

(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
2011年8月25日(25.08.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/102425 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/453 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/053405
- (22) 国際出願日: 2011年2月17日(17.02.2011)
- (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 2010-033844 2010年2月18日(18.02.2010) JP
特願 2010-033843 2010年2月18日(18.02.2010) JP
特願 2010-035722 2010年2月22日(22.02.2010) JP
特願 2010-040198 2010年2月25日(25.02.2010) JP
特願 2010-052251 2010年3月9日(09.03.2010) JP
特願 2010-052253 2010年3月9日(09.03.2010) JP
特願 2010-267727 2010年11月30日(30.11.2010) JP
特願 2010-267726 2010年11月30日(30.11.2010) JP
特願 2010-268610 2010年12月1日(01.12.2010) JP
特願 2010-268611 2010年12月1日(01.12.2010) JP
特願 2010-281043 2010年12月16日(16.12.2010) JP
特願 2010-281041 2010年12月16日(16.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP). 学校法人大阪産業大学(OSAKA SANGYO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5748530 大阪府大東市中垣内三丁目1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中田 邦彦(NAKATA, Kunihiro) [JP/JP]; 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町13-36-223 Ehime (JP). 吉川 岳(YOSHIKAWA, Gaku) [JP/JP]; 〒7920025 愛媛県新居浜市一宮町2-2-246 Ehime

(JP). 中村 吉伸(NAKAMURA, Yoshinobu) [JP/JP]; 〒6750131 兵庫県加古川市別府町新野辺1374-37 Hyogo (JP). 鈴木 晶雄(SUZUKI, Akio) [JP/JP]; 〒6310046 奈良県奈良市西千代ヶ丘2-16-25 Nara (JP). 堀田 翔平(HOTTA, Shohei) [JP/JP]; 〒7920009 愛媛県新居浜市星越町20-1-230 Ehime (JP).

(74) 代理人: 深井 敏和(FUKAI, Toshikazu); 〒5406591 大阪府大阪市中央区大手前1丁目7番31号 OMMビル8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, 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: OXIDE SINTERED BODY, OXIDE MIXTURE, MANUFACTURING METHODS FOR SAME, AND TARGETS USING SAME

(54) 発明の名称: 酸化物焼結体、酸化物混合体、それらの製造方法およびそれらを用いたターゲット

(57) Abstract: The disclosed oxide sintered body is substantially formed from zinc, titanium, and oxygen, and the atomic ratio (Ti/(Zn+Ti)) of the titanium to the sum of the zinc and the titanium is greater than 0.02 but does not exceed 0.1. The disclosed oxide mixture is formed from zinc oxide and titanium oxide, and the atomic ratio (Ti/(Zn+Ti)) of the titanium to the sum of the zinc and the titanium is greater than 0.02 but does not exceed 0.1. An electrically conductive transparent zinc oxide film exhibiting excellent conductivity and chemical durability can be formed through using the disclosed oxide sintered body or oxide mixture.

(57) 要約: 本発明の酸化物焼結体は、実質的に亜鉛、チタンおよび酸素からなる酸化物焼結体であって、亜鉛とチタンの合計に対するチタンの原子数比 $Ti / (Zn + Ti)$ が 0.02 を超え 0.1 以下である。本発明の酸化物混合体は、酸化亜鉛および酸化チタンからなり、亜鉛とチタンの合計に対するチタンの原子数比 $Ti / (Zn + Ti)$ が 0.02 を超え 0.1 以下である。本発明の酸化物焼結体または酸化物混合体を用いることにより、優れた導電性と化学的耐久性とを有する酸化亜鉛系透明導電膜を形成することができる。

WO 2011/102425 A1

明 細 書

発明の名称：

酸化物焼結体、酸化物混合体、それらの製造方法およびそれらを用いたターゲット

技術分野

[0001] 本発明は、酸化物焼結体、酸化物混合体、それらの製造方法およびそれらを用いたターゲットに関する。

背景技術

[0002] 導電性と光透過性とを兼ね備えた透明導電膜は、従来、太陽電池、液晶表示素子、その他各種受光素子における電極などとして利用されているほか、自動車窓や建築用の熱線反射膜、帯電防止膜、冷凍ショーケース等における防曇用透明発熱体など、幅広い用途に利用されている。特に、低抵抗で導電性に優れた透明導電膜は、太陽電池や、液晶、有機エレクトロルミネッセンス、無機エレクトロルミネッセンスなどの液晶表示素子や、タッチパネルなどに好適であることが知られている。

[0003] 従来、透明導電膜としては、例えば、酸化スズ (SnO_2) 系の薄膜、酸化亜鉛 (ZnO) 系の薄膜、そして酸化インジウム (In_2O_3) 系の薄膜が知られている。具体的には、酸化スズ系の透明導電膜としては、アンチモンをドーパントとして含むもの (ATO) やフッ素をドーパントとして含むもの (FTO) が知られており、酸化亜鉛系の透明導電膜としては、アルミニウムをドーパントとして含むもの (AZO) やガリウムをドーパントとして含むもの (GZO) が知られており、酸化インジウム系の透明導電膜としては、スズをドーパントとして含むもの (ITO; Indium Tin Oxide) が知られている。中でも、最も工業的に利用されているのは酸化インジウム系の透明導電膜であり、とりわけITO膜は、低抵抗で導電性に優れることから、幅広く実用化されている。

[0004] このような透明導電膜を形成する際には、従来、スパッタリング法、イオ

ンプレーティング法、パルスレーザ堆積法（PLD法）、エレクトロンビーム（EB）蒸着法、スプレー法、ゾルゲル法などが工業的に汎用されている。これらの成膜方法において膜原料として用いられるターゲットは、成膜しようとする膜を構成する金属元素を含む固体からなり、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物などの焼結体や混合体、場合によっては単結晶で形成される。

[0005] 例えば、ITOのような酸化物の膜をスパッタリング法で形成する際には、ターゲットとしては、一般に、膜を構成する金属元素からなる合金ターゲット（ITO膜の場合にはIn-Sn合金）か、もしくは膜を構成する金属元素を含む酸化物を焼結もしくは混合して得られた酸化物ターゲット（ITO膜の場合にはIn-Sn-Oからなる焼結体や混合体）が用いられる。ただし、合金ターゲットを用いると、形成される膜中の酸素は全て雰囲気中の酸素ガスから供給されることになるので、雰囲気中の酸素ガス量の変動しやすくなり、その結果、雰囲気中の酸素ガス量に依存する成膜速度や得られる膜の特性（比抵抗、透過率）を一定に保つことが困難になる場合がある。他方、酸化物ターゲットを用いた場合には、膜に供給される酸素の一部はターゲット自体から供給され、不足分のみが雰囲気中の酸素ガスから供給されることになるので、雰囲気中の酸素ガス量の変動は、合金ターゲットを用いる場合に比べ抑えることができ、その結果、一定の膜厚を有し一定の膜特性を有する透明導電膜を容易に製造することが可能となる。したがって、これまで、工業的に用いるターゲットとしては、酸化物ターゲット（すなわち酸化物焼結体または酸化物混合体）が用いられてきた。

[0006] ところで、ITO膜の如き酸化インジウム系の透明導電膜は、その必須原料であるIn（インジウム）が、希少金属であるため高価で且つ資源枯渇のおそれがあり、しかも毒性を有し環境や人体に対して悪影響を及ぼす可能性があるため、近年、ITO膜に代替し得る工業的に汎用可能な透明導電膜が要望されている。そのような中、スパッタリング法による工業的製造も可能である酸化亜鉛系透明導電膜が注目されており、その導電性能を高めるべく

研究が進められている。具体的には、導電性を高めるべくZnOに種々のドーパントをドーピングさせる試みがなされており、種々のドーパントごとに最適ドーピング量と最低抵抗率が報告されている（非特許文献1）。この報告によれば、例えば、TiO₂をドーピングさせる場合には、ドーピング量は2wt%が最適であり、その時の最低抵抗率は $5.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが示されている。このように、酸化亜鉛系透明導電膜は、実験室レベルではITO膜に遜色のない程度の低抵抗が得られるよう改善されてきている。しかし、これまでの酸化亜鉛系透明導電膜は、導電性の点では優れるが、耐熱性、耐湿性、耐薬品性（耐アルカリ性、耐酸性）などの化学的耐久性に劣るという欠点を有する。

[0007] また、酸化亜鉛系透明導電膜は、上記のように耐薬品性（耐酸性、耐アルカリ性）に乏しいため、酸化亜鉛系透明導電膜に所望の形状のパターニングを施すことが必要な場合（例えば素子などの用途に用いる場合）、適当なウェットエッチング液が存在せず、良好にパターニングできないという問題がある。詳しくは、酸化亜鉛には酸やアルカリへの溶解速度が非常に高いという性質があるため、酸化亜鉛系透明導電膜に対して酸やアルカリを用いてエッチングを行なうと、エッチングレートが非常に大きく（具体的には、ITO膜に比べ100倍以上）、即座に溶解してしまい、良好なパターン形状を得ることができなかったのである。一方、酸化スズ系透明導電膜は、耐薬品性（耐酸性、耐アルカリ性）に優れており、酸やアルカリに対して安定であるため、通常のエッチング液では溶解させにくく、逆の意味でウェットエッチングによるパターンニングできないという問題を有する。したがって、酸化亜鉛系透明導電膜や酸化スズ系透明導電膜は、これまで、パターンニングする必要がない用途にしか利用できないという欠点を有する。そこで、酸化亜鉛系薄膜のパターニングを可能にする手段として、特定の酸をエッチング液とし、特定の元素をドーピングすることにより、エッチングレートを低く抑えることができることが提案されている（特許文献1）。具体的には、ZnOにTiを6at%（ここで、「at%」は、亜鉛および添加元素の総原子個数

100に対する添加元素の原子個数) ドープした酸化亜鉛系薄膜のエッチング例と、ZnOにTiを3at%ドープした酸化亜鉛系薄膜のエッチング例が開示されている。

[0008] しかし、特許文献1で開示されている酸化亜鉛系薄膜では、エッチングレートの抑制効果が不十分で、エッチングレートを確実に制御することが困難になる場合がある。さらに、この薄膜をITO膜に代替する導電性膜として利用しようとする場合、その導電性は必ずしも満足し得るレベルではない。

[0009] また、酸化亜鉛系透明導電膜の環境や化学的な脆弱性は、異種の金属元素を添加することにより制御できることも知られている。特に、非常に強い耐久性を有する酸化チタン(TiO₂)を酸化亜鉛中に添加することにより、酸化亜鉛系透明導電膜の耐久性が向上することが、特許文献2に記載されている。

[0010] しかし、特許文献2では、2価の元素である亜鉛元素の結晶中サイトに4価の元素であるTi元素が置換固溶しているため、電荷のバランスの崩れが大きく、結晶構造のひずみが多いことや、イオン性不純物散乱の要因となることから、十分な導電性を発現することが困難である。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2008-159814号公報

特許文献2：特許第4295811号

非特許文献

[0012] 非特許文献1：月刊ディスプレイ、1999年9月号、p10～「ZnO系透明導電膜の動向」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明の第1の課題は、優れた導電性と化学的耐久性とを兼ね備えた酸化亜鉛系透明導電膜を得るのに好適な酸化物焼結体および酸化物混合体と、そ

これらの製造方法およびそれらを用いたターゲットとを提供することにある。
本発明の第2の課題は、優れた導電性と化学的耐久性とを兼ね備えた酸化亜鉛系透明導電膜の形成方法と、この方法により形成される酸化亜鉛系透明導電膜と、この膜を備えた透明導電性基板とを提供することにある。本発明の第3の課題は、パターニングする際のエッチングレートが十分に低く、エッチングレートを容易かつ確実に制御することが可能であり、良好なパターン形状を有するとともに導電性も高い酸化亜鉛系薄膜を得ることができるパターニング方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下の構成からなる解決手段を見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の酸化物焼結体は、実質的に亜鉛、チタンおよび酸素からなり、亜鉛とチタンとの合計に対するチタンの原子数比 $Ti / (Zn + Ti)$ が0.02を超え0.1以下である。

本発明に係る酸化物焼結体の製造方法は、以下の(A)および/または(B)を含む原料粉末を成形した後、得られた成形体を、不活性雰囲気中、真空中または還元雰囲気中600℃～1500℃で焼結する方法である。

(A) 酸化チタン粉と酸化亜鉛粉との混合粉もしくは酸化チタン粉と水酸化亜鉛粉との混合粉

(B) チタン酸亜鉛化合物粉

本発明に係る酸化物焼結体の製造方法は、以下の(A)および/または(B)を含む原料粉末を成形した後、得られた成形体を大気雰囲気中または酸化雰囲気中600℃～1500℃で焼結し、その後さらに不活性雰囲気中、真空中または還元雰囲気中でアニール処理を施す方法である。

(A) 酸化チタン粉と酸化亜鉛粉との混合粉もしくは酸化チタン粉と水酸化亜鉛粉との混合粉

(B) チタン酸亜鉛化合物粉

本発明の酸化物混合体は、酸化亜鉛および酸化チタンからなり、亜鉛とチ

タンとの合計に対するチタンが原子数比 $Ti / (Zn + Ti)$ が 0.02 を超え 0.1 以下である。

本発明に係る酸化物混合体の製造方法は、酸化チタン粉と酸化亜鉛粉との混合粉もしくは酸化チタン粉と水酸化亜鉛粉との混合粉を含む原料粉末を成形した後、得られた成形体に大気雰囲気中、不活性雰囲気中、真空中または還元雰囲気中 50°C 以上 600°C 未満でアニール処理を施す方法である。

本発明のターゲットは、上記酸化物焼結体または上記酸化物混合体を加工して得られるターゲットである。

本発明に係る酸化亜鉛系透明導電膜の形成方法は、パルスレーザ堆積法（PLD法）、スパッタリング法、イオンプレーティング法および電子ビーム（EB）蒸着法からなる群より選ばれる１種により酸化亜鉛系透明導電膜を形成する方法であって、実質的に亜鉛、チタンおよび酸素からなり亜鉛とチタンとの合計に対するチタンの原子数比 $Ti / (Zn + Ti)$ が 0.02 を超え 0.1 以下である酸化物焼結体または酸化物混合体を加工して得られるターゲットを用いる方法である。

本発明の酸化亜鉛系透明導電膜は、上記酸化亜鉛系透明導電膜の形成方法により形成された膜である。

本発明の透明導電性基板は、透明基材上に、上記酸化亜鉛系透明導電膜を備える基板である。

本発明の酸化亜鉛系透明導電膜形成材料は、亜鉛とチタンとの合計に対するチタンの原子数比 $Ti / (Zn + Ti)$ が 0.02 を超え 0.1 以下であり、酸化亜鉛を主成分とし、ガリウムおよびアルミニウムのうち少なくとも一方の酸化物と、酸化チタンとを含み、ガリウムまたはアルミニウムの原子数の割合が全金属原子数に対して 0.5% 以上 6% 以下であり、かつ前記酸化チタンが、式 TiO_{2-X} ($X = 0.1 \sim 1$) で表される低原子価酸化チタンである酸化物混合体または酸化物焼結体からなる。

本発明の第二のターゲットは、酸化亜鉛系透明導電膜形成材料を加工して得られるターゲットである。

本発明に係る第二の酸化亜鉛系透明導電膜の形成方法は、上記第二のターゲットを用いて、スパッタリング法、イオンプレーティング法、パルスレーザ堆積法（PLD法）またはエレクトロンビーム（EB）蒸着法により酸化亜鉛系透明導電膜を形成する方法である。

本発明の透明導電性基板は、透明基材上に、上記透明導電膜の形成方法により形成された酸化亜鉛系透明導電膜を備える基板である。

本発明に係るパターンニング方法は、酸化亜鉛系薄膜を酸によりエッチングしてパターンニングする方法であって、前記酸化亜鉛系薄膜が、酸化亜鉛を主成分とし、亜鉛とチタンとの合計に対するチタンの原子数比 $Ti / (Zn + Ti)$ が 0.02 を超え 0.1 以下の薄膜である方法である。

発明の効果

- [0015] 本発明によれば、スパッタリング法、イオンプレーティング法、PLD法またはEB蒸着法によって、優れた導電性と化学的耐久性とを有する酸化亜鉛系透明導電膜を形成することができる。このようにして形成された透明導電膜は、希少金属であり毒性を有するインジウムを必須としないという利点も有するので、工業的に極めて有用である。さらに本発明によれば、良好なパターン形状を有するとともに導電性も高い酸化亜鉛系透明導電膜を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1] 本発明において好適に用いることができるイオンプレーティング装置の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

- [0017] （酸化物焼結体）

本発明の酸化物焼結体は、実質的に亜鉛、チタンおよび酸素からなるチタンドープ酸化亜鉛の焼結体である。ここで、「実質的」とは、酸化物焼結体を構成する全原子の99%以上が亜鉛、チタンまたは酸素からなることを意味する。

- [0018] 本発明の酸化物焼結体は、亜鉛とチタンの合計に対するチタンの原子数比

$Ti / (Zn + Ti)$ が 0.02 を超え 0.1 以下である。この $Ti / (Zn + Ti)$ の値が 0.02 以下の場合、酸化物焼結体をターゲットとして用いて形成された膜の耐薬品性など化学的耐久性が不十分となり、しかも、酸化物焼結体中にチタン酸亜鉛化合物が形成されにくくなるため焼結体の強度が低下し、ターゲットへの加工が困難になる。一方、 $Ti / (Zn + Ti)$ の値が 0.1 を超える場合、後述するように酸化物焼結体中に含まれないことが望まれる酸化チタン結晶相が形成される可能性が高く、この酸化物焼結体をターゲットとして形成された膜の導電性や透明性が低下する傾向にある。前記原子数比は、好ましくは $Ti / (Zn + Ti) = 0.025 \sim 0.09$ 、より好ましくは $Ti / (Zn + Ti) = 0.03 \sim 0.09$ 、さらに好ましくは $Ti / (Zn + Ti) = 0.03 \sim 0.08$ 、最も好ましくは $Ti / (Zn + Ti) = 0.04 \sim 0.08$ である。

[0019] 本発明の酸化物焼結体は、酸化亜鉛相とチタン酸亜鉛化合物相とから構成されるか、または、チタン酸亜鉛化合物相から構成されることが好ましい。例えば、過酷な条件（高電力など）で成膜しても、このように酸化物焼結体中にチタン酸亜鉛化合物相が含まれていると、焼結体自体の強度が増すので、クラックを生じにくい。チタン酸亜鉛化合物としては、例えば、 $ZnTiO_3$ や Zn_2TiO_4 のほか、これらの亜鉛サイトにチタン元素が固溶したものや、酸素欠損が導入されているものや、 Zn / Ti 比がこれらの化合物から僅かにずれた非化学量論組成のものも挙げられる。また、酸化亜鉛としては、例えば、 ZnO のほか、これにチタン元素が固溶したものや、酸素欠損が導入されているものや、亜鉛欠損により非化学量論組成となったものも挙げられる。酸化亜鉛相は、通常、ウルツ鉱型構造を有する。

[0020] 本発明の酸化物焼結体は、実質的に酸化チタンの結晶相を含有しないことが好ましい。酸化物焼結体に酸化チタンの結晶相が含有されると、得られる膜が、比抵抗などの物性における均一性に欠けるものとなるおそれがある。本発明の酸化物焼結体は、上述した $Ti / (Zn + Ti)$ の値が 0.1 以下であるので、通常、酸化チタンが酸化亜鉛に完全に反応し、酸化物焼結体

中に酸化チタン結晶相は生じにくい。なお、酸化チタンの結晶相としては、例えば、 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 TiO のほか、これらの結晶にZnなど他の元素が固溶された物質も挙げられる。

[0021] 本発明の酸化物焼結体は、ガリウム、アルミニウム、錫、シリコン、ゲルマニウム、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素（以下、「添加元素」と記載する場合がある）を、さらに含有することが好ましい。このような添加元素を含有することによって、酸化物焼結体をターゲットとして用いて形成される膜の比抵抗に加え、酸化物焼結体自体の比抵抗も低下させることができる。例えば直流スパッタリング時の成膜速度は、スパッタリングターゲットとする酸化物焼結体の比抵抗に依存し、酸化物焼結体自体の比抵抗を下げることにより、成膜時の生産性を向上させることができる。添加元素を含有する場合、その全含有量は、原子比で酸化物焼結体を構成する全金属元素の総量に対して0.05%以下であることが好ましい。添加元素の含有量が0.05%を超えると、酸化物焼結体をターゲットとして用いて形成される膜の比抵抗が増大するおそれがある。

[0022] 添加元素は、酸化物の形態で酸化物焼結体中に存在していてもよいし、酸化亜鉛相の亜鉛サイトに置換した（固溶した）形態で存在していてもよいし、チタン酸亜鉛化合物相のチタンサイトおよび／または亜鉛サイトに置換した（固溶した）形態で存在していてもよい。

[0023] 本発明の酸化物焼結体は、亜鉛およびチタンの必須元素や添加元素のほかに、例えば、インジウム、イリジウム、ルテニウム、レニウムなどの他の元素を、不純物として含有してもよい。不純物として含有される元素の合計含有量は、原子比で、酸化物焼結体を構成する全金属元素の総量に対して0.5%以下であることが好ましい。

[0024] 本発明の酸化物焼結体の比抵抗は、 $5\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。例えば、直流スパッタリング時の成膜速度は、スパッタリングターゲットとする酸化物焼結体の比抵抗に依存するので、酸化物焼結体の比抵抗が $5\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ を超えると、直流スパッタで安定的な成膜を行えないおそれがある。

る。成膜時の生産性を考慮すると、本発明の酸化物焼結体の比抵抗は低いほど好ましく、具体的には $100\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるのがよい。

[0025] 本発明の酸化物焼結体は、後述する本発明に係る酸化物焼結体の製造方法によって好ましく得られるが、これらの製造方法により得られたものに限定されるわけではない。例えば、チタン金属と酸化亜鉛粉もしくは水酸化亜鉛粉とを組み合わせたものや、酸化チタンと亜鉛金属とを組み合わせたものを原料粉末として得られたものであってもよい。通常、酸化物焼結体を還元雰囲気にて焼結した場合は、酸素欠損の導入により、酸化物焼結体の比抵抗は低くなり、酸化雰囲気にて焼結した場合は、比抵抗は高くなる。

[0026] (酸化物焼結体の製造方法)

本発明に係る酸化物焼結体の製造方法は、以下の (A) および／または (B) を含む原料粉末を成形した後、得られた成形体を焼結することにより、上記本発明の酸化物焼結体を得る方法である。

(A) 酸化チタン粉と酸化亜鉛粉との混合粉もしくは酸化チタン粉と水酸化亜鉛粉との混合粉

(B) チタン酸亜鉛化合物粉

[0027] 原料粉末としては、酸化チタン粉と酸化亜鉛粉との混合粉もしくは酸化チタン粉と水酸化亜鉛粉との混合粉か、またはチタン酸亜鉛化合物粉を含むものであればよく、酸化チタン粉と酸化亜鉛粉とチタン酸亜鉛化合物粉との混合粉もしくは酸化チタン粉と水酸化亜鉛粉とチタン酸亜鉛化合物粉との混合粉であってもよい。好ましくは、酸化チタン粉と酸化亜鉛粉との混合粉もしくは酸化チタン粉と水酸化亜鉛粉との混合粉を含むものがよい。上述のように、例えば、チタン金属と酸化亜鉛粉もしくは水酸化亜鉛粉とを組み合わせたものや、酸化チタンと亜鉛金属とを組み合わせたものを原料粉末としても、本発明の酸化物焼結体は得られるが、その場合、酸化物焼結体中にチタンや亜鉛の金属粒が存在しやすくなり、これをターゲットとして成膜すると、成膜中にターゲット表面の金属粒が溶融してしまいターゲットから放出されず、得られる膜の組成とターゲットの組成とが大きく異なる傾向がある。

[0028] 酸化チタン粉としては、4価のチタンからなる酸化チタン (TiO_2)、3価のチタンからなる酸化チタン (Ti_2O_3)、2価のチタンからなる酸化チタン (TiO) 等の粉末を用いることができ、特に Ti_2O_3 の粉末を用いるのが好ましい。なぜなら、 Ti_2O_3 の結晶構造は三方晶であり、これと混合する酸化亜鉛は六方晶のウルツ鉱型構造を有するため、結晶構造の対称性が一致し、固相焼結する際に置換固溶しやすいと考えることができるからである。酸化チタン粉の純度は、好ましくは99重量%以上である。

[0029] 低原子価酸化チタンとは、 TiO (II)、 Ti_2O_3 (III) という整数の原子価を有するものばかりでなく、 Ti_3O_5 、 Ti_4O_7 、 Ti_6O_{11} 、 Ti_5O_9 、 Ti_8O_{15} 等も含む、式 TiO_{2-X} ($X=0.1\sim 1$) で表される範囲のものである。式 TiO_{2-X} ($X=0.1\sim 1$) で示される低原子価酸化チタンは、低原子価酸化チタンの混合物であってもよい。通常、酸化チタン (TiO_2) を水素雰囲気等の還元雰囲気にて、還元剤としてカーボン等を用いて、加熱することにより作製することができる。水素濃度、還元剤としてカーボン量、加熱温度を調製することにより、低原子価酸化チタンの混合物の割合を制御することができる。この低原子価酸化チタンの構造は、X線回折装置 (X-ray diffraction、XRD)、X線光電子分光装置 (X-ray Photoelectron Spectroscopy、XPS) などの機器分析の結果によって確認することができる。

[0030] 酸化亜鉛粉としては、通常、ウルツ鉱型構造の ZnO 等の粉末が用いられ、さらにこの ZnO を予め還元雰囲気で焼成して酸素欠損を含有させたものを用いてもよい。酸化亜鉛粉の純度は、好ましくは99重量%以上である。水酸化亜鉛粉としては、アモルファスもしくは結晶質のいずれであってもよい。チタン酸亜鉛化合物としては、 ZnTiO_3 、 Zn_2TiO_4 等の粉末を用いることができ、特に、 Zn_2TiO_4 の粉末を用いるのが好ましい。原料粉末として各々用いる化合物 (粉) の平均粒径は、それぞれ $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。なお、原料粉末の BET 比表面積は、特に限定されない。

[0031] 原料粉末として、混合粉を用いる場合の各粉の混合割合は、各々用いる化合物（粉）の種類に応じて、最終的に得られる酸化物焼結体において原子数比で $Ti / (Zn + Ti)$ の値が上記の範囲となるように適宜設定すればよい。その際、亜鉛はチタンに比べて蒸気圧が高く焼結した際に揮散しやすいことを考慮して、所望する酸化物焼結体の目的組成（ Zn と Ti との原子数比）よりも、予め亜鉛の量が多くなるように混合割合を設定しておくことが好ましい。具体的には、亜鉛の揮散のしやすさは、焼結する際の雰囲気によって異なり、例えば、酸化亜鉛粉を用いた場合、大気雰囲気や酸化雰囲気では酸化亜鉛粉自体の揮散しか起こらないが、還元雰囲気で焼結すると、酸化亜鉛が還元されて、酸化亜鉛よりもさらに揮散しやすい金属亜鉛となりやすいので、亜鉛の消失量が増すことになるのである（但し、後述のように、一旦焼結した後、還元雰囲気中でアニール処理を施す場合には、アニール処理を施す時点で既に複合酸化物となっているので、亜鉛が揮散しにくい）。したがって、目的組成に対してどの程度亜鉛の量を増やしておくかについては、焼結の雰囲気などを考慮して設定すればよく、例えば、大気雰囲気や酸化雰囲気では焼結する場合には所望する原子数比となる量の 1.0 ～ 1.05 倍程度、還元雰囲気で焼結する場合には所望する原子数比となる量の 1.1 ～ 1.3 倍程度とすればよい。原料粉末として各々用いる化合物（粉）は、それぞれ 1 種のみであってもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0032] 原料粉末を成形する方法は、特に制限されず、例えば、原料粉末を混合し、得られた混合物を成形すればよい。混合は、例えば、ボールミル、振動ミル、アトライター、ダイノミル、ダイナミックミルなどの公知の混合方法を用いて行うことができる。湿式の場合、原料粉末と水系溶媒とを混合し、得られたスラリーを十分に混合した後、固液分離し、乾燥し、造粒し、得られた造粒物を成形すればよい。湿式混合は、例えば、硬質 ZrO_2 ボール等を用いた湿式ボールミルや振動ミルにより行えばよく、湿式ボールミルや振動ミルを用いた場合の混合時間は、12 時間～78 時間程度が好ましい。なお、原料粉末をそのまま乾式混合してもよいが、湿式混合の方がより好まし

い。固液分離、乾燥および造粒については、それぞれ公知の方法を採用すればよい。得られた造粒物を成形する際には、例えば、造粒物を型枠に入れ、冷間プレスや冷間静水圧プレス（CIP）などの冷間成形機、一軸プレスなどを用いて $1 \text{ t o n} / \text{c m}^2$ 以上の圧力をかけて成形することができる。このとき、ホットプレスなどを用いて熱間で成形を行うと、製造コストの面で不利となるとともに、大型焼結体が得にくくなる。なお、成形体として造粒物を得る際には、乾燥後、公知の方法で造粒すればよく、その場合、原料粉末とともにバインダーも混合することが好ましい。バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル等が挙げられる。

[0033] 得られた成形体の焼結は、不活性雰囲気（窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン等）、真空、還元雰囲気（二酸化炭素、水素、アンモニア等）、大気雰囲気および酸化雰囲気（大気よりも酸素濃度が高い雰囲気）のいずれかの雰囲気中、 $600^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ で行なう。そして、大気雰囲気中あるいは酸化雰囲気中で焼結した場合には、その後さらに不活性雰囲気中、真空中または還元雰囲気中でアニール処理を施すことが好ましい。この大気雰囲気中あるいは酸化雰囲気中で焼結した後に施す不活性雰囲気中、真空中または還元雰囲気中でのアニール処理は、酸化物焼結体に酸素欠損を生じさせ、比抵抗を低下させるために行なうものである。したがって、不活性雰囲気中、真空中または還元雰囲気中で焼結した際にも、さらなる比抵抗の低下を所望する場合には、焼結後、アニール処理を施すのが好ましい。

[0034] いずれの雰囲気中で焼結する際も、焼結温度は、好ましくは $600^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $600^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $1000^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは $1000^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ とする。焼結温度が 600°C 未満であると、焼結が十分に進行しないので、ターゲット密度が低くなり、一方、 1500°C を超えると、酸化亜鉛自体が分解して消失する。成形体を前記焼結温度まで昇温する際には、昇温速度を、 1000°C までは $5^\circ\text{C}/\text{分} \sim 10^\circ\text{C}/\text{分}$ とし、 1000°C を超え 1500°C までは $1^\circ\text{C}/\text{分} \sim 4^\circ\text{C}/\text{分}$ とすることが、焼結密度を均一にする点で好ましい。

- [0035] 焼結は、例えば、成形体をZnO粉体内に埋めた状態で分解を防止しながら行なうことにより、得られる焼結体の密度を、好ましくは80%以上、より好ましくは90%の高密度とすることが好ましい。高密度の焼結体からなるターゲットは、膜品質の低下、すなわち、特にfs-PLD法の場合の結晶性および表面モロロジーの低下を招く可能性のあるアブレーションプラーム内の微粒子を低減するうえで好ましい。
- [0036] 焼結時間（すなわち、焼結温度での保持時間）は、好ましくは0.5～48時間、より好ましくは3～15時間である。
- [0037] 焼結は、特に制限されるものではなく、電気炉、ガス炉、還元炉などを用いて行ってもよく、常圧焼成法、ホットプレス法、熱間等圧プレス（HIP）法、放電プラズマ焼結（SPS）法、冷間等圧プレス（CIP）法など公知の方法を採用することができる。
- [0038] アニール処理を施す際の雰囲気としては、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素および水素からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる雰囲気ならびに真空が挙げられる。アニール処理の方法としては、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素、水素などの非酸化性ガスを導入しながら常圧で加熱する方法や、真空（好ましくは、2Pa以下）下で加熱する方法等により行うことができるが、製造コストの観点からは、前者の常圧で行う方法が有利である。
- [0039] アニール温度（加熱温度）は、好ましくは1000℃～1400℃、より好ましくは1100℃～1300℃である。アニール時間（加熱時間）は、好ましくは7時間～15時間、より好ましくは8時間～12時間である。アニール温度が1000℃未満であると、アニール処理による酸素欠損の導入が不十分になるおそれがある。一方、1400℃を超えると、亜鉛が揮散しやすくなり、得られる酸化物焼結体の組成（ZnとTiとの原子数比）が所望の比率と異なってしまうおそれがある。
- [0040] （酸化物混合体）

本発明の酸化物混合体は、酸化亜鉛と酸化チタンとからなる。すなわち、

本発明の酸化物混合体は、実質的に亜鉛、チタンおよび酸素からなる混合体である。ここで、「実質的」とは、酸化物混合体を構成する全原子の99%以上が亜鉛、チタンまたは酸素からなることを意味する。

[0041] 本発明の酸化物混合体は、亜鉛とチタンの合計に対するチタンの原子数比 $Ti / (Zn + Ti)$ が0.02を超え0.1以下である。 $Ti / (Zn + Ti)$ の値が0.02以下の場合、この酸化物混合体をターゲットとして用いて形成された膜の耐薬品性など化学的耐久性が不十分となる。前記原子数比は、好ましくは $Ti / (Zn + Ti) = 0.025 \sim 0.09$ 、より好ましくは $Ti / (Zn + Ti) = 0.03 \sim 0.09$ 、さらに好ましくは $Ti / (Zn + Ti) = 0.03 \sim 0.08$ 、最も好ましくは $Ti / (Zn + Ti) = 0.04 \sim 0.08$ である。

[0042] 酸化チタンとしては、上述の酸化チタン粉を用いることができる。酸化亜鉛は、通常、ウルツ鉱型構造を有する。本発明の酸化物混合体は、酸化亜鉛粉と酸化チタン粉とを混合し、これを成形、例えば一軸プレス成形等して得られる。酸化物混合体の機械的強度を増すために、成形した酸化物混合体を600℃未満で加熱してもよい。酸化亜鉛と酸化チタンは600℃未満であれば、焼結して複合酸化物等を生成することはない。

[0043] 酸化チタン(III)は酸素が存在する雰囲気中(大気雰囲気および酸化雰囲気)で、400℃以上に加熱すると酸化され、酸化チタン(IV)に変化する。しかし、酸素が存在しない還元雰囲気および不活性雰囲気、加熱温度が600℃未満であれば、焼結せずに混合体として存在することができる。酸素が存在する雰囲気(酸化雰囲気および大気雰囲気)であれば、400℃未満で加熱するのが好ましい。このように加熱することにより酸化物混合体の機械的強度を高くすることができる。混合体自体の強度が増すので、例えばターゲットとして過酷な条件(高電力など)で成膜してもクラックを生じにくい。

[0044] 本発明の酸化物混合体は、上述の添加元素や不純物を含有していてもよい。添加元素や不純物の含有量は、上述の通りである。

[0045] (酸化物混合体の製造方法)

本発明の酸化物混合体の製造方法は、酸化チタン粉と酸化亜鉛粉との混合粉もしくは酸化チタン粉と水酸化亜鉛粉との混合粉を成形することにより、上記本発明の酸化物混合体を得る方法である。原料粉末としては、酸化チタン粉と酸化亜鉛粉との混合粉もしくは酸化チタン粉と水酸化亜鉛粉との混合粉であればよい。好ましくは、酸化チタン粉と酸化亜鉛粉との混合粉もしくは酸化チタン粉と水酸化亜鉛粉との混合粉を含むものがよい。これらの酸化チタン粉、酸化亜鉛粉および水酸化亜鉛粉としては、上述の酸化物焼結体と同様のものを使用することができる。

[0046] 原料粉末として酸化チタン粉と酸化亜鉛粉との混合粉もしくは酸化チタン粉と水酸化亜鉛粉との混合粉を用いる場合の各粉の混合割合は、各々用いる化合物（粉）の種類に応じて、最終的に得られる酸化物混合体において原子数比で $Ti / (Zn + Ti)$ の値が上述の範囲となるように適宜設定すればよい。

[0047] 原料粉末を成形する方法は、特に制限されず、例えば、上記酸化物焼結体と同様の方法で行われる。

[0048] 得られた成形体は、機械的強度を高くするため、加熱してアニール処理が行われる。アニールは、常圧アニール法、ホットプレス法、HIP法、SPS法、CIP法など公知の方法で行われる。例えば、大気雰囲気、不活性雰囲気、真空、還元雰囲気などの雰囲気（例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素、真空（好ましくは2 Pa以下）、水素等）または酸化雰囲気（大気よりも酸素濃度が高い雰囲気）のいずれかの雰囲気中、50℃以上600℃未満で行なう。そして、酸化雰囲気または大気雰囲気中でアニールした場合、400℃以下で行うことが望ましい。 TiO 、 Ti_2O_3 が TiO_2 に酸化されてしまうからである。酸化チタンとして TiO_2 を用いた場合、600℃未満であれば、上記雰囲気のいずれでも構わない。また、製造コストの観点から、アニールは、常圧で行う方法が有利である。アニールすることにより、混合成形体の機械的強度を高めることができる。いずれの雰囲気中でア

ニールする際も、アニール時間（すなわち、アニール温度での保持時間）は、１時間～１５時間とすることが好ましい。アニール時間が１時間未満であると、機械的強度の向上が十分ではない。

[0049] （ターゲット）

本発明のターゲットは、例えば、パルスレーザ堆積法（ＰＬＤ法）、スパッタリング法、イオンプレーティング法またはエレクトロンビーム（ＥＢ）蒸着法による成膜に用いられるターゲットである。なお、このような成膜の際に用いる固形材料のことを「タブレット」と称する場合もあるが、本発明においてはこれらを含め「ターゲット」と記載する。さらに、真空蒸着法などの他の真空成膜法、化学気相成長法、ミストＣＶＤ法、ゾルゲル法等の一般的な成膜方法により成膜することも可能である。

[0050] 本発明のターゲットは、上述した本発明の酸化物焼結体または酸化物混合体を所定の形状および所定の寸法に加工してなる。加工方法は、特に制限されず、適宜公知の方法を採用すればよい。例えば、酸化物焼結体または酸化物混合体に平面研削等を施した後、所定の寸法に切断してから、支持台に貼着することにより、本発明のターゲットを得ることができる。また、必要に応じて、複数枚の酸化物焼結体または酸化物混合体を分割形状にならべて、大面積のターゲット（複合ターゲット）としてもよい。

[0051] （パルスレーザ堆積法（ＰＬＤ法））

本発明の酸化亜鉛系透明導電膜の形成方法は、ＰＬＤ法が採用され得る。具体的手法や条件などについては、上述のターゲット（膜形成材料）を用いること以外、特に制限はなく、公知の手法や条件を適宜採用すればよい。以下、ＰＬＤ法について説明するが、これらに限定されない。

[0052] ＰＬＤ法は、ターゲット等の膜形成材料の上にパルスレーザビームを集光させ、集光されたレーザパルスの高いパワー密度により、ターゲットの表面上の膜形成材料（酸化チタン、酸化亜鉛の混合体）を融除させてプラズマを形成させ、これを基板表面上に堆積させるものである。このとき、ターゲットと基板は両方とも高真空室内に設置されており、フィードスルー機構によ

ってその動作を制御されている。

[0053] PLD法で最も幅広く使用されているパルスレーザ源は、エキシマレーザである。エキシマレーザは、数ナノ秒（ns）のパルス幅と、UV領域内の波長とを備えている。その典型的なフルエンス（エネルギー密度）は、典型的な10mm²の集光スポットについて数J/cm²である。但し、ナノ秒レーザPLD法では、数ミクロンの寸法の大型液滴が発生することになるので、工業的なナノ秒PLDの幅広い使用には適さない。そこで、PLD法で使用するアブレーションのエネルギー源（パルスレーザ源）としては、フェムト秒レーザまたは類似の超短パルスレーザを使用することが好ましい。ナノ秒レーザパルスと比べて、フェムト秒～ピコ秒のレーザパルスは、その超短のパルス幅のためにピークパワーが遥かに高く、また、アブレーション機構もナノ秒レーザアブレーションのものとは本質的に異なる。基本的な違いは、フェムト秒パルス幅中、ターゲットの内部には無視できる程度の熱伝導しか生じないため、アブレーションは基本的に非熔融状況において発生する。したがって、フェムト秒PLD法（fs-PLD法）を用いれば、液滴が生じない薄膜が得られるので好ましい。

[0054] フェムト秒PLD法により成膜を行う際には、使用するフェムト秒パルスレーザのレーザビームのパルス幅は、通常10fs～1psとし、パルスエネルギーは通常2μJ～100mJとする。最初に、ビームを顕微鏡で10倍に拡大し、その後、集光レンズでターゲット表面上に集光する。これを小さく集光することで、集光スポットにおけるフルエンス（エネルギー密度）を、400μm²のスポット寸法で最大250J/cm²まで変化できる。超短パルスの非常に高いピークパワー（>5×10⁶W）のために、フェムト秒レーザを使用したときの膜形成材料（Ti含有ZnO）の融除の閾値は、ナノ秒パルスレーザの場合と比べて比較的低い。Ti含有ZnOターゲットを融除し、アブレーションプラズマを生成するためには、フルエンスは1J/cm²よりも高ければ十分である。しかし、プラズマプルーム中の粒子数を減少させるためには、最大5J/cm²の高いフルエンスが好ましい。

- [0055] パルスレーザ源と、パルスレーザの波長に対して透明な基板と、基板に照射して加熱するための連続波（CW）赤外線レーザと、マルチターゲットシステムとを装備している装置を用いれば、透明な基板上に透明な薄膜をパルスレーザ堆積したり、多層周期構造を直接堆積したりすることができる。例えば、基板の裏面からパルスレーザを入射し、基板を貫通してターゲット上に集光させると、ターゲットから融除された膜形成材料が、ターゲットと対向した基板の表面上に付着する。その際、基板をターゲットに対して並進移動させることで、基板からターゲットまでの距離を変更できる。基板をターゲットから遠ざければ、大面積薄膜を成膜できる。基板をターゲットに極接近させれば、基板／ターゲット間の短い距離と、その基部におけるアブレーションプルームの狭い角度分布とによって、基板上にレーザの集光スポットと同程度の寸法の微細パターンを成膜することができる。基板を横方向に並進移動させれば、パターン構造（例えば、周期的なライン、格子、ドット）を成膜できる。基板／ターゲット間の長い距離と短い距離のそれぞれにて、異なる材料を用いて、2つの成膜プロセスを交互に実施すれば、多層の周期的誘電体構造を成膜できる。
- [0056] 基板は、最高900℃にまで加熱できる基板ヒータに搭載される。そして、基板マニピュレータが基板の表面に横方向及び回転的な動作を与え、該基板マニピュレータを使用して基板とターゲットの間の距離を調整できる。また、真空系は、ターボ分子ポンプで真空排気されることにより、 1.5×10^{-8} Torrのベース圧力で動作する。膜の成長中には、吸気口と排気口から別のガスを室に充填することもでき、例えば、室を0.1～20ミリTorrの酸素で充填することができる。
- [0057] レーザアブレーションは、レーザビームがターゲット表面上に集光された際に生じる。膜の成長中に、レーザ集光スポットが固定される一方で、ディスク型のターゲットがその表面垂直軸の周囲で回転されて、その表面に沿って、横方向に行ったり来たりする並進運動を行う。これは、ターゲット表面にわたるレーザビームの走査に相当する。このとき、回転の角速度は通常1 r

e v /秒程度である。横方向への並進運動速度は通常0.3 mm /秒程度であり、フルエンスは通常20 J / cm²程度である。パルス繰り返し周波数は1 kHzに保つ。

[0058] レーザビームをターゲット表面上に集光させる前には、予め、基板を最高600℃に加熱してガスを放出させておいた後、基板を酸素プラズマで約5分間処理することにより、基板から炭化水素による汚れを除去することが好ましい。また、レーザビームをターゲット表面上に集光させる前には、予め、約20分間かけてターゲット表面のプレアブレーション（事前融除）を行うことが好ましい。プレアブレーションの目的は、製造過程で汚れたターゲット表面を洗浄することである。プレアブレーションの最中には、ターゲットと基板の間にシャッタが挿入し、基板表面を保護する。

[0059] （スパッタリング法）

本発明の酸化亜鉛系透明導電膜の形成方法は、スパッタリング法が採用され得る。具体的手法や条件などについては、上述の膜形成材料を用いること以外、特に制限はなく、公知のスパッタリング法の手法や条件を適宜採用すればよい。

[0060] スパッタリング法による成膜は、例えば、ターゲットをスパッタリング装置内に設置し、この装置内にスパッタリングガスを導入し、直流（dc）または高周波（rf）あるいは双方の電界を印可してスパッタリングを行うことにより、基板上に薄膜を形成することができる。

[0061] スパッタリングガスとしては、通常、不活性ガス（例えば、Arなど）が濃度99.995%以上で用いられる。必要に応じて、酸化性ガスや還元性ガスを併用することもできる。しかし、質的に酸素を含まないことが好ましく、酸素濃度は、例えば好ましくは0.05%未満である。スパッタリング法による成膜条件は、特に制限されないが、例えば、圧力は通常0.1～10 Pa、基板温度は通常25～300℃で行うことができる。

[0062] スパッタリングの方式は、特に制限されるものではなく、例えば、DCスパッタリング法（直流スパッタリング法）、RFスパッタリング法（高周波

スパッタリング法）、ＡＣスパッタリング法（交流スパッタリング法）またはこれらを組み合わせた方法の中から、使用するターゲットの比抵抗等に応じて適宜採用することができる。例えば、ＤＣスパッタリング法は、他の方式に比べて成膜速度が速く、スパッタリング効率に優れ、しかもＤＣスパッタリング装置は、安価で、制御が容易であり、電力消費量も少ないという利点がある。しかし、これらの方法は、ターゲットが絶縁体であると採用できない。これに対して、ＲＦスパッタリング法では、ターゲットがたとえ絶縁体であっても採用することができる。

[0063] （イオンプレーティング法）

さらに、本発明の酸化亜鉛系透明導電膜の形成方法は、イオンプレーティング法が採用され得る。イオンプレーティング法は、成膜室に配設した電極部としてのハース等に、膜形成材料（蒸着材料）を配置し、この蒸着材料に例えばアルゴンプラズマを照射して蒸着材料を加熱し、蒸発させ、プラズマを通過した蒸着材料の各粒子をハース等に対向する位置に置かれた基板に成膜させる方法である。イオンプレーティング法の具体的手法や条件などについては、上述の膜形成材料を用いること以外、特に制限はなく、公知のイオンプレーティング法の手法や条件を適宜採用すればよい。

[0064] 以下、イオンプレーティング法の一実施形態について図面を用いて説明する。図１は、イオンプレーティング法を実施するのに好適なイオンプレーティング装置の一例を示す。イオンプレーティング装置１０は、成膜室である真空容器１２と、真空容器１２中にプラズマビームＰＢを供給するプラズマ源であるプラズマガン（プラズマビーム発生器）１４と、真空容器１２内の底部に配置されてプラズマビームＰＢが入射する陽極部材１６と、成膜の対象である基板Ｗを保持する基板保持部材ＷＨを陽極部材１６の上方で適宜移動させる搬送機構１８とを備える。

[0065] プラズマガン１４は、圧力勾配型であり、その本体部分は真空容器１２の側壁に備えられる。プラズマガン１４の陰極１４ａ、中間電極１４ｂ、１４ｃ、電磁石コイル１４ｄおよびステアリングコイル１４ｅへの給電を調整す

ることにより、真空容器 12 中に供給されるプラズマビーム PB の強度や分布状態が制御される。なお、参照符号 20a は、プラズマビーム PB のもととなる、Ar 等の不活性ガスからなるキャリアガスの導入路を示す。陽極部材 16 は、プラズマビーム PB を下方に導く主陽極であるハース 16a と、その周囲に配置された環状の補助陽極 16b とからなる。

[0066] ハース 16a は、適当な正電位に制御されており、プラズマガン 14 から出射したプラズマビーム PB を下方に吸引する。ハース 16a は、プラズマビーム PB が入射する中央部に貫通孔 TH が形成されており、貫通孔 TH に蒸着材料 22 が装填されている。蒸着材料 22 は、柱状若しくは棒状に成形されたタブレットであり、プラズマビーム PB からの電流によって加熱されて昇華し、蒸着物質を生成する。ハース 16a は蒸着材料 22 を徐々に上昇させる構造を有しており、蒸着材料 22 の上端は常に一定量だけハース 16a の貫通孔 TH から突出している。

[0067] 補助陽極 16b は、ハース 16a の周囲に同心に配置された環状の容器で構成され、容器内には、永久磁石 24a とコイル 24b とが收容されている。これら永久磁石 24a およびコイル 24b は、磁場制御部材であり、ハース 16a の直上にカスプ状磁場を形成し、これにより、ハース 16a に入射するプラズマビーム PB の向きが制御され、修正される。

[0068] 搬送機構 18 は、搬送路 18a 内に水平方向に等間隔で配列されて基板保持部材 WH を支持する多数のコロ 18b と、コロ 18b を回転させて基板保持部材 WH を所定の速度で水平方向に移動させる図示しない駆動装置とを備える。基板保持部材 WH に基板 W が保持される。この場合、基板 W を搬送する搬送機構 18 を設けることなく、真空容器 12 の内部の上方に基板 W を固定して配置してもよい。

[0069] 真空容器 12 には、酸素ガス容器 19 中の酸素ガスがマスフローメータ 21 によって流量を所定量に調整されながら供給される。なお、参照符号 20b は酸素以外の雰囲気ガスを供給するための供給路を示し、また、参照符号 20c は Ar 等の不活性ガスをハース 16a に供給するための供給路を示し

、また、参照符号 20 d は排気系を示す。

[0070] 図 1 のイオンプレーティング装置 10 を用いたイオンプレーティング方法を説明する。まず、真空容器 12 の下部に配置されたハース 16 a の貫通孔 TH に蒸着材料 22 を装着する。一方、ハース 16 a の上方の対向する位置に基板 W を配置する。次に、成膜条件に応じたプロセスガスを真空容器 12 の内部に導入する。プラズマガン 14 の陰極 14 a およびハース 16 a 間に直流電圧を印加する。そして、プラズマガン 14 の陰極 14 a とハース 16 a との間で放電を生じさせ、これにより、プラズマビーム PB を生成する。プラズマビーム PB は、ステアリングコイル 14 と補助陽極 16 b 内の永久磁石 24 a 等とによって決定される磁界に案内されてハース 16 a に到達する。この際、蒸着材料 22 の周囲にアルゴンガスが供給されるので、容易にプラズマビーム PB がハース 16 a に引き寄せられる。

[0071] プラズマに曝された蒸着材料 22 は、徐々に加熱される。蒸着材料 22 が十分に加熱されると、蒸着材料 22 が昇華し、蒸着物質が蒸発（出射）する。蒸着物質は、プラズマビーム PB によりイオン化され、基板 W に付着（入射）し、成膜される。なお、永久磁石 24 a およびコイル 24 b によってハース 16 a の上方の磁場を制御することにより、蒸着物質の飛行方向を制御することができるため、ハース 16 a の上方におけるプラズマの活性度分布や基板 W の反応性分布に合わせて基板 W の上の成膜速度分布を調整でき、広い面積にわたって均一な膜質の薄膜を得ることができる。

[0072] 真空容器 12 の酸素分圧は、特に制限されないが、0.012 Pa 以下に調整することが好ましい。また、必要に応じて、プラズマビームを複数個用意して、区画された複数の真空室で、連続的に成膜を行うこともできる。

[0073] （エレクトロンビーム（EB）蒸着法）

本発明の酸化亜鉛系透明導電膜の形成方法は、エレクトロンビーム（EB）蒸着法が採用され得る。具体的手法や条件などについては、上述の膜形成材料を用いること以外、特に制限はなく、公知のエレクトロンビーム（EB）蒸着法の手法や条件を適宜採用すればよい。エレクトロンビーム（EB）

蒸着法では、原料ターゲット（タブレット）に電子ビームを真空中で照射することにより加熱蒸発させて、対向した透明基板上にこれを堆積させ蒸着を行い、透明導電膜を透明基板上に作製することができる。

[0074] （酸化亜鉛系透明導電膜）

本発明の酸化亜鉛系透明導電膜は、上述の酸化亜鉛系透明導電膜の形成方法により形成されたチタンドープ酸化亜鉛からなる透明導電膜である。本発明の酸化亜鉛系透明導電膜中に含まれるチタンと亜鉛の原子数比（ $Ti / (Zn + Ti)$ ）は、上記の通りである。これにより、チタンのドープ効果により優れた導電性を発現するとともに、化学的耐久性にも優れた膜となる。この酸化亜鉛系透明導電膜は、チタンが酸化亜鉛のウルツ鉱の結晶構造の亜鉛サイトに置換固溶したものある。

[0075] 本発明の酸化亜鉛系透明導電膜は、良好な透明性を有し、かつ、上述のように優れた導電性と化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐薬品性（耐アルカリ性、耐酸性）など）を兼ね備えたものである。詳しくは、本発明の酸化亜鉛系透明導電膜は、従来の酸化亜鉛系透明導電膜（すなわち、本発明の如く特定量のチタンを含有しない酸化亜鉛系透明導電膜）における最大の欠点であった化学的耐久性を、透明性および導電性を損なうことなく改善したものである。具体的には、従来の酸化亜鉛系透明導電膜は、膜厚に依存するが、耐熱性については、 200°C の大気雰囲気中で30分間加熱すると比抵抗は急激に増大し、耐湿性については、恒温恒湿雰囲気（温度 60°C 、相対湿度90%）に10時間保持すると比抵抗が約10倍増大し、1000時間保持すると絶縁体になってしまうものであった。また、従来の酸化亜鉛系透明導電膜の耐薬品性は、例えば 40°C の3%塩酸水溶液や 40°C の3%水酸化ナトリウム溶液に浸漬すると10分後には完全に消失してしまうものであった。

[0076] 本発明の酸化亜鉛系透明導電膜の膜厚は、用途に応じて適宜設定すればよく、特に制限されないが、好ましくは $50\text{nm} \sim 600\text{nm}$ 、より好ましくは $100\text{nm} \sim 500\text{nm}$ である。 50nm 未満であると、十分な比抵抗が確保できないおそれがあり、一方、 600nm を超えると膜に着色が生じて

しまうおそれがある。

[0077] (透明導電性基板)

本発明の透明導電性基板は、透明基材上に、上述の酸化亜鉛系透明導電膜を備えるものである。

[0078] 透明基材は、種々の成膜方法において形状を維持しうるものであれば、特に限定されない。例えば、各種ガラス等の無機材料、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂（例えば、エポキシ樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレンサルファイド、ポリエーテルスルホン、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、トリアセチルセルロース、ポリイミドなどのプラスチック類）等の樹脂などで形成された板状物、シート状物、フィルム状物等を用いることができるが、特に、ガラス板、樹脂フィルム又は樹脂シートであるのが好ましい。透明基材の可視光透過率は、通常、90%以上、好ましくは95%以上であるのがよい。

[0079] 透明基材として樹脂フィルムや樹脂シートを用いる場合、成膜で受けるダメージを分散均一化するために、工業的に行われているロールツーロールの成膜方法で、巻き出し速度と巻取り速度をコントロールしながら引張応力をかけた状態で成膜することが好ましい。さらに、あらかじめ樹脂フィルムまたは樹脂シートを加熱した状態で成膜してもよいし、成膜最中に樹脂フィルムまたは樹脂シートを冷却するようにしてもよい。また、成膜でダメージを受ける時間を短縮するため、樹脂フィルムまたは樹脂シートの搬送速度の高速化（例えば1.0m/分以上で）を図ることも効果的であり、この場合は、例えば成膜する樹脂フィルムまたは樹脂シートとターゲットとの距離が短くても成膜が可能となり、工業的プロセスとしては有利である。

[0080] 透明基材には、必要に応じて、単層または多層からなる絶縁層、半導体層、ガスバリア層または保護層のいずれかが形成されていてもよい。絶縁層としては、酸化珪素膜や窒化酸化珪素膜などが挙げられる。半導体層としては、薄膜トランジスター（TFT）などが挙げられ、主にガラス基板に形成さ

れる。ガスバリア層としては、酸化珪素膜、窒化酸化珪素膜、アルミニウム酸マグネシウム膜などが挙げられ、水蒸気バリア膜などとして樹脂板もしくは樹脂フィルムに形成される。保護層は、基材の表面を傷や衝撃から守るためのものであり、Si系、Ti系、アクリル樹脂系など各種コーティング層が挙げられる。

[0081] 本発明の酸化亜鉛系透明導電性基板の比抵抗は、通常 $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。また、その表面抵抗（シート抵抗）は、用途によって異なるが、通常 $5 \sim 10000 \Omega/\square$ 、好ましくは $5 \sim 300 \Omega/\square$ 、より好ましくは $10 \sim 300 \Omega/\square$ である。なお、比抵抗および表面抵抗は、例えば実施例で後述する方法によって測定することができる。

[0082] 本発明の酸化亜鉛系透明導電性基板の透過率は、可視光領域で、通常 85% 以上、好ましくは 90% 以上である。また、その全光線透過率は、好ましくは 80% 以上、より好ましくは 85% 以上であり、そのヘイズ値は、好ましくは 10% 以下、より好ましくは 5% 以下であるのがよい。なお、透過率は、例えば実施例で後述する方法によって測定することができる。

[0083] 本発明の透明導電性基板には、必要に応じて、最外層として、保護膜、反射防止膜、フィルター等の役割や、液晶の視野角の調整、曇り止め等の機能を発揮する任意の樹脂または無機化合物の層を、1層または2層以上積層することができる。

[0084] （酸化亜鉛系透明導電膜形成材料）

本発明の酸化亜鉛系透明導電膜形成材料は、亜鉛とチタンとの合計に対するチタンの原子数比 $\text{Ti} / (\text{Zn} + \text{Ti})$ が 0.02 を越え 0.1 以下であり、酸化亜鉛を主成分とし、ガリウムおよびアルミニウムのうち少なくとも一方の酸化物と、酸化チタンとを含む酸化物混合体または酸化物焼結体からなる。

[0085] 前記原子数比が 0.02 以下の場合、この材料をターゲットとして用いて形成された膜の耐薬品性など化学的耐久性が不十分となる。一方、前記原子

数比が0.1を超える場合、チタンが亜鉛サイトに十分置換固溶できなくなり、この材料をターゲットとして用いて形成された膜の導電性や透明性が低下する傾向にある。前記原子数比は、好ましくは $Ti / (Zn + Ti) = 0.025 \sim 0.09$ 、より好ましくは $Ti / (Zn + Ti) = 0.03 \sim 0.09$ 、さらに好ましくは $Ti / (Zn + Ti) = 0.03 \sim 0.08$ 、最も好ましくは $Ti / (Zn + Ti) = 0.04 \sim 0.08$ である。

[0086] また、ガリウムまたはアルミニウムの原子数の割合は、全金属原子数に対して0.5%以上6%以下である。ガリウムまたはアルミニウムの原子数の割合が0.5%未満の場合、導電性の向上効果が不十分となる。一方、6%を超える場合、ガリウムまたはアルミニウムが亜鉛サイトに置換固溶解しきれなくなり、結晶粒界に析出し、導電性の低下、透過率の低下を招くこととなる。なお、AlとGaは、両方を用いても構わない。その場合、それらの合計量で前記した0.5%以上6%以下の条件を満たせばよい。ここでいう酸化物混合体や酸化物焼結体の製造方法としては、原料粉末として、酸化アルミニウム粉または酸化ガリウム粉をさらに加えた混合粉を用いる以外は、既に述べた酸化物混合体や酸化物焼結体の製造方法と同様である。

[0087] また、ガリウムまたはアルミニウムの原子数の割合は、全金属原子数に対して0.5%以上6%以下である。ガリウムまたはアルミニウムの原子数の割合が0.5%未満の場合、導電性の向上効果が不十分となる。一方、6%を超える場合、ガリウムまたはアルミニウムが亜鉛サイトに置換固溶解しきれなくなり、結晶粒界に析出し、導電性の低下、透過率の低下を招くこととなる。なお、AlとGaは、両方を用いても構わない。その場合、それらの合計量で前記した1%以上6%以下の条件を満たせばよい。酸化物混合体、酸化物焼結体とは、酸化亜鉛粉と酸化チタン粉と酸化アルミニウム粉とを混合するか、または酸化亜鉛粉と酸化チタン粉と酸化ガリウム粉とを混合し、プレス成形したものである。酸化チタン粉は、上述の通りであり、3価の酸化チタン(III)または2価の酸化チタン(II)が好ましい。また、酸化チタンの結晶相とは、具体的には、 Ti_2O_3 (III)、 TiO (II)とする。

- [0088] 本発明の酸化亜鉛系透明導電膜形成材料は、上述の添加元素（但し、ガリウムおよびアルミニウムを除く）や不純物を含有していてもよい。添加元素や不純物の含有量は、上述の通りである。特に、添加元素を含有することによって、形成される透明導電膜の比抵抗が低下し、導電性を向上させることができる。添加元素の含有量が0.05%を超える場合、得られる酸化亜鉛系透明導電膜形成材料から形成される膜の比抵抗が増大するおそれがある。
- [0089] また、添加元素は、酸化物の形態で酸化物混合体、酸化物焼結体中に存在していてもよいし、酸化亜鉛相の亜鉛サイトに置換した（固溶した）形態で存在していてもよいし、酸化チタン相のチタンサイトに置換した（固溶した）形態で存在していてもよい。
- [0090] 本発明の酸化亜鉛系透明導電膜形成材料を構成する酸化物焼結体は、好ましくは93%以上の相対密度、より好ましくは95%～100%の相対密度を有する。ここで、相対密度とは、酸化物焼結体の密度を理論密度で除し、100を掛けたものと定義される。相対密度が93%未満であると、焼結体の特徴である、成膜速度が速いという特徴を損なわれるおそれがある。
- [0091] 酸化物混合体および酸化物焼結体は、特に限定されず、例えば上述の方法で製造される。
- [0092] 本発明の酸化亜鉛系透明導電膜形成材料は、例えば、スパッタリング法、イオンプレーティング法、パルスレーザ堆積法（PLD法）またはエレクトロンビーム（EB）蒸着法による成膜に用いられるターゲットに加工される。この加工されたターゲットを用いて、例えば、酸化亜鉛系透明導電膜が形成され、この導電膜を透明基板上に形成することにより、透明導電性基板が得られる。
- [0093] （パターニング方法）
本発明のパターニング方法においては、以上のような酸化亜鉛系薄膜を酸によりエッチングする。
- [0094] 本発明において用いることのできるエッチング液は、酸を含むものであれば、特に制限されるものではなく、例えばITO膜など従来の透明導電膜の

パターンニングに使用されるエッチング液を用いることができる。酸としては、具体的には、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、ハロゲン化水素酸（例えばヨウ化水素酸や臭化水素酸など）、これらの混合物（例えば王水など）等の無機酸や、シュウ酸、酢酸、ギ酸、プロピオン酸、コハク酸、マロン酸、酪酸、クエン酸等の有機酸が挙げられ、これらを含むエッチング液は、通常、適当な溶媒に溶解させた（水）溶液として用いられるが、酸そのものであってもよい。また、エッチング液には、例えば、硫酸アンモニウム、塩化第二鉄などの各種塩を溶解させることもできる。エッチング液は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0095] 前記エッチング液の濃度は、特に制限されるものではなく、所望のエッチングレートになるように、エッチング液の液温や膜の硬化レベル等に応じて、適宜設定すればよい。前記エッチング液の液温は、 10°C ～ 150°C とすることが好ましく、より好ましくは 20°C ～ 100°C とするのがよい。エッチング液の液温が 10°C 未満であると、エッチングできなくなるおそれがあり、一方、 150°C を超えると、水等の溶媒が揮発しやすくなり、エッチング液の濃度管理が困難となるおそれがある。

[0096] 前記エッチング液を用いてエッチングを行う際の処理方法は、特に制限はなく、例えば、前記酸化亜鉛系薄膜の上に所望のパターンを有するレジスト膜を形成し、該レジスト膜に覆われていない部分、すなわち該レジスト膜から露出した部分をエッチング液を用いて除去し、その後、レジスト膜を適当な溶剤（例えばメチルセロソルブアセテート等）を用いて剥離、除去することにより、所望のパターンを形成することができる。レジスト膜の形成や除去、エッチング液による露出部の除去を行う際の具体的な手法や条件については、特に制限はなく、例えば、ITO膜など従来の透明導電膜に適用されるウェットエッチング処理における手法や条件に準じて適宜行えばよい。

[0097] 本発明によりパターンニングされた薄膜は、高い導電性を有するものであり、例えば、前記酸化亜鉛系薄膜を前記透明基材上に形成してパターンニングすることにより得られる透明導電性基板は、比抵抗が、通常 $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$

以下、好ましくは $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。また、その表面抵抗（シート抵抗）は、用途によって異なるが、通常 $5 \sim 10000 \Omega/\square$ 、好ましくは $10 \sim 300 \Omega/\square$ であるのが好ましい。

[0098] 本発明によりパターンニングされた薄膜は、通常、透明性にも優れるものであり、例えば、前記酸化亜鉛系薄膜を前記透明基材上に形成してパターンニングすることにより得られる透明導電性基板は、透過率が、可視光領域で、通常 85% 以上、好ましくは 90% 以上である。また、その全光線透過率は、好ましくは 80% 以上、より好ましくは 85% 以上であり、そのヘイズ値は、好ましくは 10% 以下、より好ましくは 5% 以下である。

[0099] 本発明の酸化物焼結体もしくは酸化物混合体または本発明のターゲットを用いて形成された透明導電膜は、優れた導電性と化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐薬品性（耐アルカリ性、耐酸性）など）とを兼ね備えたものである。例えば、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、無機 EL（エレクトロルミネセンス）ディスプレイ、有機 EL ディスプレイ、電子ペーパーなどの透明電極、太陽電池の光電変換素子の窓電極、透明タッチパネル等の入力装置の電極、電磁シールドの電磁遮蔽膜等の用途に好適に用いられる。さらに、本発明の酸化物焼結体もしくは酸化物混合体または本発明のターゲットを用いて形成された透明導電膜は、透明電波吸収体、紫外線吸収体、さらには透明半導体デバイスとして、他の金属膜や金属酸化膜と組み合わせて活用することもできる。

[0100] 本発明によりパターンニングされた薄膜は、エッチングレートを十分に制御して得られるものである。形成されたパターン形状が正確である。

実施例

[0101] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例により限定されるものではない。

<比抵抗>

比抵抗は、抵抗率計（三菱化学（株）製「LORESTA-GP、MCP

「T610」)を用いて、四端子四探針法により測定した。詳しくは、サンプルに4本の針状の電極を直線上に置き、外側の二探針間に一定の電流を流し、内側の二探針間に一定電流を流し、内側の二探針間に生じる電位差を測定し、抵抗を求めた。

＜表面抵抗＞

表面抵抗 ($\Omega/\square$) は、比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$) を膜厚 (cm) で除することにより算出した。

＜透過率＞

透過率は、紫外可視近赤外分光光度計 (日本分光 (株) 製「V-670」) を用いて測定した。

＜耐湿性＞

透明導電性基板を、温度 60°C 、相対湿度 90% の雰囲気中に 1000 時間保持する耐湿試験に付した後、表面抵抗を測定した。耐湿試験後の表面抵抗が、耐湿試験前の表面抵抗の 2 倍以下であると、耐湿性に優れると言える。

＜耐熱性＞

透明導電性基板を、温度 200°C の大気中に 5 時間保持する耐熱試験に付した後、表面抵抗を測定した。耐熱試験後の表面抵抗が、耐熱試験前の表面抵抗の 1.5 倍以下であると、耐熱性に優れると言える。

＜耐アルカリ性＞

透明導電性基板を、 3% の NaOH 水溶液 (40°C) 中に 10 分間浸漬し、浸漬前後の基板上の膜質の変化の有無を目視にて確認した。

＜耐酸性＞

透明導電性基板を、 3% の HCl 水溶液 (40°C) 中に 10 分間浸漬し、浸漬前後の基板上の膜質の変化の有無を目視にて確認した。

[0102] (実施例 1)

＜酸化物混合体の製造＞

酸化亜鉛粉 (ZnO 粉末; 純度 99.9% 、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下、和光純

薬工業（株）製）および酸化チタン粉（ Ti_2O_3 粉末；純度99.9%、平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下、（株）高純度化学研究所製）を原料粉末とし、これらを $\text{Zn}:\text{Ti}$ の原子数比が94:6となる割合で樹脂製ポットに入れ、湿式ボールミル混合法により湿式混合した。湿式混合は、ボールとして硬質 ZrO_2 ボールを用い、混合時間を18時間として行った。

次いで、混合後の原料粉末スラリーを取り出し、乾燥、造粒した後、冷間静水圧プレスにて $1\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力をかけて成形し、直径100mm、厚さ8mmの円盤状成形体を得た。

[0103] 次に、得られた成形体を、大気雰囲気中、 300°C にて1時間保持することによりアニール処理を施して、酸化物混合体（1）を得た。

得られた酸化物混合体（1）をエネルギー分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $\text{Zn}:\text{Ti}=94:6$ であった（ $\text{Ti}/(\text{Zn}+\text{Ti})=0.06$ ）。この酸化物混合体（1）の結晶構造をX線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ ZnO ）と酸化チタン（ Ti_2O_3 ）の結晶相の混合物であった。

[0104] 次に、得られた酸化物混合体（1）を $50\text{mm}\phi$ の円盤状に加工して、スパッタリング用ターゲットを得、これを用いてスパッタリング法により透明導電膜を成膜し、透明導電性基板を作製した。すなわち、スパッタリング装置（キャノンアネルバエンジニアリング（株）製「E-200」）内に、上記スパッタリング用ターゲットおよび膜形成用基板（石英ガラス基板）を設置し、 Ar ガス（純度99.9995%以上、 Ar 純ガス=5N）を 12sccm で導入して、圧力 0.5Pa 、電力75W、基板温度 250°C の条件下でスパッタリングを行い、基板上に膜厚 500nm の透明導電膜を形成した。

[0105] 形成した透明導電膜中の組成（ $\text{Zn}:\text{Ti}$ ）について、波長分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「XRF-1700WS」）を用い蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $\text{Zn}:\text{Ti}$ （原子数比）＝

94 : 6であった。また、この透明導電膜について、X線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0106] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $5.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $11.6 \Omega / \square$ であった。なお、透明導電性基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（380 nm～780 nm）で平均89%、赤外領域（780 nm～2700 nm）で平均60%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（380 nm～780 nm）における透過率は平均94%であり、赤外領域（780 nm～2700 nm）における透過率は平均94%であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.1倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0107] (実施例 2)

<酸化物混合体の製造>

酸化亜鉛粉 (ZnO 粉末; 純度 99.9%, 平均粒径 $1\mu m$ 以下、和光純薬工業 (株) 製) および酸化チタン粉 (Ti_2O_3 粉末; 純度 99.9%, 平均粒径 $1\mu m$ 以下、(株) 高純度化学研究所製) を原料粉末とし、これらを $Zn : Ti$ の原子数比が 95 : 5 となる割合で樹脂製ポットに入れ、湿式ボールミル混合法により湿式混合した。湿式混合は、ボールとして硬質 ZrO_2 ボールを用い、混合時間を 18 時間として行った。

次いで、混合後の原料粉末スラリーを取り出し、乾燥、造粒した後、冷間静水圧プレスにて 1 ton/cm^2 の圧力をかけて成形し、直径 100 mm、厚さ 8 mm の円盤状成形体を得た。

[0108] 次に、得られた成形体を、不活性雰囲気 (100% Ar 雰囲気) 中、500°C で 1 時間保持することによりアニール処理を施して、酸化物混合体 (2) を得た。

得られた酸化物混合体 (2) をエネルギー分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「EDX-700L」) にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $Zn : Ti = 95 : 5$ であった ($Ti / (Zn + Ti) = 0.05$)。この酸化物混合体 (2) の結晶構造を X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) により調べたところ、酸化亜鉛 (ZnO) と酸化チタン (Ti_2O_3) の結晶相の混合物であった。

[0109] 次に、得られた酸化物混合体 (2) を 50 mm ϕ の円盤状に加工して、スパッタリング用ターゲットを得、これを用いて、実施例 1 と同様にして、スパッタリング法により膜厚 500 nm の透明導電膜を成膜し、透明導電性基板を作製した。

[0110] 形成した透明導電膜中の組成 ($Zn : Ti$) について、実施例 1 と同様にして、蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $Zn : Ti$ (原子数比) = 95 : 5 であった。また、この透明導電膜について、実施例 1 と同様にして、X 線回折を行うとともに、亜鉛へのチタンのドーパ状態

および結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0111] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $4.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $9.8 \Omega/\square$ であった。なお、透明導電性基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）で平均 89% 、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）で平均 60% であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の透過率は、可視領域、赤外領域とも実施例 1 と同じである。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の 1.2 倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.2 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0112] （比較例 1）

<酸化物混合体の製造>

酸化亜鉛粉（ZnO 粉末；純度 99.9% 、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下、和光純薬工業（株）製）および酸化チタン粉（ Ti_2O_3 粉末；純度 99.9% 、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下、（株）高純度化学研究所製）を原料粉末とし、これらを Zn : Ti の原子数比が $99 : 1$ となる割合で樹脂製ポットに入れ、湿式ボー

ルミル混合法により湿式混合した。湿式混合は、ボールとして硬質 ZrO_2 ボールを用い、混合時間を18時間として行った。

次いで、混合後の原料粉末スラリーを取り出し、乾燥、造粒した後、冷間静水圧プレスにて 1 ton/cm^2 の圧力をかけて成形し、直径100mm、厚さ8mmの円盤状成形体を得た。

[0113] 次に、得られた成形体を、不活性雰囲気（100%Ar雰囲気）中、500°Cで1時間保持することによりアニール処理を施して、酸化物混合体（C1）を得た。

得られた酸化物混合体（C1）をエネルギー分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、ZnとTiの原子数比は $Zn:Ti=99:1$ であった（ $Ti/(Zn+Ti)=0.01$ ）。

[0114] 次に、得られた酸化物混合体（C1）を50mmφの円盤状に加工して、スパッタリング用ターゲットを得、これを用いて、実施例1と同様にして、スパッタリング法により透明導電膜を成膜し、透明導電性基板を作製した。すなわち、スパッタリング装置（キャノンアネルバエンジニアリング（株）製「E-200」）内に、上記スパッタリング用ターゲットおよび膜形成用基板（石英ガラス基板）を設置し、Arガス（純度99.9995%以上、Ar純ガス=5N）を12sccmで導入して、圧力0.5Pa、電力100W、基板温度250°Cの条件下でスパッタリングを行い、基板上に膜厚500nmの透明導電膜を形成した。

[0115] 形成した透明導電膜中の組成（Zn:Ti）について、実施例1と同様にして、蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $Zn:Ti$ （原子数比）=99:1であった。また、この透明導電膜について、実施例1と同様にして、X線回折を行うとともに、亜鉛へのチタンのドーピング状態および結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0116] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$

であり、表面抵抗は $24\ \Omega/\square$ であった。なお、透明導電性基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380\text{ nm}\sim 780\text{ nm}$ ）で平均90%、赤外領域（ $780\text{ nm}\sim 2700\text{ nm}$ ）で平均70%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の透過率は、可視領域、赤外領域とも実施例1と同じである。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の2.3倍であり、耐湿性に劣ることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の2.0倍であり、耐熱性に劣ることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬後には膜は完全に溶解し、消失していた。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、膜は完全に溶解し、消失していた。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗ではあるが、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）に劣る透明導電膜であることが明らかである。

[0117] （実施例3）

<酸化物焼結体の製造>

実施例1と同様にして得た円盤状成形体を、大気雰囲気中、 1000°C までを $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で、 1000°C を超え 1500°C までを $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温し、焼結温度である 1500°C で5時間保持することにより焼結し、その後、不活性雰囲気（100%Ar雰囲気）にて 1300°C で5時間アニール処理を行い、酸化物焼結体（3）を得た。

得られた酸化物焼結体（3）をエネルギー分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、ZnとTiの原子数比は $\text{Zn}:\text{Ti}=93:7$ であった（ $\text{Ti}/(\text{Zn}+\text{Ti})=0.07$ ）。この酸化物焼結体（3）の結晶構造をX線回折装置（理学電機（株）製「

RINT2000」)により調べたところ、酸化亜鉛(ZnO)とチタン酸亜鉛(Zn_2TiO_4)の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0118] 次に、得られた酸化物焼結体(3)を50mmφの円盤状に加工して、スパッタリング用ターゲットを得、これを用いて実施例1と同様にして、スパッタリング法により基板上に膜厚500nmの透明導電膜を形成した。

形成した透明導電膜中の組成($Zn:Ti$)について、実施例1と同様にして、蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $Zn:Ti$ (原子数比)=93:7であった。また、この透明導電膜について、実施例1と同様にして、X線回折を行うとともに、亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0119] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $6.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ であり、表面抵抗は $12.4 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域(380nm~780nm)で平均89%、赤外領域(780nm~2700nm)で平均60%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の透過率は、可視領域、赤外領域とも実施例1と同じである。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.1倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわ

かった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0120] （実施例 4）

<酸化物焼結体の製造>

実施例 2 と同様にして得た円盤状成形体を、不活性雰囲気（100%Ar 雰囲気）中、1000℃までを5℃/分で、1000℃を超え1300℃までを1℃/分で昇温し、焼結温度である1300℃で5時間保持することにより焼結し、酸化物焼結体（4）を得た。

得られた酸化物焼結体（4）をエネルギー分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、ZnとTiの原子数比は $Zn : Ti = 94 : 6$ であった（ $Ti / (Zn + Ti) = 0.06$ ）。この酸化物焼結体（4）の結晶構造をX線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ZnO）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0121] 次に、得られた酸化物焼結体（4）を50mmφの円盤状に加工して、スパッタリング用ターゲットを得、これを用いて、実施例 1 と同様にして、スパッタリング法により膜厚500nmの透明導電膜を成膜し、透明導電基板を作製した。

形成した透明導電膜中の組成（Zn : Ti）について、実施例 1 と同様にして、蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn : Ti（原子数比）= 94 : 6であった。また、この透明導電膜について、実施例 1 と同様にして、X線回折を行うとともに、亜鉛へのチタンのドーピング状態および結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0122] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $5.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$

であり、表面抵抗は $1.1 \times 10^6 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380\text{ nm} \sim 780\text{ nm}$ ）で平均 89% 、赤外領域（ $780\text{ nm} \sim 2700\text{ nm}$ ）で平均 60% であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の透過率は、可視領域、赤外領域とも実施例1と同じである。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の 1.2 倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.1 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0123] （比較例2）

<酸化物焼結体の製造>

比較例1と同様にして得た円盤状成形体を、不活性雰囲気（ $100\% \text{ Ar}$ 雰囲気）中、 1000°C までを $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で、 1000°C を超え 1300°C までを $1^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、焼結温度である 1300°C で5時間保持することにより焼結し、酸化物焼結体（C2）を得た。

得られた酸化物焼結体（C2）をエネルギー分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、ZnとTiの原子数比は $\text{Zn} : \text{Ti} = 98.5 : 1.5$ であった（ $\text{Ti} / (\text{Zn} + \text{Ti}) =$

0.015)。

[0124] 次に、得られた酸化物焼結体 (C2) を 50 mm ϕ の円盤状に加工して、スパッタリング用ターゲットを得、これを用いて、実施例 1 と同様にして、スパッタリング法により膜厚 500 nm の透明導電膜を成膜し、透明導電基板を作製した。

形成した透明導電膜中の組成 (Zn : Ti) について、実施例 1 と同様にして、蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn : Ti (原子数比) = 98.5 : 1.5 であった。また、この透明導電膜について、実施例 1 と同様にして、X 線回折を行うとともに、亜鉛へのチタンのドーピング状態および結晶構造を調べたところ、C 軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0125] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $8.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $16 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 (380 nm ~ 780 nm) で平均 89%、赤外領域 (780 nm ~ 2700 nm) で平均 70% であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の透過率は、可視領域、赤外領域とも実施例 1 と同じである。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の 2.1 倍であり、耐湿性に劣ることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.8 倍であり、耐熱性に劣ることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬後には膜は完全に溶解し、消失していた。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、膜は完全に溶解し、消失していた。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗ではあるが、化学的耐久性 (耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性) に劣る透

明導電膜であることが明らかである。

[0126] (実施例 5)

<酸化物焼結体の製造 (ホットプレス法)>

酸化亜鉛 (ZnO 、キシダ化学 (株) 製)、酸化チタン (TiO_2 (II)、(株) 高純度化学研究所製) を、亜鉛元素とチタン元素の元素数比が $97:0.03$ となるように秤量し、ポリプロピレン製の容器に入れ、更に 2 mm ϕ ジルコニア製ボールと混合溶媒としてエタノールを入れた。これをボールミルにより混合し、混合粉末を得た。

混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を黒鉛からなる金型 (ダイス) に入れ、黒鉛からなるパンチにて 40 MPa の圧力で真空加圧し、 1000°C 、4 時間、加熱処理を行い円盤型の酸化物焼結体 (5) を得た。

[0127] 得られた酸化物焼結体 (5) をエネルギー分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「EDX-700L」) にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $Zn:Ti=97:3$ であった ($Ti/(Zn+Ti)=0.03$)。この酸化物焼結体 (5) の結晶構造を X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) により調べたところ、酸化亜鉛 (ZnO) とチタン酸亜鉛 (Zn_2TiO_4) の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0128] 次に、得られた酸化物焼結体 (5) を 50 mm ϕ の円盤状に加工して、スパッタリング用ターゲットを得、これを用いて、実施例 1 と同様にして、スパッタリング法により膜厚 500 nm の透明導電膜を成膜し、透明導電基板を作製した。

形成した透明導電膜中の組成 ($Zn:Ti$) について、実施例 1 と同様にして、蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $Zn:Ti$ (原子数比) $=97:3$ であった。また、この透明導電膜について、実施例 1 と同様にして、X 線回折を行うとともに、亜鉛へのチタンのドーピング状態および結晶構造を調べたところ、C 軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チ

タンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0129] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $4.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $8.4 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）で平均 89% 、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）で平均 60% であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の透過率は、可視領域、赤外領域とも実施例 1 と同じである。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の 1.2 倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.2 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0130] （実施例 6）

<酸化物焼結体の製造（ホットプレス法）>

酸化亜鉛（ ZnO 、キシダ化学（株）製）、酸化チタン（ Ti_2O_3 （III）、（株）高純度化学研究所製）を、亜鉛元素とチタン元素の元素数比が $97.0 : 3.0$ となるように秤量し、ポリプロピレン製の容器に入れ、更に $2 \text{ mm} \phi$ ジルコニア製ボールと混合溶媒としてエタノールを入れた。これをボールミルにより混合し、混合粉末を得た。

混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を黒鉛からなる金型（ダイス）に入れ、黒鉛からなるパンチにて40MPaの圧力で真空加圧し、1000℃、4時間、加熱処理を行い円盤型の酸化物焼結体（6）を得た。

[0131] 得られた酸化物焼結体（6）をエネルギー分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、ZnとTiの原子数比は $Zn : Ti = 97 : 3$ であった（ $Ti / (Zn + Ti) = 0.03$ ）。この酸化物焼結体（6）の結晶構造をX線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ ZnO ）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0132] 次に、得られた酸化物焼結体（6）を50mmφの円盤状に加工して、スパッタリング用ターゲットを得、これを用いて、実施例1と同様にして、スパッタリング法により膜厚500nmの透明導電膜を成膜し、透明導電基板を作製した。

形成した透明導電膜中の組成（ $Zn : Ti$ ）について、実施例1と同様にして、蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $Zn : Ti$ （原子数比）＝97：3であった。また、この透明導電膜について、実施例1と同様にして、X線回折を行うとともに、亜鉛へのチタンのドーピング状態および結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0133] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $4.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ であり、表面抵抗は $8.8 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（380nm～780nm）で平均89%、赤外領域（780nm～2700nm）で平均60%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の透過率は、可視領域、赤外領域とも実施例1と同じである。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の 1.2 倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.2 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0134] （実施例 7）

<酸化物焼結体の製造（TiO（II）の常圧焼結法）>

酸化亜鉛粉（ZnO 粉末；純度 99.9%、平均粒径 1.μm 以下、和光純薬工業（株）製）および酸化チタン粉（TiO（II）粉末；純度 99.9%、平均粒径 1.μm 以下、（株）高純度化学研究所製）を原料粉末とし、これらを Zn：Ti の原子数比が 97：3 となる割合で樹脂製ポットに入れ、湿式ボールミル混合法により湿式混合した。湿式混合は、ボールとして硬質 ZrO₂ボールを用い、混合時間を 18 時間として行った。

次いで、混合後の原料粉末スラリーを取り出し、乾燥、造粒した後、冷間静水圧プレスにて 1 t o n / c m² の圧力をかけて成形し、直径 100 mm、厚さ 8 mm の円盤状成形体を得た。

[0135] 次に得られた円盤状成形体を、不活性雰囲気（100% Ar 雰囲気）中、1000℃までを 5℃/分で、1000℃を超え 1300℃までを 1℃/分で昇温し、焼結温度である 1300℃で 5 時間保持することにより焼結し、酸化物焼結体（7）を得た。

得られた酸化物焼結体（７）をエネルギー分散型蛍光Ｘ線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、ZnとTiの原子数比は $Zn : Ti = 97 : 3$ であった（ $Ti / (Zn + Ti) = 0.03$ ）。この酸化物焼結体（７）の結晶構造をＸ線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ZnO）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0136] 次に、得られた酸化物焼結体（７）を50mmφの円盤状に加工して、スパッタリング用ターゲットを得、これを用いて、実施例１と同様に、スパッタリング法により膜厚500nmの透明導電膜を成膜し、透明導電基板を作製した。

形成した透明導電膜中の組成（Zn : Ti）について、実施例１と同様に、蛍光Ｘ線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn : Ti（原子数比）＝97 : 3であった。また、この透明導電膜について、実施例１と同様に、Ｘ線回折を行うとともに、亜鉛へのチタンのドーピング状態および結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0137] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $4.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ であり、表面抵抗は $8.4 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（380nm～780nm）で平均89%、赤外領域（780nm～2700nm）で平均60%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の透過率は、可視領域、赤外領域とも実施例１と同じである。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐熱性に優れる

ことがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0138] （比較例 3）

＜酸化物焼結体の製造（TiO（II）の常圧焼結法）＞

酸化亜鉛粉（ZnO粉末；純度99.9%、平均粒径1μm以下、和光純薬工業（株）製）および酸化チタン粉（TiO（II）粉末；純度99.9%、平均粒径1μm以下、（株）高純度化学研究所製）を原料粉末とし、これらをZn：Tiの原子数比が88：12となる割合で樹脂製ポットに入れ、湿式ボールミル混合法により湿式混合した。湿式混合は、ボールとして硬質ZrO₂ボールを用い、混合時間を18時間として行った。

次いで、混合後の原料粉末スラリーを取り出し、乾燥、造粒した後、冷間静水圧プレスにて1ton/cm²の圧力をかけて成形し、直径100mm、厚さ8mmの円盤状成形体を得た。

[0139] 次に得られた円盤状成形体を、不活性雰囲気（100%Ar雰囲気）中、1000℃までを5℃/分で、1000℃を超え1300℃までを1℃/分で昇温し、焼結温度である1300℃で5時間保持することにより焼結し、酸化物焼結体（C3）を得た。

得られた酸化物焼結体（C3）をエネルギー分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、ZnとTiの原子数比はZn：Ti=88：12であった（Ti／（Zn+Ti）=0.12）。この酸化物焼結体（C3）の結晶構造をX線回折装置（理学電機（株）

）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ ZnO ）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0140] 次に、得られた酸化物焼結体（C3）を50mmφの円盤状に加工して、スパッタリング用ターゲットを得、これを用いて、実施例1と同様にして、スパッタリング法により膜厚500nmの透明導電膜を成膜し、透明導電基板を作製した。

形成した透明導電膜中の組成（ $Zn:Ti$ ）について、実施例1と同様にして、蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $Zn:Ti$ （原子数比）＝88：12であった。また、この透明導電膜について、実施例1と同様にして、X線回折を行うとともに、亜鉛へのチタンのドーピング状態および結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0141] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $2.1 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ であり、表面抵抗は $420.0 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（380nm～780nm）で平均89%、赤外領域（780nm～2700nm）で平均66%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の透過率は、可視領域、赤外領域とも実施例1と同じである。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.1倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.1倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており

溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であるが高抵抗であることが明らかである。

[0142] （実施例 8）

＜酸化物焼結体の製造（TiO（II）の常圧焼結法）＞

酸化亜鉛粉（ZnO粉末；純度99.9%、平均粒径1μm以下、和光純薬工業（株）製）および酸化チタン粉（TiO（II）粉末；純度99.9%、平均粒径1μm以下、（株）高純度化学研究所製）を原料粉末とし、これらをZn：Tiの原子数比が93：7となる割合で樹脂製ポットに入れ、湿式ボールミル混合法により湿式混合した。湿式混合は、ボールとして硬質ZrO₂ボールを用い、混合時間を18時間として行った。

次いで、混合後の原料粉末スラリーを取り出し、乾燥、造粒した後、冷間静水圧プレスにて1ton/cm²の圧力をかけて成形し、直径100mm、厚さ8mmの円盤状成形体を得た。

[0143] 次に得られた円盤状成形体を、不活性雰囲気（100%Ar雰囲気）中、1000℃までを5℃/分で、1000℃を超え1300℃までを1℃/分で昇温し、焼結温度である1300℃で5時間保持することにより焼結し、酸化物焼結体（8）を得た。

得られた酸化物焼結体（8）をエネルギー分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、ZnとTiの原子数比はZn：Ti=93：7であった（Ti／（Zn+Ti）=0.07）。この酸化物焼結体（8）の結晶構造をX線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ZnO）とチタン酸亜鉛（Zn₂TiO₄）の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0144] 次に、得られた酸化物焼結体（8）を50mmφの円盤状に加工して、ス

パタリング用ターゲットを得、これを用いて、実施例 1 と同様にして、スパタリング法により膜厚 500 nm の透明導電膜を成膜し、透明導電基板を作製した。

形成した透明導電膜中の組成 (Zn : Ti) について、実施例 1 と同様にして、蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn : Ti (原子数比) = 93 : 7 であった。また、この透明導電膜について、実施例 1 と同様にして、X 線回折を行うとともに、亜鉛へのチタンのドーピング状態および結晶構造を調べたところ、C 軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0145] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $5.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $11.8 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 (380 nm ~ 780 nm) で平均 89%、赤外領域 (780 nm ~ 2700 nm) で平均 60% であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の透過率は、可視領域、赤外領域とも実施例 1 と同じである。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の 1.2 倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.1 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性 (耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性) をも

兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0146] (実施例 9)

＜酸化物焼結体の製造 (TiO (II) の常圧焼結法)＞

酸化亜鉛粉 (ZnO 粉末; 純度 99.9%, 平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下、和光純薬工業 (株) 製) および酸化チタン粉 (TiO (II) 粉末; 純度 99.9%、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下、(株) 高純度化学研究所製) を原料粉末とし、これらを Zn : Ti の原子数比が 91 : 9 となる割合で樹脂製ポットに入れ、湿式ボールミル混合法により湿式混合した。湿式混合は、ボールとして硬質 ZrO₂ ボールを用い、混合時間を 18 時間として行った。

次いで、混合後の原料粉末スラリーを取り出し、乾燥、造粒した後、冷間静水圧プレスにて $1\ \text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力をかけて成形し、直径 100 mm、厚さ 8 mm の円盤状成形体を得た。

[0147] 次に得られた円盤状成形体を、不活性雰囲気 (100% Ar 雰囲気) 中、1000°C までを 5°C/分、1000°C を超え 1300°C までを 1°C/分で昇温し、焼結温度である 1300°C で 5 時間保持することにより焼結し、酸化物焼結体 (9) を得た。

得られた酸化物焼結体 (9) をエネルギー分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「EDX-700L」) にて分析したところ、Zn と Ti の原子数比は Zn : Ti = 91 : 9 であった ($\text{Ti} / (\text{Zn} + \text{Ti}) = 0.09$)。この酸化物焼結体 (9) の結晶構造を X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) により調べたところ、酸化亜鉛 (ZnO) とチタン酸亜鉛 (Zn₂TiO₄) の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0148] 次に、得られた酸化物焼結体 (9) を 50 mm φ の円盤状に加工して、スパッタリング用ターゲットを得、これを用いて、実施例 1 と同様にして、スパッタリング法により膜厚 500 nm の透明導電膜を成膜し、透明導電基板を作製した。

形成した透明導電膜中の組成 (Zn : Ti) について、実施例 1 と同様に

して、蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $Zn : Ti$ （原子数比）＝ $91 : 9$ であった。また、この透明導電膜について、実施例1と同様にして、X線回折を行うとともに、亜鉛へのチタンのドーピング状態および結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0149] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $2.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ であり、表面抵抗は $44.0 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 nm \sim 780 nm$ ）で平均89%、赤外領域（ $780 nm \sim 2700 nm$ ）で平均65%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の透過率は、可視領域、赤外領域とも実施例1と同じである。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.1倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0150] （実施例10）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（ Ti_2O_3 ；（株）高純度化学研究所製、純度99.99%）を原料粉末

とし、これらをZn：Tiの原子数比が96：4となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。次いで、得られた混合物を金型に入れ、一軸プレスにより成形圧500 kg/cm²にて成形し、直径30 mm、厚さ5 mmの円盤状の成形体を得た。この成形体を常圧（101.325 kPa）のアルゴン雰囲気下、400℃で3時間アニールして、酸化物混合体（10）を得た。

得られた酸化物混合体（10）をエネルギー分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、ZnとTiの原子数比はZn：Ti=96：4（Ti／（Zn+Ti）=0.04）であった。この酸化物混合体（10）の結晶構造をX線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ZnO）と酸化チタン（Ti₂O₃）の結晶相の混合物であった。

[0151] 次に、得られた酸化物混合体（10）を50 mmφの円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてスパッタリング法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、スパッタリング装置（キャノンアネルバエンジニアリング（株）製「E-200」）内に、上記ターゲットと透明基材（石英ガラス基板）とをそれぞれ設置し、Arガス（純度99.9995%以上、Ar純ガス=5N）を12 sccmで導入して、圧力0.5 Pa、電力75 W、基板温度250℃の条件下でスパッタリングを行い、基板上に膜厚500 nmの透明導電膜を形成した。

[0152] 形成した透明導電膜中の組成（Zn：Ti）について、波長分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「XRF-1700WS」）を用い蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn：Ti（原子数比）=96：4（Ti／（Zn+Ti）=0.04）であった。また、この透明導電膜について、X線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり

、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0153] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $5.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $10.2 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）で平均89%、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）で平均60%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であり、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0154] （実施例11）

実施例10で得た酸化物混合体（10）を $50 \text{ mm} \phi$ の円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてスパッタリング法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、スパッタリング装置（キャノンアネルバエンジニアリング（株）製「E-200」）内に、上記ターゲットと透明基材（アクリル系透明樹脂シート）とをそれぞれ設置し、A

r ガス（純度 99.9995%以上、Ar 純ガス＝5N）を 12 s c c m で導入して、圧力 0.5 Pa、電力 100 W、基板温度 130℃の条件下でスパッタリングを行い、基板上に膜厚 500 nm の透明導電膜を形成した。

[0155] 形成した透明導電膜中の組成（Zn：Ti）について、波長分散型蛍光 X 線装置（（株）島津製作所製「XRF-1700WS」）を用い蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn：Ti（原子数比）＝96：4（Ti /（Zn＋Ti）＝0.04）であった。また、この透明導電膜について、X 線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用した X 線回折を行うとともに、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C 軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0156] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $7.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $14.4 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（380 nm～780 nm）で平均 88%、赤外領域（780 nm～2700 nm）で平均 60% であった。なお、成膜前のアクリル系透明樹脂シートの可視領域（380 nm～780 nm）における透過率は平均 93% であり、赤外領域（780 nm～2700 nm）における透過率は平均 93% であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の 1.6 倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.4 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた

透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0157] （実施例 12）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（ Ti_2O_3 ；（株）高純度化学研究所製、純度 99.99%）を原料粉末とし、これらを $Zn : Ti$ の原子数比が 96 : 4 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。次いで、得られた混合物を金型に入れ、一軸プレスにより成形圧 500 kg/cm^2 にて成形し、直径 30 mm、厚さ 5 mm の円盤状の成形体を得た。この成形体を、まず常圧（101.325 kPa）の大気雰囲気下、 500°C で 3 時間アニールして、酸化物混合体（11）を得た。

[0158] 得られた酸化物混合体（11）をエネルギー分散型蛍光 X 線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $Zn : Ti = 96 : 4$ （ $Ti / (Zn + Ti) = 0.04$ ）であった。この酸化物混合体（11）の結晶構造を X 線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ ZnO ）と酸化チタンの結晶相の混合物であった。

次に、得られた酸化物混合体（11）を 50 mm ϕ の円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてスパッタリング法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、スパッタリング装置（キャノンアネルバエンジニアリング（株）製「E-200」）内に、上記ターゲットと透明基材（石英ガラス基板）とをそれぞれ設置し、 Ar ガス（純度 99.9995% 以上、 Ar 純ガス = 5 N）を 12 sccm で導入して、圧力 0.5 Pa、電力 100 W、基板温度 130°C の条件下でスパッタリング

を行い、基板上に膜厚 500 nm の透明導電膜を形成した。

[0159] 形成した透明導電膜中の組成 (Zn : Ti) について、波長分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「XRF-1700WS」) を用い蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn : Ti (原子数比) = 96 : 4 (Ti / (Zn + Ti) = 0.04) であった。また、この透明導電膜について、X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用した X 線回折を行うとともに、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (TEM-EDX) を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて結晶構造を調べたところ、C 軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0160] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $8.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $16 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 (380 nm ~ 780 nm) で平均 89%、赤外領域 (780 nm ~ 2700 nm) で平均 62% であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域 (380 nm ~ 780 nm) における透過率は平均 94% であり、赤外領域 (780 nm ~ 2700 nm) における透過率は平均 94% であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の 1.6 倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.4 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわ

かった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0161] （実施例 13）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（ Ti_2O_3 ；（株）高純度化学研究所製、純度 99.99%）を原料粉末とし、これらを $Zn : Ti$ の原子数比が 97 : 3 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。次いで、得られた混合物を金型に入れ、一軸プレスにより成形圧 500 kg/cm^2 にて成形し、直径 30 mm、厚さ 5 mm の円盤状の成形体を得た。この成形体を常圧（ $1.01325 \times 10^2\text{ kPa}$ ）のアルゴン雰囲気下、 800°C で 4 時間焼結して、酸化物焼結体（12）を得た。

得られた酸化物焼結体（12）をエネルギー分散型蛍光 X 線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $Zn : Ti = 97 : 3$ （ $Ti / (Zn + Ti) = 0.03$ ）であった。この酸化物焼結体（12）の結晶構造を X 線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ ZnO ）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0162] 次に、得られた酸化物焼結体（12）を 50 mm ϕ の円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてスパッタリング法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、スパッタリング装置（キャノンアネルバエンジニアリング（株）製「E-200」）内に、上記ターゲットと透明基材（石英ガラス基板）とをそれぞれ設置し、 Ar ガス（純度 99.9995% 以上、 Ar 純ガス = 5 N）を 12 sccm で導入して、圧力 0.5 Pa 、電力 75 W、基板温度 250°C の条件下でスパッタリングを行い、基板上に膜厚 500 nm の透明導電膜を形成した。

[0163] 形成した透明導電膜中の組成 ($Zn : Ti$) について、波長分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「XRF-1700WS」) を用い蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $Zn : Ti$ (原子数比) = $97 : 3$ ($Ti / (Zn + Ti) = 0.03$) であった。また、この透明導電膜について、X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用した X 線回折を行うとともに、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (TEM-EDX) を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて結晶構造を調べたところ、C 軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0164] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $4.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ であり、表面抵抗は $8.8 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 ($380 nm \sim 780 nm$) で平均 89% 、赤外領域 ($780 nm \sim 2700 nm$) で平均 60% であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域 ($380 nm \sim 780 nm$) における透過率は平均 94% であり、赤外領域 ($780 nm \sim 2700 nm$) における透過率は平均 94% であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の 1.2 倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.2 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0165] （比較例 4）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（ Ti_2O_3 ；（株）高純度化学研究所製、純度 99.99%）を原料粉末とし、これらを $Zn : Ti$ の原子数比が 99 : 1 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。次いで、得られた混合物を金型に入れ、一軸プレスにより成形圧 500 kg/cm^2 にて成形し、直径 30 mm、厚さ 5 mm の円盤状の成形体を得た。この成形体を常圧（101.325 kPa）のアルゴン雰囲気下、 400°C で 3 時間アニールして、酸化物混合体（C4）を得た。

得られた酸化物混合体（C4）をエネルギー分散型蛍光 X 線装置（島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $Zn : Ti = 99 : 1$ （ $Ti / (Zn + Ti) = 0.01$ ）であった。

[0166] 次に、得られた酸化物混合体（C4）を 50 mm ϕ の円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてスパッタリング法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、スパッタリング装置（キャノンアネルバエンジニアリング（株）製「E-200」）内に、上記ターゲットと透明基材（石英ガラス基板）とをそれぞれ設置し、 Ar ガス（純度 99.9995% 以上、 Ar 純ガス = 5 N）を 12 sccm で導入して、圧力 0.5 Pa 、電力 100 W 、基板温度 130°C の条件下でスパッタリングを行い、基板上に膜厚 200 nm の透明導電膜を形成した。

[0167] 形成した透明導電膜中の組成（ $Zn : Ti$ ）について、波長分散型蛍光 X 線装置（島津製作所製「XRF-1700WS」）を用い蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $Zn : Ti$ （原子数比）= 99 : 1（ $Ti / (Zn + Ti) = 0.01$ ）であった。また、この透明導電膜について、X 線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用した X 線回折を行うとともに、エネルギー

分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0168] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $2.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $125 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）で平均90%、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）で平均70%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であり、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の2.6倍であり、耐湿性に劣ることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の2.0倍であり、耐熱性に劣ることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬後には膜は完全に溶解し、消失していた。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、膜は完全に溶解し、消失していた。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明ではあるが、高抵抗であり、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）には劣る透明導電膜であることが明らかである。

[0169] （比較例5）

平均粒径が $1 \mu\text{m}$ の酸化亜鉛粉末97.7重量部と、平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ の酸化アルミニウム粉末2.3重量部とを、ポリエチレン製ポットに入れ、乾式ボールミルを用いて72時間混合し、原料粉末の混合物を得た。得られた混合物を金型に入れ、成形圧 300 kg/cm^2 の圧力でプレスを行い、

成形体を得た。この成形体に 3 ton/cm^2 の圧力で CIP による緻密化処理を施した後、以下の条件で焼結して、アルミニウムドープ酸化亜鉛の酸化物焼結体 (C5) を得た。

焼結温度 : 1500°C

昇温速度 : $50^\circ\text{C}/\text{時間}$

保持時間 : 5 時間

焼結雰囲気 : 大気中

得られた酸化物焼結体 (C5) は、X線回折で分析したところ、 ZnO と ZnAl_2O_4 との 2 相の混合組織であった。

[0170] 次に、得られた酸化物焼結体 (C5) を 4 インチ ϕ 、6 mm t の形状に加工し、インジウム半田を用いて無酸素銅製バックングプレートにボンディングすることにより、ターゲットを作製した。そして、このターゲットを用いて、以下の条件でスパッタリング法による成膜を行い、透明基材 (石英ガラス基板) 上に膜厚 300 nm の透明導電膜を形成し、透明導電性基板を得た。形成した膜中の Al 含有量は 2.3 重量%であった。

装置 : dc マグネトロンスパッタ装置

磁界強度 : 1000 Gauss (ターゲット直上、水平成分)

基板温度 : 200°C

到達真空度 : $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$

スパッタリングガス : Ar

スパッタリングガス圧 : 0.5 Pa

DC パワー : 300 W

[0171] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $7.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $25.3 \Omega/\square$ であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 (380 nm ~ 780 nm) で平均 88%、赤外領域 (780 nm ~ 2700 nm) で平均 55% であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の3.2倍であり、耐湿性に劣ることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の7.0倍であり、耐熱性に劣ることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬後には膜は完全に溶解し、消失していた。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、膜は完全に溶解し、消失していた。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗ではあるが、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）には劣る透明導電膜であることが明らかである。

[0172] (実施例14)

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（ TiO_2 （II）；（株）高純度化学研究所製、純度99.99%）を原料粉末とし、これらを $Zn:Ti$ の原子数比が97:3となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。次いで、得られた混合物を金型に入れ、一軸プレスにより成形圧 500 kg/cm^2 にて成形し、直径30mm、厚さ5mmの円盤状の成形体を得た。この成形体を常圧（ $1.01325 \times 10^2\text{ kPa}$ ）のアルゴン雰囲気下、 1000°C で4時間焼結して、酸化物焼結体（13）を得た。

得られた酸化物焼結体（13）をエネルギー分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $Zn:Ti=97:3$ （ $Ti/(Zn+Ti)=0.03$ ）であった。この酸化物混合体（13）の結晶構造をX線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ ZnO ）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0173] 次に、得られた酸化物焼結体（13）を50mmφの円盤状に加工するこ

とにより、ターゲットを作製し、これを用いてスパッタリング法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、スパッタリング装置（キャノンアネルバエンジニアリング（株）製「E-200」）内に、上記ターゲットと透明基材（石英ガラス基板）とをそれぞれ設置し、Arガス（純度99.9995%以上、Ar純ガス=5N）を12sccmで導入して、圧力0.5Pa、電力75W、基板温度250℃の条件下でスパッタリングを行い、基板上に膜厚500nmの透明導電膜を形成した。

[0174] 形成した透明導電膜中の組成（Zn：Ti）について、波長分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「XRF-1700WS」）を用い蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn：Ti（原子数比）=97：3（Ti／（Zn+Ti）=0.03）であった。また、この透明導電膜について、X線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0175] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $4.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $8.4 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（380nm～780nm）で平均89%、赤外領域（780nm～2700nm）で平均60%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（380nm～780nm）における透過率は平均94%であり、赤外領域（780nm～2700nm）における透過率は平均94%であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験

後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.2 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0176] （実施例 15）

実施例 14 と同様にして、原料粉末の混合物を得た。混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を黒鉛からなる金型（ダイス）に入れ、黒鉛からなるパンチにて 40 MPa の圧力で真空加圧し、1000℃、4 時間、加熱処理を行い円盤型の酸化物焼結体（14）を得た（ホットプレス法）。

得られた酸化物焼結体（14）をエネルギー分散型蛍光 X 線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、Zn と Ti の原子数比は $Zn : Ti = 97 : 3$ ($Ti / (Zn + Ti) = 0.03$) であった。この酸化物焼結体（14）の結晶構造を X 線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ZnO）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0177] 次に、得られた酸化物焼結体（14）を 50 mm φ の円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてスパッタリング法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、スパッタリング装置（キャノンアネルバエンジニアリング（株）製「E-200」）内に、上記ターゲットと透明基材（石英ガラス基板）とをそれぞれ設置し、Ar ガス（純度

99.9995%以上、Ar純ガス=5N)を12sccmで導入して、圧力0.5Pa、電力75W、基板温度250°Cの条件下でスパッタリングを行い、基板上に膜厚500nmの透明導電膜を形成した。

[0178] 形成した透明導電膜中の組成(Zn:Ti)について、波長分散型蛍光X線装置((株)島津製作所製「XRF-1700WS」)を用い蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn:Ti(原子数比)=97:3(Ti/(Zn+Ti)=0.03)であった。また、この透明導電膜について、X線回折装置(理学電機(株)製「RINT2000」)を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー(TEM-EDX)を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0179] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $4.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $8.4 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域(380nm~780nm)で平均89%、赤外領域(780nm~2700nm)で平均60%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域(380nm~780nm)における透過率は平均94%であり、赤外領域(780nm~2700nm)における透過率は平均94%であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた

透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0180] （実施例 16）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（ Ti_2O_3 （III）；（株）高純度化学研究所製、純度 99.99%）を原料粉末とし、これらを $Zn : Ti$ の原子数比が 97 : 3 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を黒鉛からなる金型（ダイス）に入れ、黒鉛からなるパンチにて 40 MPa の圧力で真空加圧し、1000℃、4 時間、加熱処理を行い円盤型の酸化物焼結体（15）を得た（ホットプレス法）。

得られた酸化物焼結体（15）をエネルギー分散型蛍光 X 線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $Zn : Ti = 97 : 3$ （ $Ti / (Zn + Ti) = 0.03$ ）であった。この酸化物焼結体（15）の結晶構造を X 線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ ZnO ）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0181] 次に、得られた酸化物焼結体（15）を 50 mmφ の円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてスパッタリング法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、スパッタリング装置（キャノンアネルバエンジニアリング（株）製「E-200」）内に、上記ターゲットと透明基材（石英ガラス基板）とをそれぞれ設置し、Ar ガス（純度 99.9995% 以上、Ar 純ガス = 5 N）を 12 sccm で導入して、圧力 0.5 Pa、電力 75 W、基板温度 250℃ の条件下でスパッタリングを

行い、基板上に膜厚 500 nm の透明導電膜を形成した。

[0182] 形成した透明導電膜中の組成 (Zn : Ti) について、波長分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「XRF-1700WS」) を用い蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn : Ti (原子数比) = 97 : 3 (Ti / (Zn + Ti) = 0.03) であった。また、この透明導電膜について、X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用した X 線回折を行うとともに、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (TEM-EDX) を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて結晶構造を調べたところ、C 軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0183] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $4.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $8.8 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 (380 nm ~ 780 nm) で平均 89%、赤外領域 (780 nm ~ 2700 nm) で平均 60% であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域 (380 nm ~ 780 nm) における透過率は平均 94% であり、赤外領域 (780 nm ~ 2700 nm) における透過率は平均 94% であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の 1.2 倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.2 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわ

かった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0184] （比較例 6）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（ Ti_2O_3 （III）；（株）高純度化学研究所製、純度 99.99%）を原料粉末とし、これらを $Zn : Ti$ の原子数比が 88 : 12 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を黒鉛からなる金型（ダイス）に入れ、黒鉛からなるパンチにて 40 MPa の圧力で真空加圧し、1000℃、4 時間、加熱処理を行い円盤型の酸化物焼結体（C6）を得た。

得られた酸化物焼結体（C6）をエネルギー分散型蛍光 X 線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $Zn : Ti = 88 : 12$ （ $Ti / (Zn + Ti) = 0.12$ ）であった。この酸化物焼結体（C6）の結晶構造を X 線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ ZnO ）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0185] 次に、得られた酸化物焼結体（C6）を 50 mmφ の円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてスパッタリング法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、スパッタリング装置（キャノンアネルバエンジニアリング（株）製「E-200」）内に、上記ターゲットと透明基材（石英ガラス基板）とをそれぞれ設置し、Ar ガス（純度 99.9995% 以上、Ar 純ガス = 5 N）を 12 sccm で導入して、圧力 0.5 Pa、電力 75 W、基板温度 250℃ の条件下でスパッタリングを行い、基板上に膜厚 500 nm の透明導電膜を形成した。

[0186] 形成した透明導電膜中の組成（ $Zn : Ti$ ）について、波長分散型蛍光 X

線装置（（株）島津製作所製「XRF-1700WS」）を用い蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $Zn:Ti$ （原子数比）＝ $88:12$ （ $Ti/(Zn+Ti)=0.12$ ）であった。また、この透明導電膜について、X線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかったが、結晶性は低下していた。

[0187] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $2.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ であり、表面抵抗は $440 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380nm \sim 780nm$ ）で平均89%、赤外領域（ $780nm \sim 2700nm$ ）で平均66%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（ $380nm \sim 780nm$ ）における透過率は平均94%であり、赤外領域（ $780nm \sim 2700nm$ ）における透過率は平均94%であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.1倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.1倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であるが高抵抗であることが明らかである。

[0188] （比較例 7）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（ TiO_2 （II）；（株）高純度化学研究所製、純度 99.99%）を原料粉末とし、これらを $Zn : Ti$ の原子数比が 88 : 12 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を黒鉛からなる金型（ダイス）に入れ、黒鉛からなるパンチにて 40 MPa の圧力で真空加圧し、1000℃、4 時間、加熱処理を行い円盤型の酸化物焼結体（C7）を得た。

得られた酸化物焼結体（C7）をエネルギー分散型蛍光 X 線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $Zn : Ti = 88 : 12$ （ $Ti / (Zn + Ti) = 0.12$ ）であった。この酸化物焼結体（C7）の結晶構造を X 線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ ZnO ）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0189] 次に、得られた酸化物焼結体（C7）を 50 mmφ の円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてスパッタリング法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、スパッタリング装置（キャノンアネルバエンジニアリング（株）製「E-200」）内に、上記ターゲットと透明基材（石英ガラス基板）とをそれぞれ設置し、Ar ガス（純度 99.9995% 以上、Ar 純ガス = 5 N）を 12 sccm で導入して、圧力 0.5 Pa、電力 75 W、基板温度 250℃ の条件下でスパッタリングを行い、基板上に膜厚 500 nm の透明導電膜を形成した。

[0190] 形成した透明導電膜中の組成（ $Zn : Ti$ ）について、波長分散型蛍光 X 線装置（（株）島津製作所製「XRF-1700WS」）を用い蛍光 X 線法

により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $Zn : Ti$ （原子数比）＝ $88 : 12$ （ $Ti / (Zn + Ti) = 0.12$ ）であった。また、この透明導電膜について、X線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかったが、結晶性は低下していた。

[0191] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $2.1 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ であり、表面抵抗は $420 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 nm \sim 780 nm$ ）で平均89%、赤外領域（ $780 nm \sim 2700 nm$ ）で平均66%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（ $380 nm \sim 780 nm$ ）における透過率は平均94%であり、赤外領域（ $780 nm \sim 2700 nm$ ）における透過率は平均94%であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.1倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.1倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明であるとともに

、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であるが高抵抗であることが明らかである。

[0192] （実施例 17）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（ Ti_2O_3 （III）；（株）高純度化学研究所製、純度 99.99%）を原料粉末とし、これらを $Zn : Ti$ の原子数比が 93 : 7 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を黒鉛からなる金型（ダイス）に入れ、黒鉛からなるパンチにて 40 MPa の圧力で真空加圧し、1000℃、4 時間、加熱処理を行い円盤型の酸化物焼結体（16）を得た（ホットプレス法）。

得られた酸化物焼結体（16）をエネルギー分散型蛍光 X 線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $Zn : Ti = 93 : 7$ （ $Ti / (Zn + Ti) = 0.07$ ）であった。この酸化物焼結体（16）の結晶構造を X 線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ ZnO ）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0193] 次に、得られた酸化物焼結体（16）を 50 mmφ の円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてスパッタリング法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、スパッタリング装置（キャノンアネルバエンジニアリング（株）製「E-200」）内に、上記ターゲットと透明基材（石英ガラス基板）とをそれぞれ設置し、Ar ガス（純度 99.9995% 以上、Ar 純ガス = 5 N）を 12 sccm で導入して、圧力 0.5 Pa、電力 75 W、基板温度 250℃ の条件下でスパッタリングを行い、基板上に膜厚 500 nm の透明導電膜を形成した。

[0194] 形成した透明導電膜中の組成（ $Zn : Ti$ ）について、波長分散型蛍光 X 線装置（島津製作所製「XRF-1700WS」）を用い蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $Zn : Ti$ （原子数比）= 93 :

$7(Ti/(Zn+Ti))=0.07$)であった。また、この透明導電膜について、X線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0195] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $6.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $12.4 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）で平均89%、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）で平均60%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であり、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.1倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0196] (実施例 18)

酸化亜鉛粉末 (ZnO ; 和光純薬工業 (株) 製、特級) および酸化チタン粉末 (TiO_2 (II); (株) 高純度化学研究所製、純度 99.99%) を原料粉末とし、これらを $Zn:Ti$ の原子数比が 93:7 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を黒鉛からなる金型 (ダイス) に入れ、黒鉛からなるパンチにて 40 MPa の圧力で真空加圧し、1000°C、4 時間、加熱処理を行い円盤型の酸化物焼結体 (17) を得た (ホットプレス法)。

得られた酸化物焼結体 (17) をエネルギー分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「EDX-700L」) にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $Zn:Ti = 93:7$ ($Ti / (Zn + Ti) = 0.07$) であった。この酸化物焼結体 (17) の結晶構造を X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) により調べたところ、酸化亜鉛 (ZnO) とチタン酸亜鉛 (Zn_2TiO_4) の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0197] 次に、得られた酸化物焼結体 (17) を 50 mmφ の円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてスパッタリング法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、スパッタリング装置 (キャノンアネルバエンジニアリング (株) 製「E-200」) 内に、上記ターゲットと透明基材 (石英ガラス基板) とをそれぞれ設置し、Ar ガス (純度 99.9995% 以上、Ar 純ガス = 5 N) を 12 sccm で導入して、圧力 0.5 Pa、電力 75 W、基板温度 250°C の条件下でスパッタリングを行い、基板上に膜厚 500 nm の透明導電膜を形成した。

[0198] 形成した透明導電膜中の組成 ($Zn:Ti$) について、波長分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「XRF-1700WS」) を用い蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $Zn:Ti$ (原子数比) = 93:7 ($Ti / (Zn + Ti) = 0.07$) であった。また、この透明導電膜について、X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を

用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0199] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $5.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $11.8 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）で平均89%、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）で平均60%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であり、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.1倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0200] （実施例19）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン

粉末 (Ti_2O_3 ; (株) 高純度化学研究所製、純度 99.99%) を原料粉末とし、これらを $\text{Zn} : \text{Ti}$ の原子数比が 96 : 4 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。次いで、得られた混合物を金型に入れ、一軸プレスにより成形圧 500 kg/cm^2 にて成形し、直径 30 mm、厚さ 5 mm の円盤状の成形体を得た。この成形体を常圧 ($1.01325 \times 10^2 \text{ kPa}$) のアルゴン雰囲気下、 500°C で 1 時間加熱して、酸化物混合体 (18) を得た。

得られた酸化物混合体 (18) をエネルギー分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「EDX-700L」) にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $\text{Zn} : \text{Ti} = 96 : 4$ ($\text{Ti} / (\text{Zn} + \text{Ti}) = 0.04$) であった。この酸化物混合体 (18) の結晶構造を X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) により調べたところ、酸化亜鉛 (ZnO) と酸化チタン (Ti_2O_3) の結晶相の混合物であった。

[0201] 次に、得られた酸化物混合体 (18) を $20 \text{ mm}\phi$ の円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いて PLD 法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、パルスレーザ蒸着装置 (誠南工業 (株) 製「PS-2000」) 内に、上記ターゲットと、該ターゲットに対向させるように石英ガラス基板とを設置し、レーザ発光装置 (ラムダ・フィジクス (株) 製「Comex 205 型」) を用いて、下記の成膜条件下、成膜時間 120 分間で、膜厚 300 nm の透明導電膜を形成した。

<成膜条件>

Laser: ArF Excimer Laser (波長 = 193 nm)

Laser Energy: 18 mJ

Repetition Frequency: 5 Hz

Target to substrate Distance: 40 nm

Substrate: Corning # 1737

Substrate Temperature ($^\circ\text{C}$): 250°C

Base Pressure: $7.2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$

Gas Pressure(酸素) : 0. 2 5 P a

Gas Flow Rate: 8. 6 s c c m

Film thickness: 3 0 0 n m

[0202] 形成した透明導電膜中の組成 (Z n : T i) について、波長分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「X R F - 1 7 0 0 W S」) を用い蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Z n : T i (原子数比) = 9 6 : 4 であった。また、この透明導電膜について、X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「R I N T 2 0 0 0」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用した X 線回折を行うとともに、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (T E M - E D X) を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (F E - S E M) を用いて結晶構造を調べたところ、C 軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $4. 4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $14. 7 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 (380 nm ~ 780 nm) で平均 90%、赤外領域 (780 nm ~ 2700 nm) で平均 65% であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域 (380 nm ~ 780 nm) における透過率は平均 94% であり、赤外領域 (780 nm ~ 2700 nm) における透過率は平均 94% であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の 1. 6 倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1. 2 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた

透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0203] （実施例 20）

実施例 19 で得られた酸化物混合体（18）を 20 mm ϕ の円盤状に加工することにより、ターゲットを作製した。このターゲットを用いて、実施例 19 における透明基板（石英ガラス基板）をアクリル系透明樹脂シート（80 mm $\times$ 80 mm $\times$ 2 mm t 平板）に代えるとともに、成膜条件（Substrate Temperature）を下記通り変更したこと以外は、実施例 19 と同様にして、成膜時間 120 分間で PLD 法により、膜厚 300 nm の透明導電膜を形成した。

<成膜条件>

Laser: ArF Excimer Laser (波長 = 193 nm)

Laser Energy: 18 mJ

Repetition Frequency: 5 Hz

Target to substrate Distance: 40 nm

Substrate: Corning #1737

Substrate Temperature (°C): 130 °C

Base Pressure: 7.2×10^{-4} Pa

Gas Pressure (酸素): 0.25 Pa

Gas Flow Rate: 8.6 sccm

Film thickness: 300 nm

[0204] 形成した透明導電膜中の組成（Zn : Ti）について、波長分散型蛍光 X 線装置（（株）島津製作所製「XRF-1700WS」）を用い蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn : Ti（原子数比）＝

96 : 4であった。また、この透明導電膜について、実施例19と同様にし、X線回折を行うとともに、亜鉛へのチタンのドーピング状態および結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $6.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $21 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（380 nm～780 nm）で平均89%、赤外領域（780 nm～2700 nm）で平均65%であった。なお、成膜前の樹脂シートの可視領域（380 nm～780 nm）における透過率は平均94%であり、赤外領域（780 nm～2700 nm）における透過率は平均94%であった。

[0205] 得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.6倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0206] （実施例21）

酸化亜鉛粉末（ZnO；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（Ti₂O₃；（株）高純度化学研究所製、純度99.99%）を原料粉末

とし、これらをZn：Tiの原子数比が96：4となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。次いで、得られた混合物を金型に入れ、一軸プレスにより成形圧500kg/cm²にて成形し、直径30mm、厚さ5mmの円盤状の成形体を得た。この成形体を常圧（1.01325×10²kPa）のアルゴン雰囲気下、800℃で4時間焼結して、酸化物焼結体（19）を得た。

得られた酸化物焼結体（19）をエネルギー分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、ZnとTiの原子数比はZn：Ti=96：4（Ti／（Zn+Ti）=0.04）であった。この酸化物焼結体（19）の結晶構造をX線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ZnO）とチタン酸亜鉛（Zn₂TiO₄）の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0207] 次に、得られた酸化物焼結体（19）を20mmφの円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてPLD法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、パルスレーザ蒸着装置（誠南工業（株）製「PS-2000」）内に、上記ターゲットと、該ターゲットに対向させるように石英ガラス基板とを設置し、レーザ発光装置（ラムダ・フィジクス（株）製「Comex 205型」）を用いて、下記の成膜条件下、成膜時間120分間で、膜厚300nmの透明導電膜を形成した。

<成膜条件>

Laser:ArF Excimer Laser(波長=193nm)

Laser Energy:18mJ

Repetition Frequency:5Hz

Target to substrate Distance:40nm

Substrate:Corning#1737

Substrate Temperature(℃):250℃

Base Pressure:7.2×10⁻⁴Pa

Gas Pressure(酸素) : 0. 25 Pa

Gas Flow Rate: 8. 6 s c c m

Film thickness: 300 nm

[0208] 形成した透明導電膜中の組成 (Zn : Ti) について、波長分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「XRF-1700WS」) を用い蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn : Ti (原子数比) = 96 : 4 であった。また、この透明導電膜について、X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用した X 線回折を行うとともに、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (TEM-EDX) を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて結晶構造を調べたところ、C 軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $4.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $14.7 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 (380 nm ~ 780 nm) で平均 90%、赤外領域 (780 nm ~ 2700 nm) で平均 65% であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域 (380 nm ~ 780 nm) における透過率は平均 94% であり、赤外領域 (780 nm ~ 2700 nm) における透過率は平均 94% であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の 1.6 倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.2 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた

透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0209] （比較例 8）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（ Ti_2O_3 ；（株）高純度化学研究所製、純度 99.99%）を原料粉末とし、これらを $Zn : Ti$ の原子数比が 99 : 1 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。次いで、得られた混合物を金型に入れ、一軸プレスにより成形圧 500 kg/cm^2 にて成形し、直径 30 mm、厚さ 5 mm の円盤状の成形体を得た。この成形体を常圧（ $1.01325 \times 10^2\text{ kPa}$ ）のアルゴン雰囲気下、 400°C で 3 時間加熱して、酸化物混合体（C8）を得た。

得られた酸化物混合体（C8）をエネルギー分散型蛍光 X 線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $Zn : Ti = 99 : 1$ （ $Ti / (Zn + Ti) = 0.01$ ）であった。

[0210] 次に、得られた酸化物混合体（C8）を 20 mm ϕ の円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いて、実施例 19 と同様にして、成膜時間 120 分間で PLD 法により、膜厚 320 nm の透明導電膜を形成した。

形成した透明導電膜中の組成（ $Zn : Ti$ ）について、波長分散型蛍光 X 線装置（（株）島津製作所製「XRF-1700WS」）を用い蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $Zn : Ti$ （原子数比）= 99 : 1 であった。また、この透明導電膜について、実施例 19 と同様にして、X 線回折を行うとともに、亜鉛へのチタンのドーピング状態および結晶構造

を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $2.34 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $73.2 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）で平均90%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域における透過率は、実施例19と同じである。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の2.4倍であり、耐湿性に劣ることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の2.2倍であり、耐熱性に劣ることがわかった。

[0211] 得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬後には膜は完全に溶解し、消失していた。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、膜は完全に溶解し、消失していた。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明ではあるが、抵抗が大きく導電性に劣るとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）にも劣る透明導電膜であることが明らかである。

[0212] （実施例22）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（ Ti_2O_3 ；（株）高純度化学研究所製、純度99.99%）を原料粉末とし、これらを $\text{Zn}:\text{Ti}$ の原子数比が97:3となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。次いで、得られた混合物を金型に入れ、一軸プレスにより成形圧 500 kg/cm^2 にて成形し、直径30mm、厚さ5mmの円盤状の成形体を得た。この成形体を常圧（ $1.01325 \times 10^2 \text{ kPa}$ ）のアルゴン雰囲気下、 800°C で4時間焼結して、酸化物焼結体（20）を得た。

得られた酸化物焼結体（20）をエネルギー分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、ZnとTiの原子数比は $Zn : Ti = 97 : 3$ （ $Ti / (Zn + Ti) = 0.03$ ）であった。この酸化物焼結体（20）の結晶構造をX線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ZnO）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）との結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0213] 次に、得られた酸化物焼結体（20）を20mmφの円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてPLD法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、パルスレーザ蒸着装置（誠南工業（株）製「PS-2000」）内に、上記ターゲットと、該ターゲットに対向させるように石英ガラス基板とを設置し、レーザ発光装置（ラムダ・フィジクス（株）製「Comex 205型」）を用いて、下記の成膜条件下、成膜時間120分間で、膜厚300nmの透明導電膜を形成した。

<成膜条件>

Laser: ArF Excimer Laser (波長 = 193 nm)

Laser Energy: 18 mJ

Repetition Frequency: 5 Hz

Target to substrate Distance: 40 mm

Substrate: Corning #1737

Substrate Temperature (°C): 200 °C

Base Pressure: 7.2×10^{-4} Pa

Gas Pressure (酸素): 0.25 Pa

Gas Flow Rate: 8.6 sccm

Film thickness: 300 nm

[0214] 形成した透明導電膜中の組成（Zn : Ti）について、波長分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「XRF-1700WS」）を用い蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn : Ti（原子数比）＝

97 : 3であった。また、この透明導電膜について、X線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $4.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $14.0 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（380 nm～780 nm）で平均90%、赤外領域（780 nm～2700 nm）で平均65%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（380 nm～780 nm）における透過率は平均94%であり、赤外領域（780 nm～2700 nm）における透過率は平均94%であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.7倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.3倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0215] (実施例 23)

酸化亜鉛粉末 (ZnO ; 和光純薬工業 (株) 製、特級) および酸化チタン粉末 (TiO_2 ; (株) 高純度化学研究所製、純度 99.99%) を原料粉末とし、これらを $\text{Zn} : \text{Ti}$ の原子数比が 97 : 3 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。次いで、得られた混合物を金型に入れ、一軸プレスにより成形圧 500 kg/cm^2 にて成形し、直径 30 mm、厚さ 5 mm の円盤状の成形体を得た。この成形体を常圧 ($1.01325 \times 10^5 \text{ kPa}$) のアルゴン雰囲気下、 800°C で 4 時間焼結して、酸化物焼結体 (21) を得た。

得られた、酸化物焼結体 (21) をエネルギー分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「EDX-700L」) にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $\text{Zn} : \text{Ti} = 97 : 3$ ($\text{Ti} / (\text{Zn} + \text{Ti}) = 0.03$) であった。この、酸化物焼結体 (21) の結晶構造を X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) により調べたところ、酸化亜鉛 (ZnO) とチタン酸亜鉛 (Zn_2TiO_4) との結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0216] 次に、得られた、酸化物焼結体 (21) を 20 mm ϕ の円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いて PLD 法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、パルスレーザ蒸着装置 (誠南工業 (株) 製「PS-2000」) 内に、上記ターゲットと、該ターゲットに対向させるように石英ガラス基板とを設置し、レーザ発光装置 (ラムダ・フィジクス (株) 製「Comex 205 型」) を用いて、下記の成膜条件下、成膜時間 120 分間で、膜厚 300 nm の透明導電膜を形成した。

<成膜条件>

Laser: ArF Excimer Laser (波長 = 193 nm)

Laser Energy: 18 mJ

Repetition Frequency: 5 Hz

Target to substrate Distance: 40 nm

Substrate: Corning# 1 7 3 7

Substrate Temperature(°C) : 2 0 0 °C

Base Pressure: 7. 2 × 1 0⁻⁴ P a

Gas Pressure(酸素) : 0. 2 5 P a

Gas Flow Rate: 8. 6 s c c m

Film thickness: 3 0 0 n m

[0217] 形成した透明導電膜中の組成 (Z n : T i) について、波長分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「X R F-1 7 0 0 W S」) を用い蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Z n : T i (原子数比) = 9 7 : 3 であった。また、この透明導電膜について、X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「R I N T 2 0 0 0」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用した X 線回折を行うとともに、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (T E M-E D X) を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (F E-S E M) を用いて結晶構造を調べたところ、C 軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は 4. 0 × 1 0⁻⁴ Ω · c m であり、表面抵抗は 1 3. 3 Ω / □ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 (3 8 0 n m ~ 7 8 0 n m) で平均 9 0 %、赤外領域 (7 8 0 n m ~ 2 7 0 0 n m) で平均 6 5 % であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域 (3 8 0 n m ~ 7 8 0 n m) における透過率は平均 9 4 % であり、赤外領域 (7 8 0 n m ~ 2 7 0 0 n m) における透過率は平均 9 4 % であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の 1. 7 倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1. 3 倍であり、耐熱性に優れる

ことがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0218] （実施例 24）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（ Ti_2O_3 （III）；（株）高純度化学研究所製、純度 99.99%）を原料粉末とし、これらを $Zn : Ti$ の原子数比が 97 : 3 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を黒鉛からなる金型（ダイス）に入れ、黒鉛からなるパンチにて 40 MPa の圧力で真空加圧し、1000℃、4 時間、加熱処理を行い円盤型の酸化物焼結体（22）を得た（ホットプレス焼結）。得られた酸化物焼結体（22）をエネルギー分散型蛍光 X 線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $Zn : Ti = 97 : 3$ （ $Ti / (Zn + Ti) = 0.03$ ）であった。この酸化物焼結体（22）の結晶構造を X 線回折装置（理学電機（株）製「RINT 2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ ZnO ）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）との結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0219] 次に、得られた酸化物焼結体（22）を 20 mm φ の円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いて PLD 法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、パルスレーザ蒸着装置（誠南工業（株）製「PS-2000」）内に、上記ターゲットと、該ターゲットに対

向させるように石英ガラス基板とを設置し、レーザ発光装置（ラムダ・フィジクス（株）社製「Comex 205型」）を用いて、下記の成膜条件下、成膜時間120分間で、膜厚300nmの透明導電膜を形成した。

<成膜条件>

Laser: ArF Excimer Laser (波長 = 193 nm)

Laser Energy: 18 mJ

Repetition Frequency: 5 Hz

Target to substrate Distance: 40 mm

Substrate: Corning # 1737

Substrate Temperature (°C): 200 °C

Base Pressure: 7.2×10^{-4} Pa

Gas Pressure (酸素): 0.25 Pa

Gas Flow Rate: 8.6 sccm

Film thickness: 300 nm

[0220] 形成した透明導電膜中の組成 (Zn : Ti) について、波長分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「XRF-1700WS」）を用い蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn : Ti（原子数比）= 97 : 3であった。また、この透明導電膜について、X線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $4.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $14.0 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（380 nm ~ 780 nm

）で平均 90%、赤外領域（780 nm～2700 nm）で平均 65%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（380 nm～780 nm）における透過率は平均 94%であり、赤外領域（780 nm～2700 nm）における透過率は平均 94%であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の 1.7 倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.3 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0221] （実施例 25）

酸化亜鉛粉末（ZnO；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（TiO₂（II）；（株）高純度化学研究所製、純度 99.99%）を原料粉末とし、これらを Zn：Ti の原子数比が 97：3 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を黒鉛からなる金型（ダイス）に入れ、黒鉛からなるパンチにて 40 MPa の圧力で真空加圧し、1000℃、4 時間、加熱処理を行い円盤型の酸化物焼結体（23）を得た（ホットプレス焼結）。得られた酸化物焼結体（23）をエネルギー分散型蛍光 X 線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、Zn と Ti の原子数比は Zn：Ti = 97：3（Ti / (Zn + Ti) = 0.03）であった。この酸化

物焼結体（23）の結晶構造をX線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ ZnO ）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）との結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0222] 次に、得られた酸化物焼結体（23）を20mmφの円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてPLD法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、パルスレーザ蒸着装置（誠南工業（株）製「PS-2000」）内に、上記ターゲットと、該ターゲットに対向させるように石英ガラス基板とを設置し、レーザ発光装置（ラムダ・フィジクス（株）製「Comex 205型」）を用いて、下記の成膜条件下、成膜時間120分間で、膜厚300nmの透明導電膜を形成した。

<成膜条件>

Laser: ArF Excimer Laser (波長 = 193 nm)

Laser Energy: 18 mJ

Repetition Frequency: 5 Hz

Target to substrate Distance: 40 mm

Substrate: Corning # 1737

Substrate Temperature (°C): 200 °C

Base Pressure: 7.2×10^{-4} Pa

Gas Pressure (酸素): 0.25 Pa

Gas Flow Rate: 8.6 sccm

Film thickness: 300 nm

[0223] 形成した透明導電膜中の組成（ $Zn : Ti$ ）について、波長分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「XRF-1700WS」）を用い蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $Zn : Ti$ （原子数比）＝97 : 3であった。また、この透明導電膜について、X線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザ

ー (TEM-EDX) を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $4.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $13.3 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 ($380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$) で平均 90%、赤外領域 ($780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$) で平均 65% であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域 ($380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$) における透過率は平均 94% であり、赤外領域 ($780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$) における透過率は平均 94% であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の 1.7 倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.3 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

[0224] 以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性 (耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性) をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0225] (実施例 26)

酸化亜鉛粉末 (ZnO ; 和光純薬工業 (株) 製、特級) および酸化チタン粉末 (TiO_2 (II); (株) 高純度化学研究所製、純度 99.99%) を原料粉末とし、これらを $\text{Zn} : \text{Ti}$ の原子数比が 93 : 7 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を黒鉛からなる金型 (ダイス) に入れ、黒鉛からなるパンチにて 40 MPa の圧力で真空加圧し、 1000°C 、4 時間、加熱処理を行い円盤型の酸化物焼結体 (24) を得た (ホットプレス焼結)。得られた酸化

物焼結体（２４）をエネルギー分散型蛍光Ｘ線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、ZnとTiの原子数比は $Zn : Ti = 93 : 7$ （ $Ti / (Zn + Ti) = 0.07$ ）であった。この酸化物焼結体（２４）の結晶構造をＸ線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ZnO）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）との結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0226] 次に、得られた酸化物焼結体（２４）を20mmφの円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてPLD法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、パルスレーザ蒸着装置（誠南工業（株）製「PS-2000」）内に、上記ターゲットと、該ターゲットに対向させるように石英ガラス基板とを設置し、レーザ発光装置（ラムダ・フィジクス（株）製「Comex 205型」）を用いて、下記の成膜条件下、成膜時間120分間で、膜厚300nmの透明導電膜を形成した。

<成膜条件>

Laser: ArF Excimer Laser (波長 = 193 nm)

Laser Energy: 18 mJ

Repetition Frequency: 5 Hz

Target to substrate Distance: 40 mm

Substrate: Corning # 1737

Substrate Temperature (°C): 200 °C

Base Pressure: 7.2×10^{-4} Pa

Gas Pressure (酸素): 0.25 Pa

Gas Flow Rate: 8.6 sccm

Film thickness: 300 nm

[0227] 形成した透明導電膜中の組成（Zn : Ti）について、波長分散型蛍光Ｘ線装置（（株）島津製作所製「XRF-1700WS」）を用い蛍光Ｘ線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn : Ti（原子数比）＝

93 : 7であった。また、この透明導電膜について、X線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $9.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $30.0 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）で平均90%、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）で平均67%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であり、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.4倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

[0228] （比較例9）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（ TiO_2 （I I）；（株）高純度化学研究所製、純度99.99%）を原料粉末とし、これらを $\text{Zn} : \text{Ti}$ の原子数比が88 : 12となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を黒鉛からなる金型（ダイス）に入れ、黒鉛からなるパンチにて40 MPaの圧力で真空加圧し、 1000°C 、4時間、加熱処理を行い円盤型の酸化物焼結体（C9）を得た（ホットプレス焼結）。得られた

酸化物焼結体（C3）をエネルギー分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、ZnとTiの原子数比は $Zn : Ti = 88 : 12$ （ $Ti / (Zn + Ti) = 0.12$ ）であった。この酸化物焼結体（C9）の結晶構造をX線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ZnO）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）との結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0229] 次に、得られた酸化物焼結体（C9）を20mmφの円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてPLD法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、パルスレーザ蒸着装置（誠南工業（株）製「PS-2000」）内に、上記ターゲットと、該ターゲットに対向させるように石英ガラス基板とを設置し、レーザ発光装置（ラムダ・フィジクス（株）製「Comex 205型」）を用いて、下記の成膜条件下、成膜時間120分間で、膜厚300nmの透明導電膜を形成した。

<成膜条件>

Laser: ArF Excimer Laser (波長 = 193 nm)

Laser Energy: 18 mJ

Repetition Frequency: 5 Hz

Target to substrate Distance: 40 mm

Substrate: Corning #1737

Substrate Temperature (°C): 200°C

Base Pressure: 7.2×10^{-4} Pa

Gas Pressure (酸素): 0.25 Pa

Gas Flow Rate: 8.6 sccm

Film thickness: 300 nm

[0230] 形成した透明導電膜中の組成（Zn : Ti）について、波長分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「XRF-1700WS」）を用い蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn : Ti（原子数比）＝

88 : 12であった。また、この透明導電膜について、X線回折装置（理學電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $1.1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $367.0 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）で平均90%、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）で平均75%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であり、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.1倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.1倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であるが高抵抗であることが明らかである。

[0231] （比較例10）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（ Ti_2O_3 （III）；（株）高純度化学研究所製、純度99.99%）を原料粉末とし、これらをZn : Tiの原子数比が88 : 12となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。混合操作後、ボールとエタノールを除去し

て得られた混合粉末を黒鉛からなる金型（ダイス）に入れ、黒鉛からなるパンチにて40MPaの圧力で真空加圧し、1000℃、4時間、加熱処理を行い円盤型の酸化物焼結体（C10）を得た（ホットプレス焼結）。得られた酸化物焼結体（C10）をエネルギー分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、ZnとTiの原子数比は $Zn:Ti=88:12$ （ $Ti/(Zn+Ti)=0.12$ ）であった。この酸化物焼結体（C10）の結晶構造をX線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ZnO）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）との結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0232] 次に、得られた酸化物焼結体（C10）を20mmφの円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてPLD法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、パルスレーザ蒸着装置（誠南工業（株）製「PS-2000」）内に、上記ターゲットと、該ターゲットに対向させるように石英ガラス基板とを設置し、レーザ発光装置（ラムダ・フィジクス（株）製「Comex 205型」）を用いて、下記の成膜条件下、成膜時間120分間で、膜厚300nmの透明導電膜を形成した。

<成膜条件>

Laser:ArF Excimer Laser(波長=193nm)

Laser Energy:18mJ

Repetition Frequency:5Hz

Target to substrate Distance:40nm

Substrate:Corning#1737

Substrate Temperature(℃):200℃

Base Pressure: 7.2×10^{-4} Pa

Gas Pressure(酸素):0.25Pa

Gas Flow Rate:8.6sccm

Film thickness:300nm

[0233] 形成した透明導電膜中の組成 ($Zn : Ti$) について、波長分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「XRF-1700WS」) を用い蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $Zn : Ti$ (原子数比) = $88 : 12$ であった。また、この透明導電膜について、X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用した X 線回折を行うとともに、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (TEM-EDX) を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて結晶構造を調べたところ、C 軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $2.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ であり、表面抵抗は $800.0 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 ($380 nm \sim 780 nm$) で平均 90% 、赤外領域 ($780 nm \sim 2700 nm$) で平均 75% であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域 ($380 nm \sim 780 nm$) における透過率は平均 94% であり、赤外領域 ($780 nm \sim 2700 nm$) における透過率は平均 94% であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の 1.1 倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.1 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明であるとともに、化学的耐久性 (耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性) をも兼ね備えた透明導電膜であるが高抵抗であることが明らかである。

[0234] (実施例 27)

酸化亜鉛粉末 (ZnO ; 和光純薬工業 (株) 製、特級) および酸化チタン

粉末 (Ti_2O_3 ; (株) 高純度化学研究所製、純度 99.99%) を原料粉末とし、これらを $\text{Zn} : \text{Ti}$ の原子数比が 96 : 4 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。次いで、得られた混合物を金型に入れ、一軸プレスにより成形圧 500 kg/cm^2 にて成形し、直径 30 mm、厚さ 5 mm の円盤状の成形体を得た。この成形体を常圧 (100 Pa) のアルゴン雰囲気下、 500°C で 3 時間アニールして、酸化物混合体 (25) を得た。

得られた酸化物混合体 (25) をエネルギー分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「EDX-700L」) にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $\text{Zn} : \text{Ti} = 96 : 4$ ($\text{Ti} / (\text{Zn} + \text{Ti}) = 0.04$) であった。

次に、得られた酸化物混合体 (25) を 20 mm ϕ の円盤状に加工することにより、タブレットを作製し、これを用いてイオンプレーティング法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。

すなわち、イオンプレーティング装置 (中外炉工業 (株) 製「SUPLaDUO」) を用い、下記の条件でイオンプレーティングを行い、透明基材 (厚み 0.7 mm の無アルカリガラス基板) 上に、膜厚 200 nm の透明導電膜を形成した。

成膜前の基板の予備加熱温度 : 250°C

成膜時の圧力 : 0.3 Pa

成膜時の雰囲気ガス条件 : アルゴン = 160 sccm 、酸素 = 2 sccm

成膜時の放電電流 : 100 A

成膜時間 : 200 秒

[0235] 形成した透明導電膜中の組成 ($\text{Zn} : \text{Ti}$) について、波長分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「XRF-1700WS」) を用い蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $\text{Zn} : \text{Ti}$ (原子数比) = 96 : 4 であった。また、この透明導電膜について、X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使

用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0236] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $7.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $36.5 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）で平均90%、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）で平均65%であった。なお、成膜前のガラス基板の可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であり、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.6倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.3倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0237] （比較例11）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン

粉末 (Ti_2O_3 ; (株) 高純度化学研究所製、純度 99.99%) を原料粉末とし、これらを $\text{Zn} : \text{Ti}$ の原子数比が 99 : 1 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。次いで、得られた混合物を金型に入れ、一軸プレスにより成形圧 500 kg/cm^2 にて成形し、直径 30 mm、厚さ 5 mm の円盤状の成形体を得た。この成形体を常圧 (100 Pa) のアルゴン雰囲気下、 400°C で 3 時間アニールして、酸化物混合体 (C11) を得た。

得られた酸化物混合体 (C11) をエネルギー分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「EDX-700L」) にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $\text{Zn} : \text{Ti} = 99 : 1$ ($\text{Ti} / (\text{Zn} + \text{Ti}) = 0.01$) であった。

次に、得られた酸化物混合体 (C11) を 20 mm ϕ の円盤状に加工することにより、タブレットを作製し、これを用いてイオンプレーティング法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。

すなわち、イオンプレーティング装置 (中外炉工業 (株) 製「SUPLaDUO」) を用い、下記の条件でイオンプレーティングを行い、透明基材 (厚み 0.7 mm の無アルカリガラス基板) 上に、膜厚 150 nm の透明導電膜を形成した。

成膜前の基板の予備加熱温度 : 250°C

成膜時の圧力 : 0.3 Pa

成膜時の雰囲気ガス条件 : アルゴン = 160 sccm 、酸素 = 2 sccm

成膜時の放電電流 : 100 A

成膜時間 : 150 秒

[0238] 形成した透明導電膜中の組成 ($\text{Zn} : \text{Ti}$) について、波長分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「XRF-1700WS」) を用い蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $\text{Zn} : \text{Ti}$ (原子数比) = 99 : 1 であった。また、この透明導電膜について、X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使

用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0239] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $7.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $467 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）で平均91%、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）で平均70%であった。なお、成膜前のガラス基板の可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であり、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の3.1倍であり、耐湿性に劣ることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の3.0倍であり、耐熱性に劣ることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬後には膜は完全に溶解し、消失していた。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、膜は完全に溶解し、消失していた。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明であるが、高抵抗であり、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）に劣る透明導電膜であることが明らかである。

[0240] （実施例28）

実施例27と同様にして得られた酸化物混合体（25）を $20 \text{ mm} \phi$ の円盤状に加工することにより、タブレットを作製し、これを用いてイオンプレーティング法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。

すなわち、イオンプレーティング装置（中外炉工業（株）製「SUPLaDUO」）を用い、下記の条件でイオンプレーティングを行い、透明基材（厚み0.7mmの無アルカリガラス基板）上に、膜厚50nmの透明導電膜を形成した。

成膜前の基板の予備加熱温度：250℃

成膜時の圧力：0.3Pa

成膜時の雰囲気ガス条件：アルゴン=160sccm、酸素=2sccm

成膜時の放電電流：100A

成膜時間：50秒

[0241] 形成した透明導電膜中の組成（Zn：Ti）について、波長分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「XRF-1700WS」）を用い蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn：Ti（原子数比）=96：4であった。また、この透明導電膜について、X線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0242] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $8.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $160 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（380nm～780nm）で平均91%、赤外領域（780nm～2700nm）で平均70%であった。なお、成膜前のガラス基板の可視領域（380nm～780nm）における透過率は平均94%であり、赤外領域（780nm～2700nm）における透過率は平均94%であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.8倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.5倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、膜厚が100nm以下であっても、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0243] （実施例29）

実施例27と同様にして得られた酸化物混合体（25）を20mmφの円盤状に加工することにより、タブレットを作製し、これを用いてイオンプレーティング法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、イオンプレーティング装置（中外炉工業（株）製「SUPLaDUO」）を用い、下記の条件でイオンプレーティングを行い、透明基材（200℃以上で耐熱性を示す厚み0.3mmの耐熱透明樹脂フィルム）上に、膜厚200nmの透明導電膜を形成した。

成膜前の基板の予備加熱温度：200℃

成膜時の圧力：0.3Pa

成膜時の雰囲気ガス条件：アルゴン＝160sccm、酸素＝2sccm

成膜時の放電電流：100A

成膜時間：200秒

[0244] 形成した透明導電膜中の組成 ($Zn : Ti$) について、波長分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「XRF-1700WS」) を用い蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $Zn : Ti$ (原子数比) = $96 : 4$ であった。また、この透明導電膜について、X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用した X 線回折を行うとともに、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (TEM-EDX) を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて結晶構造を調べたところ、C 軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

[0245] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $8.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ であり、表面抵抗は $42.5 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 ($380 nm \sim 780 nm$) で平均 85% 、赤外領域 ($780 nm \sim 2700 nm$) で平均 65% であった。なお、成膜前の耐熱透明樹脂フィルムの可視領域 ($380 nm \sim 780 nm$) における透過率は平均 90% であり、赤外領域 ($780 nm \sim 2700 nm$) における透過率は平均 90% であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の 1.8 倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.5 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、基板が耐熱性フィルムであっても、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0246] （実施例 30）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（ Ti_2O_3 ；（株）高純度化学研究所製、純度 99.99%）を原料粉末とし、これらを $Zn : Ti$ の原子数比が 96 : 4 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。次いで、得られた混合物を金型に入れ、一軸プレスにより成形圧 500 kg/cm^2 にて成形し、直径 30 mm、厚さ 5 mm の円盤状の成形体を得た。この成形体を常圧（ $1.01325 \times 10^2\text{ kPa}$ ）のアルゴン雰囲気下、 800°C で 4 時間焼結して、酸化物焼結体（26）を得た。

得られた酸化物焼結体（26）をエネルギー分散型蛍光 X 線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $Zn : Ti = 96 : 4$ （ $Ti / (Zn + Ti) = 0.04$ ）であった。この酸化物焼結体（26）の結晶構造を X 線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ ZnO ）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0247] 次に、得られた酸化物焼結体（26）を 20 mm ϕ の円盤状に加工することにより、タブレットを作製し、これを用いてイオンプレーティング法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。

すなわち、イオンプレーティング装置（中外炉工業（株）製「SUPLaDUO」）を用い、下記の条件でイオンプレーティングを行い、透明基材（厚み 0.7 mm の無アルカリガラス基板）上に、膜厚 200 nm の透明導電膜を形成した。

成膜前の基板の予備加熱温度： 250°C

成膜時の圧力 : 0.3 Pa

成膜時の雰囲気ガス条件 : アルゴン = 160 sccm、酸素 = 2 sccm

成膜時の放電電流 : 100 A

成膜時間 : 200 秒

[0248] 形成した透明導電膜中の組成 (Zn : Ti) について、波長分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「XRF-1700WS」) を用い蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn : Ti (原子数比) = 96 : 4 であった。また、この透明導電膜について、X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用した X 線回折を行うとともに、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (TEM-EDX) を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて結晶構造を調べたところ、C 軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $7.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $39.0 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 (380 nm ~ 780 nm) で平均 90%、赤外領域 (780 nm ~ 2700 nm) で平均 65% であった。なお、成膜前のガラス基板の可視領域 (380 nm ~ 780 nm) における透過率は平均 94% であり、赤外領域 (780 nm ~ 2700 nm) における透過率は平均 94% であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の 1.5 倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.3 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0249] （実施例 3 1）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（ Ti_2O_3 ；（株）高純度化学研究所製、純度 99.99%）を原料粉末とし、これらを $Zn : Ti$ の原子数比が 96 : 4 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を黒鉛からなる金型（ダイス）に入れ、黒鉛からなるパンチにて 40 MPa の圧力で真空加圧し、1000℃、4 時間、加熱処理を行い円盤型の酸化物焼結体（27）を得た。

得られた酸化物焼結体（27）をエネルギー分散型蛍光 X 線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $Zn : Ti = 96 : 4$ （ $Ti / (Zn + Ti) = 0.04$ ）であった。この酸化物焼結体（27）の結晶構造を X 線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ ZnO ）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0250] 次に、得られた酸化物焼結体（27）を 20 mm φ の円盤状に加工することにより、タブレットを作製し、これを用いてイオンプレーティング法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、イオンプレーティング装置（中外炉工業（株）製「SUPLaDUO」）を用い、下記の条件でイオンプレーティングを行い、透明基材（厚み 0.7 mm の無アルカリガ

ラス基板)上に、膜厚200nmの透明導電膜を形成した。

成膜前の基板の予備加熱温度：250℃

成膜時の圧力：0.3Pa

成膜時の雰囲気ガス条件：アルゴン=160sccm、酸素=2sccm

成膜時の放電電流：100A

成膜時間：200秒

[0251] 形成した透明導電膜中の組成(Zn:Ti)について、波長分散型蛍光X線装置((株)島津製作所製「XRF-1700WS」)を用い蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn:Ti(原子数比)=96:4であった。また、この透明導電膜について、X線回折装置(理学電機(株)製「RINT2000」)を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー(TEM-EDX)を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $7.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $36.5 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域(380nm~780nm)で平均90%、赤外領域(780nm~2700nm)で平均65%であった。なお、成膜前のガラス基板の可視領域(380nm~780nm)における透過率は平均94%であり、赤外領域(780nm~2700nm)における透過率は平均94%であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.6倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験

後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.3 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0252] （実施例 32）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（ TiO_2 ；（株）高純度化学研究所製、純度 99.99%）を原料粉末とし、これらを $Zn : Ti$ の原子数比が 97 : 3 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を黒鉛からなる金型（ダイス）に入れ、黒鉛からなるパンチにて 40 MPa の圧力で真空加圧し、1000℃、4 時間、加熱処理を行い円盤型の焼結体を得た。さらに該焼結体をアルゴン雰囲気下、800℃で 4 時間焼結して、酸化物焼結体（28）を得た。

得られた酸化物焼結体（28）をエネルギー分散型蛍光 X 線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $Zn : Ti = 97 : 3$ （ $Ti / (Zn + Ti) = 0.03$ ）であった。この酸化物焼結体（28）の結晶構造を X 線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ ZnO ）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0253] 次に、得られた酸化物焼結体（28）を 20 mm φ の円盤状に加工することにより、タブレットを作製し、これを用いてイオンプレーティング法によ

り透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。

すなわち、イオンプレーティング装置（中外炉工業（株）製「SUPLaDUO」）を用い、下記の条件でイオンプレーティングを行い、透明基材（厚み0.7mmの無アルカリガラス基板）上に、膜厚200nmの透明導電膜を形成した。

成膜前の基板の予備加熱温度：250℃

成膜時の圧力：0.3Pa

成膜時の雰囲気ガス条件：アルゴン＝160sccm、酸素＝2sccm

成膜時の放電電流：100A

成膜時間：200秒

[0254] 形成した透明導電膜中の組成（Zn：Ti）について、波長分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「XRF-1700WS」）を用い蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn：Ti（原子数比）＝97：3であった。また、この透明導電膜について、X線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $30.0 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（380nm～780nm）で平均90%、赤外領域（780nm～2700nm）で平均65%であった。なお、成膜前のガラス基板の可視領域（380nm～780nm）における透過率は平均94%であり、赤外領域（780nm～2700nm）

における透過率は平均 94%であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の 1.6 倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.3 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0255] （実施例 33）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（ TiO_2 ；（株）高純度化学研究所製、純度 99.99%）を原料粉末とし、これらを $Zn : Ti$ の原子数比が 97 : 3 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。次いで、得られた混合物を金型に入れ、一軸プレスにより成形圧 500 kg/cm^2 にて成形し、直径 30 mm、厚さ 5 mm の円盤状の成形体を得た。この成形体を常圧（ $1.01325 \times 10^5\text{ kPa}$ ）のアルゴン雰囲気下、 1000°C で 4 時間焼結して、酸化物焼結体（29）を得た。

得られた酸化物焼結体（29）をエネルギー分散型蛍光 X 線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $Zn : Ti = 97 : 3$ （ $Ti / (Zn + Ti) = 0.03$ ）であった。この酸化物焼結体（29）の結晶構造を X 線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ ZnO ）とチタ

ン酸亜鉛 (Zn_2TiO_4) の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

- [0256] 次に、得られた酸化物焼結体 (29) を $20\text{ mm}\phi$ の円盤状に加工することにより、タブレットを作製し、これを用いてイオンプレーティング法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。

すなわち、イオンプレーティング装置 (中外炉工業 (株) 製「SUPLaDUO」) を用い、下記の条件でイオンプレーティングを行い、透明基材 (厚み 0.7 mm の無アルカリガラス基板) 上に、膜厚 200 nm の透明導電膜を形成した。

成膜前の基板の予備加熱温度 : 250°C

成膜時の圧力 : 0.3 Pa

成膜時の雰囲気ガス条件 : アルゴン = 160 sccm 、酸素 = 2 sccm

成膜時の放電電流 : 100 A

成膜時間 : 200 秒

- [0257] 形成した透明導電膜中の組成 ($Zn : Ti$) について、波長分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「XRF-1700WS」) を用い蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $Zn : Ti$ (原子数比) = $95 : 5$ であった。また、この透明導電膜について、X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用した X 線回折を行うとともに、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (TEM-EDX) を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて結晶構造を調べたところ、C 軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $30.0 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380\text{ nm} \sim 780\text{ nm}$ ）で平均 90% 、赤外領域（ $780\text{ nm} \sim 2700\text{ nm}$ ）で平均 65% であった。なお、成膜前のガラス基板の可視領域（ $380\text{ nm} \sim 780\text{ nm}$ ）における透過率は平均 94% であり、赤外領域（ $780\text{ nm} \sim 2700\text{ nm}$ ）における透過率は平均 94% であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の 1.6 倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.3 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0258] （比較例 12）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（ TiO_2 ；（株）高純度化学研究所製、純度 99.99% ）を原料粉末とし、これらを $\text{Zn} : \text{Ti}$ の原子数比が $98.5 : 1.5$ となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。次いで、得られた混合物を金型に入れ、一軸プレスにより成形圧 500 kg/cm^2 にて成形し、直径 30 mm 、厚さ 5 mm の円盤状の成形体を得た。この成形体を常圧（ $1.01325 \times 10^2\text{ kPa}$ ）のアルゴン雰囲気下、 1000°C で4時間焼結して、酸化物焼結体（C12）を得た。

得られた酸化物焼結体（C12）をエネルギー分散型蛍光X線装置（（株）

）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、ZnとTiの原子数比は $Zn : Ti = 98.5 : 1.5$ ($Ti / (Zn + Ti) = 0.015$)であった。この酸化物焼結体（C12）の結晶構造をX線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ ZnO ）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0259] 次に、得られた酸化物焼結体（C12）を20mmφの円盤状に加工することにより、タブレットを作製し、これを用いてイオンプレーティング法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。

すなわち、イオンプレーティング装置（中外炉工業（株）製「SUPLaDUO」）を用い、下記の条件でイオンプレーティングを行い、透明基材（厚み0.7mmの無アルカリガラス基板）上に、膜厚200nmの透明導電膜を形成した。

成膜前の基板の予備加熱温度：250℃

成膜時の圧力：0.3Pa

成膜時の雰囲気ガス条件：アルゴン=160sccm、酸素=2sccm

成膜時の放電電流：100A

成膜時間：200秒

[0260] 形成した透明導電膜中の組成（Zn：Ti）について、波長分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「XRF-1700WS」）を用い蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn：Ti（原子数比）=98.5：1.5であった。また、この透明導電膜について、X線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶し

ていることがわかった。

得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $60.0 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 ($380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$) で平均 90% 、赤外領域 ($780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$) で平均 70% であった。なお、成膜前のガラス基板の可視領域 ($380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$) における透過率は平均 94% であり、赤外領域 ($780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$) における透過率は平均 94% であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の 2.6 倍であり、耐湿性に劣ることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 2.0 倍であり、耐熱性に劣ることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬後には膜は完全に溶解し、消失していた。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、膜は完全に溶解し、消失していた。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるが、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）に劣る透明導電膜であることが明らかである。

[0261] （比較例 13）

酸化亜鉛粉末 (ZnO ; 和光純薬工業 (株) 製、特級) および酸化チタン粉末 (TiO_2 ; (株) 高純度化学研究所製、純度 99.99%) を原料粉末とし、これらを $\text{Zn} : \text{Ti}$ の原子数比が $88 : 12$ となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。次いで、得られた混合物を金型に入れ、一軸プレスにより成形圧 500 kg/cm^2 にて成形し、直径 30 mm 、厚さ 5 mm の円盤状の成形体を得た。この成形体を常圧 ($1.01325 \times 10^2 \text{ kPa}$) のアルゴン雰囲気下、 1000°C で 4 時間焼結して、酸化物焼結体 (C13)

を得た。

得られた酸化物焼結体（C 1 3）をエネルギー分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、ZnとTiの原子数比は $Zn : Ti = 88 : 12$ （ $Ti / (Zn + Ti) = 0.12$ ）であった。この酸化物焼結体（C 1 3）の結晶構造をX線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ZnO）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0262] 次に、得られた酸化物焼結体（C 1 3）を20mmφの円盤状に加工することにより、タブレットを作製し、これを用いてイオンプレーティング法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。

すなわち、イオンプレーティング装置（中外炉工業（株）製「SUPLaDUO」）を用い、下記の条件でイオンプレーティングを行い、透明基材（厚み0.7mmの無アルカリガラス基板）上に、膜厚200nmの透明導電膜を形成した。

成膜前の基板の予備加熱温度：250℃

成膜時の圧力：0.3Pa

成膜時の雰囲気ガス条件：アルゴン=160sccm、酸素=2sccm

成膜時の放電電流：100A

成膜時間：200秒

[0263] 形成した透明導電膜中の組成（Zn：Ti）について、波長分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「XRF-1700WS」）を用い蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn：Ti（原子数比）=88：12であった。また、この透明導電膜について、X線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さら

に電界放射型電子顕微鏡（F E - S E M）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかったが、結晶性は低下していた。

得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $2.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $1200.0 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）で平均90%、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）で平均73%であった。なお、成膜前のガラス基板の可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であり、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.1倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.1倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であるが高抵抗であることが明らかである。

[0264] （実施例34）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（ Ti_2O_3 （III）；（株）高純度化学研究所製、純度99.99%）を原料粉末とし、これらをZn：Tiの原子数比が93：7となる割合で混合

し、原料粉末の混合物を得た。混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を黒鉛からなる金型（ダイス）に入れ、黒鉛からなるパンチにて40MPaの圧力で真空加圧し、1000℃、4時間、加熱処理を行い円盤型の酸化物焼結体（30）を得た。（ホットプレス）

得られた酸化物焼結体（30）をエネルギー分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、ZnとTiの原子数比は $Zn : Ti = 93 : 7$ （ $Ti / (Zn + Ti) = 0.07$ ）であった。この酸化物焼結体（30）の結晶構造をX線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ZnO）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0265] 次に、得られた酸化物焼結体（30）を20mmφの円盤状に加工することにより、タブレットを作製し、これを用いてイオンプレーティング法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、イオンプレーティング装置（中外炉工業（株）製「SUPLaDUO」）を用い、下記の条件でイオンプレーティングを行い、透明基材（厚み0.7mmの無アルカリガラス基板）上に、膜厚200nmの透明導電膜を形成した。

成膜前の基板の予備加熱温度：250℃

成膜時の圧力：0.3Pa

成膜時の雰囲気ガス条件：アルゴン=160sccm、酸素=2sccm

成膜時の放電電流：100A

成膜時間：200秒

[0266] 形成した透明導電膜中の組成（Zn：Ti）について、波長分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「XRF-1700WS」）を用い蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn：Ti（原子数比）=93：7であった。また、この透明導電膜について、X線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使

用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $1.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $55.0 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）で平均90%、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）で平均67%であった。なお、成膜前のガラス基板の可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であり、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.4倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0267] （実施例35）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン

粉末 (TiO₂) ; (株) 高純度化学研究所製、純度 99.99%) を原料粉末とし、これらを Zn : Ti の原子数比が 93 : 7 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を黒鉛からなる金型 (ダイス) に入れ、黒鉛からなるパンチにて 40 MPa の圧力で真空加圧し、1000°C、4 時間、加熱処理を行い円盤型の酸化物焼結体 (31) を得た。(ホットプレス焼結)

得られた酸化物焼結体 (31) をエネルギー分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「EDX-700L」) にて分析したところ、Zn と Ti の原子数比は Zn : Ti = 93 : 7 (Ti / (Zn + Ti) = 0.07) であった。この酸化物焼結体 (31) の結晶構造を X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) により調べたところ、酸化亜鉛 (ZnO) とチタン酸亜鉛 (Zn₂TiO₄) の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0268] 次に、得られた酸化物焼結体 (31) を 20 mm φ の円盤状に加工することにより、タブレットを作製し、これを用いてイオンプレーティング法により透明導電膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、イオンプレーティング装置 (中外炉工業 (株) 製「SUPLADUO」) を用い、下記の条件でイオンプレーティングを行い、透明基材 (厚み 0.7 mm の無アルカリガラス基板) 上に、膜厚 200 nm の透明導電膜を形成した。

成膜前の基板の予備加熱温度 : 250°C

成膜時の圧力 : 0.3 Pa

成膜時の雰囲気ガス条件 : アルゴン = 160 sccm、酸素 = 2 sccm

成膜時の放電電流 : 100 A

成膜時間 : 200 秒

[0269] 形成した透明導電膜中の組成 (Zn : Ti) について、波長分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「XRF-1700WS」) を用い蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn : Ti (原子数比) =

93 : 7であった。また、この透明導電膜について、X線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $9.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $47.0 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（380 nm～780 nm）で平均90%、赤外領域（780 nm～2700 nm）で平均67%であった。なお、成膜前のガラス基板の可視領域（380 nm～780 nm）における透過率は平均94%であり、赤外領域（780 nm～2700 nm）における透過率は平均94%であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.4倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。

[0270] (実施例 36)

酸化亜鉛 (ZnO 、キシダ化学 (株) 製)、酸化ガリウム (Ga_2O_3 、住友化学 (株) 製)、および酸化チタン (Ti_2O_3 、(株) 高純度化学研究所製) を、亜鉛元素とガリウム元素とチタン元素の元素数比が $9.3 : 2.0 : 5.0$ となるように秤量し、ポリプロピレン製の容器に入れ、更に $2\text{mm}\phi$ ジルコニア製ボールと混合溶媒としてエタノールを入れた。これをボールミルにより混合し、混合粉末を得た。

混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を金型に入れ、 40MPa の圧力で加圧し、円盤型の成形体を得た。これを電気炉に入れ、 Ar 雰囲気中で 1300°C で加熱処理を行い、焼結体を得た。この焼結体の相対密度を焼結体のサイズから算出したところ 95.3% であった。なお、相対密度は、下記の式から求めている。得られた焼結体に研削、表面研磨を施し、 $50.8\text{mm}\phi$ 、厚さ 3mm の焼結体を得た。

$$\text{相対密度} = 100 \times [(\text{焼結体の密度}) / (\text{理論密度})]$$

但し、理論密度 = (酸化亜鉛の単体密度 $\times$ 混合重量比 + 酸化ガリウムの単体密度 $\times$ 混合重量比 + 酸化チタンの単体密度 $\times$ 混合重量比)

[0271] 得られた焼結体を、銅板をバックングプレートとして用い、インジウム半田を用いてボンディングし、スパッタリングターゲットを得た。

得られたスパッタリングターゲットを用い、スパッタリングにより成膜を行った。スパッタ条件は以下のとおりであり、厚さ約 500nm の薄膜を得た。

ターゲット寸法 : $50.8\text{mm}\phi$ 3mm 厚

スパッタリング装置 : キヤノンアネルバ製 「E-200S」

スパッタ方式 : DC マグネトロンスパッタリング

到達真空度 : $2.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$

Ar 圧力 : 0.5Pa

基板温度 : 250°C

スパッタ電力 : 30W

使用基板 : ソーダライムガラス (50.8 mm × 50.8 mm × 0.5 mm)

[0272] 得られた薄膜を2倍希釈した塩酸に溶解させ、ICP-AES (サーモサイエンティフィック社製「Thermo-6500」)により薄膜組成を測定したところ、ターゲット組成とほぼ等しい組成の薄膜が得られていた。

また、この透明導電膜について、X線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー (TEM-EDX) を用いて亜鉛へのチタンのドーブ状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた薄膜のシート抵抗を四探針法 (三菱化学 (株) 製、ロレスタ) で、膜厚をTencor社製「Alpha-Step IQ」を用いて測定し、抵抗率を算出したところ、 $4.7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ であった。表面抵抗は $9.4 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 (380 nm ~ 780 nm) で平均89%、赤外領域 (780 nm ~ 2700 nm) で平均60%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域 (380 nm ~ 780 nm) における透過率は平均94%であり、赤外領域 (780 nm ~ 2700 nm) における透過率は平均94%であった。

[0273] 得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており

溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

[0274] 以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。また、耐アルカリ性、耐酸性に優れていることから、パターニングの際には適当なエッチングレートをも有することが推測される。

[0275] （実施例 37）

酸化亜鉛（ZnO、キシダ化学（株）製）、酸化ガリウム（Ga₂O₃、住友化学（株）製）、および酸化チタン（Ti₂O₃、（株）高純度化学研究所製）を、亜鉛元素とガリウム元素とチタン元素の元素数比が 94.0 : 2.0 : 4.0 となるように秤量し、ポリプロピレン製の容器に入れ、更に 2mmφ ジルコニア製ボールと混合溶媒としてエタノールを入れた。これをボールミルにより混合し、混合粉末を得た。

混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を金型に入れ、40MPa の圧力で加圧し、円盤型の成形体を得た。これを電気炉に入れ、大気雰囲気中 300℃ で加熱処理を行い、酸化物混合体を得た。

得られた酸化物混合体を、銅板をバックングプレートとして用い、インジウム半田を用いてボンディングし、スパッタリングターゲットを得た。

[0276] 得られたスパッタリングターゲットを用い、スパッタリングにより成膜を行った。スパッタ条件は以下のとおりであり、厚さ約 500nm の薄膜を得た。

ターゲット寸法 : 50.8mmφ 3mm厚

スパッタリング装置 : キヤノンアネルバ製 「E-200S」

スパッタ方式 : DC マグネトロンスパッタリング

到達真空度 : 2.0×10^{-4} Pa

Ar 圧力 : 0.5 Pa

基板温度 : 250℃

スパッタ電力 : 30W

使用基板 : ソーダライムガラス (50.8mm×50.8mm×0.5mm)

[0277] 得られた薄膜を2倍希釈した塩酸に溶解させ、ICP-AES (サーモサイエンティフィック社製「Thermo-6500」)により薄膜組成を測定したところ、ターゲット組成とほぼ等しい組成の薄膜が得られていた。

また、この透明導電膜について、X線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー (TEM-EDX) を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた薄膜のシート抵抗を四探針法 (三菱化学 (株) 製、ロレスタ) で、膜厚をTencor社製「Alpha-Step IQ」を用いて測定し、抵抗率を算出したところ、 $4.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。表面抵抗は $9.2 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 (380nm~780nm) で平均89%、赤外領域 (780nm~2700nm) で平均57%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域 (380nm~780nm) における透過率は平均94%であり、赤外領域 (780nm~2700nm) における透過率は平均94%であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた

透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

[0278] 以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。また、耐アルカリ性、耐酸性に優れていることから、パターニングの際には適当なエッチングレートをも有することが推測される。

[0279] （比較例 14）

平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ の酸化亜鉛粉末 97.7 重量部と、平均粒径が $0.2\ \mu\text{m}$ の酸化アルミニウム粉末 2.3 重量部とを、ポリエチレン製ポットに入れ、乾式ボールミルを用いて 72 時間混合し、原料粉末の混合物を得た。得られた混合物を金型に入れ、成形圧 $300\ \text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力でプレスを行い、成形体を得た。この成形体に $3\ \text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で CIP による緻密化処理を施した後、以下の条件で焼結して、アルミニウムドーパ酸化亜鉛の焼結体を得た。

焼結温度 : 1500°C

昇温速度 : $50^\circ\text{C}/\text{時間}$

保持時間 : 5 時間

焼結雰囲気 : 大気中

得られた焼結体は、X線回折で分析したところ、 ZnO と ZnAl_2O_4 との 2 相の混合組織であった。

[0280] 次に、得られた焼結体を 4 インチφ、6 mm 厚の形状に加工し、インジウム半田を用いて無酸素銅製バックグプレートにボンディングすることにより、ターゲットを作製した。そして、このターゲットを用いて、以下の条件でスパッタリング法による成膜を行い、透明基材（石英ガラス基板）上に膜厚 $500\ \text{nm}$ の透明導電膜を形成し、透明導電性基板を得た。形成した膜中の Al 含有量は 2.3 重量%であった。

スパッタリング装置：キャノンアネルバ製 「E-200S」

スパッタ方式：DCマグネトロンスパッタリング

磁界強度：1000 Gauss（ターゲット直上、水平成分）

基板温度：250℃

到達真空度： 5×10^{-5} Pa

スパッタリングガス：Ar

スパッタリングガス圧：0.5 Pa

DCパワー：300 W

[0281] 得られた透明導電性基板上の透明導電膜の比抵抗は $4.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $8.4 \Omega / \square$ であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（380 nm～780 nm）で平均89%、赤外領域（780 nm～2700 nm）で平均50%であった。

得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の2.1倍であり、耐湿性に劣ることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の2.0倍であり、耐熱性に劣ることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬後には膜は完全に溶解し、消失していた。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、膜は完全に溶解し、消失していた。

[0282] 以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗ではあるが、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）には劣る透明導電膜であることが明らかである。

[0283] （実施例38）

酸化亜鉛（ZnO、キシダ化学（株）製）、酸化ガリウム（Ga₂O₃、住友化学（株）製）、および酸化チタン（Ti₂O₃、（株）高純度化学研究所製）を、亜鉛元素とガリウム元素とチタン元素の元素数比が96.5 : 0.5 :

3. 0となるように秤量し、ポリプロピレン製の容器に入れ、更に2mmφジルコニア製ボールと混合溶媒としてエタノールを入れた。これをボールミルにより混合し、混合粉末を得た。

混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を金型に入れ、40MPaの圧力で加圧し、円盤型の成形体を得た。これを電気炉に入れ、Ar雰囲気中、1300℃で加熱処理を行い、焼結体を得た。この焼結体の相対密度を焼結体のサイズから算出したところ96.8%であった。なお、相対密度は、実施例36と同様にして求めている。得られた焼結体に研削、表面研磨を施し、50.8mmφ、厚さ3mmの焼結体を得た。

[0284] 得られた焼結体を、銅板をバックングプレートとして用い、インジウム半田を用いてボンディングし、スパッタリングターゲットを得た。

得られたスパッタリングターゲットを用い、スパッタリングにより成膜を行った。スパッタ条件は以下のとおりであり、厚さ約500nmの薄膜を得た。

ターゲット寸法 : 50.8mmφ 3mm厚

スパッタリング装置 : キャノンアネルバ製 「E-200S」

スパッタ方式 : DCマグネトロンスパッタリング

到達真空度 : 2.0×10^{-4} Pa

Ar圧力 : 0.5 Pa

基板温度 : 250℃

スパッタ電力 : 30W

使用基板 : ソーダライムガラス (50.8mm×50.8mm×0.5mm)

[0285] 得られた薄膜を2倍希釈した塩酸に溶解させ、ICP-AES (サーモサイエンティフィック社製「Thermo-6500」)により薄膜組成を測定したところ、ターゲット組成とほぼ等しい組成の薄膜が得られていた。

また、この透明導電膜について、X線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を

行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーブ状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた薄膜のシート抵抗を四探針法（三菱化学（株）製、ロレスタ）で、膜厚をTencor社製「Alpha-Step IQ」を用いて測定し、抵抗率を算出したところ、 $4.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。表面抵抗は $8.2 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（380 nm～780 nm）で平均89%、赤外領域（780 nm～2700 nm）で平均59%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（380 nm～780 nm）における透過率は平均94%であり、赤外領域（780 nm～2700 nm）における透過率は平均94%であった。

[0286] 得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

[0287] 以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。また、耐アルカリ性、耐酸性に優れていることから、パターニングの際には適当なエッチングレートをも有することが推測される。

[0288] (実施例 39)

酸化亜鉛 (ZnO 、キシダ化学 (株) 製)、酸化ガリウム (Ga_2O_3 、住友化学 (株) 製)、および酸化チタン (Ti_2O_3 、(株) 高純度化学研究所製) を、亜鉛元素とガリウム元素とチタン元素の元素数比が 94.5 : 0.5 : 5.0 となるように秤量し、ポリプロピレン製の容器に入れ、更に 2 mm ϕ ジルコニア製ボールと混合溶媒としてエタノールを入れた。これをボールミルにより混合し、混合粉末を得た。

混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を金型に入れ、40 MPa の圧力で加圧し、円盤型の成形体を得た。これを電気炉に入れ、Ar 雰囲気中で 1300°C で加熱処理を行い、焼結体を得た。この焼結体の相対密度を焼結体のサイズから算出したところ 94.6% であった。なお、相対密度は、実施例 36 と同様にして求めている。得られた焼結体に研削、表面研磨を施し、50.8 mm ϕ 、厚さ 3 mm の焼結体を得た。

[0289] 得られた焼結体を、銅板をバックングプレートとして用い、インジウム半田を用いてボンディングし、スパッタリングターゲットを得た。

得られたスパッタリングターゲットを用い、スパッタリングにより成膜を行った。スパッタ条件は以下のとおりであり、厚さ約 500 nm の薄膜を得た。

ターゲット寸法 : 50.8 mm ϕ 3 mm 厚

スパッタリング装置 : キャノンアネルバ製 「E-200S」

スパッタ方式 : DC マグネトロンスパッタリング

到達真空度 : 2.0×10^{-4} Pa

Ar 圧力 : 0.5 Pa

基板温度 : 250°C

スパッタ電力 : 30 W

使用基板 : ソーダライムガラス (50.8 mm $\times$ 50.8 mm $\times$ 0.5 mm)

[0290] 得られた薄膜を 2 倍希釈した塩酸に溶解させ、ICP-AES (サーモサ

イエンティフィック社製「Thermo-6500」)により薄膜組成を測定したところ、ターゲット組成とほぼ等しい組成の薄膜が得られていた。

また、この透明導電膜について、X線回折装置(理学電機(株)製「RINT2000」)を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー(TEM-EDX)を用いて亜鉛へのチタンのドーブ状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた薄膜のシート抵抗を四探針法(三菱化学(株)製、ロレスタ)で、膜厚をTencor社製「Alpha-Step IQ」を用いて測定し、抵抗率を算出したところ、 $4.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。表面抵抗は $9.2 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域(380nm~780nm)で平均89%、赤外領域(780nm~2700nm)で平均59%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域(380nm~780nm)における透過率は平均94%であり、赤外領域(780nm~2700nm)における透過率は平均94%であった。

[0291] 得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

[0292] 以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であ

るとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。また、耐アルカリ性、耐酸性に優れていることから、パターニングの際には適当なエッチングレートを有することが推測される。

[0293] （実施例 40）

酸化亜鉛（ ZnO 、キシダ化学（株）製）、酸化ガリウム（ Ga_2O_3 、住友化学（株）製）、および酸化チタン（ Ti_2O_3 、（株）高純度化学研究所製）を、亜鉛元素とガリウム元素とチタン元素の元素数比が 9 2 . 5 : 0 . 5 : 7 . 0 となるように秤量し、ポリプロピレン製の容器に入れ、更に 2 mm ϕ ジルコニア製ボールと混合溶媒としてエタノールを入れた。これをボールミルにより混合し、混合粉末を得た。

混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を金型に入れ、4 0 M P a の圧力で加圧し、円盤型の成形体を得た。これを電気炉に入れ、 Ar 雰囲気で 1 3 0 0 $^{\circ}\text{C}$ で加熱処理を行い、焼結体を得た。この焼結体の相対密度を焼結体のサイズから算出したところ 9 3 . 9 % であった。なお、相対密度は、実施例 3 6 と同様にして求めている。得られた焼結体に研削、表面研磨を施し、5 0 . 8 mm ϕ 、厚さ 3 mm の焼結体を得た。

[0294] 得られた焼結体を、銅板をバックングプレートとして用い、インジウム半田を用いてボンディングし、スパッタリングターゲットを得た。

得られたスパッタリングターゲットを用い、スパッタリングにより成膜を行った。スパッタ条件は以下のとおりであり、厚さ約 5 0 0 nm の薄膜を得た。

ターゲット寸法 : 5 0 . 8 mm ϕ 3 mm 厚

スパッタリング装置 : キヤノンアネルバ製 「E-200S」

スパッタ方式 : DC マグネトロンスパッタリング

到達真空度 : $2 . 0 \times 10^{-4}$ P a

Ar 圧力 : 0 . 5 P a

基板温度 : 2 5 0 $^{\circ}\text{C}$

スパッタ電力 : 30W

使用基板 : ソーダライムガラス (50.8mm×50.8mm×0.5mm)

[0295] 得られた薄膜を2倍希釈した塩酸に溶解させ、ICP-AES (サーモサイエンティフィック社製「Thermo-6500」)により薄膜組成を測定したところ、ターゲット組成とほぼ等しい組成の薄膜が得られていた。

また、この透明導電膜について、X線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー (TEM-EDX) を用いて亜鉛へのチタンのドーブ状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた薄膜のシート抵抗を四探針法 (三菱化学 (株) 製、ロレスタ) で、膜厚をTencor社製「Alpha-Step IQ」を用いて測定し、抵抗率を算出したところ、 $5.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。表面抵抗は $11.0 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 (380nm~780nm) で平均89%、赤外領域 (780nm~2700nm) で平均59%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域 (380nm~780nm) における透過率は平均94%であり、赤外領域 (780nm~2700nm) における透過率は平均94%であった。

[0296] 得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜

質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

[0297] 以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。また、耐アルカリ性、耐酸性に優れていることから、パターニングの際には適当なエッチングレートをも有することが推測される。

[0298] （実施例 4 1）

酸化亜鉛（ZnO、キシダ化学（株）製）、酸化ガリウム（Ga₂O₃、住友化学（株）製）、および酸化チタン（TiO₂（II）、（株）高純度化学研究所製）を、亜鉛元素とガリウム元素とチタン元素の元素数比が 96.5 : 0.5 : 3.0 となるように秤量し、ポリプロピレン製の容器に入れ、更に 2 mmφ ジルコニア製ボールと混合溶媒としてエタノールを入れた。これをボールミルにより混合し、混合粉末を得た。

混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を金型に入れ、40 MPa の圧力で加圧し、円盤型の成形体を得た。これを電気炉に入れ、Ar 雰囲気中で 1300℃ で加熱処理を行い、焼結体を得た。この焼結体の相対密度を焼結体のサイズから算出したところ 96.7% であった。なお、相対密度は、実施例 36 と同様にして求めている。得られた焼結体に研削、表面研磨を施し、50.8 mmφ、厚さ 3 mm の焼結体を得た。

[0299] 得られた焼結体を、銅板をバックングプレートとして用い、インジウム半田を用いてボンディングし、スパッタリングターゲットを得た。

得られたスパッタリングターゲットを用い、スパッタリングにより成膜を行った。スパッタ条件は以下のとおりであり、厚さ約 500 nm の薄膜を得た。

ターゲット寸法 : 50.8 mmφ 3 mm 厚

スパッタリング装置 : キヤノンアネルバ製 「E-200S」

スパッタ方式 : DCマグネトロンスパッタリング

到達真空度 : 2.0×10^{-4} Pa

Ar 圧力 : 0.5 Pa

基板温度 : 250°C

スパッタ電力 : 30W

使用基板 : ソーダライムガラス (50.8 mm × 50.8 mm × 0.5 mm)

[0300] 得られた薄膜を2倍希釈した塩酸に溶解させ、ICP-AES (サーモサイエンティフィック社製「Thermo-6500」)により薄膜組成を測定したところ、ターゲット組成とほぼ等しい組成の薄膜が得られていた。

また、この透明導電膜について、X線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー (TEM-EDX) を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた薄膜のシート抵抗を四探針法 (三菱化学 (株) 製、ロレスタ) で、膜厚をTencor社製「Alpha-Step IQ」を用いて測定し、抵抗率を算出したところ、 $3.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。表面抵抗は $7.8 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 (380 nm ~ 780 nm) で平均89%、赤外領域 (780 nm ~ 2700 nm) で平均59%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域 (380 nm ~ 780 nm) における透過率は平均94%であり、赤外領域 (780 nm ~ 2700 nm) における透過率は平均94%であった。

[0301] 得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわか

った。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.2 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

[0302] 以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。また、耐アルカリ性、耐酸性に優れていることから、パターニングの際には適当なエッチングレートをも有することが推測される。

[0303] （実施例 42）

酸化亜鉛（ZnO、キシダ化学（株）製）、酸化ガリウム（Ga₂O₃、住友化学（株）製）、および酸化チタン（TiO₂（II）、（株）高純度化学研究所製）を、亜鉛元素とガリウム元素とチタン元素の元素数比が 94.5 : 0.5 : 5.0 となるように秤量し、ポリプロピレン製の容器に入れ、更に 2 mmφ ジルコニア製ボールと混合溶媒としてエタノールを入れた。これをボールミルにより混合し、混合粉末を得た。

混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を金型に入れ、40 MPa の圧力で加圧し、円盤型の成形体を得た。これを電気炉に入れ、Ar 雰囲気中で 1300℃ で加熱処理を行い、焼結体を得た。この焼結体の相対密度を焼結体のサイズから算出したところ 94.5% であった。なお、相対密度は、実施例 36 と同様にして求めている。得られた焼結体に研削、表面研磨を施し、50.8 mmφ、厚さ 3 mm の焼結体を得た。

[0304] 得られた焼結体を、銅板をバックングプレートとして用い、インジウム半田を用いてボンディングし、スパッタリングターゲットを得た。

得られたスパッタリングターゲットを用い、スパッタリングにより成膜を行った。スパッタ条件は以下のとおりであり、厚さ約500 nmの薄膜を得た。

ターゲット寸法 : 50.8 mm ϕ 3 mm厚

スパッタリング装置 : キヤノンアネルバ製 「E-200S」

スパッタ方式 : DCマグネトロンスパッタリング

到達真空度 : 2.0×10^{-4} Pa

Ar 圧力 : 0.5 Pa

基板温度 : 250°C

スパッタ電力 : 30 W

使用基板 : ソーダライムガラス (50.8 mm $\times$ 50.8 mm $\times$ 0.5 mm)

[0305] 得られた薄膜を2倍希釈した塩酸に溶解させ、ICP-AES (サーモサイエンティフィック社製「Thermo-6500」)により薄膜組成を測定したところ、ターゲット組成とほぼ等しい組成の薄膜が得られていた。

また、この透明導電膜について、X線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー (TEM-EDX) を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた薄膜のシート抵抗を四探針法 (三菱化学 (株) 製、ロレスタ) で、膜厚をTencor社製「Alpha-Step IQ」を用いて測定し、抵抗率を算出したところ、 $4.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。表面抵抗は $8.8 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 (380 nm $\sim$ 780 nm) で平均89%、赤外領域 (780 nm $\sim$ 2700 nm) で平均59%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域 (380 nm $\sim$ 780 nm

）における透過率は平均 94%であり、赤外領域（780nm～2700nm）における透過率は平均 94%であった。

[0306] 得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の 1.2 倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.2 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

[0307] 以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。また、耐アルカリ性、耐酸性に優れていることから、パターニングの際には適当なエッチングレートをも有することが推測される。

[0308] （実施例 43）

酸化亜鉛（ZnO、キシダ化学（株）製）、酸化ガリウム（Ga₂O₃、住友化学（株）製）、および酸化チタン（TiO₂（II）、（株）高純度化学研究所製）を、亜鉛元素とガリウム元素とチタン元素の元素数比が 92.5 : 0.5 : 7.0 となるように秤量し、ポリプロピレン製の容器に入れ、更に 2mmφ ジルコニア製ボールと混合溶媒としてエタノールを入れた。これをボールミルにより混合し、混合粉末を得た。

混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を金型に入れ、40MPa の圧力で加圧し、円盤型の成形体を得た。これを電気炉に入れ、Ar 雰囲気中で 1300℃ で加熱処理を行い、焼結体を得た。この焼結体の相対密度を焼結体のサイズから算出したところ 94.0% であった。なお

、相対密度は、実施例 36 と同様にして求めている。得られた焼結体に研削、表面研磨を施し、50.8 mmφ、厚さ 3 mm の焼結体を得た。

[0309] 得られた焼結体を、銅板をバッキングプレートとして用い、インジウム半田を用いてボンディングし、スパッタリングターゲットを得た。

得られたスパッタリングターゲットを用い、スパッタリングにより成膜を行った。スパッタ条件は以下のとおりであり、厚さ約 500 nm の薄膜を得た。

ターゲット寸法 : 50.8 mmφ 3 mm 厚

スパッタリング装置 : キヤノンアネルバ製 「E-200S」

スパッタ方式 : DC マグネトロンスパッタリング

到達真空度 : 2.0×10^{-4} Pa

Ar 圧力 : 0.5 Pa

基板温度 : 250°C

スパッタ電力 : 30 W

使用基板 : ソーダライムガラス (50.8 mm × 50.8 mm × 0.5 mm)

[0310] 得られた薄膜を 2 倍希釈した塩酸に溶解させ、ICP-AES (サーモサイエンティフィック社製「Thermo-6500」) により薄膜組成を測定したところ、ターゲット組成とほぼ等しい組成の薄膜が得られていた。

また、この透明導電膜について、X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用した X 線回折を行うとともに、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (TEM-EDX) を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて結晶構造を調べたところ、C 軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた薄膜のシート抵抗を四探針法 (三菱化学 (株) 製、ロレスタ) で、膜厚を Tencor 社製「Alpha-Step IQ」を用いて測定し、抵抗率を算出したところ、 $5.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。表面抵抗は 10

． 6 Ω／□であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（380 nm～780 nm）で平均89％、赤外領域（780 nm～2700 nm）で平均59％であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（380 nm～780 nm）における透過率は平均94％であり、赤外領域（780 nm～2700 nm）における透過率は平均94％であった。

[0311] 得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.1倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

[0312] 以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。また、耐アルカリ性、耐酸性に優れていることから、パターニングの際には適当なエッチングレートをも有することが推測される。

[0313] （実施例44）

酸化亜鉛（ZnO、キシダ化学（株）製）、酸化ガリウム（Ga₂O₃、住友化学（株）製）、および酸化チタン（TiO₂（II）、（株）高純度化学研究所製）を、亜鉛元素とガリウム元素とチタン元素の元素数比が96.5：0.5：3.0となるように秤量し、原料粉末の混合物を得た。混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を黒鉛からなる金型（ダイ

ス)に入れ、黒鉛からなるパンチにて40MPaの圧力で真空加圧し、1000℃、4時間、加熱処理を行い円盤型の焼結体を得た。(ホットプレス焼結)

この焼結体の相対密度を焼結体のサイズから算出したところ96.3%であった。なお、相対密度は、実施例36と同様にして求めている。得られた焼結体に研削、表面研磨を施し、50.8mmφ、厚さ3mmの焼結体を得た。

[0314] 得られた焼結体を、銅板をバックングプレートとして用い、インジウム半田を用いてボンディングし、スパッタリングターゲットを得た。

得られたスパッタリングターゲットを用い、スパッタリングにより成膜を行った。スパッタ条件は以下のとおりであり、厚さ約500nmの薄膜を得た。

ターゲット寸法 : 50.8mmφ 3mm厚

スパッタリング装置 : キャノンアネルバ製「E-200S」

スパッタ方式 : DCマグネトロンスパッタリング

到達真空度 : 2.0×10^{-4} Pa

Ar圧力 : 0.5Pa

基板温度 : 250℃

スパッタ電力 : 30W

使用基板 : ソーダライムガラス(50.8mm×50.8mm×0.5mm)

[0315] 得られた薄膜を2倍希釈した塩酸に溶解させ、ICP-AES(サーモサイエンティフィック社製「Thermo-6500」)により薄膜組成を測定したところ、ターゲット組成とほぼ等しい組成の薄膜が得られていた。

また、この透明導電膜について、X線回折装置(理学電機(株)製「RINT2000」)を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー(TEM-EDX)を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕

微鏡（F E - S E M）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた薄膜のシート抵抗を四探針法（三菱化学（株）製、ロレスタ）で、膜厚をT e n c o r社製「A l p h a - S t e p I Q」を用いて測定し、抵抗率を算出したところ、 $3.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。表面抵抗は $7.8 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）で平均89%、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）で平均59%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であり、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であった。

[0316] 得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

[0317] 以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。また、耐アルカリ性、耐酸性に優れていることから、パターニングの際には適当なエッチングレートをも有することが推測される。

[0318] （実施例45）

酸化亜鉛（Z n O、キシダ化学（株）製）、酸化ガリウム（G a₂O₃、住友

化学（株）製）、および酸化チタン（TiO₂（II）、（株）高純度化学研究所製）を、亜鉛元素とガリウム元素とチタン元素の元素数比が94.5 : 0.5 : 5.0となるように秤量し、原料粉末の混合物を得た。混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を黒鉛からなる金型（ダイス）に入れ、黒鉛からなるパンチにて40 MPaの圧力で真空加圧し、1000°C、4時間、加熱処理を行い円盤型の焼結体を得た。（ホットプレス焼結）

この焼結体の相対密度を焼結体のサイズから算出したところ95.6%であった。なお、相対密度は、実施例36と同様にして求めている。得られた焼結体に研削、表面研磨を施し、50.8 mmφ、厚さ3 mmの焼結体を得た。

[0319] 得られた焼結体を、銅板をバックングプレートとして用い、インジウム半田を用いてボンディングし、スパッタリングターゲットを得た。

得られたスパッタリングターゲットを用い、スパッタリングにより成膜を行った。スパッタ条件は以下のとおりであり、厚さ約500 nmの薄膜を得た。

ターゲット寸法 : 50.8 mmφ 3 mm厚

スパッタリング装置 : キャノンアネルバ製 「E-200S」

スパッタ方式 : DCマグネトロンスパッタリング

到達真空度 : 2.0×10^{-4} Pa

Ar 圧力 : 0.5 Pa

基板温度 : 250°C

スパッタ電力 : 30 W

使用基板 : ソーダライムガラス（50.8 mm×50.8 mm×0.5 mm）

[0320] 得られた薄膜を2倍希釈した塩酸に溶解させ、ICP-AES（サーモサイエンティフィック社製「Thermo-6500」）により薄膜組成を測定したところ、ターゲット組成とほぼ等しい組成の薄膜が得られていた。

また、この透明導電膜について、X線回折装置（理学電機（株）製「R I N T 2 0 0 0」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（T E M - E D X）を用いて亜鉛へのチタンのドーブ状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（F E - S E M）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた薄膜のシート抵抗を四探針法（三菱化学（株）製、ロレスタ）で、膜厚をT e n c o r社製「A l p h a - S t e p I Q」を用いて測定し、抵抗率を算出したところ、 $4.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。表面抵抗は $8.8 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）で平均89%、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）で平均59%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であり、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であった。

[0321] 得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

[0322] 以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。また、耐アルカリ性、耐

酸性に優れていることから、パターニングの際には適当なエッチングレート
を有することが推測される。

[0323] (実施例 46)

酸化亜鉛 (ZnO 、キシダ化学 (株) 製)、酸化アルミニウム (Al_2O_3 、
住友化学 (株) 製)、および酸化チタン (Ti_2O_3 、(株) 高純度化学研究所
製) を、亜鉛元素とアルミニウム元素とチタン元素の元素数比が 96.5 :
0.5 : 3.0 となるように秤量し、ポリプロピレン製の容器に入れ、更に
2 mm ϕ ジルコニア製ボールと混合溶媒としてエタノールを入れた。これを
ボールミルにより混合し、混合粉末を得た。

混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を金型に入
れ、40 MPa の圧力で加圧し、円盤型の成形体を得た。これを電気炉に入
れ、Ar 雰囲気中で 1300°C で加熱処理を行い、焼結体を得た。この焼結体
の相対密度を焼結体のサイズから算出したところ 96.9% であった。なお
、相対密度は、下記の式から求めている。得られた焼結体に研削、表面研磨
を施し、50.8 mm ϕ 、厚さ 3 mm の焼結体を得た。

$$\text{相対密度} = 100 \times [(\text{焼結体の密度}) / (\text{理論密度})]$$

但し、理論密度 = (酸化亜鉛の単体密度 $\times$ 混合重量比 + 酸化アルミニウム
の単体密度 $\times$ 混合重量比 + 酸化チタンの単体密度 $\times$ 混合重量比)

[0324] 得られた焼結体を、銅板をバックングプレートとして用い、インジウム半
田を用いてボンディングし、スパッタリングターゲットを得た。

得られたスパッタリングターゲットを用い、スパッタリングにより成膜を
行った。スパッタ条件は以下のとおりであり、厚さ約 500 nm の薄膜を得
た。

ターゲット寸法 : 50.8 mm ϕ 3 mm 厚

スパッタリング装置 : キヤノンアネルバ製 「E-200S」

スパッタ方式 : DC マグネトロンスパッタリング

到達真空度 : 2.0×10^{-4} Pa

Ar 圧力 : 0.5 Pa

基板温度 : 250°C

スパッタ電力 : 30W

使用基板 : ソーダライムガラス (50.8mm×50.8mm×0.5mm)

[0325] 得られた薄膜を2倍希釈した塩酸に溶解させ、ICP-AES (サーモサイエンティフィック社製「Thermo-6500」)により薄膜組成を測定したところ、ターゲット組成とほぼ等しい組成の薄膜が得られていた。

また、この透明導電膜について、X線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー (TEM-EDX) を用いて亜鉛へのチタンのドーブ状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた薄膜のシート抵抗を四探針法 (三菱化学 (株) 製、ロレスタ) で、膜厚をTencor社製「Alpha-Step IQ」を用いて測定し、抵抗率を算出したところ、 $4.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。表面抵抗は $8.2 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 (380nm~780nm) で平均89%、赤外領域 (780nm~2700nm) で平均59%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域 (380nm~780nm) における透過率は平均94%であり、赤外領域 (780nm~2700nm) における透過率は平均94%であった。

[0326] 得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜

質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

[0327] 以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。また、耐アルカリ性、耐酸性に優れていることから、パターニングの際には適当なエッチングレートをも有することが推測される。

[0328] （実施例 47）

酸化亜鉛（ ZnO 、キシダ化学（株）製）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 、住友化学（株）製）、および酸化チタン（ Ti_2O_3 、（株）高純度化学研究所製）を、亜鉛元素とアルミニウム元素とチタン元素の元素数比が 94.5 : 0.5 : 5.0 となるように秤量し、ポリプロピレン製の容器に入れ、更に 2mmφジルコニア製ボールと混合溶媒としてエタノールを入れた。これをボールミルにより混合し、混合粉末を得た。

混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を金型に入れ、40MPaの圧力で加圧し、円盤型の成形体を得た。これを電気炉に入れ、Ar 雰囲気中で 1300℃で加熱処理を行い、焼結体を得た。この焼結体の相対密度を焼結体のサイズから算出したところ 94.8%であった。なお、相対密度は、実施例 46 と同様にして求めている。得られた焼結体に研削、表面研磨を施し、50.8mmφ、厚さ 3mmの焼結体を得た。

[0329] 得られた焼結体を、銅板をバックングプレートとして用い、インジウム半田を用いてボンディングし、スパッタリングターゲットを得た。

得られたスパッタリングターゲットを用い、スパッタリングにより成膜を行った。スパッタ条件は以下のとおりであり、厚さ約 500nmの薄膜を得た。

ターゲット寸法 : 50.8mmφ 3mm厚

スパッタリング装置 : キヤノンアネルバ製 「E-200S」

スパッタ方式 : DCマグネトロンスパッタリング

到達真空度 : 2.0×10^{-4} Pa

Ar 圧力 : 0.5 Pa

基板温度 : 250°C

スパッタ電力 : 30 W

使用基板 : ソーダライムガラス (50.8 mm × 50.8 mm × 0.5 mm)

[0330] 得られた薄膜を2倍希釈した塩酸に溶解させ、ICP-AES (サーモサイエンティフィック社製「Thermo-6500」)により薄膜組成を測定したところ、ターゲット組成とほぼ等しい組成の薄膜が得られていた。

また、この透明導電膜について、X線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー (TEM-EDX) を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた薄膜のシート抵抗を四探針法 (三菱化学 (株) 製、ロレスタ) で、膜厚をTencor社製「Alpha-Step IQ」を用いて測定し、抵抗率を算出したところ、 $4.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。表面抵抗は $9.2 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 (380 nm ~ 780 nm) で平均89%、赤外領域 (780 nm ~ 2700 nm) で平均59%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域 (380 nm ~ 780 nm) における透過率は平均94%であり、赤外領域 (780 nm ~ 2700 nm) における透過率は平均94%であった。

[0331] 得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわか

った。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.2 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

[0332] 以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。また、耐アルカリ性、耐酸性に優れていることから、パターニングの際には適当なエッチングレートをも有することが推測される。

[0333] （実施例 48）

酸化亜鉛（ ZnO 、キシダ化学（株）製）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 、住友化学（株）製）、および酸化チタン（ Ti_2O_3 、（株）高純度化学研究所製）を、亜鉛元素とアルミニウム元素とチタン元素の元素数比が 9.2 : 5 : 0.5 : 7.0 となるように秤量し、ポリプロピレン製の容器に入れ、更に 2 mm ϕ ジルコニア製ボールと混合溶媒としてエタノールを入れた。これをボールミルにより混合し、混合粉末を得た。

混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を金型に入れ、40 MPa の圧力で加圧し、円盤型の成形体を得た。これを電気炉に入れ、 Ar 雰囲気中で 1300℃ で加熱処理を行い、焼結体を得た。この焼結体の相対密度を焼結体のサイズから算出したところ 94.2% であった。なお、相対密度は、実施例 46 と同様にして求めている。得られた焼結体に研削、表面研磨を施し、50.8 mm ϕ 、厚さ 3 mm の焼結体を得た。

[0334] 得られた焼結体を、銅板をバックングプレートとして用い、インジウム半田を用いてボンディングし、スパッタリングターゲットを得た。

得られたスパッタリングターゲットを用い、スパッタリングにより成膜を行った。スパッタ条件は以下のとおりであり、厚さ約500 nmの薄膜を得た。

ターゲット寸法 : 50.8 mm ϕ 3 mm厚

スパッタリング装置 : キヤノンアネルバ製 「E-200S」

スパッタ方式 : DCマグネトロンスパッタリング

到達真空度 : 2.0×10^{-4} Pa

Ar 圧力 : 0.5 Pa

基板温度 : 250°C

スパッタ電力 : 30 W

使用基板 : ソーダライムガラス (50.8 mm $\times$ 50.8 mm $\times$ 0.5 mm)

[0335] 得られた薄膜を2倍希釈した塩酸に溶解させ、ICP-AES (サーモサイエンティフィック社製「Thermo-6500」) により薄膜組成を測定したところ、ターゲット組成とほぼ等しい組成の薄膜が得られていた。

また、この透明導電膜について、X線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー (TEM-EDX) を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた薄膜のシート抵抗を四探針法 (三菱化学 (株) 製、ロレスタ) で、膜厚をTencor社製「Alpha-Step IQ」を用いて測定し、抵抗率を算出したところ、 $5.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。表面抵抗は $11.0 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 (380 nm $\sim$ 780 nm) で平均89%、赤外領域 (780 nm $\sim$ 2700 nm) で平均59%であ

った。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（ $380\text{ nm} \sim 780\text{ nm}$ ）における透過率は平均 94% であり、赤外領域（ $780\text{ nm} \sim 2700\text{ nm}$ ）における透過率は平均 94% であった。

[0336] 得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の 1.2 倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の 1.2 倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

[0337] 以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。また、耐アルカリ性、耐酸性に優れていることから、パターニングの際には適当なエッチングレートをも有することが推測される。

[0338] （実施例49）

酸化亜鉛（ ZnO 、キシダ化学（株）製）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 、住友化学（株）製）、および酸化チタン（ TiO_2 （II）、（株）高純度化学研究所製）を、亜鉛元素とアルミニウム元素とチタン元素の元素数比が $96.5 : 0.5 : 3.0$ となるように秤量し、ポリプロピレン製の容器に入れ、更に 2 mm φジルコニア製ボールと混合溶媒としてエタノールを入れた。これをボールミルにより混合し、混合粉末を得た。

混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を金型に入れ、 40 MPa の圧力で加圧し、円盤型の成形体を得た。これを電気炉に入れ、 Ar 雰囲気中で 1300°C で加熱処理を行い、焼結体を得た。この焼結体

の相対密度を焼結体のサイズから算出したところ96.8%であった。なお、相対密度は、実施例46と同様にして求めている。得られた焼結体に研削、表面研磨を施し、50.8mmφ、厚さ3mmの焼結体を得た。

[0339] 得られた焼結体を、銅板をバッキングプレートとして用い、インジウム半田を用いてボンディングし、スパッタリングターゲットを得た。

得られたスパッタリングターゲットを用い、スパッタリングにより成膜を行った。スパッタ条件は以下のとおりであり、厚さ約500nmの薄膜を得た。

ターゲット寸法 : 50.8mmφ 3mm厚

スパッタリング装置 : キヤノンアネルバ製 「E-200S」

スパッタ方式 : DCマグネトロンスパッタリング

到達真空度 : 2.0×10^{-4} Pa

Ar 圧力 : 0.5 Pa

基板温度 : 250°C

スパッタ電力 : 30W

使用基板 : ソーダライムガラス (50.8mm×50.8mm×0.5mm)

[0340] 得られた薄膜を2倍希釈した塩酸に溶解させ、ICP-AES (サーモサイエンティフィック社製「Thermo-6500」) により薄膜組成を測定したところ、ターゲット組成とほぼ等しい組成の薄膜が得られていた。

また、この透明導電膜について、X線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー (TEM-EDX) を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた薄膜のシート抵抗を四探針法 (三菱化学 (株) 製、ロレスタ) で、膜厚をTencor社製「Alpha-Step IQ」を用いて測定し、

抵抗率を算出したところ、 $3.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。表面抵抗は $7.8 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）で平均89%、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）で平均59%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であり、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であった。

[0341] 得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

[0342] 以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。また、耐アルカリ性、耐酸性に優れていることから、パターニングの際には適当なエッチングレートをも有することが推測される。

[0343] （実施例50）

酸化亜鉛（ ZnO 、キシダ化学（株）製）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 、住友化学（株）製）、および酸化チタン（ TiO_2 （II）、（株）高純度化学研究所製）を、亜鉛元素とアルミニウム元素とチタン元素の元素数比が94.5 : 0.5 : 5.0となるように秤量し、ポリプロピレン製の容器に入れ、更に2mmφジルコニア製ボールと混合溶媒としてエタノールを入れた。

これをボールミルにより混合し、混合粉末を得た。

混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を金型に入れ、40 MPaの圧力で加圧し、円盤型の成形体を得た。これを電気炉に入れ、Ar雰囲気中で1300℃で加熱処理を行い、焼結体を得た。この焼結体の相対密度を焼結体のサイズから算出したところ94.7%であった。なお、相対密度は、実施例46と同様に求めている。得られた焼結体に研削、表面研磨を施し、50.8 mmφ、厚さ3 mmの焼結体を得た。

[0344] 得られた焼結体を、銅板をバックングプレートとして用い、インジウム半田を用いてボンディングし、スパッタリングターゲットを得た。

得られたスパッタリングターゲットを用い、スパッタリングにより成膜を行った。スパッタ条件は以下のとおりであり、厚さ約500 nmの薄膜を得た。

ターゲット寸法 : 50.8 mmφ 3 mm厚

スパッタリング装置 : キャノンアネルバ製 「E-200S」

スパッタ方式 : DCマグネトロンスパッタリング

到達真空度 : 2.0×10^{-4} Pa

Ar圧力 : 0.5 Pa

基板温度 : 250℃

スパッタ電力 : 30 W

使用基板 : ソーダライムガラス (50.8 mm×50.8 mm×0.5 mm)

[0345] 得られた薄膜を2倍希釈した塩酸に溶解させ、ICP-AES (サーモサイエンティフィック社製「Thermo-6500」)により薄膜組成を測定したところ、ターゲット組成とほぼ等しい組成の薄膜が得られていた。

また、この透明導電膜について、X線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」)を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー (TEM-EDX)を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕

微鏡（F E - S E M）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた薄膜のシート抵抗を四探針法（三菱化学（株）製、ロレスタ）で、膜厚をT e n c o r社製「A l p h a - S t e p I Q」を用いて測定し、抵抗率を算出したところ、 $4.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。表面抵抗は $8.8 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）で平均89%、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）で平均59%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であり、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であった。

[0346] 得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

[0347] 以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。また、耐アルカリ性、耐酸性に優れていることから、パターニングの際には適当なエッチングレートをも有することが推測される。

[0348] （実施例51）

酸化亜鉛（Z n O、キシダ化学（株）製）、酸化アルミニウム（A l ₂ O ₃、

住友化学（株）製）、および酸化チタン（ TiO_2 （II）、（株）高純度化学研究所製）を、亜鉛元素とアルミニウム元素とチタン元素の元素数比が $9.2 : 5.0 : 5.7 : 0$ となるように秤量し、ポリプロピレン製の容器に入れ、更に 2 mm φジルコニア製ボールと混合溶媒としてエタノールを入れた。これをボールミルにより混合し、混合粉末を得た。

混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を金型に入れ、 40 MPa の圧力で加圧し、円盤型の成形体を得た。これを電気炉に入れ、 Ar 雰囲気で 1300°C で加熱処理を行い、焼結体を得た。この焼結体の相対密度を焼結体のサイズから算出したところ 94.2% であった。なお、相対密度は、実施例46と同様にして求めている。得られた焼結体に研削、表面研磨を施し、 50.8 mm φ、厚さ 3 mm の焼結体を得た。

[0349] 得られた焼結体を、銅板をバックングプレートとして用い、インジウム半田を用いてボンディングし、スパッタリングターゲットを得た。

得られたスパッタリングターゲットを用い、スパッタリングにより成膜を行った。スパッタ条件は以下のとおりであり、厚さ約 500 nm の薄膜を得た。

ターゲット寸法 : 50.8 mm φ 3 mm 厚

スパッタリング装置 : キャノンアネルバ製 「E-200S」

スパッタ方式 : DCマグネトロンスパッタリング

到達真空度 : $2.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$

Ar 圧力 : 0.5 Pa

基板温度 : 250°C

スパッタ電力 : 30 W

使用基板 : ソーダライムガラス ($50.8\text{ mm} \times 50.8\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$)

[0350] 得られた薄膜を2倍希釈した塩酸に溶解させ、ICP-AES（サーモサイエンティフィック社製「Thermo-6500」）により薄膜組成を測定したところ、ターゲット組成とほぼ等しい組成の薄膜が得られていた。

また、この透明導電膜について、X線回折装置（理学電機（株）製「R I N T 2 0 0 0」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（T E M - E D X）を用いて亜鉛へのチタンのドーブ状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（F E - S E M）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた薄膜のシート抵抗を四探針法（三菱化学（株）製、ロレスタ）で、膜厚をT e n c o r社製「A l p h a - S t e p I Q」を用いて測定し、抵抗率を算出したところ、 $5.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。表面抵抗は $11.0 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）で平均89%、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）で平均59%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であり、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であった。

[0351] 得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.1倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

[0352] 以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも

兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。また、耐アルカリ性、耐酸性に優れていることから、パターニングの際には適当なエッチングレートを有することが推測される。

[0353] (実施例 5 2)

酸化亜鉛 (ZnO 、キシダ化学 (株) 製)、酸化アルミニウム (Al_2O_3 、住友化学 (株) 製)、および酸化チタン (TiO_2 (II)、(株) 高純度化学研究所製) を、亜鉛元素とアルミニウム元素とチタン元素の元素数比が 9 6 . 5 : 0 . 5 : 3 . 0 となるように秤量し、原料粉末の混合物を得た。混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を黒鉛からなる金型 (ダイス) に入れ、黒鉛からなるパンチにて 4 0 MP a の圧力で真空加圧し、1 0 0 0 °C、4 時間、加熱処理を行い円盤型の焼結体を得た。(ホットプレス焼結)

この焼結体の相対密度を焼結体のサイズから算出したところ 9 6 . 6 % であった。なお、相対密度は、実施例 4 6 と同様にして求めている。得られた焼結体に研削、表面研磨を施し、5 0 . 8 mm ϕ 、厚さ 3 mm の焼結体を得た。

[0354] 得られた焼結体を、銅板をバックングプレートとして用い、インジウム半田を用いてボンディングし、スパッタリングターゲットを得た。

得られたスパッタリングターゲットを用い、スパッタリングにより成膜を行った。スパッタ条件は以下のとおりであり、厚さ約 5 0 0 nm の薄膜を得た。

ターゲット寸法 : 5 0 . 8 mm ϕ 3 mm 厚

スパッタリング装置 : キヤノンアネルバ製 「E-2 0 0 S」

スパッタ方式 : DC マグネトロンスパッタリング

到達真空度 : $2 . 0 \times 10^{-4}$ P a

A r 圧力 : 0 . 5 P a

基板温度 : 2 5 0 °C

スパッタ電力 : 3 0 W

使用基板 : ソーダライムガラス (50.8 mm × 50.8 mm × 0.5 mm)

[0355] 得られた薄膜を2倍希釈した塩酸に溶解させ、ICP-AES (サーモサイエンティフィック社製「Thermo-6500」)により薄膜組成を測定したところ、ターゲット組成とほぼ等しい組成の薄膜が得られていた。

また、この透明導電膜について、X線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー (TEM-EDX) を用いて亜鉛へのチタンのドーブ状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた薄膜のシート抵抗を四探針法 (三菱化学 (株) 製、ロレスタ) で、膜厚をTencor社製「Alpha-Step IQ」を用いて測定し、抵抗率を算出したところ、 $3.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。表面抵抗は $7.8 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 (380 nm ~ 780 nm) で平均89%、赤外領域 (780 nm ~ 2700 nm) で平均59%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域 (380 nm ~ 780 nm) における透過率は平均94%であり、赤外領域 (780 nm ~ 2700 nm) における透過率は平均94%であった。

[0356] 得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており

溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

[0357] 以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。また、耐アルカリ性、耐酸性に優れていることから、パターニングの際には適当なエッチングレートを有することが推測される。

[0358] （実施例 53）

酸化亜鉛（ZnO、キシダ化学（株）製）、酸化アルミニウム（Al₂O₃、住友化学（株）製）、および酸化チタン（TiO₂（II）、（株）高純度化学研究所製）を、亜鉛元素とアルミニウム元素とチタン元素の元素数比が 94.5 : 0.5 : 5.0 となるように秤量し、原料粉末の混合物を得た。混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を黒鉛からなる金型（ダイス）に入れ、黒鉛からなるパンチにて 40 MPa の圧力で真空加圧し、1000℃、4 時間、加熱処理を行い円盤型の焼結体を得た。（ホットプレス焼結）

この焼結体の相対密度を焼結体のサイズから算出したところ 95.8% であった。なお、相対密度は、実施例 46 と同様にして求めている。得られた焼結体に研削、表面研磨を施し、50.8 mmφ、厚さ 3 mm の焼結体を得た。

[0359] 得られた焼結体を、銅板をバックングプレートとして用い、インジウム半田を用いてボンディングし、スパッタリングターゲットを得た。

得られたスパッタリングターゲットを用い、スパッタリングにより成膜を行った。スパッタ条件は以下のとおりであり、厚さ約 500 nm の薄膜を得た。

ターゲット寸法 : 50.8 mmφ 3 mm 厚

スパッタリング装置 : キヤノンアネルバ製 「E-200S」

スパッタ方式 : DC マグネトロンスパッタリング

到達真空度 : $2.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$

Ar 圧力 : 0.5 Pa

基板温度 : 250°C

スパッタ電力 : 30 W

使用基板 : ソーダライムガラス ($50.8 \text{ mm} \times 50.8 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$)

[0360] 得られた薄膜を2倍希釈した塩酸に溶解させ、ICP-AES（サーモサイエンティフィック社製「Thermo-6500」）により薄膜組成を測定したところ、ターゲット組成とほぼ等しい組成の薄膜が得られていた。

また、この透明導電膜について、X線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた薄膜のシート抵抗を四探針法（三菱化学（株）製、ロレスタ）で、膜厚をTencor社製「Alpha-Step IQ」を用いて測定し、抵抗率を算出したところ、 $4.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。表面抵抗は $8.8 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）で平均89%、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）で平均59%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であり、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であった。

[0361] 得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.2倍であり、耐熱性に優れる

ことがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

[0362] 以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、透明かつ低抵抗であるとともに、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）をも兼ね備えた透明導電膜であることが明らかである。また、耐アルカリ性、耐酸性に優れていることから、パターニングの際には適当なエッチングレートをも有することが推測される。

[0363] （比較例 15）

酸化亜鉛（ ZnO 、キシダ化学（株）製）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 、住友化学（株）製）、および酸化チタン（ TiO_2 （II）、（株）高純度化学研究所製）を、亜鉛元素とアルミニウム元素とチタン元素の元素数比が 90 : 0 : 7 : 0 : 3 : 0 となるように秤量し、ポリプロピレン製の容器に入れ、更に 2 mm ϕ ジルコニア製ボールと混合溶媒としてエタノールを入れた。これをボールミルにより混合し、混合粉末を得た。

混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を金型に入れ、40 MPa の圧力で加圧し、円盤型の成形体を得た。これを電気炉に入れ、 Ar 雰囲気中で 1300 °C で加熱処理を行い、焼結体を得た。この焼結体の相対密度を焼結体のサイズから算出したところ 93.0 % であった。なお、相対密度は、実施例 46 と同様にして求めている。得られた焼結体に研削、表面研磨を施し、50.8 mm ϕ 、厚さ 3 mm の焼結体を得た。

[0364] 得られた焼結体を、銅板をバックングプレートとして用い、インジウム半田を用いてボンディングし、スパッタリングターゲットを得た。

得られたスパッタリングターゲットを用い、スパッタリングにより成膜を行った。スパッタ条件は以下のとおりであり、厚さ約 500 nm の薄膜を得

た。

ターゲット寸法 : 50.8 mm Φ 3 mm厚

スパッタリング装置 : キヤノンアネルバ製 「E-200S」

スパッタ方式 : DCマグネトロンスパッタリング

到達真空度 : 2.0×10^{-4} Pa

Ar 圧力 : 0.5 Pa

基板温度 : 250°C

スパッタ電力 : 30 W

使用基板 : ソーダライムガラス (50.8 mm $\times$ 50.8 mm $\times$ 0.5 mm)

[0365] 得られた薄膜を2倍希釈した塩酸に溶解させ、ICP-AES (サーモサイエンティフィック社製「Thermo-6500」)により薄膜組成を測定したところ、ターゲット組成とほぼ等しい組成の薄膜が得られていた。

また、この透明導電膜について、X線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー (TEM-EDX) を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた薄膜のシート抵抗を四探針法 (三菱化学 (株) 製、ロレスタ) で、膜厚をTencor社製「Alpha-Step IQ」を用いて測定し、抵抗率を算出したところ、 $8.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。表面抵抗は $164 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 (380 nm $\sim$ 780 nm) で平均89%、赤外領域 (780 nm $\sim$ 2700 nm) で平均50%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域 (380 nm $\sim$ 780 nm) における透過率は平均94%であり、赤外領域 (780 nm $\sim$ 2700 nm) における透過率は平均94%であった。

[0366] 得られた透明導電性基板の耐湿性を評価したところ、耐湿試験後の表面抵抗は、耐湿試験前の表面抵抗の1.3倍であり、耐湿性に優れることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐熱性を評価したところ、耐熱試験後の表面抵抗は、耐熱試験前の表面抵抗の1.3倍であり、耐熱性に優れることがわかった。

得られた透明導電性基板の耐アルカリ性を評価したところ、浸漬前後で膜質に変化はなく耐アルカリ性に優れていることがわかった。また、得られた透明導電性基板の耐酸性を評価したところ、浸漬後、膜厚が薄くなっており溶解していたが、浸漬前後で膜質に変化はなく耐酸性に優れていることがわかった。

[0367] 以上のことから、得られた透明導電性基板上の膜は、化学的耐久性（耐熱性、耐湿性、耐アルカリ性、耐酸性）と耐アルカリ性、耐酸性に優れていることも兼ね備えた透明導電膜であるが、近赤外透過性が低く、高抵抗である。

[0368] （実施例54）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（ Ti_2O_3 ；（株）高純度化学品研究所製、純度99.99%）を原料粉末とし、これらを $Zn:Ti$ の原子数比が92:8となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。

次いで、得られた混合物を金型に入れ、一軸プレスにより成形圧500 kg/cm²にて成形し、直径30 mm、厚さ5 mmの円盤状の成形体を得た。この成形体を常圧（0.1013 MPa）のアルゴン雰囲気下、400℃で3時間アニールして、酸化物混合体（32）を得た。

得られた酸化物混合体（32）をエネルギー分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $Zn:Ti=92:8$ （ $Ti/(Zn+Ti)=0.08$ ）であった。この酸化物混合体（32）の結晶構造をX線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ ZnO ）と酸化

チタン (Ti_2O_3) の結晶相の混合物であった。

[0369] 次に、得られた酸化物混合体 (32) を $50\text{mm}\phi$ の円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてスパッタリング法により酸化亜鉛系薄膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、スパッタリング装置 (キャノンアネルバエンジニアリング (株) 製「E-200」) 内に、上記ターゲットと透明基材 (石英ガラス基板) とをそれぞれ設置し、Ar ガス (純度 99.9995% 以上、Ar 純ガス = 5N) を 12sccm で導入して、圧力 0.5Pa 、電力 75W 、基板温度 250°C の条件下でスパッタリングを行い、基板上に膜厚 500nm の酸化亜鉛系薄膜を形成した。

[0370] 形成した酸化亜鉛系薄膜中の組成 ($\text{Zn}:\text{Ti}$) について、波長分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「XRF-1700WS」) を用い蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $\text{Zn}:\text{Ti}$ (原子数比) = $92:8$ ($\text{Ti}/(\text{Zn}+\text{Ti}) = 0.08$) であった。また、この酸化亜鉛系薄膜について、X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用した X 線回折を行うとともに、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (TEM-EDX) を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて結晶構造を調べたところ、C 軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の酸化亜鉛系薄膜の比抵抗は $8.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $16.6 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 ($380\text{nm} \sim 780\text{nm}$) で平均 90% 、赤外領域 ($780\text{nm} \sim 2700\text{nm}$) で平均 65% であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域 ($380\text{nm} \sim 780\text{nm}$) における透過率は平均 94% であり、赤外領域 ($780\text{nm} \sim 2700\text{nm}$) における透過率は平均 94% であった。

[0371] 次に、形成された薄膜を 30°C の 1 質量%クエン酸水溶液に 60 秒間浸漬

させたときの膜厚の減少速度（nm／秒）を測定することにより、膜のエッチング速度を調べた。なお、膜厚は、触針式膜厚計（Tencor社製「Alpha-Step IQ」）を用いて測定した。その結果、形成された薄膜のエッチング速度は0.27 nm／秒であった。

[0372] 一般に、エッチング速度が0.5 nm／秒以下であれば十分に制御可能なレベルであり、この薄膜に対し、前記クエン酸水溶液をエッチング液として所定パターンのマスクを用いてパターニングしたところ、良好なエッチングパターンの形成が可能であった。そして、エッチングレートは容易に制御可能であり、導電性の酸化亜鉛系薄膜パターンが得られた。

[0373] （実施例55）

酸化亜鉛粉末（ZnO；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（Ti₂O₃；（株）高純度化学研究所製、純度99.99%）を原料粉末とし、これらをZn：Tiの原子数比が97：3となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。

次いで、得られた混合物を金型に入れ、一軸プレスにより成形圧500 kg／cm²にて成形し、直径30 mm、厚さ5 mmの円盤状の成形体を得た。この成形体を常圧（1.01325×10² kPa）のアルゴン雰囲気下、800℃で4時間焼結して、酸化物焼結体（33）を得た。

得られた酸化物焼結体（33）をエネルギー分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、ZnとTiの原子数比はZn：Ti=97：3（Ti／（Zn+Ti）=0.03）であった。この酸化物焼結体（33）の結晶構造をX線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ZnO）とチタン酸亜鉛（Zn₂TiO₄）の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0374] 次に、得られた酸化物焼結体（33）を50 mmφの円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてスパッタリング法により酸化亜鉛系薄膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、スパッタリング装置

(キャノンアネルバエンジニアリング(株)製「E-200」)内に、上記ターゲットと透明基材(石英ガラス基板)とをそれぞれ設置し、Arガス(純度99.9995%以上、Ar純ガス=5N)を12sccmで導入して、圧力0.5Pa、電力75W、基板温度250°Cの条件下でスパッタリングを行い、基板上に膜厚500nmの酸化亜鉛系薄膜を形成した。

[0375] 形成した酸化亜鉛系薄膜中の組成(Zn:Ti)について、波長分散型蛍光X線装置((株)島津製作所製「XRF-1700WS」)を用い蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn:Ti(原子数比)=97:3(Ti/(Zn+Ti)=0.04)であった。また、この酸化亜鉛系薄膜について、X線回折装置(理学電機(株)製「RINT2000」)を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー(TEM-EDX)を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の酸化亜鉛系薄膜の比抵抗は $4.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $8.8 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域(380nm~780nm)で平均89%、赤外領域(780nm~2700nm)で平均60%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域(380nm~780nm)における透過率は平均94%であり、赤外領域(780nm~2700nm)における透過率は平均94%であった。

[0376] 次に、形成された薄膜を30°Cの1質量%クエン酸水溶液に60秒間浸漬させたときの膜厚の減少速度(nm/秒)を測定することにより、膜のエッチング速度を調べた。なお、膜厚は、触針式膜厚計(Tencor社製「Alpha-Step IQ」)を用いて測定した。その結果、形成された薄膜のエッチング速度は0.40nm/秒であった。

[0377] 一般に、エッチング速度が 0.5 nm/秒 以下であれば十分に制御可能なレベルであり、この薄膜に対し、前記クエン酸水溶液をエッチング液として所定パターンのマスクを用いてパターニングしたところ、良好なエッチングパターンの形成が可能であった。そして、エッチングレートは容易に制御可能であり、導電性の酸化亜鉛系薄膜パターンが得られた。

[0378] (比較例 16)

酸化亜鉛粉末 (ZnO ; 和光純薬工業 (株) 製、特級) および酸化チタン粉末 (Ti_2O_3 ; (株) 高純度化学研究所製、純度 99.99%) を原料粉末とし、これらを $\text{Zn} : \text{Ti}$ の原子数比が $99 : 1$ となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。

次いで、得られた混合物を金型に入れ、一軸プレスにより成形圧 500 kg/cm^2 にて成形し、直径 30 mm 、厚さ 5 mm の円盤状の成形体を得た。この成形体を常圧 (0.1013 MPa) のアルゴン雰囲気下、 400°C で3時間アニールして、酸化物混合体 (C14) を得た。

得られた酸化物混合体 (C14) をエネルギー分散型蛍光X線装置 ((株) 島津製作所製「EDX-700L」) にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $\text{Zn} : \text{Ti} = 99 : 1$ ($\text{Ti} / (\text{Zn} + \text{Ti}) = 0.01$) であった。

[0379] 次に、得られた酸化物混合体 (C14) を $50\text{ mm}\phi$ の円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてスパッタリング法により酸化亜鉛系薄膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、スパッタリング装置 (キャノンアネルバエンジニアリング (株) 製「E-200」) 内に、上記ターゲットと透明基材 (石英ガラス基板) とをそれぞれ設置し、 Ar ガス (純度 99.9995% 以上、 Ar 純ガス $=5\text{ N}$) を 12 sccm で導入して、圧力 0.5 Pa 、電力 100 W 、基板温度 130°C の条件下でスパッタリングを行い、基板上に膜厚 200 nm の酸化亜鉛系薄膜を形成した。

[0380] 形成した酸化亜鉛系薄膜中の組成 ($\text{Zn} : \text{Ti}$) について、波長分散型蛍光X線装置 ((株) 島津製作所製「XRF-1700WS」) を用い蛍光X

線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $Zn : Ti$ （原子数比） $= 99 : 1$ （ $Ti / (Zn + Ti) = 0.01$ ）であった。また、この酸化亜鉛系薄膜について、X線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の酸化亜鉛系薄膜の比抵抗は $2.25 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ であり、表面抵抗は $112.5 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 nm \sim 780 nm$ ）で平均90%、赤外領域（ $780 nm \sim 2700 nm$ ）で平均70%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（ $380 nm \sim 780 nm$ ）における透過率は平均94%であり、赤外領域（ $780 nm \sim 2700 nm$ ）における透過率は平均94%であった。

[0381] 次に、実施例54と同様に、形成された薄膜のエッチング速度を調べたところ、 $1.2 nm / 秒$ であった。

[0382] この膜の場合、エッチング速度が $1.0 nm / 秒$ 以上であるので制御が難しく、この薄膜に対し、実施例1と同様のクエン酸水溶液をエッチング液として所定パターンのマスクを用いてパターニングしたところ、良好なエッチングパターンの形成は困難であった。

[0383] （比較例17）

酸化アルミニウムを2質量%含有した酸化亜鉛スパッタリング用ターゲットを用い、直流マグネトロンスパッタリング法により、アルミニウム原子をドーピングした酸化亜鉛薄膜を、ソーダライムガラス（厚さ $0.7 mm$ ）上に形成した。なお、スパッタリングは、成膜時の電力を75W、成膜圧力を $0.5 Pa$ 、酸素分圧を $0 Pa$ 、基板温度を室温、成膜時間を30分間として行

った。

[0384] 次に、実施例 5 4 と同様に、形成された薄膜のエッチング速度を調べたところ、 1.5 nm/秒 であった。

[0385] この膜の場合、エッチング速度が 1.0 nm/秒 以上であるので制御が難しく、この薄膜に対し、実施例 1 と同様のクエン酸水溶液をエッチング液として所定パターンのマスクを用いてパターニングしたところ、良好なエッチングパターンの形成は困難であった。

[0386] (実施例 5 6)

酸化亜鉛粉末 (ZnO ; 和光純薬工業 (株) 製、特級) および酸化チタン粉末 (TiO_2 (II); (株) 高純度化学研究所製、純度 99.99%) を原料粉末とし、これらを $\text{Zn} : \text{Ti}$ の原子数比が 92 : 8 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。

次いで、得られた混合物を金型に入れ、一軸プレスにより成形圧 500 kg/cm^2 にて成形し、直径 30 mm、厚さ 5 mm の円盤状の成形体を得た。この成形体を常圧 (0.1013 MPa) のアルゴン雰囲気下、 400°C で 3 時間アニールして、酸化物混合体 (34) を得た。

得られた酸化物混合体 (34) をエネルギー分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「EDX-700L」) にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $\text{Zn} : \text{Ti} = 92 : 8$ ($\text{Ti} / (\text{Zn} + \text{Ti}) = 0.08$) であった。この酸化物混合体 (34) の結晶構造を X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) により調べたところ、酸化亜鉛 (ZnO) と酸化チタン (Ti_2O_3) の結晶相の混合物であった。

[0387] 次に、得られた酸化物混合体 (34) を $50 \text{ mm}\phi$ の円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてスパッタリング法により酸化亜鉛系薄膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、スパッタリング装置 (キャノンアネルバエンジニアリング (株) 製「E-200」) 内に、上記ターゲットと透明基材 (石英ガラス基板) とをそれぞれ設置し、 Ar ガス (純度 99.9995% 以上、 Ar 純ガス = 5 N) を 12 sccm で導入して

、圧力 0.5 Pa 、電力 75 W 、基板温度 250°C の条件下でスパッタリングを行い、基板上に膜厚 500 nm の酸化亜鉛系薄膜を形成した。

[0388] 形成した酸化亜鉛系薄膜中の組成 ($\text{Zn}:\text{Ti}$) について、波長分散型蛍光X線装置 ((株) 島津製作所製「XRF-1700WS」) を用い蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $\text{Zn}:\text{Ti}$ (原子数比) $=92:8$ ($\text{Ti}/(\text{Zn}+\text{Ti})=0.08$) であった。また、この酸化亜鉛系薄膜について、X線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー (TEM-EDX) を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の酸化亜鉛系薄膜の比抵抗は $7.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $15.2 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域 ($380\text{ nm} \sim 780\text{ nm}$) で平均 90% 、赤外領域 ($780\text{ nm} \sim 2700\text{ nm}$) で平均 65% であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域 ($380\text{ nm} \sim 780\text{ nm}$) における透過率は平均 94% であり、赤外領域 ($780\text{ nm} \sim 2700\text{ nm}$) における透過率は平均 94% であった。

[0389] 次に、形成された薄膜を 30°C の 1 質量%クエン酸水溶液に 60 秒間浸漬させたときの膜厚の減少速度 ($\text{nm}/\text{秒}$) を測定することにより、膜のエッチング速度を調べた。なお、膜厚は、触針式膜厚計 (Tencor社製「Alpha-Step IQ」) を用いて測定した。その結果、形成された薄膜のエッチング速度は $0.27\text{ nm}/\text{秒}$ であった。

[0390] 一般に、エッチング速度が $0.5\text{ nm}/\text{秒}$ 以下であれば十分に制御可能なレベルであり、この薄膜に対し、前記クエン酸水溶液をエッチング液として所定パターンのマスクを用いてパターニングしたところ、良好なエッチング

パターンの形成が可能であった。そして、エッチングレートは容易に制御可能であり、導電性の酸化亜鉛系薄膜パターンが得られた。

[0391] (実施例 57)

酸化亜鉛粉末 (ZnO ; 和光純薬工業 (株) 製、特級) および酸化チタン粉末 (TiO_2 (II); (株) 高純度化学研究所製、純度 99.99%) を原料粉末とし、これらを $\text{Zn} : \text{Ti}$ の原子数比が 97 : 3 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。

次いで、得られた混合物を金型に入れ、一軸プレスにより成形圧 500 kg/cm^2 にて成形し、直径 30 mm、厚さ 5 mm の円盤状の成形体を得た。この成形体を常圧 ($1.01325 \times 10^2 \text{ kPa}$) のアルゴン雰囲気下、 800°C で 4 時間焼結して、酸化物焼結体 (35) を得た。

得られた酸化物焼結体 (35) をエネルギー分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「EDX-700L」) にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $\text{Zn} : \text{Ti} = 97 : 3$ ($\text{Ti} / (\text{Zn} + \text{Ti}) = 0.03$) であった。この酸化物焼結体 (35) の結晶構造を X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) により調べたところ、酸化亜鉛 (ZnO) とチタン酸亜鉛 (Zn_2TiO_4) の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0392] 次に、得られた酸化物焼結体 (35) を 50 mm ϕ の円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてスパッタリング法により酸化亜鉛系薄膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、スパッタリング装置 (キャノンアネルバエンジニアリング (株) 製「E-200」) 内に、上記ターゲットと透明基材 (石英ガラス基板) とをそれぞれ設置し、 Ar ガス (純度 99.9995% 以上、 Ar 純ガス = 5 N) を 12 sccm で導入して、圧力 0.5 Pa 、電力 75 W 、基板温度 250°C の条件下でスパッタリングを行い、基板上に膜厚 500 nm の酸化亜鉛系薄膜を形成した。

[0393] 形成した酸化亜鉛系薄膜中の組成 ($\text{Zn} : \text{Ti}$) について、波長分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「XRF-1700WS」) を用い蛍光 X

線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $Zn : Ti$ （原子数比） $= 97 : 3$ （ $Ti / (Zn + Ti) = 0.03$ ）であった。また、この酸化亜鉛系薄膜について、X線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の酸化亜鉛系薄膜の比抵抗は $4.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ であり、表面抵抗は $8.4 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 nm \sim 780 nm$ ）で平均89%、赤外領域（ $780 nm \sim 2700 nm$ ）で平均60%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（ $380 nm \sim 780 nm$ ）における透過率は平均94%であり、赤外領域（ $780 nm \sim 2700 nm$ ）における透過率は平均94%であった。

[0394] 次に、形成された薄膜を $30^\circ C$ の1質量%クエン酸水溶液に60秒間浸漬させたときの膜厚の減少速度（ $nm / 秒$ ）を測定することにより、膜のエッチング速度を調べた。なお、膜厚は、触針式膜厚計（Tencor社製「Alpha-Step IQ」）を用いて測定した。その結果、形成された薄膜のエッチング速度は $0.40 nm / 秒$ であった。

[0395] 一般に、エッチング速度が $0.5 nm / 秒$ 以下であれば十分に制御可能なレベルであり、この薄膜に対し、前記クエン酸水溶液をエッチング液として所定パターンのマスクを用いてパターニングしたところ、良好なエッチングパターンの形成が可能であった。そして、エッチングレートは容易に制御可能であり、導電性の酸化亜鉛系薄膜パターンが得られた。

[0396] （実施例58）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン

粉末 (TiO_2) ; (株) 高純度化学研究所製、純度 99.99%) を原料粉末とし、これらを $\text{Zn} : \text{Ti}$ の原子数比が 97 : 3 となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。

混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を黒鉛からなる金型 (ダイス) に入れ、黒鉛からなるパンチにて 40 MPa の圧力で真空加圧し、1000°C、4 時間、加熱処理を行い円盤型の酸化物焼結体 (36) を得た。得られた酸化物焼結体 (36) をエネルギー分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「EDX-700L」) にて分析したところ、 Zn と Ti の原子数比は $\text{Zn} : \text{Ti} = 97 : 3$ ($\text{Ti} / (\text{Zn} + \text{Ti}) = 0.03$) であった。

この酸化物焼結体 (36) の結晶構造を X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) により調べたところ、酸化亜鉛 (ZnO) とチタン酸亜鉛 (Zn_2TiO_4) の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0397] 次に、得られた酸化物焼結体 (36) を 50 mmφ の円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてスパッタリング法により酸化亜鉛系薄膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、スパッタリング装置 (キャノンアネルバエンジニアリング (株) 製「E-200」) 内に、上記ターゲットと透明基材 (石英ガラス基板) とをそれぞれ設置し、Ar ガス (純度 99.9995% 以上、Ar 純ガス = 5 N) を 12 sccm で導入して、圧力 0.5 Pa、電力 75 W、基板温度 250°C の条件下でスパッタリングを行い、基板上に膜厚 500 nm の酸化亜鉛系薄膜を形成した。

[0398] 形成した酸化亜鉛系薄膜中の組成 ($\text{Zn} : \text{Ti}$) について、波長分散型蛍光 X 線装置 ((株) 島津製作所製「XRF-1700WS」) を用い蛍光 X 線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $\text{Zn} : \text{Ti}$ (原子数比) = 97 : 3 ($\text{Ti} / (\text{Zn} + \text{Ti}) = 0.03$) であった。また、この酸化亜鉛系薄膜について、X 線回折装置 (理学電機 (株) 製「RINT2000」) を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用した X 線回折を行うととも

に、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の酸化亜鉛系薄膜の比抵抗は $4.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $8.4 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）で平均89%、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）で平均60%であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であり、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）における透過率は平均94%であった。

[0399] 次に、形成された薄膜を 30°C の1質量%クエン酸水溶液に60秒間浸漬させたときの膜厚の減少速度（ $\text{nm}/\text{秒}$ ）を測定することにより、膜のエッチング速度を調べた。なお、膜厚は、触針式膜厚計（Tencor社製「Alpha-Step IQ」）を用いて測定した。その結果、形成された薄膜のエッチング速度は $0.40 \text{ nm}/\text{秒}$ であった。

[0400] 一般に、エッチング速度が $0.5 \text{ nm}/\text{秒}$ 以下であれば十分に制御可能なレベルであり、この薄膜に対し、前記クエン酸水溶液をエッチング液として所定パターンのマスクを用いてパターニングしたところ、良好なエッチングパターンの形成が可能であった。そして、エッチングレートは容易に制御可能であり、導電性の酸化亜鉛系薄膜パターンが得られた。

[0401] （比較例18）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（ TiO_2 （II）；（株）高純度化学研究所製、純度99.99%）を原料粉末とし、これらを $\text{Zn}:\text{Ti}$ の原子数比が88:12となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。

混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を黒鉛から

なる金型（ダイス）に入れ、黒鉛からなるパンチにて40MPaの圧力で真空加圧し、1000℃、4時間、加熱処理を行い円盤型の酸化物焼結体（C15）を得た。得られた酸化物焼結体（C15）をエネルギー分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、ZnとTiの原子数比は $Zn : Ti = 88 : 12$ （ $Ti / (Zn + Ti) = 0.12$ ）であった。

この酸化物焼結体（C15）の結晶構造をX線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ZnO）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0402] 次に、得られた酸化物焼結体（C15）を50mmφの円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてスパッタリング法により酸化亜鉛系薄膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、スパッタリング装置（キャノンアネルバエンジニアリング（株）製「E-200」）内に、上記ターゲットと透明基材（石英ガラス基板）とをそれぞれ設置し、Arガス（純度99.9995%以上、Ar純ガス=5N）を12sccmで導入して、圧力0.5Pa、電力75W、基板温度250℃の条件下でスパッタリングを行い、基板上に膜厚500nmの酸化亜鉛系薄膜を形成した。

[0403] 形成した酸化亜鉛系薄膜中の組成（Zn : Ti）について、波長分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「XRF-1700WS」）を用い蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、 $Zn : Ti$ （原子数比） $= 88 : 12$ （ $Ti / (Zn + Ti) = 0.12$ ）であった。また、この酸化亜鉛系薄膜について、X線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の酸化亜鉛系薄膜の比抵抗は $2.1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $420.0 \Omega/\square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）で平均 89% 、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）で平均 60% であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（ $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）における透過率は平均 94% であり、赤外領域（ $780 \text{ nm} \sim 2700 \text{ nm}$ ）における透過率は平均 94% であった。

[0404] 次に、形成された薄膜を 30°C の 1 質量%クエン酸水溶液に 60 秒間浸漬させたときの膜厚の減少速度（ $\text{nm}/\text{秒}$ ）を測定することにより、膜のエッチング速度を調べた。なお、膜厚は、触針式膜厚計（Tencor社製「Alpha-Step IQ」）を用いて測定した。その結果、形成された薄膜のエッチング速度は $0.16 \text{ nm}/\text{秒}$ であった。

[0405] 一般に、エッチング速度が $0.5 \text{ nm}/\text{秒}$ 以下であれば十分に制御可能なレベルであり、この薄膜に対し、前記クエン酸水溶液をエッチング液として所定パターンのマスクを用いてパターニングしたところ、良好なエッチングパターンの形成が可能であった。そして、エッチングレートは容易に制御可能であり、導電性の酸化亜鉛系薄膜パターンが得られた。エッチングレートは十分制御可能であるが、抵抗が高かった。

[0406] （実施例 59）

酸化亜鉛粉末（ ZnO ；和光純薬工業（株）製、特級）および酸化チタン粉末（ TiO_2 （II）；（株）高純度化学研究所製、純度 99.99% ）を原料粉末とし、これらを $\text{Zn}:\text{Ti}$ の原子数比が $97:3$ となる割合で混合し、原料粉末の混合物を得た。

混合操作後、ボールとエタノールを除去して得られた混合粉末を黒鉛からなる金型（ダイス）に入れ、黒鉛からなるパンチにて 40 MPa の圧力で真空加圧し、 1000°C 、 4 時間、加熱処理を行い円盤型の酸化物焼結体（37）を得た。得られた酸化物焼結体（37）をエネルギー分散型蛍光 X 線装

置（（株）島津製作所製「EDX-700L」）にて分析したところ、ZnとTiの原子数比は $Zn : Ti = 97 : 3$ ($Ti / (Zn + Ti) = 0.03$)であった。

この酸化物焼結体（37）の結晶構造をX線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）により調べたところ、酸化亜鉛（ZnO）とチタン酸亜鉛（ Zn_2TiO_4 ）の結晶相の混合物であり、酸化チタンは全く存在していなかった。

[0407] 次に、得られた酸化物焼結体（37）を50mmφの円盤状に加工することにより、ターゲットを作製し、これを用いてスパッタリング法により酸化亜鉛系薄膜を成膜し、透明導電基板を得た。すなわち、スパッタリング装置（キャノンアネルバエンジニアリング（株）製「E-200」）内に、上記ターゲットと透明基材（石英ガラス基板）とをそれぞれ設置し、Arガス（純度99.9995%以上、Ar純ガス=5N）を12sccmで導入して、圧力0.5Pa、電力75W、基板温度250℃の条件下でスパッタリングを行い、基板上に膜厚500nmの酸化亜鉛系薄膜を形成した。

[0408] 形成した酸化亜鉛系薄膜中の組成（Zn : Ti）について、波長分散型蛍光X線装置（（株）島津製作所製「XRF-1700WS」）を用い蛍光X線法により検量線を用いて定量分析を行ったところ、Zn : Ti（原子数比）=97 : 3 ($Ti / (Zn + Ti) = 0.03$)であった。また、この酸化亜鉛系薄膜について、X線回折装置（理学電機（株）製「RINT2000」）を用い薄膜測定用のアタッチメントを使用したX線回折を行うとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（TEM-EDX）を用いて亜鉛へのチタンのドーピング状態を調べ、さらに電界放射型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて結晶構造を調べたところ、C軸配向したウルツ鉱型の単相であり、チタンが亜鉛に置換固溶していることがわかった。

得られた透明導電性基板上の酸化亜鉛系薄膜の比抵抗は $4.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面抵抗は $8.4 \Omega / \square$ であった。なお、透明基板上の比抵抗の分布は面内均一であった。

得られた透明導電性基板の透過率は、可視領域（ $380\text{ nm} \sim 780\text{ nm}$ ）で平均 89% 、赤外領域（ $780\text{ nm} \sim 2700\text{ nm}$ ）で平均 60% であった。なお、成膜前の石英ガラス基板の可視領域（ $380\text{ nm} \sim 780\text{ nm}$ ）における透過率は平均 94% であり、赤外領域（ $780\text{ nm} \sim 2700\text{ nm}$ ）における透過率は平均 94% であった。

[0409] 次に、形成された薄膜を 20°C の 1 mol/l の酢酸水溶液に 120 秒間浸漬させたときの膜厚の減少速度（ nm/秒 ）を測定することにより、膜のエッチング速度を調べた。なお、膜厚は、触針式膜厚計（Tencor社製「Alpha-Step IQ」）を用いて測定した。その結果、形成された薄膜のエッチング速度は 0.33 nm/秒 であった。

[0410] 一般に、エッチング速度が 0.5 nm/秒 以下であれば十分に制御可能なレベルであり、この薄膜に対し、前記クエン酸水溶液をエッチング液として所定パターンのマスクを用いてパターニングしたところ、良好なエッチングパターンの形成が可能であった。そして、エッチングレートは容易に制御可能であり、導電性の酸化亜鉛系薄膜パターンが得られた。

[0411] （比較例 19）

酸化アルミニウムを 2 質量%含有した酸化亜鉛スパッタリング用ターゲットを用い、直流マグネトロンスパッタリング法により、アルミニウム原子をドーピングした酸化亜鉛薄膜を、ソーダライムガラス（厚さ 0.7 mm ）上に形成した。なお、スパッタリングは、成膜時の電力を 75 W 、成膜圧力を 0.5 Pa 、酸素分圧を 0 Pa 、基板温度を室温、成膜時間を 30 分間として行った。

[0412] 次に、実施例 1 と同様に、形成された薄膜のエッチング速度を調べたところ、 1.5 nm/秒 であった。

次に、形成された薄膜を 20°C の 1 mol/l の酢酸水溶液に 120 秒間浸漬させたときの膜厚の減少速度（ nm/秒 ）を測定することにより、膜のエッチング速度を調べた。なお、膜厚は、触針式膜厚計（Tencor社製「Alpha-Step IQ」）を用いて測定した。その結果、形成された

薄膜のエッチング速度は2.42 nm/秒であった。

- [0413] この膜の場合、エッチング速度が1.0 nm/秒以上であるので制御が難しく、この薄膜に対し、実施例59と同様の酢酸水溶液をエッチング液として所定パターンのマスクを用いてパターンニングしたところ、良好なエッチングパターンの形成は困難であった。

請求の範囲

- [請求項1] 実質的に亜鉛、チタンおよび酸素からなり、亜鉛とチタンとの合計に対するチタンの原子数比 $Ti / (Zn + Ti)$ が 0.02 を超え 0.1 以下である酸化物焼結体。
- [請求項2] 酸化亜鉛相とチタン酸亜鉛化合物相とから構成される、請求項1に記載の酸化物焼結体。
- [請求項3] チタン酸亜鉛化合物相から構成される、請求項1に記載の酸化物焼結体。
- [請求項4] 実質的に酸化チタンの結晶相を含有しない、請求項1～3のいずれかに記載の酸化物焼結体。
- [請求項5] チタンの原子価は4価未満である、請求項1～4のいずれかに記載の酸化物焼結体。
- [請求項6] ガリウム、アルミニウム、錫、シリコン、ゲルマニウム、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素をも含有する、請求項1～5のいずれかに記載の酸化物焼結体。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の酸化物焼結体を製造する方法であって、以下の(A)および/または(B)を含む原料粉末を成形した後、得られた成形体を不活性雰囲気中、真空中または還元雰囲気あるいは不活性雰囲気中 $600^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ で焼結する方法。
- (A) 酸化チタン粉と酸化亜鉛粉との混合粉もしくは酸化チタン粉と水酸化亜鉛粉との混合粉
- (B) チタン酸亜鉛化合物粉
- [請求項8] 請求項1～6のいずれかに記載の酸化物焼結体を製造する方法であって、以下の(A)および/または(B)を含む原料粉末を成形した後、得られた成形体を大気雰囲気中または酸化雰囲気中 $600^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ で焼結し、その後さらに不活性雰囲気中、真空中または還元雰囲気中でアニール処理を施す方法。
- (A) 酸化チタン粉と酸化亜鉛粉との混合粉もしくは酸化チタン粉と

水酸化亜鉛粉との混合粉

(B) チタン酸亜鉛化合物粉

- [請求項9] 前記酸化チタン粉が、式： TiO_{2-X} ($X=0.1\sim 1$) で表される低原子価酸化チタンの粉末である、請求項7または8に記載の方法。
- [請求項10] 前記アニール処理の雰囲気は、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素、アンモニアおよび水素からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる雰囲気または真空である請求項8または9に記載の方法。
- [請求項11] 酸化亜鉛および酸化チタンからなり、亜鉛とチタンとの合計に対するチタンの原子数比 $Ti/(Zn+Ti)$ が 0.02 を超え 0.1 以下である酸化物混合体。
- [請求項12] 前記酸化チタンにおけるチタンの原子価は、4価未満である、請求項11に記載の酸化物混合体。
- [請求項13] ガリウム、アルミニウム、錫、シリコン、ゲルマニウム、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素をも含有する、請求項11または12に記載の酸化物混合体。
- [請求項14] 請求項11～13のいずれかに記載の酸化物混合体を製造する方法であって、酸化チタン粉と酸化亜鉛粉との混合粉もしくは酸化チタン粉と水酸化亜鉛粉との混合粉を含む原料粉末を成形した後、得られた成形体に大気雰囲気中、酸化雰囲気中、不活性雰囲気中、真空中または還元雰囲気中 $50^{\circ}C$ 以上 $600^{\circ}C$ 未満でアニール処理を施す方法。
- [請求項15] 前記酸化チタン粉が、式： TiO_{2-X} ($X=0.1\sim 1$) で表される低原子価酸化チタンの粉末である、請求項14に記載の方法。
- [請求項16] 前記アニール処理の雰囲気は、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素および水素からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる雰囲気または真空である、請求項14または15に記載の方法。
- [請求項17] スパッタリング法、イオンプレーティング法、パルスレーザ堆積法 (PLD法) またはエレクトロンビーム (EB) 蒸着法による成膜に用いられるターゲットであって、請求項1～6のいずれかに記載の酸

化物焼結体または請求項 11～13 のいずれかに記載の酸化物混合体を加工して得られるターゲット。

[請求項18] パルスレーザ堆積法（PLD法）、スパッタリング法、イオンプレーティング法および電子ビーム（EB）蒸着法からなる群より選ばれる 1 種により酸化亜鉛系透明導電膜を形成する方法であって、実質的に亜鉛、チタンおよび酸素からなり、亜鉛とチタンとの合計に対するチタンの原子数比 $Ti / (Zn + Ti)$ が 0.02 を超え 0.1 以下である酸化物焼結体または酸化物混合体を加工して得られるターゲットを用いる方法。

[請求項19] 前記チタンは、式 TiO_{2-x} ($x = 0.1 \sim 1$) で表される低原子価酸化チタン由来のチタンである、請求項 18 に記載の方法。

[請求項20] 前記低原子価酸化チタンは、2 価のチタンからなる酸化チタン (TiO) あるいは 3 価のチタンからなる酸化チタン (Ti_2O_3) である、請求項 19 に記載の方法。

[請求項21] 請求項 18～20 のいずれかに記載の方法により形成された、酸化亜鉛系透明導電膜。

[請求項22] 透明基材上に、請求項 21 に記載の酸化亜鉛系透明導電膜を備える透明導電性基板。

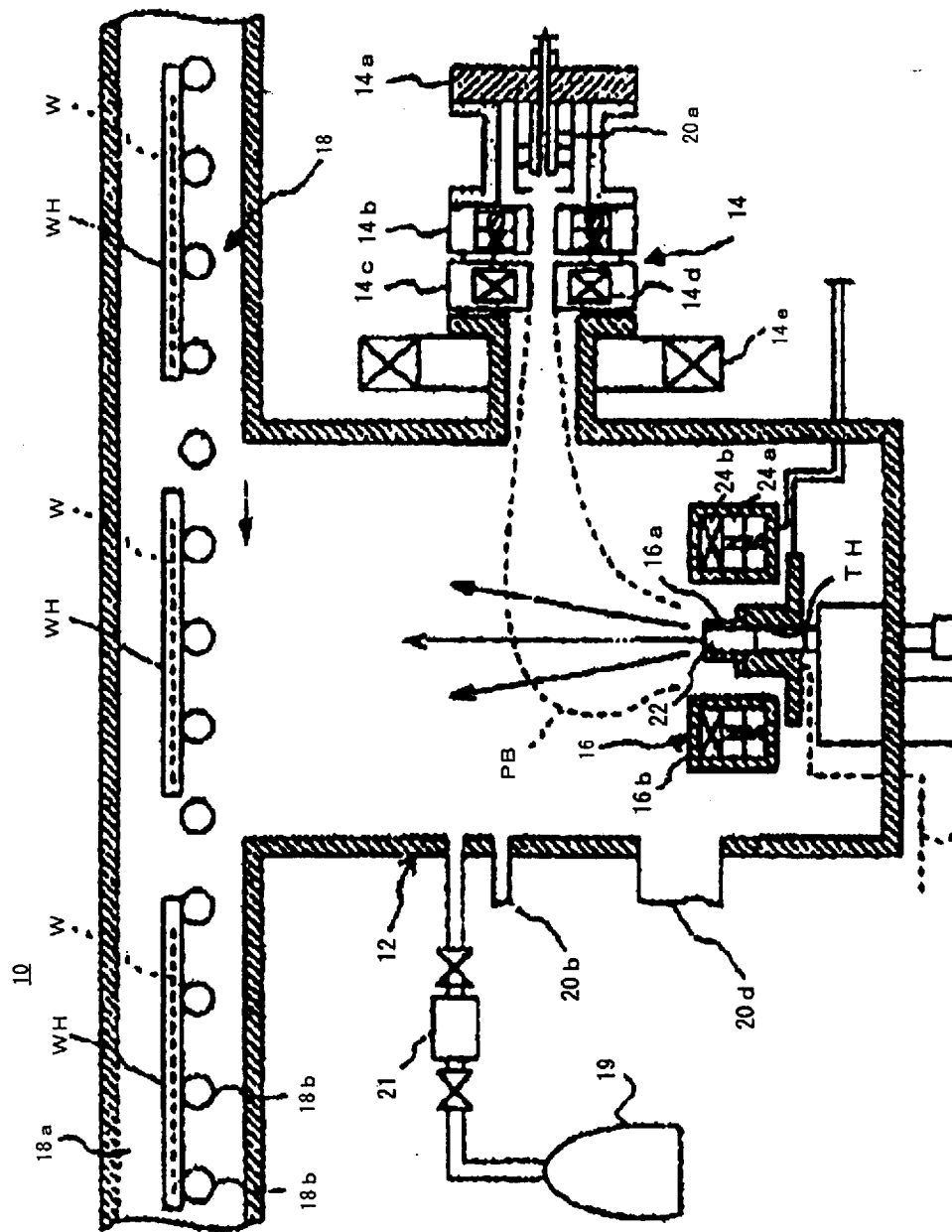
[請求項23] 前記透明基材が、ガラス板、樹脂フィルムまたは樹脂シートである、請求項 22 に記載の透明導電性基板。

[請求項24] 亜鉛とチタンの合計に対するチタンの原子数比 $Ti / (Zn + Ti)$ が 0.02 を越え 0.1 以下であり、酸化亜鉛を主成分とし、ガリウムおよびアルミニウムのうち少なくとも一方の酸化物と、酸化チタンとを含み、ガリウムまたはアルミニウムの原子数の割合が全金属原子数に対して 0.5% 以上 6% 以下であり、かつ前記酸化チタンが、式 TiO_{2-x} ($x = 0.1 \sim 1$) で表される低原子価酸化チタンである酸化物混合体または酸化物焼結体からなる酸化亜鉛系透明導電膜形成材料。

- [請求項25] 前記低原子価酸化チタンにおけるチタンの原子価は、2価または3価である、請求項24に記載の酸化亜鉛系透明導電膜形成材料。
- [請求項26] 前記酸化物焼結体の相対密度が93%以上である、請求項24または25に記載の酸化亜鉛系透明導電膜形成材料。
- [請求項27] スパッタリング法、イオンプレーティング法、パルスレーザ堆積法（PLD法）またはエレクトロンビーム（EB）蒸着法による成膜に用いられるターゲットであって、請求項24～26のいずれかに記載の酸化亜鉛系透明導電膜形成材料を加工して得られるターゲット。
- [請求項28] 請求項27に記載のターゲットを用いて、スパッタリング法、イオンプレーティング法、パルスレーザ堆積法（PLD法）またはエレクトロンビーム（EB）蒸着法により酸化亜鉛系透明導電膜を形成する方法。
- [請求項29] 透明基材上に、請求項28に記載の透明導電膜の形成方法により形成された酸化亜鉛系透明導電膜を備える透明導電性基板。
- [請求項30] 酸化亜鉛系薄膜を酸によりエッチングしてパターニングする方法であって、前記酸化亜鉛系薄膜が、酸化亜鉛を主成分とし、亜鉛とチタンの合計に対するチタンの原子数比 $Ti / (Zn + Ti)$ が0.02を超え0.1以下の薄膜であるパターニング方法。
- [請求項31] 前記酸化亜鉛系薄膜が、実質的に亜鉛、チタンおよび酸素からなる酸化物焼結体または酸化物混合体を加工して得られたターゲットを膜形成材料として成膜されたものである、請求項30に記載のパターニング方法。
- [請求項32] 前記チタンは、一般式 TiO_{2-x} （ $x=0.1\sim 1$ ）で表される低原子価酸化チタン由来のチタンである、請求項30または31に記載のパターニング方法。
- [請求項33] 前記低原子価酸化チタンは、2価のチタンからなる酸化チタン（ TiO ）または3価のチタンからなる酸化チタン（ Ti_2O_3 ）である、請求項32に記載のパターニング方法。

- [請求項34] 前記酸化亜鉛系薄膜が真空成膜法により成膜された膜である、請求項30～33のいずれかに記載のパターニング方法。
- [請求項35] 前記真空成膜法がスパッタリング法、イオンプレーティング法、パルスレーザーデポジション法（PLD法）またはエレクトロンビーム（EB）蒸着法である、請求項34に記載のパターニング方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053405

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/453(2006.01)i, C23C14/34(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)

C04B35/453, C23C14/34

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
X	JP 2009-298649 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 24 December 2009 (24.12.2009), claims 1, 3; paragraphs [0001], [0027], [0028], [0076] (Family: none)	1-4, 6, 7, 17, 18, 21-23, 27-29
Y		5, 8-16, 19, 20, 24-26, 30-35
Y	Takuya SAKAI et al., "TZO Usumaku Tomei Dodenmaku no Tei Teikoritsuka", Annual Symposium of The Vacuum Society of Japan, 04 November 2009 (04.11.2009), vol.50th, page 106	5, 8-16, 19, 20, 24-26, 30-35

☒ 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
26 April, 2011 (26.04.11)

Date of mailing of the international search report
17 May, 2011 (17.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053405

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-317455 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 09 November 1992 (09.11.1992), paragraphs [0001], [0004], [0005] (Family: none)	8-16, 30-35
Y	JP 2009-167515 A (Kanazawa Institute of Technology), 30 July 2009 (30.07.2009), paragraph [0010] (Family: none)	11-16, 30-35
Y	JP 2008-159814 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 10 July 2008 (10.07.2008), claim 2; paragraph [0001] (Family: none)	30-35
X	JP 4295811 B2 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 17 April 2009 (17.04.2009), table 2A31 & US 2010/0065424 A & KR 10-2010-0032335 A	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053405

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is described in the following document 1, and consequently, the invention in claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions in claims as indicated below are relevant to main invention.

Claims 1, 2, 4 - 7, 9, 10

Document 1: JP 2009-298649 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 24 December 2009 (24.12.2009)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C04B35/453 (2006. 01) i, C23C14/34 (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. C04B35/453, C23C14/34

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
X	JP 2009-298649 A（住友金属鉱山株式会社）2009. 12. 24, 請求項 1、 請求項 3、【0 0 0 1】、【0 0 2 7】、【0 0 2 8】、【0 0 7 6】（フ ァミリーなし）	1-4, 6, 7, 17, 1 8, 21-23, 27-2 9
Y		5, 8-16, 19, 20 , 24-26, 30-35
Y	酒井拓也ら, TZO 薄膜透明導電膜の低抵抗率化, 真空に関する連合 講演会講演予稿集, 2009. 11. 04, Vol. 50th, P. 106	5, 8-16, 19, 20 , 24-26, 30-35
Y	JP 4-317455 A（住友金属鉱山株式会社）1992. 11. 09, 【0 0 0 1】、 【0 0 0 4】、【0 0 0 5】（ファミリーなし）	8-16, 30-35

☒ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

2 6 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 5 . 2 0 1 1

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

小川 武

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

4 T

9 2 7 0

C (続き) . 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
Y	JP 2009-167515 A (学校法人金沢工業大学) 2009.07.30, 【0010】 (ファミリーなし)	11-16, 30-35
Y	JP 2008-159814 A (三井金属鉱業株式会社) 2008.07.10, 請求項2、【0001】 (ファミリーなし)	30-35
X	JP 4295811 B2 (三井金属鉱業株式会社) 2009.04.17, 表2A31 & US 2010/0065424 A & KR 10-2010-0032335 A	1

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記の文献1に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1、2、4-7、9、10

文献1：JP 2009-298649 A（住友金属鉱山株式会社）2009.12.24

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。