



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I466136 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：097139319

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 10 月 14 日

(51)Int. Cl. : *H01B1/08 (2006.01)**C23C14/34 (2006.01)**C23C14/24 (2006.01)**C23C14/06 (2006.01)**C23C14/58 (2006.01)*

(30)優先權：2007/10/15 日本

2007-268343

(71)申請人：久慈俊郎 (日本) KUJI, TOSHIRO (JP)

日本

(72)發明人：久慈俊郎 KUJI, TOSHIRO (JP)；千葉雅史 CHIBA, MASAFUMI (JP)；本城貴充 HONJO, TAKAMITSU (JP)；小戸田小一郎 KOTODA, KOICHIRO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 200617998A

CN 1218844A

JP 2000-353426A

JP 2004-11014A

審查人員：羅佳凌

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：7 共 32 頁

(54)名稱

透明導電膜及其製造方法

TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND METHOD FOR MAKING SAME

(57)摘要

本發明是提供一種透明導電膜及其製造方法。而此透明導電膜係含有鎂；選自由碳、矽及硼所成群組中之至少一種元素(A)；氧；與氫之膜。此透明導電膜可藉由例如，使用含有鎂之靶；與含有選自由碳、矽及硼所成群組中之至少 1 種元素(A)之靶，在基板上使含有鎂與該元素(A)之膜成膜後，將該膜保持在含有水的環境中而製造。

This invention provides a transparent conductive film which contains oxygen, hydrogen, and an element (A) selected from the group consisting of magnesium, carbon, silicon and boron. This transparent conductive film can be made by using, for example, a target containing magnesium, and a target containing one kind of element (A) selected from the group consisting of carbon, silicon and boron; forming a film containing magnesium and the element (A) on a substrate; and retaining the film in an atmosphere containing water.

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關透明導電膜及其製造方法，詳細地說係有關不使用在以往之主要透明導電膜中使用之銦的透明導電膜及其製造方法。

【先前技術】

透明導電膜係兼具可視光透過性與導電性之膜。

透明導電膜由於低電阻率且對可視光顯示出高透過率，故廣泛作為以液晶顯示器為中心之平板顯示器或太陽電池等之透明電極使用。同時，將此透明導電膜在樹脂薄膜基板之表面成膜後所得透明導電性薄膜，是使用在例如透明觸控式面板或 EL(電致發光；Electroluminescence)平板燈的電極上。

作為透明導電膜者，雖已研究多種材料，然而目前實用之大部分透明導電膜，係以氧化銦及氧化錫作為主成分之 ITO(Indium Tin Oxide)薄膜。

然而近年，隨著主要用途之平板顯示器等之出貨量增加，對 ITO 薄膜的需要也就擴大，同時原材料的銦因為是稀有金屬(在地殼中存在的元素豐富度之克拉克數(Clarke number)為 0.00001)，故價格高漲，且資源枯竭之問題日趨嚴重。

於是，對於不使用銦之透明導電膜(ITO 替代材料)之關切正在升高。已知作為代表性之 ITO 替代材料者，有氧化鋅(ZnO)系的透明導電膜，目前正進行作為替代以往之

ITO 材料的透明導電膜之研究，幾乎是以 ZnO 作為主成分，以其他成分作為副成分而適合使用者(例如，參照專利文獻 1)。

上述氧化鋅系之透明導電膜，雖與使用氧化銦的情形相比較，在原材料價格低廉方面在工業上具有優點，但氧化鋅系之透明導電膜，在導電性方面係比上述 ITO 薄膜稍微差。同時，氧化鋅系之薄膜，有在形成薄膜時因結晶缺陷等導致電阻率變得不安定、或對於加濕、加熱、酸或鹼之耐久性也比 ITO 薄膜差之問題。進一步，鋅之克拉克數也小到 0.004，乃為稀有金屬。

如此之氧化鋅系薄膜，雖與 ITO 薄膜相比在成本上佔有優勢，但依然同樣是使用稀有金屬，同時，在導電性和耐久性方面仍然有改善之餘地。

專利文獻 1：日本特開 2006-200016 號公報

【發明內容】

發明欲解決之課題：

如上述，對於 ITO 替代材料之關切正在升高。雖有很多以 ZnO 系作為 ITO 替代材料之透明導電膜的報告，但作為 ITO 替代材料者尚有改善之餘地。

於是，本發明之目的係以提供既不是 ITO 薄膜，也不是 ZnO 系之透明導電膜，而是新穎的透明導電膜及其製造方法。

解決課題之手段：

本發明人等有鑑於上述課題經過專心檢討之結果，發

現新穎的透明導電膜及其製造方法，遂而完成本發明。

亦即，本發明之透明導電膜，係含有鎂；選自由碳、矽及硼所成群組中之至少一種元素(A)；氧；與氫。

本發明之透明導電膜，以含有鎂、碳、氧、與氫之透明導電膜為佳。在此透明導電膜中所含之鎂與碳之原子比(鎂／碳)以 0.3 至 20 為佳。

透明導電膜的結晶結構，以具有水鎂石(Brucite)結構為佳。

本發明之透明導電膜，係藉由使用含有鎂之靶(target)；與含有選自由碳、矽及硼所成群組中之至少 1 種元素(A)之靶，在基板上使含有鎂與該元素(A)之膜成膜後，將該膜保持在含有水的環境中而獲得。

本發明之透明導電膜，係使用含有鎂之靶、與含有碳之靶，在基板上使含有鎂與碳之膜成膜後，將該膜保持在含有水的環境中而獲得者為佳。

前述含有水的環境是以含有水蒸氣之大氣中或水中為佳。

前述成膜之步驟以藉由共濺鍍法來進行為佳。

本發明之透明導電膜的製造方法之特徵，係使用含有鎂之靶；與含有選自由碳、矽及硼所成群組中之至少 1 種元素(A)之靶，在基板上使含有鎂與該元素(A)之膜成膜後，將該膜保持在含有水的環境中。

本發明之透明導電膜的製造方法特徵，係使用含有鎂之靶、與含有碳之靶，在基板上使含有鎂與碳之膜成膜後，

將該膜保持在含有水的環境中。

同時，本發明之透明導電膜，係使用含有鎂之蒸發源；與含有選自由碳、矽及硼所成群組中之至少 1 種元素(A)之蒸發源，在基板上使含有鎂與該元素(A)之膜成膜後，將該膜保持在含有水的環境中而獲得。

同時，本發明之透明導電膜的製造方法，係使用含有鎂之蒸發源；與含有選自由碳、矽及硼所成群組中之至少 1 種元素(A)之蒸發源，在基板上使含有鎂與該元素(A)之膜成膜後，將該膜保持在含有水的環境中。

發明之效果：

本發明之透明導電膜之可視光透過性與導電性優。同時，在本發明之透明導電膜中所含之鎂的克拉克數為 1.98，而無資源枯竭之問題。

【實施方式】

發明實施之最佳形態：

以下，詳細說明本發明。

[透明導電膜]

本發明之透明導電膜，係含有鎂；選自由碳、矽及硼所成群組中之至少一種元素(A)；氧；以及氫。

作為上述元素(A)者，從透明導電膜之導電性的觀點而言，以至少含有碳為佳。

同時本發明之透明導電膜中的鎂與上述元素(A)之原子比(鎂／元素(A))，通常為 0.3 至 20，以 0.5 至 10 為佳，較佳是在 1 至 5 的範圍。前述原子比在前述範圍內時，則

透明導電膜之光透過性及導電性提高。

上述元素(A)為碳時，鎂與碳之原子比(鎂／碳)，通常為 0.3 至 20，以 0.5 至 10 為佳，較佳是在 1 至 5 的範圍。前述原子比在前述範圍內時，透明導電膜之光透過性及導電性會提高。

同時，鎂與氧之原子比(鎂／氧)，通常是在 0.48 至 0.53，而較佳是在 0.49 至 0.52 的範圍。

又，氧與氫之原子比(氧／氫)，通常是在 0.5 至 1.5，而較佳是在 0.9 至 1.1 的範圍。

本發明之透明導電膜，只要對光透過性及導電性不會有不好的影響，亦可以含有其他元素。其他元素，例如可列舉氮。

<透明導電膜之結構>

本發明之透明導電膜，以鎂、上述元素(A)、氧、與氫在該透明導電膜全體中均勻分佈為佳。如前述均勻分佈時，透明導電膜全體之光透過性及導電性等的特性變化會變小。

同時，上述「均勻地分佈」是指各個成分不會偏析地分佈著之意思。

本發明之透明導電膜膜厚，通常是在 0.1 至 5.0 μm ，較佳是在 1.0 至 3.5 μm 之範圍。膜厚在前述範圍時，有可能得到有高光透過性及導電性之透明導電膜。同時，前述膜厚是以 AFM(原子力顯微鏡)及 SEM(掃描型電子顯微鏡)測定 2 點之平均厚度。

本發明之透明導電膜的結晶結構，從可視光透過性及導電性之觀點而言，該透明導電膜的結晶結構以具有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之對稱性之結構，亦即以具有水鎂石結構為佳。同時，上述結構係以解析 X 射線繞射波峰之繞射角度而可以確認。又，自以往以來所知的透明導電膜皆為氧化物，但上述結晶結構為具有水鎂石結構之透明導電膜，由此結構來確認為非氧化物系透明導電膜。

同時，有關本發明之透明導電膜的結晶結構，雖然並不明確上述元素(A)是以何種狀態存在，但本發明人等，在以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之 X 射線繞射波峰與本發明之透明導電膜之 X 射線繞射波峰相比之際，從本發明之透明導電膜的(001)波峰 8 位移至 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之(001)波峰更低角度側(亦即，水鎂石結構的層間距離擴大)，而推測上述元素(A)是在水鎂石結構的層間存在。本發明人等，藉由透明導電膜的結晶結構為如此結構，而推定本發明之透明導電膜具有優異之導電性。

構成如此具有水鎂石結構的非氧化物系透明導電膜之主要元素，係如上述皆為輕元素，同時，此克拉克數也大，且經濟上、資源上也都比以往之氧化物系的透明導電膜優異。同時，非氧化物系之透明導電膜，因為具有有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之對稱性結構(水鎂石結構)，而判定藉由在還原氣體環境(例如氫氣環境)下加熱該透明導電膜，分解前述水鎂石結構，會分解成鎂之氫化物、水蒸氣及碳化氫。前述鎂之氫化物，例如在 $1 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 左右的真空下，於 400°C

中加熱就容易變換成單體鎂。亦即，從前述非氧化物系之透明導電膜，很容易得到單體鎂，即使從資源來看，前述非氧化物系之透明導電膜也是優異的。

< 光透過率 >

本發明之透明導電膜，在波長 350 至 2500 nm 範圍中之光透過率，通常為在 80% 以上，尤其在可視光(380 至 780 nm)的波長區域，透過率以在 80% 以上為佳。同時，在本說明書中之光透過率，係根據精密陶瓷薄膜之透過率試驗方法(JIS R 1635)所規定之測定方法來測定。

< 透明導電膜之比電阻 >

本發明之透明導電膜之比電阻是愈低愈好，通常是在 $5 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ 以下。同時，前述比電阻是以精密陶瓷薄膜之比電阻率試驗方法(JIS R 1637)所規定之四探針法來測定。

< 透明導電膜之結晶粒 >

構成本發明透明導電膜之結晶粒子是可使用掃描型電子顯微鏡觀察。所觀察之結晶粒的平均粒徑，以 30 至 500nm 為佳，較佳為 30 至 350 nm，更佳是在 100 至 200 nm 之範圍。平均粒徑在前述範圍內時，透明導電膜之平滑性提高，能抑制可視光區域的亂反射，而提高透明導電膜之透明性。同時，上述平均粒徑是根據使用掃描型電子顯微鏡觀察各結晶粒的雙軸平均徑的平均粒徑。

< 透明導電膜之製造方法 >

本發明透明導電膜之製造方法並無特別限制，例如使用 PVD(物理氣相蒸鍍)法，用以下之方法可以製造。

作為上述 PVD(物理氣相蒸鍍)法者，可以列舉如：分類為濺鍍系的方法；或真空蒸鍍法、離子束蒸鍍法、MBE(分子束磊晶)法等分類為蒸發系的方法。分類為濺鍍系的方法，與分類為蒸發系的方法相比，因為並不需要高真空，同時，如碳的高融點材料之成膜也可以簡便地進行，故而為佳者。

使用分類為濺鍍系的方法之透明導電膜的製造方法(1)，其特徵係使用含有鎂之靶；與含有選自由碳、矽及硼所成群組中之至少 1 種元素(A)之靶，在基板上使含有鎂與該元素(A)之膜成膜後，將該膜在含水的環境中保持。

使用分類為蒸發系的方法之透明導電膜的製造方法(2)，其特徵係使用含有鎂之蒸發源；與含有選自由碳、矽及硼所成群組中之至少 1 種元素(A)之蒸發源，在基板上使含有鎂與該元素(A)之膜成膜後，將該膜在含水的環境中保持。

[透明導電膜的製造方法(1)]

本發明透明導電膜的第 1 製造方法，其特徵係使用含有鎂之靶；與含有選自由碳、矽及硼所成群組中之至少 1 種元素(A)之靶，在基板上使含有鎂與該元素(A)之膜成膜後，將該膜在含水的環境中保持。

亦即，本發明透明導電膜係藉由使用含有鎂之靶；與含有選自由碳、矽及硼所成群組中之至少 1 種元素(A)之靶，使含有鎂與該元素(A)之膜在基板上成膜後，將該膜在含水的環境中保持而得到。

<含有鎂之靶>

在本發明透明導電膜之成膜中使用之上述含有鎂之靶，鎂的純度通常為 2N5(99.5 重量%)以上，較佳為 3N(99.9 重量%)以上。

上述含有鎂之靶，只要對由此靶成膜之透明導電膜的光透過性或導電性不會有壞的影響，也可以含有其他元素。

同時，作為含有鎂之靶，也可以使用濺鍍用鎂靶等的市售物。

<含有選自由碳、矽及硼所成群組中之至少 1 種元素(A)之靶>

在本發明透明導電膜之成膜中使用之上述含有元素(A)之靶，元素(A)的純度通常為 2N5(99.5 重量%)以上，較佳為 3N(99.9 重量%)以上。作為前述靶之組成成分者，只要對由此靶成膜之透明導電膜的光透過性或導電性不會有壞的影響，也可以含有其他元素。

同時，作為上述含有元素(A)之靶，也可以使用濺鍍用靶等的市售物。

作為上述含有元素(A)之靶，從導電性之觀點而言，以含有碳之靶為佳。作為上述含有碳之靶者，以導電性之觀點而言，以碳石墨較佳。

在本發明透明導電膜之製造方法中使用的上述含有鎂之靶與上述含有元素(A)之靶的重量比，雖也是依製造之透明導電膜中的鎂與元素(A)之原子比而異，但含有鎂之靶與含有元素(A)之靶的重量比(含有鎂之靶／含有元素(A))

之靶)通常是在 0.6 至 40，較佳是在 1 至 20 為佳，更佳是在 2 至 10 之範圍。若在前述範圍內，可將所得透明導電膜之組成設定在較佳範圍內，而可製造有優異之可視光透過性及導電性之透明導電膜。

在本發明透明導電膜之製造方法中使用的上述含有鎂之靶與上述含有元素(A)之靶的表面積比，雖是依製造之透明導電膜中的鎂與元素(A)之原子比而異，但表面積比(含有鎂之靶／含有元素(A)之靶)通常是在 1.47 至 48.7，更佳是在 2.40 至 33.6 之範圍。若在前述範圍內，可將所得透明導電膜之組成設定在較佳範圍內，而可製造有優異之可視光透過性及導電性之透明導電膜。

同時，也可使用上述含有鎂之靶與上述含有元素(A)之靶配置成鑲嵌狀之鑲嵌靶(Mosaic Target)。

< 成膜 >

在本發明透明導電膜之製造方法中，係使用含有鎂之靶、與上述含有元素(A)之靶，在基材上使含有鎂與該元素(A)之膜成膜。

作為上述成膜之方法，可列舉如：使用成分不同之 2 種以上的靶同時在基材上成膜之方法，或使用成分不同之 2 種以上的靶互相在基材上成膜之方法。在製造透明導電膜之際，因為容易控制透明導電膜之組成，故適合使用成分不同之 2 種以上的靶同時在基材上成膜之共濺鍍法。

(共濺鍍法)

使用上述共濺鍍法之情形，濺鍍裝置並無特別限定，

可使用 SPC-350(Anelva 公司製)等市售裝置。

在共濺鍍法中使用的濺鍍氣體，並無特別限定。可列舉如：氫、氖、氬等惰性氣體。從濺鍍速度或價格之觀點而言，以使用氫氣為宜。

同時，濺鍍電力雖也依製造之透明導電膜內的鎂與元素(A)之原子比而異，但對於含有鎂之靶通常為 40 至 200 W，以 100 至 160 W 為佳，對於上述含有元素(A)之靶通常為 100 至 500 W，以 300 至 400 W 為佳。濺鍍電力若在上述範圍內時，可將所得透明導電膜之鎂與元素(A)之原子比設定在前述較佳範圍內。

藉由上述成膜而得之含有鎂與元素(A)的膜之膜厚，從作為目的的透明導電膜之光透過性及導電性之觀點而言，通常為 0.1 至 5.0 μm ，較佳是在 1.0 至 3.5 μm 之範圍內。同時，前述膜厚，係以 AFM(原子力顯微鏡)及 SEM(掃描型電子顯微鏡)測定 2 點之平均膜厚。

同時，成膜時間，雖也依含有鎂與上述元素(A)膜之膜厚而異，但通常為 2 分鐘至 12 小時，較佳是 3 分鐘至 5 小時。

(基板)

作為本發明透明導電膜之第 1 製造方法中使用的基板，雖無特別限制，但因應透明導電膜之用途可使用玻璃基板、高分子基板等。例如，玻璃基板是適合使用在液晶顯示面板中，高分子基板是適合使用在透明觸控式面板。

同時，上述成膜之前，以先洗淨基板為佳。作為洗淨

液者，在玻璃基板的情形，可使用乙醇等有機溶劑，在高分子基板之情形，可以使用酸性或鹼性溶液等。又，洗淨之方法，可列舉如超音波洗淨等。

< 含水之環境 >

在本發明之透明導電膜的第 1 製造方法中，藉由將如上述所得之含有鎂與上述元素(A)的膜，在含有水之環境中保持而可得到透明導電膜。保持之時間，主要是依據含有水之環境而設定。

上述含有水之環境是指，例如可列舉：含有水蒸氣之大氣中、水中等。

(含有水蒸氣之大氣中)

含有水蒸氣之大氣是指，相對濕度通常為在 30 至 100 重量%，較佳是在 40 至 100 重量%之範圍內。將含有鎂與上述元素(A)的膜，保持在含有水蒸氣之大氣中之情形，因相對濕度愈高則愈快速得到透明導電膜而為佳。惟，為了在高濕度下保持，必須另外設置高濕槽等，在工業上，從兼顧所要求之生產速度及成本等之觀點而言，相對濕度可以適當地決定。

將含有鎂與上述元素(A)的膜，保持在含有水蒸氣之大氣中之情形，藉由通常保持 10 分鐘以上，而可得到具有光透過性及導電性之透明導電膜。同時，保持時間，一般含有鎂與上述元素(A)的膜之膜厚愈薄則愈短，同時相對濕度愈高則愈可以縮短。例如，將玻璃基板上成膜之含有鎂與碳之膜(膜厚 $2.5\ \mu\text{m}$)，在相對濕度 60 重量%的含有水蒸

氣之大氣中保持的情形，保持時間通常是 10 至 30 分鐘。
(水中)

作為上述之水，可以是自來水亦可以是經精製之水，從成本之觀點而言，以自來水為宜，從所得之膜之品質的觀點而言，以使用精製之水為佳。

將含有鎂與上述元素(A)的膜，保持在水中之情形，通常水溫是在 10 至 60°C，較佳是在 20 至 30°C 之範圍。

將含有鎂與上述元素(A)的膜，保持在水中之情形，藉由通常保持 10 分鐘以上(較佳是 10 至 30 分鐘)，就可得到有光透過性及導電性之透明導電膜。

[透明導電膜的製造方法(2)]

本發明透明導電膜的第 2 製造方法之特徵，係使用含有鎂之蒸發源；與含有選自由碳、矽及硼所成群組中之至少 1 種元素(A)之蒸發源，在基板上使含有鎂與該元素(A)之膜成膜後，將該膜在含水的環境中保持。

亦即，本發明透明導電膜係藉由使用含有鎂之蒸發源；與含有選自由碳、矽及硼所成群組中之至少 1 種元素(A)之蒸發源，在基板上使含有鎂與該元素(A)之膜成膜後，將該膜在含水的環境中保持而得到。

<含有鎂之蒸發源>

在本發明透明導電膜之成膜中使用之上述含有鎂之蒸發源，鎂的純度通常為 2N5(99.5 重量%)以上，較佳為 3N(99.9 重量%)以上。

上述含有鎂之蒸發源，只要對由此蒸發源成膜之透明

導電膜的光透過性或導電性不會有壞的影響，也可含有其他元素。

同時，作為含有鎂之蒸發源者，也可使用蒸鍍用的鎂塊、粉末、片狀物、顆粒等的市售物。

<含有選自由碳、矽及硼所成群組中之至少 1 種元素(A)之蒸發源>

在本發明透明導電膜之成膜中使用之上述含有元素(A)之蒸發源，元素(A)的純度通常為 2N5(99.5 重量%)以上，較佳為 3N(99.9 重量%)以上。作為在前述蒸發源之組成成分者，只要對由此蒸發源成膜之透明導電膜的光透過性或導電性不會有壞的影響，也可含有其他之元素。

同時，作為含有元素(A)之蒸發源者，也可使用蒸鍍用之塊、粉末、片狀物、顆粒等的市售物。

作為上述含有元素(A)之蒸發源者，從導電性之觀點而言，以含有碳之蒸發源為佳。作為上述含有碳之蒸發源者，從導電性之觀點而言，以碳石墨較佳。

<成膜>

在本發明透明導電膜之第 2 製造方法中，係使用含有鎂之蒸發源、與上述含有元素(A)之蒸發源，在基材上使含有鎂與該元素(A)之膜成膜。

作為上述成膜之方法，可列舉如：真空蒸鍍法、離子束蒸鍍法、MBE(分子束磊晶)法等，其中，因為容易控制透明導電膜之組成，適合使用 MBE(分子束磊晶)法。

(基板)

作為在本發明透明導電膜之第 2 製造方法中使用的基板者，可使用與上述第 1 製造方法中所述之基板相同者。

< 含水之環境 >

在本發明之第 2 製造方法中，如上述所得之含有鎂與上述元素(A)的膜，可藉由在與上述第 1 製造方法同樣之含有水之環境中保持而得到透明導電膜。

[透明導電膜之用途]

本發明之透明導電膜，係具有光透過性與導電性，可以作為資源枯竭問題日趨嚴重之 ITO 薄膜的替代材料使用。

例如，在玻璃基板上使透明導電膜成膜時，可以作為太陽電池之表面電極或液晶顯示器的驅動電極使用。同時，在樹脂薄膜基板上成膜透明導電膜時，可以作為透明導電性薄膜使用於透明之觸控式面板或 EL(電致發光)平板燈之電極。

實施例

以下根據實施例更具體說明本發明，但本發明並不侷限於此等實施例。

實施例 1

(成膜前準備)

將在乙醇中經超音波洗淨之玻璃基板(Pyrex(註冊商標)玻璃，厚度 0.7 mm、道康寧公司製)，安裝在旋轉式基板支撐架上(公轉速度：60rpm)(陽極側)，在濺鍍室內以與濺鍍靶面平行之方式配置。

作為濺鍍靶者，係將鎂(鎂靶、純度 3N(99.9 重量%)，(股)高純度化學研究所製)及碳石墨(碳靶、純度 3N(99.9 重量%)，(股)Nilaco 公司製)配置在陰極側。

同時濺鍍裝置是使用 SPC-350(Anelva 公司製)。
(成膜處理)

藉由真空泵使濺鍍室內減壓至 $2.8 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 之壓力為止。

接著，對前述濺鍍室內導入作為濺鍍氣體的氬氣(日本精密產品公司(股)製，純度 6N(99.9999 重量%)以上)保持全壓力在 0.5Pa。此時，氬氣的流量設為 5.0 sccm。

將濺鍍靶之預濺鍍處理藉由氬氣之電漿放電並如以下方式進行。對於鎂靶以 100W 處理 10 分鐘，接著以 200W 處理 10 分鐘，再以 100W 10 分鐘進行預濺鍍處理。對於碳石墨靶，以 100W 處理 10 分鐘，接著以 200W 處理 10 分鐘，再以 300W 進行 5 分鐘，以 400W 進行 5 分鐘進行預濺鍍處理。

預濺鍍處理之後，以表 1 所示之濺鍍條件，將鎂與碳石墨藉由共濺鍍法，在上述玻璃基板上形成以後述之 AFM(原子力顯微鏡)及 SEM(掃描型電子顯微鏡)測定之 2 點的平均膜厚為 $2.5 \mu\text{m}$ 之含鎂與碳之膜(MgC 膜)。

表 1 濺鍍條件

成膜開始時基板溫度(K)		299
成膜結束時基板溫度(K)		308
基板轉速(rpm)		60
濺鍍靶		Mg 及 C
氬氣流量(sccm)		5.0
濺鍍壓力(Pa)		0.5
濺鍍靶至基板間距離(mm)		35
濺鍍電力	鎂	100
	碳	400
成膜時間(時間)		1
膜厚(μm)		2.5

(成膜後處理)

上述成膜處理之後，將濺鍍室內之濺鍍氣體藉由真空泵排氣到 $5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 之壓力為止。

繼之，自濺鍍室將經成膜 MgC 膜的玻璃基板取出，藉由在含有相對濕度 60 重量%之水蒸氣的大氣中保持 15 分鐘，而得到經成膜透明導電膜之玻璃基板。

(透明導電膜之分析)

(1) 透明導電膜之外觀

(1-1) 透明導電膜之外觀(肉眼)

在含有相對濕度 60 重量%之水蒸氣的大氣中保持之

際的經時變化在第 1 圖中表示。

如第 1(a-1)圖所示，在剛成膜後的狀態，MgC 膜的顏色是呈現黑色(金屬光澤)－灰色之間的顏色，光透不過去。但，在大氣中經過保持時間((a-1)[剛成膜後]→(a-2)[保持時間 5 分鐘]→(a-3)[保持時間 10 分鐘]→(a-4)[保持時間 15 分鐘])的同時，MgC 膜變成透光，而變成透明導電膜。

(1-2)透明導電膜之外觀(光透過率)

在波長 350 至 1000 nm 之範圍，將透明導電膜之光透過率藉由紫外可視分光光度計測定。結果在第 2 圖表示，在波長 350 至 1000 nm 之範圍中，透明導電膜之光透過率是在 80%以上。

在此，透明導電膜之透過率(T_3)是如以下方式測定。

將含有玻璃基板之透明導電膜之光透過率(T_1 [%])以紫外可視分光光度計(日本分光公司(股)製)測定。在與參考者同樣之條件下只測定玻璃基板之光透過率[T_2 (%)]，由下式算出透明導電膜之透過率(T_3 [%])。

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

同時，測定是依精密陶瓷薄膜之透過率試驗方法(JIS R 1635)所規定之測定法進行。

(2)透明導電膜之組成、結構

(2-1)透明導電膜之 X 射線繞射的測定

透明導電膜之 X 射線繞射結果(薄膜材料結晶性解析 X 射線繞射裝置，日本 Philips 公司(股)製)在第 3 圖中表示。入射 X 射線中是使用 $\text{CuK}\alpha$ 線(40kV，40 mA)，入射

角是 1° 。由觀測到自 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 結構的(001)、(101)及(110)面而來之強波峰，得知透明導電膜具有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之對稱性的結構(水鎂石結構)。

(2-2)透明導電膜之 X 射線光電子分光

如第 4 圖所示，將透明導電膜藉由 XPS(X 射線光電子分光、Ulvac-phi 公司製(股))，使用氬離子自該膜表面向深度方向一面進行蝕刻，一面分析各階段之組成後，結果在平均各階段之際的透明導電膜中之鎂和碳的原子比是鎂／碳＝3.8 (原子比)。

(2-3)透明導電膜之波長分散型元素分析

進行透明導電膜之 WDX(波長分散型元素分析，(股)島津製作所製)分析，在透明導電膜中觀測到鎂與碳與氧之共存。

同時，在上述(2-2)確認鎂與碳之存在，在(2-3)確認鎂、碳與氧之存在，進一步由上述(2-1)得知透明導電膜具有有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的對稱性之結構(水鎂石結構)，由此推定在本發明的透明導電膜中鎂與碳與氧與氫為共存。

同時，由波長分散型元素分析或上述 X 射線光電子分光，可知在透明導電膜中含有碳，並且從透明導電膜為具有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之對稱性的結構、透明導電膜之(001)波峰位移至比 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的(001)波峰較低角度側(亦即，水鎂石結構之層間距離擴大)，而推測碳原子(C)為混入在水鎂石結構之層間者。

(2-4)藉由原子力顯微鏡觀察透明導電膜

藉由 AFM(原子力顯微鏡，(股)Keyence 公司製)觀察透明導電膜。

表示透明導電膜之平滑性的算術平均粗細度 Ra 係由第 5 圖可知為 43 nm。

(2-5)藉由掃描型電子顯微鏡觀察透明導電膜

藉由 SEM(掃描型電子顯微鏡，(股)日立製作所製)觀察透明導電膜。

透明導電膜之結晶粒的雙軸平均徑之平均粒徑，由第 6 圖得知是 150nm。

(2-6)透明導電膜之比電阻測定

透明導電膜之比電阻值是由以四探針法(裝置名，HiTESTER，日置電機公司(股)製)測定之表面電阻算出。其結果，如第 7 圖所示，透明導電膜之比電阻值，由外插值得知為 $3 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ 。

同時，比電阻係以精密陶瓷薄膜的比電阻率試驗方法(JIS R 1637)所規定的四探針法測定。

此比電阻值，幾乎是與開發最初的 ITO 薄膜或 ZnO 薄膜等的值相同。

[實施例 2]

成膜處理後，除了將經成膜 MgC 膜的玻璃基板保持在蒸餾水中(溫度 23°C，浸漬時間 30 分鐘)以代替實施例 1 中之在大氣中保持之外，其餘與實施例 1 同樣，而得到經成膜透明導電膜之玻璃基板。

[比較例 1]

到成膜處理為止是與實施例 1 同樣進行。

成膜處理之後，將濺鍍室內之濺鍍氣體藉由真空泵排氣到 $5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 之壓力為止。

繼之，結束排氣後，在密封狀態之濺鍍室內導入乾燥氮氣(日本氧氣公司(股)製，純度 5N5(99.9995 重量%)以上)，保持全壓在 40kPa。

之後，在乾燥氮氣環境下將經成膜 MgC 膜的玻璃基板放置在室中 48 小時，經過觀察。然而，上述 MgC 膜係呈現黑(金屬光澤)色至灰色，而不會變成透明。

[比較例 2]

成膜處理之後，除了把濺鍍室內之氮氣改成導入乾燥之氧氣(日本精密產品公司(股)製)(純度 6N5(99.99995 重量%)以上)之外，其餘與比較例 1 相同進行。

其結果，上述 MgC 膜是呈現黑(金屬光澤)色至灰色，而不會變成透明。

[比較例 3]

成膜處理之後，除了濺鍍室內之氮氣改成導入乾燥之空氣(日本精密產品公司(股)製)之外，其餘與比較例 1 同樣進行。

其結果，上述 MgC 膜是呈現黑(金屬光澤)色至灰色，而不會變成透明。

[實施例 3 至 5]

在進行上述比較例 1 至 3 之處理後，將經成膜 MgC 膜之玻璃基板，與實施例 1 同樣的條件下，保持在大氣中

後，得到經成膜透明導電膜之玻璃基板。

在上述實施例 1、3 至 5 中，將 MgC 膜保持在含水蒸氣之大氣中的情形，和在實施例 2 中，將 MgC 膜保持在蒸餾水中的情形，MgC 膜是變成透光，而變化成透明導電膜。又，由在比較例之環境中得不到透明導電膜，可知在製造本發明之透明導電膜之際，將 MgC 膜保持在含水之環境中是有用。

產業上之可利用性

本發明之透明導電膜，透明性及導電性優，並且因為不使用稀有金屬作為原料，而可以作為 ITO 替代材料使用。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係表示將實施例 1 所得之 MgC 膜在大氣中保持之際的經時變化之圖。(a-1)表示剛成膜之後，(a-2)表示在成膜 5 分鐘之後，(a-3)表示在成膜 10 分鐘之後，(a-4)表示在成膜 15 分鐘之後。

第 2 圖係表示實施例 1 所得之透明導電膜的光透過率之圖。

第 3 圖係表示實施例 1 所得之透明導電膜的 X 射線繞射結果。

第 4 圖係表示實施例 1 所得之透明導電膜的組成之圖。同時，縱軸的 at% 是表示原子比(Atomic %)。

第 5 圖係表示實施例 1 所得之透明導電膜的平滑性(算術平均粗細度(Ra)43 nm)之圖。

第 6 圖係表示在實施例 1 所得之透明導電膜的表面形

狀之圖。

第 7 圖係表示在實施例 1 所得之透明導電膜的比電阻值之圖。

【主要元件符號說明】

無。

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97139319 H01B 1/08 (2006.01)

※申請日：97.10.14 ※IPC 分類：C23C 14/34 (2006.01)

C23C 14/24 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C23C 14/06 (2006.01)

透明導電膜及其製造方法

C23C 14/58 (2006.01)

TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND METHOD FOR
MAKING SAME

二、中文發明摘要：

本發明是提供一種透明導電膜及其製造方法。而此透明導電膜係含有鎂；選自由碳、矽及硼所成群組中之至少一種元素(A)；氧；與氫之膜。此透明導電膜可藉由例如，使用含有鎂之靶；與含有選自由碳、矽及硼所成群組中之至少 1 種元素(A)之靶，在基板上使含有鎂與該元素(A)之膜成膜後，將該膜保持在含有水的環境中而製造。

三、英文發明摘要：

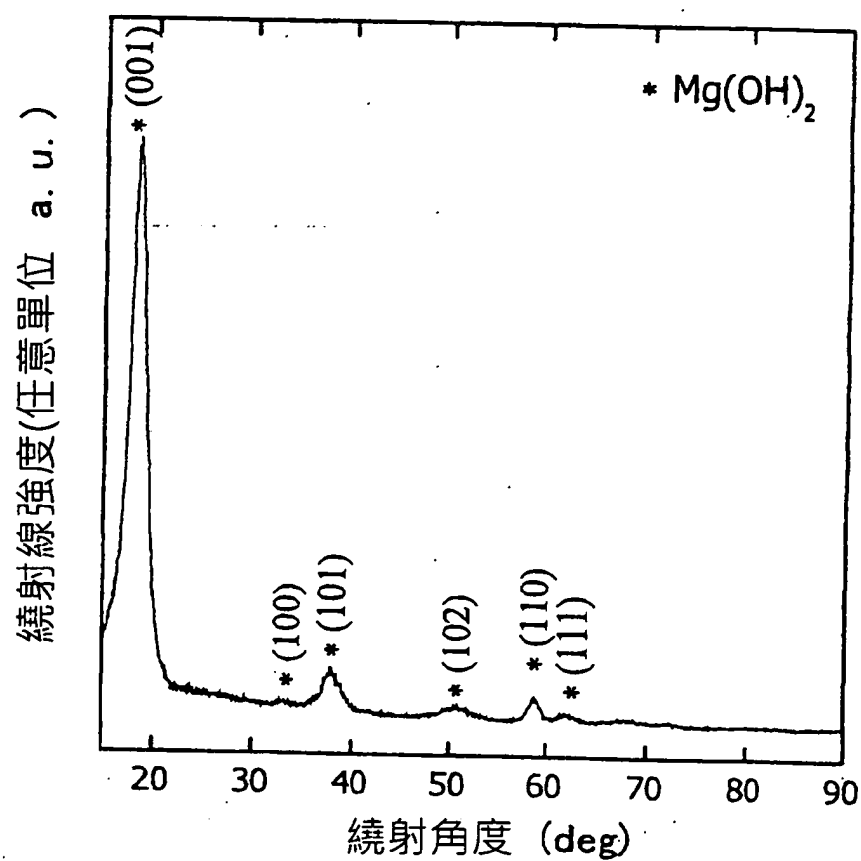
This invention provides a transparent conductive film which contains oxygen, hydrogen, and an element (A) selected from the group consisting of magnesium, carbon, silicon and boron. This transparent conductive film can be made by using, for example, a target containing magnesium, and a target containing one kind of element (A) selected from the group consisting of carbon, silicon and boron; forming a film containing magnesium and the element (A) on a substrate; and retaining the film in an atmosphere containing water.

七、申請專利範圍：

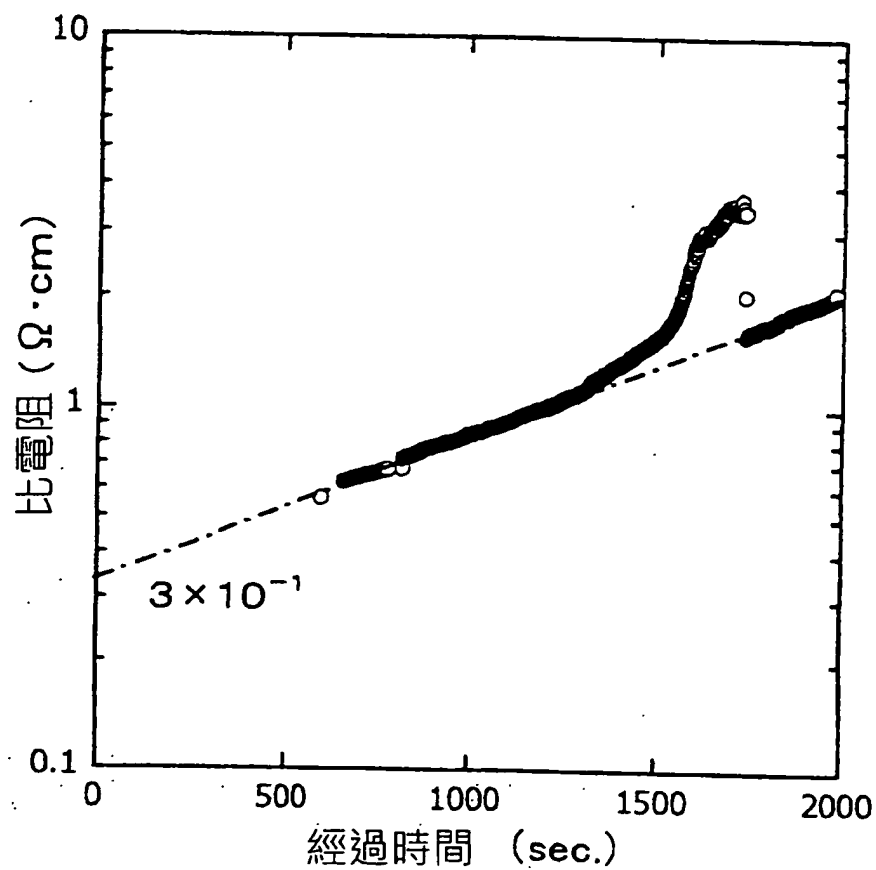
1. 一種透明導電膜，係含有鎂與碳之原子比例(鎂／碳)為 0.3 至 20 的鎂與碳、氧及氫。
2. 如申請專利範圍第 1 項之透明導電膜，其中，含有選自由矽及硼所成群組中之至少一種元素(A)。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之透明導電膜，其中，前述之透明導電膜的結晶結構具有水鎂石(Brucite)結構。
4. 一種透明導電膜，係使用含有鎂與碳之靶；與含有選自由矽及硼所成群組中之至少 1 種元素(A)之靶，在基板上使含有鎂與碳之原子比例(鎂／碳)為 0.3 至 20 的鎂與碳及該元素(A)之膜成膜後，將該膜保持在含有水的環境中而獲得。
5. 一種透明導電膜，係藉由使用含有鎂之靶、與含有碳之靶，在基板上使含有鎂與碳之原子比例(鎂／碳)為 0.3 至 20 的鎂與碳之膜成膜後，將該膜保持在含有水的環境中而獲得。
6. 如申請專利範圍第 4 或 5 項之透明導電膜，其中，前述含有水的環境為含有水蒸氣之大氣中或水中。
7. 如申請專利範圍第 4 或 5 項之透明導電膜，其中，該成膜步驟為藉由共濺鍍法來進行。
8. 一種透明導電膜之製造方法，其特徵係使用含有鎂與碳之靶；與含有選自由矽及硼所成群組中之至少 1 種元素(A)之靶，在基板上使含有鎂與碳之原子比例(鎂／碳)為 0.3 至 20 的鎂與碳及該元素(A)之膜成膜後，將

該膜保持在含有水的環境中。

9. 一種透明導電膜之製造方法，其特徵係使用含有鎂之靶、與含有碳之靶，在基板上使含有鎂與碳之原子比例(鎂／碳)為 0.3 至 20 的鎂與碳之膜成膜後，將該膜保持在含有水的環境中。
10. 一種透明導電膜，係使用含有鎂與碳之蒸發源；與含有選自由矽及硼所成群組中之至少 1 種元素(A)之蒸發源，在基板上使含有鎂與碳之原子比例(鎂／碳)為 0.3 至 20 的鎂與碳及該元素(A)之膜成膜後，將該膜保持在含有水的環境中而獲得。
11. 一種透明導電膜之製造方法，其特徵係使用含有鎂與碳之蒸發源；與含有選自由矽及硼所成群組中之至少 1 種元素(A)之蒸發源，使含有鎂與碳之原子比例(鎂／碳)為 0.3 至 20 的鎂與碳及該元素(A)之膜成膜在基板上後，將該膜保持在含有水的環境中。



第3圖



第7圖

四、指定代表圖：無。

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

由於本案的圖為試驗化合物的結果數據，並非本案的代表圖。故本案無指定代表圖。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無。