好ましくは88%以上、更に好ましくは90%以上である。波長400～1000nmにおける光の平均透過率が85%以上であると、広い波長範囲の光に対して透明性が要求される用途、例えば、太陽電池用の透明導電膜等にも本発明に係る透明導電体を適用することができる。

【0122】

一方、透明導電体の波長400～800nmにおける光の平均吸収率は、10%以下であることが好ましく、より好ましくは8%以下、更に好ましくは7%以下である。

また、透明導電体の波長450～800nmにおける光の吸収率の最大値は、15%以下であることが好ましく、より好ましくは10%以下、更に好ましくは9%以下である。

一方、透明導電体の波長500～700nmにおける光の平均反射率は、20%以下であることが好ましく、より好ましくは15%以下、更に好ましくは10%以下である。

透明導電体の平均吸収率及び平均反射率が低いほど、前述の平均透過率が高まる。

【0123】

上記平均透過率及び平均反射率は、透明導電体の使用環境下での平均透過率及び平均反射率であることが好ましい。具体的には、透明導電体が有機樹脂と貼り合わされて使用される場合には、透明導電体上に有機樹脂からなる層を配置して平均透過率及び平均反射率を測定することが好ましい。一方、透明導電体が大気中で使用される場合には、大気中での平均透過率及び平均反射率を測定することが好ましい。平均透過率及び平均反射率は、透明導電体の表面の法線に対して5°傾けた角度から測定光を入射させて分光光度計で測定することができる。平均吸収率は、 $100 - (\text{平均透過率} + \text{平均反射率})$ の計算式より算出される。

【0124】

また、透明導電体の視感反射率は、それぞれ5%以下であることが好ましく、より好ましくは3%以下、更に好ましくは1%以下である。視感反射率は、分光光度計（U4100：日立ハイテクノロジーズ社製）で測定されるY値である。

【0125】

また、透明導電体のL\*a\*b\*表色系におけるa\*値及びb\*値は、それぞれ±30以内であることが好ましく、±5.0以内であることがより好ましく、±3.0以内であることが更に好ましく、±2.0以内であることが特に好ましい。L\*a\*b\*表色系におけるa\*値及びb\*値が±30以内であれば、無色透明に観察される。L\*a\*b\*表色系におけるa\*値及びb\*値は、分光光度計で測定される。

【0126】

透明導電体の表面電気抵抗値は、50 / Ω以下であることが好ましく、30 / Ω以下であることがより好ましい。透明導電体の表面電気抵抗値が50 / Ω以下である透明

10

20

30

40

50

導電体は、静電容量方式のタッチパネル用の透明導電パネル等に適用できる。透明導電体の表面電気抵抗値は、透明金属層の層厚等によって調整される。透明導電体の表面電気抵抗値は、例えば、JIS K7194、ASTM D257等に準拠して測定される。また、市販の表面電気抵抗率計によっても測定される。

#### 【0127】

##### 透明導電体の用途

本発明に係る透明導電体は、液晶、プラズマ、有機エレクトロルミネッセンス、フィールドエミッションなど各種方式のディスプレイをはじめ、タッチパネルや携帯電話、電子ペーパー、各種太陽電池、各種エレクトロルミネッセンス調光素子など様々なオプトエレクトロニクスデバイスの基板等に好ましく用いることができる。

10

#### 【実施例】

#### 【0128】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量%」を表す。

#### 【0129】

##### [実施例1]

透明基板としての日本ゼオン製シクロオレフィンフィルム「ゼオノアZ14」（厚さ50 $\mu\text{m}$ ）上に、図7に示される製造装置300を用いて、下記のようにして第1高屈折率層、第1硫化防止層、透明金属層、第2硫化防止層及び第2高屈折率層を形成し、透明導電体101～104を作製し、図6に示される製造装置200（ターゲットとしてはを用いて、下記のようにして第1高屈折率層、第1硫化防止層、透明金属層、第2硫化防止層及び第2高屈折率層を形成し、透明導電体105～108を作製した。なお、製造装置200のターゲットとしては、図4Cに示される分割ターゲットを用いた。

20

#### 【0130】

##### 透明導電体の作製

##### (1)透明導電体101の作製

製造装置300における蒸発源331のターゲット333としてZnS-SiO<sub>2</sub>を用い、蒸発源341のターゲット343としてZnOを用い、蒸発源351のターゲット353としてAgを用い、蒸発源361のターゲット363としてZnOを用い、蒸発源371のターゲット373としてZnS-SiO<sub>2</sub>を用いた。

30

透明基板の搬送速度は0.20m/minに設定した。

#### 【0131】

##### (1.1)第1高屈折率層の形成

透明基盤としての日本ゼオン製シクロオレフィンフィルム「ゼオノアZ14」（厚さ50 $\mu\text{m}$ ）上に、Ar40.0sccm、スパッタ圧0.1Pa、室温(25 $^{\circ}\text{C}$ )下、蒸発源331への投入電力量を10W/cm<sup>2</sup>でZnS-SiO<sub>2</sub>をスパッタして、層厚40.0nmの第1高屈折率層を形成した。

蒸発源331の透明基板に対向する領域の、基板搬送方向における幅(ターゲット長)は0.20mとした。

40

#### 【0132】

##### (1.2)第1硫化防止層の形成

第1高屈折率層上に、Ar40.0sccm、スパッタ圧0.1Pa、室温(25 $^{\circ}\text{C}$ )下、蒸発源341への投入電力量を1.2W/cm<sup>2</sup>でZnOをスパッタして、層厚2.4nmの第1硫化防止層を形成した。

蒸発源341のターゲット長は0.20mとした。

#### 【0133】

##### (1.3)透明金属層の形成

第1硫化防止層上に、Ar40.0sccm、スパッタ圧0.1Pa、室温(25 $^{\circ}\text{C}$ )下、蒸発源351への投入電力量を0.4W/cm<sup>2</sup>でAgをスパッタして、層厚9.0

50

nmの透明金属層を形成した。

蒸発源351のターゲット長は0.10mとした。

なお、透明金属層のターゲット長は、開口制限マスクを用いて制御した。ここでは、開口制限マスクの幅をターゲット長とする。

【0134】

(1.4) 第2硫化防止層、第2高屈折率層の形成

透明金属層上に、第1硫化防止層、第1高屈折率層と同様にして、蒸発源361及び371により、順次第2硫化防止層、第2高屈折率層を形成し、透明導電体101を作製した。

【0135】

(2) 透明導電体102の作製

蒸発源331のターゲット333としてZnSを用い、蒸発源341のターゲット343としてZnOを用い、蒸発源351のターゲット353としてAgを用い、蒸発源361のターゲット363としてZnOを用い、蒸発源371のターゲット373としてZnSを用いた。

透明基板の搬送速度は0.36m/minに設定した。

【0136】

(2.1) 第1高屈折率層の形成

透明基盤としての日本ゼオン製シクロオレフィンフィルム「ゼオノアZ14」(厚さ50μm)上に、Ar40.0sccm、スパッタ圧0.1Pa、室温(25)下、蒸発源331への投入電力量を10W/cm<sup>2</sup>でZnSをスパッタして、層厚40.0nmの第1高屈折率層を形成した。

蒸発源331のターゲット長は0.20mとした。

【0137】

(2.2) 第1硫化防止層の形成

第1高屈折率層上に、Ar40.0sccm、スパッタ圧0.1Pa、室温(25)下、蒸発源341への投入電力量を1.9W/cm<sup>2</sup>でZnOをスパッタして、層厚2.1nmの第1硫化防止層を形成した。

蒸発源341のターゲット長は0.20mとした。

【0138】

(2.3) 透明金属層の形成

第1硫化防止層上に、Ar40.0sccm、スパッタ圧0.1Pa、室温(25)下、蒸発源351への投入電力量を0.4W/cm<sup>2</sup>でAgをスパッタして、層厚10.0nmの透明金属層を形成した。

蒸発源351のターゲット長は0.20mとした。

なお、透明金属層のターゲット長は、開口制限マスクを用いて制御した。ここでは、開口制限マスクの幅をターゲット長とする。

【0139】

(2.4) 第2硫化防止層、第2高屈折率層の形成

透明金属層上に、第1硫化防止層、第1高屈折率層と同様にして、蒸発源361及び371により、順次第2硫化防止層、第2高屈折率層を形成し、透明導電体102を作製した。

【0140】

(3) 透明導電体103の作製

透明導電体101の作製において、第1及び第2硫化防止層形成時における投入電力量、並びに透明金属層形成時における投入電力量及びターゲット長を変更した以外は同様にして、透明導電体103を作製した。

【0141】

(4) 透明導電体104の作製

透明導電体103の作製において、第1及び第2硫化防止層形成時におけるターゲット

10

20

30

40

50

長を変更した以外は同様にして、透明導電体 104 を作製した。

【0142】

(5) 透明導電体 105 の作製

図 6 で示される製造装置 200 において、各蒸発源 131 のターゲット 133 として  $ZnS - SiO_2$  を用い、蒸発源 151 の分割ターゲット 153a として  $ZnO$ 、分割ターゲット 153b として  $Ag$ 、分割ターゲット 153c として  $ZnO$  を用い、各蒸発源 171 のターゲット 173 として  $ZnS - SiO_2$  を用いた。

透明基板の搬送速度は  $0.40 \text{ m/min}$  に設定した。

【0143】

(5.1) 第 1 高屈折率層の形成

透明基盤としての日本ゼオン製シクロオレフィンフィルム「ゼオノア Z14」(厚さ  $50 \mu\text{m}$ ) 上に、 $Ar 40.0 \text{ sccm}$ 、スパッタ圧  $0.1 \text{ Pa}$ 、室温 ( $25$ ) 下、各蒸発源 131 への投入電力量を  $10 \text{ W/cm}^2$  で  $ZnS - SiO_2$  をスパッタして、層厚  $40.0 \text{ nm}$  の第 1 高屈折率層を形成した。

蒸発源 131 のターゲット長は、それぞれ  $0.40 \text{ m}$  とした。

【0144】

(5.2) 第 1 硫化防止層、透明金属層及び第 2 硫化防止層の形成

第 1 高屈折率層上に、 $Ar 40.0 \text{ sccm}$ 、スパッタ圧  $0.1 \text{ Pa}$ 、室温 ( $25$ ) 下、蒸発源 151 への投入電力量を  $1.9 \text{ W/cm}^2$  で  $Ag$  をスパッタして、層厚  $0.7 \text{ nm}$  の第 1 硫化防止層、層厚  $8.4 \text{ nm}$  の透明金属層、及び層厚  $0.7 \text{ nm}$  の第 2 硫化防止層を形成した。

蒸発源 151 の第 1 硫化防止層、透明金属層及び第 2 硫化防止層に対応した分割ターゲット長は、それぞれ、 $0.08 \text{ m}$ 、 $0.04 \text{ m}$ 、 $0.08 \text{ m}$  とした。

なお、第 1 硫化防止層、透明金属層及び第 2 硫化防止層のターゲット長は、開口制限マスクを用いて制御した。ここでは、開口制限マスクの幅をターゲット長とする。

【0145】

(5.3) 第 2 高屈折率層の形成

第 2 硫化防止層上に、第 1 高屈折率層と同様にして、各蒸発源 171 により、第 2 高屈折率層を形成し、透明導電体 105 を作製した。

【0146】

(6) 透明導電体 106 の作製

透明導電体 105 の作製において、蒸発源 151 への投入電力量を表 2 に記載のとおりに変更した以外は同様にして、透明導電体 106 を作製した。

【0147】

(7) 透明導電体 107 の作製

透明導電体 106 の作製において、蒸発源 151 の分割ターゲット 153a 及び 153c、並びに第 1 硫化防止層、透明金属層及び第 2 硫化防止層に対応したターゲット長を表 1 及び 2 に記載のとおりに変更した以外は同様にして、透明導電体 107 を作製した。

【0148】

(8) 透明導電体 108 の作製

透明導電体 105 の作製において、透明基板の搬送速度、並びに蒸発源 151 の第 1 硫化防止層、透明金属層及び第 2 硫化防止層に対応したターゲット長を表 1 及び 2 に記載のとおりに変更した以外は同様にして、透明導電体 108 を作製した。

【0149】

なお、透明導電体 101 ~ 108 における各層の層厚は、J. A. Woollam Co. Inc. 製の VB-250 型 VASE エリプソメーターで測定した。

【0150】

また、各層形成時における静的形成速度を算出した。

ここで、静的成膜速度 ( $\text{nm/min}$ ) とは、透明基板が成膜源の透明基板に対向する領域上を通過した後に、実際に当該透明基板に成膜された層の層厚を  $t \text{ (nm)}$  とし、透

10

20

30

40

50

明基板の搬送速度（一定速度）を  $R$  (m/min) とし、成膜源の透明基板に対向する領域の基板搬送方向における幅を  $w$  (m) としたとき、 $(t \times R) / w$  で算出される値をいう。なお、成膜用マスクが設けられている場合にあっては、当該成膜用マスクの開口部の基板搬送方向における幅を  $w$  (m) とするものとする。また、基板搬送方向とは、成膜源の透明基板に対向する領域面に略平行な方向であって、当該成膜源上を透明基板が搬送される方向に沿った方向である。

【0151】

透明導電体の評価

(1) 光の透過率及び吸収率（吸収損失量）の測定

作製した各透明導電体について、以下のようにして、光の平均透過率、平均反射率及び平均吸収率を測定した。

10

【0152】

各透明導電体の第2高屈折率層側の表面に、マッチングオイル（ニコン社製 25 における屈折率 = 1.515）を塗布し、透明導電体とコーニング社製無アルカリガラス基板（EAGLE XG（厚さ7mm×縦30mm×横30mm））とを貼り合わせた後、無アルカリガラス基板側から、透明導電体の透過率及び反射率を測定した。このとき、無アルカリガラス基板の表面の法線に対して、5°傾けた角度から測定光（波長450～800nmの光）を入射させ、日立株式会社製：分光光度計 U4100にて、光の透過率（%）及び反射率（%）を測定した。

平均吸収率は、 $100 - (\text{平均透過率} + \text{平均反射率})$  の計算式より算出した。

20

測定結果を表2に示す。

【0153】

なお、透明導電体の平均反射率は、反射率の測定値から、無アルカリガラス基板と大気との界面での反射（4%）、及び透明導電体の透明基板と大気との界面での反射（4%）を差し引いた値とした。

また、透明導電体の透過率についても、無アルカリガラス基板と大気との界面での反射、及び透明導電体の透明基板と大気との界面での反射を考慮し、透過率の測定値に8%足した値とした。

【0154】

(2) 抵抗値の測定

作製した各透明導電体について、三菱化学アナリティック製のロレスタEP MCP-T 360を接触させて、表面電気抵抗値（ $\Omega$ ）を測定した。

30

測定結果を表2に示す。

【0155】

【表 1】

透明 導電体 No.	搬送速度 (m/min)	第 1 及び第 2 の高屈折率層						第 1 及び第 2 の硫化防止層						備考
		材料	層厚 (nm)	投入電力 (W/cm <sup>2</sup> )	ターゲット 長 (m)	ターゲット上 通過時間 (min)	静的 成膜速度 (nm/min)	材料	層厚 (nm)	投入電力 (W/cm <sup>2</sup> )	ターゲット 長 (m)	ターゲット上 通過時間 (min)	静的 成膜速度 (nm/min)	
101	0.20	ZnS-SiO <sub>2</sub>	40.0	10	0.20	1.0	39.6	ZnO	2.4	1.2	0.20	1.0	2.4	比較例
102	0.36	ZnS	40.0	10	0.20	0.6	72.0	ZnO	2.1	1.9	0.20	0.6	3.7	比較例
103	0.20	ZnS-SiO <sub>2</sub>	40.0	10	0.20	1.0	39.6	ZnO	1.4	0.6	0.20	1.0	1.4	比較例
104	0.20	ZnS-SiO <sub>2</sub>	40.0	10	0.20	1.0	39.6	ZnO	0.7	0.6	0.10	0.5	1.4	比較例
105	0.40	ZnS-SiO <sub>2</sub>	40.0	10	0.40	1.0	39.6	ZnO	0.7	1.9	0.08	0.2	3.7	本発明
106	0.40	ZnS-SiO <sub>2</sub>	40.0	10	0.40	1.0	39.6	ZnO	0.5	1.3	0.08	0.2	2.6	本発明
107	0.40	ZnS-SiO <sub>2</sub>	40.0	10	0.40	1.0	39.6	GZO	0.5	1.3	0.07	0.2	2.9	本発明
108	0.72	ZnS	40.0	10	0.40	0.6	72.0	ZnO	0.4	1.9	0.07	0.1	3.7	本発明

10

20

30

40

【表 2】

透明導電体 No.	透明金属層 (Ag)						平均透過率 (%)	吸収損失 (%)	抵抗値 ( $\Omega/\square$ )	備考
	層厚 (nm)	投入電力 ( $W/cm^2$ )	ターゲット長 (m)	ターゲット通過時間 (min)	ターゲット上通過時間 (min)	静的成膜速度 (nm/min)				
101	9.0	0.4	0.10	0.5	0.5	18	90.0	8.0	7	比較例
102	10.0	0.4	0.20	0.6	0.6	18	89.5	8.5	6	比較例
103	7.0	0.6	0.05	0.3	0.3	28	91.0	7.0	10	比較例
104	7.0	0.6	0.05	0.3	0.3	28	91.0	7.0	10	比較例
105	8.4	1.9	0.04	0.1	0.1	84	94.0	4.0	5	本発明
106	5.6	1.3	0.04	0.1	0.1	56	95.0	3.0	8	本発明
107	8.4	1.3	0.06	0.2	0.2	56	94.0	4.0	5	本発明
108	7.0	1.9	0.06	0.1	0.1	84	94.5	3.5	7	本発明

10

20

30

## 【0157】

## (3) まとめ

表 2 から明らかのように、比較例の透明導電体 101 は、吸収損失量が多く、光の平均透過率が低くなることがわかった。第 1 及び第 2 高屈折率層の材料を変更した比較例の透明導電体 102、透明金属層の層厚、第 1 及び第 2 硫化防止層の層厚を変更した比較例の透明導電体 103 及び 104 においても状況は変わらなかった。

40

これに対し、分割ターゲットを用いた本発明の透明導電体 105 ~ 108 では、光の平均透過率、吸収損失量、抵抗値に改善が見られた。

## 【0158】

以上から、透明基板上に、複数の蒸発源により、薄膜層を形成する複数の成膜工程を有し、少なくとも一つの蒸発源の有するターゲットが、異なる材料からなる少なくとも二つの分割ターゲットから構成されている透明導電体の製造方法が、透明金属層材料の硫化による光透過率の低下を抑制することに有用であることが確認できた。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0159】

本発明は、透明金属層材料の硫化による光透過率の低下を抑制する透明導電体の製造方

50

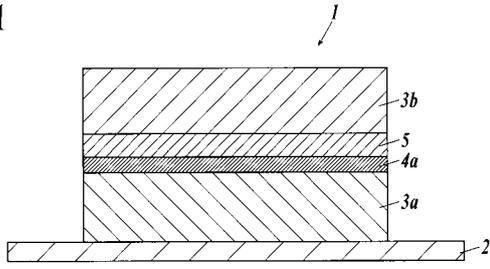
法を提供することに、特に好適に利用することができる。

【符号の説明】

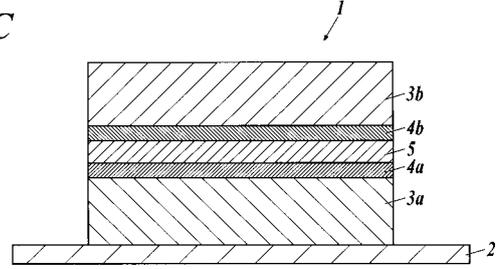
【0160】

1	透明導電体	
2	透明基板	
3 a	第1高屈折率層	
3 b	第2高屈折率層	
4 a	硫化防止層(第1硫化防止層)	
4 b	硫化防止層(第2硫化防止層)	
5	透明金属層	10
1 0 0	製造装置	
1 1 0	真空チャンバー	
1 2 0	巻出し室	
1 3 0	第1成膜室	
1 3 1	蒸発源	
1 3 2	スパッタリングカソード	
1 3 3	ターゲット	
1 4 0	第1差圧室	
1 5 0	第2成膜室	
1 5 1	蒸発源	20
1 5 2	スパッタリングカソード	
1 5 3 a , 1 5 3 b , 1 5 3 c	分割ターゲット	
1 6 0	第2差圧室	
1 7 0	第3成膜室	
1 7 1	蒸発源	
1 7 2	スパッタリングカソード	
1 7 3	ターゲット	
1 8 0	送出しローラー	
1 8 1 , 1 8 3	ガイドローラー	
1 8 2	メインローラー	30
1 8 4	巻取りローラー	
1 9 0 ~ 1 9 5	隔壁	
1 9 6	仕切り板	
1 9 7	保持軸	
2 0 0	製造装置	
2 3 0	第1成膜室	
2 4 0	第2成膜室	
2 5 0	第3成膜室	
2 6 0	第4成膜室	
2 7 0	第5成膜室	40
3 0 0	製造装置	
3 3 1 , 3 4 1 , 3 5 1 , 3 6 1 , 3 7 1	蒸発源	
3 3 3 , 3 4 3 , 3 5 3 , 3 6 3 , 3 7 3	ターゲット	
A , B , C , D	曲線	
X	搬送方向	

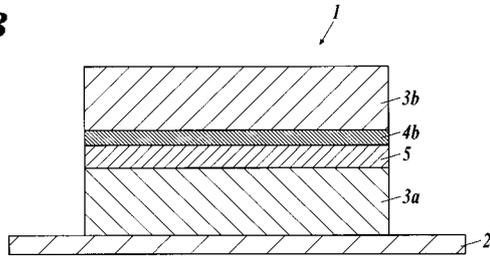
【図1A】  
FIG1A



【図1C】  
FIG1C

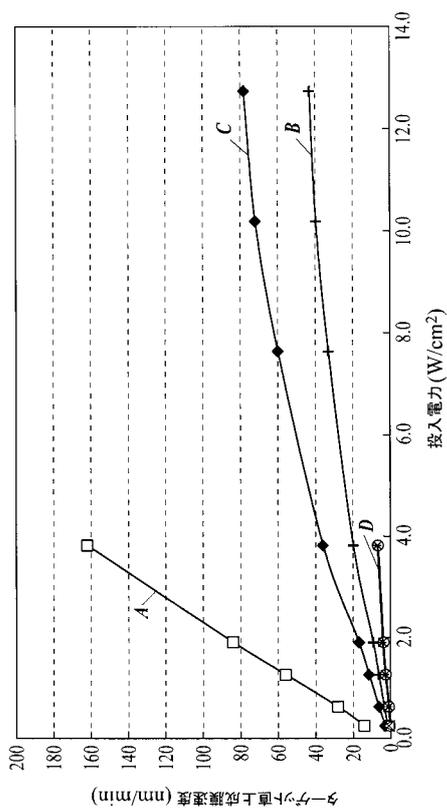


【図1B】  
FIG1B



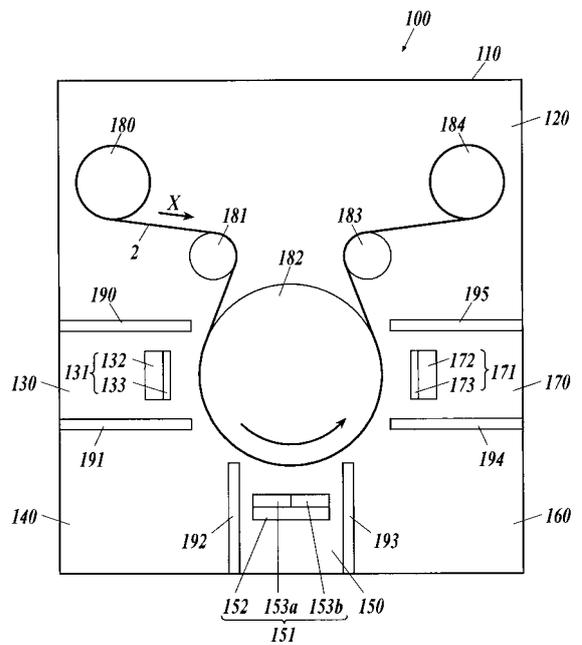
【図2】

FIG2



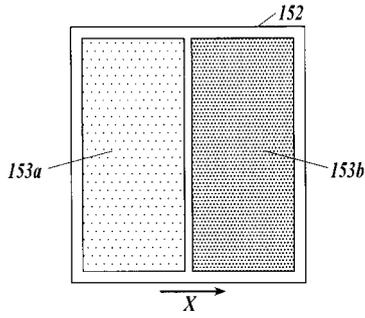
【図3】

FIG3



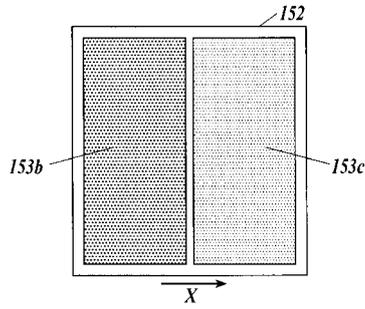
【 図 4 A 】

FIG4A



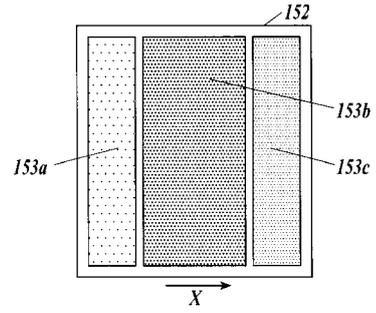
【 図 4 B 】

FIG4B



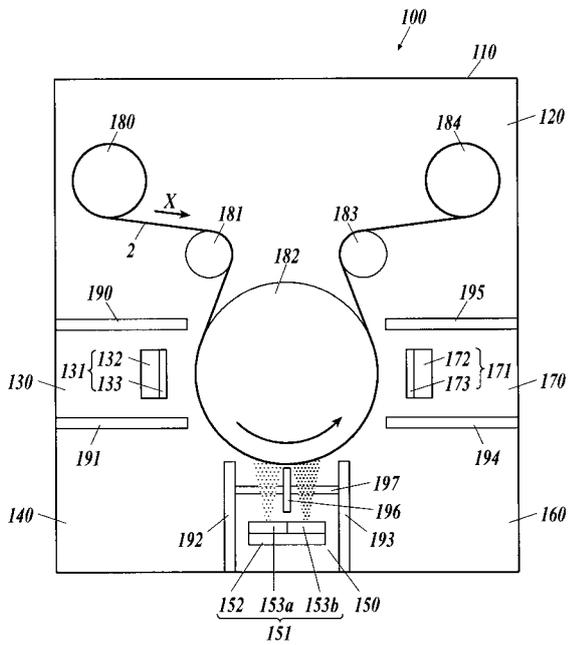
【 図 4 C 】

FIG4C



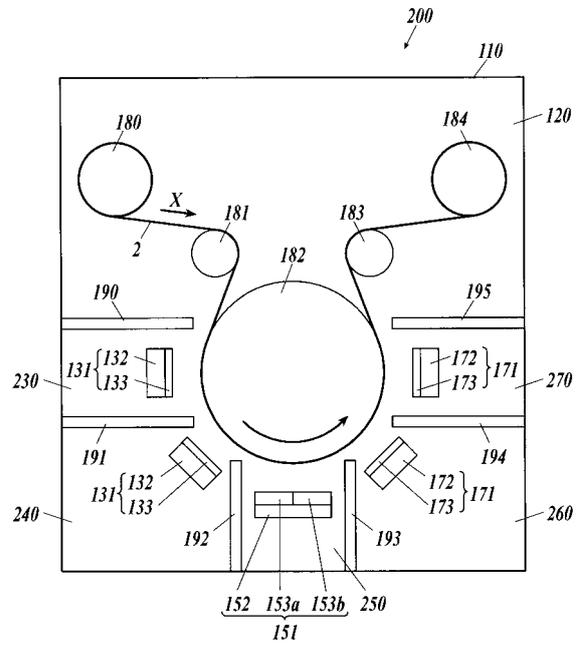
【 図 5 】

FIG5



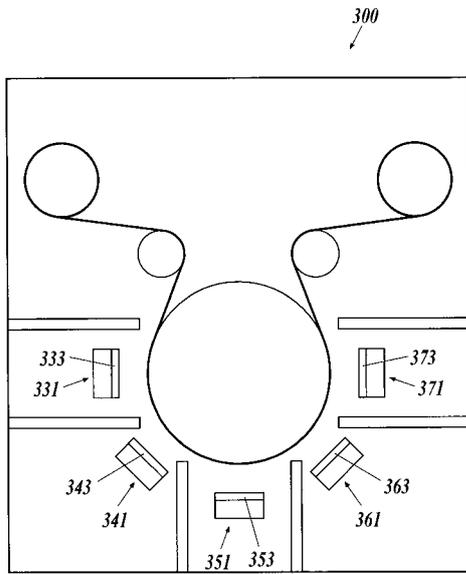
【 図 6 】

FIG6



【 図 7 】

FIG.7



## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/JP2014/079789
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> H01B13/00(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, C23C14/56(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01B13/00, C23C14/06, C23C14/34, C23C14/56  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 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-184849 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 13 July 2006 (13.07.2006), paragraphs [0032] to [0036]; fig. 1 (Family: none)	1-4
Y	JP 2005-4899 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 January 2005 (06.01.2005), paragraph [0067]; fig. 1 (Family: none)	1-4
<input 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 29 January 2015 (29.01.15)		Date of mailing of the international search report 10 February 2015 (10.02.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 7 9 7 8 9									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01B13/00(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, C23C14/56(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. H01B13/00, C23C14/06, C23C14/34, C23C14/56											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>				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
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									
Y	JP 2006-184849 A (凸版印刷株式会社) 2006.07.13, 段落[0032]-[0036], 図1 (ファミリーなし)	1-4									
Y	JP 2005-4899 A (富士写真フイルム株式会社) 2005.01.06, 段落[0067], 図1 (ファミリーなし)	1-4									
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <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 29.01.2015		国際調査報告の発送日 10.02.2015									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 神田 太郎	5 N 3780								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3586									

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

(72)発明者 平田 健一郎

東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内

Fターム(参考) 4K029 AA11 AA25 BA04 BA43 BA46 BA49 BA50 BA51 BB02 BC07  
BC09 BD02 CA05 DC05 DC15 DC16 DC35 DC39 JA10 KA03  
5G323 BA01 BB05 BC03

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。