

(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
2017年9月21日(21.09.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/158968 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 9/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/087032
- (22) 国際出願日: 2016年12月13日(13.12.2016)
- (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:
特願 2016-053002 2016年3月16日(16.03.2016) JP
- (71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 近藤 堯之(KONDO Takayuki); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 吉川 潤(YOSHIKAWA Jun); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 高村 雅晴, 外(TAKAMURA Masaharu et al.); 〒1760001 東京都練馬区練馬1丁目4番1号 ユニティフォーラム I 1 3階 マクスウェル国際特許事務所 Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ZINC OXIDE FILM AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 酸化亜鉛膜及びその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a zinc oxide film containing zinc oxide, wherein the surface of the zinc oxide film has an arithmetic mean roughness Ra of 50 nm or less as measured in accordance with JIS B 0601-2001, the zinc oxide film has a specific resistance of $1.0 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ or less, and the concentration of hydrogen in the zinc oxide film is $1.0 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ or more. The zinc oxide film according to the present invention is dense, and has a low resistance, and excellent moisture resistance and transparency, while the film has a smooth surface with low roughness.

(57) 要約: 酸化亜鉛を含む酸化亜鉛膜であって、JIS B 0601-2001に準拠して測定される50nm以下の算術平均粗さRaを有し、酸化亜鉛膜が、 $1.0 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 以下の比抵抗を有し、かつ、酸化亜鉛膜の水素濃度が $1.0 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 以上である、酸化亜鉛膜が開示される。本発明によれば、凹凸の少ない平滑な表面を有しながらも、低抵抗で、かつ、耐湿性及び透明性に優れた、緻密な酸化亜鉛膜が提供される。



WO 2017/158968 A1

明 細 書

発明の名称：酸化亜鉛膜及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸化亜鉛膜及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 酸化亜鉛（ ZnO ）は、透明導電膜や太陽電池、発光素子等への応用が期待されている。 ZnO は Al や Ga 等の元素をドーピングすることで導電性を制御することが可能である。導電性 ZnO 膜の製造法としてはスパッタリング法やイオンプレーディング法が広く知られている。これらの手法では $10^{-4} \Omega \text{cm}$ という低い比抵抗の膜が得られているが、これらの手法は真空プロセスを要する。このため、製造コストが過大になるという問題がある。

[0003] これに対し、低コストプロセスである液相法を用いた導電性 ZnO 膜の成膜が試みられている。非特許文献1（Adv. Mater. 26（2014）pp.632-636）では、化学浴析出法（CBD法）を用いて、比抵抗が $5.0 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ の ZnO 膜が得られている。しかし、膜表面に凹凸が見られることから、積層や接合を必要とするデバイスを作製するには不向きである。また、緻密な膜を得るために添加剤としてクエン酸を加えており、不純物として膜中に取り込まれてしまうという問題がある。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Harald Hagendorfer et al., "Highly Transparent and Conductive ZnO:Al Thin Films from a Low Temperature Aqueous Solution Approach", Adv. Mater. 26（2014）pp.632-636

発明の概要

[0005] 本発明者らは、今般、湿式法を採用して酸化亜鉛膜の水素濃度を制御することで、凹凸の少ない平滑な表面を有しながらも、低抵抗で、かつ、耐湿性及び透明性に優れた、緻密な酸化亜鉛膜を提供できるとの知見を得た。

[0006] したがって、本発明の目的は、凹凸の少ない平滑な表面を有しながらも、低抵抗で、かつ、耐湿性及び透明性に優れた、緻密な酸化亜鉛膜を提供することにある。

[0007] 本発明の一態様によれば、酸化亜鉛を含む酸化亜鉛膜であって、
前記酸化亜鉛膜の表面が、JIS B 0601-2001に準拠して測定される50nm以下の算術平均粗さRaを有し、
前記酸化亜鉛膜が、 $1.0 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 以下の比抵抗を有し、かつ、
前記酸化亜鉛膜の水素濃度が $1.0 \times 10^{20} \text{atoms/cm}^3$ 以上である、酸化亜鉛膜が提供される。

[0008] 本発明の他の一態様によれば、前記酸化亜鉛膜を湿式法により製造することを特徴とする、酸化亜鉛膜の製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0009] 酸化亜鉛膜

本発明は、酸化亜鉛を含む酸化亜鉛膜に関する。本発明の酸化亜鉛膜は、酸化亜鉛膜の表面が、JIS B 0601-2001に準拠して測定される50nm以下の算術平均粗さRaを有する。そして、酸化亜鉛膜は、 $1.0 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 以下の比抵抗を有し、かつ、酸化亜鉛膜の水素濃度が $1.0 \times 10^{20} \text{atoms/cm}^3$ 以上である。湿式法を採用して酸化亜鉛膜の水素濃度を制御することで、凹凸の少ない平滑な表面を有しながらも、低抵抗で、かつ、耐湿性及び透明性に優れた、緻密な酸化亜鉛膜を提供することができる。

[0010] 酸化亜鉛膜は、酸化亜鉛を主体とした膜である。例えば、酸化亜鉛膜は、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは95重量%以上、98重量%以上又は99重量%以上の酸化亜鉛を含み、残部が導電性ドーパント及び／又は不可避不純物である膜である。

[0011] 酸化亜鉛膜の表面の、JIS B 0601-2001に準拠して測定される算術平均粗さRaは50nm以下であり、好ましくは1~50nm、より好ましくは1~40nm、さらに好ましくは1~30nm、特に好ましく

は1～20nmである。このように低いRaであると凹凸の少ない平坦性に優れた表面となるため、透明導電膜として太陽電池、発光素子等の各種デバイス、とりわけ積層や接合を必要とするデバイスへの応用に極めて適したものとなる。

[0012] 酸化亜鉛膜の比抵抗は $1.0 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 以下であり、好ましくは $8.0 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 以下、より好ましくは $5.0 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 以下である。このように低い比抵抗の酸化亜鉛膜は、透明導電膜として太陽電池、発光素子等への各種デバイスへの応用に極めて適したものとなる。比抵抗は低い方が望ましいためその下限値は特に限定されないが、典型的には比抵抗は $1.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 以上、より典型的には $3.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 以上である。

[0013] 酸化亜鉛膜の水素濃度は $1.0 \times 10^{20} \text{atoms/cm}^3$ 以上であり、好ましくは $5.0 \times 10^{20} \sim 1.0 \times 10^{22} \text{atoms/cm}^3$ 、より好ましくは $8.0 \times 10^{20} \sim 1.0 \times 10^{22} \text{atoms/cm}^3$ 、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{21} \sim 1.0 \times 10^{22} \text{atoms/cm}^3$ 、特に好ましくは $5.0 \times 10^{21} \sim 1.0 \times 10^{22} \text{atoms/cm}^3$ である。このような水素濃度は、酸化亜鉛膜を湿式法で作製することにより望ましく実現することができる。水素濃度が上記範囲内の酸化亜鉛膜は経時劣化しにくくなる。特にそのような酸化亜鉛膜は耐湿性に優れており、例えば高温多湿環境下に長時間置かれた場合においても酸化亜鉛膜の比抵抗増加率を低く抑えることができる。

[0014] 酸化亜鉛膜の炭素濃度は $1.0 \times 10^{19} \text{atoms/cm}^3$ 以下であり、好ましくは $8.0 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 以下、より好ましくは $5.0 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 以下、さらに好ましくは $2.0 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 以下である。炭素濃度は低い方が望ましいためその下限値は特に限定されず、望ましくはゼロである。このような炭素濃度は、酸化亜鉛膜をクエン酸等の有機添加物を加えることなく湿式法で作製することにより、望ましく実現することができる。炭素は透明導電膜において望ましくない不純物であるため、炭素濃度が上記範囲内に低減された酸化亜鉛膜は全般的な性能、すなわち表面の平滑性、低抵抗性、耐湿性及び透明性により優れる。

[0015] 酸化亜鉛膜の厚さは用途に応じて適宜決定すればよく特に限定されないが、好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.1 \sim 8 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ である。このような範囲内であると結晶品質と生産性の両立が可能であり、膜応力による剥れが生じにくいといった利点がある。

[0016] 酸化亜鉛は導電性ドーパントを含むのが好ましい。導電性ドーパントの添加により所望の導電性を酸化亜鉛膜に付与することができる。導電性ドーパントの好ましい例としては、B、Al、Ga、In等の3B族元素、F、Cl、Br、I等の7B族元素等が挙げられ、特に好ましくはAl及びGa、最も好ましくはAlである。

[0017] 酸化亜鉛膜の製造方法

本発明の酸化亜鉛膜は低コストプロセスである湿式法により好ましく製造することができる。すなわち、本発明の一態様によれば、上記酸化亜鉛膜を湿式法により製造することを特徴とする、酸化亜鉛膜の製造方法が提供される。

[0018] 本発明の好ましい態様によれば、湿式法による酸化亜鉛膜の製造は、Zn濃度が $0.05 \sim 0.15 \text{ mol/L}$ であり、pHが $10.0 \sim 11.0$ であり、かつ、クエン酸を含まない、原料溶液を用いて行われる。このように原料溶液のZn濃度とpHを制御することによって、低コストプロセスである液相法で、表面平坦性と導電性とを両立した酸化亜鉛膜を好都合に作製することができる。また、クエン酸等の添加剤を必要としないため、不純物の混入が少ない高品位の酸化亜鉛膜を製造することができる。この点、非特許文献1 (Adv. Mater. 26 (2014) pp.632-636) ではZn源の濃度を 0.036 mol/L 、pHを11以上、クエン酸の濃度を 0.001 mol/L としている。これに対して、本態様においては非特許文献1の方法よりも原料溶液中におけるZn源の濃度を高くすることで、添加剤を加えることなく、緻密で凹凸の少ない酸化亜鉛膜を得ることができる。そのメカニズムは明確ではないが、高濃度のZn源を用いることで、初期の核密度の増大、成長時

の膜表面への原料吸着の均質化等が生じているものと考えられる。

[0019] 原料溶液のZn濃度（すなわちZn源の濃度）は、好ましくは0.05～0.15mol/Lであり、より好ましくは0.07～0.13mol/Lである。Zn濃度を上記範囲内とすることで緻密で凹凸の少ない酸化亜鉛膜を得ることができる。原料溶液中の上記Zn濃度は亜鉛イオン供給源（Zn源）の溶解により実現することができる。Zn源の例としては、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化亜鉛等が挙げられる。

[0020] 原料溶液のpHは、好ましくは10.0～11.0であり、より好ましくは10.2～10.8である。pHの調整は原料水溶液にアンモニア水を添加することにより行えばよい。

[0021] 好ましくは、原料溶液は導電性ドーパントを含む。導電性ドーパントの添加により所望の導電性を酸化亜鉛膜に付与することができる。導電性ドーパントの好ましい例としては、Al、Ga等の3B族元素、F、Cl、Br、I等の7B族元素等が挙げられ、特に好ましくはAl及びGa、最も好ましくはAlである。導電性ドーパントはそれを含む化合物又はイオンの形態で原料溶液に溶解させればよい。

[0022] 導電性ドーパントがAlである場合、原料溶液にAl源としてアルミニウム塩が溶解されているのが好ましい。このとき、原料溶液のAl濃度が0.001～0.010mol/Lであるのが好ましく、より好ましくは0.001～0.008mol/L、さらに好ましくは0.001～0.005mol/Lである。アルミニウム塩の例としては、硝酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩化アルミニウムが挙げられる。この原料溶液の調製は、Zn源とAl源とを含む溶液を作製した後、NH₃等を用いて溶液のpHを10.0～11.0に調整するのが好ましい。

[0023] 本発明のより好ましい態様によれば、湿式法による酸化亜鉛膜の製造は、（１）種層付き基板を用意する工程と、（２）この基板を原料溶液に浸漬する工程と、（３）熱処理工程とを含む。

[0024] （１）種層付き基板の用意

まず、酸化亜鉛で構成される種層を表面に備えた基板を用意する。種層は、いかなる方法によって形成されたものであってもよいが、酸化亜鉛焼結体をターゲットとして用いたスパッタリングにより形成されるのが、緻密で凹凸の少ない種層を形成できる点で好ましい。一方、種層が形成される下地基板は、その表面に酸化亜鉛で構成される種層を形成可能なものであれば特に限定されないが、例えば、サファイア基板上にMOCVD法等によりGaN膜を形成したものが好ましく例示される。

[0025] (2) 原料溶液への浸漬

次に、種層付き基板をpH調整された原料溶液に50～100℃の液温で浸漬して、種層上に析出物を膜状に堆積させる。析出物は酸化亜鉛の微細粒子を含みうる。原料溶液の液温は好ましくは50～100℃であり、より好ましくは50～95℃、さらに好ましくは60～95℃、特に好ましくは70～95℃である。種層付き基板の浸漬時間は必要とする膜厚が得られるまでの時間を適宜選択すればよく特に限定されないが、好ましくは30分以上、より好ましくは30～120分、さらに好ましくは60～120分である。

[0026] 原料溶液への基板の浸漬前に、原料溶液を上記液温に到達するまで加熱するのが好ましい。そして、上記液温に到達してから原料溶液を15～60分保持した後、基板の浸漬を行うのがより好ましい。上述したとおり、Zn源とAl源とを含む原料溶液のpHをNH₃等を用いて10.0～11.0に調整するのが好ましいところ、この原料溶液を加熱することでNH₃の溶解度が減少してpHの低下が生じる。その結果、ZnとAlが同時に析出する状態へと変化する。その状態の原料溶液に種層付き基板を浸漬することにより酸化亜鉛膜中にAlが取り込まれる。

[0027] 原料溶液から取り出した析出物付き基板はイオン交換水で洗浄するのが好ましい。この洗浄は超音波洗浄により行われるのが好ましい。

[0028] (3) 熱処理

得られた膜状の析出物を所定の温度で熱処理して酸化亜鉛膜を形成させる

。好ましい熱処理温度は300～800℃であり、より好ましくは300～700℃、さらに好ましくは300～600℃、特に好ましくは300～500℃である。上記温度での熱処理時間は特に限定されないが、好ましくは1時間以上であり、より好ましくは1～10時間であり、さらに好ましくは5～10時間である。前駆体膜の熱処理は水素等を含む還元性雰囲気で行われるのがより低い比抵抗を実現しやすい点で好ましい。そして、作製した膜を熱処理することにより膜中に取り込まれたAlがドーパントとして機能するようになり、導電性が向上する。

[0029] なお、上記説明において、導電性ドーパントとしてAlを例にとり説明したが、Ga等の他の導電性ドーパントもAlと同様に使用可能である。

実施例

[0030] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0031] 例1

(1) ZnO膜の作製

サファイア基板上にMOCVD法を用いてGaN膜を形成して成膜用基板を得た。この成膜用基板のGaN膜上に、RFマグネトロンスパッタリングによりZnO層を種層として形成した。このスパッタリングは、スパッタリング装置(SPF-210H、キャノンアネルバ製)及びZnO焼結体ターゲット(高純度化学研究所製)を用いて、ガス流量比Ar/O₂=4/1、ガス圧1Pa、及び出力100Wの条件で行った。こうして種層付き基板を得た。

[0032] Zn源として硝酸亜鉛六水和物(関東化学製)を、Al源として硝酸アルミニウム九水和物(関東化学製)をそれぞれイオン交換水に溶かして、Zn濃度が0.10mol/L、Al濃度が0.002mol/Lの原料水溶液を調製した。得られた原料水溶液にアンモニア水(シグマアルドリッチ製)をpHが10.4となるように添加した。こうしてpH調整した水溶液を90℃にまで加熱した。90℃に到達してから30分経過後に種層付き基板を原料水溶液中に浸漬した。液温を90℃に保持したまま種層付き基板を静置

して種層上に析出物を膜状に堆積させ、60分後に取り出した。取り出した基板をイオン交換水中で超音波洗浄した後、Ar-4% H_2 雰囲気中400℃で10時間の熱処理を行った。こうして厚さ1.0 μm のZnO薄膜を得た。

[0033] (2) ZnO膜の評価

こうして作製されたZnO膜の諸特性を以下のようにして測定した。結果は表1に示されるとおりであった。

[0034] (ZnO膜中のC濃度及びH濃度)

ダイナミックSIMS（二次イオン質量分析）によって、ZnO膜の厚さ方向における中心付近におけるC濃度及びHの濃度を測定した。

[0035] (算術平均粗さ R_a)

表面粗さとして、JIS B 0601-2001に準拠して測定される算術平均粗さ R_a を、光学計測機器（Zygo）を用いて、ZnO膜表面の125 $\mu m \times 100 \mu m$ の領域で測定した。

[0036] (比抵抗)

抵抗率計（ロレスタGP MCP-T610型、三菱化学アナリテック製）を用いて四探針法により、ZnO膜の比抵抗を測定した。

[0037] (耐湿試験後の比抵抗増加率)

ZnO膜に耐湿試験を行い、膜の比抵抗増加率を評価した。この耐湿試験は、ZnO膜を60℃、90%RHの条件下にて300時間保持することにより行った。耐湿試験後のZnO膜に対して上記同様にして比抵抗を測定した後、耐湿試験後の比抵抗増加率を ρ_1/ρ_0 （式中、 ρ_1 は耐湿試験後の比抵抗、 ρ_0 は耐湿試験前の比抵抗である）として算出した。

[0038] (透明性)

目視にてZnO膜の透明性を判定した。

[0039] 例2

原料水溶液のZn濃度を0.05mol/Lとしたこと以外は例1と同様にして、ZnO膜の作製及び評価を行った。

[0040] 例3

原料水溶液のZn濃度を0.15mol/Lとしたこと以外は例1と同様にして、ZnO膜の作製及び評価を行った。

[0041] 例4（比較）

原料水溶液のZn濃度を0.03mol/Lとしたこと以外は例1と同様にして、ZnO膜の作製及び評価を行った。

[0042] 例5（比較）

原料水溶液のZn濃度を0.20mol/Lとしたこと以外は例1と同様にして、ZnO膜の作製を試みた。しかし、成膜不良であったため膜評価は行えなかった。

[0043] 例6

原料水溶液のpHを10.1としたこと以外は例1と同様にして、ZnO膜の作製及び評価を行った。

[0044] 例7

原料水溶液のpHを10.9としたこと以外は例1と同様にして、ZnO膜の作製及び評価を行った。

[0045] 例8（比較）

原料水溶液のpHを9.4としたこと以外は例1と同様にして、ZnO膜の作製及び評価を行った。

[0046] 例9（比較）

原料水溶液のpHを11.8としたこと以外は例1と同様にして、ZnO膜の作製を試みた。しかし、膜成長しなかったため膜評価は行えなかった。

[0047] 例10（比較）

原料水溶液にクエン酸を0.005mol/Lとなるようにさらに添加したこと以外は例1と同様にして、ZnO膜の作製及び評価を行った。

[0048] 例11（比較）

サファイア基板にMOCVD法を用いてGaN膜を形成して成膜用基板を得た。この成膜用基板のGaN膜上に、RFマグネトロンスパッタリングに

よりZnO膜を種層として形成した。このスパッタリングは、スパッタリング装置（SPF-210H、キャノンアネルバ製）及びZnO-2wt%A_l₂O₃焼結体ターゲット（高純度化学研究所製）を用いて、ガス流量比Ar/O₂=4/1、ガス圧1Pa、出力100Wの条件で行った。こうして作製したZnO膜の評価を例1と同様にして行った。

[0049]

[表1]

表 1

	原料水溶液			pH	ZnO 膜						
	Zn 濃度 [mol/L]	Al 濃度 [mol/L]	クエン酸濃度 [mol/L]		膜厚 [μm]	ZnO 膜中の C 濃度 [atoms/cm ³]	ZnO 膜中の H 濃度 [atoms/cm ³]	算術平均粗さ Ra [nm]	比抵抗 [Ω cm]	耐湿試験後の 比抵抗増加率	透明性
例 1	0.10	0.002		10.4	1.0	1.0×10 ¹⁸	7.0×10 ²¹	10.9	5.00×10 ⁻³	1.05	透明
例 2	0.05				0.5	2.0×10 ¹⁸	6.5×10 ²¹	32.8	5.40×10 ⁻³	1.10	透明
例 3	0.15				1.5	1.3×10 ¹⁸	6.8×10 ²¹	45.2	6.80×10 ⁻³	1.08	透明
例 4*	0.03				0.3	2.5×10 ¹⁸	4.0×10 ²¹	115	4.80×10 ⁻³	1.33	透明
例 5*	0.20				-	成膜不良のため測定不能					
例 6	0.10			10.1	0.9	1.2×10 ¹⁸	7.1×10 ²¹	10.2	8.80×10 ⁻³	1.04	透明
例 7				10.9	1.2	1.3×10 ¹⁸	6.0×10 ²¹	23.6	8.30×10 ⁻³	1.16	透明
例 8*				9.4	0.6	1.0×10 ¹⁸	6.6×10 ²¹	8.4	1.70×10 ⁻¹	1.09	透明
例 9*				11.8	-	膜成長しなかったため測定不能					
例 10*		0.005		10.4	0.6	1.0×10 ²¹	4.5×10 ²¹	86	6.30×10 ⁻³	1.28	半透明
例 11*				スパッタリングにより成膜			0.1	2.0×10 ¹⁷	5.0×10 ¹⁹	1.8	4.60×10 ⁻⁴

*は比較例を表す。

請求の範囲

- [請求項1] 酸化亜鉛を含む酸化亜鉛膜であって、
前記酸化亜鉛膜の表面が、J I S B 0 6 0 1 - 2 0 0 1 に準拠して測定される5 0 n m以下の算術平均粗さR aを有し、
前記酸化亜鉛膜が、 $1.0 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 以下の比抵抗を有し、
かつ、
前記酸化亜鉛膜の水素濃度が $1.0 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 以上である、酸化亜鉛膜。
- [請求項2] 前記酸化亜鉛膜の炭素濃度が $1.0 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である、請求項1に記載の酸化亜鉛膜。
- [請求項3] 前記酸化亜鉛膜が0.1～10 μm の厚さを有する、請求項1又は2に記載の酸化亜鉛膜。
- [請求項4] 前記酸化亜鉛が導電性ドーパントを含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の酸化亜鉛膜。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の酸化亜鉛膜を湿式法により製造することを特徴とする、酸化亜鉛膜の製造方法。
- [請求項6] 前記湿式法による前記酸化亜鉛膜の製造が、Z n濃度が0.05～0.15 mol/Lであり、p Hが10.0～11.0であり、かつ、クエン酸を含まない、原料溶液を用いて行われる、請求項5に記載の方法。
- [請求項7] 酸化亜鉛で構成される種層を表面に備えた基板を用意する工程と、
前記基板を前記原料溶液に50～100℃の液温で浸漬して、前記種層上に析出物を膜状に堆積させる工程と、
前記析出物を300～800℃で熱処理して酸化亜鉛膜を形成させる工程と、
を含む、請求項5又は6に記載の方法。
- [請求項8] 前記種層が、酸化亜鉛焼結体をターゲットとして用いたスパッタリングにより形成される、請求項7に記載の方法。

- [請求項9] 前記原料溶液が導電性ドーパントを含む、請求項6～8のいずれか一項に記載の方法。
- [請求項10] 前記導電性ドーパントがA Iであり、前記原料溶液にアルミニウム塩が溶解されている、請求項9に記載の方法。
- [請求項11] 前記原料溶液のA I濃度が0.001～0.010mol/Lである、請求項10に記載の方法。
- [請求項12] 前記原料溶液への前記基板の浸漬前に、前記原料溶液を前記液温に到達するまで加熱する工程をさらに含む、請求項8～11のいずれか一項に記載の方法。
- [請求項13] 前記液温に到達してから前記原料溶液を15～60分保持した後、前記基板の浸漬を行う、請求項12に記載の方法。
- [請求項14] 前記前駆体膜の熱処理が還元性雰囲気で行われる、請求項8～13のいずれか一項に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/087032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G9/02(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)

C01G9/02

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-195416 A (Fujifilm Corp.), 11 October 2012 (11.10.2012), paragraphs [0033], [0075], [0083], [0087] (Family: none)	1-3, 5, 6 4, 7-14
X A	JP 2013-254845 A (Panasonic Corp.), 19 December 2013 (19.12.2013), paragraphs [0046], [0066] to [0071], [0094] to [0097] (Family: none)	1, 3, 5 2, 4, 6-14

☐ 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
11 January 2017 (11.01.17)

Date of mailing of the international search report
24 January 2017 (24.01.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G9/02 (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 (IPC))

Int.Cl. C01G9/02

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

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
X A	JP 2012-195416 A (富士フイルム株式会社) 2012.10.11, 段落 0033, 0075, 0083, 0087 (ファミリーなし)	1-3, 5, 6 4, 7-14
X A	JP 2013-254845 A (パナソニック株式会社) 2013.12.19, 段落 0046, 0066-0071, 0094-0097 (ファミリーなし)	1, 3, 5 2, 4, 6-14

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

11.01.2017

国際調査報告の発送日

24.01.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

村岡 一磨

4 G

3448

電話番号 03-3581-1101 内線 3416