

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3749531号

(P3749531)

(45) 発行日 平成18年3月1日(2006.3.1)

(24) 登録日 平成17年12月9日(2005.12.9)

(51) Int. Cl.		F I			
C 2 3 C	14/08	(2006.01)	C 2 3 C	14/08	D
C 2 3 C	14/34	(2006.01)	C 2 3 C	14/34	M
C 2 3 C	14/58	(2006.01)	C 2 3 C	14/58	A
G O 2 F	1/1333	(2006.01)	G O 2 F	1/1333	

請求項の数 1 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2003-306586 (P2003-306586)	(73) 特許権者	000003964 日東電工株式会社
(22) 出願日	平成15年8月29日(2003.8.29)		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(65) 公開番号	特開2005-76069 (P2005-76069A)	(74) 代理人	100079153 弁理士 衿▲ぎ▼元 邦夫
(43) 公開日	平成17年3月24日(2005.3.24)	(72) 発明者	野口 知功 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
審査請求日	平成17年7月14日(2005.7.14)	(72) 発明者	安藤 豪彦 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
早期審査対象出願		(72) 発明者	吉武 秀敏 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電積層体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 有機高分子成型物からなる基板上に In・Sn 複合酸化物からなる透明導電層をスパッタ製膜する工程と、(b) これに続く熱処理工程とにより、基板上に透明導電層を有する透明導電積層体を製造する方法において、上記の(a)、(b)工程を下記のように構成したことを特徴とする透明導電積層体の製造方法。

(a) 工程：

Sn 原子の量が、In 原子と Sn 原子とを加えた重さに対し、1～6重量%であるメタルターゲットまたは酸化物ターゲットを使用し、基板温度 80～150 で真空度が 8×10^{-4} Pa 以下となるまで排気し、これに Ar ガスとともに酸素ガスを導入して、スパッタ製膜することにより、基板上に、Sn 原子の量が、In 原子と Sn 原子とを加えた重さに対し、1～6重量%である In・Sn 複合酸化物からなる、膜厚が 15～30 nm、ホール移動度が $15 \sim 28 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{S}$ 、キャリア密度が $(2 \sim 5) \times 10^{20}$ 個/cm³ であるアモルファスの透明導電層を形成する工程

(b) 工程：

大気中で 80 以下の温度で熱処理することにより、上記の透明導電層をホール移動度が $30 \sim 45 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{S}$ 、キャリア密度が $(2 \sim 7) \times 10^{20}$ 個/cm³ である、完全結晶化している透明導電層に変換する工程

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機高分子成型物からなる基板上にIn・Sn複合酸化物からなる透明導電層を有する透明導電積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

この種の透明導電積層体は、無機エレクトロルミネッセンス素子用透明電極、電磁波シールド用、アナログ・デジタルタッチパネル用透明電極などに、幅広く利用されている。とくに、近年になり、情報インフラの整備と、PDA（パーソナルデジタルアシスタント）に代表される携帯用情報端末の急速な普及により、タッチパネル用途の需要が急速に拡大している。

10

【0003】

これら携帯用情報端末のタッチパネルでは、液晶表示画面上にセットされて、専用ペンで、キーボードの代わりとグラフィック入力ができ、透明入力部の直下にある液晶を表示させることができる。人は、表示した液晶の情報を、透明入力素子であるタッチパネルを通して、認識できる。近年、携帯用情報端末の液晶の画質がきれいになるにつれて、その上にセットされるタッチパネル用透明電極層には、高い透明性などが求められるようになってきている。

【0004】

20

従来、このような用途に用いられる透明導電積層体は、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタ法などの方法で作製されてきたが、制御性や再現性の点より、スパッタ法が最も一般的に採用されている。この方法は、基板上に形成する透明導電層の膜組成と同一の酸化物ターゲットが、In-Sn合金からなるメタルターゲットを使用し、不活性ガス（Arガス）単独か、これと反応性ガス（酸素ガス）とを導入して、基板上にIn・Sn複合酸化物からなる透明導電層をスパッタ製膜するものである。しかし、基板が有機高分子成型物からなる場合、その耐熱性の点より、高い温度で製膜できず、製膜直後はアモルファス膜か一部結晶化した膜となっている。このため、膜の透明性に劣り、黄ばみが強い、加湿熱試験後の抵抗変化が大きいなどの問題があった。

【0005】

30

このような問題を克服するため、有機高分子成型物からなる基板上に結晶膜を形成する手法として、膜中の酸素を少なくして製膜し、その後、大気中の酸素雰囲気下で後加熱することにより、アモルファス膜から結晶膜へ転換させる技術が提案されている（特許文献1参照）。この方法により、膜の透明性が向上し、黄ばみもなく、さらに加湿熱試験後の抵抗変化が小さく、加湿熱信頼性が向上するなどの利点がもたらされる。

【特許文献1】特公平3-15536号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記の後加熱する方法では、短時間では結晶化せず、高温長時間の加熱が必要であり、そのため、基板フィルム中のオリゴマーの発生など品質面での問題により、生産性が悪く、また得られる結晶化膜は比抵抗が低くなりすぎ、そのぶん消費電力が高くなる問題があった。また、基板を位相差板などの光学基板として利用する場合、上記の後加熱により、位相差特性などの光学特性が大きく変化する問題もあった。

40

【0007】

本発明は、上記の事情に照らし、有機高分子成型物からなる基板が十分に耐えられる150以下の基板温度でスパッタ製膜したのち、低温での熱処理を施すことにより、基板上に、生産性や品質面での悪化を伴うことなく、透明性、加湿熱信頼性にすぐれ、また比抵抗が低すぎることはない、さらには位相差特性などの光学特性が熱処理前とほとんど変わらない、完全結晶化した透明導電層を有する透明導電積層体を得ることを目的としてい

50

る。

ここで、上記の「完全結晶化」とは、透過型電子顕微鏡（TEM）観察により結晶化したグレナが全面に存在する状態を指すものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記目的に対し、鋭意検討した結果、有機高分子成型物からなる基板上にIn・Sn複合酸化物からなる透明導電層を、基板の実用的な加熱許容温度である80～150でスパッタ製膜するにあたり、ターゲット中のSnの含有量を低くし、かつ所定の真空度となるまで排気して水分や基板から発生する有機ガスなどの不純物を除去した雰囲気とし、これにArガスとともに酸素ガスを導入して、特定膜厚の透明導電層をスパッタ製膜すると、製膜直後の透明導電層はアモルファス膜となっているが、その後、大気中で80以下の低温で熱処理を施すことにより、生産性や品質面での悪化を伴わずに、上記膜を完全結晶化した膜に容易に変換できることがわかった。

10

【0009】

しかも、上記特定の熱処理により完全結晶化した膜は、そのホール移動度が、熱処理前で $15 \sim 30 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{S}$ であったのが、 $30 \sim 45 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{S}$ と大きくなり、一方、キャリア密度が、熱処理前で $(2 \sim 5) \times 10^{20} \text{ 個} / \text{cm}^3$ であったのが、 $(2 \sim 7) \times 10^{20} \text{ 個} / \text{cm}^3$ とあまり大きく変化しなかった。これに対し、前記従来の特許文献1に提案される、スパッタ製膜後に高温長時間の後加熱処理を施して得られる結晶膜は、ホール移動度が $18 \sim 20 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{S}$ 、キャリア密度が $(5 \sim 9) \times 10^{21} \text{ 個} / \text{cm}^3$ である。

20

【0010】

これを要するに、上記特定の熱処理により完全結晶化した膜は、前記提案の結晶膜に比べて、ホール移動度が2倍程度大きく、キャリア密度が一桁小さいという特異な性状を有している。また、この性状に基づいて、完全結晶化した透明導電層として透明性や加湿熱信頼性にすぐれるうえに、比抵抗が熱処理前（つまりスパッタ製膜直後）の約半分程度の低下にとどまり、前記提案の結晶膜では後加熱処理で比抵抗が一桁以上低下するのに比べて、比抵抗の過度な低下が防がれ、消費電力の増加を抑制できるものであることもわかった。

30

さらに、上記特定の熱処理、つまり80以下の低温の熱処理によれば、位相差板などの光学基板として利用する場合に、位相差特性などの光学特性に大きな変化がみられない、すぐれた光学特性を維持できることもわかった。

【0011】

本発明は、以上の知見をもとにして、完成されたものである。

すなわち、本発明は、(a)有機高分子成型物からなる基板の上にIn・Sn複合酸化物からなる透明導電層をスパッタ製膜する工程と、(b)これに続く熱処理工程とにより、基板上に透明導電層を有する透明導電積層体を製造する方法において、上記の(a)、(b)工程を下記のように構成したことを特徴とする透明導電積層体の製造方法に係るものである。

40

(a)工程：

Sn原子の量が、In原子とSn原子とを加えた重さに対し、1～6重量%であるメタルターゲットまたは酸化物ターゲットを使用し、基板温度80～150で真空度が $8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下となるまで排気し、これにArガスとともに酸素ガスを導入して、スパッタ製膜することにより、基板上に、Sn原子の量が、In原子とSn原子とを加えた重さに対し、1～6重量%であるIn・Sn複合酸化物からなる、膜厚が15～30nm、ホール移動度が $15 \sim 28 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{S}$ 、キャリア密度が $(2 \sim 5) \times 10^{20} \text{ 個} / \text{cm}^3$ であるアモルファスの透明導電層を形成する工程

50

(b) 工程：

大気中で 80 以下の温度で熱処理することにより、上記の透明導電層をホール移動度が $30 \sim 45 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{S}$ 、キャリア密度が $(2 \sim 7) \times 10^{20}$ 個 / cm^3 である、完全結晶化している透明導電層に変換する工程

【発明の効果】

【0012】

このように、本発明は、有機高分子成型物からなる基板上に $\text{In} \cdot \text{Sn}$ 複合酸化物からなる透明導電層を、基板の実用的な加熱許容温度でスパッタ製膜するにあたり、ターゲット中の Sn の含有量を低くし、かつ所定の真空度となるまで排気して水分や基板から発生する有機ガスなどの不純物を除去した雰囲気とし、これに Ar ガスとともに酸素ガスを導入して、膜厚が $15 \sim 30 \text{ nm}$ となるようにスパッタ製膜したことにより、その後、特定条件下での熱処理を施すことで、生産性や品質面での悪化を伴わず、透明性、加湿熱信頼性にすぐれ、また比抵抗が低すぎることはない、さらには位相差特性などの光学特性の変動のない、完全結晶化した透明導電層を有する透明導電積層体を得ることができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明に用いられる基板は、有機高分子成型物からなるものであり、とくに、透明性や耐熱性にすぐれたものが好ましい。このような有機高分子には、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系高分子、ポリオレフィン系高分子、ノルボルネン系高分子、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレートなどの単一成分の高分子、共重合高分子、エポキシ系高分子などがある。これら有機高分子のフィルム状物、シート状物、その他の成型物が用いられる。この成型物は、必要により、アンダーコートや背面コートしたものであってもよい。また、これらの基板には、液晶モノマーや液晶ポリマーなどからなる複屈折層を形成したものであってもよい。

20

【0014】

本発明では、まず、(a) 工程として、上記の基板上に $\text{In} \cdot \text{Sn}$ 複合酸化物からなる透明導電層をスパッタ製膜する。この製膜には、DC 電源を用いた標準的なマグネトロンスパッタ法だけでなく、RF スパッタ法、RF + DC スパッタ法、パルススパッタ法、デュアルマグネトロンスパッタ法などの種々のスパッタ法を採用できる。また、このようなスパッタ製膜に際し、上記基板に熱的ダメージを与えないように、基板温度は $80 \sim 150$ の範囲内とする。この範囲内でより高い基板温度を選択することにより、製膜される透明導電層の結晶化に好結果を得ることができるが、通常は、 100 程度とするのがよい。

30

【0015】

本発明に用いられるスパッタターゲットは、 Sn 原子の量が、 In 原子と Sn 原子とを加えた重さに対し、 $1 \sim 6$ 重量%、好ましくは $2 \sim 5$ 重量%であるメタルターゲット ($\text{In} - \text{Sn}$ ターゲット) または酸化物ターゲット ($\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ ターゲット) である。 Sn の添加は膜の耐久性などの信頼性の向上に寄与するが、結晶化については In_2O_3 が一番結晶化しやすく、 Sn は In_2O_3 結晶格子に取り込まれる量以外は不純物的な働きをし、結晶化を妨げる。このため、 Sn の量は上記範囲内に抑える必要がある。

40

【0016】

このようなターゲットを用いたスパッタ製膜にあたり、まず、スパッタ装置内を真空度が $8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下となるまで排気して、装置内の水分や基板から発生する有機ガスなどの不純物を取り除いた雰囲気とする。製膜中の水分や有機ガスの存在は、製膜中に発生するダングリングボンドを終結させ、結晶成長を妨げるからである。

【0017】

50

つぎに、このように排気したスパッタ装置内に、不活性ガスであるArガスとともに、反応性ガスである酸素ガスを導入して、スパッタ製膜を行う。その際、スパッタ製膜時の透明導電層の膜厚は、15～30nmとすべきであり、とくに好ましくは20～25nmとするのがよい。膜厚が15nm未満では、後の工程での熱処理により結晶化させにくく、30nmを超えると、上記熱処理で比抵抗が下がりすぎ、タッチパネルの電極用として消費電力が増大しやすい。

【0018】

このように基板上にスパッタ製膜される透明導電層は、Sn原子の量が、In原子とSn原子とを加えた重さに対し、1～6重量%であるIn・Sn複合酸化物からなる、膜厚が15～30nmのアモルファス膜で、ホール移動度が $15 \sim 28 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{S}$ 、キャリア密度が $(2 \sim 5) \times 10^{20} \text{ 個} / \text{cm}^3$ である。

10

【0019】

本発明の透明導電積層体は、これをタッチパネル用などに利用する場合、酸によるパターンエッチング加工が施される。このパターンエッチング加工は、上記スパッタ製膜直後の段階、つまり、熱処理前の段階で行われる。熱処理後には完全結晶化してエッチング加工が難しくなるが、熱処理前ではアモルファス膜のため、エッチング加工を容易に行うことができる。

【0020】

本発明においては、つぎに、(b)工程として、上記スパッタ製膜後の透明導電層に対し、低温での熱処理として、大気中において、適宜の乾燥機などを用いて、80以下の温度で加熱処理を施す。ここで、加熱温度と加熱時間との関係は、たとえば、下記の表1に示されるような関係を有しているのが望ましい。

20

【0021】

表1

加熱温度 ()	加熱時間 (時間)	
	最大値	最小値
110	22.2	2
100	47	3.4
90	99.5	5.6
80	210.7	9.2
70	446	15.1
60	944.3	24.9
50	1999	41
40	4231.9	67.7
30	8958.9	111.6

30

40

【0022】

上記の表1に示されるような加熱温度と加熱時間を選択することにより、生産性や品質

50

面での悪化を伴うことなく、完全結晶化した膜に変換できる。すなわち、加熱時間を適正に選択することで、80 以下の低温で熱処理しても、上記効果を奏することができ、この場合、光学基板として位相差特性などの光学特性に関し、熱処理前と変わらない良好な特性を維持させることができる。

【0023】

本発明では、上記(b)工程での熱処理にて、(a)工程でのスパッタ製膜後のアモルファス膜が完全結晶化した膜に変換され、ホール移動度は $30 \sim 45 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{S}$ と大きな値となり、キャリア密度は熱処理前とそれほど変わらない $(2 \sim 7) \times 10^{20} \text{ 個} / \text{cm}^3$ の値となる。このホール移動度は、前記提案の結晶化膜に比べて2倍程度大きい値であり、またキャリア密度は、前記提案の結晶化膜に比べて一桁ほど小さい値である。

10

【0024】

一般に、 $\text{In} \cdot \text{Sn}$ 複合酸化物からなる透明導電層のキャリア電子の発生するドナーには、 In_2O_3 蛍石結晶格子の酸素欠乏状態部分と、 In 原子サイトに Sn 原子が置換する部分とがあると言われている。

本発明では、 Sn のドーブ量を少なくしているため、 In 原子サイトに Sn 原子が置換する量が少なく、これがキャリア密度を小さくする原因となっているものと考えられる。また、本発明では、不純物として働く余分の Sn とさらに水分などが少ないため、低温短時間の熱処理にもかかわらず、結晶が大きく成長し、これがホール移動度を大きくさせる原因となっているものと考えられる。

20

【0025】

このように、上記熱処理後の透明導電層は、有機高分子成型物からなる基板上に設けられる透明導電層としては、これまで報告されたことのない、新規なホール移動度とキャリア密度を持つ特異的な性状を示すものであって、とくに非常に良好に結晶成長した、完全結晶化膜であるということが出来る。

【0026】

このため、上記熱処理後の透明導電層は、 550 nm の光透過率が、熱処理前に比べて $1.5 \sim 4\%$ 程度向上した、すぐれた透明性を示し、とくに、 550 nm より低波長側の透過率の向上が顕著で、黄ばみなどの現象を呈することがなく、また加湿熱試験での抵抗変化が小さく、加湿熱信頼性にもすぐれている。また、比抵抗は、熱処理前の約半分程度となり、熱処理による比抵抗の低下率が少ないため、タッチパネルの電極用として消費電力の増大を抑制できる。

30

【0027】

さらに、基板が位相差板などの光学基板である場合、上記(b)工程での熱処理が80 以下の低温で行われることにより、熱処理による位相差特性などの光学特性の大きな変化がみられず、熱処理前と変わらない、すぐれた光学特性を維持できる。また、たとえば、基板上に液晶性材料を設けたものであっても、この液晶性材料が熱処理中に悪影響を受けることもなく、良好な品質を維持できる。

40

【0028】

以下に、本発明の実施例を記載し、より具体的に説明する。また、以下の実施例中には、対応する比較例を記載し、本発明の方法と従来の方法とを対比して、説明する。

なお、以下に記載の実施例1, 2のうち、「実施例1」が本発明の特許請求の範囲に含まれる透明導電積層体の製造方法の例を示したものであり、「実施例2」は本発明の特許請求の範囲に含まれない参考例として示したものである。

50

【実施例 1】

【0029】

平行平板型の巻き取り式マグネトロンスパッタ装置に、ターゲット材料としてIn-Snメタルターゲット(Sn原子の量が、In原子とSn原子とを加えた重さに対して、3重量%)を装着し、また基板として厚さ23 μ mのポリエチレンテレフタレート(以下、PETという)フィルムを装着し、巻き取りながら、脱水、脱ガスを行い、真空度が 8×10^{-4} Paとなるまで排気した。

この状態で、5 KwのDC反応性スパッタ法により、基板の加熱温度を110とし、Arガスを600 sccm導入するとともに、PEM(プラズマエミッションモニター)により、ArガスのみでのInのプラズマ発光強度を90に設定後、酸素ガス導入後の上記発光強度が35となるように、酸素ガス導入量を自動のピエゾバルブで開閉調整して、膜質を調整しながら、スパッタ製膜した。

【0030】

このようにしてPETフィルムからなる基板上に透明なIn-Sn複合酸化物(以下、ITOという)からなる膜厚が20 nmの透明導電層を形成した。つぎに、この透明導電層に対し、70で48時間加熱する熱処理を施し、透明導電積層体を作製した。この積層体について、透過型電子顕微鏡(TEM)(倍率25,000倍)により、透明導電層を観察したところ、完全結晶化したITO膜が形成されていることがわかった。

【0031】

また、この透明導電積層体について、ホール測定効果により、熱処理前(スパッタ製膜直後)および熱処理後のホール移動度とキャリア密度とを測定した。この測定には、パイオラッド社製の「HL5500PC」測定器を使用した。さらに、熱処理前後の抵抗値、550 nmの光透過率および5% HCl水溶液浸漬5分後の抵抗値を測定した。結果は、表2に示されるとおりであった。

【0032】

表 2

	熱処理前	70, 48時間 熱処理後
ホール移動度 (cm ² / V · S)	21.2	36.9
キャリア密度 (個 / cm ³)	3.7×10^{20}	2.9×10^{20}
抵抗値 (/)	450	265
光透過率 (%)	86	87.5
5% HCl水溶液浸漬5分後の抵抗値 (/)		265

【0033】

上記の結果から明らかなように、本来結晶化しにくい20 nmという薄い膜厚にもかかわらず、70で48時間という低温の熱処理によって、良好に結晶化し、550 nmの光透過率が熱処理前に比べて1.7%向上している。また、熱処理後の抵抗値の低下は、熱処理前の約半分に抑えられており、熱処理により、抵抗値が低くなりすぎるとい心配もない。

10

20

30

40

50

また、熱処理前では、5% HCl 水溶液浸漬5分後の抵抗値が となっているように、酸によるエッチング加工を容易に行うことができるが、熱処理後では、同浸漬後の抵抗値に全く変化がみられなくなっており、酸によるエッチング加工が難しくなる、換言すれば、酸に対して安定となっている。

なおまた、上記の試験とは別に、熱処理後の透明導電積層体につき、60 , 90% RH 下で500時間の加湿熱試験を行ってみたところ、試験前の初期抵抗値(265 /)に対する抵抗変化率は1.1倍に抑えられており、加湿熱信頼性にもすぐれていることがわかった。

【0034】

比較例1

ターゲット材料を、In-Snメタルターゲット(Sn原子の量が、In原子とSn原子とを加えた重さに対して、10重量%)に変えた以外は、実施例1と同様にスパッタ製膜して、PETフィルムからなる基板上に膜厚が20nmのITO膜からなる透明導電層を形成した。つぎに、この透明導電層に対し、70 で24時間加熱する熱処理を施して、透明導電積層体を作製した。

【0035】

この透明導電積層体について、前記と同様にして、熱処理前(スパッタ製膜直後)および熱処理後のホール移動度とキャリア密度とを測定した。また、熱処理前後の抵抗値、550nmの光透過率および5% HCl 水溶液浸漬5分後の抵抗値を測定した。これらの結果は、表3に示されるとおりであった。

【0036】

表3

	熱処理前	70 , 24時間 熱処理後
ホール移動度 (cm ² / V · S)	18.0	28.0
キャリア密度 (個 / cm ³)	3.5 × 10 ²⁰	3.2 × 10 ²⁰
抵抗値 (/)	500	400
光透過率 (%)	86.0	86.5

5% HCl 水溶液浸漬5分後
の抵抗値 (/)

【0037】

上記の結果から明らかなように、熱処理前後で光透過率の向上はあまりみられず、5% HCl 水溶液浸漬5分後の抵抗値が熱処理後でも となり、酸によるエッチング加工は行えるものの、そのぶん酸に対する安定性に劣っていた。

なお、上記の試験とは別に、前記と同様にして、熱処理後の透明導電積層体について、加湿熱試験を行ってみたところ、試験前の初期抵抗値に対する抵抗変化率は1.5倍となり、実施例1に比べて、加湿熱信頼性に劣っていた。

【実施例2】

【0038】

平行平板型の巻き取り式マグネトロンスパッタ装置に、ターゲット材料として、In-Sn酸化物ターゲット(Sn原子の量が、In原子とSn原子とを加えた重さに対して、

10

20

30

40

50

4.7重量%)を装着し、また基板としてポリカーボネートを160で一軸延伸し550nmの波長に対し137nmの位相を持つ厚さが50μmのポリカーボネートフィルムを装着し、巻き取りながら、脱水、脱ガスを行い、真空度が 5×10^{-3} Paとなるまで排気した。

この状態で、5KwのDC反応性スパッタ法により、基板の加熱温度を100とし、Arガスを600sccm導入するとともに、マスフローコントローラにより、酸素ガス導入量を、所定の抵抗値となるように調整しながら、スパッタ製膜した。

【0039】

このようにしてポリカーボネートフィルムからなる基板上に透明なITO膜からなる膜厚が20nmの透明導電層を形成した。つぎに、この透明導電層に対して、70で24時間加熱する熱処理を施して、透明導電積層体を作製した。この積層体について、透過型電子顕微鏡により、その透明導電層を観察したところ、完全結晶化したITO膜が形成されていることがわかった。

【0040】

また、この透明導電積層体について、前記と同様にして、熱処理前(スパッタ製膜直後)および熱処理後のホール移動度とキャリア密度とを測定した。また、熱処理前後の抵抗値、550nmの光透過率、5% HCl水溶液浸漬5分後の抵抗値および面内位相差(n_d)を測定した。なお、面内位相差(n_d)は、自動複屈折計(王子計測機器社製の商品名「KOBRA 21ADH」)により、550nmによる位相差を測定したものである。これらの結果は、表4に示されるとおりであった。

【0041】

表4

	熱処理前	70, 24時間 熱処理後
ホール移動度 ($\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{S}$)	26.1	31.5
キャリア密度 (個 / cm^3)	4.7×10^{20}	5.7×10^{20}
抵抗値 (/)	290	200
光透過率 (%)	86	87
5% HCl水溶液浸漬5分後の抵抗値 (/)		200
n_d (at 550nm)	137	136

【0042】

上記の結果から明らかなように、面内位相差以外の特性については、光透過率が熱処理前に比べて約1.2%向上する程度で、他は実施例1とほぼ同様であった。また、面内位相差については、熱処理後でも、熱処理前の位相差と比べ大きな変化はみられず、熱処理前とほとんど変わらない値であった。

なおまた、上記の試験とは別に、前記と同様にして、熱処理後の透明導電積層体について、加湿熱試験を行ってみたところ、実施例1とほぼ同様に、すぐれた加湿熱信頼性を有していることがわかった。

【0043】

比較例 2

ターゲット材料を、In-Sn 酸化物ターゲット (Sn 原子の量が、In 原子と Sn 原子とを加えた重さに対して、9.5 重量%) に変え、かつ真空度が 5×10^{-3} Pa となるまで排気し、また酸素ガス導入量を所定の抵抗値となるように調整しながら、実施例 2 と同様にスパッタ製膜して、ポリカーボネートフィルムからなる基板上にITO 膜からなる透明導電層を形成した。つぎに、この透明導電層に対して、70 で 24 時間加熱する熱処理を施して、透明導電積層体を作製した。

【0044】

この透明導電積層体について、前記と同様にして、熱処理前 (スパッタ製膜直後) および熱処理後のホール移動度とキャリア密度とを測定した。また、熱処理前後の抵抗値、550 nm の光透過率、5% HCl 水溶液浸漬 5 分後の抵抗値および面内位相差 (n_d) を測定した。これらの結果は、表 5 に示されるとおりであった。

【0045】

表 5

	熱処理前	70 , 24 時間 熱処理後	
ホール移動度 ($\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{S}$)	20	27	
キャリア密度 (個 / cm^3)	2.9×10^{20}	2.6×10^{20}	20
抵抗値 (/)	550	400	
光透過率 (%)	86	86.5	
5% HCl 水溶液浸漬 5 分後 の抵抗値 (/)			
n_d [at 550 nm]	137	136	30

【0046】

上記の結果から明らかなように、熱処理前後で光透過率の向上はあまりみられず、5% HCl 水溶液浸漬 5 分後の抵抗値が熱処理後でも となり、酸によるエッチング加工は行えるものの、そのぶん酸に対する安定性に劣っていた。

また、上記の試験とは別に、前記と同様にして、熱処理後の透明導電積層体について、加湿熱試験を行ってみたところ、試験前の初期抵抗値 (400 /) に対する抵抗変化率は 2.0 倍となり、実施例 2 に比べて、加湿熱信頼性に劣っていた。

フロントページの続き

(72)発明者 菅原 英男
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

審査官 真々田 忠博

(56)参考文献 特開平01-100260(JP,A)
特開平08-064034(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 14/08、14/34、14/58