



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101821819 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 25

(21) 申请号 200880112109. 7

H01B 5/14 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 10. 10

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

JP 平 3-183759 A, 1991. 08. 09, 全文.

2007-268343 2007. 10. 15 JP

JP 特开 2004-11014 A, 2004. 01. 15, 权利要求 1-5.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

JP 特开 2004-179139 A, 2004. 06. 24, 说明书第 5-51 段.

2010. 04. 13

(86) PCT 申请的申请数据

JP 特开 2000-353426 A, 2000. 12. 19, 全文.

PCT/JP2008/068460 2008. 10. 10

CN 1957425 A, 2007. 05. 02, 全文.

(87) PCT 申请的公布数据

审查员 邵烨

W02009/051075 JA 2009. 04. 23

(73) 专利权人 久慈俊郎

地址 日本神奈川县川崎市多摩区 5-11-9

(72) 发明人 久慈俊郎 千叶雅史 本城贵充

小户田小一郎

(74) 专利代理机构 北京驰纳智财知识产权代理
事务所 (普通合伙) 11367

代理人 唐与芬 赵德兰

(51) Int. Cl.

G23C 14/58 (2006. 01)

G23C 14/24 (2006. 01)

G23C 14/34 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 7 页

(54) 发明名称

透明导电膜及其制造方法

(57) 摘要

本发明的透明导电膜是包含镁,选自碳、硅和硼的至少 1 种元素 (A), 氧和氢的膜。该透明导电膜可通过例如下述方法制造: 使用包含镁的靶和包含选自碳、硅和硼的至少 1 种元素 (A) 的靶, 在基板上形成包含镁和该元素 (A) 的膜, 将该膜保持于含水气氛中。

(a-1)



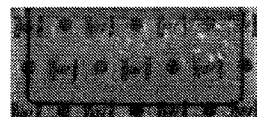
(a-2)



(a-3)



(a-4)



1. 一种透明导电膜,其特征在于,包含镁,碳,选自硅和硼的至少 1 种元素 A,氧,氢;所述透明导电膜的晶体结构具有水镁石结构。
2. 一种透明导电膜,其特征在于,包含镁、碳、氧、氢;所述透明导电膜的晶体结构具有水镁石结构。
3. 如权利要求 2 所述的透明导电膜,其特征在于,镁和碳的原子比以镁/碳计为 0.3~20。
4. 一种透明导电膜,其特征在于,通过下述方法获得:使用包含镁的靶、包含碳的靶、包含选自硅和硼的至少 1 种元素 A 的靶,在基板上形成包含镁、碳和该元素 A 的膜,将该膜保持于含水气氛中。
5. 一种透明导电膜,其特征在于,通过下述方法获得:使用包含镁的靶和包含碳的靶,在基板上形成包含镁和碳的膜,将该膜保持于含水气氛中。
6. 如权利要求 4 或 5 所述的透明导电膜,其特征在于,所述含水气氛是包含水蒸气的大气或水。
7. 如权利要求 4 或 5 所述的透明导电膜,其特征在于,所述成膜通过共溅射法进行。
8. 一种透明导电膜的制造方法,其特征在于,使用包含镁的靶、包含碳的靶、包含选自硅和硼的至少 1 种元素 A 的靶,在基板上形成包含镁、碳和该元素 A 的膜,将该膜保持于含水气氛中。
9. 一种透明导电膜的制造方法,其特征在于,使用包含镁的靶和包含碳的靶,在基板上形成包含镁和碳的膜,将该膜保持于含水气氛中。
10. 一种透明导电膜,其特征在于,通过下述方法获得:使用包含镁的蒸发源、包含碳的蒸发源、包含选自硅和硼的至少 1 种元素 A 的蒸发源,在基板上形成包含镁、碳和该元素 A 的膜,将该膜保持于含水气氛中。
11. 一种透明导电膜的制造方法,其特征在于,使用包含镁的蒸发源、包含碳的蒸发源、包含选自硅和硼的至少 1 种元素 A 的蒸发源,在基板上形成包含镁、碳和该元素 A 的膜,将该膜保持于含水气氛中。

透明导电膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及透明导电膜及其制造方法,详细地说,本发明涉及不使用现有的主流透明导电膜中采用的铟的透明导电膜及其制造方法。

背景技术

[0002] 透明导电膜是兼具可见光透射性和导电性的膜。

[0003] 透明导电膜的电阻率低且对可见光呈高透射率,所以被广泛用作以液晶显示器为中心的平板显示器或太阳能电池等的透明电极。此外,在树脂膜基板的表面形成该透明导电膜而得的透明导电性膜例如被用作透明触摸屏或 EL(电致发光)平板灯的电极。

[0004] 作为透明导电膜,对多种材料进行了研究,但现在实用化的大部分透明导电膜是以氧化铟和氧化锡为主成分的 ITO(氧化铟锡)薄膜。

[0005] 但是,近年来随着作为主要用途的平板显示器等的上市量的增大,ITO 薄膜的需求也在扩大,此外,作为原材料的铟是稀有金属(克拉克数 0.00001),所以价格高涨,资源枯竭问题日益严重。

[0006] 于是,对不使用铟的透明导电膜(ITO 替代材料)的关注度提高。作为代表性的 ITO 替代材料,已知氧化锌(ZnO)类的透明导电膜,现有的作为 ITO 替代材料的透明导电膜的研究几乎都以 ZnO 为主成分,适当地使用其它成分作为副成分(例如参照专利文献 1)。

[0007] 上述氧化锌类的透明导电膜与使用氧化铟的情况相比,原材料价格低廉,有利于工业生产,但氧化锌类的透明导电膜在导电性方面比上述 ITO 薄膜略差。此外,氧化锌类的薄膜存在下述问题:在薄膜形成时因结晶的缺陷等而导致电阻率不稳定,或是对加湿、加热、酸或碱的耐久性也比 ITO 薄膜差。而且,锌的克拉克数也只有 0.004,是稀有金属。

[0008] 如上所述,氧化锌类的薄膜与 ITO 薄膜相比虽然在成本方面有优势,但依然使用了稀有金属,此外在导电性和耐久性方面也仍有改善的余地。

[0009] 专利文献 1:日本专利特开 2006-200016 号公报

[0010] 发明的揭示

[0011] 如上所述,对 ITO 替代材料的关注度提高。作为 ITO 替代材料,报道了多种 ZnO 类的透明导电膜,但作为 ITO 替代材料仍有改善的余地。

[0012] 于是,本发明的目的在于提供一种既不是 ITO 薄膜、也不是 ZnO 类的透明导电膜的新的透明导电膜及其制造方法。

[0013] 本发明人针对上述问题进行了认真研究,发现了一种新的透明导电膜及其制造方法,从而完成了本发明。

[0014] 即,本发明的透明导电膜包含:镁,选自碳、硅和硼的至少 1 种元素(A),氧,氢。

[0015] 作为本发明的透明导电膜,优选包含镁、碳、氧、氢的透明导电膜。该透明导电膜所包含的镁和碳的原子比(镁/碳)较好为 0.3 ~ 20。

[0016] 较好是透明导电膜的晶体结构具有水镁石结构。

[0017] 本发明的透明导电膜可通过下述方法获得:使用包含镁的靶和包含选自碳、硅和

硼的至少 1 种元素 (A) 的靶,在基板上形成包含镁和该元素 (A) 的膜,将该膜保持于含水气氛中。

[0018] 较好是通过下述方法获得本发明的透明导电膜:使用包含镁的靶和包含碳的靶,在基板上形成包含镁和碳的膜,将该膜保持于含水气氛中。

[0019] 较好是所述含水气氛是包含水蒸气的大气中或水中。

[0020] 较好是所述成膜通过共溅射法进行。

[0021] 本发明的透明导电膜的制造方法的特征在于,使用包含镁的靶和包含选自碳、硅和硼的至少 1 种元素 (A) 的靶,在基板上形成包含镁和该元素 (A) 的膜,将该膜保持于含水气氛中。

[0022] 本发明的透明导电膜的制造方法的特征在于,使用包含镁的靶和包含碳的靶,在基板上形成包含镁和碳的膜,将该膜保持于含水气氛中。

[0023] 此外,本发明的透明导电膜可通过下述方法获得:使用包含镁的蒸发源和包含选自碳、硅和硼的至少 1 种元素 (A) 的蒸发源,在基板上形成包含镁和该元素 (A) 的膜,将该膜保持于含水气氛中。

[0024] 此外,本发明的透明导电膜的制造方法的特征在于,使用包含镁的蒸发源和包含选自碳、硅和硼的至少 1 种元素 (A) 的蒸发源,在基板上形成包含镁和该元素 (A) 的膜,将该膜保持于含水气氛中。

[0025] 本发明的透明导电膜的可见光透射性和导电性均优良。此外,本发明的透明导电膜所包含的镁的克拉克数为 1.98,不存在资源枯竭的问题。

[0026] 附图的简单说明

[0027] 图 1 是表示将实施例 1 中得到的 MgC 膜保持于大气中时的经时变化的图。(a-1) 刚成膜后、(a-2) 成膜 5 分钟后、(a-3) 成膜 10 分钟后、(a-4) 成膜 15 分钟后。

[0028] 图 2 是表示实施例 1 中得到的透明导电膜的透光率的图。

[0029] 图 3 是实施例 1 中得到的透明导电膜的 X 射线衍射结果。

[0030] 图 4 是表示实施例 1 中得到的透明导电膜的组成的图。纵轴的原子%表示原子比 (Atomic%)。

[0031] 图 5 是表示实施例 1 中得到的透明导电膜的平滑性 (算术平均粗糙度 (Ra) 43nm) 的图。

[0032] 图 6 是表示实施例 1 中得到的透明导电膜的表面形状的图。

[0033] 图 7 是表示实施例 1 中得到的透明导电膜的比电阻值的图。

[0034] 实施发明的最佳方式

[0035] 下面,详细说明本发明。

[0036] [透明导电膜]

[0037] 本发明的透明导电膜包含:镁,选自碳、硅和硼的至少 1 种元素 (A),氧,氢。

[0038] 作为所述元素 (A),从透明导电膜的导电性的角度考虑,较好是至少包含碳。

[0039] 此外,本发明的透明导电膜中的镁和所述元素 (A) 的原子比 (镁 / 元素 (A)) 通常是在 0.3 ~ 20 的范围内,较好是在 0.5 ~ 10 的范围内,更好是在 1 ~ 5 的范围内。如果所述原子比在所述范围内,则透明导电膜的透光性和导电性提高。

[0040] 所述元素 (A) 为碳时,镁和碳的原子比 (镁 / 碳) 通常是在 0.3 ~ 20 的范围内,

较好是在 0.5 ~ 10 的范围内,更好是在 1 ~ 5 的范围内。如果所述原子比在所述范围内,则透明导电膜的透光性和导电性提高。

[0041] 此外,镁和氧的原子比(镁/氧)通常在 0.48 ~ 0.53 的范围内,较好是在 0.49 ~ 0.52 的范围内。

[0042] 此外,氧和氢的原子比(氧/氢)通常在 0.5 ~ 1.5 的范围内,较好是在 0.9 ~ 1.1 的范围内。

[0043] 只要不会对透光性和导电性造成不良影响,本发明的透明导电膜也可包含其它元素。作为其它元素,可例举例如氮。

[0044] <透明导电膜的结构>

[0045] 较好是本发明的透明导电膜中,镁、所述元素(A)、氧和氢在整个该透明导电膜中均匀地分布。如果像上述那样均匀地分布,则整个透明导电膜的透光性和导电性等特性的偏差减小。

[0046] 上述“均匀地分布”是指各成分无偏析地分布。

[0047] 本发明的透明导电膜的膜厚通常在 0.1 ~ 5.0 μm 的范围内,较好是在 1.0 ~ 3.5 μm 的范围内。如果膜厚在所述范围内,则可获得具有高透光性和导电性的透明导电膜。所述膜厚是用 AFM(原子力显微镜)和 SEM(扫描型电子显微镜)测得的两点的平均膜厚。

[0048] 关于本发明的透明导电膜的晶体结构,从可见光透射性和导电性的角度考虑,该透明导电膜的晶体结构优选具备 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的对称性的结构,即水镁石结构。上述结构可通过分析 X 射线衍射峰的衍射角度来确认。以往已知的透明导电膜全都是氧化物,但根据上述的晶体结构为水镁石结构的透明导电膜的结构,可以确认该透明导电膜是非氧化物类透明导电膜。

[0049] 此外,虽然不清楚本发明的透明导电膜的晶体结构中所述元素(A)以何种状态存在,但将 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 X 射线衍射峰与本发明的透明导电膜的 X 射线衍射峰进行比较时发现,本发明的透明导电膜的(001)峰与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的(001)峰相比向低角度侧移动,即水镁石结构的层间距离扩大,因此本发明人推测,所述元素(A)存在于水镁石结构的层间。由于透明导电膜的晶体结构是上述结构,本发明人推测,本发明的透明导电膜具有优良的导电性。

[0050] 如上所述,构成具有上述水镁石结构的非氧化物类透明导电膜的主要元素都是轻元素,此外其克拉克数也大,在经济方面和资源方面均优于现有的氧化物类的透明导电膜。此外,非氧化物类的透明导电膜具有具备 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的对称性的结构(水镁石结构),所以可以认为通过在还原气氛(例如氢气气氛)下对该透明导电膜加热,所述水镁石结构发生分解,分解为镁的氢化物、水蒸气和烃。所述镁的氢化物如果在例如 $1 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 左右的真空中加热至 400°C,则可以容易地转换成单体镁。即,由所述非氧化物类的透明导电膜可容易地获得单体镁,在资源方面所述非氧化物类的透明导电膜也很有优势。

[0051] <透光率>

[0052] 本发明的透明导电膜在波长 350 ~ 2500nm 的范围内的透光率通常在 80% 以上。尤其是在可见光(380 ~ 780nm)的波长区域内,透射率较好是在 80% 以上。本说明书中的透光率是按照细陶瓷薄膜的透射率试验方法(JIS R1635)中制定的测定法测得的。

[0053] <透明导电膜的比电阻>

[0054] 本发明的透明导电膜的比电阻越低越好,通常在 $5 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}$ 以下。所述比电阻是

通过细陶瓷薄膜的比电阻率试验方法 (JIS R 1637) 中制定的四探针法测得的。

[0055] < 透明导电膜的晶粒 >

[0056] 构成本发明的透明导电膜的晶粒可用扫描型电子显微镜来观察。观察到的晶粒的平均粒径较好是在 30 ~ 500nm 的范围内,更好是在 30 ~ 350nm 的范围内,进一步更好是在 100 ~ 200nm 的范围内。如果平均粒径在所述范围内,则透明导电膜的平滑性提高,可见光区域内的漫反射得到抑制,透明导电膜的透明性提高。上述平均粒径是用扫描型电子显微镜观察到的各晶粒的基于双轴平均径的平均粒径。

[0057] [透明导电膜的制造方法]

[0058] 本发明的透明导电膜的制造方法无特别限定,例如可采用 PVD (物理气相蒸镀) 法通过以下方法制造。

[0059] 作为上述 PVD (物理气相蒸镀) 法,可例举属于溅射类的方法以及真空蒸镀法、离子束蒸镀法、MBE (分子束外延) 法等属于蒸发类的方法。属于溅射类的方法与属于蒸发类的方法相比,无需高真空,且能方便地进行碳之类的高熔点材料的成膜,因此优选。

[0060] 采用属于溅射类的方法的透明导电膜的制造方法 (1) 的特征在于,使用包含镁的靶和包含选自碳、硅和硼的至少 1 种元素 (A) 的靶,在基板上形成包含镁和该元素 (A) 的膜,将该膜保持于含水气氛中。

[0061] 采用属于蒸发类的方法的透明导电膜的制造方法 (2) 的特征在于,使用包含镁的蒸发源和包含选自碳、硅和硼的至少 1 种元素 (A) 的蒸发源,在基板上形成包含镁和该元素 (A) 的膜,将该膜保持于含水气氛中。

[0062] [透明导电膜的制造方法 (1)]

[0063] 本发明的透明导电膜的第一制造方法的特征在于,使用包含镁的靶和包含选自碳、硅和硼的至少 1 种元素 (A) 的靶,在基板上形成包含镁和该元素 (A) 的膜,将该膜保持于含水气氛中。

[0064] 即,本发明的透明导电膜可通过下述方法获得:使用包含镁的靶和包含选自碳、硅和硼的至少 1 种元素 (A) 的靶,在基板上形成包含镁和该元素 (A) 的膜,将该膜保持于含水气氛中。

[0065] < 包含镁的靶 >

[0066] 本发明的透明导电膜的成膜中使用的所述包含镁的靶中,镁的纯度通常在 2N5 (99.5 重量%) 以上,较好是在 3N (99.9 重量%) 以上。

[0067] 只要不会对由该靶形成的透明导电膜的透光性和导电性造成不良影响,所述包含镁的靶也可包含其它元素。

[0068] 此外,作为包含镁的靶,也可使用溅射用镁靶等市售品。

[0069] < 包含选自碳、硅和硼的至少 1 种元素 (A) 的靶 >

[0070] 本发明的透明导电膜的成膜中使用的所述包含元素 (A) 的靶中,元素 (A) 的纯度通常在 2N5 (99.5 重量%) 以上,较好是在 3N (99.9 重量%) 以上。作为所述靶的组成成分,只要不会对由该靶形成的透明导电膜的透光性和导电性造成不良影响,也可包含其它元素。

[0071] 此外,作为所述包含元素 (A) 的靶,也可使用溅射用靶等市售品。

[0072] 作为所述包含元素 (A) 的靶,从导电性的角度考虑优选包含碳的靶。作为所述包

含碳的靶,从导电性的角度考虑更优选石墨。

[0073] 本发明的透明导电膜的制造方法中使用的所述包含镁的靶和所述包含元素(A)的靶的重量比根据所制造的透明导电膜中的镁和元素(A)的原子比而不同,包含镁的靶和包含元素(A)的靶的重量比(包含镁的靶/包含元素(A)的靶)通常在0.6~40的范围内,较好是在1~20的范围内,更好是在2~10的范围内。如果在上述范围内,则可将所得透明导电膜的组成设定在优选范围内,可制成具有优良的可见光透射性和导电性的透明导电膜。

[0074] 本发明的透明导电膜的制造方法中使用的所述包含镁的靶和所述包含元素(A)的靶的表面积比根据所制造的透明导电膜中的镁和元素(A)的原子比而不同,表面积比(包含镁的靶/包含元素(A)的靶)通常在1.47~48.7的范围内,较好是在2.40~33.6的范围内。如果在上述范围内,则可将所得透明导电膜的组成设定在优选范围内,可制成具有优良的可见光透射性和导电性的透明导电膜。

[0075] 此外,也可使用将所述包含镁的靶和所述包含元素(A)的靶配置成镶嵌状而得的镶嵌靶。

[0076] <成膜>

[0077] 本发明的透明导电膜的制造方法中,使用包含镁的靶和所述包含元素(A)的靶在基板上形成包含镁和该元素(A)的膜。

[0078] 作为上述成膜方法,可例举使用成分不同的2个以上的靶同时在基板上成膜的方法,以及使用成分不同的2个以上的靶交替地在基板上成膜的方法。制造透明导电膜时,由于容易控制透明导电膜的组成,因此优选采用使用成分不同的2个以上的靶同时在基板上成膜的共溅射法。

[0079] (共溅射法)

[0080] 采用上述共溅射法时,溅射装置无特别限定,可使用SPC-350(安内华(アネルバ)公司制)等市售的装置。

[0081] 作为共溅射法中使用的溅射气体,无特别限定,可例举氩、氦、氙等惰性气体。从溅射速度和价格的角度考虑,优选使用氩。

[0082] 此外,溅射功率根据所制造的透明导电膜内的镁和元素(A)的原子比而不同,对于包含镁的靶通常为40~200W,较好为100~160W,对于所述包含元素(A)的靶通常为100~500W,较好为300~400W。如果溅射功率在所述范围内,则可将所得透明导电膜的镁和元素(A)的原子比设定在上述的优选范围内。

[0083] 从目标透明导电膜的透光性和导电性的角度考虑,通过上述成膜而得的包含镁和元素(A)的膜的膜厚通常在0.1~5.0 μm 的范围内,较好是在1.0~3.5 μm 的范围内。所述膜厚是用AFM(原子力显微镜)和SEM(扫描型电子显微镜)测得的两点的平均膜厚。

[0084] 成膜时间根据包含镁和所述元素(A)的膜的膜厚而不同,通常为2分钟~12小时,较好为3分钟~5小时。

[0085] (基板)

[0086] 作为本发明的透明导电膜的第一制造方法中使用的基板,无特别限定,根据透明导电膜的用途,可使用玻璃基板、高分子基板等。例如,玻璃基板适用于液晶显示面板,高分子基板适用于透明触摸屏。

[0087] 此外,在上述成膜前最好清洗基板。作为清洗液,对于玻璃基板可使用乙醇等有机溶剂,对于高分子基板可使用酸或碱溶液等。此外,作为清洗方法,可例举超声波清洗等。

[0088] < 含水气氛 >

[0089] 本发明的透明导电膜的第一制造方法中,通过将如上所述得到的包含镁和所述元素(A)的膜保持于含水气氛中,可获得透明导电膜。保持时间根据主要含水的气氛来设定。

[0090] 所述含水气氛可例举例如包含水蒸气的大气中、水中等。

[0091] (包含水蒸气的大气中)

[0092] 所述包含水蒸气的大气的相对湿度通常在 30 ~ 100 重量%的范围内,较好是在 40 ~ 100 重量%的范围内。将包含镁和所述元素(A)的膜保持于包含水蒸气的大气中时,相对湿度越高,则可以约快地获得透明导电膜,因此优选。但是,为了保持于高湿度下,需要另行设定高湿槽等,在工业上可根据所要求的生产速度、成本等的平衡来适当地决定相对湿度。

[0093] 将包含镁和所述元素(A)的膜保持于包含水蒸气的大气中时,通常通过保持 10 分钟以上,可获得具有透光性和导电性的透明导电膜。一般来说,包含镁和所述元素(A)的膜的膜厚越薄,可将保持时间设定得越短,相对湿度越高,可将保持时间设定得越短。例如,将形成在玻璃基板上的包含镁和碳的膜(膜厚 2.5 μm)保持于相对湿度 60 重量%的包含水蒸气的大气中时,保持时间通常为 10 ~ 30 分钟。

[0094] (水中)

[0095] 作为所述水,既可以是自来水,也可以是经纯化的水,从成本方面考虑优选自来水,从所得膜的品质的角度考虑优选使用经纯化的水。

[0096] 将包含镁和所述元素(A)的膜保持于水中时,水温通常在 10 ~ 60℃的范围内,较好是在 20 ~ 30℃的范围内。

[0097] 将包含镁和所述元素(A)的膜保持于水中时,通常通过保持 10 分钟以上、较好是保持 10 ~ 30 分钟,可获得具有透光性和导电性的透明导电膜。

[0098] [透明导电膜的制造方法 (2)]

[0099] 本发明的透明导电膜的第二制造方法的特征在于,使用包含镁的蒸发源和包含选自碳、硅和硼的至少 1 种元素(A)的蒸发源,在基板上形成包含镁和该元素(A)的膜,将该膜保持于含水气氛中。

[0100] 即,本发明的透明导电膜可通过下述方法获得:使用包含镁的蒸发源和包含选自碳、硅和硼的至少 1 种元素(A)的蒸发源,在基板上形成包含镁和该元素(A)的膜,将该膜保持于含水气氛中。

[0101] < 包含镁的蒸发源 >

[0102] 本发明的透明导电膜的成膜中使用的所述包含镁的蒸发源中,镁的纯度通常在 2N5(99.5 重量%)以上,较好是在 3N(99.9 重量%)以上。

[0103] 只要不会对由该蒸发源形成的透明导电膜的透光性和导电性造成不良影响,所述包含镁的蒸发源也可包含其它元素。

[0104] 此外,作为包含镁的蒸发源,也可使用蒸镀用镁的块、粉末、薄片、颗粒等市售品。

[0105] < 包含选自碳、硅和硼的至少 1 种元素(A)的蒸发源 >

[0106] 本发明的透明导电膜的成膜中使用的所述包含元素(A)的蒸发源中,元素(A)的

纯度通常在 2N5(99.5 重量%) 以上,较好是在 3N(99.9 重量%) 以上。作为所述蒸发源的组成成分,只要不会对由该蒸发源形成的透明导电膜的透光性和导电性造成不良影响,也可包含其它元素。

[0107] 此外,作为包含元素(A)的蒸发源,也可使用蒸镀用的块、粉末、薄片、颗粒等市售品。

[0108] 作为所述包含元素(A)的蒸发源,从导电性的角度考虑优选包含碳的蒸发源。作为所述包含碳的蒸发源,从导电性的角度考虑更优选石墨。

[0109] <成膜>

[0110] 本发明的透明导电膜的第二制造方法中,使用包含镁的蒸发源和所述包含元素(A)的蒸发源在基板上形成包含镁和该元素(A)的膜。

[0111] 作为上述成膜方法,可例举例如真空蒸镀法、离子束蒸镀法、MBE(分子束外延)法等。其中,由于容易控制透明导电膜的组成,因此优选使用 MBE(分子束外延)法。

[0112] (基板)

[0113] 作为本发明的透明导电膜的第二制造方法中使用的基板,可使用与上述第一制造方法中记载的基板相同的基板。

[0114] <含水气氛>

[0115] 本发明的第二制造方法中,通过将如上所述得到的包含镁和所述元素(A)的膜保持于与上述第一制造方法相同的含水气氛中,可获得透明导电膜。

[0116] [透明导电膜的用途]

[0117] 本发明的透明导电膜具有透光性和导电性,可用作资源枯竭问题正逐渐严重化的 ITO 薄膜的替代材料。

[0118] 例如,如果在玻璃基板上形成透明导电膜,则可用作太阳能电池的表面电极或液晶显示器的驱动电极。此外,如果在树脂膜基板上形成透明导电膜,则作为透明导电性膜可用于透明触摸屏或 EL(电致发光)平板灯的电极。

实施例

[0119] 下面基于实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0120] [实施例 1]

[0121] (成膜前准备)

[0122] 将在乙醇中进行了超声波清洗的玻璃基板(Pyrex(注册商标)玻璃,厚 0.7mm,道康宁公司制)安装于旋转式基板保持件(公转速度:60rpm)(阳极侧),与溅射靶面平行地配置于溅射室内。

[0123] 作为溅射靶,将镁(镁靶,纯度 3N(99.9 重量%),株式会社高纯度化学研究所((株)高纯度化学研究所)制)和石墨(石墨,纯度 3N(99.9 重量%),尼拉科(ニラコ)株式会社制)配置于阴极侧。

[0124] 溅射装置使用 SPC-350(安内华公司制)。

[0125] (成膜处理)

[0126] 用真空泵将溅射室内减压至压力达到 2.8×10^{-3} Pa。

[0127] 接着,向所述室内导入作为溅射气体的氩气(日本精品株式会社(ジャパンファ

インプロダクツ（株）制，纯度 6N(99.9999 重量%) 以上)，将总压力保持在 0.5Pa。此时的氩气流量设定为 5.0sccm。

[0128] 通过利用氩气的等离子体放电，如下所述进行溅射靶的预溅射处理。对于镁靶，以 100W 进行 10 分钟的预溅射处理，接着以 200W 进行 10 分钟的预溅射处理，再以 100W 进行 10 分钟的预溅射处理。对于石墨靶，以 100W 进行 10 分钟的预溅射处理，接着以 200W 进行 10 分钟的预溅射处理，以 300W 进行 5 分钟的预溅射处理，以 400W 进行 5 分钟的预溅射处理。

[0129] 预溅射处理后，以表 1 所示的溅射条件，通过共溅射法将镁和石墨在所述玻璃基板上形成包含镁和碳的膜 (MgC 膜)，该膜的用后述的 AFM(原子力显微镜)和 SEM(扫描型电子显微镜)测得的两点的平均膜厚为 2.5 μ m。

[0130] 表 1 溅射条件

[0131]

成膜开始时的基板温度 (K)		299
成膜结束时的基板温度 (K)		308
基板旋转速度 (rpm)		60
溅射靶		Mg 和 C
氩气流量 (sccm)		5.0
溅射压力 (Pa)		0.5
溅射靶—基板间距离 (mm)		35
溅射功率 (W)	镁	100
	碳	400
成膜时间 (小时)		1
膜厚 (μ m)		2.5

[0132] (成膜后处理)

[0133] 上述成膜处理后，用真空泵将溅射室内的溅射气体排出，直至压力达到 5×10^{-3} Pa。

[0134] 接着，从溅射室内取出形成有 MgC 膜的玻璃基板，在相对湿度 60 重量%的包含水蒸气的大气中保持 15 分钟，藉此获得形成有透明导电膜的玻璃基板。

[0135] (透明导电膜的分析)

[0136] (1) 透明导电膜的外观

[0137] (1-1) 透明导电膜的外观 (目测)

[0138] 保持于相对湿度 60 重量%的包含水蒸气的大气中时的经时变化示于图 1。

[0139] 如图 1(a-1) 所示，刚成膜后的状态下，MgC 膜的颜色呈黑色 (金属光泽)–灰色之间的颜色，不透光。但是，随着在大气中的保持时间的增加 ((a-1) [刚成膜后] $\rightarrow$ (a-2) [保持时间 5 分钟] $\rightarrow$ (a-3) [保持时间 10 分钟] $\rightarrow$ (a-4) [保持时间 15 分钟])，MgC 膜变得透光，变成了透明导电膜。

[0140] (1-2) 透明导电膜的外观 (透光率)

[0141] 用紫外可见分光光度计测定波长 350 ~ 1000nm 范围内的透明导电膜的透光率。结果示于图 2。波长 350 ~ 1000nm 范围内的透明导电膜的透光率在 80% 以上。

[0142] 这里，透明导电膜的透射率 (T_3) 如下所述测定。

[0143] 用紫外可见分光光度计 (日本分光株式会社 (日本分光 (株)) 制) 测定包括玻

璃基板在内的透明导电膜的透光率 (T_1 [%])。在与参比相同的条件下仅测定玻璃基板的透光率 (T_2 [%])，通过下式算出透明导电膜的透射率 (T_3 [%])。

$$[0144] \quad T_3 = (T_1/T_2) \times 100[\%]$$

[0145] 测定按照细陶瓷薄膜的透射率试验方法 (JIS R 1635) 中制定的测定法进行。

[0146] (2) 透明导电膜的组成、结构

[0147] (2-1) 透明导电膜的 X 射线衍射的测定

[0148] 透明导电膜的 X 射线衍射结果 (薄膜材料结晶性分析 X 射线衍射装置, 日本飞利浦株式会社 (日本フィリップス (株)) 制) 示于图 3。入射 X 射线采用 $\text{CuK}\alpha$ 线 (40kV、40mA)，入射角设为 1° 。通过观测来自于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 结构的 (001)、(101) 和 (110) 面的强峰，可知透明导电膜具有具备 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的对称性的结构 (水镁石结构)。

[0149] (2-2) 透明导电膜的 X 射线光电子能谱

[0150] 如图 4 所示，对于透明导电膜，通过 XPS (X 射线光电子能谱、爱发科·费株式会社 (アルバック・ファイ (株)) 制) 从该膜表面沿深度方向用氩离子进行蚀刻并同时在各阶段内进行组成分析，结果将各阶段平均后的透明导电膜中的镁和碳的原子比为镁 / 碳 = 3.8 (原子比)。

[0151] (2-3) 透明导电膜的波长色散型元素分析

[0152] 进行透明导电膜的 WDX (波长色散型元素分析, 株式会社岛津制作所 ((株) 島津製作所) 制) 分析，在透明导电膜中观测到镁、碳和氧的共存。

[0153] 上述 (2-2) 中确认了镁和碳的存在，(2-3) 中确认了镁、碳和氧的存在，而且根据上述 (2-1)，透明导电膜具有具备 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的对称性的结构 (水镁石结构)，由此推定，在本发明的透明导电膜中，镁、碳、氧和氢共存。

[0154] 此外，通过波长色散型元素分析和上述 X 射线光电子能谱，可知透明导电膜中包含碳，且透明导电膜是具备 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的对称性的结构，透明导电膜的 (001) 峰与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 (001) 峰相比向低角度侧移动，即水镁石结构的层间距离扩大，由此推定，碳原子 (C) 固定在水镁石结构的层间。

[0155] (2-4) 透明导电膜的原子力显微镜观察

[0156] 用 AFM (原子力显微镜, 基恩士公司 ((株) キーエンス) 制) 观察透明导电膜。

[0157] 由图 5 可知，表示透明导电膜的平滑性的算术平均粗糙度 R_a 为 43nm。

[0158] (2-5) 透明导电膜的扫描型电子显微镜观察

[0159] 用 SEM (扫描型电子显微镜, 株式会社日立制作所 ((株) 日立製作所) 制) 观察透明导电膜。

[0160] 由图 6 可知，透明导电膜的晶粒的基于双轴平均径的平均粒径为 150nm。

[0161] (2-6) 透明导电膜的比电阻的测定

[0162] 由通过四探针法 (装置名 HiTESTER, 日置电机株式会社 (日置電機 (株)) 制) 测得的表面电阻算出透明导电膜的比电阻值。其结果如图 7 所示，根据外推值，透明导电膜的比电阻值为 $3 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ 。

[0163] 比电阻是通过细陶瓷薄膜的比电阻率试验方法 (JIS R 1637) 中制定的四探针法测得的。

[0164] 该比电阻值与已开发出的现有的 ITO 薄膜和 ZnO 薄膜等的值大致相等。

[0165] [实施例 2]

[0166] 成膜处理后,不是将形成有 MgC 膜的玻璃基板保持于大气中,而是保持于蒸馏水中(温度 23℃,浸渍时间 30 分钟),除此之外与实施例 1 同样地进行操作,得到形成有透明导电膜的玻璃基板。

[0167] [比较例 1]

[0168] 到成膜处理为止与实施例 1 同样地进行。

[0169] 成膜处理后,用真空泵将溅射室内的溅射气体排出,直至压力达到 5.0×10^{-3} Pa。

[0170] 接着,结束排气,向密封状态的溅射室内导入干燥氮气(日本氧株式会社(日本酸素(株))制,纯度 5N5(99.9995 重量%)以上),将总压力保持在 40kPa。

[0171] 然后,在干燥氮气气氛下将形成有 MgC 膜的玻璃基板在室内放置 48 小时,持续观察。但是,上述 MgC 膜呈黑(金属光泽)色~灰色,未变得透明。

[0172] [比较例 2]

[0173] 成膜处理后,不是向室内导入氮气,而是导入干燥氧气(日本精品株式会社制)(纯度 6N5(99.99995 重量%)以上),除此之外与比较例 1 同样地进行操作。

[0174] 其结果是,上述 MgC 膜呈黑(金属光泽)色~灰色,未变得透明。

[0175] [比较例 3]

[0176] 成膜处理后,不是向室内导入氮气,而是导入干燥空气(日本精品株式会社制),除此之外与比较例 1 同样地进行操作。

[0177] 其结果是,上述 MgC 膜呈黑(金属光泽)色~灰色,未变得透明。

[0178] [实施例 3 ~ 5]

[0179] 进行上述比较例 1 ~ 3 的处理后,在与实施例 1 同样的条件下将形成有 MgC 膜的玻璃基板保持于大气中,得到形成有透明导电膜的玻璃基板。

[0180] 在上述实施例 1、3 ~ 5 中,将 MgC 膜保持于包含水蒸气的大气中时,在实施例 2 中,将 MgC 膜保持于蒸馏水中时, MgC 膜变得透光,变成了透明导电膜。此外,用比较例的气氛无法获得透明导电膜,由此可知,制造本发明的透明导电膜时,有用的是将 MgC 膜保持于含水气氛中。

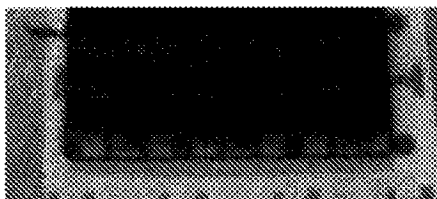
[0181] 产业上利用的可能性

[0182] 本发明的透明导电膜的透明性和导电性优良,且不使用稀有金属为原料,因此可用作 ITO 替代材料。

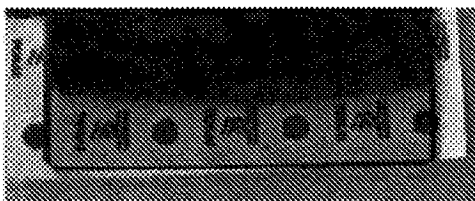
(a-1)



(a-2)



(a-3)



(a-4)

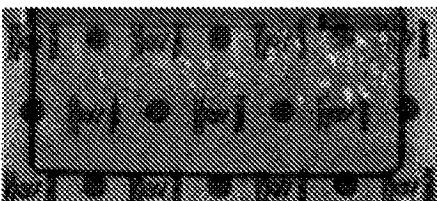


图 1

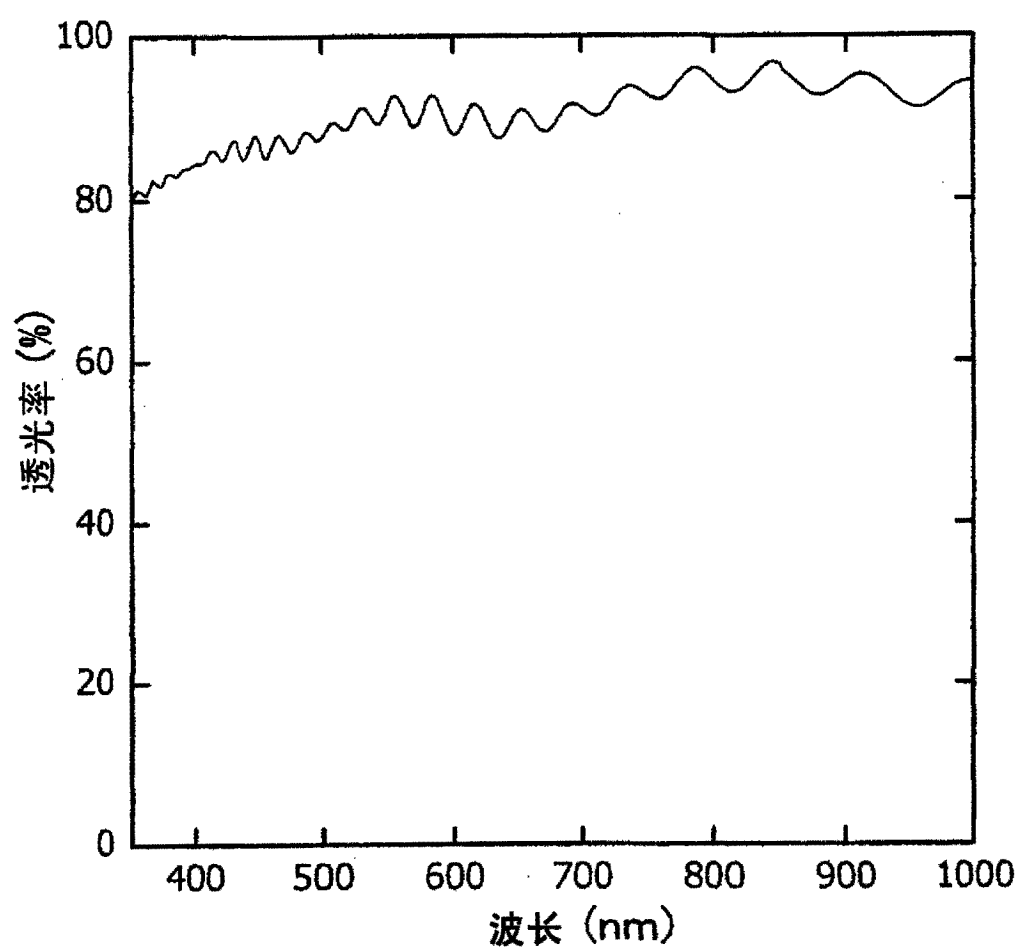


图 2

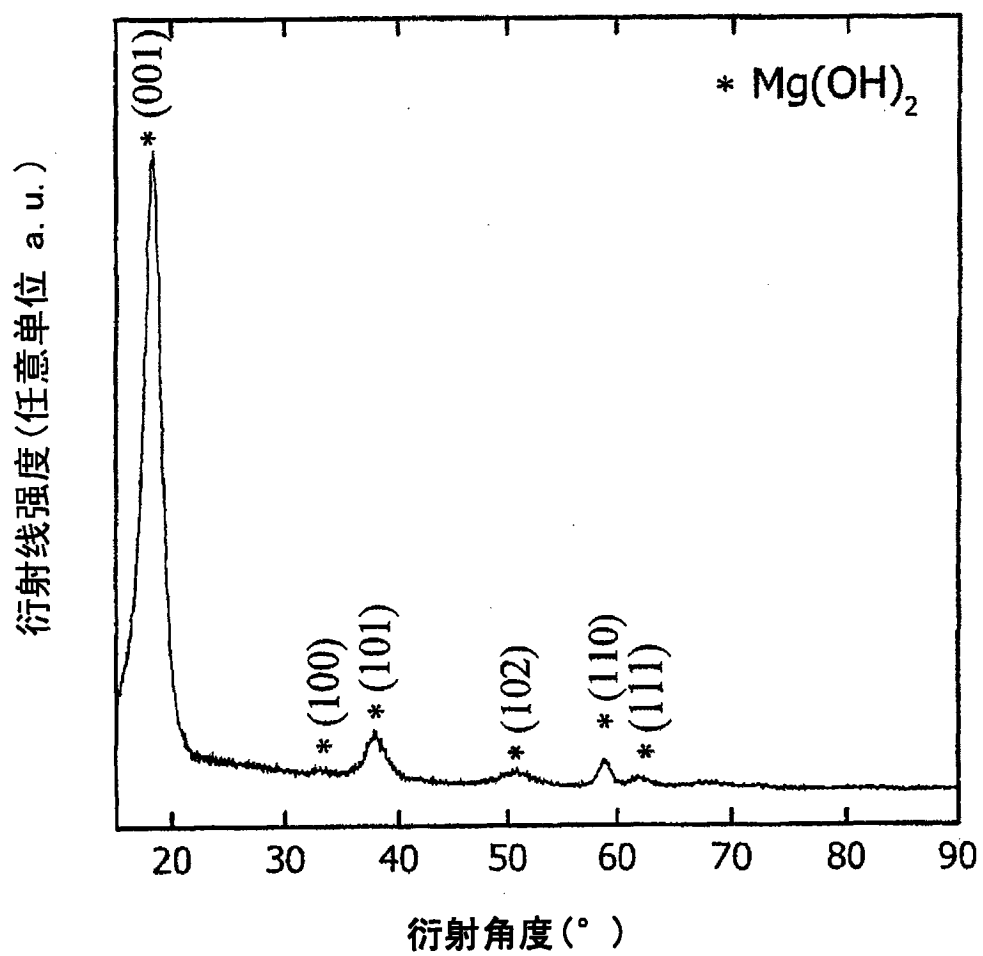


图 3

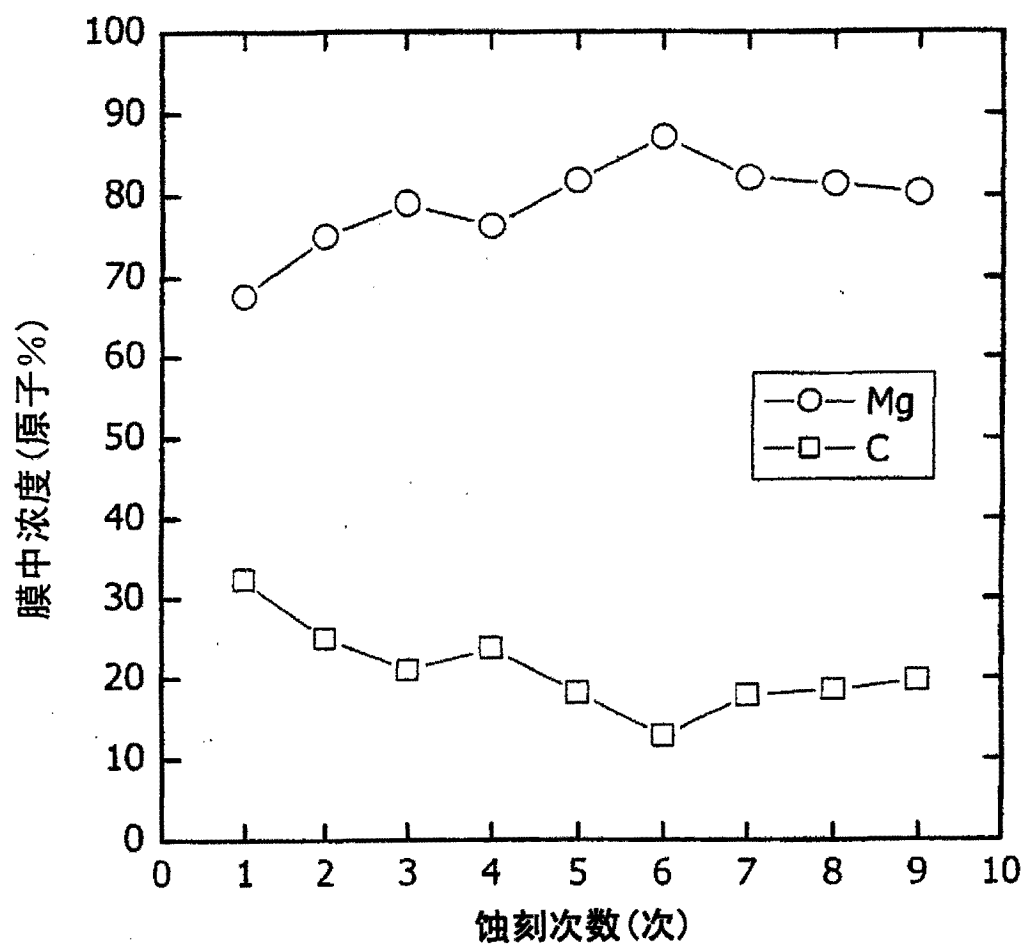


图 4

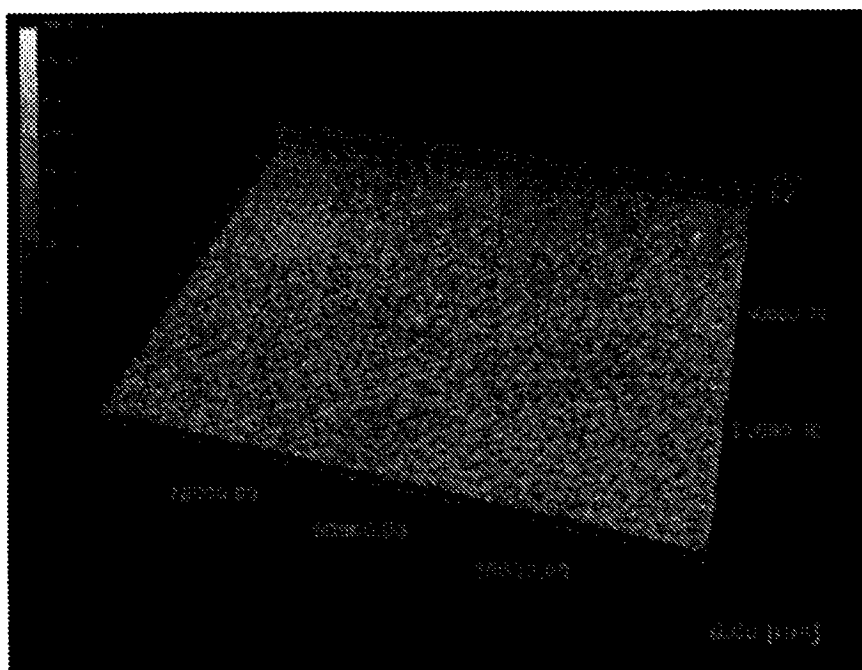


图 5

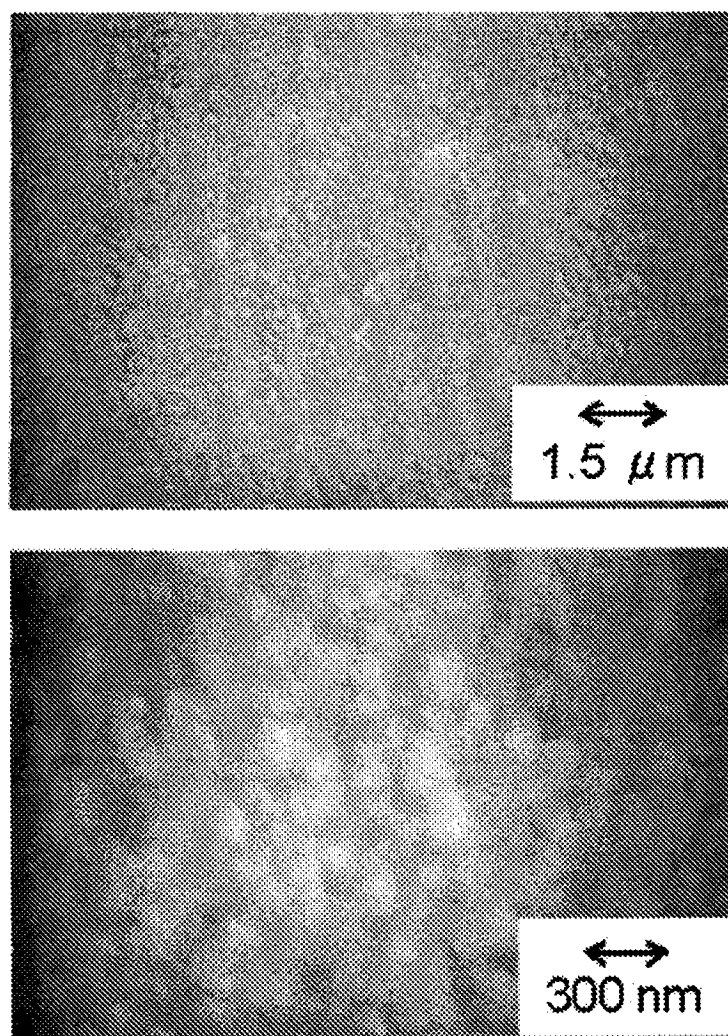


图 6

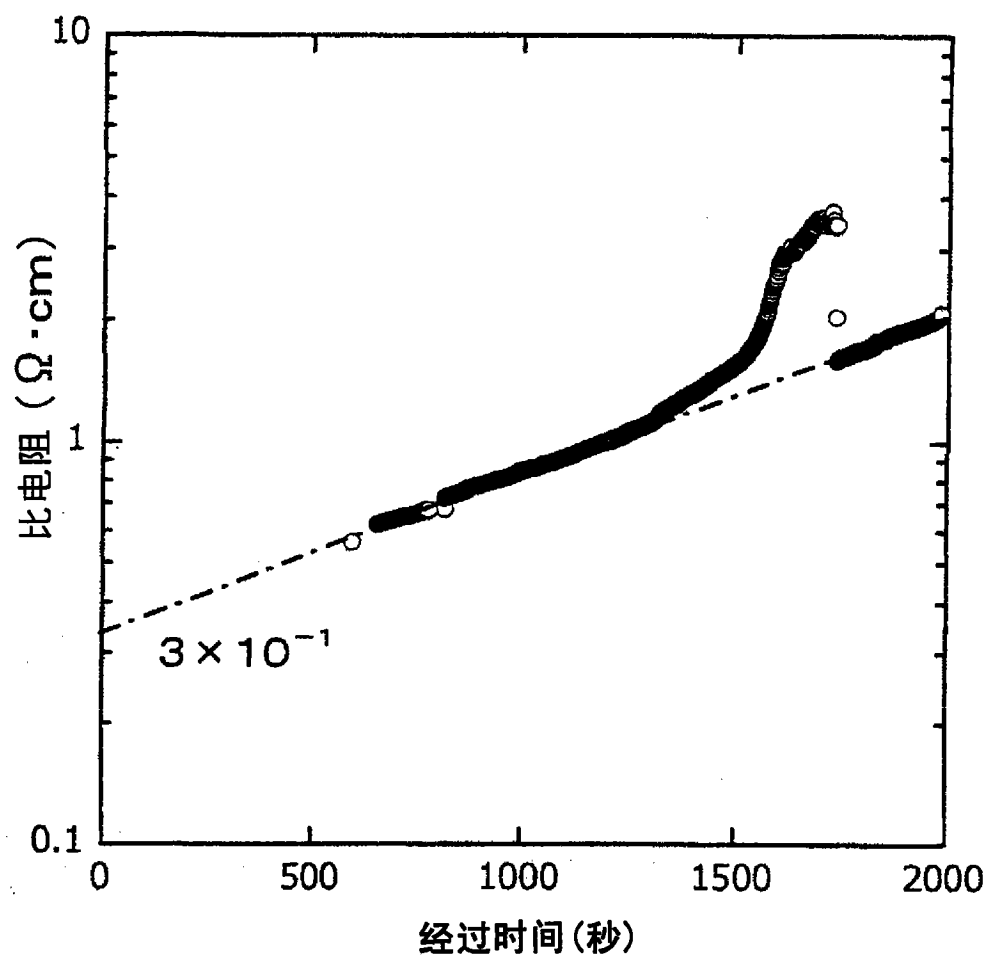


图 7