

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97131963

※ 申請日期：97.8.21

※IPC 分類：H01B 7/14 (2006.01)

H01B 7/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C23C 14/08 (2006.01)

透明導電膜及透明導電膜之製造方法

C23C 14/34 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商村田製作所股份有限公司

MURATA MANUFACTURING CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

吉野 幸夫

YOSHINO, YUKIO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國京都府長岡京市東神足一丁目10番1號

10-1, HIGASHIKOTARI 1-CHOME, NAGAOKAKYO-SHI, KYOTO-FU

617-8555, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 深堀 奏子
FUKAHORI, SOUKO
2. 岸本 諭卓
KISHIMOTO, YUTAKA

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

☐主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2007年09月05日；特願2007-230347

2.

☐無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐主張專利法第三十條生物材料：

☐須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種透明導電膜及其製造方法，詳細而言係關於一種以氧化鋅(ZnO)作為主要成分之透明導電膜及其製造方法。

【先前技術】

近年來，於平板顯示器或太陽電池等中廣泛使用透明電極。並且，作為透明電極之材料，係廣泛使用ITO(添加錫之銦氧化物)。

然而，銦(In)係價格昂貴且有資源枯竭之擔憂的物質，因此對於使用有其他材料之透明電極的要求不斷提高。並且，作為未使用In之透明電極，正開發一種使用有價格低且可穩定供給的鋅(Zn)之氧化物(ZnO)的ZnO系透明電極。

再者，ZnO以化學計量組成而言為絕緣體，但可藉由引起氧空缺之剩餘電子、以及對Zn位之元素置換(摻雜)來賦予導電性。並且，作為使用如此之ZnO來作為主成分之透明電極，在現狀下，亦可製作出電阻率 ρ 為 $10^{-4} \Omega\text{cm}$ 台者。

然而，ZnO系透明導電膜若自實用性方面考慮，則有耐濕性不充分之問題。即，習知之ZnO系透明導電膜中包含大量氧空缺，若放置於濕度高之環境下，則有由於水分對氧空缺之吸附(再氧化)，載體減少而導致高電阻化之問題。作為使用有ITO之透明電極中的耐濕性之基準之一，於85℃、85% RH之環境下經過720 h後之電阻變化率為 $\pm 10\%$ ，

但於ZnO系透明導電膜中，並未獲得滿足該必要條件者。

進而，於預測今後會擴大用途的在可撓性基板上形成ZnO系透明導電膜之情形時，有如下問題：由於可撓性基板使水分穿透，故不僅透明導電膜之表面，因受到穿透可撓性基板之水分的影響，透明導電膜之劣化進一步增大。

為了解決上述問題，業者對用以使ZnO系透明導電膜之耐濕性提高之方法進行了各種研究，其方法大致分為以下兩種方法：

- (1) 設置SiN阻隔膜來抑制水分自基板側穿透之方法；
- (2) 藉由加熱成膜等來改善ZnO之膜質(結晶性)之方法。

然而，目前的實際情況為無法獲得具備可實際應用之耐濕性的ZnO系透明導電膜。

再者，作為與在ZnO中摻雜元素而賦予導電性相關之技術，例如提出有如下所示者。

(a) 使用ZnO之分子束、或者Zn及O之分子束來製作ZnO膜時，藉由使用IA族(H)、IIIA族(B、Al、Ga、In)、或者VII族(F、Cl、I、Br)中之任一原子之分子束，將雜質摻雜於ZnO膜中，而控制性良好地使電阻降低之方法(參照專利文獻1)。

(b) 一種透明導電體，其係包含摻雜有元素週期表VB族或VIB族元素之氧化鋅的透明導電體，係將相對於元素原子與鋅原子之合計原子數而含有0.1~10原子%之上述元素的透明導電膜積層於基材上而成(參照專利文獻2)。

(c) 一種有機EL元件，其於基板上具備陽電極、陰電極、挾持於該等電極間之有機層，陽電極係使用有由含有1種或者2種以上Ir、Mo、Mn、Nb、Os、Re、Ru、Rh、Cr、Fe、Pt、Ti、W以及V之氧化物之材料所形成者的透明導電膜(參照專利文獻3)。

(d) 一種電晶體，其係使用摻雜或未摻雜II族元素、VII族元素、I族元素或者V族元素中之任一者的導電性ZnO等透明導電性材料而成(參照專利文獻4)。

(e) 一種透明導電膜，其氧化鋅薄膜之c軸：a軸的配向性之比為100:1以上，且摻雜有鋁、鎵、硼等III族以及VII族化合物中之至少1種(參照專利文獻5)。

(f) 一種銦鋅氧化物系六方晶層狀化合物，其係將由通式 $(\text{ZnO})_m \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ ($m=2\sim 20$)所表示之六方晶層狀化合物的In或者Zn元素，以選自由Sn、Y、Ho、Pb、Bi、Li、Al、Ga、Sb、Si、Cd、Mg、Co、Ni、Zr、Hf、Sc、Yb、Lu、Fe、Nb、Ta、W、Te、Au、Pt以及Ge所組成之群中的至少一種元素置換而成者，並且平均厚度為 $0.001\ \mu\text{m}\sim 0.3\ \mu\text{m}$ ，平均縱橫比(平均長徑/平均厚度)為 $3\sim 1000$ (參照專利文獻6)。

又，亦已知一種具有柱狀結晶結構之ZnO膜，該柱狀結晶結構係藉由使將濺鍍而產生之鋅粒子加以氧化而成之氧化鋅進行堆積而形成(參照專利文獻7)。該專利文獻7之ZnO膜於其圖8以及圖9中，表現為具有柱狀結晶結構者。再者，一般認為，ZnO膜於通常情形時形成柱狀結晶結構

的原因在於，於ZnO之六方晶結晶中，(002)面在能量方面非常穩定，該(002)面上優先成長結晶。

然而，該等習知之ZnO系透明導電膜亦在耐濕性方面包含如上所述之問題。

在如此之情況下，本申請案之申請人發現ZnO之結晶結構對耐濕性有較大影響。並且，提出一種透明導電膜及其製造方法，該透明導電膜係於氧化鋅(ZnO)中摻雜高濃度之III族元素氧化物而使其於基體上成長而成者，其構成與本專利申請之發明的構成不同，即，摻雜有高濃度之雜質，具有c軸朝向相互不同之複數個方向的結晶結構，且耐濕性優異(專利文獻8)。

[專利文獻1]日本專利特開平7-106615號公報

[專利文獻2]日本專利特開平8-050815號公報

[專利文獻3]日本專利特開平11-067459號公報

[專利文獻4]日本專利特開2000-150900號公報

[專利文獻5]日本專利特開2000-276943號公報

[專利文獻6]國際公開第2001/056927號小冊子

[專利文獻7]日本專利特開2006-5115號公報

[專利文獻8]國際公開第2007/080738號小冊子

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明之目的在於提供一種ZnO系透明導電膜及其製造方法，該ZnO系透明導電膜係於如上所述之情況下形成者，其係利用與摻雜高濃度之雜質的方法不同之方法而獲

得，其具備可實際應用之耐濕性、作為透明導電膜所必需之特性，並且經濟性優異。

[解決問題之技術手段]

為了解決上述問題，發明者等人使用含有III族元素之靶材，使條件變化而進行各種成膜，得知具有與先前的通常柱狀結晶結構不同之粒狀結晶結構之ZnO膜的耐濕性優異，並且基於該知識見解，進一步進行實驗、研究而完成本發明。

即，本發明(請求項1)之透明導電膜，

其特徵在於：其係使氧化鋅(ZnO)膜成長於基體上而成者，並且其上述氧化鋅膜具備具有粒狀結晶結構之區域。

又，於本發明之透明導電膜中，較理想的是如請求項2所示，使上述氧化鋅膜中摻雜有III族元素。

又，於本發明之透明導電膜中，較理想的是如請求項3所示，將上述III族元素之摻雜量設為氧化物質量換算為0.8~11.5重量%。

又，於本發明之透明導電膜中，較理想的是如請求項4所示，將ZnO (002)搖擺曲線(rocking curve)之半寬度設為 10.5° 以下。

又，於本發明之透明導電膜中，較理想的是如請求項5所示，上述基體係以選自由玻璃、水晶、藍寶石、Si、SiC、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚醚砜(PES)、聚醯亞胺、環烯烴系聚合物、以及聚碳酸酯所組成之群中的至少1種作為主要成分者。

又，於本發明之透明導電膜中，較理想的是如請求項6所示，上述III族元素係選自由Ga、Al、及In所組成之群中的至少1種。

[發明之效果]

藉由如本發明之透明導電膜般，使包含具有粒狀結晶結構之氧化鋅膜的透明導電膜於基體上成長，可獲得耐濕性優異、且電阻率幾乎無經時性劣化的透明導電膜。例如，藉由在玻璃基板上形成使粒狀結晶成長而成之ZnO膜，例如於Al之摻雜濃度為3.0重量%之低濃度時，亦可獲得經過200小時後之電阻率幾乎無變化、耐濕性良好且特性穩定之透明導電膜。

又，藉由如請求項2所示，使氧化鋅膜中摻雜有III族元素，可更確實地提供具備實用水準之耐濕性、且經濟性亦優異之ZnO系透明導電膜。

又，藉由如請求項3所示，將III族元素之摻雜量設為以氧化物質量換算為0.8~11.5重量%，可確實地獲得電阻率低、且耐濕性優異、電阻率之經時性變化少的可實際應用之透明導電膜，可使本發明更具有實效。

即，藉由將III族元素之摻雜濃度控制為較低，抑制ZnO所特有之C軸柱狀成長，形成使粒狀結晶成長而成之導電膜，可確實地獲得電阻率低、且耐濕性優異、電阻率之經時性變化少的可實際應用之透明導電膜。

再者，於III族元素之摻雜量以氧化物質量換算為低於0.8重量%之情形、以及超過11.5重量%之情形時，均有電

阻率增大之傾向，因此III族元素之摻雜量較理想的是設為以氧化物質量換算為0.8~11.5重量%。

又，如請求項4所示，將ZnO (002)搖擺曲線之半寬度設為 10.5° 以下之情形時，結晶粒內部之結晶配向性良好，因此可將電阻率抑制為較低。

再者，ZnO (002)搖擺曲線之半寬度與III族元素之摻雜量亦有關聯，若III族元素之摻雜量以氧化物質量換算為超過11.5重量%，則不僅ZnO (002)搖擺曲線之半寬度會超過 10.5° ，並且有電阻率增大之傾向，因此較理想的是以使ZnO (002)搖擺曲線之半寬度不超過 10.5° 的方式來控制III族元素之摻雜量。

又，藉由如請求項5所示，於本發明之透明導電膜中，將選自由玻璃、水晶、藍寶石、Si、SiC、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚醚砜(PES)、聚醯亞胺、環烯烴系聚合物、以及聚碳酸酯所組成之群中的至少1種作為主要成分者用作基體，可獲得形成於基體上的具備實用水準之耐濕性且經濟性亦優異之ZnO系透明導電膜。

又，藉由如請求項6所示，藉由使用選自由Ga、Al、及In所組成之群中的至少1種來作為III族元素，可更確實地獲得具備實用水準之耐濕性且經濟性亦優異之ZnO系透明導電膜。

再者，作為III族元素(摻雜元素)之種類，自實現充分之低電阻化的觀點考慮，最好的是使用Al、Ga，但使用其他

III族元素即In時，亦可獲得以使用Al、Ga之情形為標準之效果。

【實施方式】

以下對應用本發明之透明導電膜及其製造方法進行更詳細之說明。

首先，對使用離軸型濺鍍裝置來製造由氧化鋅(ZnO)膜所形成之透明導電膜的方法加以說明。

圖1係表示離軸型濺鍍裝置之概略構成。

該離軸型濺鍍裝置具備：成膜腔室1；配設於成膜腔室1內，且於其表面保持形成有ZnO膜之基體(未圖示)的固持器(基體固持器)2；配設於成膜腔室1內之靶材3；配設於經保持在上述固持器2上之基體與靶材2之間的擋板4。又，成膜腔室1係構成為可進行真空吸氣，並且構成為向靶材3供給DC脈衝電源。

再者，該離軸型濺鍍裝置係構成為可於高能量粒子之飛來概率高的靶材垂直方向之空間外方配置具有膜之成長面的基體而進行成膜，係可對經成膜之膜的組成進行控制，形成與靶材組成之偏差少之組成的膜的濺鍍裝置。

作為靶材3，係使用燒結密度為80%以上、平面尺寸為315 mm×118 mm、且厚度為5 mm者。

作為基體，係使用以選自由玻璃、水晶、藍寶石、Si、SiC、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚醚砜(PES)、聚醯亞胺、環烯烴系聚合物、以及聚碳酸酯所組成之群中的至少1種作為主要成分者。使用

任一種基體時，均於成膜前利用異丙醇以及UV照射進行清洗，使表面潔淨。

將基體設置於上述離軸型濺鍍裝置之成膜腔室1內，進行真空吸氣直至達到 5.5×10^{-5} Pa。

真空吸氣後將高純度Ar氣作為濺鍍氣體而導入至成膜腔室1內，直至達到一定之壓力。

濺鍍係藉由對靶材3以一定之脈衝寬度、一定之週期供給DC脈衝電源而進行。

濺鍍之設定膜厚係設為400 nm。在成膜後利用濕式蝕刻進行圖案化之後，使用觸針式輪廓儀對所獲得之ZnO膜的膜厚進行實測，以確認是否獲得與設定膜厚相符者。又，對所獲得之ZnO膜的組成加以分析，以確認是否與靶材組成相同。再者，根據後述之實施例、比較例，膜厚係大致與設定膜厚相同，膜組成與靶材組成之偏差亦為誤差之水準。

濺鍍時可變更之主要條件為靶材之組成(III族元素之種類以及摻雜量)、基體之種類、腔室內壓力、基板之旋轉速度、DC脈衝電源、脈衝寬度、脈衝週期。

[實施例1]

將實施例1之具有粒狀結晶結構之摻雜Al之ZnO (AZO)膜的剖面SEM圖像示於圖2中。該ZnO膜係利用以下之成膜條件而獲得。

靶材：含有3.0重量%之 Al_2O_3 的ZnO混合燒結體

基板之種類：無鹼玻璃(Corning 1737)

腔室內壓力：0.1 Pa

基板之旋轉：無

DC脈衝電源：2000 W

脈衝寬度：2 μ s

脈衝週期：100 kHz

再者，雖未圖示，但將含有5.7重量%之 Ga_2O_3 之 ZnO 混合燒結體用作靶材而獲得的摻雜Ga之 ZnO (GZO)膜亦同樣地經確認具有粒狀結晶結構。

與此相對，將該等成膜條件之一部分加以變更時，例如使基板以10 rpm之速度旋轉時，獲得習知之具有柱狀結晶結構之 ZnO 膜。將比較例的具有柱狀結晶結構之摻雜Al之 ZnO (AZO)膜的剖面SEM圖像示於圖3中。再者，雖未圖示，但摻雜Ga之 ZnO (GZO)膜的情形亦同樣地經確認具有柱狀結晶結構。

可知，藉由以上述方式將製造條件進行少許變更，則所得 ZnO 膜之結晶結構會不同。但是實際情況為，對於利用何種機制來中斷非常穩定之(002)面的結晶成長，以形成粒狀結晶結構，目前尚未充分地明確。

[ZnO 膜之電阻率]

利用4探針測定法來測定實施例以及比較例之 ZnO 膜的電阻率。

(1) 實施例1之 ZnO 膜的電阻率

確認以上述方式成膜之 ZnO 膜的電阻率成為如下所示之值。

摻雜 Al 之 ZnO (AZO) 膜的電阻率： $9.9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$

摻雜 Ga 之 ZnO (GZO) 膜的電阻率： $7.1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$

(2) 比較例之 ZnO 膜的電阻率

又，確認以上述方式成膜之比較例之 ZnO 膜的電阻率成為如下所示之值。

摻雜 Al 之 ZnO (AZO) 膜的電阻率： $9.3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$

摻雜 Ga 之 ZnO (GZO) 膜的電阻率： $7.9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$

[薄片電阻]

又，測定實施例以及比較例之 ZnO 膜的薄片電阻。

(1) 實施例 1 之 ZnO 膜的薄片電阻

確認以上述方式成膜之實施例 1 之 ZnO 膜的薄片電阻成為如下所示之值。

摻雜 Al 之 ZnO (AZO) 膜的薄片電阻： $27 \Omega/\square$

摻雜 Ga 之 ZnO (GZO) 膜的薄片電阻： $19 \Omega/\square$

(2) 比較例之 ZnO 膜的薄片電阻

確認以上述方式成膜之比較例之 ZnO 膜的薄片電阻成為如下所示之值。

摻雜 Al 之 ZnO (AZO) 膜的薄片電阻： $23 \Omega/\square$

摻雜 Ga 之 ZnO (GZO) 膜的薄片電阻： $19 \Omega/\square$

[可見區域之透光率]

調查實施例以及比較例之 ZnO 膜的可見區域之透光率。其結果為，對任一 ZnO 膜均確認可見區域之透光率為 80% 以上。

[關於電阻率之經時性變化]

對於實施例1之ZnO膜，即，

(a) 包含粒狀結晶區域的摻雜Al之ZnO (AZO)膜

(b) 包含粒狀結晶區域的摻雜Ga之ZnO (GZO)膜

以及比較例之ZnO膜，即，

(c) 包含柱狀結晶區域的摻雜Al之ZnO (AZO)膜

(d) 包含柱狀結晶區域的摻雜Ga之ZnO (GZO)膜，

調查85℃、85% RH環境下的各自之電阻率之經時性變化。將其結果示於圖4中。

如圖4所示確認，於上述(a)以及(b)的包含粒狀結晶區域之摻雜Al之ZnO (AZO)膜以及摻雜Ga之ZnO (GZO)膜的情形時，電阻率之經時性變化少；而於(c)、(d)的包含柱狀結晶區域之摻雜Al之ZnO (AZO)膜以及摻雜Ga之ZnO (GZO)膜的情形時，電阻率之經時性變化大。

[實施例2]

準備將 Al_2O_3 以及 Ga_2O_3 之比例加以改變而成之複數種靶材，在與上述實施例1之情形相同之條件下，使III族元素之摻雜量變化成以氧化物質量換算為3.0重量%、5.7重量%、10.0重量%、以及15.0重量%，使ZnO膜成膜。

並且，對所獲得之ZnO膜調查III族元素之摻雜量與ZnO膜之電阻率的關係。圖5中表示III族元素為Al時之資料。

作為透明導電膜之ZnO膜的實用性電阻率一般已知為 $1.2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 以下，如圖5所示，確認將III族元素之摻雜量設為0.8~11.5重量%之範圍時，電阻率成為 $1.2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 以下。

因此，III族元素之摻雜量較理想的是設為以氧化物質量換算為0.8~11.5重量%之範圍。

再者，圖5表示III族元素為Al時之資料，於該實施例2中，確認在III族元素為Al時以及為Ga時，摻雜量與ZnO膜之電阻率的關係並無顯著差異。

再者，雖未圖示，但確認，實施例2之ZnO膜與實施例1之ZnO膜相比，III族元素之摻雜量不同，包括摻雜量為零之情形在內亦具有粒狀結晶結構。

[實施例3]

與實施例2之情形同樣地，準備將 Al_2O_3 以及 Ga_2O_3 之比例加以改變而成之複數種靶材，在與上述實施例1之情形相同之條件下，使III族元素之摻雜量變化成以氧化物質量換算為3.0重量%、5.7重量%、10.0重量%、以及15.0重量%，使ZnO膜成膜。

並且，對所獲得之ZnO膜調查III族元素之摻雜量與ZnO膜之ZnO (002)搖擺曲線之半寬度(FWHM)的關係。圖6中表示III族元素為Al時之資料。

根據上述實施例2，關於ZnO膜，確認用以獲得作為透明導電膜之較理想之電阻率的III族元素之摻雜量以氧化物質量換算為0.8~11.5重量%之範圍，且根據該實施例3(圖6)而確認此時之ZnO (002)搖擺曲線之半寬度(FWHM)為 10.5° 以下。

即，根據該實施例3而確認，於作為透明導電膜之ZnO膜中，為了獲得實用性之電阻率即 $1.2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 以下之電

阻率，較理想的是將ZnO膜之ZnO (002)搖擺曲線之半寬度(FWHM)設為 10.5° 以下。

再者，圖6表示III族元素為Al時之資料，於該實施例3中，確認在III族元素為Al時以及為Ga時，摻雜量與ZnO膜之ZnO (002)搖擺曲線之半寬度(FWHM)的關係並無顯著差異。

[實施例4]

使用由PEN(聚萘二甲酸乙二酯)所形成之基板(可撓性基板)，來代替上述實施例1中所使用之由無鹼玻璃所形成之玻璃基板(基體)，利用與上述實施例1~3之情形相同之方法以及條件，於該可撓性基板上形成摻雜有Al或者Ga之ZnO膜(透明導電膜)。

並且，對於所獲得之ZnO膜(透明導電膜)，以相同之條件測定特性，結果確認獲得具有與上述實施例1~3之情形相同之特性的ZnO膜(透明導電膜)。

再者，雖未圖示，但確認實施例4之ZnO膜亦具有粒狀結晶結構。

藉此確認，於具有通用性之由PEN(聚萘二甲酸乙二酯)所形成之基板(可撓性基板)上，亦可形成可實際應用之透明導電膜。

[實施例5]

使用由PET(聚對苯二甲酸乙二酯)所形成之基板(可撓性基板)，來代替上述實施例1中所使用之由無鹼玻璃所形成之玻璃基板(基體)，利用與上述實施例1~3之情形相同之

方法以及條件，於該可撓性基板上形成摻雜有Al或者Ga之ZnO膜(透明導電膜)。

並且，對於所獲得之ZnO膜(透明導電膜)，以相同之條件測定特性，結果確認獲得具有與上述實施例1~3之情形相同之特性的ZnO膜(透明導電膜)。

再者，雖未圖示，但確認實施例5之ZnO膜亦具有粒狀結晶結構。

藉此確認，於具有通用性之由PET(聚對苯二甲酸乙二酯)所形成之基板(可撓性基板)上，亦可形成可實際應用之透明導電膜。

再者，上述實施例1~5中，係於玻璃基板、PEN基板、以及PET基板上形成ZnO膜(透明導電膜)，但本發明之ZnO膜(透明導電膜)亦可形成於水晶、藍寶石、Si等單結晶基板或者由SiC、聚醚砜(PES)、聚醯亞胺、環烯烴系聚合物、聚碳酸酯等所形成之基板(基體)上，此情形時亦可獲得與上述形成於玻璃基板上之情形相同之效果。

再者，上述實施例1~5中所示之成膜條件係列舉了可使粒狀結晶有效率地成長之條件的較佳例中之若干者。可知在腔室內壓力等諸條件中，III族元素之摻雜量與基板之種類並非用以使粒狀結晶成長之決定性條件。但是，根據實施例1~5，經固定之條件中，無法看出哪一個條件為決定性條件，一般認為，為了使粒狀結晶成長，必須將包含複數個條件之全體條件設為最優者。相反，一般推測，即便係與實施例1~5不同之條件，若全體條件成為最優者，則

亦有粒狀結晶成長之情形。

本發明進而在其他方面亦並不限定於上述各實施例，關於形成有 ZnO 膜(透明導電膜)之基體的形狀或構成材料之種類、III 族元素之種類或摻雜量、ZnO 導電膜之具體成膜條件等，可於發明之範圍內加以各種應用、變形。

[產業上之可利用性]

如上所述，依據本發明，可有效率且確實地製造一種 ZnO 系透明導電膜，其具備可實際應用之耐濕性、作為透明導電膜所必需之特性，並且經濟性亦優異。

因此，本發明可廣泛應用於平板顯示器或太陽電池之透明電極等各種用途中。

【圖式簡單說明】

圖 1 係表示本發明之一實施例(實施例 1)中，用於使作為透明導電膜之 ZnO 膜成膜的離軸型濺鍍裝置之概略構成的圖。

圖 2 係表示實施例 1 之 ZnO 膜(透明導電膜)之結晶結構(粒狀結晶成長之結構)的 SEM 圖像。

圖 3 係表示比較例之 ZnO 膜(透明導電膜)之結晶結構(柱狀結晶成長之結構)的 SEM 圖像。

圖 4 係表示實施例 1 以及比較例之 ZnO 膜的電阻率之經時性變化的線圖。

圖 5 係表示 III 族元素之摻雜量與 ZnO 膜之電阻率的關係的線圖。

圖 6 係表示 III 族元素之摻雜量與 ZnO 膜之 ZnO (002) 搖擺

曲線之半寬度(FWHM)的關係的線圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|---|------------|
| 1 | 成膜腔室 |
| 2 | 固持器(基體固持器) |
| 3 | 靶材 |
| 4 | 擋板 |

五、中文發明摘要：

本發明提供一種ZnO系透明導電膜及其製造方法，該ZnO系透明導電膜具備可實際應用之耐濕性、作為透明導電膜所必需之特性，且經濟性優異。於以ZnO作為主要成分之透明導電膜(ZnO膜)中，形成具備ZnO膜具有粒狀結晶結構之區域的構成。於ZnO膜中摻雜III族元素。又，將III族元素之摻雜量設為以氧化物質量換算為0.8~11.5重量%。又，將III族元素設為選自由Ga、Al及In所組成之群中的至少1種。將ZnO (002)搖擺曲線之半寬度設為 10.5° 以下。於基體上使ZnO膜成膜之期間，使基體靜止。對於靶材，一面供給DC脈衝電源一面進行氧化鋅膜之成膜。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種透明導電膜，其特徵在於：其係使氧化鋅(ZnO)膜成長於基體上而成者，上述氧化鋅膜具備具有粒狀結晶結構之區域。
2. 如請求項1之透明導電膜，其中在上述氧化鋅膜中摻雜有III族元素。
3. 如請求項2之透明導電膜，其中上述III族元素之摻雜量以氧化物質量換算為0.8~11.5重量%。
4. 如請求項1至3中任一項之透明導電膜，其中ZnO (002)搖擺曲線之半寬度為10.5°以下。
5. 如請求項1之透明導電膜，其中上述III族元素係選自由Ga、Al及In所組成之群中的至少1種。
6. 如請求項2之透明導電膜，其中上述III族元素係選自由Ga、Al及In所組成之群中的至少1種。
7. 如請求項3之透明導電膜，其中上述III族元素係選自由Ga、Al及In所組成之群中的至少1種。
8. 如請求項4之透明導電膜，其中上述III族元素係選自由Ga、Al及In所組成之群中的至少1種。
9. 如請求項1之透明導電膜，其中上述基體係以選自由玻璃、水晶、藍寶石、Si、SiC、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚醚砜(PES)、聚醯亞胺、環烯烴系聚合物、以及聚碳酸酯所組成之群中的至少1種作為主要成分者。
10. 如請求項5之透明導電膜，其中上述基體係以選自由玻

璃、水晶、藍寶石、Si、SiC、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚醚砜(PES)、聚醯亞胺、環烯烴系聚合物、以及聚碳酸酯所組成之群中的至少1種作為主要成分者。

11. 如請求項6之透明導電膜，其中上述基體係以選自由玻璃、水晶、藍寶石、Si、SiC、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚醚砜(PES)、聚醯亞胺、環烯烴系聚合物、以及聚碳酸酯所組成之群中的至少1種作為主要成分者。

12. 如請求項7之透明導電膜，其中上述基體係以選自由玻璃、水晶、藍寶石、Si、SiC、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚醚砜(PES)、聚醯亞胺、環烯烴系聚合物、以及聚碳酸酯所組成之群中的至少1種作為主要成分者。

13. 如請求項8之透明導電膜，其中上述基體係以選自由玻璃、水晶、藍寶石、Si、SiC、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚醚砜(PES)、聚醯亞胺、環烯烴系聚合物、及聚碳酸酯所組成之群中的至少1種作為主要成分者。

十一、圖式：

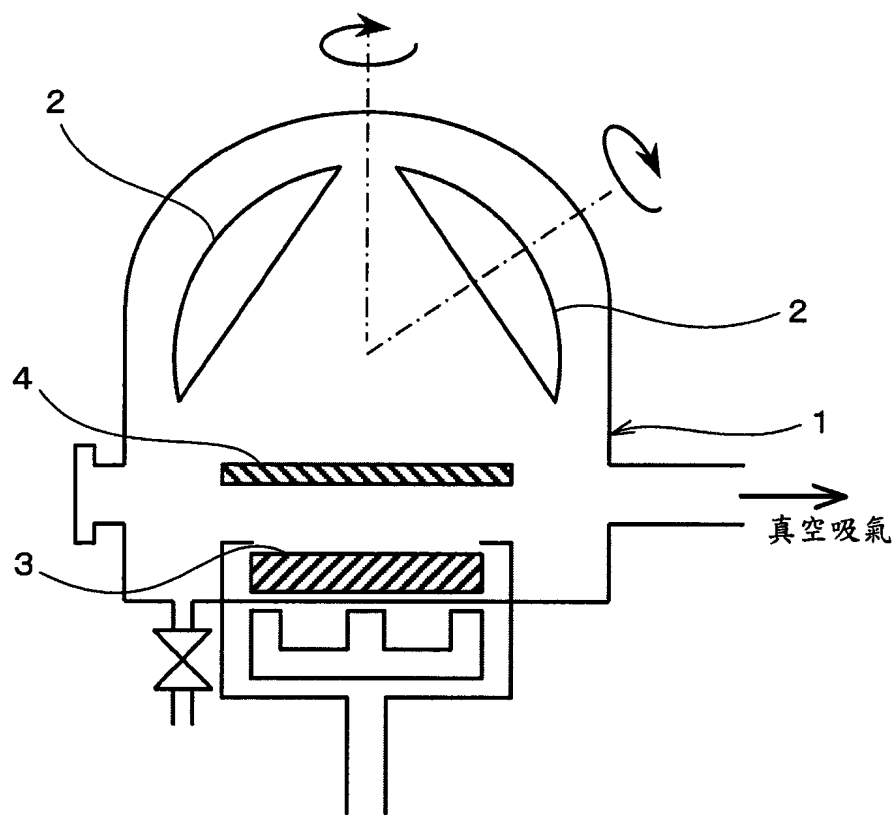


圖1

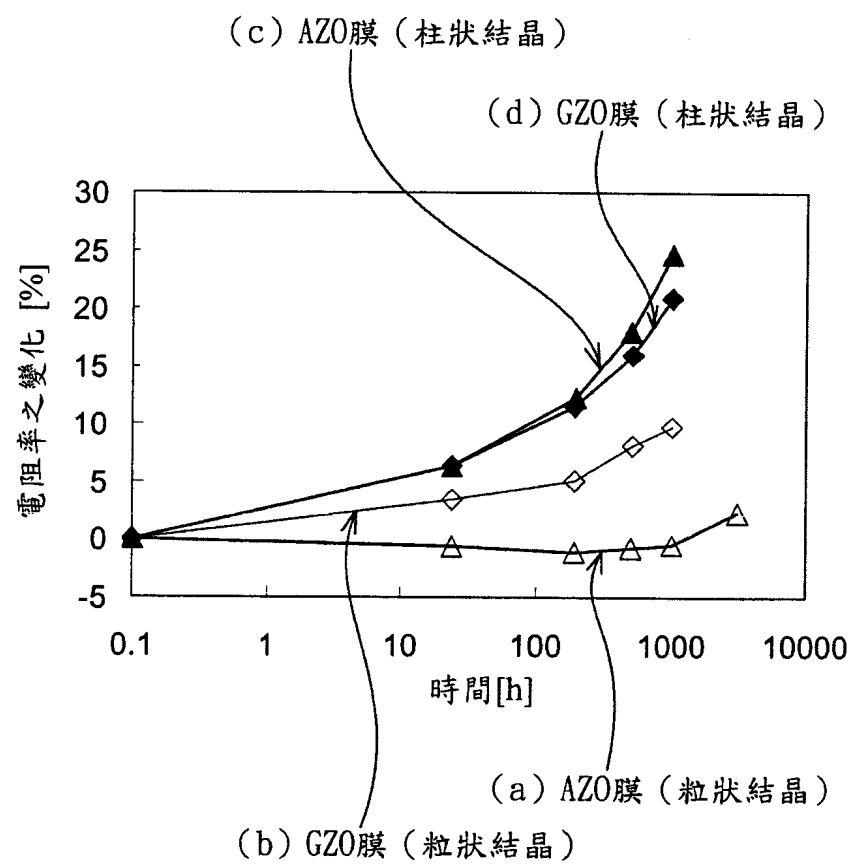


圖4

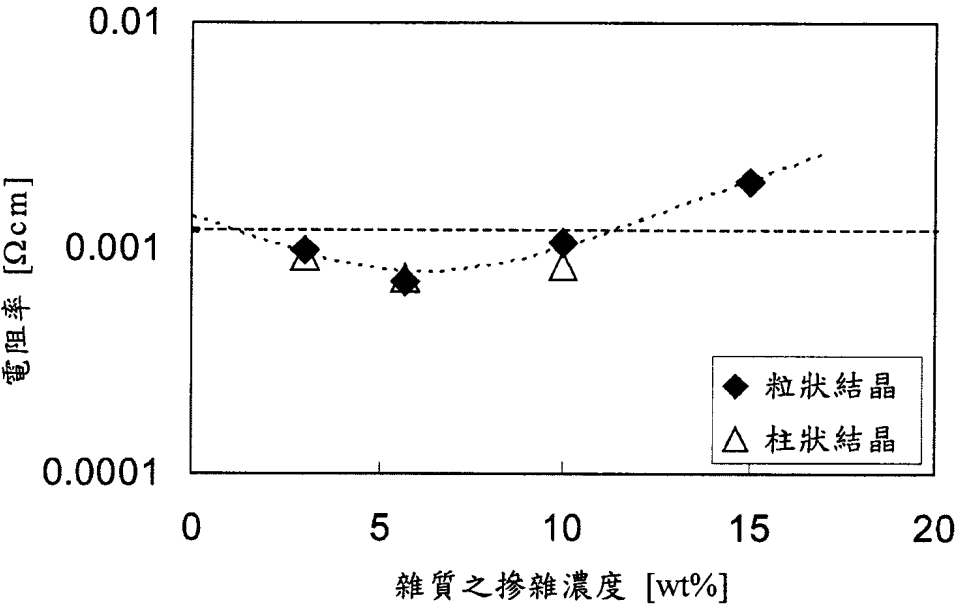


圖5

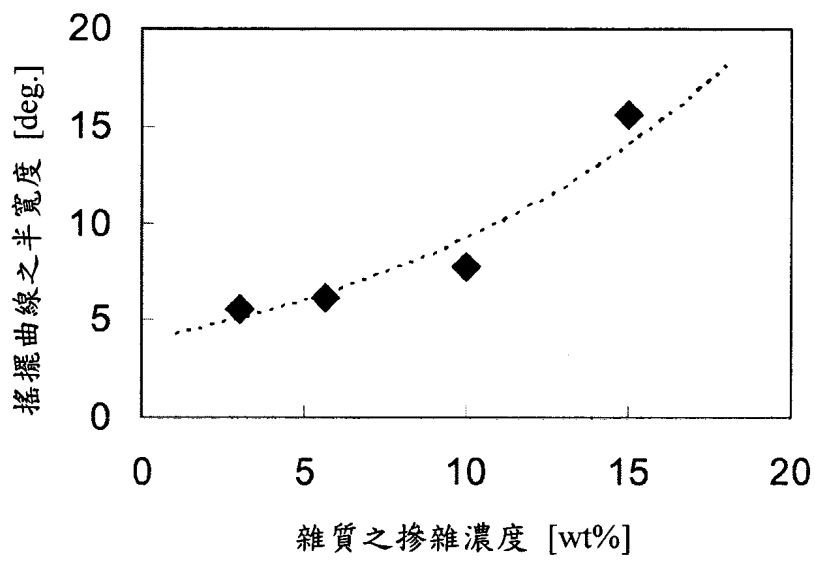


圖 6

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(4)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)