

(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
2013年10月3日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/145160 A1

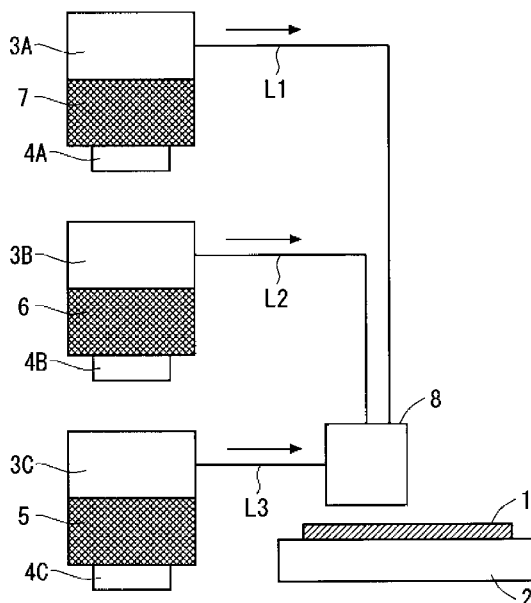
- (51) 国際特許分類:
C01G 9/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058153
- (22) 国際出願日: 2012年3月28日(28.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東芝三菱電機産業システム株式会社(TOSHIBA MITSUBISHI-ELECTRIC INDUSTRIAL SYSTEMS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080073 東京都港区三田三丁目13番16号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 白幡 孝洋 (SHIRAHATA Takahiro) [JP/JP]; 〒1080073 東京都港区三田三丁目13番16号 東芝三菱電機産業システム株式会社内 Tokyo (JP). 織田 容征 (ORITA Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1080073 東京都港区三田三丁目13番16号 東芝三菱電機産業システム株式会社内 Tokyo (JP). 平松 孝浩 (HIRAMATSU Takahiro) [JP/JP]; 〒1080073 東京都港区三田三丁目13番16号 東芝三菱電機産業システム株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 吉竹 英俊, 外(YOSHITAKE Hidetoshi et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見1丁目4番70号住友生命OBPプラザビル10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, JP, 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING METAL OXIDE FILM AND METAL OXIDE FILM

(54) 発明の名称: 金属酸化膜の製造方法および金属酸化膜

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a method that is for producing a metal oxide film and that can produce a metal oxide film having a low resistance at a low cost. Also, in the method for producing a metal oxide film, a solution (7) containing zinc is misted at a substrate (1) disposed in a non-vacuum, and furthermore, a dopant solution (5) containing a dopant is misted at the substrate (1). Also, a resistance lowering process is performed on the metal oxide film (10) after film formation. Here, the molar concentration of the dopant supplied to the substrate (1) with respect to the molar concentration of zinc supplied to the substrate (1) is at least a predetermined value.

(57) 要約: 本発明は、低コストにて低抵抗の金属酸化膜を作製することができる金属酸化膜の製造方法を提供する。そこで、本発明に係る金属酸化膜の製造方法では、亜鉛を含む溶液(7)を、非真空中に配置された基板(1)に対して噴霧し、さらに、基板(1)に対して、ドーパントを含むドーパント溶液(5)を噴霧する。そして、成膜後の金属酸化膜(10)に対して低抵抗化処理を施す。ここで、基板(1)に供給される亜鉛のモル濃度に対する、基板(1)に供給されるドーパントのモル濃度が、所定の値以上である。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：金属酸化膜の製造方法および金属酸化膜

技術分野

[0001] 本発明は、金属酸化膜の製造方法および金属酸化膜に関する発明であり、たとえば太陽電池や電子デバイス等で使用される金属酸化膜の製造方法において適用することができる。

背景技術

[0002] 太陽電池や電子デバイスなどにおいて用いられる金属酸化膜を成膜する方法として、たとえば真空を利用した、MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition: 有機金属気相成長) 法やスパッタ法などが採用されている。これらの金属酸化膜の製造方法で作製された金属酸化膜は、膜特性が優れている。

[0003] たとえば、上記金属酸化膜の製造方法で透明導電膜を作製した場合には、当該透明導電膜の抵抗は低抵抗であり、また当該作製後の透明導電膜に対して加熱処理を施しても、当該透明導電膜の抵抗は上昇しない。

[0004] なお、MOCVD法による亜鉛酸化膜の成膜に関する先行文献として、たとえば特許文献1が存在する。さらに、スパッタ法による亜鉛酸化膜の成膜に関する先行文献として、たとえば特許文献2が存在する。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-124330号公報

特許文献2：特開平9-45140号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、MODVD法では、当該方法を実現するためには高コストが必要となり、また空気中で不安定な材料を用いる必要があり、利便性の点では劣っていた。また、スパッタ法により、積層構造の金属酸化膜を作製す

る際には装置が複数台必要となり、装置コスト増大が問題となっていた。したがって、低コストにて低抵抗の金属酸化膜を作製することができる金属酸化膜の製造方法が、望まれる。

[0007] そこで、本発明では、低コストにて低抵抗の金属酸化膜を作製することができる金属酸化膜の製造方法を提供することを目的とする。また、当該金属酸化膜の製造方法により成膜された金属酸化膜を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記の目的を達成するために、本発明に係る金属酸化膜の製造方法は、（A）亜鉛を含む溶液を、非真空下に配置された基板に対して噴霧する工程と、（B）前記工程（A）の際に、前記基板に対して、ドーパントを含むドーパント溶液を噴霧する工程と、（C）前記工程（A）および前記工程（B）により、前記基板に成膜された金属酸化膜に対して、前記金属酸化膜の結晶の再構成を伴わない低抵抗化処理を施す工程とを、備えており、前記工程（A）および（B）において、前記基板に供給される前記亜鉛のモル濃度に対する、前記基板に供給される前記ドーパントのモル濃度が、所定の値以上である。

発明の効果

[0009] 本発明に係る金属酸化膜の製造方法は、（A）亜鉛を含む溶液を、非真空下に配置された基板に対して噴霧する工程と、（B）前記工程（A）の際に、前記基板に対して、ドーパントを含むドーパント溶液を噴霧する工程と、（C）前記工程（A）および前記工程（B）により、前記基板に成膜された金属酸化膜に対して、前記金属酸化膜の結晶の再構成を伴わない低抵抗化処理を施す工程とを、備えており、前記工程（A）および（B）において、前記基板に供給される前記亜鉛のモル濃度に対する、前記基板に供給される前記ドーパントのモル濃度が、所定の値以上である。

[0010] このように、本発明に係る金属酸化膜の製造方法では、非真空下において基板に対する金属酸化膜の成膜処理を実施している。したがって、成膜処理

に要するコスト（成膜装置コスト）の削減を図ることができ、また利便性の向上も実現することができる。

[0011] また、本発明に係る金属酸化膜の製造方法では、成膜後の金属酸化膜に対して、上記低抵抗化処理を実施している。したがって、非真空下において基板に対して金属酸化膜が成膜された場合であっても、当該金属酸化膜の低抵抗化を実現することができる（真空下で成膜された金属酸化膜の抵抗と同程度まで、非真空下で成膜された金属酸化膜の抵抗を低減することができる）。

[0012] さらに、本発明に係る金属酸化膜の製造方法では、基板へ亜鉛およびドーパントを供給（噴霧）することにより、基板上に金属酸化膜を成膜している。ここで、基板へ亜鉛およびドーパントを供給する際、（ドーパント）／Znモル濃度比が所定の値以上に設定されている。したがって、上記低抵抗化処理後、長期間経過したとしても、当該低抵抗化処理を施した金属酸化膜の抵抗が高抵抗化することを抑制することができる。

[0013] この発明の目的、特徴、局面、および利点は、以下の詳細な説明と添付図面とによって、より明白となる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明に係る金属酸化膜の成膜方法を説明するための成膜装置構成図である。

[図2]本発明に係る金属酸化膜の製造方法（特に、低抵抗化処理）を説明するための図である。

[図3]本発明に係る金属酸化膜の製造方法で成膜された、金属酸化膜の抵抗率の時系列的変化を示す図である。

[図4]金属酸化膜の成膜条件を示す図である。

[図5]本発明に係る金属酸化膜の製造方法で成膜された、金属酸化膜の抵抗率の時系列的変化を示す図である。

[図6]金属酸化膜の成膜条件を示す図である。

[図7]本発明に係る金属酸化膜の製造方法で成膜された、金属酸化膜の抵抗率

の時系列的変化を示す図である。

[図8]金属酸化膜の成膜条件を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明に係る金属酸化膜の製造方法では、非真空（大気圧）下での成膜処理を行う。ここで、当該非真空（大気圧）下で成膜された亜鉛（Zn）を含む金属酸化膜は、成膜直後には高抵抗となる。そこで、当該成膜直後の金属酸化膜に対して、高温処理を伴わない、低抵抗化処理を施す（つまり、金属酸化膜の結晶の再構成を伴わない、金属酸化膜のバンドギャップ以上のエネルギーを与える低抵抗化処理を、成膜直後の金属酸化膜に施す）。なお、当該低抵抗化処理として、たとえば、金属酸化膜に対する紫外線照射が採用可能である。

[0016] 上記低抵抗化処理により、当該低抵抗化処理直後においては、金属酸化膜の低抵抗が実現される。

[0017] しかしながら、金属酸化膜にドーパントが含有されていない場合（ノンドーパの金属酸化膜の場合）には、低抵抗化処理から時間が経過すると、当該金属酸化膜の抵抗が再び高抵抗化することを、発明者らは見出した。

[0018] さらに、基板にドーパントおよび亜鉛を供給する際、基板に供給される亜鉛のモル濃度に対する、基板に供給されるドーパントのモル濃度が、所定の値以上とすることにより（換言すれば、基板に供給される亜鉛に対するドーパントのモル濃度比に下限値を設定し、当該下限値以上の当該モル濃度比のドーパントを基板に供給することにより）、低抵抗化処理から時間が経過しても、金属酸化膜の高抵抗化を抑制することができることも、発明者らは見出した。

[0019] 以下、この発明をその実施の形態を示す図面に基づいて具体的に説明する。

[0020] <実施の形態>

具体的に、本実施の形態に係る金属酸化膜の製造方法を、図1に示した製造装置（成膜装置）を用いて説明する。

- [0021] まず、少なくとも亜鉛を含む溶液 7 を作製する。ここで、当該溶液 7 の溶媒として、エーテルやアルコールなどの有機溶媒を採用する。当該作製した溶液 7 は、図 1 に示すように、容器 3 A に充填される。
- [0022] また、酸化源 6 として水 (H_2O) を採用し、図 1 に示すように、当該酸化源 6 を容器 3 B に充填する。なお、酸化源 6 としては、水以外に、酸素、オゾン、過酸化水素、 N_2O や NO_2 など採用できるが、安価、取扱い容易の観点から水が望ましい（以下では、酸化源 6 が水であるとする）。
- [0023] また、ドーパントを含むドーパント溶液 5 を作製する。たとえば、ホウ素 (B) を含むドーパント溶液 5 を作製する。当該ドーパント溶液 5 として、たとえばホウ酸 (H_3BO_3) 溶液を採用できる。当該作製したドーパント溶液 5 は、図 1 に示すように、容器 3 C に充填される。
- [0024] 次に、上記ドーパント溶液 5、酸化源 6 および溶液 7 を、を夫々ミスト化する。容器 3 A の底部には霧化器 4 A が配設されており、容器 3 B の底部には霧化器 4 B が配設されており、容器 3 C の底部には霧化器 4 C が配設されている。霧化器 4 A により、容器 3 A 内の溶液 7 をミスト化し、霧化器 4 B により、容器 3 B 内の酸化源 6 をミスト化し、霧化器 4 C により、容器 3 C 内のドーパント溶液 5 をミスト化する。
- [0025] そして、ミスト化された溶液 7 は経路 L 1 を通ってノズル 8 に供給され、ミスト化された酸化源 6 は経路 L 2 を通ってノズル 8 に供給され、ミスト化されたドーパント溶液 5 は経路 L 3 を通ってノズル 8 に供給される。ここで、図 1 に示すように、経路 L 1 と経路 L 2 と経路 L 3 とは各々、別通路である。
- [0026] ここで、本発明では、基板 1 に供給される亜鉛のモル濃度に対する、基板 1 に供給されるドーパントのモル濃度（つまり、ドーパント／Zn モル濃度比）が、所定の値以上とする必要がある。当該モル濃度比は、溶液 7 のノズル 8（または基板 1）へのキャリアガス供給量（リットル／分）、溶液 7 内の亜鉛のモル濃度、ドーパント溶液 5 のノズル 8（または基板 1）へのキャリアガス供給量（リットル／分）、およびドーパント溶液 5 内のドーパント

のモル濃度を調整することにより、調整することが可能である。

[0027] 一方、図 1 に示すように、加熱器 2 上に基板 1 が載置されている。ここで、基板 1 は非真空（大気圧）下に載置されている。当該非真空（大気圧）下に載置されている基板 1 に対して、ノズル 8 を介して、ミスト化した溶液 7、ミスト化した酸化源 6 およびミスト化したドーパント溶液 5 を夫々、別個独立の噴出口から噴霧（供給）する。ここで、当該噴霧の際には、当該基板 1 は、加熱器 2 により例えば 200℃程度に加熱されている。

[0028] 以上の工程により、非真空（大気圧）下に載置されている基板 1 に対して、所定の膜厚の金属酸化膜（透明導電膜である亜鉛酸化膜）が成膜される。なお、本発明では、上記工程から明らかなように、成膜された金属酸化膜内には、亜鉛のみならず、亜鉛に対してドーパントが含有されている。

[0029] ところで、非真空（大気圧）下において成膜された金属酸化膜は、スパッタ法などの真空下において成膜された金属酸化膜よりも、抵抗が高くなる。そこで、本発明に係る金属酸化膜の製造方法では、上述したように、金属酸化膜の結晶の再構成を伴わない、金属酸化膜のバンドギャップ以上のエネルギーを与える低抵抗化処理を実施する。

[0030] たとえば、本実施の形態に係る金属酸化膜の製造方法では、図 2 に示すように、基板 1 上に成膜された金属酸化膜 10 の主面全面に対して、紫外線ランプ 12 などを用いて紫外線 13 を照射する。当該紫外線 13 の照射により、金属酸化膜 10 の抵抗（抵抗率）を低下させることができる。

[0031] ここで、上述したように、たとえば金属酸化膜がノンドープである場合には、成膜された金属酸化膜に対して上記低抵抗化処理を施したとしても、時間が経過すると高抵抗化が進む。そして、結果として、金属酸化膜の抵抗は、低抵抗処理前の抵抗値にまで戻ってしまう。

[0032] しかしながら、金属酸化膜内にドーパントが含有されており、加えて、基板 1 へのドーパントおよび亜鉛供給の際の、ドーパント／Zn モル濃度比が所定の値以上である場合には、金属酸化膜に対して上記低抵抗化処理を施し、その後時間が経過したとしても、当該金属酸化膜の高抵抗化を抑制するこ

とが可能である。

[0033] 図3は、当該高抵抗化抑制の効果を示す実験データである。図3には、各金属酸化膜の抵抗率の時系列的変化が示されている。より具体的には、図3には、紫外線照射（低抵抗化処理）と当該紫外線照射後における、各金属酸化膜の抵抗率の時系列的変化が示されている。なお、図3の縦軸は、抵抗率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）であり、図3の横軸は、時間（h）である。

[0034] 図3に示す実験データでは、亜鉛を含むノンドープ金属酸化膜と、ドーパントと亜鉛を含む複数の金属酸化膜とが、測定対象である。ここで、ドーパントはホウ素である。また、図3には、ドーパントと亜鉛を含む複数の金属酸化膜として、基板1へ亜鉛およびホウ素を供給する際のB/Znモル濃度比が0.2%であった金属酸化膜、基板1へ亜鉛およびホウ素を供給する際のB/Znモル濃度比が0.4%であった金属酸化膜、基板1へ亜鉛およびホウ素を供給する際のB/Znモル濃度比が0.8%であった金属酸化膜、および基板1へ亜鉛およびホウ素を供給する際のB/Znモル濃度比が1.8%であった金属酸化膜を、示している。

[0035] ここで、上述した全ての金属酸化膜の成膜温度は、200℃である。また、各金属酸化膜の成膜は、図1に示す成膜装置において形成され、成膜条件は、図4に示す通りである。

[0036] 図4に示すように、ノンドープの金属酸化膜では、基板1への亜鉛の供給量は、1.26 mmol/minであり、基板1への酸化剤（水）の供給量は、67 mmol/minである。

[0037] また、図4に示すように、上記B/Znモル濃度比が0.2%、0.4%、0.8%、1.8%である各金属酸化膜では、基板1への亜鉛の供給量は、1.05 mmol/minであり、基板1への酸化剤（水）の供給量は、67 mmol/minである。

[0038] 図3に示すように、各金属酸化膜は、紫外線照射（低抵抗化処理）により、抵抗率が減少している。しかしながら、図3に示すように、ノンドープである金属酸化膜およびB/Znモル濃度比が0.2%である金属酸化膜では

、紫外線照射（低抵抗化処理）終了後、時間が経過すると、当該金属酸化膜の抵抗率は、紫外線照射（低抵抗化処理）前の水準まで高抵抗化している。

[0039] これに対して、B／Znモル濃度比が0.4%、0.8%、1.8%である各金属酸化膜では、紫外線照射（低抵抗化処理）終了後、時間が経過したとしても、当該金属酸化膜は高抵抗化が抑制され、低抵抗率の状態を維持している（時間が経過しても、ドーパントとしてホウ素が含有されている金属酸化膜では、抵抗がほぼ上昇せず、低抵抗化処理後の抵抗値をほぼ維持している）。

[0040] つまり、金属酸化膜内にドーパントとしてホウ素が含有されており、しかも、基板1へ亜鉛およびホウ素を供給する際のB／Znモル濃度比が0.4%以上である場合には、金属酸化膜に対して上記低抵抗化処理を施した後、時間が経過したとしても、当該金属酸化膜の高抵抗化を抑制することができる。

[0041] また、図5は、高抵抗化抑制の効果を示す他の実験データである。図5には、各金属酸化膜の抵抗率の時系列的変化が示されている。より具体的には、図5には、紫外線照射（低抵抗化処理）と当該紫外線照射後における、各金属酸化膜の抵抗率の時系列的変化が示されている。なお、図5の縦軸は、抵抗率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）であり、図5の横軸は、時間（h）である。

[0042] 図5に示す実験データでは、亜鉛を含むノンドープ金属酸化膜と、ドーパントと亜鉛を含む複数の金属酸化膜とが、測定対象である。ここで、ドーパントはインジウム（In）である。また、図5には、ドーパントと亜鉛を含む複数の金属酸化膜として、基板1へ亜鉛およびインジウムを供給する際のIn／Znモル濃度比が0.4%であった金属酸化膜、基板1へ亜鉛およびインジウムを供給する際のIn／Znモル濃度比が0.8%であった金属酸化膜、および基板1へ亜鉛およびインジウムを供給する際のIn／Znモル濃度比が2.0%であった金属酸化膜を、示している。

[0043] ここで、上述した全ての金属酸化膜の成膜温度は、200℃である。また、各金属酸化膜の成膜は、図1に示す成膜装置において形成され、成膜条件

は、図6に示す通りである。

[0044] 図6に示すように、 In/Zn モル濃度比が0.4%, 0.8%, 2.0%である各金属酸化膜では、基板1への亜鉛の供給量は、 $0.53\text{ mmol}/\text{min}$ であり、基板1への酸化剤（水）の供給量は、 $67\text{ mmol}/\text{min}$ である。なお、図6に示すノンドープの金属酸化膜の成膜条件は、図4に示す他ノンドープの金属酸化膜の成膜条件と同じである。

[0045] 図5に示すように、各金属酸化膜は、紫外線照射（低抵抗化処理）により、抵抗率が減少している。しかしながら、図5に示すように、ノンドープである金属酸化膜では、紫外線照射（低抵抗化処理）終了後、時間が経過すると、当該金属酸化膜の抵抗率は、紫外線照射（低抵抗化処理）前の水準まで高抵抗化している。

[0046] これに対して、 In/Zn モル濃度比が0.4%, 0.8%, 2.0%である各金属酸化膜では、紫外線照射（低抵抗化処理）終了後、時間が経過したとしても、当該金属酸化膜は高抵抗化が抑制され、低抵抗率の状態をほぼ維持している（ドーパントとしてホウ素が含有されている金属酸化膜と比べて、ドーパントとしてインジウムが含有されている金属酸化膜では、少し高抵抗化するが、ドーパントとしてインジウムが含有されている金属酸化膜は、それでも十分に高抵抗化が抑制されている）。

[0047] つまり、金属酸化膜内にドーパントとしてインジウムが含有されており、しかも、基板1へ亜鉛およびインジウムを供給する際の In/Zn モル濃度比が0.4%以上である場合には、金属酸化膜に対して上記低抵抗化処理を施した後、時間が経過しても、当該金属酸化膜の高抵抗化を抑制することができる。

[0048] また、図7は、高抵抗化抑制の効果を示す他の実験データである。図7には、各金属酸化膜の抵抗率の時系列的変化が示されている。より具体的には、図7には、紫外線照射（低抵抗化処理）と当該紫外線照射後における、各金属酸化膜の抵抗率の時系列的変化が示されている。なお、図7の縦軸は、抵抗率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）であり、図7の横軸は、時間（h）である。

[0049] 図7に示す実験データでは、亜鉛を含むノンドープ金属酸化膜と、ドーパントと亜鉛を含む複数の金属酸化膜とが、測定対象である。ここで、ドーパントはガリウム（Ga）である。また、図7には、ドーパントと亜鉛を含む複数の金属酸化膜として、基板1へ亜鉛およびガリウムを供給する際のGa/Znモル濃度比が0.33%であった金属酸化膜、基板1へ亜鉛およびガリウムを供給する際のGa/Znモル濃度比が0.5%であった金属酸化膜、基板1へ亜鉛およびガリウムを供給する際のGa/Znモル濃度比が0.67%であった金属酸化膜、基板1へ亜鉛およびガリウムを供給する際のGa/Znモル濃度比が0.83%であった金属酸化膜、基板1へ亜鉛およびガリウムを供給する際のGa/Znモル濃度比が1.17%であった金属酸化膜、および基板1へ亜鉛およびガリウムを供給する際のGa/Znモル濃度比が2.67%であった金属酸化膜、を各々示している。

[0050] ここで、上述した全ての金属酸化膜の成膜温度は、200℃である。また、各金属酸化膜の成膜は、図1に示す成膜装置において形成され、成膜条件は、図8に示す通りである。

[0051] 図8に示すように、Ga/Znモル濃度比が0.33%、0.5%、0.67、0.83%、1.17%である各金属酸化膜では、基板1への亜鉛の供給量は、1.26mmol/minであり、基板1への酸化剤（水）の供給量は、67mmol/minである。

[0052] また、Ga/Znモル濃度比が2.67%である金属酸化膜では、基板1への亜鉛の供給量は、0.63mmol/minであり、基板1への酸化剤（水）の供給量は、67mmol/minである。

[0053] なお、図8に示すノンドープの金属酸化膜の成膜条件は、図4に示す他ノンドープの金属酸化膜の成膜条件と同じである。

[0054] 図7に示すように、各金属酸化膜は、紫外線照射（低抵抗化処理）により、抵抗率が減少している。しかしながら、図7に示すように、ノンドープである金属酸化膜では、紫外線照射（低抵抗化処理）終了後、時間が経過すると、当該金属酸化膜の抵抗率は、紫外線照射（低抵抗化処理）前の水準まで

高抵抗化している。

[0055] これに対して、Ga/Znモル濃度比が0.33%, 0.5%, 0.67, 0.83%, 1.17%, 2.67%である各金属酸化膜では、紫外線照射（低抵抗化処理）終了後、時間が経過したとしても、当該金属酸化膜は高抵抗化が抑制されている（ドーパントとしてBやInが含有されている金属酸化膜と比べて、ドーパントとしてGaが含有されている金属酸化膜では、高抵抗化の傾向にあるが、それでもなお、ノンドーブである金属酸化膜と比べて、ドーパントとしてGaが含有されている金属酸化膜では、高抵抗化が抑制されている）。

[0056] つまり、金属酸化膜内にドーパントとしてガリウムが含有されており、しかも、基板1へ亜鉛およびガリウムを供給する際のGa/Znモル濃度比が0.33%以上である場合には、金属酸化膜に対して上記低抵抗化処理を施した後、時間が経過しても、当該金属酸化膜の高抵抗化を抑制することができる。

[0057] なお、ホウ素、インジウム、ガリウムと同じ13族の元素として、アルミニウム（Al）が存在し、当該アルミニウムも、ホウ素、インジウムおよびガリウムと同じ電子構造を有する。したがって、ドーパントしてアルミニウムを含有して、亜鉛を含む金属酸化膜を成膜した場合においても、当該成膜した金属酸化膜は、亜鉛とドーパントとしてB, In, Gaを含む金属酸化膜と同じ挙動を示す。

[0058] ここで、図3, 5, 7の考察からも分かるように、基板1へ亜鉛およびドーパント（B, In, Ga）を供給する際の（B or In or Ga）/Znモル濃度比が少なくとも0.4%以上である場合には、当該供給により成膜される金属酸化膜は、低抵抗化処理後において、高抵抗化を抑制することができる。よって、B, In, Gaと同じ13族に属するAlをドーパントして採用し、亜鉛を含む金属酸化膜を成膜する場合においても、基板1へ亜鉛およびAlを供給する際のAl/Znモル濃度比が少なくとも0.4%以上である場合には、当該供給により成膜される金属酸化膜は、低抵抗

化処理後において、高抵抗化を抑制することができる。

[0059] 以上のように、本実施の形態に係る金属酸化膜の製造方法では、非真空下において基板 1 に対する金属酸化膜の成膜処理を実施している。したがって、成膜処理に要するコスト（成膜装置コスト）の削減を図ることができ、また利便性の向上も実現することができる。

[0060] また、本実施の形態に係る金属酸化膜の製造方法では、成膜直後の金属酸化膜に対して、上記低抵抗化処理を実施している。したがって、非真空下において基板 1 に対して金属酸化膜が成膜された場合であっても、当該金属酸化膜の低抵抗化を実現することができる（真空下で成膜された金属酸化膜の抵抗と同程度まで、非真空下で成膜された金属酸化膜の抵抗を低減することができる）。

[0061] さらに、本実施の形態に係る金属酸化膜の製造方法では、基板 1 へ亜鉛およびドーパントを供給（噴霧）することにより、基板 1 上に金属酸化膜を成膜している。ここで、基板 1 へ亜鉛およびドーパントを供給する際、（ドーパント）／Zn モル濃度比が所定の値以上に設定されている。たとえば、（B o r I n o r A l ）／Zn モル濃度比が少なくとも 0.4 % 以上であり、Ga／Zn モル濃度比が少なくとも 0.33 % 以上である。

[0062] したがって、上記低抵抗化処理後、長期間経過したとしても、当該低抵抗化処理を施した金属酸化膜の抵抗が高抵抗化することを、本発明に係る金属酸化膜の製造方法では抑制することができる。

[0063] また、本実施の形態に係る金属酸化膜の製造方法では、亜鉛を含む金属酸化膜の成膜において、当該金属酸化膜のドーパントとして、13 族の元素（ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム）を採用している。したがって、成膜される金属酸化膜において、より多くの電流を流すことが可能となる。

[0064] なお、図 3，5，7 の比較から分かるように、ドーパントとしてホウ素を採用した場合には、低抵抗化処理後の金属酸化膜の高抵抗化を最も抑制できる（長時間経過しても、低抵抗化処理直後の金属酸化膜の抵抗値を維持する

ことができる)。また、ホウ素（ホウ酸）は安定で低コストであることから、金属酸化膜の成膜コストの更なる削減および金属酸化膜の成膜方法の更なる利便性の向上も図ることができる。

[0065] また、図1に例示する成膜装置では、溶液7用の容器3A、酸化源6用の容器3B、およびドーパント溶液5用の容器3Cが各々、別個独立に存在している。しかしながら、これらの容器3A、3B、3Cの何れかの省略が可能である。

[0066] たとえば、溶液7と酸化源6とを同じ一方の容器に入れ、ドーパント溶液5を他方の容器に入れる構成の採用も可能であり、または、ドーパント溶液5と酸化源6とを同じ一方の容器に入れ、溶液7を他方の容器に入れる構成の採用も可能であり、溶液7とドーパント溶液5とを同じ一方の容器に入れ、酸化源6を他方の容器に入れる構成の採用も可能である。

[0067] 各溶液5、6、7毎に容器を分けるか、二つの溶液で共通の容器を使用するかは、ドーパント溶液7や酸化源6や溶液5の種類に応じて（たとえば、ドーパントの溶解性および各溶液5、6、7の反応性に依存して）、選択することができる。たとえば、ホウ酸は水に溶けるので、ドーパント溶液5であるホウ酸と酸化源6である水とは、同じ容器に入れることが可能である。

[0068] なお、上記の通り、本発明では、基板1へ亜鉛およびドーパントを供給する場合に、（ドーパント／Zn）モル濃度比を、所定の値以上に調整する必要がある。ここで、基板1への供給される元素のモル濃度の調整は、各々の溶液5、6、7毎に容器3A、3B、3Cを設け、各溶液5、6、7を別系統L1、L2、L3を介して基板1へ供給する構成が、最も容易である。

[0069] また、本発明では、非真空下（大気圧下）での成膜処理であるので、大気中の酸素を酸化源として利用することができる。しかしながら、図1に例示するように、酸化源6を積極的に基板1に供給する構成を採用することにより、金属酸化膜の成膜速度の向上を図ることができ、また膜質の良い金属酸化膜の成膜も可能となる。

[0070] この発明は詳細に説明されたが、上記した説明は、すべての局面において

、例示であって、この発明がそれに限定されるものではない。例示されていない無数の変形例が、この発明の範囲から外れることなく想定され得るものと解される。

符号の説明

- [0071] 1 基板
- 2 加熱器
- 3 A, 3 B, 3 C 容器
- 4 A, 4 B, 4 C 霧化器
- 5 ドーパント溶液
- 6 酸化源
- 7 溶液
- 8 ノズル
- 1 0 金属酸化膜（透明導電膜、亜鉛酸化膜）
- 1 2 紫外線ランプ
- 1 3 紫外線
- L 1, L 2, L 3 経路

請求の範囲

- [請求項1] (A) 亜鉛を含む溶液 (7) を、非真空下に配置された基板 (1) に対して噴霧する工程と、
- (B) 前記工程 (A) の際に、前記基板に対して、ドーパントを含むドーパント溶液 (5) を噴霧する工程と、
- (C) 前記工程 (A) および前記工程 (B) により、前記基板に成膜された金属酸化膜 (10) に対して、前記金属酸化膜の結晶の再構成を伴わない低抵抗化処理を施す工程とを、備えており、
- 前記工程 (A) および (B) において、
- 前記基板に供給される前記亜鉛のモル濃度に対する、前記基板に供給される前記ドーパントのモル濃度が、所定の値以上である、
- ことを特徴とする金属酸化膜の製造方法。
- [請求項2] 前記工程 (C) は、
- 前記金属酸化膜に対して、紫外線 (13) を照射する工程である、
- ことを特徴とする請求項 1 に記載の金属酸化膜の製造方法。
- [請求項3] (D) 前記工程 (A) および (B) の際に、前記基板に対して、酸化源 (6) を噴霧する工程を、さらに備えている、
- ことを特徴とする請求項 1 に記載の金属酸化膜の製造方法。
- [請求項4] 前記工程 (A)、(B) および (D) において、
- 前記溶液、前記酸化源および前記ドーパント溶液は各々、別系統 (L1, L2, L3) を介して、前記基板 1 に供給される、
- ことを特徴とする請求項 3 に記載の金属酸化膜の製造方法。
- [請求項5] 前記ドーパントは、
- ホウ素であり、
- 前記所定の値は、
- 0.4% である、
- ことを特徴とする請求項 1 に記載の金属酸化膜の製造方法。
- [請求項6] 前記ドーパントは、

ガリウムであり、

前記所定の値は、

0.33%である、

ことを特徴とする請求項1に記載の金属酸化膜の製造方法。

[請求項7]

前記ドーパントは、

インジウムであり、

前記所定の値は、

0.4%である、

ことを特徴とする請求項1に記載の金属酸化膜の製造方法。

[請求項8]

前記ドーパントは、

アルミニウムであり、

前記所定の値は、

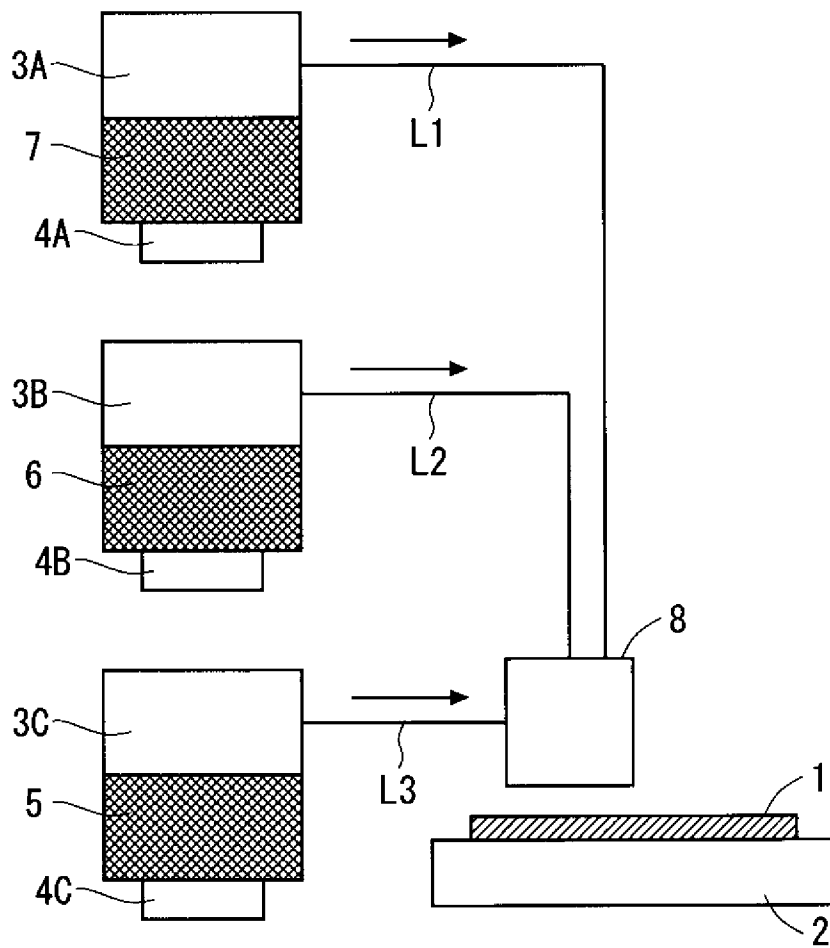
0.4%である、

ことを特徴とする請求項1に記載の金属酸化膜の製造方法。

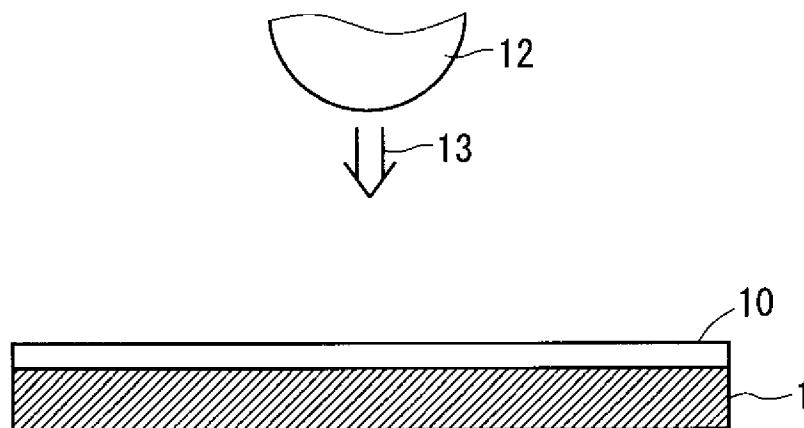
[請求項9]

請求項1乃至請求項8の何れかに記載の金属酸化膜の製造方法により作製された、ことを特徴とする金属酸化膜。

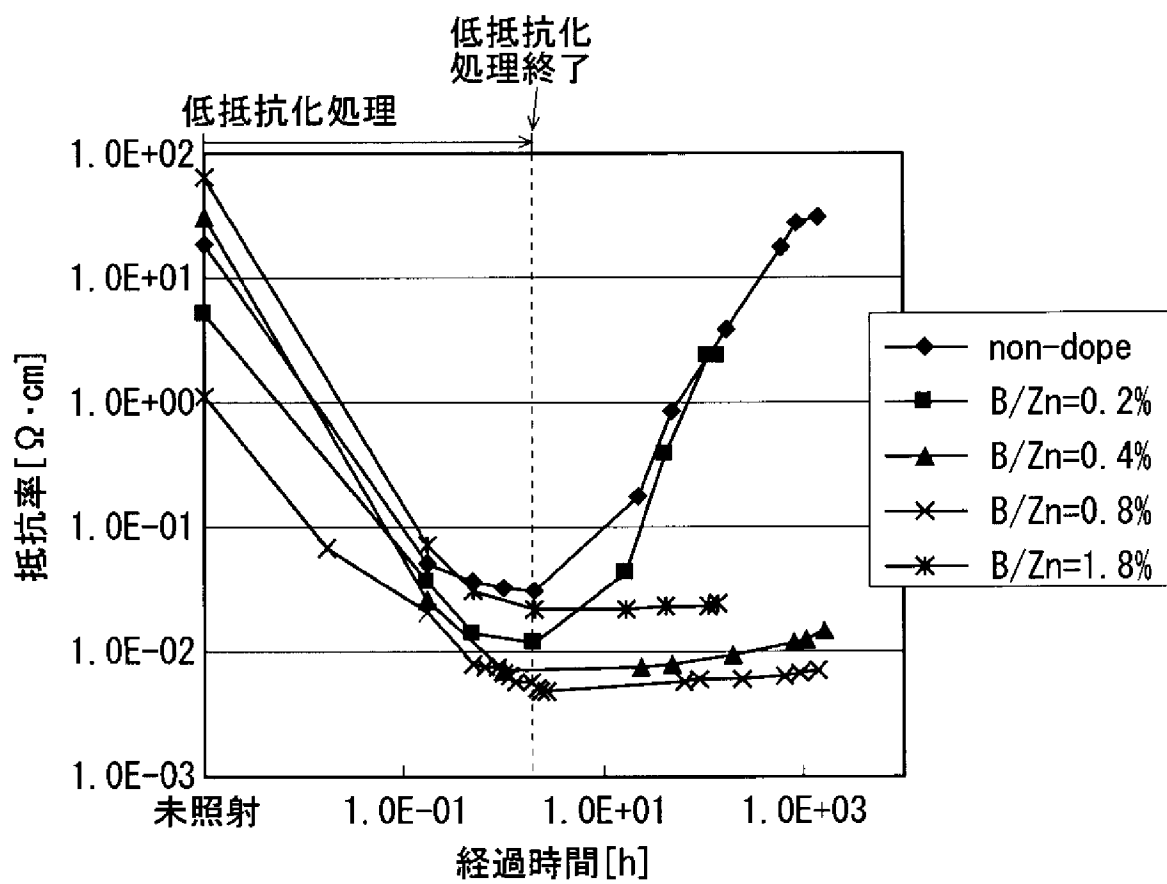
[図1]



[図2]



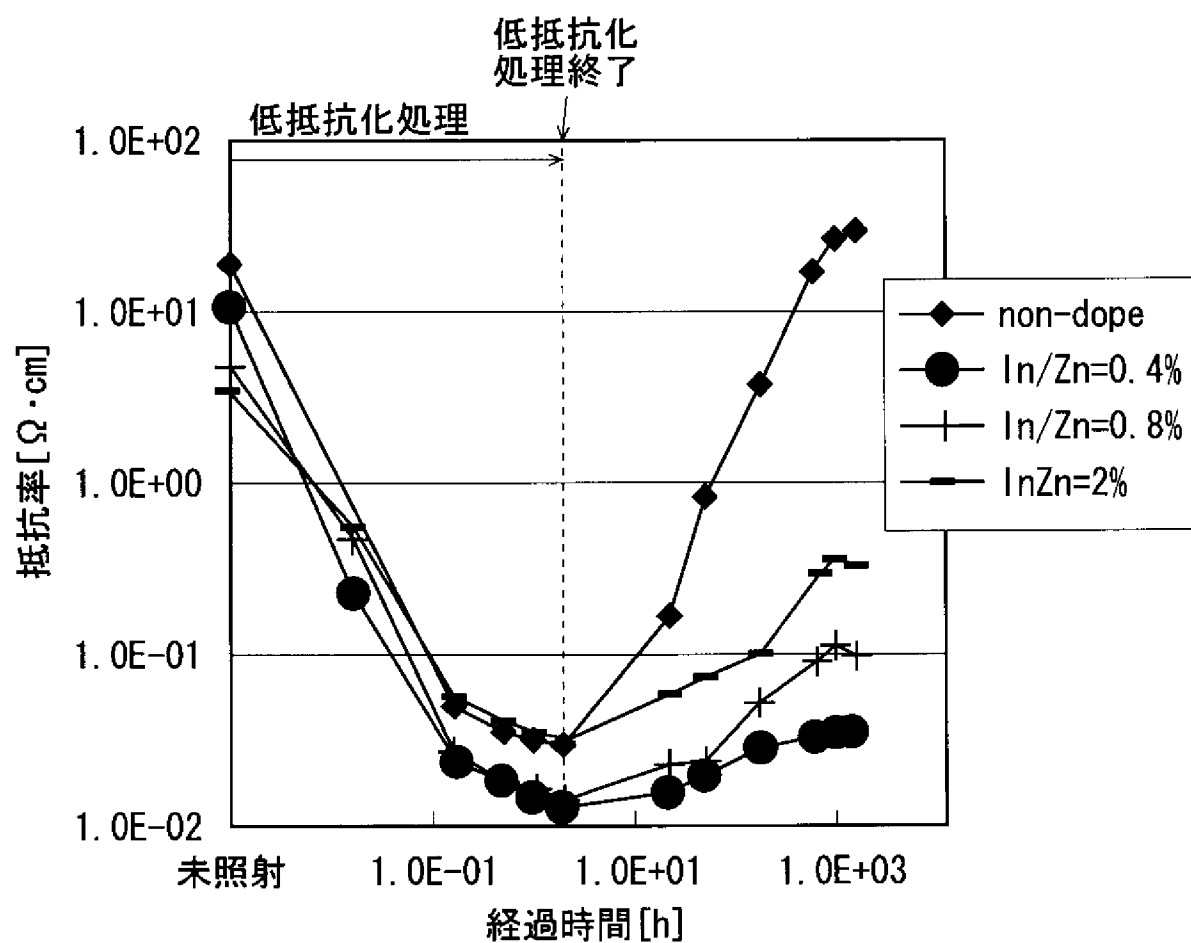
[図3]



[図4]

	Zn供給量	H ₂ O供給量
	[mmol/min]	[mmol/min]
none-dope	1.26	67
B/Zn=0.2%	1.05	67
B/Zn=0.4%	1.05	67
B/Zn=0.8%	1.05	67
B/Zn=1.8%	1.05	67

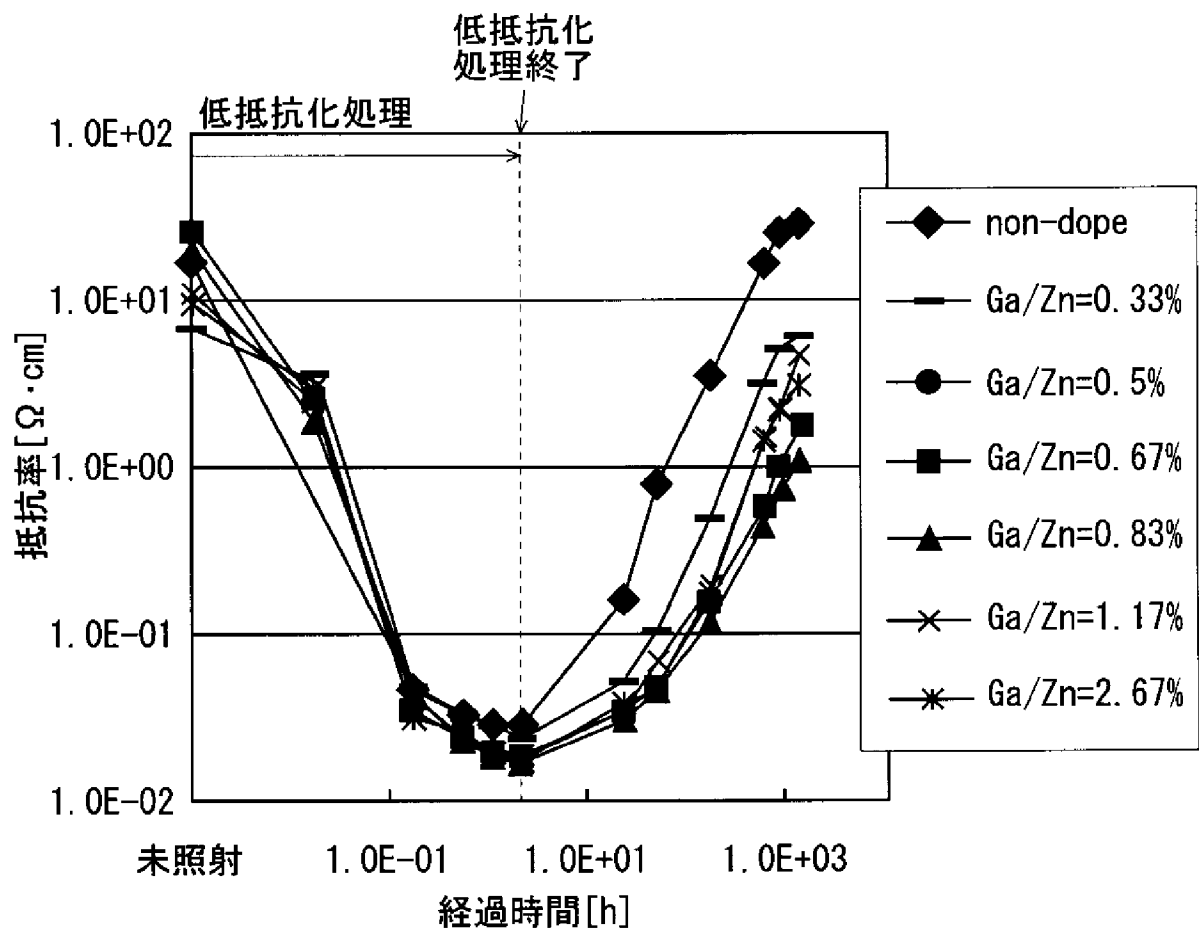
[図5]



[図6]

	Zn供給量	H ₂ O供給量
	[mmol/min]	[mmol/min]
none-dope	1.26	67
In/Zn=0.4%	0.53	67
In/Zn=0.8%	0.53	67
In/Zn=2%	0.53	67

[図7]



[図8]

	Zn供給量	H ₂ O供給量
	[mmol/min]	[mmol/min]
none-dope	1.26	67
Ga/Zn=0.33%	1.26	67
Ga/Zn=0.5%	1.26	67
Ga/Zn=0.67%	1.26	67
Ga/Zn=0.83%	1.26	67
Ga/Zn=1.17%	1.26	67
Ga/Zn=2.67%	0.63	67

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G9/02 (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)

C01G9/02

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus (STN), Science Direct, Scopus, WPI, JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	J.G. LU, et al., Zno-based thin films	9
Y	synthesized by atmospheric pressure mist chemical vapor deposition, Journal of Crystal Growth, 2007, Vol.299, pp.1-10, entire text	1-8
Y	WO 2011/155635 A1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 15 December 2011 (15.12.2011), claims 1 to 12; paragraphs [0110] to [0113] (Family: none)	1-8
Y	WO 2010/035313 A1 (Toshiba Mitsubishi-Electric Industrial Systems Corp.), 01 April 2010 (01.04.2010), claims 10, 11 & CN 102165096 A	4

☒ 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
25 April, 2012 (25.04.12)Date of mailing of the international search report
15 May, 2012 (15.05.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058153

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/123030 A1 (Tosoh Finechem Corp.), 28 October 2010 (28.10.2010), claims 1 to 29 & JP 2010-254481 A & JP 2011-46566 A & JP 2011-168407 A & TW 201109279 A	1-9
A	JP 2005-29408 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 03 February 2005 (03.02.2005), claim 1 (Family: none)	1-9
A	JP 1-264929 A (Mitsubishi Metal Corp.), 23 October 1989 (23.10.1989), claims (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01G9/02(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. C01G9/02

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

CAplus(STN), Science Direct, Scopus, WPI, JSTPlus/JST7580(JDreamII)

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 Y	J. G. LU, et al., Zno-based thin films synthesized by atmospheric pressure mist chemical vapor deposition, Journal of Crystal Growth, 2007, Vol.299, pp.1-10, 全文	9 1-8
Y	WO 2011/155635 A1 (住友金属鉱山株式会社) 2011.12.15, 請求項 1-12, [0110]-[0113] (ファミリーなし)	1-8
Y	WO 2010/035313 A1 (東芝三菱電機産業システム株式会社) 2010.04.01, 請求項 10, 11 & CN 102165096 A	4

☒ 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

「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
「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
「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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 5 . 2 0 1 2

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)

横山 敏志

4 G

2 9 2 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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
A	WO 2010/123030 A1 (東ソー・ファインケム株式会社) 2010. 10. 28, 請求項 1-29 & JP 2010-254481 A & JP 2011-46566 A & JP 2011-168407 A & TW 201109279 A	1-9
A	JP 2005-29408 A (株式会社日本触媒) 2005. 02. 03, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 1-264929 A (三菱金属株式会社) 1989. 10. 23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9