

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6870332号
(P6870332)

(45) 発行日 令和3年5月12日(2021.5.12)

(24) 登録日 令和3年4月19日(2021.4.19)

(51) Int.Cl.	F I	
C 2 3 C 14/14 (2006.01)	C 2 3 C	14/14 D
C 2 3 C 14/08 (2006.01)	C 2 3 C	14/08 K
C 2 3 C 14/06 (2006.01)	C 2 3 C	14/06 N
H O 1 B 5/14 (2006.01)	H O 1 B	5/14 A
H O 1 B 1/02 (2006.01)	H O 1 B	5/14 B

請求項の数 7 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-3349 (P2017-3349)	(73) 特許権者	000006264
(22) 出願日	平成29年1月12日 (2017.1.12)		三菱マテリアル株式会社
(65) 公開番号	特開2017-137572 (P2017-137572A)		東京都千代田区丸の内三丁目2番3号
(43) 公開日	平成29年8月10日 (2017.8.10)	(74) 代理人	100149548
審査請求日	令和1年9月25日 (2019.9.25)		弁理士 松沼 泰史
(31) 優先権主張番号	特願2016-14703 (P2016-14703)	(74) 代理人	100175802
(32) 優先日	平成28年1月28日 (2016.1.28)		弁理士 寺本 光生
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(74) 代理人	100142424
			弁理士 細川 文広
		(74) 代理人	100140774
			弁理士 大浪 一徳
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層透明導電膜、積層配線膜及び積層配線膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A g または A g 合金よりなる A g 膜と、前記 A g 膜の両面に配置された透明導電酸化物膜と、を有し、

前記透明導電酸化物膜は、Z n , G a , Y 及び S n を含む酸化物からなり、前記透明導電酸化物膜中に含まれる全金属元素の原子割合が、G a ; 0 . 9 原子%以上 2 6 . 1 原子%以下、Y ; 0 . 2 原子%以上 9 . 5 原子%以下、S n ; 0 . 1 原子%以上 4 . 7 原子%以下、残 Z n とされていることを特徴とする積層透明導電膜。

【請求項2】

前記 A g 膜は、C u , S n , S b , T i , M g , Z n , G e , I n , A l , G a , P d , A u , P t , B i , M n , S c , Y , N d , S m , E u , G d , T b , E r のうちの1種又は2種以上を合計で 0 . 2 原子%以上 1 0 . 0 原子%以下含有し、残部が A g 及び不可避不純物からなる A g 合金で構成されていることを特徴とする請求項1に記載の積層透明導電膜。

【請求項3】

前記 A g 膜の厚さが 1 0 n m 以下とされていることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の積層透明導電膜。

【請求項4】

波長 4 0 0 ~ 8 0 0 n m の可視光域の平均透過率が 8 5 % 以上、シート抵抗値が 1 0 / 以下であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の積層透明

導電膜。

【請求項 5】

請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載の積層透明導電膜からなり、配線パターンを有することを特徴とする積層配線膜。

【請求項 6】

請求項 5 に記載された積層配線膜の製造方法であって、

基材の成膜面に、前記 A g 膜及び前記透明導電酸化物膜を含む前記積層透明導電膜を成膜する積層透明導電膜成膜工程と、

前記積層透明導電膜の上に配線パターン状のレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

前記レジスト膜が形成された前記積層透明導電膜に対して、リン酸、酢酸を含む酸性の混合液をエッチャントに用いて、エッチングを一括して行うエッチング工程と、

エッチング後に前記レジスト膜を除去するレジスト膜除去工程と、を備えていることを特徴とする積層配線膜の製造方法。

【請求項 7】

請求項 5 に記載された積層配線膜の製造方法であって、

基材の成膜面に配線パターンの反転パターン状のレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

前記レジスト膜が形成された前記基材の成膜面に、前記 A g 膜及び前記透明導電酸化物膜を含む前記積層透明導電膜を成膜する積層透明導電膜成膜工程と、

前記レジスト膜を除去するレジスト膜除去工程と、を備えていることを特徴とする積層配線膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えばディスプレイあるいはタッチパネル等の透明電極膜として使用可能な積層透明導電膜、この積層透明導電膜からなる積層配線膜及び積層配線膜の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

液晶ディスプレイ、有機 EL ディスプレイ、及び、タッチパネル等においては、透明電極膜として、例えば特許文献 1 - 4 に示すような透明導電膜が提供されている。この透明導電膜には、可視光域の光の透過率が高く、かつ、電気抵抗の低いものが要求される。

【0003】

ここで、特許文献 1 においては、透明導電膜として、透明導電酸化物の一種である ITO ($In_2O_3 + Sn$) からなる ITO 膜が用いられているが、この ITO 膜において電気抵抗を低くするためには、膜厚を厚く形成する必要があるため、可視光域の透過率が低下してしまう。よって、高い透過率と低い電気抵抗を両立することが困難であった。

【0004】

また、特許文献 2 においては、Cu などのメタルメッシュ材が用いられているが、このメタルメッシュ材において電気抵抗を低くするためには、メタル部分の幅を広くする必要があり、やはり透過率が低下してしまうといった問題があった。また、光の反射によってメタルメッシュ材が視認されるおそれがあることから、メタルメッシュ材の表面に黒色化膜等を形成する必要がある。

【0005】

特許文献 3, 4 には、A g 膜と透明導電酸化物膜とを積層した積層透明導電膜が提案されている。この積層透明導電膜においては、A g 膜によって導電性が確保されていることから、電気抵抗を低くするために透明導電酸化物膜を厚く形成する必要がなくなり、比較的高い透過率を得ることが可能となる。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2008-310550号公報

【特許文献2】特開2006-344163号公報

【特許文献3】特開昭63-110507号公報

【特許文献4】特開平09-232278号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところで、最近では、ディスプレイあるいはタッチパネル等においては、配線及び透明電極の微細化がさらに進められており、さらに、大画面化によって配線及び透明電極の長さが長くなってきており、透明電極として、従来にも増して電気抵抗が低く、かつ、可視光域の透過率に優れた透明導電膜が求められている。

10

ここで、特許文献3、4に記載された積層透明導電膜において、さらなる電気抵抗の低下及び透過率の向上を図るためには、Ag膜の膜厚を薄くする必要がある。しかしながら、単にAg膜を薄くした場合には、Agが凝集しやすくなり、このAgの凝集によって表面プラズモン吸収が発生し、透過率が大幅に低下してしまうといった問題があった。また、Agの凝集によってAg膜が不連続膜となるため、電気抵抗も増加して導電性が低下してしまうといった問題があった。

【0008】

20

また、透明導電酸化物膜の水分に対するバリア性が低いと、湿度の高い環境下で水分がAg膜にまで到達し、Ag膜においてAgの凝集が促進され、透過率及び導電性が低下してしまうおそれがあった。

さらに、上述の積層透明導電膜を配線膜として使用するためには、積層透明導電膜に対して配線パターンを形成する必要がある。この場合、レジスト膜を形成して配線パターンを形成した後、このレジスト膜を除去することになる。レジスト膜を除去する際には、アルカリ性のレジスト除去液を用いるが、従来の積層透明導電膜においては、耐アルカリ性が不十分であって、レジスト膜を除去する際に、積層透明導電膜の特性が劣化してしまうといった問題があった。

【0009】

30

この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、透過率が十分に高く、かつ、電気抵抗が十分に低く、耐環境性及び耐アルカリ性に優れた積層透明導電膜、この積層透明導電膜からなる積層配線膜及び積層配線膜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】

【0010】

上記課題を解決するために、本発明の積層透明導電膜は、AgまたはAg合金よりなるAg膜と、前記Ag膜の両面に配置された透明導電酸化物膜と、を有し、前記透明導電酸化物膜は、Zn、Ga、Y及びSnを含む酸化物からなり、前記透明導電酸化物膜中に含まれる全金属元素の原子割合が、Ga；0.9原子%以上26.1原子%以下、Y；0.2原子%以上9.5原子%以下、Sn；0.1原子%以上4.7原子%以下、残Znとされていることを特徴とする。

40

【0011】

本発明の積層透明導電膜によれば、Ag膜の両面にZn、Ga、Y及びSnを含む酸化物からなる透明導電酸化物膜が形成されているので、下面の透明導電酸化物膜によって、Ag膜の濡れ性が向上することになり、Ag膜を薄く形成した場合であってもAg膜におけるAgの凝集を抑制することができる。また、上述の透明導電酸化物膜は、耐環境性（高温高湿下環境における耐久性）に優れていることから、湿度の高い環境下で使用した場合であっても、Ag膜の上面に形成された透明導電酸化物膜によって、Ag膜への水分の侵入を抑制でき、Agの凝集を抑制することができる。よって、透過率が十分に高く、かつ、電気抵抗が十分に低い透明導電酸化物膜を提供することができる。

50

さらに、リン酸、酢酸を含む酸性の混合液をエッチャントとして使用した場合には、Ag膜と透明導電酸化物膜とのエッチング速度の差が小さく、この積層透明導電膜を一括エッチングしても精度良く配線パターンを形成することができる。

また、この透明導電酸化物膜は耐アルカリ性が高いので、配線パターンを形成する際、アルカリ性のレジスト除去液を用いてレジスト膜を除去しても、積層透明導電膜の特性の劣化を抑制することができる。

【0012】

また、透明導電酸化物膜中に含まれる全金属元素におけるGaの含有量が0.9原子%以上26.1原子%以下の範囲内とされているので、電気抵抗の増加を抑制することができる。また、Yの含有量が0.2原子%以上9.5原子%以下の範囲内とされているので、電気抵抗の増加を抑制しつつ耐アルカリ性を向上させることができる。さらに、Snの含有量が0.1原子%以上4.7原子%以下の範囲内とされているので、電気抵抗の増加を抑制しつつ耐環境性を向上させることができる。

10

【0013】

また、本発明の積層透明導電膜においては、前記Ag膜は、Cu, Sn, Sb, Ti, Mg, Zn, Ge, In, Al, Ga, Pd, Au, Pt, Bi, Mn, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Erのうちの1種又は2種以上を合計で0.2原子%以上10.0原子%以下含有し、残部がAg及び不可避不純物からなるAg合金で構成されていることが好ましい。

この場合、Cu, Sn, Sb, Ti, Mg, Zn, Ge, In, Al, Ga, Pd, Au, Pt, Bi, Mn, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Erのうちの1種又は2種以上を含有しているので、Ag膜の凝集がさらに抑制されることになり、Ag膜を10nm以下に極めて薄く形成しても、連続膜とすることができる。

20

【0014】

さらに、本発明の積層透明導電膜においては、前記Ag膜の厚さが10nm以下とされていることが好ましい。

この場合、Ag膜の厚さが10nm以下とされているので、透過率を向上させることができる。また、Ag膜の両面に上述の透明導電酸化物膜が形成されているので、Ag膜の厚さが10nm以下としても、Agの凝集がなく連続膜となるため、電気抵抗を低くすることができる。

30

【0015】

また、本発明の積層透明導電膜においては、波長400~800nmの可視光域の平均透過率が85%以上、シート抵抗値が10 Ω /以下であることが好ましい。

この場合、可視光域の平均透過率が85%以上、かつ、シート抵抗値が10 Ω /以下とされているので、十分に高い透過率及び十分に低い電気抵抗を有しており、微細化された透明電極膜又は透明配線膜として使用することができる。

【0016】

本発明の積層配線膜は、上述の積層透明導電膜からなり、配線パターンを有することを特徴とする。

本発明の積層配線膜によれば、上述の積層透明導電膜からなることから、低い電気抵抗と高い透過率を有する。

40

【0017】

本発明の積層配線膜の製造方法は、上述の積層配線膜の製造方法であって、基材の成膜面に、前記Ag膜及び前記透明導電酸化物膜を含む前記積層透明導電膜を成膜する積層透明導電膜成膜工程と、前記積層透明導電膜の上に配線パターン状のレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、前記レジスト膜が形成された前記積層透明導電膜に対して、リン酸、酢酸を含む酸性の混合液をエッチャントに用いて、エッチングを一括して行うエッチング工程と、エッチング後にアルカリ性のレジスト除去液で前記レジスト膜を除去するレジスト膜除去工程と、を備えていることを特徴とする。

【0018】

50

この構成の積層配線膜の製造方法によれば、リン酸、酢酸を含む酸性の混合液をエッチャントとして使用した場合に、A g膜と透明導電酸化物膜とのエッチング速度の差が小さいことから、この積層透明導電膜を一括エッチングしても、A g膜のオーバーエッチングや透明導電酸化物膜の残渣等が発生することが抑制でき、精度良く配線パターンを形成することができる。また、Yの添加によって透明導電酸化物膜の耐アルカリ性が向上しているので、レジスト膜除去工程において、アルカリ性のレジスト除去液を用いてレジスト膜を除去しても、積層配線膜の特性の劣化を抑制することができる。

【0019】

また、本発明の積層配線膜の製造方法は、上述の積層配線膜の製造方法であって、基材の成膜面に配線パターンの反転パターン状のレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、前記レジスト膜が形成された前記基材の成膜面に、前記A g膜及び前記透明導電酸化物膜を含む前記積層透明導電膜を成膜する積層透明導電膜成膜工程と、前記レジスト膜を除去するレジスト膜除去工程と、を備えていることを特徴とする。

10

【0020】

この構成の積層配線膜の製造方法によれば、基材の成膜面にレジスト膜を配線パターンの反転パターン状に形成し、前記レジスト膜が形成された前記基材の成膜面に前記積層透明導電膜を成膜している。これにより、前記積層透明導電膜を成膜した後に、レジスト膜を基材から除去すると、レジスト膜が形成されていなかった領域にのみ前記積層透明導電膜が残存し、配線パターンを有する積層配線膜を形成することが可能となる。このため、エッチング工程を行う必要がなく、配線パターンを精度良く形成することができる。また、Yの添加によって透明導電酸化物膜の耐アルカリ性が向上しているので、レジスト膜除去工程において、アルカリ性のレジスト除去液を用いてレジスト膜を除去しても、積層配線膜の特性の劣化を抑制することができる。

20

【発明の効果】

【0021】

本発明の積層透明導電膜によれば、透過率が十分に高く、かつ、電気抵抗が十分に低く、耐環境性及び耐アルカリ性に優れた積層透明導電膜、この積層透明導電膜からなる積層配線膜及び積層配線膜の製造方法を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本発明の実施形態の積層透明導電膜の一部拡大断面図である。

【図2】本発明の実施形態の積層配線膜の一部拡大断面図である。

【図3】本発明の実施形態の積層配線膜の製造方法を示すフロー図である。

【図4】図3に示す積層配線膜の製造方法の説明図である。

【図5】本発明の他の実施形態の積層配線膜の製造方法を示すフロー図である。

【図6】図5に示す積層配線膜の製造方法の説明図である。

【図7】エッチングによるパターンニング試験後の結果の一例を示す観察写真である。(a)が本発明例4、(b)が比較例12である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下に、本発明の実施形態である積層透明導電膜について、添付した図を参照して説明する。

本実施形態における積層透明導電膜10は、各種ディスプレイ及びタッチパネルの透明電極膜として使用されるものであり、特に、タブレットサイズ以上の静電容量タイプのタッチパネルにおいて使用されるものとされている。

【0024】

本実施形態である積層透明導電膜10を図1に示す。この積層透明導電膜10は、例えば基板20の一面に下地層として成膜された第1透明導電酸化物膜11と、この第1透明導電酸化物膜11上に成膜されたA g膜12と、このA g膜12上に成膜された第2透明導電酸化物膜13と、を備えている。なお、基板20としては、例えばガラス基板、樹脂

30

40

50

フィルム等を用いることができる。

【0025】

そして、本実施形態においては、積層透明導電膜10は、波長400～800nmの可視光域の平均透過率が85%以上、シート抵抗値が10 / 以下とされている。

なお、積層透明導電膜10の波長400～800nmの可視光域の平均透過率は85%以上であることが好ましく、86%以上であることがさらに好ましい。また、積層透明導電膜10のシート抵抗値は10 / 以下であることが好ましく、5 / 以下であることがさらに好ましい。

【0026】

Ag膜12は、Ag又はAg合金で構成されている。Ag膜12を構成するAg又はAg合金としては、純度が99.9質量%以上の純Ag、あるいは、Cu, Sn, Sb, Zn, Ge, In, Al, Ga, Ti, Mg, Pd, Au, Pt, Bi, Mn, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er等の添加元素を含むAg合金であってもよい。なお、添加元素の含有量は、Ag膜12の吸収率の増加（透過率の低下）及び電気抵抗の増加を抑制する観点から、10.0原子%以下に制限することが望ましく、2.0原子%以下であることがさらに好ましい。

10

なお、本実施形態では、Cu, Sn, Sb, Zn, Ge, In, Al, Ga, Ti, Mg, Pd, Au, Pt, Bi, Mn, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Erのうちの1種又は2種以上を合計で0.2原子%以上10.0原子%以下含有し、残部がAg及び不可避不純物からなるAg合金で構成されたものとされている。

20

【0027】

本実施形態において、Ag膜12を構成するAg合金が含有するCu, Sn, Sb, Zn, Ge, In, Al, Ga, Ti, Mg, Pd, Au, Pt, Bi, Mn, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Erは、Ag膜12の第1透明導電酸化物膜11に対する濡れ性を向上させる作用効果を有する元素であり、Ag膜12を薄く形成した場合であってもAgの凝集を抑制することが可能となる。

ここで、Cu, Sn, Sb, Zn, Ge, In, Al, Ga, Ti, Mg, Pd, Au, Pt, Bi, Mn, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Erのうちの1種又は2種以上の合計含有量が0.2原子%未満の場合には、上述の作用効果を十分に奏功せしめることができないおそれがある。一方、Cu, Sn, Sb, Zn, Ge, In, Al, Ga, Ti, Mg, Pd, Au, Pt, Bi, Mn, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Erのうちの1種又は2種以上の合計含有量が10.0原子%を超えるとAg膜12の透過率が低下し、かつ、抵抗値が上昇するおそれがある。

30

このような理由から、本実施形態では、Ag膜12を構成するAg合金におけるCu, Sn, Sb, Zn, Ge, In, Al, Ga, Ti, Mg, Pd, Au, Pt, Bi, Mn, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Erのうちの1種又は2種以上の合計含有量を0.2原子%以上10.0原子%以下の範囲内に規定している。

【0028】

なお、上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、Ag膜12を構成するAg合金におけるCu, Sn, Sb, Zn, Ge, In, Al, Ga, Ti, Mg, Pd, Au, Pt, Bi, Mn, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Erのうちの1種又は2種以上の合計含有量の下限を0.5原子%以上とすることが好ましい。

40

一方、透過率の低下や抵抗率の上昇をさらに抑制するためには、Cu, Sn, Sb, Zn, Ge, In, Al, Ga, Ti, Mg, Pd, Au, Pt, Bi, Mn, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Erのうちの1種又は2種以上の合計含有量の上限を2.0原子%以下とすることが好ましい。

【0029】

さらに、上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、Ag膜12を構成するAg合金が、上述の添加元素のうちCu, Sn, Sbの少なくとも1種または2種以上を含有することが好ましい。このとき、Cu, Sn, Sbの少なくとも1種または2種以上の含有

50

量は、0.2原子%以上2.0原子%以下の範囲内とすることが好ましい。

【0030】

そして、本実施形態においては、第1透明導電酸化物膜11及び第2透明導電酸化物膜13は、Zn, Ga, Y及びSnを含む酸化物、すなわち、Zn酸化物にGa, Y及びSnが添加されたものとされている。

本実施形態では、第1透明導電酸化物膜11及び第2透明導電酸化物膜13は、それぞれの透明導電酸化物膜中に含まれる全金属元素におけるGa, Y及びSnの原子割合が、Ga; 0.9原子%以上26.1原子%以下、Y; 0.2原子%以上9.5原子%以下、Sn; 0.1原子%以上4.7原子%以下とされている。

なお、第1透明導電酸化物膜11及び第2透明導電酸化物膜13は同一の組成である必要はなく、上述の組成の範囲内とされていればよい。

10

【0031】

ここで、第1透明導電酸化物膜11及び第2透明導電酸化物膜13中に含まれる全金属元素におけるGaの含有量を0.9原子%以上とすることにより、Ag膜12におけるAgの凝集を抑制することができ、積層透明導電膜10における電気抵抗の増加を抑制することができる。一方、Gaの含有量を26.1原子%以下とすることにより、第1透明導電酸化物膜11及び第2透明導電酸化物膜13における電気抵抗の増加を抑制することができる。

なお、Ag膜12におけるAgの凝集を抑制するためには、Gaの含有量の下限を0.9原子%以上とすることが好ましく、2.0原子%以上とすることがさらに好ましい。また、第1透明導電酸化物膜11及び第2透明導電酸化物膜13における電気抵抗の増加を確実に抑制するためには、Gaの含有量の上限を26.1原子%以下とすることが好ましく、20.0原子%以下とすることがさらに好ましい。

20

【0032】

また、第1透明導電酸化物膜11及び第2透明導電酸化物膜13中に含まれる全金属元素におけるYの含有量を0.2原子%以上とすることにより、第1透明導電酸化物膜11及び第2透明導電酸化物膜13の耐アルカリ性を向上させることができる。一方、Yの含有量を9.5原子%以下とすることにより、第1透明導電酸化物膜11及び第2透明導電酸化物膜13における電気抵抗の増加を抑制することができる。

なお、第1透明導電酸化物膜11及び第2透明導電酸化物膜13の耐アルカリ性を確実に向上させるためには、Yの含有量の下限を0.2原子%以上とすることが好ましく、1.0原子%以上とすることがさらに好ましい。また、第1透明導電酸化物膜11及び第2透明導電酸化物膜13における電気抵抗の増加を確実に抑制するためには、Yの含有量の上限を9.5原子%以下とすることが好ましく、8.0原子%以下とすることがさらに好ましい。

30

【0033】

さらに、第1透明導電酸化物膜11及び第2透明導電酸化物膜13中に含まれる全金属元素におけるSnの含有量を0.1原子%以上とすることにより、透明導電酸化物膜の耐環境性を向上させることができる。一方、Snの含有量を4.7原子%以下とすることにより、第1透明導電酸化物膜11及び第2透明導電酸化物膜13における電気抵抗の増加を抑制することができる。

40

なお、第1透明導電酸化物膜11及び第2透明導電酸化物膜13の耐環境性を確実に向上させるためには、Snの含有量の下限を0.1原子%以上とすることが好ましく、0.5原子%以上とすることがさらに好ましい。また、第1透明導電酸化物膜11及び第2透明導電酸化物膜13における電気抵抗の増加を確実に抑制するためには、Snの含有量の上限を4.7原子%以下とすることが好ましく、4.0原子%以下とすることがさらに好ましい。

【0034】

また、第1透明導電酸化物膜11及び第2透明導電酸化物膜13における電気抵抗の増加を確実に抑制するためには、Ga, Y及びSnの合計含有量を37.5原子%以下とす

50

ることが好ましく、30.0原子%以下とすることが好ましい。

【0035】

ここで、本実施形態では、透過率を向上させるために、Ag膜12の膜厚 t_2 を10nm以下に設定している。なお、さらなる透過率の向上を図る場合には、Ag膜12の膜厚 t_2 を10nm以下とすることが好ましく、8nm以下とすることがさらに好ましい。また、Ag膜12の膜厚 t_2 の下限は3nm以上とすることが好ましく、4nm以上とすることがさらに好ましい。

【0036】

そして、第1透明導電酸化物膜11の膜厚 t_1 と第2透明導電酸化物膜13の膜厚 t_3 は、各単相膜での光学定数（屈折率及び消衰係数）を用いて、第1透明導電酸化物膜/Ag膜（Ag合金膜）/第2透明導電酸化物膜の3層構造で光学シミュレーションを行い、可視光域の透過率が光学的干渉効果によって向上する膜厚としている。

10

【0037】

第1透明導電酸化物膜11の膜厚 t_1 及び第2透明導電酸化物膜13の膜厚 t_3 は、およそ以下のような範囲の膜厚とすることが好ましい。

$$t_1 = 550 / (4 \times n_1) \times k_1, \quad t_3 = 550 / (4 \times n_3) \times k_3$$

ここで、 n_1 、 n_3 は、第1透明導電酸化物膜11の屈折率（ n_1 ）及び第2透明導電酸化物膜13の屈折率（ n_3 ）である。また、 k_1 、 k_3 は、第1透明導電酸化物膜11の係数（ k_1 ）及び第2透明導電酸化物膜13の係数（ k_3 ）である。

【0038】

20

なお、係数 k_1 、 k_3 は、透明導電酸化物によってそれぞれ最適値が異なるが、係数 k_1 、 k_3 は、0.2～0.8の範囲であることが好ましく、0.4～0.7の範囲であることがさらに好ましい。特に、係数 k_1 、 k_3 が0.6程度であると、透明導電酸化物の種類によらず可視光域の透過率が向上することになる。

本実施形態では、上述の光学シミュレーションの結果、第1透明導電酸化物膜11の膜厚 t_1 及び第2透明導電酸化物膜13の膜厚 t_3 を40nmに設定している。これらの膜厚は、係数 k_1 、 k_3 を0.6とした場合の膜厚である。

【0039】

次に、本発明の実施形態である積層配線膜30及び積層配線膜30の製造方法について、図2から図4を参照して説明する。

30

本実施形態である積層配線膜30は、図2に示すように、図1に示す積層透明導電膜10に配線パターンが形成されたものである。ここで、本実施形態である積層配線膜30においては、配線パターンは、ライン幅及びライン間のスペースの幅が1 μ m以上900 μ m以下の範囲内である。

【0040】

ここで、上述の積層配線膜30は、以下のようにして製造される。

まず、基板20の成膜面に、本実施形態である積層透明導電膜10を成膜する（積層透明導電膜成膜工程S11）。

この積層透明導電膜成膜工程S11においては、基板20の上に下地層として第1透明導電酸化物膜11を成膜する。第1透明導電酸化物膜11は、膜組成が制御しやすい焼結ターゲットを用いて、DCスパッタによって成膜することが好ましい。次に、成膜された第1透明導電酸化物膜11の上に、Agターゲットを用いてDCスパッタによってAg膜12を成膜する。このAgターゲットは、成膜されるAg膜12の組成に応じた組成とされている。そして、成膜されたAg膜12の上に、透明導電酸化物ターゲットを用いてDCスパッタによって第2透明導電酸化物膜13を成膜する。なお、透明導電酸化物ターゲットは、膜組成が制御しやすい焼結ターゲットとすることが好ましい。このようにして、本実施形態である積層透明導電膜10を成膜する。

40

【0041】

次に、基板20の表面に成膜された積層透明導電膜10の上にレジスト膜41を形成し、このレジスト膜41に露光・現像することで、配線パターンを形成する（レジスト膜形

50

成工程 S 1 2)。

次に、レジスト膜 4 1 が形成された積層透明導電膜 1 0 に対して、リン酸、酢酸を含む酸性の混合液をエッチャントに用いて、エッチングを一括して行う (エッチング工程 S 1 3)。ここで、リン酸、酢酸を含む酸性の混合液においては、リン酸の含有量が 5 5 体積 % 以下、酢酸の含有量が 3 0 体積 % 以下であることが好ましい。

【 0 0 4 2 】

次に、アルカリ性のレジスト除去液を用いて、レジスト膜 4 1 を除去する (レジスト膜除去工程 S 1 4)。

これにより、配線パターン形状のレジスト膜 4 1 の下側に位置する積層透明導電膜 1 0 が残り、配線パターンを有する積層配線膜 3 0 が形成される。

10

【 0 0 4 3 】

以上のような構成とされた本実施形態である積層透明導電膜 1 0 においては、基板 2 0 の表面に下地層として第 1 透明導電酸化物膜 1 1 が形成され、この第 1 透明導電酸化物膜 1 1 の上に A g 膜 1 2 が成膜されているので、A g 膜 1 2 の濡れ性が向上し、A g 膜 1 2 を薄く成膜した場合であっても、A g の凝集が抑制される。

さらに、第 1 透明導電酸化物膜 1 1 及び第 2 透明導電酸化物膜 1 3 が、耐環境性に優れていることから、湿度の高い環境下で使用した場合であっても、A g 膜 1 2 への水分の侵入を抑制でき、A g の凝集を抑制することができる。

よって、A g 膜 1 2 において A g の凝集による表面プラズモン吸収の発生を防止でき、高い透過率を得ることができる。また、A g 膜 1 2 が連続膜となるため、電気抵抗も低く

20

【 0 0 4 4 】

そして、本実施形態では、第 1 透明導電酸化物膜 1 1 及び第 2 透明導電酸化物膜 1 3 は、Z n 酸化物に G a , Y 及び S n が添加されたものとされており、それぞれの透明導電酸化物膜中に含まれる全金属元素における G a , Y 及び S n の原子割合が、G a ; 0 . 9 原子 % 以上 2 6 . 1 原子 % 以下、Y ; 0 . 2 原子 % 以上 9 . 5 原子 % 以下、S n ; 0 . 1 原子 % 以上 4 . 7 原子 % 以下とされているので、G a の添加によって A g の凝集を抑制することができる、電気抵抗の増加を抑制することができる。また、Y の添加によって耐アルカリ性を向上させることができる。さらに、S n の添加によって耐環境性を向上させることができる。

30

【 0 0 4 5 】

さらに、本実施形態では、A g 膜 1 2 の厚さ t 2 を 1 0 n m 以下に設定しているので、透過率を向上させることができる。また、基板 2 0 の表面に下地層として第 1 透明導電酸化物膜 1 1 が形成されているので、A g 膜 1 2 の厚さを 1 0 n m 以下としても A g の凝集がなく連続膜となり、電気抵抗を低くすることができる。

【 0 0 4 6 】

また、本実施形態では、A g 膜 1 2 を、C u , S n , S b , Z n , G e , I n , A l , G a , T i , M g , P d , A u , P t , B i , M n , S c , Y , N d , S m , E u , G d , T b , E r のうちの 1 種又は 2 種以上を合計で 0 . 2 原子 % 以上 1 0 . 0 原子 % 以下含有し、残部が A g 及び不可避不純物からなる A g 合金で構成したものであることとしているので、A g 膜 1 2 の凝集がさらに抑制されることになり、A g 膜 1 2 をさらに薄く形成しても連続膜となり、高い透過率と低い抵抗値とを両立することができる。

40

【 0 0 4 7 】

さらに、本実施形態では、波長 4 0 0 ~ 8 0 0 n m の可視光域の平均透過率が 8 5 % 以上、シート抵抗値が 1 0 / 以下とされており、十分に高い透過率及び低い電気抵抗を有しているため、微細化された透明電極膜又は透明配線膜として使用することができる。

【 0 0 4 8 】

また、本実施形態である積層配線膜 3 0 においては、本実施形態である積層透明導電膜 1 0 に配線パターンが形成されたものであることから、低い電気抵抗と高い透過率を有している。

50

【0049】

さらに、本実施形態においては、エッチング工程S13において、リン酸、酢酸を含む酸性の混合液をエッチャントとして使用した場合に、Ag膜12と第1透明導電酸化物膜11及び第2透明導電酸化物膜13とのエッチング速度の差が小さいことから、この積層透明導電膜10を一括エッチングしても、Ag膜12のオーバーエッチングや第1透明導電酸化物膜11及び第2透明導電酸化物膜13の残渣等が発生することが抑制でき、精度良く配線パターンを形成することができる。

また、本実施形態では、Yの添加によって第1透明導電酸化物膜11及び第2透明導電酸化物膜13の耐アルカリ性が向上されているので、レジスト膜除去工程S14において、アルカリ性のレジスト除去液を用いてレジスト膜を除去しても、積層配線膜30の特性の劣化を抑制することができる。

10

【0050】

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、本実施形態では、Ag膜12をCu, Sn, Sb, Zn, Ge, In, Al, Ga, Ti, Mg, Pd, Au, Pt, Bi, Mn, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Erのうちの1種又は2種以上を合計で0.2原子%以上10.0原子%以下含有し、残部がAg及び不可避不純物からなるAg合金で構成したものと説明したが、これに限定されることはなく、純Agや、Agに固溶する他の金属元素を含有するAg合金であってもよい。

20

【0051】

また、本実施形態では、第1透明導電酸化物膜11及び第2透明導電酸化物膜13の膜厚を40nm程度のものとして説明したが、これに限定されることはなく、他の膜厚としてもよい。ただし、本実施形態に記載したように、光学シミュレーションを行い、光干渉効果によって透過率が向上する膜厚を選択することが好ましい。

【0052】

さらに、本実施形態では、積層配線膜30をエッチング法によって製造するものとして説明したが、これに限定されることはなく、図5及び図6に示すように、積層配線膜30をリフトオフ法によって製造してもよい。

図5及び図6に示す積層配線膜30の製造方法においては、まず、基板20の成膜面にレジスト膜41を成膜し、このレジスト膜41に露光・現像することで、配線パターンを反転させた反転パターンを形成する(レジスト膜形成工程S21)。

30

【0053】

次に、反転パターンを有するレジスト膜41が形成された基板20上に、スパッタ法により、第1透明導電酸化物膜11、Ag膜12、第2透明導電酸化物膜13を順に成膜する。これにより、レジスト膜41及び基板20上に積層透明導電膜10が形成される(積層透明導電膜成膜工程S22)。

次に、アルカリ性のレジスト除去液を用いて、レジスト膜41を除去する(レジスト膜除去工程S23)。

これにより、反転パターン状のレジスト膜41上に成膜された積層透明導電膜10は除去され、配線パターンを有する積層配線膜30が形成される。

40

【0054】

この構成の積層配線膜30の製造方法によれば、エッチング工程を行うことなく、配線パターンを精度良く形成することができる。また、Yの添加によって第1透明導電酸化物膜11及び第2透明導電酸化物膜13の耐アルカリ性が向上されているので、レジスト膜除去工程S23において、アルカリ性のレジスト除去液を用いてレジスト膜を除去しても、積層配線膜30の特性の劣化を抑制することができる。

【実施例】

【0055】

本発明に係る積層透明導電膜の作用効果について確認した確認実験の結果について説明

50

する。

【0056】

ガラス基板（無アルカリガラス：50mm×50mm×1mm）の表面に、表1-3に示す構造の積層透明導電膜をスパッタリング法により成膜した。なお、比較例A、Bでは、ITO単層膜をスパッタリング法により成膜した。また、比較例Bのみ、ガラス基板を200℃に加熱して成膜した。

なお、比較例において、ITO膜（ In_2O_3 にSnを添加した酸化物）の組成はIn：35.6原子%、Sn：3.6原子%、O：60.8原子%である。

GZO膜（ZnOにGaを添加した酸化物）の組成はZn：47.3原子%、Ga：2.2原子%、O：50.5原子%である。

GZTO膜（ZnOにGa、Snを添加した酸化物）の組成は、Zn：40.0原子%、Ga：6.7原子%、Sn：1.1原子%、O：52.2原子%である。

GZYO膜（ZnOにGa、Yを添加した酸化物）の組成は、Zn：39.1原子%、Ga：6.5原子%、Y：2.2原子%、O：52.2原子%である。

ZTYO膜（ZnOにSn、Yを添加した酸化物）の組成は、Zn：40.9原子%、Sn：2.3原子%、Y：4.6原子%、O：52.2原子%である。

GTYO膜（ SnO_2 にGa、Yを添加した酸化物）の組成は、Sn：30.5原子%、Ga：1.7原子%、Y：1.7原子%、O：66.1原子%である。

【0057】

ここで、透明導電酸化物膜の膜厚は、実施の形態で説明した光学シミュレーションを行い、光学的干渉効果によって可視光域の透過率が向上する膜厚を選択し、本発明例においては、すべて40nmとした。

なお、本発明の実施例および比較例におけるAg膜及び透明導電酸化物膜の膜厚は、膜厚計（アルバック社製 DEK TAK）を用いて測定した。

また、透明導電酸化物膜およびAg合金膜の組成は、ICP発光分光装置（日立ハイテックサイエンス社製ICP発光分光分析装置STS-3500DD）を用いて元素の定量分析を行うことにより求めた。

【0058】

透明導電酸化物膜の作製には、表1-3と上に記載した組成の酸化物焼結体ターゲットを用いた。

Ag膜の作製には、表1-3に記載された組成のAgターゲットを用いた。また、比較例として、Ag膜の代わりにCu膜、Al膜を用いた積層膜透明導電膜を、Cuターゲット、Alターゲットを使用して作製した。

それぞれの膜の成膜条件を以下に示す。

【0059】

<透明導電酸化物膜の成膜条件>

スパッタリング装置：DCマグネトロンスパッタ装置（アルバック社製CS-200）

磁界強度：1000 Gauss（ターゲット直上、垂直成分）

到達真空度： 5×10^{-5} Pa以下

スパッタリングガス：Ar + O₂の混合ガス（O₂の混合比2%）

スパッタリングガス圧：0.4 Pa

スパッタリングパワー：DC100W

【0060】

<Ag膜、Cu膜、Al膜の成膜条件>

スパッタリング装置：DCマグネトロンスパッタ装置（アルバック社製CS-200）

磁界強度：1000 Gauss（ターゲット直上、垂直成分）

到達真空度： 5×10^{-5} Pa以下

スパッタリングガス：Ar

スパッタリングガス圧：0.5 Pa

スパッタリングパワー：DC100W

【 0 0 6 1 】

得られた積層透明導電膜及びITO単層膜について、成膜後のシート抵抗及び透過率を評価した。

また、恒温恒湿試験後のシート抵抗及び透過率、及び、耐アルカリ性試験後のシート抵抗及び透過率を評価した。

さらに、得られた積層透明導電膜について、エッチング法によるパターンニング試験、及び、リフトオフ法によるパターンニング試験を行った。

評価方法について以下に示す。

【 0 0 6 2 】

<シート抵抗>

表面抵抗測定器（三菱油化社製 Loresta AP MCP-T400）を用いて、四探針法によってシート抵抗を測定した。

<透過率>

分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製 U4100）を用いて、400nmから800nmの波長範囲における透過率スペクトルを測定し、平均透過率（透過率）を求めた。

【 0 0 6 3 】

<恒温恒湿試験>

温度85、湿度85%の恒温恒湿槽に250時間放置し、試験後の透過率及びシート抵抗を測定して試験前からの変化率を評価した。

【 0 0 6 4 】

<耐アルカリ性試験>

温度40のアルカリ性のレジスト除去液（pH9、東京応化工業社製 TOK-104）に10分浸漬し、浸漬後の透過率及びシート抵抗を測定して、浸漬前からの変化率を評価した。

【 0 0 6 5 】

<エッチング法によるパターンニング試験>

上述の積層透明導電膜について、フォトリソ法により積層透明導電膜の上にレジスト膜を、ライン幅/スペース幅：30 μ m/30 μ mの配線パターン状に形成した。これを、リン酸、酢酸を含む混合液（関東化学社製 SEA-5）をエッチャントに用いて、一括エッチングを行った。なお、エッチングは無加熱でそれぞれ適切なエッチング時間（20秒から120秒）で行った。また、混合液におけるリン酸の含有量を55体積%以下、酢酸の含有量を30体積%以下とした。

その後、アルカリ性のレジスト除去液（pH9、東京応化工業社製 TOK-104）を用いてレジスト膜を除去した後、形成された配線パターンを光学顕微鏡（KEYENCE社製レーザーマイクロスコプ VK-X200）で観察した。本発明例4の観察結果及び比較例12の観察結果を図7に示す。図7（a）が本発明例4の観察結果、図7（b）が比較例12の観察結果である。

【 0 0 6 6 】

<リフトオフ法によるパターンニング試験>

まず、基板にレジスト液を塗布して、ライン幅/スペース幅：30 μ m/30 μ mの配線パターンが形成されたフォトマスクを付けて露光機で紫外線を当てた後、現像液で感光された部分を除去し、フォトリソ法によって反転パターンを形成した。

次に、反転パターンが形成された基板の上に、上述のようにスパッタリング装置を用いて積層透明導電膜を成膜した。

次に、レジスト除去液に浸漬し、レジスト膜の上に成膜された積層透明導電膜を除去した後、形成された配線パターンを光学顕微鏡で観察した。

【 0 0 6 7 】

10

20

30

40

【表1】

	第1透明導電酸化物膜				Ag膜		第2透明導電酸化物膜			
	全金属成分中の原子%				Ag合金、組成	膜厚 nm	全金属成分中の原子%			
	Zn	Ga	Y	Sn			Zn	Ga	Y	Sn
1	残	13.6	4.5	2.3	Ag-0.2at%Cu	5	残	13.6	4.5	2.3
2	残	13.6	4.5	2.3	Ag-0.2at%Cu	10	残	13.6	4.5	2.3
3	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Cu	5	残	13.6	4.5	2.3
4	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Cu	10	残	13.6	4.5	2.3
5	残	13.6	4.5	2.3	Ag-2.0at%Cu	5	残	13.6	4.5	2.3
6	残	13.6	4.5	2.3	Ag-2.0at%Cu	10	残	13.6	4.5	2.3
7	残	13.6	4.5	2.3	Ag-0.2at%Sn	5	残	13.6	4.5	2.3
8	残	13.6	4.5	2.3	Ag-0.2at%Sn	10	残	13.6	4.5	2.3
9	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Sn	5	残	13.6	4.5	2.3
10	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Sn	10	残	13.6	4.5	2.3
11	残	13.6	4.5	2.3	Ag-2.0at%Sn	5	残	13.6	4.5	2.3
12	残	13.6	4.5	2.3	Ag-2.0at%Sn	10	残	13.6	4.5	2.3
13	残	13.6	4.5	2.3	Ag-0.2at%Sb	5	残	13.6	4.5	2.3
14	残	13.6	4.5	2.3	Ag-0.2at%Sb	10	残	13.6	4.5	2.3
15	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Sb	5	残	13.6	4.5	2.3
16	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Sb	10	残	13.6	4.5	2.3
17	残	13.6	4.5	2.3	Ag-2.0at%Sb	5	残	13.6	4.5	2.3
18	残	13.6	4.5	2.3	Ag-2.0at%Sb	10	残	13.6	4.5	2.3
19	残	9.3	4.7	2.3	Ag-1.0at%Cu	5	残	9.3	4.7	2.3
20	残	9.3	4.7	2.3	Ag-1.0at%Cu	10	残	9.3	4.7	2.3
21	残	9.3	4.7	2.3	Ag-1.0at%Sn	5	残	9.3	4.7	2.3
22	残	9.3	4.7	2.3	Ag-1.0at%Sn	10	残	9.3	4.7	2.3
23	残	9.3	4.7	2.3	Ag-1.0at%Sb	5	残	9.3	4.7	2.3
24	残	9.3	4.7	2.3	Ag-1.0at%Sb	10	残	9.3	4.7	2.3
25	残	26.1	0.2	0.1	Ag-1.0at%Cu	5	残	26.1	0.2	0.1
26	残	26.1	0.2	0.1	Ag-1.0at%Cu	10	残	26.1	0.2	0.1
27	残	26.1	0.2	0.1	Ag-1.0at%Sn	5	残	26.1	0.2	0.1
28	残	26.1	0.2	0.1	Ag-1.0at%Sn	10	残	26.1	0.2	0.1
29	残	26.1	0.2	0.1	Ag-1.0at%Sb	5	残	26.1	0.2	0.1
30	残	26.1	0.2	0.1	Ag-1.0at%Sb	10	残	26.1	0.2	0.1
31	残	0.9	9.5	4.7	Ag-1.0at%Cu	5	残	0.9	9.5	4.7
32	残	0.9	9.5	4.7	Ag-1.0at%Cu	10	残	0.9	9.5	4.7
33	残	0.9	9.5	4.7	Ag-1.0at%Sn	5	残	0.9	9.5	4.7
34	残	0.9	9.5	4.7	Ag-1.0at%Sn	10	残	0.9	9.5	4.7
35	残	0.9	9.5	4.7	Ag-1.0at%Sb	5	残	0.9	9.5	4.7
36	残	0.9	9.5	4.7	Ag-1.0at%Sb	10	残	0.9	9.5	4.7
37	残	13.6	4.5	2.3	Ag-0.5at%Cu-0.5at%Sn	5	残	13.6	4.5	2.3
38	残	13.6	4.5	2.3	Ag-0.5at%Cu-0.5at%Sn	10	残	13.6	4.5	2.3
39	残	13.6	4.5	2.3	Ag-0.5at%Sn-0.5at%Sb	5	残	13.6	4.5	2.3
40	残	13.6	4.5	2.3	Ag-0.5at%Sn-0.5at%Sb	10	残	13.6	4.5	2.3
41	残	13.6	4.5	2.3	Ag-0.5at%Sb-0.5at%Cu	5	残	13.6	4.5	2.3
42	残	13.6	4.5	2.3	Ag-0.5at%Sb-0.5at%Cu	10	残	13.6	4.5	2.3
43	残	13.6	4.5	2.3	Ag	5	残	13.6	4.5	2.3
44	残	13.6	4.5	2.3	Ag	10	残	13.6	4.5	2.3

本発明例

10

20

30

40

【表 2】

	第1透明導電酸化物膜				Ag膜		第2透明導電酸化物膜				
	全金属成分中の原子%				Ag合金、組成	膜厚 nm	全金属成分中の原子%				
	Zn	Ga	Y	Sn			Zn	Ga	Y	Sn	
本発明例	45	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Ti	10	残	13.6	4.5	2.3
	46	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Mg	10	残	13.6	4.5	2.3
	47	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Zn	10	残	13.6	4.5	2.3
	48	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Ge	10	残	13.6	4.5	2.3
	49	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%In	10	残	13.6	4.5	2.3
	50	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Al	10	残	13.6	4.5	2.3
	51	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Ga	10	残	13.6	4.5	2.3
	52	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Pd	10	残	13.6	4.5	2.3
	53	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Au	10	残	13.6	4.5	2.3
	54	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Pt	10	残	13.6	4.5	2.3
	55	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Bi	10	残	13.6	4.5	2.3
	56	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Mn	10	残	13.6	4.5	2.3
	57	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Sc	10	残	13.6	4.5	2.3
	58	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Y	10	残	13.6	4.5	2.3
	59	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Nd	10	残	13.6	4.5	2.3
	60	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Sm	10	残	13.6	4.5	2.3
	61	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Eu	10	残	13.6	4.5	2.3
	62	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Gd	10	残	13.6	4.5	2.3
	63	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Tb	10	残	13.6	4.5	2.3
	64	残	13.6	4.5	2.3	Ag-1.0at%Er	10	残	13.6	4.5	2.3
	65	残	13.6	4.5	2.3	Ag-10.0at%Cu	10	残	13.6	4.5	2.3
	66	残	13.6	4.5	2.3	Ag-10.0at%Sn	10	残	13.6	4.5	2.3
67	残	13.6	4.5	2.3	Ag-10.0at%Mg	10	残	13.6	4.5	2.3	
68	残	13.6	4.5	2.3	Ag-10.0at%In	10	残	13.6	4.5	2.3	
69	残	13.6	4.5	2.3	Ag-10.0at%Zn	10	残	13.6	4.5	2.3	
70	残	13.6	4.5	2.3	Ag-10.0at%Al	10	残	13.6	4.5	2.3	
71	残	13.6	4.5	2.3	Ag-10.0at%Pd	10	残	13.6	4.5	2.3	
72	残	13.6	4.5	2.3	Ag-10.0at%Au	10	残	13.6	4.5	2.3	

10

20

30

【 0 0 6 9 】

【表 3】

		第1透明導電酸化物膜		Ag膜		第2透明導電酸化物膜	
		組成	膜厚 nm	組成	膜厚 nm	組成	膜厚 nm
比較例	1	ITO	40	Ag	5	ITO	40
	2	ITO	40	Ag	10	ITO	40
	3	GZO	40	Ag	5	GZO	40
	4	GZO	40	Ag	10	GZO	40
	5	ITO	40	Ag-1.0at%Cu	5	ITO	40
	6	ITO	40	Ag-1.0at%Cu	10	ITO	40
	7	ITO	40	Ag-1.0at%Sn	5	ITO	40
	8	ITO	40	Ag-1.0at%Sn	10	ITO	40
	9	ITO	40	Ag-1.0at%Sb	5	ITO	40
	10	ITO	40	Ag-1.0at%Sb	10	ITO	40
	11	GZO	40	Ag-1.0at%Cu	5	GZO	40
	12	GZO	40	Ag-1.0at%Cu	10	GZO	40
	13	GZO	40	Ag-1.0at%Sn	5	GZO	40
	14	GZO	40	Ag-1.0at%Sn	10	GZO	40
	15	GZO	40	Ag-1.0at%Sb	5	GZO	40
	16	GZO	40	Ag-1.0at%Sb	10	GZO	40
	17	GZTO	40	Ag-1.0at%Cu	10	GZTO	40
	18	GZYO	40	Ag-1.0at%Cu	10	GZYO	40
	19	ZTYO	40	Ag-1.0at%Cu	10	ZTYO	40
	20	GTYO	40	Ag-1.0at%Cu	10	GTYO	40
	21	ITO	40	Cu	10	ITO	40
	22	ITO	40	Al	10	ITO	40
A	ITO	600	-	-	-	-	
B	ITO	180	-	-	-	-	

10

20

30

【 0 0 7 0 】

【表 4】

	シート抵抗				
	試験前 (Ω/\square)	恒温恒湿試験後		耐アルカリ性試験後	
		(Ω/\square)	変化率 (%)	(Ω/\square)	変化率 (%)
1	9.1	8.8	-3.3	9.3	2.2
2	4.2	4.1	-2.4	4.3	2.4
3	9.0	8.7	-3.3	9.2	2.2
4	4.0	3.8	-5.0	4.1	2.5
5	9.3	9.0	-3.2	9.5	2.2
6	4.2	4.0	-4.8	4.3	2.4
7	9.6	9.2	-4.2	9.8	2.1
8	4.5	4.3	-4.4	4.6	2.2
9	9.2	9.0	-2.2	9.5	3.3
10	4.2	4.0	-4.8	4.3	2.4
11	9.8	9.2	-6.1	10.0	2.0
12	5.0	4.6	-8.0	5.2	4.0
13	9.3	9.0	-3.2	9.7	4.3
14	4.2	3.9	-7.1	4.3	2.4
15	8.9	8.5	-4.5	9.2	3.4
16	3.9	3.7	-5.1	4.0	2.6
17	9.4	8.9	-5.3	9.8	4.3
18	4.4	4.2	-4.5	4.6	4.5
19	8.9	8.6	-3.4	9.0	1.1
20	3.9	3.7	-5.1	4.0	2.6
21	9.1	8.8	-3.3	9.3	2.2
22	4.1	3.8	-7.3	4.2	2.4
23	8.8	8.6	-2.3	9.0	2.3
24	3.8	3.6	-5.3	3.9	2.6
25	9.0	8.8	-2.2	9.3	3.3
26	4.1	4.0	-2.4	4.2	2.4
27	9.2	9.0	-2.2	9.6	4.3
28	4.4	4.2	-4.5	4.6	4.5
29	9.0	8.7	-3.3	9.4	4.4
30	4.0	3.7	-7.5	4.2	5.0
31	9.2	8.9	-3.3	9.1	-1.1
32	4.3	4.1	-4.7	4.2	-2.3
33	9.6	9.2	-4.2	9.5	-1.0
34	4.8	4.4	-8.3	4.7	-2.1
35	9.3	9.0	-3.2	9.4	1.1
36	4.6	4.2	-8.7	4.7	2.2
37	9.2	8.6	-6.5	9.5	3.3
38	4.3	4.0	-7.0	4.4	2.3
39	9.4	8.8	-6.4	9.6	2.1
40	4.6	4.2	-8.7	4.7	2.2
41	9.6	9.0	-6.3	9.8	2.1
42	5.0	4.6	-8.0	5.1	2.0
43	9.7	9.4	-3.1	9.9	2.1
44	5.8	5.6	-3.4	6.1	5.2

本発明例

10

20

30

40

【表5】

		シート抵抗				
		試験前	恒温恒湿試験後		耐アルカリ性試験後	
		(Ω/\square)	(Ω/\square)	変化率(%)	(Ω/\square)	変化率(%)
本 発 明 例	45	4.1	4.0	-2.4	4.2	2.4
	46	4.2	4.0	-4.8	4.4	4.8
	47	4.1	3.9	-4.9	4.3	4.9
	48	4.2	4.0	-4.8	4.4	4.8
	49	4.3	4.1	-4.7	4.5	4.7
	50	4.5	4.3	-4.4	4.7	4.4
	51	4.4	4.2	-4.5	4.6	4.5
	52	4.3	4.2	-2.3	4.4	2.3
	53	4.2	4.0	-4.8	4.2	0.0
	54	4.1	3.9	-4.9	4.1	0.0
	55	3.8	3.7	-2.6	4.0	5.3
	56	4.6	4.3	-6.5	4.9	6.5
	57	4.7	4.4	-6.4	4.8	2.1
	58	4.6	4.3	-6.5	4.8	4.3
	59	4.5	4.4	-2.2	4.7	4.4
	60	4.2	4.0	-4.8	4.3	2.4
	61	4.3	4.1	-4.7	4.4	2.3
	62	4.6	4.3	-6.5	4.8	4.3
	63	4.8	4.6	-4.2	5.0	4.2
	64	4.7	4.5	-4.3	4.9	4.3
	65	6.5	6.2	-4.6	6.7	3.1
	66	6.7	6.3	-6.0	7.0	4.5
	67	6.4	6.2	-3.1	6.7	4.7
	68	6.8	6.4	-5.9	7.2	5.9
	69	6.4	6.2	-3.1	6.7	4.7
	70	7.2	6.7	-6.9	7.7	6.9
	71	6.1	5.9	-3.3	6.3	3.3
	72	5.6	5.4	-3.6	5.7	1.8

10

20

30

【0072】

【表 6】

		シート抵抗				
		試験前 (Ω/\square)	恒温恒湿試験後		耐アルカリ性試験後	
			(Ω/\square)	変化率(%)	(Ω/\square)	変化率(%)
比較例	1	16.2	18.4	13.6	16.8	3.7
	2	8.5	10.6	24.7	8.9	4.7
	3	12.8	16.2	26.6	18.7	46.1
	4	7.5	10.1	34.7	11.9	58.7
	5	15.3	17.4	13.7	15.4	0.7
	6	8.3	9.8	18.1	8.4	1.2
	7	14.9	16.8	12.8	15.0	0.7
	8	8.8	10.1	14.8	8.9	1.1
	9	13.6	18.4	35.3	13.8	1.5
	10	8.1	10.8	33.3	8.3	2.5
	11	10.5	11.9	13.3	11.9	13.3
	12	5.8	6.8	17.2	6.5	12.1
	13	11.2	12.5	11.6	12.5	11.6
	14	6.4	7.1	10.9	7.1	10.9
	15	10.2	12.0	17.6	12.3	20.6
	16	5.4	6.4	18.5	6.4	18.5
	17	5.2	4.5	-13.5	6.7	28.8
	18	5.1	6.2	21.6	5.4	5.9
	19	48.6	55.9	15.0	52.7	8.4
	20	1578	2062	30.7	1684	6.7
	21	10.4	12.1	16.3	11.3	8.7
	22	11.7	18.8	60.7	12.9	10.3
A	9.8	9.4	-4.1	9.7	-1.0	
B	9.7	9.5	-2.1	9.6	-1.0	

10

20

30

【 0 0 7 3 】

【表 7】

	透過率				
	試験前	恒温恒湿試験後		耐アルカリ性試験後	
	(%)	(%)	変化率(%)	(%)	変化率(%)
1	86.2	86.6	0.5	86.1	-0.1
2	85.7	86.2	0.6	85.8	0.1
3	86.4	86.8	0.5	86.4	0.0
4	86.0	86.5	0.6	86.1	0.1
5	86.0	86.5	0.6	85.9	-0.1
6	85.7	86.2	0.6	85.6	-0.1
7	85.9	86.3	0.5	85.8	-0.1
8	85.7	86.1	0.5	85.8	0.1
9	86.2	86.5	0.3	86.1	-0.1
10	85.8	86.3	0.6	85.8	0.0
11	85.8	86.3	0.6	85.6	-0.2
12	85.2	85.7	0.6	85.1	-0.1
13	86.0	86.4	0.5	85.8	-0.2
14	85.8	86.3	0.6	85.7	-0.1
15	86.5	87.0	0.6	86.3	-0.2
16	86.1	86.7	0.7	86.0	-0.1
17	85.8	86.2	0.5	85.6	-0.2
18	85.6	86.2	0.7	85.4	-0.2
19	86.3	86.7	0.5	86.2	-0.1
20	85.9	86.3	0.5	85.8	-0.1
21	86.1	86.6	0.6	85.9	-0.2
22	85.7	86.1	0.5	85.7	0.0
23	86.4	86.8	0.5	86.3	-0.1
24	86.0	86.7	0.8	86.0	0.0
25	86.2	86.5	0.3	86.1	-0.1
26	86.0	86.5	0.6	85.9	-0.1
27	86.0	86.4	0.5	85.9	-0.1
28	85.6	86.1	0.6	85.6	0.0
29	86.3	86.8	0.6	86.2	-0.1
30	86.1	86.7	0.7	86.0	-0.1
31	86.3	86.6	0.3	86.3	0.0
32	86.1	86.6	0.6	86.2	0.1
33	86.1	86.5	0.5	86.1	0.0
34	86.4	87.0	0.7	86.5	0.1
35	86.2	86.6	0.5	86.1	-0.1
36	86.0	86.6	0.7	86.0	0.0
37	86.5	86.7	0.2	86.6	0.1
38	86.1	86.7	0.7	86.2	0.1
39	86.2	86.7	0.6	86.2	0.0
40	85.9	86.4	0.6	86.0	0.1
41	86.4	86.9	0.6	86.3	-0.1
42	86.1	86.7	0.7	86.0	-0.1
43	85.6	85.7	0.1	85.4	-0.2
44	85.2	85.4	0.2	85.1	-0.1

本発明例

10

20

30

40

【表 8】

		透過率				
		試験前	恒温恒湿試験後		耐アルカリ性試験後	
		(%)	(%)	変化率(%)	(%)	変化率(%)
本 発 明 例	45	86.0	86.5	0.6	86.0	0.0
	46	85.9	86.3	0.5	85.8	-0.1
	47	85.8	86.2	0.5	85.7	-0.1
	48	85.7	86.1	0.5	85.6	-0.1
	49	85.9	86.4	0.6	85.8	-0.1
	50	85.7	86.1	0.5	85.5	-0.2
	51	85.6	86.0	0.5	85.4	-0.2
	52	85.9	86.3	0.5	86.0	0.1
	53	86.1	86.5	0.5	86.2	0.1
	54	86.0	86.4	0.5	86.0	0.0
	55	86.2	86.7	0.6	86.0	-0.2
	56	85.5	85.9	0.5	85.4	-0.1
	57	85.4	85.8	0.5	85.3	-0.1
	58	85.2	85.5	0.4	85.3	0.1
	59	85.5	86.0	0.6	85.4	-0.1
	60	85.7	86.2	0.6	85.8	0.1
	61	85.4	85.9	0.6	85.3	-0.1
	62	85.3	85.6	0.4	85.1	-0.2
	63	85.1	85.4	0.4	85.0	-0.1
	64	85.4	85.7	0.4	85.2	-0.2
	65	85.5	85.9	0.5	85.4	-0.1
	66	85.2	85.7	0.6	85.3	0.1
67	85.3	85.7	0.5	85.2	-0.1	
68	85.2	85.6	0.5	85.0	-0.2	
69	85.3	85.6	0.4	85.2	-0.1	
70	85.1	85.4	0.4	85.0	-0.1	
71	85.4	85.8	0.5	85.5	0.1	
72	85.6	86.0	0.5	85.6	0.0	

10

20

30

【 0 0 7 5 】

【表 9】

		透過率				
		試験前	恒温恒湿試験後		耐アルカリ性試験後	
		(%)	(%)	変化率 (%)	(%)	変化率 (%)
比較例	1	80.1	77.6	-3.1	79.6	-0.6
	2	80.0	78.3	-2.1	79.7	-0.4
	3	82.3	76.8	-6.7	79.5	-3.4
	4	81.9	78.2	-4.5	79.7	-2.7
	5	80.6	78.9	-2.1	80.7	0.1
	6	80.4	79.2	-1.5	80.5	0.1
	7	80.8	79.2	-2.0	80.9	0.1
	8	80.6	79.6	-1.2	80.6	0.0
	9	81.1	78.6	-3.1	79.9	-1.5
	10	80.7	79.0	-2.1	80.4	-0.4
	11	84.5	82.4	-2.5	83.5	-1.2
	12	84.2	82.3	-2.3	83.4	-1.0
	13	84.2	82.5	-2.0	83.4	-1.0
	14	84.0	82.5	-1.8	83.3	-0.8
	15	84.7	82.1	-3.1	83.6	-1.3
	16	84.5	82.2	-2.7	83.6	-1.1
	17	84.5	84.6	0.1	83.9	-0.7
	18	84.6	83.7	-1.1	84.5	-0.1
	19	84.8	84.6	-0.2	84.6	-0.2
	20	83.6	83.4	-0.2	83.3	-0.4
	21	60.9	54.8	-10.0	56.1	-7.9
	22	74.3	70.6	-5.0	71.9	-3.2
A	76.4	76.7	0.4	76.5	0.1	
B	84.1	84.3	0.2	84.2	0.1	

10

20

30

【0076】

本発明例では、成膜後の平均透過率がいずれも85%を超えており、さらに、成膜後シート抵抗がいずれも10 / 以下であり、透過率に優れ、かつ、抵抗が十分に低い積層透明導電膜が得られることが確認された。

一方、比較例においては、成膜後の平均透過率がいずれも85%以下であり、成膜後のシート抵抗はA g膜の組成と膜厚が同じサンプルと比較すると本発明例に比べて高くなっていた。A g膜においてA gの凝集が発生したためと推測される。

また、比較例Aでは、ITO単層膜を600nmと厚く形成することで、シート抵抗が10 / 以下となったが、平均透過率が76.4%と大きく劣化した。

さらに、比較例Bでは、ガラス基板を200 に加熱することで、膜厚が180nmでシート抵抗が10 / 以下となったが、平均透過率は85%以下であった。

40

【0077】

また、恒温恒湿試験の結果、本発明例では、恒温恒湿試験後の透過率及びシート抵抗の変化率が小さく、耐環境性に優れていることが確認された。

一方、比較例では、A、Bを除き、恒温恒湿試験後の透過率又はシート抵抗の変化率が大きく、耐環境性が不十分であった。

【0078】

さらに、耐アルカリ性試験の結果、本発明例では、耐アルカリ性試験後の透過率及びシート抵抗の変化率が小さく、試験後の平均透過率は全て85%以上あり、耐アルカリ性に優れていることが確認された。

50

一方、比較例では、耐アルカリ性試験後の透過率又はシート抵抗の変化率が大きいサンプルが多く見られ、耐アルカリ性が不十分なサンプルが多かった。それらの変化率が小さいサンプルでも、試験後の平均透過率は全て85%以下であった。

【0079】

また、エッチング法によるパターンニング試験の結果、本発明例では、Agのオーバーエッチングや透明導電酸化物膜の残渣が認められず、配線パターンを精度良く形成可能であることが確認された。

一方、比較例では、Agのオーバーエッチングや透明導電酸化物膜の残渣が発生し、一括エッチングによっては、配線パターンを精度良く形成することが困難であった。

【0080】

また、リフトオフ法によるパターンニング試験の結果、本発明例において、配線パターンを精度良く形成可能であることが確認された。

【0081】

以上のことから、本発明例によれば、Ag膜を薄く形成してもAgの凝集がなく、透過率が高く、抵抗値の低い積層透明導電膜を提供可能であることが確認された。

【符号の説明】

【0082】

- 10 積層透明導電膜
- 11 第1透明導電酸化物膜（透明導電酸化物膜）
- 12 Ag膜
- 13 第2透明導電酸化物膜（透明導電酸化物膜）
- 20 積層配線膜
- 30 レジスト膜

10

20

【図1】

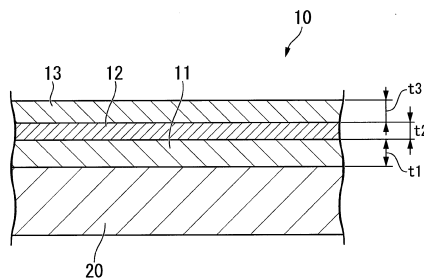


図1

【図3】

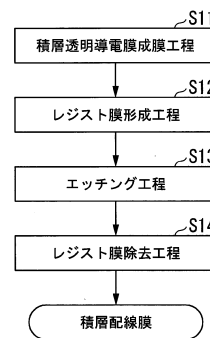


図3

【図2】

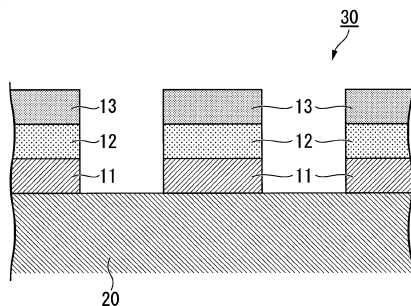


図2

【図4】

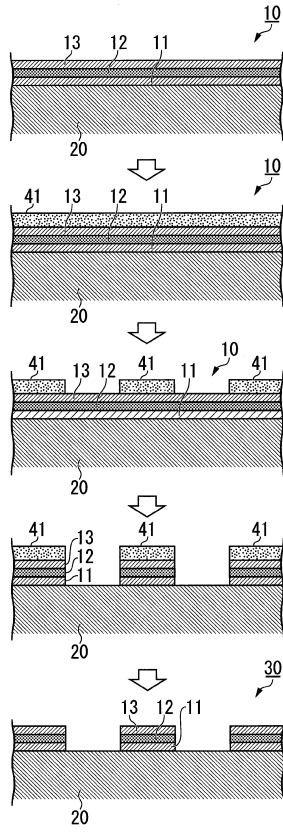


図4

【図5】

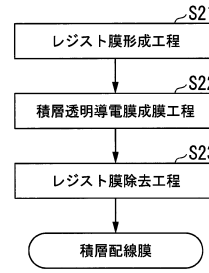


図5

【図6】

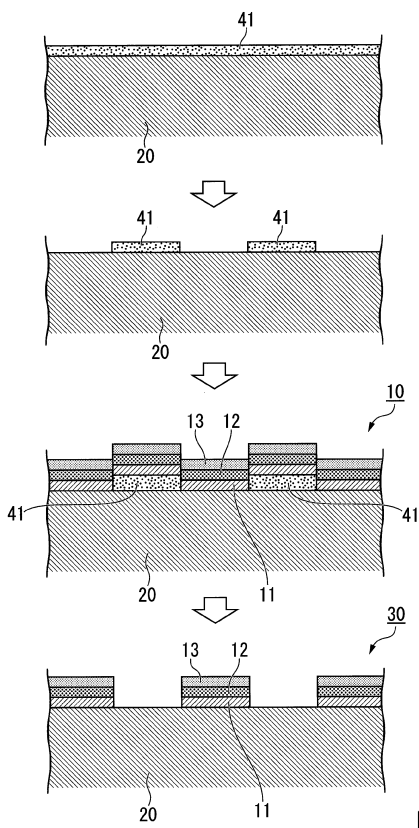


図6

【図7】

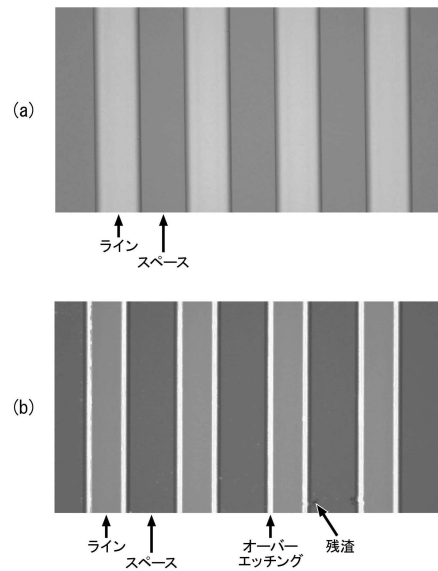


図7

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
H 0 1 B 13/00 (2006.01) H 0 1 B 1/02 Z
 H 0 1 B 13/00 5 0 3 B
 H 0 1 B 13/00 5 0 3 D

(72)発明者 中澤 弘実
 茨城県那珂市向山1002-14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内

(72)発明者 石井 博
 茨城県那珂市向山1002-14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内

(72)発明者 歳森 悠人
 兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内

(72)発明者 齋藤 淳
 兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内

審査官 手島 理

(56)参考文献 特開2015-228363(JP,A)
 特表2011-504639(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 2 3 C 1 4 / 1 4
 C 2 3 C 1 4 / 0 6
 C 2 3 C 1 4 / 0 8
 H 0 1 B 1 / 0 2
 H 0 1 B 5 / 1 4
 H 0 1 B 1 3 / 0 0