

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 8 月 15 日(15.08.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/118353 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 18/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/077416
- (22) 国際出願日: 2012 年 10 月 24 日(24.10.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
PCT/JP2012/052835 2012 年 2 月 8 日(08.02.2012) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東芝三菱電機産業システム株式会社(TOSHIBA MITSUBISHI-ELECTRIC INDUSTRIAL SYSTEMS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080073 東京都港区三田三丁目 1 3 番 1 6 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 白幡 孝洋(SHIRAHATA Takahiro) [JP/JP]; 〒1080073 東京都港区三田三丁目 1 3 番 1 6 号 東芝三菱電機産業システム株式会社内 Tokyo (JP). 織田 容征(ORITA Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1080073 東京都港区三田三丁目 1 3 番 1 6 号 東芝三菱電機産業システム株式会社内 Tokyo (JP). 平松 孝浩(HIRAMATSU

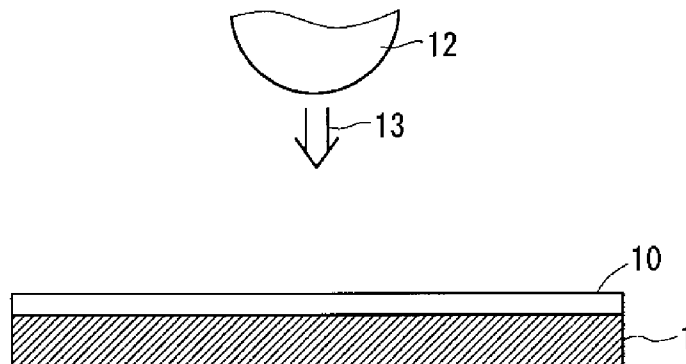
Takahiro) [JP/JP]; 〒1080073 東京都港区三田三丁目 1 3 番 1 6 号 東芝三菱電機産業システム株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 吉竹 英俊, 外(YOSHITAKE Hidetoshi et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 4 番 7 0 号住友生命 O B P プラザビル 1 0 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING METAL OXIDE FILM AND METAL OXIDE FILM

(54) 発明の名称: 金属酸化膜の製造方法および金属酸化膜



(57) Abstract: A purpose of this invention is to provide a method for producing a metal oxide film capable of producing a metal oxide film with favorable membrane properties (low resistance) at a low cost. This invention is provided with a step (A) for forming a metal oxide film (10) on a substrate (1) by atomizing a solution (5) comprising zinc and spraying the atomized solution (5) on the substrate (1) in a non-vacuum, and a step (B) for lowering the resistance of the metal oxide film (10) by irradiating the metal oxide film (10) with ultraviolet light (13). Furthermore, step (B) has a step (B-1) for determining the wavelength of the ultraviolet light (13) for irradiating, according to the thickness of the metal oxide film (10), and a step (B-2) for irradiating the metal oxide film (10) with the ultraviolet light (13) having the wavelength determined in the previous step (B-1).

(57) 要約: 本発明は、低コストにて膜特性(低抵抗)の良い金属酸化膜を作製することができる金属酸化膜の製造方法を提供することを目的とする。そして、本発明では、(A)亜鉛を含む溶液(5)をミスト化し、当該ミスト化した溶液(5)を非真空下において基板(1)に対して噴霧することにより、基板(1)に金属酸化膜(10)を成膜する工程と、(B)金属酸化膜(10)に対して、紫外線(13)を照射することにより、金属酸化膜(10)の抵抗を下げる工程とを、備えている。さらに、工程(B)は、(B-1)金属酸化膜(10)の膜厚に応じて、照射する紫外線(13)の波長を決定する工程と、(B-2)工程(B-1)で決定した波長を有する紫外線(13)を、金属酸化膜(10)に照射する工程とを、有する。

WO 2013/118353 A1



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：金属酸化膜の製造方法および金属酸化膜

技術分野

[0001] 本発明は、金属酸化膜の製造方法および金属酸化膜に関する発明であり、たとえば太陽電池や電子デバイス等で使用される金属酸化膜の製造方法において適用することができる。

背景技術

[0002] 太陽電池や電子デバイスなどにおいて用いられる金属酸化膜を成膜する方法として、たとえば真空を利用した、MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition: 有機金属気相成長) 法やスパッタ法などが採用されている。これらの金属酸化膜の製造方法で作製された金属酸化膜は、膜特性が優れている。

[0003] たとえば、上金属酸化膜の記製造方法で透明導電膜を作製した場合には、当該透明導電膜の抵抗は低抵抗であり、また当該作製後の透明導電膜に対して加熱処理を施しても、当該透明導電膜の抵抗は上昇しない。

[0004] なお、MOCVD法による亜鉛酸化膜の成膜に関する先行文献として、たとえば特許文献1が存在する。さらに、スパッタ法による亜鉛酸化膜の成膜に関する先行文献として、たとえば特許文献2が存在する。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-124330号公報

特許文献2：特開平9-45140号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、MODVD法では、当該方法を実現するためには高コストが必要となり、また空気中で不安定な材料を用いる必要があり、利便性の点では劣っていた。

[0007] また、スパッタ法にて膜中に不純物を意図的にドーピングするような薄膜形成の際には、通常ドーパント材を所定濃度主原料に含有させたものを、ターゲット材として使用する。このため、同一ターゲット材を用いた成膜により得られた薄膜中のドーパント濃度は、ターゲット材におけるドーパント濃度に限定されてしまう。したがって、例えば、異なるドーパント濃度を有するような薄膜を成膜する際には、各濃度に応じたターゲット材が必要となり、その成膜条件の導出が困難であった。また、スパッタ法により、ドーピング濃度を变化させた積層構造を作製する際には装置が複数台必要となり、装置コスト増大が問題となっていた。

[0008] そこで、本発明では、低コストにて膜特性（低抵抗）の良い金属酸化膜を作製することができる金属酸化膜の製造方法を提供することを目的とする。さらに、本発明では、より効率良く金属酸化膜の低抵抗を実現することができる金属酸化膜の製造方法を提供することを目的とする。また、当該金属酸化膜の製造方法により成膜された金属酸化膜を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記の目的を達成するために、本発明に係る金属酸化膜の製造方法は、（A）亜鉛を含む溶液をミスト化し、当該ミスト化した溶液を非真空下において基板に対して噴霧することにより、前記基板に金属酸化膜を成膜する工程と、（B）前記金属酸化膜に対して、紫外線を照射することにより、前記金属酸化膜の抵抗を下げる工程とを、備えており、前記工程（B）は、（B-1）前記金属酸化膜の膜厚に応じて、照射する前記紫外線の波長を決定する工程と、（B-2）前記工程（B-1）で決定した波長を有する前記紫外線を、前記金属酸化膜に照射する工程とを、有する。

発明の効果

[0010] 本発明の請求項 1 に記載の本発明に係る金属酸化膜の製造方法は、（A）亜鉛を含む溶液をミスト化し、当該ミスト化した溶液を非真空下において基板に対して噴霧することにより、前記基板に金属酸化膜を成膜する工程と、（B）前記金属酸化膜に対して、紫外線を照射することにより、前記金属酸

化膜の抵抗を下げる工程とを、備えており、前記工程（B）は、（B－1）前記金属酸化膜の膜厚に応じて、照射する前記紫外線の波長を決定する工程と、（B－2）前記工程（B－1）で決定した波長を有する前記紫外線を、前記金属酸化膜に照射する工程とを、有する。

[0011] したがって、非真空下において基板上に金属酸化膜を成膜し、当該成膜した金属酸化膜の抵抗が高抵抗化したとしても、その後の紫外線照射により、当該金属酸化膜の低抵抗化が可能となる（真空下で成膜された金属酸化膜の抵抗と同程度まで、非真空下で成膜された金属酸化膜の抵抗を低減することができる）。また、本発明では、成膜装置として真空状態を作り当該真空状態を維持するための装置などを採用する必要が無いので、低コスト化が可能となり、利便性が向上する。

[0012] また、本発明では、金属酸化膜の膜厚に応じて、照射する紫外線の波長を決定している。したがって、金属酸化膜の膜厚に応じて、低抵抗化の効率を向上させること（短時間に抵抗率をより減少させる）が可能な波長を有する紫外線を、当該金属酸化膜に対して照射することができる。

[0013] この発明の目的、特徴、局面、および利点は、以下の詳細な説明と添付図面とによって、より明白となる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明に係る金属酸化膜の成膜方法を説明するための成膜装置構成図である。

[図2]本発明に係る金属酸化膜の製造方法（特に、抵抗低減方法）を説明するための図である。

[図3]本発明に係る金属酸化膜の製造方法の効果を説明するための実験データ図である。

[図4]本発明に係る金属酸化膜の製造方法の効果を説明するための実験データ図である。

[図5]本発明に係る金属酸化膜の製造方法の効果を説明するための実験データ表である。

[図6]本発明に係る金属酸化膜の製造方法の効果を説明するための実験データ図である。

[図7]本発明に係る金属酸化膜の製造方法の効果を説明するための実験データ図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、この発明をその実施の形態を示す図面に基づいて具体的に説明する。

[0016] <実施の形態>

本発明に係る金属酸化膜の製造方法では、非真空（大気圧）下での成膜処理を行う。具体的に、本発明に係る金属酸化膜の製造方法を、図1に示した製造装置（成膜装置）を用いて説明する。

[0017] まず、少なくとも亜鉛を含む溶液5を作製する。ここで、当該溶液5の溶媒として、エーテルやアルコールなどの有機溶媒を採用する。当該作製した溶液5は、容器3Aに充填される。

[0018] 一方、酸化源6として水（ H_2O ）を採用し、当該酸化源6を容器3Bに充填する。なお、酸化源6としては、水以外に、酸素、オゾン、過酸化水素、 N_2O や NO_2 なども採用できるが、安価、取扱い容易の観点から水が望ましい（以下では、酸化源6が水であるとする）。なお、ドーパント含有の金属酸化膜を成膜する場合には、ドーパントの溶解性および反応性に依存して、当該酸化源6である水にドーパントを添加したり、または亜鉛を含む溶液5にドーパント添加したりする。また、別の容器（図1に図示せず）を設け、別系統により、基板1にドーパントを供給しても良い。

[0019] 次に、上記溶液5および酸化源6を夫々ミスト化する。容器3Aの底部には霧化器4Aが配設されており、容器3Bの底部には霧化器4Bが配設されている。霧化器4Aにより、容器3A内の溶液5をミスト化し、霧化器4Bにより、容器3B内の酸化源6をミスト化する。

[0020] そして、ミスト化された溶液5は経路L1を通過してノズル8に供給され、ミスト化された酸化源6は経路L2を通過してノズル8に供給される。ここで

、図 1 に示すように、経路 L 1 と経路 L 2 とは、別通路である。

[0021] 一方、図 1 に示すように、加熱器 2 上に基板 1 が載置されている。ここで、基板 1 は非真空（大気圧）下に載置されている。当該非真空（大気圧）下に載置されている基板 1 に対して、ノズル 8 を介して、ミスト化した溶液 5 およびミスト化した酸化源 6 を夫々噴霧する。ここで、当該噴霧の際には、当該基板 1 は、加熱器 2 により例えば 200℃程度に加熱されている。

[0022] 以上の工程により、非真空（大気圧）下に載置されている基板 1 に対して、所定の膜厚の金属酸化膜（透明導電膜である亜鉛酸化膜）が成膜される。なお、溶液 5 などの供給量を調整することにより、金属酸化膜の膜厚を所望の厚さに調整できる。

[0023] ところで、非真空（大気圧）下において成膜された金属酸化膜は、スパッタ法などの真空下において成膜された金属酸化膜よりも、抵抗が高くなる。そこで、本発明に係る金属酸化膜の製造方法では、次の処理を実施する。

[0024] つまり、本発明に係る金属酸化膜の製造方法では、図 2 に示すように、基板 1 上に成膜された金属酸化膜 10 の主面全面に対して、紫外線ランプ 12 などを用いて紫外線 13 を照射する。当該紫外線 13 の照射により、金属酸化膜 10 の抵抗（抵抗率）を低下させることができる。

[0025] さらに、本発明に係る金属酸化膜の製造方法では、紫外線照射処理に際して、金属酸化膜 10 の膜厚に応じて、照射する紫外線 13 の波長を決定する。そして、当該決定した波長を有する紫外線 13 を、金属酸化膜 10 の主面全面に対して照射する。

[0026] 照射する当該紫外線 13 の波長の決定方法は、次の具体的な実験例を用いて詳しく説明する。

[0027] 図 3、4 は、金属酸化膜（亜鉛酸化膜）の複数の膜厚毎に、当該金属酸化膜の抵抗率と紫外線照射との関係を示した実験データである。ここで、図 4 は、図 3 に示す実験データから、任意の膜厚の金属酸化膜の膜厚に関するデータを選択したものである。

[0028] 図 3、4 の横軸に示すように、非真空下で成膜された金属酸化膜に対して

、 1 回目の加熱処理を 2 0 分間実施し、当該 1 回目の加熱処理後の金属酸化膜に対して、中心波長が 2 5 4 n m である紫外線を 6 0 分間照射し、その後、当該金属酸化膜に対して、中心波長が 3 6 5 n m である紫外線を 6 0 分間照射し、その後、当該金属酸化膜に対して、2 回目の加熱処理を 2 0 分間実施し、当該 2 回目の加熱処理後の金属酸化膜に対して、中心波長が 3 6 5 n m である紫外線を 6 0 分間照射し、その後、当該金属酸化膜に対して、中心波長が 2 5 4 n m である紫外線を 6 0 分間照射した。

[0029] なお、図 3，4 に示すように、縦軸は、金属酸化膜の抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) を示す。また、図 3 は、膜厚 (2 5 9 n m, 3 0 3 n m, 3 3 4 n m, 3 7 4 n m, 5 7 0 n m, 6 5 0 n m, 1 3 4 4 n m, 1 4 6 2 n m, 1 8 6 3 n m, 2 6 4 7 n m, 3 0 3 3 n m, 3 0 4 1 n m, 3 8 0 5 n m, 3 9 9 1 n m, 8 1 0 9 n m) の金属酸化膜に対するデータに関するものであり、図 4 は、膜厚 (3 3 4 n m, 5 7 0 n m, 6 5 0 n m, 1 3 4 4 n m, 3 0 3 3 n m) の金属酸化膜に対するデータに関するものである。

[0030] また、1，2 回目の加熱処理は、金属酸化膜の結晶性変化 (ZnO の酸素空孔が埋まる等) が生じない程度の温度 (たとえば 3 0 0 °C 以下) での加熱であり、図 3，4 に示す 1，2 回目の加熱処理では、金属酸化膜に対して 2 0 0 °C の加熱を実施した。

[0031] また、実験で用いた成膜された金属酸化膜 (ZnO : 亜鉛酸化膜) は、上記図 1 に示す装置を用いて、上記工程により作製 (成膜) されたものである。ここで、成膜中における基板 1 の加熱温度は 2 0 0 °C であり、亜鉛 (Zn) を含む溶液 5 の供給量は、0. 7 ~ 0. 8 ミリモル / 分であり、酸化源 6 である水の供給量は、4 4 ~ 8 9 ミリモル / 分である。また、亜鉛を含む溶液 5 における亜鉛の濃度は、0. 3 5 モル / リットルである。

[0032] 非真空下で成膜された金属酸化膜は、真空下で成膜された金属酸化膜と比較して、抵抗率が高くなる。図 3，4 に示す実験データにも示すように、非真空下で成膜された金属酸化膜に対して、紫外線照射を実施することにより、当該金属酸化膜の抵抗率が低下することが分かった。

[0033] また、図 3, 4 から、加熱処理を施すと、抵抗率が下がっていた金属酸化膜の抵抗率が上昇することが分かった。さらに、図 3, 4 から、紫外線照射により、加熱処理により上昇した抵抗率は、再び低下できることが分かった。

[0034] したがって、非真空下で成膜された抵抗が高い金属酸化膜に対して紫外線照射を行い、および、加熱工程を施すことにより金属酸化膜が高抵抗となった場合に、当該加熱工程後の金属酸化膜に対して紫外線照射を行うことが、金属酸化膜の低抵抗化の観点から有効である。ここで、金属酸化膜に対する加熱工程（加熱処理）と紫外線照射処理とを繰り返し実施したとしても、当該紫外線照射処理後には、加熱処理により上昇した抵抗を下げる事が可能である。

[0035] また、図 3, 4 において、1 回目の加熱処理後に中心波長が 254 nm である紫外線（第一の紫外線と称する）を照射したときの金属酸化膜の抵抗率減少を示す傾きと、2 回目の加熱処理後に中心波長が 365 nm である紫外線（第二の紫外線と称する）を照射したときの金属酸化膜の抵抗率減少を示す傾きとに、着目する。

[0036] すると、比較的膜厚の薄い金属酸化膜に対しては、第二の紫外線照射の場合よりも、第一の紫外線照射の方が、金属酸化膜の抵抗率を短時間に大きく減少させることができる。他方で、比較的膜厚の厚い金属酸化膜に対しては、第一の紫外線照射の場合よりも、第二の紫外線照射の方が、より金属酸化膜の抵抗率を短時間に大きく減少させることができる。

[0037] つまり、効率的な低抵抗化という観点から、金属酸化膜の膜厚に応じて、照射する紫外線の波長を最適なものを選択・決定することが有効である。

[0038] 具体的には、金属酸化膜の膜厚が厚くなるに従い、紫外線の波長として大きい値のものを選択することが、効率的な低抵抗化という観点からは望ましい。これは、金属酸化膜に対する紫外線の侵入深さが当該紫外線の波長に比例する、という関係に依拠しているからである。

[0039] つまり、光の進入深さ d は、 $d = 1 / \alpha$ 、と表される。ここで、 α は吸収

係数であり、 $\alpha = 4 \pi k / \lambda$ である（ k ：消衰係数、 λ ：波長）。つまり、金属酸化膜への紫外線の侵入深さは、当該紫外線の波長に比例する（紫外線の波長が大きいほど、金属酸化膜のより深い位置まで、当該紫外線が侵入できる）。

[0040] したがって、膜厚の厚い金属酸化膜ほど、より波長の大きい紫外線を用いないと、当該膜厚の厚い金属酸化膜の膜厚方向全体に、紫外線が照射されず、結果として金属酸化膜の低抵抗化の効率が低下する。したがって、効率的な低抵抗化という観点から、金属酸化膜の膜厚が厚くなるに従い、決定される紫外線の波長を比例して大きくすることが望ましい。

[0041] なお、紫外線の波長が380 nmより大きくなると、金属酸化膜（亜鉛酸化膜）は当該紫外線を吸収しなくなる。よって、亜鉛酸化膜に対しては、照射する紫外線の波長は380 nm以下であることを要する。

[0042] また、波長が254 nmである紫外線を照射する光源および波長が365 nmである紫外線を照射する光源は、比較的安価に入手できる。よって、より効率的な低抵抗化のために、金属酸化膜の膜厚に応じて、254 nm、365 nmのうち何れかの波長を選択するかを見出すことは、非常に有益である。

[0043] 図5は、金属酸化膜の膜厚に応じて照射する紫外線は、254 nm、365 nmのうち何れの波長が有益かを示す表である。ここで、図5は、図3に示すデータを用いて作成したものである。

[0044] 図5の最上段の欄は、金属酸化膜の膜厚（259 nm、303 nm、334 nm、374 nm、570 nm、650 nm、1344 nm、1462 nm、1863 nm、2647 nm、3033 nm、3041 nm、3805 nm、3991 nm、8109 nm）である。また、図5の最左の欄は、紫外線の照射時間（1分間、5分間、10分間、30分間、60分間）である。

[0045] さらに、図5の各欄の数値は、（中心波長が254 nmである紫外線を照射したときの、照射時間経過後の金属酸化膜の抵抗率）／（中心波長が36

5 nmである紫外線を照射したときの、照射時間経過後の金属酸化膜の抵抗率)、である。

[0046] たとえば、図5の3列目(膜厚が303 nmの列)に着目する。当該3列目の2行目(紫外線照射1分間の行)の値は、「膜厚303 nmである金属酸化膜に対して、1分間中心波長が254 nmである紫外線を照射したとき、当該照射後における金属酸化膜の抵抗率」を、「膜厚303 nmである金属酸化膜に対して、1分間中心波長が365 nmである紫外線を照射したとき、当該照射後における金属酸化膜の抵抗率」で割った値であり、その値は「0.8」となっている。

[0047] また、たとえば、図5の7列目(膜厚が650 nmの列)に着目する。当該7列目の5行目(紫外線照射30分間の行)の値は、「膜厚650 nmである金属酸化膜に対して、30分間中心波長が254 nmである紫外線を照射したとき、当該照射後における金属酸化膜の抵抗率」を、「膜厚650 nmである金属酸化膜に対して、30分間中心波長が365 nmである紫外線を照射したとき、当該照射後における金属酸化膜の抵抗率」で割った値であり、その値は「2.6」となっている。

[0048] なお以下では、(中心波長が254 nmである紫外線を照射したときの、照射時間経過後の金属酸化膜の抵抗率) / (中心波長が365 nmである紫外線を照射したときの、照射時間経過後の金属酸化膜の抵抗率)を、「抵抗率比較比」と称する。

[0049] ここで、抵抗率比較比が「1」より小さい場合は、中心波長が254 nmである紫外線を照射したときの方が、中心波長が365 nmである紫外線を照射したときよりも、効率良く金属酸化膜の低抵抗化が実現できることを意味する。換言すれば、抵抗率比較比が「1」より大きい場合は、中心波長が365 nmである紫外線を照射したときの方が、中心波長が254 nmである紫外線を照射したときよりも、効率良く金属酸化膜の低抵抗化が実現できることを意味する。

[0050] 図5の表を見ると、少なくとも膜厚570 nm以下の金属酸化膜の場合に

は、中心波長が254 nmである紫外線を照射したときの方が、中心波長が365 nmである紫外線を照射したときよりも、効率良く金属酸化膜の低抵抗化が実現できる、ことが分かる。

[0051] このことをより明確に示したものが図6である。図6（縦軸：抵抗率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）、横軸：紫外線照射時間（分））には、膜厚570 nmである金属酸化膜に対して、中心波長が254 nmである紫外線照射と抵抗率の変化、および、中心波長が365 nmである紫外線照射と抵抗率の変化が、図示されている。図6に示すように、膜厚570 nmの金属酸化膜の場合には、中心波長が254 nmである紫外線を照射したときの方が、中心波長が365 nmである紫外線を照射したときよりも、効率良く金属酸化膜を低抵抗化できている。

[0052] 他方、図5の表を見ると、少なくとも膜厚650 nm以上の金属酸化膜の場合には、中心波長が365 nmである紫外線を照射したときの方が、中心波長が254 nmである紫外線を照射したときよりも、効率良く金属酸化膜の低抵抗化が実現できる、ことが分かる。

[0053] このことをより明確に示したものが図7である。図7（縦軸：抵抗率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）、横軸：紫外線照射時間（分））には、膜厚650 nmである金属酸化膜に対して、中心波長が254 nmである紫外線照射と抵抗率の変化、および、中心波長が365 nmである紫外線照射と抵抗率の変化が、図示されている。図7に示すように、膜厚650 nmの金属酸化膜の場合には、中心波長が365 nmである紫外線を照射したときの方が、中心波長が254 nmである紫外線を照射したときよりも、効率良く金属酸化膜を低抵抗化できている。

[0054] さらに、図5の6列目（膜厚＝570 nm）の各データおよび図5の7列目（膜厚＝650 nm）の各データから、膜厚570 nm～650 nmの間で抵抗率比較比が線形に上昇することを利用して、平均値を算出した。これにより、金属酸化膜の膜厚が約590 nmのときに、抵抗率比較比が「1」となることを見出した。

[0055] たとえば、膜厚 570 nm～650 nm の間で抵抗率比較比が線形に上昇することを利用すると、紫外線照射が 1 分間の場合には、抵抗率比較比が「1」となる金属酸化膜の膜厚は「572 nm」であり、紫外線照射が 5 分間の場合には、抵抗率比較比が「1」となる金属酸化膜の膜厚は「583 nm」であり、紫外線照射が 10 分間の場合には、抵抗率比較比が「1」となる金属酸化膜の膜厚は「596 nm」であり、紫外線照射が 30 分間の場合には、抵抗率比較比が「1」となる金属酸化膜の膜厚は「586 nm」であり、紫外線照射が 60 分間の場合には、抵抗率比較比が「1」となる金属酸化膜の膜厚は「607 nm」である。これらの膜厚の値を平均することより、金属酸化膜の膜厚が約 590 nm のときに、抵抗率比較比が「1」となることを見出した。

[0056] つまり、発明者らは、膜厚 590 nm より小さい金属酸化膜の場合には、中心波長が 254 nm である紫外線を照射したときの方が、中心波長が 365 nm である紫外線を照射したときよりも、効率良く金属酸化膜の低抵抗化が実現できる、ことを見出した。

[0057] さらに、発明者らは、膜厚 590 nm より大きい金属酸化膜の場合には、中心波長が 365 nm である紫外線を照射したときの方が、中心波長が 254 nm である紫外線を照射したときよりも、効率良く金属酸化膜の低抵抗化が実現できる、ことを見出した。

[0058] なお、膜厚 590 nm である金属酸化膜の場合には、中心波長が 254 nm である紫外線を照射したとき場合も、中心波長が 365 nm である紫外線を照射した場合も、同程度の効率で金属酸化膜を低抵抗化できると、考えられる。

[0059] したがって、金属酸化膜に照射する紫外線を決定する際、金属酸化膜の膜厚が 590 nm より小さい場合には、少なくとも 254 nm を含む波長を選択し、金属酸化膜の膜厚が 590 nm より大きい場合には、少なくとも 365 nm を含む前記波長を選択する、ことが、紫外線照射の低コスト化と抵抗の低減効率向上の観点から望ましい。

[0060] なお、上記各説明内容（成膜後の金属酸化膜および加熱処理後の金属酸化膜に対して紫外線を照射することにより、金属酸化膜の抵抗を下げるができること、効率の良い低抵抗化の観点から、金属酸化膜の膜厚に応じて照射する紫外線の波長を選択・決定すること）は、金属酸化膜にドーパントが含有されている場合、および金属酸化膜にドーパントが含有されていない場合の両方について確認されている。また、金属酸化膜にドーパントが含有されている場合においても、ボロンやインジウムなどドーパントの種類に依存することなく、上記各説明内容が当てはまることが確認された。

[0061] 以上のように、本実施の形態に係る金属酸化膜の製造方法では、亜鉛を含む溶液5をミスト化し、当該ミスト化した溶液5を非真空下において基板1に対して噴霧することにより、基板1上に金属酸化膜10を成膜している（図1）。そして、当該金属酸化膜10に対して、紫外線13を照射している（図2）。

[0062] したがって、非真空下において基板1上に金属酸化膜を成膜し、当該成膜した金属酸化膜の抵抗が高抵抗となったとしても、その後の紫外線照射により、当該金属酸化膜の低抵抗化が可能となる（真空下で成膜された金属酸化膜の抵抗と同程度まで、非真空下で成膜された金属酸化膜の抵抗を低減することができる）。

[0063] また、本実施の形態に係る金属酸化膜の製造方法では、製造（成膜）装置として真空系の装置などを採用する必要が無い（つまり、非真空下での成膜処理である）ので、低コスト化が可能となり、利便性が向上する。

[0064] また、本実施の形態に係る金属酸化膜の製造方法では、金属酸化膜の膜厚に応じて、照射する紫外線の波長を決定している。たとえば、金属酸化膜の膜厚が厚くなるに従い、紫外線の波長として大きい値のものを選択する。

[0065] したがって、金属酸化膜の膜厚に応じて、低抵抗の高効率化（短時間に抵抗率をより減少させる）が可能な波長を有する紫外線を、当該金属酸化膜に対して照射することができる。

[0066] さらに、本実施の形態に係る金属酸化膜の製造方法では、金属酸化膜の膜

厚が590nmより小さい場合には、少なくとも254nmを含む波長を選択・決定し、金属酸化膜の膜厚が590nmより大きい場合には、少なくとも365nmを含む波長を選択・決定しても、良い。

[0067] 波長が254nmである紫外線光源および波長が365nmである紫外線光源は、安価である。そして、金属酸化膜の膜厚に応じて、高効率での低抵抗化が可能な紫外線を選択している。したがって、上記波長の選択・決定を実施する本発明に係る金属酸化膜の製造方法では、金属酸化膜の低抵抗高効率化および製造コストの低減を達成できる。

[0068] また、本実施の形態に係る金属酸化膜の製造方法では、金属酸化膜成膜後に、紫外線照射を実施し、金属酸化膜の低抵抗化図っても良いが、成膜後に加熱処理を施すことにより、高抵抗となった金属酸化膜に対して紫外線照射を行い、高抵抗となった金属酸化膜の低抵抗化を図っても良い。

[0069] ここで、金属酸化膜に対して複数回の加熱処理を施す必要がある場合には、各加熱処理後に紫外線照射処理を毎回実施しても良く、複数の加熱処理を実施し最後の加熱処理後に紫外線処理を1度施しても良い。なお、紫外線照射の際の波長の選択・決定は、上記との通り高効率な低抵抗化の観点で実施されることが望ましい。

[0070] 金属酸化膜の成膜後において、当該金属酸化膜に対して少なくとも1回以上の加熱処理を施すことが、製造工程において要望される場合がある。その場合においても、加熱処理後に紫外線照射を行うことにより、高抵抗となった金属酸化膜の低抵抗化が可能となる。また、当該紫外線照射の際の波長を所定の値のものに選択・決定し、当該選択・決定した波長を有する紫外線を高抵抗となった金属酸化膜に照射することにより、金属酸化膜は高効率に低抵抗となる。

[0071] この発明は詳細に説明されたが、上記した説明は、すべての局面において、例示であって、この発明がそれに限定されるものではない。例示されていない無数の変形例が、この発明の範囲から外れることなく想定され得るものと解される。

符号の説明

- [0072] 1 基板
- 2 加熱器
- 3 A, 3 B 容器
- 4 A, 4 B 霧化器
- 5 溶液
- 6 酸化源
- 8 ノズル
- 1 0 金属酸化膜（透明導電膜、亜鉛酸化膜）
- 1 2 紫外線ランプ
- 1 3 紫外線
- L 1, L 2 経路

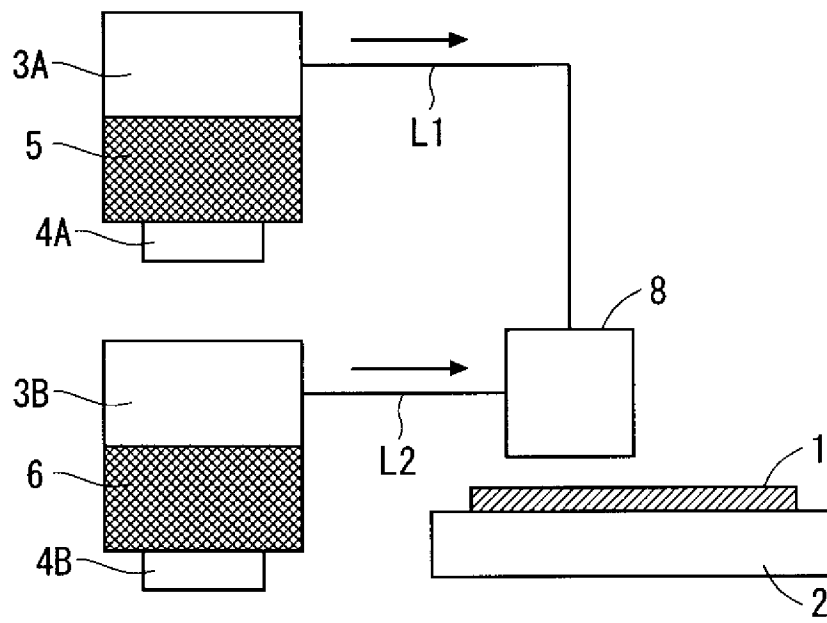
請求の範囲

- [請求項1] (A) 亜鉛を含む溶液 (5) をミスト化し、当該ミスト化した溶液を非真空下において基板 (1) に対して噴霧することにより、前記基板に金属酸化膜 (10) を成膜する工程と、
- (B) 前記金属酸化膜に対して、紫外線 (13) を照射することにより、前記金属酸化膜の抵抗を下げる工程とを、備えており、
- 前記工程 (B) は、
- (B-1) 前記金属酸化膜の膜厚に応じて、照射する前記紫外線の波長を決定する工程と、
- (B-2) 前記工程 (B-1) で決定した波長を有する前記紫外線を、前記金属酸化膜に照射する工程とを、有する、
- ことを特徴とする金属酸化膜の製造方法。
- [請求項2] 前記工程 (B-1) は、
- 前記金属酸化膜の膜厚が厚くなるに従い、前記紫外線の前記波長として大きい値のものを選択する、
- ことを特徴とする請求項1に記載の金属酸化膜の製造方法。
- [請求項3] 前記工程 (B-1) は、
- 前記金属酸化膜の膜厚が590nmより小さい場合には、少なくとも254nmを含む前記波長を選択する、
- ことを特徴とする請求項1に記載の金属酸化膜の製造方法。
- [請求項4] 前記工程 (B-1) は、
- 前記金属酸化膜の膜厚が590nmより大きい場合には、少なくとも365nmを含む前記波長を選択する、
- ことを特徴とする請求項1に記載の金属酸化膜の製造方法。
- [請求項5] (C) 前記金属酸化膜に対して加熱を行う工程を、さらに備えており、
- 前記工程 (B) は、
- 前記工程 (C) の後に実施する、

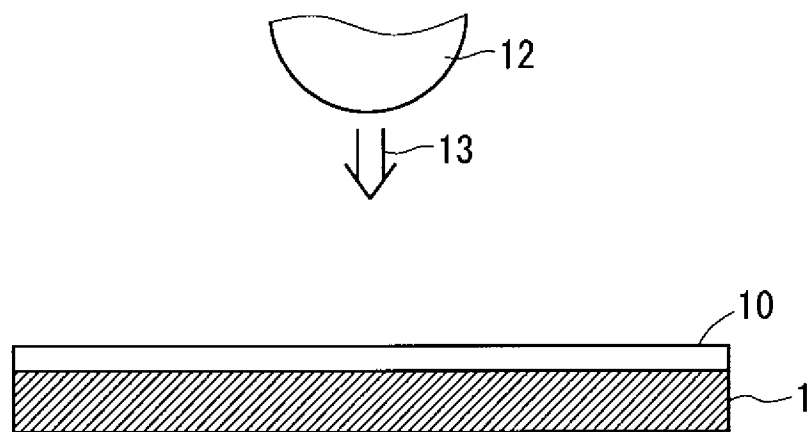
ことを特徴とする請求項 1 に記載の金属酸化膜の製造方法。

[請求項6] 請求項 1 乃至請求項 5 の何れかに記載の金属酸化膜の製造方法により作製された、ことを特徴とする金属酸化膜。

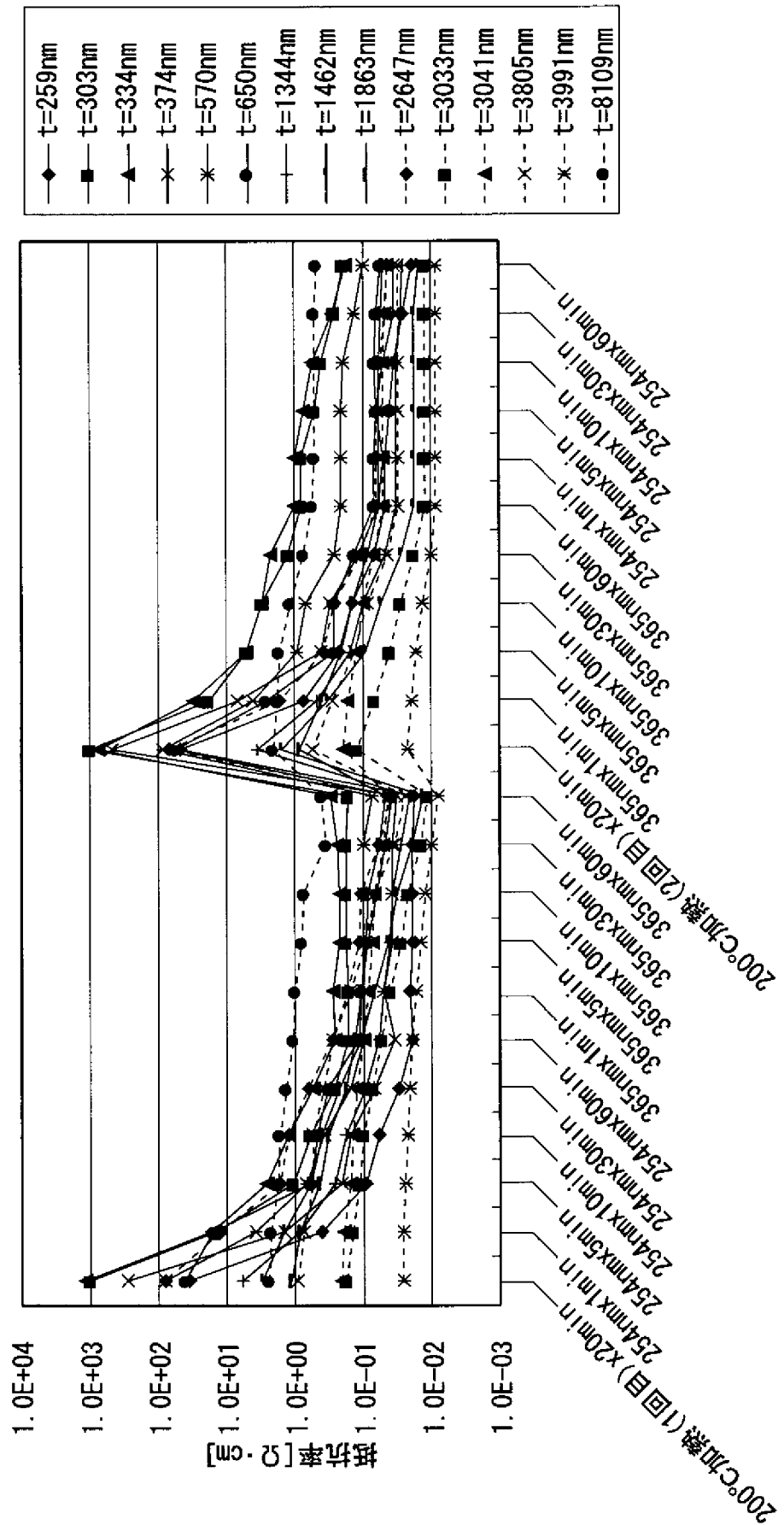
[図1]



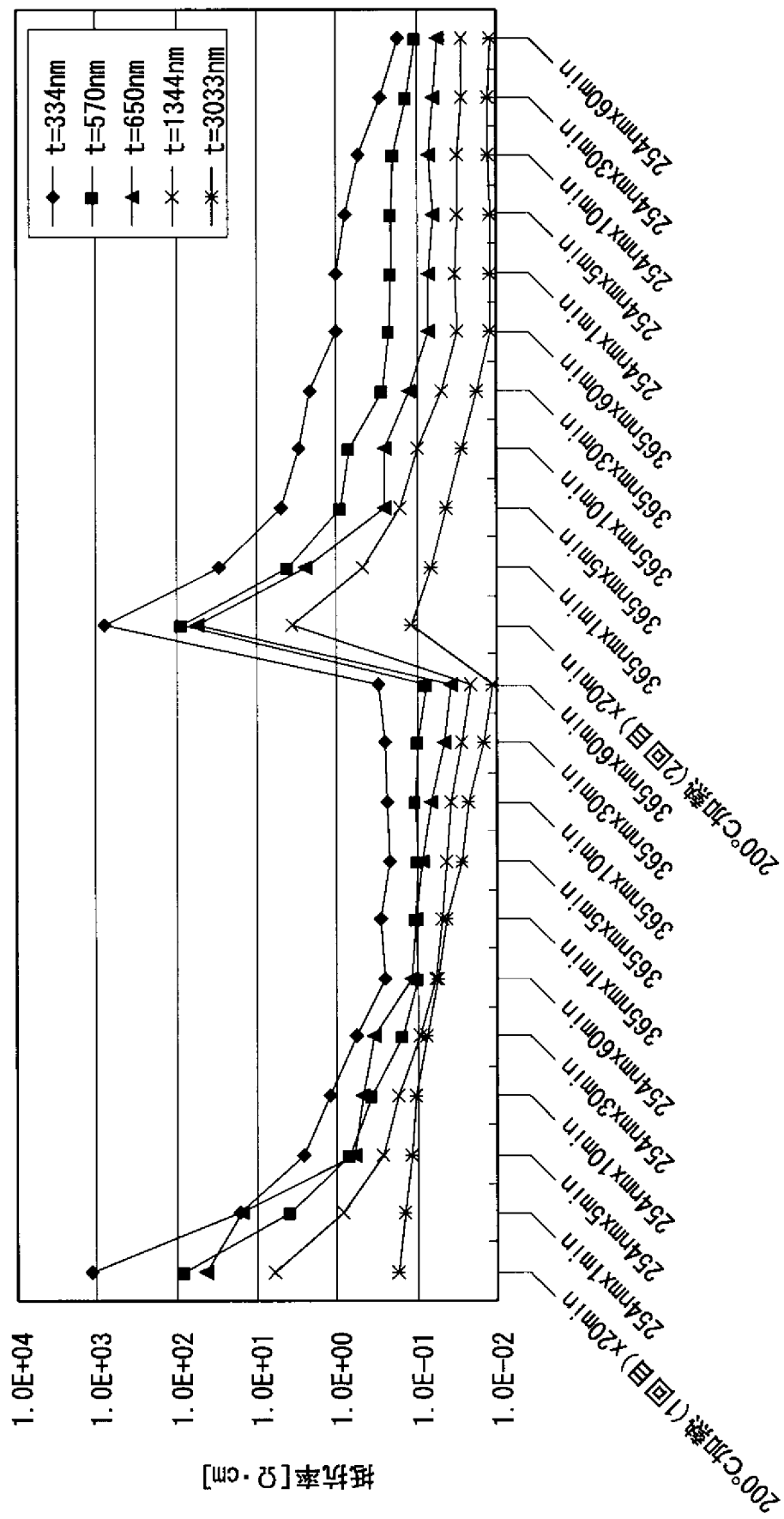
[図2]



[図3]



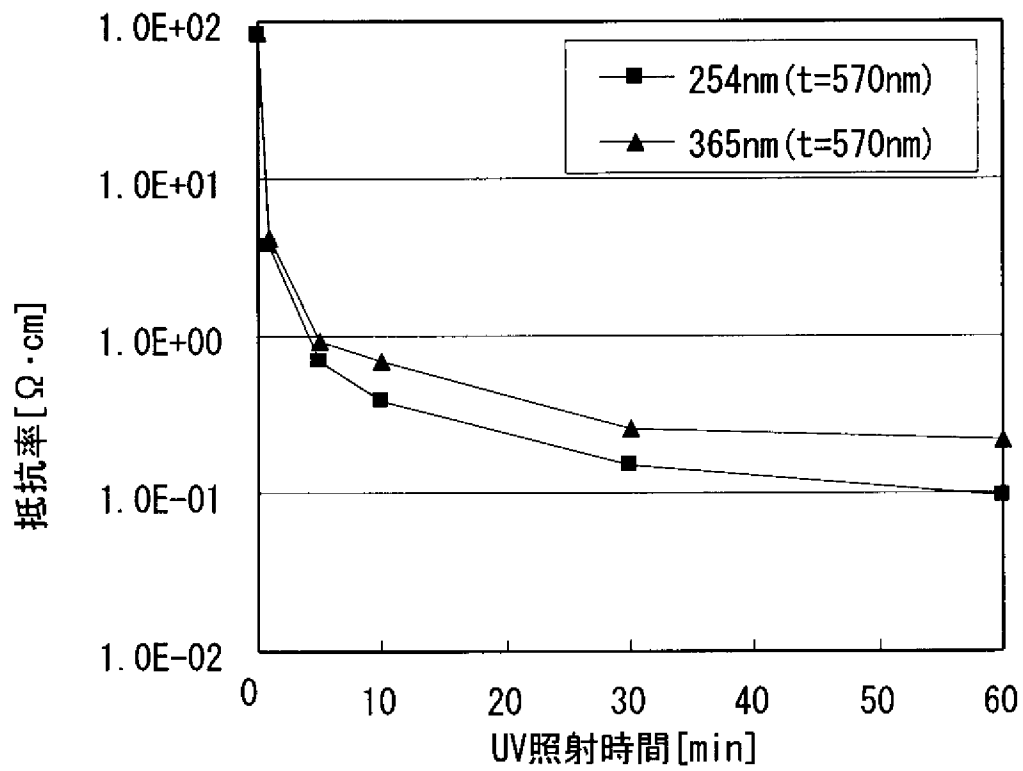
[図4]



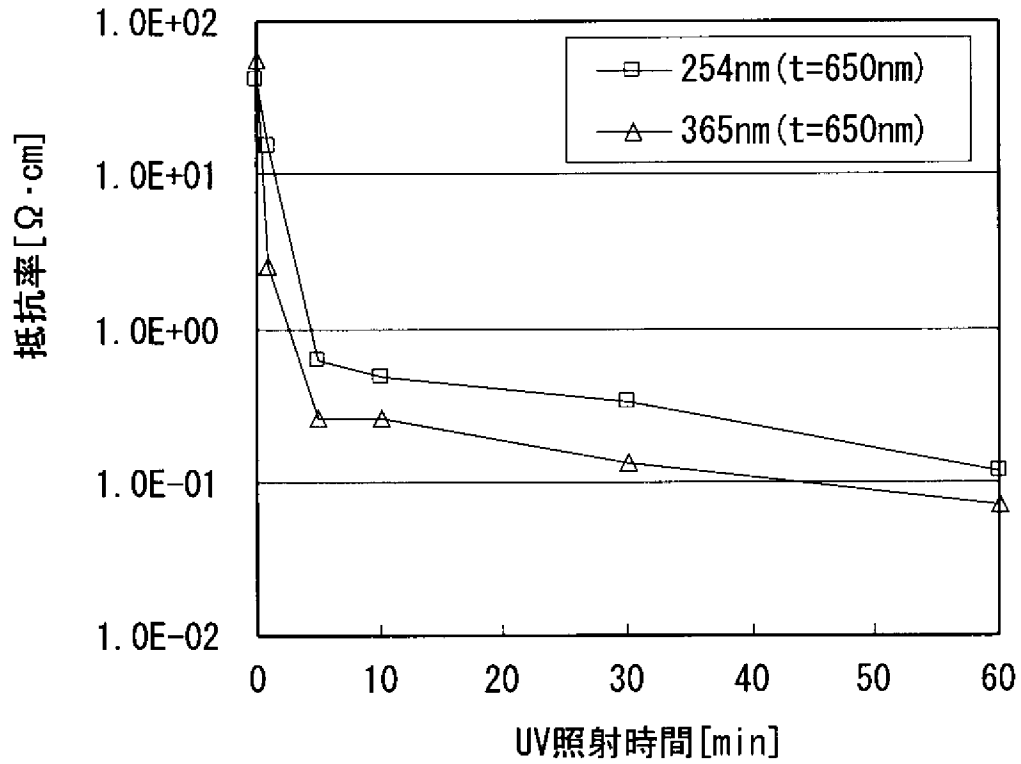
[図5]

膜厚 [nm]	t=259nm	t=303nm	t=334nm	t=374nm	t=570nm	t=650nm	t=1344nm	t=1462nm	t=1863nm	t=2647nm	t=3033nm	t=3041nm	t=3805nm	t=3991nm	t=8109nm
UVx1min	0.55	0.80	0.55	0.21	0.89	6.2	1.7	4.3	2.0	7.6	2.1	1.1	2.7	1.3	1.3
UVx5min	0.41	0.21	0.51	0.51	0.75	2.4	1.7	6.4	2.2	4.6	2.8	1.3	4.3	1.5	1.2
UVx10min	0.43	0.20	0.41	0.51	0.56	1.9	1.8	7.2	2.3	4.7	3.7	1.5	6.1	1.7	1.4
UVx30min	0.44	0.22	0.25	0.60	0.59	2.6	1.9	7.9	2.1	5.9	4.3	1.7	8.3	2.0	1.7
UVx60min	0.41	0.21	0.26	0.58	0.45	1.6	1.8	6.3	2.2	4.4	4.4	1.9	9.1	2.3	2.0

[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077416

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C18/12 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C18/12

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>X</u> A	JP 2005-029408 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 03 February 2005 (03.02.2005), paragraphs [0008], [0012], [0063] to [0065] (Family: none)	<u>6</u> 1-5
A	JP 2011-170979 A (University of Miyazaki), 01 September 2011 (01.09.2011), paragraphs [0040] to [0057] (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“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
28 November, 2012 (28.11.12)

Date of mailing of the international search report
11 December, 2012 (11.12.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C18/12(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（I P C））

Int.Cl. C23C18/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
<u>X</u> A	JP 2005-029408 A（株式会社日本触媒）2005.02.03, 段落【0008】、【0012】、【0063】－【0065】 （ファミリーなし）	<u>6</u> 1-5
A	JP 2011-170979 A（国立大学法人 宮崎大学）2011.09.01, 段落【0040】－【0057】 （ファミリーなし）	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 1 1 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 1 . 1 2 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

市枝 信之

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4 E

3 5 4 8