

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-152827
(P2013-152827A)

(43) 公開日 平成25年8月8日(2013.8.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO1B 5/14 (2006.01)	HO1B 5/14 A	3K107
HO1B 13/00 (2006.01)	HO1B 13/00 503B	5F151
HO1L 51/50 (2006.01)	HO5B 33/14 A	5G307
HO5B 33/28 (2006.01)	HO5B 33/28	5G323
HO5B 33/02 (2006.01)	HO5B 33/02	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-12502 (P2012-12502)
(22) 出願日 平成24年1月24日 (2012.1.24)

(71) 出願人 000000941
株式会社カネカ
大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(74) 代理人 100152571
弁理士 新宅 将人
(74) 代理人 100141852
弁理士 吉本 力
(72) 発明者 上田 拓明
滋賀県大津市比叡辻2丁目1-1 株式会
社カネカ内
(72) 発明者 早川 弘毅
大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会
社カネカ内

最終頁に続く

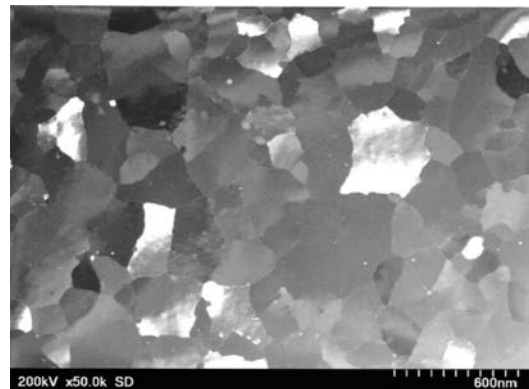
(54) 【発明の名称】 透明電極付き基板およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 透明フィルム基材上に低抵抗のITO膜が形成された透明電極付き基板およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 透明フィルムの表面に酸化物を主成分とする透明誘電体層を備える透明フィルム基材上に、結晶質のインジウム・スズ複合酸化物を主成分とする結晶質透明電極層を有し、結晶質透明電極層の抵抗率が $3.5 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ 以下であり、インジウム・スズ複合酸化物の平均結晶粒径が $110 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ 、かつ結晶粒径の変動係数が 0.35 以上である、透明電極付き基板。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明フィルム基材の少なくとも一方の面に、結晶質のインジウム・スズ複合酸化物を主成分とする結晶質透明電極層を有する透明電極付き基板であって、

前記透明フィルム基材は、透明フィルムの前記結晶質透明電極層側の表面に、酸化物を主成分とする透明誘電体層を備え、

前記結晶質透明電極層の抵抗率が $3.5 \times 10^{-4} \text{ } \cdot \text{ cm}$ 以下であり、

前記結晶質透明電極層におけるインジウム・スズ複合酸化物の平均結晶粒径が $110 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ であり、かつ結晶粒径の変動係数が 0.35 以上である、

透明電極付き基板。

10

【請求項 2】

前記結晶質透明電極層は、酸化インジウムと酸化スズとの合計 100 重量部に対して酸化スズを 1 重量部 ~ 8 重量部含有する、請求項 1 に記載の透明電極付き基板。

【請求項 3】

前記結晶質透明電極層のキャリア密度が、 $6.1 \times 10^{20} / \text{ cm}^3$ 以上である、請求項 1 または 2 に記載の透明電極付き基板。

【請求項 4】

前記透明誘電体層の主成分である酸化物が、 Si 、 Nb 、 Ta 、 Ti 、 Zr および Hf からなる群から選択される 1 以上の元素の酸化物である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の透明電極付き基板。

20

【請求項 5】

透明フィルム基材の少なくとも一方の面に、結晶質のインジウム・スズ複合酸化物を主成分とする抵抗率が $3.5 \times 10^{-4} \text{ } \cdot \text{ cm}$ 以下の透明電極層を有する透明電極付き基板を製造する方法であって、

透明フィルムの少なくとも一方の面に、酸化物を主成分とする透明誘電体層を有する透明フィルム基材を準備する基材準備工程、

前記透明フィルム基材の透明誘電体層上に、スパッタリング法により非晶質のインジウム・スズ複合酸化物を主成分とする非晶質透明電極層を形成する製膜工程、および

前記非晶質透明電極層を結晶化して結晶質透明電極層を得る結晶化工程、を有し、

前記製膜工程におけるスパッタリング時のターゲット表面の磁束密度が 30 mT 以上である、透明電極付き基板の製造方法。

30

【請求項 6】

前記製膜工程において、スパッタリング時に用いられるターゲットが、酸化インジウムと酸化スズとの合計 100 重量部に対して酸化スズを 1 重量部 ~ 8 重量部含有する、請求項 5 に記載の透明電極付き基板の製造方法。

【請求項 7】

前記結晶質透明電極層におけるインジウム・スズ複合酸化物の平均結晶粒径が $110 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ であり、かつ結晶粒径の変動係数が 0.35 以上である、請求項 5 または 6 に記載の透明電極付き基板の製造方法。

【請求項 8】

前記結晶質透明電極層のキャリア密度が、 $6.1 \times 10^{20} / \text{ cm}^3$ 以上である、請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の透明電極付き基板の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明フィルム基材上にインジウム・スズ複合酸化物 (ITO) 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】

透明フィルムやガラス等の透明基材上にインジウム・スズ複合酸化物 (ITO) が形成

50

された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広く用いられている。このような透明電極付き基板の製造方法としては、透明基材上に、スパッタリング法により非晶質のITO膜を形成した後、加熱によりITO膜を結晶化する方法が知られている。

【0003】

透明電極付き基板の生産性を高める観点からは、ITOの結晶化は短時間で行われることが好ましい。また、透明基材としてフィルムが用いられる場合には、基材の耐熱性の観点から、比較的低温の加熱で結晶化が行われることが好ましい。例えば、スパッタ製膜時の酸素ガスの導入量や酸素分圧を調整することにより、低温短時間で結晶化し得るITO膜を得られることが知られている（特許文献1および特許文献2）。

10

【0004】

一方、静電容量方式タッチパネルの応答速度向上や、有機EL照明の面内輝度均一性向上等の観点から、低抵抗のITO膜を備える透明電極付き基板に対する需要が高まっている。しかしながら、特許文献1、2に記載の製膜方法では、結晶化後のITO膜の抵抗率を十分に低くすることは困難であった。

【0005】

ITO膜を低抵抗化する方法としては、ITO中のスズの含有量を増大させ、膜中のキャリア密度を増大させる方法や、ITO膜の膜厚を大きくする方法が知られている。しかしながら、スズはITOの結晶化を阻害するドーパントとして作用するため、膜中のスズの含有量を多くすると、結晶化に高温・長時間の加熱を必要とする傾向がある。

20

【0006】

上記のように、従来技術においては、ITO膜の低抵抗化と生産性の向上とを両立することは困難であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】WO2010/035598号国際公開パンフレット

【特許文献2】特開2003-297150号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0008】

上記に鑑み、本発明は、透明フィルム基材上に低抵抗のITO膜が形成された透明電極付き基板およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らが鋭意検討の結果、所定の平均結晶粒径および結晶粒径の変動係数を有するITO膜は、スズ含有量が低い場合でも低抵抗であることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は、透明フィルム基材の少なくとも一方の面に、結晶質のインジウム・スズ複合酸化物を主成分とする結晶質透明電極層を有する透明電極付き基板およびその製造方法に関する。

40

【0010】

本発明の透明電極付き基板において、透明フィルム基材は、透明フィルムの前記結晶質透明電極層側の表面に、酸化物を主成分とする透明誘電体層を備えることが好ましい。本発明の透明電極付き基板は、結晶質透明電極層の抵抗率が $3.5 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。前記結晶質透明電極層におけるインジウム・スズ複合酸化物の平均結晶粒径は $150 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ であることが好ましく、結晶粒径の変動係数は 0.35 以上であることが好ましい。

【0011】

前記結晶質透明電極層は、酸化インジウムと酸化スズとの合計 100 重量部に対して酸化スズを 1 重量部 ~ 8 重量部含有することが好ましい。前記結晶質透明電極層のキャリア

50

密度は、 $6.1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以上であることが好ましい。

【0012】

本発明の透明電極付き基板の製造方法は、酸化物を主成分とする透明誘電体層を有する透明フィルム基材を準備する基材準備工程；前記透明フィルム基材の透明誘電体層上にスパッタリング法により非晶質のインジウム・スズ複合酸化物を主成分とする非晶質透明電極層を形成する製膜工程；および前記非晶質透明電極層を結晶化して結晶質透明電極層を得る結晶化工程、を有する。前記製膜工程におけるスパッタリング時のターゲット表面の磁束密度は30mT以上であることが好ましい。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、透明フィルム基材上に形成された非晶質のITO膜が、低温・短時間の加熱により結晶化され、低抵抗のITO膜が得られる。そのため、静電容量方式タッチパネルや有機EL照明等の光学デバイス用の透明電極として好適に用いられる透明電極付き基板を、生産性高く得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】一実施形態にかかる透明電極付き基板の模式的断面図である。

【図2】実施例の透明電極層の顕微鏡観察写真である。

【図3】比較例の透明電極層の顕微鏡観察写真である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

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。図1は、透明フィルム基材10上に、透明電極層20を有する透明電極付き基板100を示している。図1に示す実施形態において、透明フィルム基材10は、透明フィルム11の透明電極層20形成面側に透明誘電体層12を備える。

【0016】

透明フィルム基材10を構成する透明フィルム11は、少なくとも可視光領域で無色透明であり、透明電極層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（PET）やポリブチレンテレフタレート（PBT）やポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル樹脂や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、ポリエチレンテレフタレートやシクロオレフィン系樹脂が好ましく用いられる。

【0017】

透明フィルム11の厚みは特に限定されないが、 $10 \mu\text{m} \sim 400 \mu\text{m}$ が好ましく、 $50 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ 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11が耐久性と適度な柔軟性とを有し得るため、その上に各透明誘電体層および透明電極層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。

【0018】

本発明において、透明フィルム11上には、酸化物を主成分とする透明誘電体層12が形成されていることが好ましい。透明誘電体層12を構成する酸化物としては、少なくとも可視光領域で無色透明であり、抵抗率が $1 \times 10^{-2} \cdot \text{cm}$ 以上であるものが好ましく、例えば、Si, Nb, Ta, Ti, ZrおよびHfからなる群から選択される1以上の元素の酸化物が好適に用いられる。中でも、酸化シリコン（ SiO_2 ）および酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）が好ましい。なお、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%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。

【0019】

透明誘電体層12は、その上に透明電極層20が形成される際に、透明フィルム11か

10

20

30

40

50

ら水分や有機物質が揮発することを抑制するガスバリア層として作用し得るとともに、膜成長の下地層としても作用し得る。本発明においては、透明誘電体層12上に透明電極層20が製膜されることで、透明電極層を低抵抗化することができる。透明誘電体層にこれらの機能を持たせる観点からは、透明誘電体層12の膜厚は、4nm~100nmであることが好ましく、5nm~85nmであることがより好ましく、6nm~70nmであることがさらに好ましい。

【0020】

透明フィルム11上への透明誘電体層12への形成方法は、均一な薄膜が形成される方法であれば特に限定されない。製膜方法としては、スパッタリング法、蒸着法等のPVD法、各種CVD法等のドライコーティング法や、スピコート法、ロールコート法、スプレー塗布やディッピング塗布等のウェットコーティング法が挙げられる。上記製膜方法の中でも、ナノメートルレベルの薄膜を形成しやすいという観点からドライコーティング法が好ましい。特に、光学特性を調整する等の観点から数ナノメートル単位で層厚みを制御する必要がある場合は、スパッタリング法が好ましい。透明フィルム11と透明誘電体層12との密着性を高める観点から、透明誘電体層の形成に先立って、透明フィルム11の表面に、コロナ放電処理やプラズマ処理等の表面処理が行われてもよい。

【0021】

透明誘電体層12は、1層のみからなるものでもよく、2層以上からなるものであってもよい。透明誘電体層12が2層以上からなる場合、各層の厚みや屈折率を調整することにより、透明電極付き基板の透過率や反射率を調整して、表示装置の視認性を高めることができる。また、静電容量方式タッチパネル用の透明電極付き基板においては、透明電極層20の面内の一部がエッチング等によりパターンングされて用いられる。この場合、透明誘電体層の厚みや屈折率を調整することにより、電極層がエッチングされずに残存している電極形成部と、電極層がエッチングにより除去された電極非形成部との透過率差、反射率差、色差を低減して、電極パターンの視認を抑制することができる。

【0022】

電極パターンの視認を抑制するための透明誘電体層12の構成の一例としては、透明フィルム11側から、屈折率が1.45~1.95で膜厚が1nm~25nmの中屈折率透明誘電体層、屈折率が2.00~2.35で膜厚が5nm~10nmの高屈折率透明誘電体層、および屈折率が1.43~1.51で膜厚が35nm~55nmの低屈折率透明誘電体層の3層からなるものが挙げられる。このような3層の具体例としては、酸化シリコン(SiO_x 、ただし、 $1.5 < x < 2$)を主成分とする中屈折率透明誘電体層、酸化ニオブ(Nb_2O_5)を主成分とする高屈折率透明誘電体層、酸化シリコン(SiO_2)を主成分とする低屈折率透明誘電体層の組み合わせが挙げられる。

【0023】

透明フィルム基材10は、上記透明誘電体層12以外に、透明フィルム11の片面または両面にハードコート層等の機能性層(不図示)が形成されたものであってもよい。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、ハードコート層の厚みは3~10 μm が好ましく、3~8 μm がより好ましく、5~8 μm がさらに好ましい。ハードコート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。なお、ハードコート層等の機能性層が、透明フィルム11の透明電極層20形成面側に形成される場合、当該機能性層は、透明フィルム11と透明誘電体層12との間に形成されることが好ましい。

【0024】

透明フィルム基材10の透明電極層形成面側表面の算術平均粗さRaは、1nm以下が好ましく、0.8nm以下がより好ましく、0.6nm以下がさらに好ましい。透明フィルム11の表面に透明誘電体層12が形成されている場合は、透明誘電体層12表面の算術平均粗さが上記範囲であることが好ましい。算術平均粗さRaは、走査プローブ顕微鏡を用いた非接触法により測定された表面形状(粗さ曲線)に基づいて、JIS B0601:2001(ISO1302:2002)に準拠して算出される。透明フィルム基材1

10

20

30

40

50

0の表面を平滑とすることで、その上に形成される透明電極層20の結晶化が促進されるため、抵抗率の小さい透明電極層が得られ易くなる。

【0025】

本発明の透明電極付き基板は、前記透明フィルム基材10なくとも一方の面に、結晶質のインジウム・スズ複合酸化物を主成分とする結晶質透明電極層20を備える。本発明において、低抵抗化のためには、この透明電極層20は、透明フィルム基材10の透明誘電体層12上に直接形成されていることが好ましい。

【0026】

結晶質透明電極層20は、抵抗率が 3.5×10^{-4} Ω・cm以下であることが好ましい。また、結晶質透明電極層20の表面抵抗は、 $145 \Omega/\square$ であることが好ましく、 $130 \Omega/\square$ であることがより好ましい。透明電極層が低抵抗であれば、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等に寄与し得る。

【0027】

透明電極層を低抵抗かつ高透過率とする観点から、結晶質透明電極層20の膜厚は、 $15 \sim 110 \text{ nm}$ が好ましい。例えば、本発明の透明電極付き基板が静電容量方式タッチパネルに用いられる場合、結晶質透明電極層20の膜厚は、 $15 \text{ nm} \sim 40 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $21 \text{ nm} \sim 35 \text{ nm}$ であることがより好ましく、 $23 \text{ nm} \sim 30 \text{ nm}$ であることがさらに好ましい。また、本発明の透明電極付き基板が有機ELに用いられる場合、結晶質透明電極層20の膜厚は、 $40 \text{ nm} \sim 150 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $60 \text{ nm} \sim 130 \text{ nm}$ であることがより好ましく、 $80 \text{ nm} \sim 110 \text{ nm}$ であることがさらに好ましい。

【0028】

結晶質透明電極層20中の酸化スズの含有量は、酸化インジウムと酸化スズとの合計100重量部に対して、1重量部～8重量部であることが好ましく、2重量部～7重量部であることがより好ましく、3～6重量部であることがさらに好ましい。酸化スズの含有量を高めることで、キャリア密度が増大し、透明電極層の抵抗率を低く抑えられる傾向がある。一方、酸化スズの含有量を8重量部以下とすることで、高温・長時間の加熱を行うことなく非晶質ITO膜を結晶化できるため、フィルム基材を用いた透明電極付き基板の生産性を向上させることが可能となる。

【0029】

結晶質透明電極層20の平均結晶粒径は、 $110 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $150 \text{ nm} \sim 550 \text{ nm}$ であることがより好ましく、 $200 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ であることがさらに好ましい。結晶粒径が大きくなると、結晶粒界の減少によってキャリアの発生効率および移動度が高められるために、抵抗率が低下すると考えられる。一方、結晶粒径が 700 nm 以下の場合、膜の屈曲性が悪化しにくく、透明電極付き基板のハンドリング時に膜にクラックを生じ難くなる傾向がある。

【0030】

結晶質透明電極層20の結晶粒径の変動係数は、0.35以上であることが好ましく、0.40以上であることがより好ましく、0.45以上であることがさらに好ましい。一般に、ITO透明電極層を備える電極付き基板では、酸化スズ含有量を10%以上としなければ、上記のような低抵抗の膜とすることが困難であった。また、酸化スズの含有量を大きくすると、結晶化に高温・長時間の加熱を要するため、フィルム基材を用いた透明電極付き基板での低抵抗率化は困難であった。本発明においては、結晶の平均結晶粒径を大きくすることに加えて、変動係数を所定範囲内とすることで、酸化スズ含有量が小さい場合でも、 3.5×10^{-4} Ω・cm以下の低抵抗率が実現可能となる。

【0031】

結晶質透明電極層の平均結晶粒径および結晶粒径の変動係数は、顕微鏡下で透明電極層の面内を観察することにより求められる。多角形状の領域を持つ各結晶粒の面積 S を求め、結晶粒が円形であると仮定した場合の直径 $D = 2 \times (S/\pi)^{1/2}$ を結晶粒径とする。観察領域内のすべての結晶粒の結晶粒径 D を求めることで、結晶粒径の平均値 D_{ave}

10

20

30

40

50

(= 平均粒径) が算出される。結晶粒径の標準偏差 を算出し、これを平均粒径 D_{ave} で割ったもの (= / D_{ave}) が変動係数である。なお、本明細書において、顕微鏡観察時に結晶粒が占める面積の割合 (結晶化率) が、観察領域の 70 % 以上であるものを「結晶質」、70 % 未満であるものを「非晶質」とする。結晶質透明電極層の結晶化率は、80 % 以上が好ましく、90 % 以上がより好ましい。

【0032】

透明電極層 20 を低抵抗とする観点から、結晶質透明電極層 20 のキャリア密度は、 $5.0 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以上が好ましく、 $5.5 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以上がより好ましく、 $6.1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以上がさらに好ましい。また、ホール移動度は、 $25 \text{ cm}^3 / \text{V} \cdot \text{S}$ 以上が好ましく、 $30 \text{ cm}^3 / \text{V} \cdot \text{S}$ 以上がより好ましい。

10

【0033】

結晶質透明電極層の形成方法としては、透明フィルム基材 10 上に、非晶質の ITO を主成分とする非晶質透明電極層が形成された後、加熱により ITO が結晶化される方法が好ましい。透明フィルム基材 10 上への非晶質透明電極層の形成方法としては、スパッタリング法が好ましい。スパッタ電源としては、DC, RF, MF 電源等が使用できる。中でも、本発明においては、生産性および低抵抗化の観点から、MF 電源が好適に用いられる。

【0034】

スパッタ製膜に用いられるターゲットとしては金属、金属酸化物等が用いられる。特に、酸化インジウムと酸化スズを含有する酸化物ターゲットが好適に用いられる。酸化物ターゲット中の酸化スズの含有量は、酸化インジウムと酸化スズとの合計 100 重量部に対して、1 重量部 ~ 8 重量部であることが好ましく、2 重量部 ~ 7 重量部であることがより好ましく、3 ~ 6 重量部であることがさらに好ましい。

20

【0035】

非晶質透明電極層がスパッタリング法により製膜される際の基板温度は、透明フィルム基材が耐熱性を有する範囲であればよいが、 $-35 \sim 35$ であることが好ましく、 $-30 \sim 30$ であることがより好ましく、 $-25 \sim 25$ であることがさらに好ましい。基板温度を 35 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、ITO 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層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 -35 以上とすることで、透明電極層の透過率の低下や、透明フィルム基材の脆化を抑制することができる。

30

【0036】

本発明においては、スパッタ製膜時のターゲット表面の磁束密度が 30 mT 以上であることが好ましく、35 mT 以上であることがより好ましく、40 mT 以上であることがさらに好ましい。一般に、放電を良好に生じさせてターゲットの利用効率を高めるために、ITO の製膜は 10 ~ 20 mT 程度の低磁場で行われる。これに対して、本発明においては、非晶質透明電極層製膜時の磁束密度を高めることによって、結晶化後の結晶質透明電極層の結晶粒径の平均値および変動係数を大きくすることができ、低抵抗の結晶質 ITO 透明電極層が得られる。

40

【0037】

製膜時の磁束密度を高めることによって、結晶粒径の平均値や変動係数が大きくなる理由は明らかではないが、結晶成長の中心となる結晶核が空間的・時間的にランダムに生じ易くなっていると考えられる。このような結晶核の生成や成長は、磁束密度が高められることによって電源電圧が低くなるために、フィルム基材に到達するスパッタ粒子のエネルギーが低いことと関連していると推定される。例えば、スパッタ粒子のエネルギーが低いために、基板上でのマイグレーションやスパッタ粒子の拡散が抑制され、結晶核がランダムに発生して、結晶粒の平均粒径および変動係数が大きくなることが考えられる。また、基材表面の透明誘電体層上に製膜が行われた場合にのみ、磁束密度を高めることによる結晶粒の平均粒径および変動係数の増大がみられることから、基板の表面状態がスパッタ粒

50

子の拡散しやすさに影響を与えている可能性も考えられる。

【0038】

磁束密度の上限は特に限定されないが、磁束密度を過度に高めても、抵抗率低下の効果は飽和し、それ以上の低抵抗化は生じ難い。一方で、磁束密度の上昇に伴ってスパッタ製膜の効率が低下する傾向があるため、スパッタ製膜時のターゲット表面の磁束密度は、80 mT未満であることが好ましく、65 mT未満であることがより好ましく、50 mT未満であることがさらに好ましい。また、スパッタ製膜時の電源電圧は、MF電源が用いられる場合、100 V ~ 500 Vが好ましく、150 V ~ 450 Vがより好ましく、200 V ~ 400 Vがさらに好ましい。DC電源が用いられる場合の電源電圧は、50 V ~ 250 Vが好ましく、75 V ~ 225 Vがより好ましく、100 V ~ 200 Vがさらに好ましい。

10

【0039】

スパッタ製膜に用いられる導入ガスとしては、アルゴン等の不活性ガスを主成分とするものが好ましい。ここで、「不活性ガスを主成分とする」とは、使用するガスのうち、アルゴン等の不活性ガスを50%以上含むことを意味する。導入ガスは、アルゴン等の不活性ガス単独でもよく、2種類以上の混合ガスでもよい。中でも、アルゴンと酸素の混合ガスが好ましい。アルゴンと酸素の混合ガスは、酸素を0.01 ~ 5.00体積%含むことが好ましく、0.10 ~ 4.00体積%含むことがより好ましい。上記体積の酸素を供給することで、透明電極層の透明性および導電性を向上させることができる。なお、アルゴンと酸素の混合ガスには、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。

20

【0040】

透明フィルム基材上に製膜された非晶質透明電極層は、加熱されることにより結晶化され、結晶質透明電極層が得られる。結晶化のための加熱条件は特に限定されないが、例えば、120 ~ 150 のオープン中で、30分 ~ 60分程度の比較的低温、短時間の加熱が好ましい。あるいは、より低温（例えば50 ~ 120 程度）で、1日 ~ 3日程度の加熱によっても、結晶化が可能である。

【0041】

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、透明電極層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。

30

【0042】

静電容量方式タッチパネルに用いられる場合、透明電極層は、電極層形成部と電極層非形成部とにパターニングされる。パターニングは、例えば透明電極層を面内の一部においてエッチング等によって除去することにより行われる。透明電極層のエッチング方法としては、ウェットプロセスおよびドライプロセスのいずれでもよいが、透明電極層20のみが選択的に除去されやすいという観点から、ウェットプロセスが適している。

【0043】

ウェットプロセスとしては、フォトリソグラフィ法が好適である。フォトリソグラフィに使用されるフォトレジスト、現像液およびリンス剤としては、透明電極層20を侵すことなく、所定のパターンを形成し得るものを任意に選択し得る。エッチング液としては、透明電極層20を除去可能であり、かつ透明誘電体層12の酸化物を侵さないものが好適に用いられる。

40

【0044】

透明電極層のパターニングは、透明電極層の結晶化前に行われてもよい。また、透明電極層の結晶化のための加熱処理は、下記のようなタッチパネル形成のための加熱処理を兼ねるものであってもよい。

【0045】

タッチパネルの形成においては、上記透明電極付き基材上に、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。

50

加熱処理の方法は特に限定されず、オープンや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、オープ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】

【0046】

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

【0047】

透明誘電体層および透明電極層の膜厚は、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。透明電極層の表面抵抗は、低抵抗率計口レスタGP(MCPT710、三菱化学社製)を用いて四探針圧接測定により測定した。透明電極層の抵抗率は、前記表面抵抗の値と膜厚との積により算出した。

【0048】

透明電極層のキャリア密度の測定は、van der Pauw法により行った。試料を1cm四方に切り出し、その4つの角に金属インジウムを電極として融着した。磁力3500ガウスで、基板の対角方向に1mAの電流を流した際の電位差を基にホール移動度を測定し、キャリア密度を算出した。

【0049】

透明電極層における結晶の平均粒径および結晶粒径の変動係数は、走査透過電子顕微鏡(STEM)による透明電極層の平面観察写真に基づいて算出した(図2、図3参照)。イオンミリング器(PIPS TH トプコンテクノハウス製)を使用して、加速電圧2.0kVのアルゴンイオンミリングにより観察試料を作製し、STEM(HD-2700日立製)を使用して、加速電圧200kV、50,000倍の倍率で平面観察を行った。

【0050】

[製造例1]

透明フィルムとして、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188 μ mの2軸延伸PETフィルムが用いられた(以下、このフィルムを「基材A」とする)。この基材Aの一方の面上に、ロールトゥロール方式の巻取り式スパッタリング装置を用いて、酸化ニオブからなる透明誘電体層が形成された。

【0051】

ニオブをターゲットとして用い、酸素/アルゴン(160sccm/1600sccm)混合ガスを装置内に導入しながら、装置内圧力0.87Pa、基板温度-20、パワー密度8.1W/cm²の条件でスパッタリングが行われた。得られた酸化ニオブ(Nb₂O₅)誘電体層は、膜厚が7nm、屈折率が2.18であった。以下、本製造例で得られたフィルム基材を「基材B」とする。

【0052】

[製造例2]

基材Aの一方の面上に、ロールトゥロール方式の巻取り式スパッタリング装置を用いて、シリコン酸化物からなる透明誘電体層が形成された。

【0053】

ホウ素添加Si(B-Si)をターゲットとして用い、酸素/アルゴン(190sccm/400sccm)混合ガスを装置内に導入しながら、装置内圧力0.19Pa、基板温度-20、パワー密度10.2W/cm²の条件でスパッタリングが行われた。得られたSiO₂層は、膜厚が50nm、屈折率が1.47であった。本製造例で得られた透明フィルム基材を「基材C」とする。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 4 】

[製造例 3]

基材 A の一方の面上に、ロールトゥロール方式の巻取り式スパッタリング装置を用いて、シリコン酸化物からなる中屈折率透明誘電体層、ニオブからなる高屈折率透明誘電体層、およびシリコン酸化物からなる低屈折率誘電体層が順次形成された。

【 0 0 5 5 】

まず、基材 A に中屈折率透明誘電体層が形成された。B - Si をターゲットとして用い、酸素 / アルゴン (2 0 s c c m / 4 0 0 s c c m) 混合ガスを装置内に導入しながら、装置内圧力 0 . 1 P a 、基板温度 - 2 0 、パワー密度 1 . 4 W / c m ² の条件でスパッタリングが行われた。得られた S i O _x 層は、膜厚が 5 n m 、屈折率が 1 . 6 5 であった。

10

【 0 0 5 6 】

この S i O _x 層上に、高屈折率透明誘電体層が形成された。ニオブ (Nb) をターゲットとして用い、酸素 / アルゴン (1 6 0 s c c m / 1 6 0 0 s c c m) 混合ガスを装置内に導入しながら、装置内圧力 0 . 8 7 P a 、基板温度 - 2 0 、パワー密度 8 . 1 W / c m ² の条件でスパッタリングが行われた。得られた酸化ニオブ (Nb ₂ O ₅) 層は、膜厚が 7 n m 、屈折率が 2 . 1 8 であった。

【 0 0 5 7 】

この酸化ニオブ層上に、低屈折率透明誘電体層が形成された。B - Si をターゲットとして用い、酸素 / アルゴン (1 9 0 s c c m / 4 0 0 s c c m) 混合ガスを装置内に導入しながら、装置内圧力 0 . 1 9 P a 、基板温度 - 2 0 、パワー密度 1 0 . 2 W / c m ² の条件でスパッタリングが行われた。得られた S i O ₂ 層は、膜厚が 5 0 n m 、屈折率が 1 . 4 7 であった。本製造例で得られた透明フィルム基材を「基材 D」とする。

20

【 0 0 5 8 】

[実施例および比較例]

表 1 に示す条件で、上記で得られた各透明フィルム基材の透明誘電体層上に、M F 電源を備えるロールトゥロール方式の巻取り式スパッタリング装置を用いて、膜厚 2 5 n m の非晶質 I T O 透明電極層が形成された。各実施例において、スパッタリング装置に装着する永久磁石を変更することにより、磁束密度が調整された。

スパッタ製膜は、インジウム・スズ複合酸化物をターゲットとして用い、酸素 / アルゴン (2 s c c m / 1 0 0 0 s c c m) 混合ガスを装置内に導入しながら、装置内圧力 0 . 4 P a 、基板温度 - 2 0 、パワー密度 5 . 2 W / c m ² の条件で行われた。スパッタ製膜前に、ターゲット表面に磁束密度計を接触させることにより、ターゲット表面の磁束密度が測定された。なお、製膜時の M F 電源の電圧は、実施例 1 , 2 , 4 、および比較例 3 (磁束密度 4 6 m T の場合) が 3 5 7 V 、実施例 3 および比較例 4 (磁束密度 7 6 m T の場合) が 3 0 6 V 、比較例 1 , 2 , 5 (磁束密度 1 6 m T の場合) が 5 1 1 V であった。

30

【 0 0 5 9 】

非晶質 I T O 透明電極層が形成された透明フィルム基材を、1 5 0 で 3 0 分間加熱することにより I T O の結晶化が行われた。

【 0 0 6 0 】

各実施例および比較例において用いられた透明フィルム基材、I T O 製膜時のスパッタリングターゲット中の酸化スズの含有量およびターゲット表面の磁束密度、ならびに加熱結晶化後の透明電極層の結晶の平均粒径、結晶粒径の変動係数、抵抗率、シート抵抗およびキャリア密度を表 1 に示す。また、実施例 2 および比較例 1 の透明電極層の T E M 観察写真を、それぞれ図 2 および図 3 に示す。

40

【 0 0 6 1 】

【表 1】

	条件			加熱処理後特性				
	基材	酸化スズ含有量 (重量部)	磁束密度 (mT)	結晶粒		膜特性		
				平均粒径 (nm)	変動係数	抵抗率 ($\times 10^{-4}$ $\Omega \cdot \text{cm}$)	シート抵抗 (Ω/\square)	キャリア密度 ($\times 10^{20}/\text{cm}^3$)
実施例1	B	5	46	240	0.49	3.3	131	6.3
実施例2	C	5	46	250	0.48	3.2	128	6.8
実施例3	C	5	76	310	0.46	3.3	133	6.3
実施例4	D	5	46	210	0.52	3.3	131	6.5
比較例1	C	5	16	110	0.23	5.1	205	4.5
比較例2	A	5	16	90	0.12	7.7	307	3.8
比較例3	A	5	46	80	0.15	6.0	238	4.2
比較例4	A	5	76	90	0.14	7.5	298	3.8
比較例5	C	10	16	非晶質	非晶質	5.1	205	7.0

10

20

【0062】

実施例2と比較例2を対比すると、製膜時の磁束密度を高めることにより、キャリア密度が高く低抵抗の透明電極層を有する透明電極付き基板が得られることがわかる。実施例1, 2, 4と比較例3とを対比すると、透明フィルム基材の透明誘電体層上に透明電極層が形成されている場合に、低抵抗化が達成可能であることがわかる。

【0063】

実施例3では、磁束密度が76mTまで高められることにより、実施例2に比して平均結晶粒径が大きくなっている。しかしながら、変動係数には大きな差がみられず、抵抗率も実施例2と実施例3ではほぼ同様であった。このことから、低抵抗化には、結晶粒の平均粒径だけでなく、変動係数も寄与していると考えられる。

30

【0064】

比較例2~4によれば、透明誘電体層が形成されていない場合は、磁束密度を高めても結晶粒径の増大や、結晶粒径の変動係数の増大がみられない。以上の結果から、透明フィルム基材の誘電体層上に所定の磁束密度で非晶質のITO膜が製膜された場合に、加熱結晶化後のITO膜の粒径および粒径の変動係数が増大し、低抵抗の結晶質ITO透明電極層が得られることがわかる。

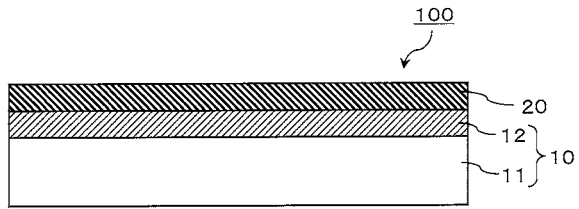
【符号の説明】

【0065】

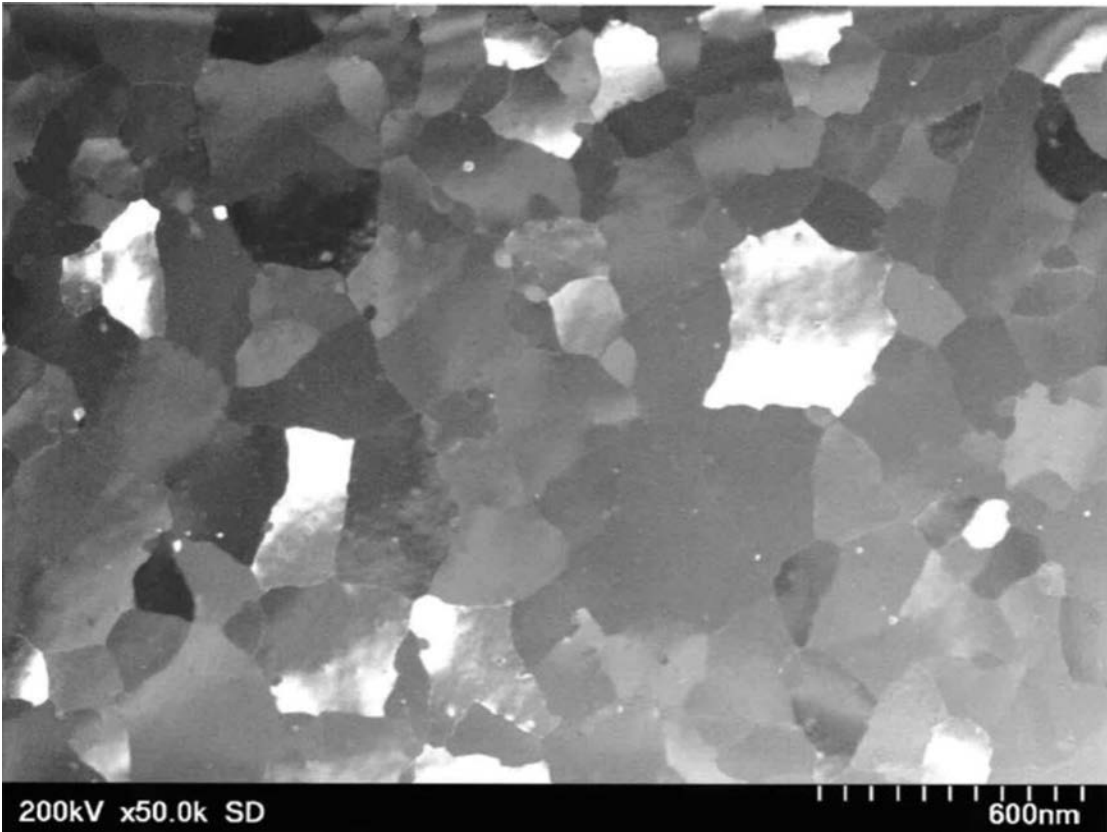
- 10 透明フィルム基材
- 11 透明フィルム
- 12 透明誘電体層
- 20 透明電極層
- 100 透明電極付き基板

40

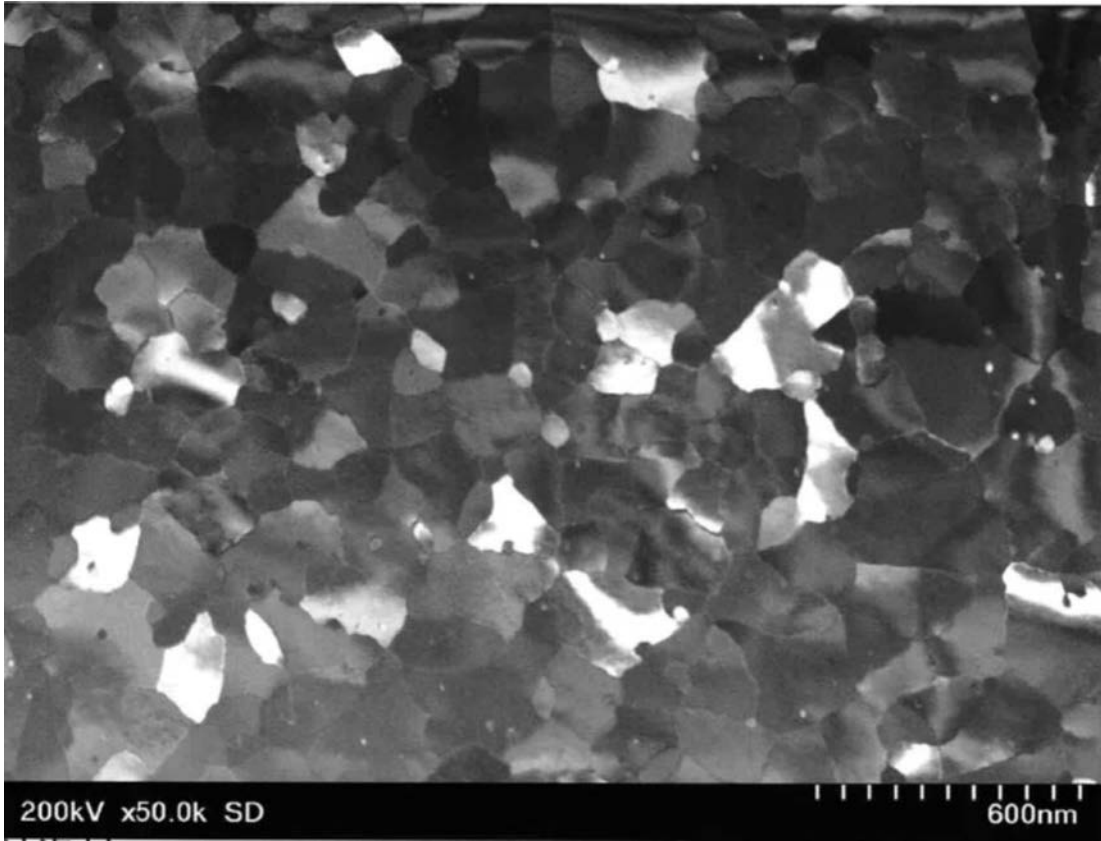
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
H 0 5 B 33/10	(2006.01)	H 0 5 B	33/10	
C 0 1 G 19/00	(2006.01)	C 0 1 G	19/00	A
H 0 1 L 31/04	(2006.01)	H 0 1 L	31/04	M

(72)発明者 口山 崇
大阪府摂津市烏飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内

(72)発明者 檀野 和久
大阪府大阪市北区中之島3丁目2-4 株式会社カネカ内

(72)発明者 山本 憲治
大阪府摂津市烏飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB02 CC12 CC33 CC45 DD17 DD19 DD22 DD46X FF04
FF14 FF15 GG05 GG26 GG28
5F151 CB15 CB24 CB27 FA04 FA24 GA03 GA05 GA06
5G307 FA02 FB01 FC10
5G323 BA02 BB05