(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4067141号
(P4067141)

(45)発行日　平成20年3月26日(2008.3.26)　(24)登録日　平成20年1月18日(2008.1.18)

(51)Int.Cl.		F I		
H01B 13/00	(2006.01)	H01B	13/00	503B
C01G 9/00	(2006.01)	C01G	9/00	B
C23C 14/34	(2006.01)	C23C	14/34	A
H01L 21/203	(2006.01)	H01L	21/203	S
H01L 21/285	(2006.01)	H01L	21/285	S

請求項の数 3　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平7-208158
(22)出願日　平成7年8月15日(1995.8.15)
(65)公開番号　特開平8-111123
(43)公開日　平成8年4月30日(1996.4.30)
審査請求日　平成14年4月11日(2002.4.11)
(31)優先権主張番号　特願平6-193421
(32)優先日　平成6年8月17日(1994.8.17)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　391040711
ＡＧＣセラミックス株式会社
東京都港区芝４丁目１番２３号
(74)代理人　100103584
弁理士　角田　衛
(72)発明者　光井　彰
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　佐藤　一夫
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　宮崎　正美
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】透明導電膜とその製造方法およびスパッタリングターゲット

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

酸化亜鉛を主成分とする酸化物系スパッタリングターゲットにおいて、ガリウムをGa_2O_3換算で１．３～８．０モル％含み、かつ、ケイ素をSiO_2換算で０．０７～０．７モル％含むことを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項２】

ターゲット中のケイ素の酸化物の結晶粒子の最大粒径は、２００μｍ以下である請求項１記載のスパッタリングターゲット。

【請求項３】

スパッタリング法により基体上に酸化亜鉛を主成分とする透明導電膜を製造する方法において、請求項１または２に記載のスパッタリングターゲットを用いることを特徴とする透明導電膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、透明導電膜とその製造方法、透明導電膜を形成する際に用いるスパッタリングターゲットに関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来、酸化インジウムにスズをドープしたＩＴＯ（Indium-Tin-Oxide系）は、透明性かつ

導電性の酸化物としてよく知られており、太陽電池や液晶ディスプレイ等に用いられる透明導電膜として、広く用いられいる。

【０００３】

一方、最近、酸化亜鉛をベースとした透明導電膜が、ＩＴＯと同程度の透明性、導電性を有する透明導電膜として知られるようになり、高価なＩＴＯと比較して、酸化亜鉛系のターゲットが安価であることから、工業的実用化が期待されている。

【０００４】

酸化亜鉛へのドーパントとしてはアルミニウムが最もよく知られているが、安定的に低抵抗な膜を形成するには至っておらず、特公平３－７２０１１号公報に提案されているように他のドーパントの検討もなされている。

【０００５】

スパッタリング法などの真空装置を用いて形成する際、大気解放されている装置の成膜槽（チャンバー）を、成膜する前に大気から排気して成膜時の圧力以下の高真空にする。このとき、大気中の水分（水蒸気）や大気解放時に成膜槽の壁に吸着した水分（真空時には、再脱離する）は、完全には真空ポンプで排気されず、真空中で残留している。この残留水分量は、解放時の大気の湿度、成膜槽の壁の汚れ、真空ポンプの調子など制御が困難な要因に影響されるので、残留水分量を一定に制御して保つのは事実上困難である。従来、酸化亜鉛系の透明導電膜を形成する際、酸化亜鉛は水和性が強く、前述の残留水分と作用し、形成された膜の電気的特性等が変化してしまうという問題があった。

【０００６】

したがって、真空中に残留する水分を制御することなしに、特性の安定した酸化亜鉛系の透明導電膜の製造方法が望まれていた。

【０００７】

また、形成された酸化亜鉛系の透明導電膜についても、湿度の高いところでの使用に対して、耐湿性が必ずしも充分とはいえず、改善が望まれていた。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、耐湿性に優れた酸化亜鉛系の透明導電膜の提供を目的とする。本発明は、また、前記酸化亜鉛系の透明導電膜の製造を可能とするスパッタリングターゲットの提供を目的とする。本発明は、また、真空中に残留する水分を制御することなく、成膜時における膜特性が安定である酸化亜鉛系の透明導電膜の製造方法の提供を目的とする。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

本発明は、酸化亜鉛を主成分とする酸化物系スパッタリングターゲットにおいて、ガリウムをGa_2O_3換算で１．３～８．０モル％含み、かつ、ケイ素をSiO_2換算で０．０７～０．７モル％含むことを特徴とするスパッタリングターゲットを提供する。

【００１０】

ケイ素の含有量がSiO_2換算で０．０１モル％より少ない場合は、水分の影響を受けやすく、膜の比抵抗が変化してしまう。

【００１１】

ケイ素の含有量がSiO_2換算で０．０１モル％以上であることで比抵抗が下がる。一方、１．５モル％を超えると、膜の比抵抗が高くなるとともに、膜の比抵抗が変化しやすくなる。

【００１２】

膜中におけるガリウムの含有割合は、Ga_2O_3換算で０．２～８．０モル％であることが好ましい。０．２モル％より少ない場合、または８．０モル％より多い場合は、膜の比抵抗が高くなるので好ましくない。膜の比抵抗は、実用的な観点から$10^{-2}\Omega cm$以下であることが好ましい。

【００１３】

本発明の透明導電膜の製造方法としては、特に限定されず、スパッタリング法が好ましく

用いられる。

【００１４】

本発明は、また、酸化亜鉛を主成分とする酸化物系スパッタリングターゲットにおいて、ガリウムを含み、かつ、ケイ素をSiO_2換算で０．０１～１．５モル％含むことを特徴とするスパッタリングターゲットを提供する。

【００１５】

ケイ素の含有割合がSiO_2換算で０．０１モル％より少ない場合、成膜時において、膜特性、特に比抵抗が真空中に残留する水分に影響されやすくなる。また、１．５モル％を超えると、成膜される膜の比抵抗が高くなり、さらに、スパッタリング時の放電が不安定になる。

【００１６】

したがって、本発明のスパッタリングターゲットにおいては、ケイ素をSiO_2換算で０．０１～１．５モル％含むことが必要である。

【００１７】

本発明のスパッタリングターゲットにおいて、ガリウムの含有割合は、Ga_2O_3換算で０．２～８．０モル％であることが好ましい。０．２モル％より少ない場合、または８．０モル％より多い場合は、ターゲットおよび該ターゲットを用いて成膜される膜の比抵抗が高くなるので好ましくない。

【００１８】

この場合、直流スパッタリングにおいて、安定的なスパッタリングの放電を行ううえでは、スパッタリングターゲットの比抵抗は$10^{-2}\Omega cm$以下であることが好ましい。

【００１９】

ガリウムは、酸化物状態または固溶状態で存在していることが好ましい。ここで、酸化物状態とは、１）三酸化ガリウム（Ga_2O_3）の状態、または、２）酸化亜鉛（ＺｎＯ）および／または酸化ケイ素（SiO_2）と、Ga_2O_3との複合酸化物の状態、を意味している。固溶状態とは、ＺｎＯおよび／またはSiO_2にガリウムが固溶した状態を意味している。

【００２０】

大部分は$ZnGa_2O_4$複合酸化物の状態またはＺｎＯへ固溶した状態で存在していると考えられる。

【００２１】

ケイ素は、酸化物状態または固溶状態で存在していることが好ましい。ここで、酸化物状態とは、１）SiO_2の状態、または、２）ＺｎＯおよび／またはGa_2O_3と、SiO_2との複合酸化物の状態、を意味している。固溶状態とは、ＺｎＯおよび／またはGa_2O_3にケイ素が固溶した状態を意味している。

【００２２】

前記ガリウムおよびケイ素は、酸化物状態または固溶状態で存在することが、透明膜を作製しやすい点で好ましい。ただし、支障がない程度であれば、酸化物状態および固溶状態以外の状態、たとえば、金属、炭化物、窒化物等の状態で含まれていてもよい。

【００２３】

スパッタリングターゲット中のケイ素が酸化物状態で存在する場合、その酸化物の結晶粒子の最大粒径は、２００μｍ以下であることが好ましい。粒径が２００μｍより大きいケイ素の酸化物粒子が存在すると、スパッタリングの放電が不安定となる。

【００２４】

本発明のターゲットには他の成分が本発明の目的、効果を損なわない範囲において含まれていても支障ないが可及的に少量にとどめることが望ましい。

【００２５】

本発明のターゲットは、たとえばホットプレス法、常圧焼結法などの一般にセラミックスを作製する方法で作製できる。緻密で低抵抗のターゲットを作製できる点から、ホットプレス法で作製する方が好ましい。

【００２６】
本発明のターゲットは、真空または不活性ガス雰囲気中で、最高温度１０００℃～１２００℃の温度条件で、０．５～３時間ホットプレスして作製できる。
【００２７】
本発明のターゲットは、高い導電性を有していることから、大面積の成膜が可能で、成膜速度が速い直流スパッタリングに充分対応できる他、高周波スパッタリング等いずれのスパッタリング法にも対応できる。
【００２８】
本発明は、スパッタリング法により基体上に酸化亜鉛を主成分とする透明導電膜を製造する方法において、前記したスパッタリングターゲットを用いることを特徴とする透明導電膜の製造方法を提供する。
【００２９】
本発明において用いられる基体としては、ガラス、セラミックス、プラスチック、金属などが挙げられる。
【００３０】
本発明の透明導電膜の製造方法におけるスパッタリングにおいては、スパッタリング時の雰囲気となるガスがアルゴンガス１００％において、最も比抵抗が低く、かつ、光学吸収のない膜が得られる。
【００３１】
したがって、従来スパッタリング時にアルゴンガスに加えて適量の酸素導入が必要なＩＴＯの場合と比較して、スパッタガス中の酸素濃度の条件出し作業の煩雑さ、および、酸素濃度の不均一さに起因する膜抵抗の不均一分布の発生、がないため有利である。
【００３２】
スパッタリングは、たとえば、次のような条件で実施できる。スパッタリング時の雰囲気となる導入ガスとしては前述の通りアルゴンガス１００％が好ましい。圧力としては、1×10^{-4}～5×10^{-2}Ｔｏｒｒが放電が安定している点で好ましい。投入電力としては電力密度換算で０．１～１０Ｗ／ｃｍ^2 が好ましい。ここで、電力密度とは（投入電力）／（ターゲット面積）とする。０．１Ｗ／ｃｍ^2 より低いと成膜速度が遅くなり、実用上問題がある。さらに、膜の比抵抗も高くなり好ましくない。また、１０Ｗ／ｃｍ^2 より高いとターゲットのオーバーヒートによりターゲットが破損する。基体温度としては室温（無加熱）～４００℃の条件が好ましい。４００℃より高いと膜組成がターゲット組成と大きくずれ、膜の比抵抗が高くなるので好ましくない。
【００３３】
また、本発明では基体温度が２００℃以下でも、結晶性が高く熱的に安定な膜が得られるので、２００℃以下の基体温度で結晶性が低くなるＩＴＯと比較して有利である。
【００３４】
得られる膜の組成は、ターゲットの組成と基本的にはほぼ一致するが、成膜時のスパッタリング条件等により膜の組成とターゲットの組成とがわずかにずれることもある。
【００３５】
本発明の透明導電膜は、透明発熱体や表示パネル用透明電極などの積層体に好ましく用いられる。
【００３６】
すなわち、基体上に本発明の透明導電膜を形成した透明発熱体（以下、単に透明発熱体という）や、基体上に本発明の透明導電膜を形成した表示パネル用透明電極（以下、単に表示パネル用透明電極という）などとして利用できる。
【００３７】
透明導電膜の膜厚は、１０ｎｍ～５μｍの範囲、特には、１００ｎｍ～３００ｎｍの範囲にあることが好ましい。
【００３８】
膜厚が５μｍを超えると成膜時間が長くなり、コスト増加を招く。膜厚が１０ｎｍより薄

いと比抵抗が高くなる。

【００３９】

透明発熱体や表示パネル用透明電極において、基体と透明導電膜との間にアンダーコート膜、および／または、透明導電膜上にオーバーコート膜を設け、光の干渉現象や膜の吸収を利用して透過・反射色調や可視光線反射率の調整や熱線反射性の付与を行うことができる。

【００４０】

前記アンダーコート膜やオーバーコート膜は、その他の目的に応じて適宜選択され用いられる。

【００４１】

すなわち、１）透明導電膜をコートした製品の機械的耐久性を上げ、取り扱い性を向上させる目的、たとえば、表示パネル用透明電極であれば、セル化工程での取り扱い性を向上させる目的で用いられる。

【００４２】

また、２）大気中や基体からの水分、または基体であるガラスの成分のアルカリが、長期間の使用の間に透明導電膜に侵入してくることを抑制し、電気抵抗の安定性を向上させるための化学的安定性を付与する目的、３）樹脂膜を介し他の基体とともに合わせ構造にする際に、該樹脂膜との接着性を調整する目的、４）複層構造にする際に用いるスペーサや、他の部品等との接着性を調整する目的、５）透明導電膜を形成した後に、電極形成、ガラス基体の強化や曲げ処理などをする場合、高温を要する工程に耐えるための耐熱性を付与したり、高温下での使用に対する信頼性を高めたりする目的、などの種々の目的に応じて前記アンダーコート膜やオーバーコート膜が設けられる。

【００４３】

アンダーコート膜の少なくとも１層の膜材料、および／または、オーバーコート膜の少なくとも１層の膜材料は、金属Ｍの酸化物、窒化物もしくは酸窒化物であって、金属Ｍは、ケイ素、スズ、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、タンタル、クロム、ニオブ、ホウ素、亜鉛およびアルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の金属であることが好ましい。

【００４４】

特に、ジルコニウムとケイ素との複合酸化物、複合窒化物もしくは複合酸窒化物、または、ケイ素の窒化物もしくは酸窒化物であることが、前記化学的安定性の向上に対して特に高い効果を有するので好ましい。

【００４５】

オーバーコート膜やアンダーコート膜は、前述の機械的安定性および化学的安定性を付与する意味において、その組織は、表面が滑らかで物質移動のパスとなる粒界がほとんどない組織、たとえば、非晶質であることが好ましい。この点において、前述のジルコニウムとケイ素の割合は、ジルコニウムとケイ素の合量に対してケイ素が２０原子％以上であることが好ましい。２０原子％より少ないと膜が結晶質になり、表面の凹凸や粒界を生じやすくする。

【００４６】

オーバーコート膜やアンダーコート膜の膜厚は、１～１００ｎｍであることが好ましい。１ｎｍより薄いと薄すぎて十分な機能を果たさない。１００ｎｍより厚いと成膜に時間がかかるうえ、材料の費用もかかるのでコストが高くなり、実用的でなくなる。

【００４７】

また、本発明において、オーバーコート膜とアンダーコート膜とは、両方または一方が適宜選択されるが、一方を選択する場合は、オーバーコート膜の方がより効果的に作用する。

【００４８】

また、熱線反射機能を付与する点では、オーバーコート膜やアンダーコート膜の材料が、チタン、ジルコニウム、クロム、タンタル、ニオブ、ハフニウムなどの窒化物であること

が好ましい。この場合の膜厚は、１～１００ｎｍであることが好ましい。

【００４９】

透明発熱体については、透明電導膜形成後に強化処理したり、透明電導膜上に樹脂膜を積層したりすることができる。

【００５０】

また、透明発熱体については、少なくとも２箇所以上の、通電のための電極取出し部を設け、電極取出し部に直流、交流、ないしは直流と交流が重畳された電圧を、連続してまたはパルス状に印加し、そのジュール熱により加熱する。この場合、必要に応じて、通電加熱時の温度制御、異常発熱、透明発熱体の割れなどの異常検出を目的とした、検出手段を設けることができる。

【００５１】

図１に本発明の透明発熱体の断面構成図を、図２に本発明の透明導電膜を用いた電熱ガラスの平面図を示す。図において、１はオーバーコート層、２は透明導電膜層、３はアンダーコート層、４は基体、５は上辺バスバー、６は透明導電膜コート部分、７は下辺バスバー、８は基体を表す。

【００５２】

本発明の透明導電膜は、その屈折率が１．６～２．０であり、従来のＩＴＯの屈折率（２．０～２．１）より低く、基体のガラスやプラスチックの屈折率１．３～１．７との屈折率の差が小さい。したがって、前記の表示パネル用透明電極に用いた場合には、未表示部分の反射率が屈折率の差により相対的に高くなり、本来消えている箇所に電極のパターンが見えてしまい、表示が読みにくくなる状態、いわゆる骨見えと呼ばれる状態、が解消される利点を有する。

【００５３】

なお、表示パネルとは、液晶表示素子（ＬＣＤ）およびプラズマディスプレイパネル（ＰＤＰ）などを意味している。

【００５４】

【作用】

本発明において、酸化ケイ素は、膜に取り込まれた水分と強く結合し、導電性の阻害要因となる水素イオン（プロトン）の生成を抑制し無害化するように働く。また、酸化ケイ素は膜を緻密化するので吸着サイトを減らせる。したがって、成膜時において、真空中に残留した水分の影響を実質的に小さくする。

【００５５】

また、成膜された膜の中には水分が少なく、つまり構造的に欠陥となるような水素原子または水素イオン等の不純物が少なく、理想的な構造を持つ膜が形成される。したがって、膜自身、水分子のアタックに対して強い構造となっており、高い耐湿性を有すると考えられる。

【００５６】

【実施例】

［例１～９（実施例）、例１０～１４（比較例）］

ＺｎＯ粉末（平均粒径１μｍ）、Ga_2O_3 粉末（平均粒径１μｍ）およびSiO_2 粉末（平均粒径１０μｍ）を表１の例１～１４に示す組成になるように、ボールミルで混合し、１４種類のGa_2O_3－ＺｎＯ－SiO_2 混合粉末を調製した。

【００５７】

これら１４種類の粉末をそれぞれカーボン製のホットプレス用型に充填し、アルゴン雰囲気中１１００℃で１時間保持の条件でホットプレスした。このときのホットプレス圧力は１００ｋｇ／ｃｍ^2 とした。得られた１４種類の焼結体中のケイ素の酸化物の結晶粒子の最大粒径は、いずれも１００μｍ程度であった。

【００５８】

得られた１４種類の焼結体について密度および体積比抵抗を測定した。なお、体積比抵抗は、４端子法により測定した。その結果を表１に示す。

【００５９】
次に、これら１４種類の焼結体から直径３インチ、厚さ５ｍｍの寸法に切り出し、１４種類のターゲットを作製した。
【００６０】
これら１４種類のターゲットを用い、マグネトロンＤＣスパッタリング装置を使用して、Ga_2O_3－ＺｎＯ－SiO_2系膜の成膜を、投入電力：ＤＣ５０Ｗ、圧力：5×10^{-3}Ｔｏｒｒ、基体温度：無加熱、の条件で行った。基体には、ソーダライムガラスを用いた。膜厚はおよそ１００ｎｍとなるようにした。
【００６１】
成膜時において真空中に残留する水分の影響を見るため、各ターゲットにおいて、成膜前に行う排気時間を２通りとした。すなわち、水分がまだ多く含まれる３０分と、ほとんど真空中に残留水分がない充分に真空に排気した１２時間の２通り場合について、真空中の水分の影響を調べた。
【００６２】
例１４の組成のターゲットを用いた場合、成膜は何とか可能であったが排気時間に関係なく放電は不安定であった。その他については、成膜中、放電は安定しており、まったく問題はなかった。
【００６３】
成膜後、膜の組成をＩＣＰ法を用いて測定した。また、膜厚、シート抵抗の測定結果から膜の比抵抗を計算した。膜の組成および膜の比抵抗を表２に示す。
【００６４】
表２から、本発明のターゲットを用いた場合では、排気時間の差によって膜の比抵抗は変化しない、すなわち、真空中の水分に影響されずに低抵抗の透明道電膜を成膜できることがわかる。一方、比較例においては、１２時間排気した真空中に水分の少ない状態で成膜した場合は、本発明のターゲットを用いた場合と同等の性能を示すが、３０分排気の水分の多い状態で成膜した場合は、水分の影響を受け、膜の比抵抗は高くなっていることがわかる。
【００６５】
また、上記のように成膜した膜の耐湿性を評価した。耐湿性は、温度８０℃、相対湿度９０％の恒温恒湿槽に５００時間放置後の膜の比抵抗により評価した。結果を表２に併せて示す。本発明のターゲットを用いて成膜した膜は、比抵抗に変化がなく、高い耐湿性を有する。比較例では、膜の比抵抗に上昇が見られる。
【００６６】
本発明の透明導電膜を透明発熱体に用いた例を例１５～１７に、また、表示パネル用透明電極に用いた例を例１８～２０に示す。
【００６７】
［例１５］
直径６インチとした以外は例５と同様にして本発明のターゲットを作製し、成膜槽内に設置した。一方、ジルコニウム－シリコン合金（組成は原子比でＺｒ／Ｓｉ＝１／２）ターゲットも同じ成膜槽内に設置した。
【００６８】
ガラス基体に、ジルコニウム－シリコン合金ターゲットを用い、アルゴン２５％－窒素７５％の雰囲気、圧力3×10^{-3}Ｔｏｒｒ、投入電力１ｋＷ、基体は無加熱、という条件で、反応スパッタリングにより、膜厚３ｎｍのジルコニウムとケイ素の複合窒化物膜（$ZrSi_xN_y$膜）を形成し、次に、本発明のターゲットを用い、アルゴン雰囲気、圧力3×10^{-3}Ｔｏｒｒ、投入電力１ｋＷ、基体は無加熱、という条件で、スパッタリングにより、膜厚１２０ｎｍの本発明の透明導電膜を形成し、次に、再度前記$ZrSi_xN_y$膜形成時の条件と同条件で膜厚１０ｎｍの$ZrSi_xN_y$膜を形成した。
【００６９】
結果として、真空を破らずに、ガラス基体側から、膜厚３ｎｍの$ZrSi_xN_y$膜、膜厚

１２０ｎｍの本発明の透明導電膜、膜厚１０ｎｍのＺｒＳｉ$_x$Ｎ$_y$膜を形成した。これにスクリーン印刷法により電極および電極取出し部を印刷して３００℃で焼き付けた後、電極取出し部にリード線を半田付けした。

【００７０】

その後、同一寸法のガラスとスペーサを挟んでシーラントで封着して複層ガラスとした電熱ガラスを得た。

【００７１】

作製した電熱ガラスの可視光透過率は８３％と高い透明性を有していた。色調はニュートラルであった。シーラントを貫通して外部へ取り出したリード線で、バスバー電極間の抵抗を測定したところ１０８Ωであった。バスバー間に電圧３２．２Ｖを印加して通電試験したところ、６週間経過後も、抵抗値、外観とも変化を示さず、一定であった。

【００７２】

［例１６］

例１５のＺｒＳｉ$_x$Ｎ$_y$膜を形成した代わりに、ジルコニウム－シリコン合金ターゲットを用い、アルゴン７０％－酸素３０％の雰囲気、圧力３×１０$^{-3}$Ｔｏｒｒ、投入電力１ｋＷ、基体は無加熱、という条件で、反応スパッタリングにより、ジルコニウムとケイ素の複合酸化物膜（ＺｒＳｉ$_x$Ｏ$_y$膜）を形成した以外は、例１５と同様にして、ガラス基体上に成膜した。

【００７３】

結果として、真空を破らずに、ガラス基体側から、膜厚３ｎｍのＺｒＳｉ$_x$Ｏ$_y$膜、膜厚１２０ｎｍの本発明の透明導電膜、膜厚１０ｎｍのＺｒＳｉ$_x$Ｏ$_y$膜を形成した。

【００７４】

以下は、例１５と同様にして電熱ガラスを得た。作製した電熱ガラスの可視光透過率は８４％と高い透明性を有していた。色調はニュートラルであった。シーラントを貫通して外部へ取り出したリード線で、バスバー電極間の抵抗を測定したところ１０８Ωであった。バスバー間に電圧３２．２Ｖを印加して通電試験したところ、６週間経過後も、抵抗値、外観とも変化を示さず、一定であった。

【００７５】

［例１７］

例１５のＺｒＳｉ$_x$Ｎ$_y$膜を形成した代わりに、シリコンターゲットを用い、アルゴン２５％－窒素７５％の雰囲気、圧力３×１０$^{-3}$Ｔｏｒｒ、投入電力１ｋＷ、基体は無加熱、という条件で、反応スパッタリングにより、ケイ素の窒化物膜（ＳｉＮ$_x$膜）を形成した以外は、例１５と同様にして、ガラス基体上に成膜した。

【００７６】

結果として、真空を破らずに、ガラス基体側から、膜厚３ｎｍのＳｉＮ$_x$膜、膜厚１２０ｎｍの本発明の透明導電膜、膜厚１０ｎｍのＳｉＮ$_x$膜を形成した。

【００７７】

以下は、例１５と同様にして電熱ガラスを得た。作製した電熱ガラスの可視光透過率は８３％と高い透明性を有していた。色調はニュートラルであった。シーラントを貫通して外部へ取り出したリード線で、バスバー電極間の抵抗を測定したところ１０８Ωであった。バスバー間に電圧３２．２Ｖを印加して通電試験したところ、６週間経過後も、抵抗値、外観とも変化を示さず、一定であった。

【００７８】

［例１８］

直径６インチとした以外は例５と同様にして本発明のターゲットを作製し、成膜槽内に設置した。ＰＣ（ポリカーボネート）基体上に、本発明のターゲットを用い、アルゴン雰囲気、圧力３×１０$^{-3}$Ｔｏｒｒ、投入電力１ｋＷ、基体は無加熱、という条件で、スパッタリングにより、膜厚３００ｎｍの透明導電膜を形成した。この透明導電膜の屈折率は１．７であった。

【００７９】

成膜後、弱酸性エッチング溶液により、所定の電極形状にパターニングした。この電極付きＰＣ基体を用い、ＴＮ型液晶表示素子を作製した。

【００８０】

作製した素子を目視検査した結果、いわゆる骨見えは観察されなかった。

【００８１】

［例１９］

本発明の透明導電膜形成前に、ジルコニウム－シリコン合金ターゲットを用い、アルゴン２５％－窒素７５％の雰囲気、圧力3×10^{-3}Ｔｏｒｒ、投入電力１ｋＷ、基体は無加熱、という条件で、反応スパッタリングにより、膜厚１０ｎｍの$ZrSi_xN_y$膜を形成した以外は、例１８と同様にして、電極付きＰＣ基体を得た。

【００８２】

結果として、真空を破らずに、ＰＣ基体側から、膜厚１０ｎｍの$ZrSi_xN_y$膜、膜厚３００ｎｍの本発明の透明導電膜を形成した。透明導電膜の屈折率は１．７であった。

【００８３】

この電極付きＰＣ基体を用い、例１８と同様に、ＴＮ型液晶表示素子を作製した。作製した素子を目視検査した結果、いわゆる骨見えは観察されなかった。また、温度８０℃、相対湿度９０％に保った恒温恒湿槽に５００時間保持した前後での１ｋＨｚでの容量周波数特性、すなわち比誘電率ε’の変化を測定した。その結果、恒温恒湿槽保持前の比誘電率ε’は６．５であり、５００時間保持後は７．０であり、ほとんど変化なかった。

【００８４】

［例２０］

例１９の$ZrSi_xN_y$膜を形成した代わりに、シリコンターゲットを用い、アルゴン２５％－窒素７５％の雰囲気、圧力3×10^{-3}Ｔｏｒｒ、投入電力１ｋＷ、基体は無加熱、という条件で、反応スパッタリングにより、SiN_x膜を形成した以外は、例１９と同様にして、ＰＣ基体上に成膜した。

【００８５】

結果として、真空を破らずに、ＰＣ基体側から、膜厚１０ｎｍのSiN_x膜、膜厚３００ｎｍの本発明の透明導電膜を形成した。透明導電膜の屈折率は１．７であった。

【００８６】

この電極付きＰＣ基体を用い、例１８と同様に、ＴＮ型液晶表示素子を作製した。作製した素子を目視検査した結果、いわゆる骨見えは観察されなかった。また、温度８０℃、相対湿度９０％に保った恒温恒湿槽に５００時間保持した前後での１ｋＨｚでの容量周波数特性、すなわち比誘電率ε’の変化を測定した。その結果、恒温恒湿槽保持前の比誘電率ε’は６．５であり、５００時間保持後は７．０であり、ほとんど変化なかった。

【００８７】

【表１】

例	Ga_2O_3	SiO_2	密度	比抵抗
1	1.3 mol%	0.07 mol%	5.65 g/cm^3	0.15 ×10^{-3}Ωcm
2	1.3 mol%	0.14 mol%	5.60 g/cm^3	0.15 ×10^{-3}Ωcm
3	1.3 mol%	0.70 mol%	5.55 g/cm^3	0.15 ×10^{-3}Ωcm
4	2.7 mol%	0.07 mol%	5.61 g/cm^3	0.15 ×10^{-3}Ωcm
5	2.7 mol%	0.14 mol%	5.60 g/cm^3	0.15 ×10^{-3}Ωcm
6	2.7 mol%	0.70 mol%	5.55 g/cm^3	0.15 ×10^{-3}Ωcm
7	4.6 mol%	0.07 mol%	5.60 g/cm^3	0.15 ×10^{-3}Ωcm
8	4.6 mol%	0.14 mol%	5.58 g/cm^3	0.15 ×10^{-3}Ωcm
9	4.6 mol%	0.70 mol%	5.54 g/cm^3	0.15 ×10^{-3}Ωcm
10	1.3 mol%	0 mol%	5.65 g/cm^3	0.15 ×10^{-3}Ωcm
11	2.7 mol%	0 mol%	5.61 g/cm^3	0.15 ×10^{-3}Ωcm
12	4.6 mol%	0 mol%	5.60 g/cm^3	0.15 ×10^{-3}Ωcm
13	6.0 mol%	7 mol%	4.60 g/cm^3	2.0 ×10^{-3}Ωcm
14	6.0 mol%	14 mol%	4.30 g/cm^3	6.0 ×10^{-3}Ωcm

【００８８】
【表２】

例	膜の組成		成膜後の膜の比抵抗 ($\times 10^{-3}\Omega cm$)	耐湿試験後の膜の比抵抗 ($\times 10^{-3}\Omega cm$)
	Ga_2O_3量	SiO_2 量	排気時間30分／12時間	排気時間30分／12時間
1	1.4mol%	0.06mol%	3.0 ／ 2.8	2.9 ／ 2.8
2	1.4mol%	0.13mol%	3.0 ／ 2.8	2.9 ／ 2.8
3	1.4mol%	0.67mol%	3.0 ／ 2.8	2.9 ／ 2.8
4	2.8mol%	0.06mol%	1.0 ／ 0.9	1.0 ／ 0.9
5	2.8mol%	0.13mol%	1.0 ／ 0.9	1.0 ／ 0.9
6	2.8mol%	0.67mol%	1.0 ／ 0.9	1.0 ／ 0.9
7	4.8mol%	0.06mol%	1.0 ／ 0.9	1.0 ／ 0.9
8	4.8mol%	0.13mol%	1.0 ／ 0.9	1.0 ／ 0.9
9	4.8mol%	0.67mol%	1.0 ／ 0.9	1.0 ／ 0.9
10	1.4mol%	－	6.0 ／ 3.0	15.0 ／ 3.8
11	2.8mol%	－	4.0 ／ 1.0	6.0 ／ 1.5
12	4.8mol%	－	4.0 ／ 1.0	7.0 ／ 1.7
13	2.8mol%	6.72mol%	9.0 ／ 4.0	10.0 ／ 4.5
14	2.8mol%	13.5mol%	16.0 ／ 7.0	18.0 ／ 8.0

【００８９】

【発明の効果】

本発明のターゲットを用いることにより、真空中に残留する水分を制御することなく、成膜時における膜特性が安定である酸化亜鉛系の透明導電膜が製造できる。また、本発明の透明導電膜は、優れた耐湿性を有する。

【００９０】

本発明の透明発熱体は、薄い銀層等の金属薄層を用いた透明発熱体用の膜系と比べて、通電に対する長期信頼性や環境からのアタックに対する安定性などにおいて優れる。

【００９１】

また、本発明の透明導電膜は、大面積基体に均一な膜厚・膜質分布で成膜が可能な直流スパッタ法で成膜ができるため、たとえば１ｍ巾以上の大面積が必要な、たとえば自動車のフロントガラスの防曇用途などへの応用ができ、また小サイズの基体を並べて複数枚同時に成膜できるので、生産効率の点でも優れる。

【００９２】

さらに、本発明の透明導電膜は、耐湿性、高透明性、低抵抗、大気中耐熱性、低コストの各要素を備えるので、１）自動車用の防曇防氷ウインドシールドや冷凍冷蔵ショーケースなどの電熱ガラスの透明発熱体、２）液晶表示素子やプラズマディスプレイパネルなどの表示パネルの透明電極、３）太陽電池および受光素子の透明電極、４）建築用および自動車用の熱線反射膜、選択透過膜、および電磁波遮蔽膜、または５）フォトマスクや建築用

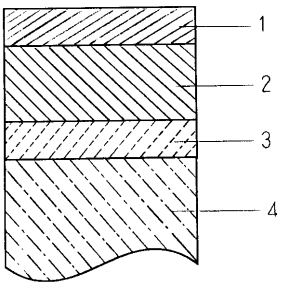
などの帯電防止膜、などに好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

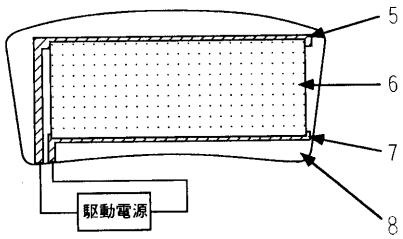
【図１】本発明の透明発熱体の断面構成図

【図２】本発明の透明導電膜を用いた電熱ガラスの平面図

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(72)発明者　海老沢　純一
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　林　泰夫
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　日下田　雅男
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　相川　勝明
神奈川県愛甲郡愛川町角田字小沢上原４２６番１　旭硝子株式会社　相模事業所内
(72)発明者　林　篤
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内

審査官　冨士　美香

(56)参考文献　特開昭６２－１５４４１１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01B 13/00
C01G 9/00
C23C 14/34
H01L 21/203
H01L 21/285