

(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2010-87204

(P2010-87204A)

(43) 公開日 平成22年4月15日(2010.4.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 L 21/302 (2006.01)	H 0 1 L 21/302 2 O 1 B	2 H 0 9 2
C 2 3 C 14/08 (2006.01)	C 2 3 C 14/08 D	4 K 0 2 9
G 0 2 F 1/1343 (2006.01)	G 0 2 F 1/1343	5 F 0 0 4

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2008-254122 (P2008-254122)	(71) 出願人	000000941
(22) 出願日	平成20年9月30日 (2008. 9. 30)		株式会社カネカ
			大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
		(72) 発明者	近藤 晃三
			大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会
			社カネカ内
		(72) 発明者	山本 憲治
			大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会
			社カネカ内
		(72) 発明者	口山 崇
			大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会
			社カネカ内
		Fターム(参考)	2H092 GA11 HA04 KB04 KB14 MA12 MA35 NA25
			最終頁に続く

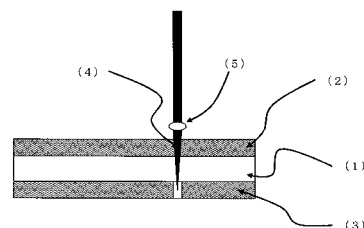
(54) 【発明の名称】 透明導電膜のパターニング方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】タッチパネルやPDP、LCDやELディスプレイ材料、太陽電池の透明電極や裏面電極、ハイブリッド型太陽電池の透明中間層、化合物半導体高速デバイスに用いる低誘電率膜、表面弾性波素子、赤外線カットなどを目的として、基材の両面に透明電極が形成された透明導電膜のパターニングの方法を提供する。

【解決手段】基材1の両面に透明電極層2, 3が形成された透明導電膜のパターニングにおいて、YAGまたはYVO₄レーザー4の基本波または第2高調波を用いることで、片面のみの精度の高いパターニングが可能となる。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明基材の両面に透明電極層が形成された透明導電膜のパターニング方法において、パターニングが以下の(A)～(D)の条件により施されることを特徴とする透明導電膜のパターニング方法。

(A) レーザー源が、イットリウム・アルミニウム・ガーネット(YAG)レーザーまたはイットリウム・バナジウムオキサイド(YVO₄)レーザーの第2高調波である。

(B) レーザーの仕事率が0.2～0.6Wである。

(C) パターニングはレーザー入射面あるいは入射とは反対の面のいずれか片面行う。

(D) (A)～(C)によりパターニングされた線幅が8～30μmである。

10

【請求項 2】

上記透明電極層が酸化亜鉛を主成分とする透明導電酸化物層であることを特徴とする、請求項1に記載の透明導電膜のパターニング方法。

【請求項 3】

上記透明電極層が酸化インジウムを主成分とする透明導電酸化物層であることを特徴とする、請求項1に記載の透明導電膜のパターニング方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主としてタッチパネルやPDP、LCDやエレクトロルミネッセンス(EL)ディスプレイ材料、太陽電池の透明電極や裏面電極、ハイブリッド型太陽電池の透明中間層、化合物半導体高速デバイスに用いる低誘電率膜、表面弾性波素子、赤外線カットなどを目的とした窓ガラスコーティング、ガスセンサー、非線形光学を活用したプリズムシート、透明磁性体、光学記録素子、光スイッチ、光導波路、光スプリッタ、光音響材料への活用、高温発熱ヒーター材料などの透明導電膜のうち、透明基材の両面に透明電極層が形成されたもののパターニングに関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

タッチパネルやディスプレイ材料、太陽電池などに使用される透明導電膜には通常インジウム・錫複合酸化物(ITO)や酸化亜鉛(ZnO)などの透明導電性酸化物が用いられる。また、これらの透明導電膜のパターニング方法としては、透明導電性酸化物層を形成した後にウェットエッチングによるパターニングを行うことが特許文献1に記載されている。しかし、このようなウェットエッチングは通常酸性溶液や有機溶剤を大量に使う為、廃液処理の問題があり、また生産コストが下がらない原因にもなる。

30

【0003】

それに対して、特許文献2～3にはITOが製膜された透明導電膜を第3高調波によるレーザーパターニングが報告されている。これらの手法ではレーザーのエネルギーが大きいため、両面に透明電極層を形成した透明導電膜では両面の透明電極層が同時にスクライプされてしまい、両面で別々のパターニングをすることが困難であるという課題があった。

40

【特許文献1】特開平4-147526号公報

【特許文献2】特開2003-37314号公報

【特許文献3】特開2007-243059号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記課題を鑑み、透明基材の両面に透明電極層が形成された透明導電膜のパターニング方法に関するものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

50

すなわち本発明は、以下の構成を有するものである。

【0006】

1) . 透明基材の両面に透明電極層が形成された透明導電膜のパターニング方法において、パターニングが以下の(A)~(D)の条件により施されることを特徴とする透明導電膜のパターニング方法。

(A) レーザー源が、イットリウム・アルミニウム・ガーネット(YAG)レーザーまたはイットリウム・バナジウムオキサイド(YVO₄)レーザーの第2高調波である。

(B) レーザーの仕事率が0.2~0.6Wである。

(C) パターニングはレーザー入射面あるいは入射とは反対の面のいずれか片面行う。

(D) (A)~(C)によりパターニングされた線幅が8~30μmである。

10

【0007】

2) . 上記透明電極層が酸化亜鉛を主成分とする透明導電酸化物層であることを特徴とする、1)に記載の透明導電膜のパターニング方法。

【0008】

3) . 上記透明電極層が酸化インジウムを主成分とする透明導電酸化物層であることを特徴とする、1)に記載の透明導電膜のパターニング方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明により、タッチパネルやエレクトロルミネッセンス電極基板、太陽電池などでデバイスを作製する際に、透明基材の両面に透明電極が形成された場合にも容易にパターニングを可能にする。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明は「透明基材の両面に透明電極層が形成された透明導電膜のパターニング方法において、パターニングが以下の(A)~(D)の条件により施されることを特徴とする透明導電膜のパターニング方法。

(A) レーザー源が、イットリウム・アルミニウム・ガーネット(YAG)レーザーまたはイットリウム・バナジウムオキサイド(YVO₄)レーザーの第2高調波である。

(B) レーザーの仕事率が0.2~0.6Wである。

(C) パターニングはレーザー入射面あるいは入射とは反対の面のいずれか片面行う。

(D) (A)~(C)によりパターニングされた線幅が8~30μmである。

30

【0011】

上記のように、透明導電膜のパターニングにはエッチング液を使用したウェットエッチングとレーザーパターニングやRIE(反応性イオンエッチング)のようなドライエッチングがある。透明電極層を透明基材の両面に形成し、各面にパターニングを施す場合は、ウェットエッチングではパターニング面だけでなく非パターニング面にもマスクが必要である。また、ドライエッチングの場合には、レーザーのエネルギーやRIE時のプラズマのまわりこみによる過剰なパターニングを抑制する必要がある。本発明では、レーザーの条件により、レーザー入射側と反対面の透明電極層のみをスクライブすることで、両面の透明電極のパターニングを容易にした。

40

【0012】

以下、本発明に係る透明導電膜のパターニング方法に関する代表的な態様を説明する。図1は本発明に係る透明導電膜の断面図である。基材1上に透明電極層2および3が形成され、レーザー4が入射される(図1)。

【0013】

上記基材1については、用途によって使い分けられるが、透明電極として使用する場合には、少なくとも可視光領域において透明な基板であれば、硬質または軟質材料いずれでも用いることができる。硬質材料としては具体的にはガラス基板をあげることができる。ガラス基板としてはアルカリガラスやホウ珪酸ガラス、無アルカリガラス、サファイヤガラスなどがあげられ、好適に用いることができる。

50

【0014】

ガラス基板の厚みは使用目的により任意に選択することができるが、取り扱いと重量のバランスを加味して、0.5 mm ~ 4.5 mm が好ましい範囲として例示できる。薄すぎるガラス基板は強度が不足するために、衝撃により割れやすい。また厚すぎるガラス基板は重量が重くなることと、機器の厚みに影響を及ぼすことから、ポータブル機器への利用は困難となる。

【0015】

また厚い基材は透明性とコストの面からも好ましくない。一方、軟質な材料としては、アクリル樹脂やポリエステル、ポリカーボネート樹脂などの熱可塑性樹脂や、ポリウレタンなどの熱硬化性樹脂からなるフィルムが代表例であるが、特に優れた光学等方性と水蒸気遮断性に優れているシクロオレフィンポリマー(COP)を主成分とするフィルムが有効に使用できる。

10

【0016】

COPフィルムとしては、ノルボルネンの重合体やノルボルネンとオレフィンとの共重合体、シクロペンタジエンなどの不飽和脂環式炭化水素の重合体などが挙げられる。水蒸気遮断性の観点から、フィルム構成分子の主鎖および側鎖には大きな極性を示す官能基、例えばカルボニル基やヒドロキシル基、を含まないことが好ましい。これらの基板の厚みは使用目的により任意に選択することができるが、0.03 mm ~ 3.0 mm 程度であれば取り扱いが容易である。

【0017】

20

薄いフィルムはハンドリングが困難であることと、強度が不足する点が課題となる。また厚いフィルムは透明性とコストに課題があり、機器の厚みも増すことから、ポータブル機器には使用が困難である。その他耐熱性に優れるという観点から、ポリエチレンナフタレート(PEN)やポリエーテルスルホン(PES)なども使用できる。

【0018】

上記基材1としてフィルム基板を用いる場合は、基板フィルムを延伸して位相差を付与することができる。位相差を付与することで、偏光板との組み合わせにより低反射パネルを作製することが可能であり、画像の視認性が大幅に向上することが期待される。

【0019】

上記基材1への位相差付与の方法について説明する。位相差付与には既知の手法を用いることで可能となる。例えば一軸延伸や二軸延伸などの延伸や配向処理により可能である。この際フィルムにガラス転移温度近くの温度をかけることで、ポリマー骨格の配向を促進することが可能となる。レタデーション値の好ましい範囲は、目的とする機能によりこととなるが、反射防止機能を付与する場合には50 ~ 300 nmの範囲で選択する事が好ましく、人間が最も強く認識する波長である約550 nmに対して1/4となる137 nm付近がより好ましい。

30

【0020】

本発明における透明電極層2および3は、一般的な透明導電性酸化物を用いることができるが、透明性と導電性の観点からインジウム-錫複合酸化物(ITO)または酸化亜鉛(ZnO)を用いるのが好ましい。ZnOを透明電極層として用いる場合には、導電性の付与を目的としてドーピングをすることができる。例えば、酸化アルミニウムや酸化ガリウムを酸化亜鉛に対して2重量%程度添加することで、良好な導電性を得ることができる。

40

【0021】

レーザーパワーの観点では、ZnOのほうがITOよりも低パワーでパターニングが可能である。理由については、基板とZnOまたはITOとの付着力の差が第一に考えられるが、結晶構造・結合性による影響も考えられる。

本発明にかかる透明電極層2および3は、マグネトロンスパッタリング法により本発明に必要な透明導電酸化物層2を形成することができる。マグネトロンスパッタリングの際の電源は直流電源や高周波(RF、VHF)等の電源を使用することができる。

50

【 0 0 2 2 】

このときのパワー密度は $0.5 \text{ W} / \text{cm}^2 \sim 10 \text{ W} / \text{cm}^2$ であることが好ましい。これよりパワー密度が低い場合は製膜速度が向上せず、また結晶性の問題であると予想されるが、高温高湿環境下における信頼性が良くないことがある。一方パワー密度が大きすぎる場合には、プラズマ中で生成する酸素イオンによる透明導電性酸化物層の再スパッタされるために、透明性・導電性の良くない透明電極付き基板となる可能性があるため好ましくない。

【 0 0 2 3 】

本発明における透明電極付き基板は、導電性を上げるために透明導電酸化物層 2 を製膜後に水素プラズマ処理を実施しても良い。水素プラズマ処理により、酸化亜鉛透明導電性酸化物の導電性に大きく寄与する酸素欠陥が形成され、導電性が向上する。

10

【 0 0 2 4 】

またガラス基板や高融点プラスチック上に透明電極が形成された透明電極付き基板は、導電性と光線透過率を上げるためにアニール処理をすることができる。アニール雰囲気は真空または不活性ガス気流下が好ましい。酸素雰囲気アニールすると、透明導電性酸化物が熱酸化され、導電率が低下するため好ましくない。アニール温度は酸化亜鉛の結晶性が向上する温度以上であり、基板の溶融温度以下であることが好ましく、具体的には $200 \sim 450$ 程度でアニールすることで良好な透明電極付き基板を作製することができる。

【 0 0 2 5 】

透明導電性酸化物層 2 の膜厚は $150 \sim 5000$ であることが好ましい。この範囲の膜厚の透明導電性酸化物層を用いることで、高い透明性と導電性を併せ持つ透明電極付き基板を作製することができる。膜厚が薄くなると、マグネトロンスパッタリングでの製膜では、透明導電性酸化物が縞状成長となり、膜とならない可能性があり好ましくない。一方膜厚が厚くなると、透明導電性酸化物による光の吸収ロスにより透過率が低下し、また応力により透明導電性酸化物層にクラックが入りやすくなるため好ましくない。

20

【 0 0 2 6 】

作製される透明電極付き基板の表面抵抗は、使用用途によってさまざまであるが、例えば太陽電池や EL 素子に用いる場合では $10 \sim 20 \Omega / \square$ 程度が好ましく、タッチパネル用途などに用いる場合は $200 \sim 2000 \Omega / \square$ 程度が好ましい。

30

【 0 0 2 7 】

本発明における透明電極付き基板は、光線透過率の向上を目的として、基板 1 と透明導電酸化物層 2 との間もしくは透明導電酸化物層 2 表面に光学設計層を設けても良い。具体的には、基板 1 と透明導電酸化物層 2 との間には酸化チタンや酸化ハフニウム、酸化ニオブのような高屈折率層と二酸化珪素のような低屈折率層を「基板 1 / 高屈折率層 / 低屈折率層 / 透明導電酸化物層 2」のように積層することで、基板から透明導電酸化物層に至るまでの界面での光の反射を抑制し、結果として光線透過率を向上させることができる。

【 0 0 2 8 】

透明導電性酸化物層 2 上に設ける場合には、透明導電性酸化物層よりも低屈折率のものを形成するのが好ましい。例えば、導電性の樹脂材料もの、具体的にはポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)とポリスチレンスルフォネート(PSS)の混合体などが適当である。その他、導電性多孔質カーボン材料なども使用できる。

40

【 0 0 2 9 】

透明電極層のパターニングは、レーザーパターニングすることが本発明の重要な技術である。レーザーとしてはイットリウム・アルミニウム・ガーネット(YAG)レーザーやイットリウム・バナジウムオキサイド(YVO₄)レーザーを用いることで良好なパターニングが可能となる。レーザー源として紫外線領域のレーザーを用いると、透明基材が吸収を示す領域になる場合があり、基材のアブレーションが発生する可能性があるため好ましくない。逆に 1500 nm 以上の波長のレーザーについても同様にプラスチック基材等の吸収があり好ましくない。

50

【 0 0 3 0 】

上記の Y A G レーザーや Y V O₄ レーザーは波長が 1 0 6 4 n m 程度であり、基材の透明領域となりやすく、且つ透明電極層は自由電子吸収が存在する波長範囲となるため、基材 / 透明電極層間に明確な吸収係数差が存在し、パターニングに適している。しかし、この波長での吸収係数は一般的に大きいものではなく、レーザースクライブするためには大きな仕事率が必要となる。従って、両面に透明電極層が形成された透明導電膜の片面のみをパターニングすることは困難である。

【 0 0 3 1 】

一方これらのレーザーの第 2 高調波 (波長 : 5 3 2 n m) でも基材 / 透明電極層間に吸収係数の差が存在するのでパターニングは可能である。さらにこの波長領域では、一般的に透明電極の吸収係数が基本波の領域よりも大きくなるので、基本波よりも小さな仕事率でのパターニングが可能となり、従って片面の透明電極層のみのパターニングが可能となる。

10

【 0 0 3 2 】

第 2 高調波でスクライブすることにより、パターン端部の “ バリ ” が低くなり、デバイス作製時に電流のリークが抑制される。

【 0 0 3 3 】

レーザーの仕事率は 0 . 2 ~ 0 . 6 W が好ましい。レーザーの強度が低い場合は透明電極層のスクライブが十分でなく、パターニング不十分となるため好ましくない。レーザーの強度が高い場合は、レーザー入射側の透明電極がアブレーションによりパターニングされてしまう為に好ましくない。

20

【 0 0 3 4 】

本発明のパターニング方法では「基材両面に形成されている透明電極層のうち片面のみをパターニングする」ことが重要な技術である。通常は特開 2 0 0 3 - 3 7 3 1 4 号公報等に記載されているように、レーザーパターニングにおいてはレーザーの入射側の透明電極層をアブレーションにより除去しパターニングを行う。透明電極層の膜厚が 6 0 n m 以上と厚い場合や吸収係数の大きい場合には、透明電極層の吸収があるために上記の方法でアブレーションしパターニングが可能である。一方、透明電極層の膜厚が薄い場合や、吸収係数が小さい場合には焦点が合わせにくくなることや、吸収が小さいためにアブレーションしにくいなどの観点からパターニングは困難となり、このためにパワーを上げると基板にダメージが入る可能性がある。

30

【 0 0 3 5 】

これに対してレーザー入射面と反対面の透明電極層をパターニングする場合には、入射面のパターニングよりもレーザーのパワーを下げることで、基板へのダメージを抑制することができる。レーザーのパワーを下げる理由については、諸説考えられるが、レーザーのエネルギーに加えて、基板と透明電極層と応力さ、付着力、結晶構造などの観点から、透明導電性酸化物が「吹き飛び」易くなる為であると考えられる。

【 0 0 3 6 】

パターニングの幅は 8 ~ 3 0 μ m であるが、さらには 8 ~ 2 5 μ m が好ましい。これは、人間の目に対する視認性が関係しており、広い幅ではパターニングの線が見えやすくなる為に好ましくない。また線幅が細すぎる場合には、レーザーでのスクライブが不十分な箇所が発生しやすく、その箇所が導通してしまいパターニング不良となるため好ましくない。

40

【 0 0 3 7 】

しかしこの場合、アブレーションの熱エネルギーによりパターン幅の均一性や形状等に課題が残る可能性があるため好ましくない。本発明のパターニング方法では、レーザーのエネルギーを低くして、入射面と反対面の透明電極層をスクライブするため、細線のパターンが形成しやすい。さらに、レーザーの焦点を入射側からずらしていることと、レーザーの強度が低いことから、入射面側の透明電極層はアブレーションされることがない。

50

【実施例】

【0038】

以下に、実施例をもって本発明を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。

【0039】

(実施例1～2)

シクロオレフィンポリマーフィルム(商品名ゼオノアフィルムZF-14、膜厚0.1mm、日本ゼオン社製)に、透明電極層をマグネトロンスパッタリング製膜した。ターゲットとしては、インジウム-錫複合酸化物(ITO:酸化錫10重量%) (実施例1)、2.0重量%の酸化アルミニウムが添加された酸化亜鉛(実施例2)を使用し、アルゴンガスを20sccm流しながら、圧力を0.2Paに調整し、 $8W/cm^2$ のパワー密度をかけて50nmの膜厚を製膜した。電源は高周波電源(周波数:13.56MHz)を使用した。透明電極層はフィルムの両面に同じ条件で製膜し、パターニング前の透明導電膜を作製した。

10

【0040】

このようにして作製した透明導電膜にYAGレーザー(第2高調波:波長=532nm)でパターニングを行った。Z軸を調整することで、レーザーの焦点をレーザーの入射面と反対面にある透明電極層に合わせ、0.4Wの強度でパターニングを行った。

【0041】

パターニングの可否は、マイクロスコブ観察による判断と、パターンを挟んだ透明電極層での絶縁をテスターで試験することで行った。

20

【0042】

結果、実施例1、2の透明電極ともに良好なパターニングができており、レーザー入射面と反対面の透明電極は線幅22μmのパターンが形成されており、パターンを挟んだ透明電極層間では絶縁だった。レーザー入射側の透明電極層・基材ともにレーザーによるダメージがなかった。

【0043】

(実施例3)

実施例1と同様にして作製した透明導電膜に対して、YVO₄レーザー(第2高調波:波長=532nm)を用いて実施例1と同様にZ軸調整と強度調整を行ってパターニングを実施した。

30

【0044】

結果、どちらの透明導電膜についてもレーザー入射面と反対面の透明電極層は良好なパターニングができており、レーザー入射面と反対面の透明電極は線幅15μmのパターンが形成されており、パターンを挟んだ透明電極層間では絶縁だった。レーザー入射側の透明電極層・基材ともにレーザーによるダメージがなかった。

【0045】

(比較例1)

実施例1と同様にして作製した透明導電膜に対して、YAGレーザー(第3高調波:波長=355nm)を用いて実施例1と同様にZ軸調整と強度調整を行ってパターニングを実施した。

40

【0046】

結果、レーザー入射面および反対面ともにパターニングされており、どちらも絶縁となった。

【0047】

これらの結果から、YAGまたはYVO₄レーザーの第2高調波を用いてパターニングすることで、両面に透明電極が形成された透明導電膜の片面のみを精度良くパターニング可能であることがわかった。

【図面の簡単な説明】

【0048】

50

【図 1】本願発明に係る透明導電膜の断面説明図。レーザー入射と反対面にある透明電極層をスクライプすることでパターニングする。

【図 2】本願発明に係る透明導電膜の断面説明図。レーザー入射面側にある透明電極層をスクライプすることでパターニングする。

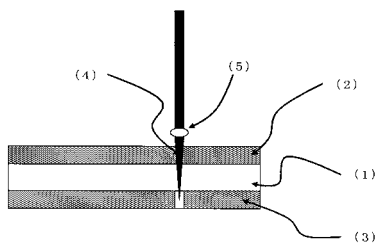
【符号の説明】

【 0 0 4 9 】

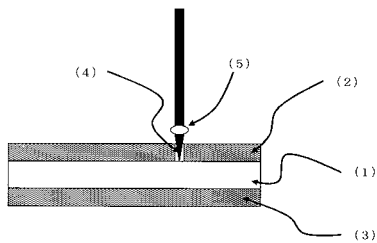
- 1 基板
- 2 透明電極層
- 3 透明電極層
- 4 レーザー
- 5 集光レンズ

10

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4K029 AA11 AA25 BA50 BC09 CA05 DC05 DC34 DC39
5F004 AA05 AA06 BA20 BB03 CA08 DB31 EA33 EA38 EB02