

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年12月7日 (07.12.2006)

PCT

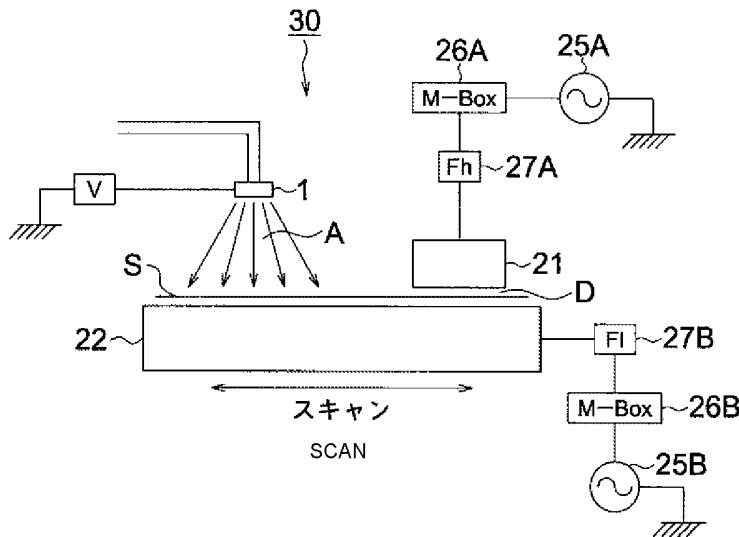
(10) 国際公開番号
WO 2006/129461 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01)
B05D 3/04 (2006.01) C23C 16/448 (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
B32B 37/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/309542
- (22) 国際出願日: 2006年5月12日 (12.05.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-161076 2005年6月1日 (01.06.2005) JP
特願2005-183069 2005年6月23日 (23.06.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目6番1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): 福田 和浩 (FUKUDA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 尾▲崎▼ 浩司 (OZAKI, Koji) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,

[続葉有]

(54) Title: THIN FILM FORMING METHOD AND TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(54) 発明の名称: 薄膜形成方法及び透明導電膜



(57) Abstract: Disclosed is a thin film forming method which enables to efficiently obtain a high-performance thin film even at low temperatures. Specifically disclosed is a thin film forming method wherein a thin film is formed by applying a solution of an inorganic salt as a thin film forming material onto a base and subjecting the inorganic salt solution applied on the base to atmospheric plasma processing. This method is characterized in that the atmospheric plasma processing is such a treatment wherein a gas is supplied between two opposing electrodes at or near atmospheric pressure, a high-frequency electric field is generated between the electrodes for exciting the gas, and the inorganic salt solution is exposed to the excited gas. By this method, there can be obtained a transparent conductive film which contains at least one of indium, tin and zinc and has excellent light transmittance in the visible region. This

transparent conductive film has low resistance and can be suitably used in a large-area organic EL device.

(57) 要約: 本発明は、高性能な薄膜を、効率的に、かつ、低温でも得ることが可能な薄膜形成方法を提供する。この薄膜形成方法は、薄膜形成材料の無機塩の溶液を基材上に付与し、前記基材上に付与された無機塩の溶液を大気圧プラズマ処理することにより薄膜を形成する薄膜形成方法であって、前記大気圧プラズマ処理が、大気圧または大気圧近傍の圧力下、対向する電極間にガスを供給し、前記電極間に高周波電界を発生させることによって前記ガスを励起ガスとし、前記励起ガスに前記無機塩の溶液を晒す処理であることを特徴とする。また、この薄膜形成方法により、可視領域での光透過性に優れ、低抵抗で、かつ大面積の有機EL素子への適性を備えた、少なくともインジウム、錫、亜鉛、のいずれかを含有する透明導電膜を得る。

WO 2006/129461 A1



SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

薄膜形成方法及び透明導電膜

技術分野

[0001] 本発明は、薄膜形成方法、及びそれにより得られる可視光域での光透過性に優れ、かつ低抵抗な透明導電膜に関する。

背景技術

[0002] 機能性薄膜、例えば、電極膜、誘電体保護膜、半導体膜、透明導電膜、エレクトロクロミック膜、蛍光膜、超伝導膜、誘電体膜、太陽電池膜、反射防止膜、耐摩耗性膜、光学干渉膜、反射膜、帯電防止膜、導電膜、防汚膜、ハードコート膜、下引き膜、バリア膜、電磁波遮蔽膜、赤外線遮蔽膜、紫外線吸収膜、潤滑膜、形状記憶膜、磁気記録膜、発光素子膜、生体適合膜、耐食性膜、触媒膜、ガスセンサ膜、装飾膜等を、高性能に、かつ、安価に製造する方法が求められている。

[0003] 従来、このような高機能性薄膜は、塗布に代表される湿式製膜法か、あるいは、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等の真空製膜法によって形成されていたが、性能と価格の両立が難しかった。本発明者等は、WO02/48428号や特開2004-68143号公報等により、大気圧プラズマ法を用いることでこれらが両立できることを提案した。

[0004] しかしながら、薄膜形成材料から薄膜を得るときの収率を、さらに高めることが望ましく、また、機能薄膜の性能もさらに高いものが求められている。

[0005] 一方、特許文献1では、塩化インジウムと塩化錫の溶液を基材上にディップコートした後、焼成することで高性能なITO膜を形成する方法を提案している。しかし、この方法では、600℃という高い焼成温度を必要とし、基材が耐熱性のものしか使用できない。

[0006] また、上記機能性薄膜のうち、透明導電膜は、従来より低電気抵抗(低比抵抗値)で、高い可視光透過率の透明導電膜を有する物品、例えば、透明導電性フィルムは、液晶画像表示装置、有機エレクトロルミネッセンス(以降、有機ELと略記する)画像表示装置、プラズマディスプレイパネル、電界放出型ディスプレイ等のフラットディス

プレイの透明電極、太陽電池の透明電極、電子ペーパー、タッチパネル、電磁波シールド材、赤外線反射膜等多くの分野に利用されている。

- [0007] 特に、有機EL画像表示装置では、自発光で低消費電力であることから、液晶ディスプレイで用いられるバックライトや照明灯への適用が検討されている。しかしながら、発光面積が大きくなると、透明導電膜の抵抗値に起因する発光ムラが発生する。これを解決するためには、表面抵抗値として、 $10\ \Omega/\square$ 以下、望ましくは $5\ \Omega/\square$ 以下の低抵抗な透明導電膜が必要とされる。一般に、透明導電膜の膜厚を厚くすると抵抗率は小さくなるが、その反面、可視光領域における光透過率が低下し、ディスプレイ用途として致命的な問題となるため、低抵抗化と高い可視光透過率の両立を図ることが困難であった。
- [0008] 上記課題に対し、銀元素等の金属薄膜と、錫をドーピングした酸化インジウム等の酸化物透明導電膜との積層構造とし、更に干渉効果を付与させることにより、低抵抗化と可視光透過率を改良する方法が開示されている(例えば、特許文献2参照。)。しかしながら、特許文献1で開示されている方法では、低抵抗化と高い可視光透過率の両立を図るという点では決して十分な品質にはなく、特に、有機EL画像表示装置に適用した際には、発光部が薄膜構成であるが故に、金属薄膜と酸化物透明導電膜との界面で全反射を起こし、発光効率が低下するという課題を抱えている。
- [0009] 一方、透明導電膜としては、 SnO_2 、 In_2O_3 、 CdO 、 ZnO 、 Sb ドーピング SnO_2 、 F ドーピング SnO_2 、 Al ドーピング ZnO 、 Sn ドーピング In_2O_3 等の酸化物またはドーパントによる複合酸化物膜がある。中でも錫をドーピングした酸化インジウム(以降、ITOという場合がある)膜が、優れた電気特性とエッチングによる加工の容易さからもっとも広く使用されているが、ITOのような透明導電膜は、前記のごとく、主に、塗布に代表される湿式製膜法か、あるいは、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等の真空製膜法によって形成されていた。真空蒸着法やスパッタリング法は、低抵抗な透明導電膜を得ることができ、工業的には、DCマグネトロンスパッタリング装置を用いて比抵抗値が $10-4\ \Omega\cdot\text{cm}$ オーダーの優れた導電性を有するITO膜を得ることができる。
- [0010] しかしながら、これらの物理的製作法(PVD法)は、真空中で目的物質を基板に堆積させて膜を成長させるものであり、真空容器を使用しなければならず、そのために

装置が大がかりで高価となり、また、原料の使用効率が悪くて生産性が低く、大面積の膜を得ることも困難であった。さらに、低抵抗品を得るためには、製膜時に200～300℃に加熱する必要があり、プラスチックフィルム上に、低抵抗の透明導電膜を形成することは困難である。

[0011] また、ゾルゲル法(塗布法)は、分散調液、塗布、乾燥といった多くのプロセスが必要であるだけでなく、被処理基材との接着性が低いために、バインダー樹脂を使用することが必要で、透明性が悪くなってしまう。また、得られた透明導電膜の電気特性もPVD法を用いた場合に比較すると劣っている。

[0012] また、熱CVD法は、気化した原材料あるいは原材料溶液を基材に吹きつけ、熱分解させることで膜を形成するものであり、装置が簡単で生産性に優れ、大面積の成膜が容易に行えるという利点があるが、通常、焼成時に400℃から500℃での高温処理を必要とするため使用する基材が限られてしまうという問題点を有していた。特に、プラスチックフィルム基材への成膜は困難であった。

[0013] 本発明者等は、前述の如くWO02/48428号や特開2004-68143号公報等により、大気圧プラズマ法を用いることでこれらが両立できることを提案した。しかしながら、特に、透明導電膜においては、薄膜形成材料から薄膜を得るときの収率を、さらに高めることが望ましく、また、透明導電膜の求められる低抵抗化と高い可視光透過率として、さらに高いものが求められている。

特許文献1:特開2002-175733号公報

特許文献2:特開2005-93441号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、高性能な薄膜を、効率的に、かつ、低温でも得ることが可能な薄膜形成方法を提供することであり、また、可視領域での光透過性に優れ、低抵抗で、かつ大面積の有機EL素子への適性を備えた透明導電膜を提供することである。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明の上記課題は、以下の構成により達成される。

- [0016] (1) 薄膜形成材料の無機塩の溶液を基材上に付与し、前記基材上に付与された無機塩の溶液を大気圧プラズマ処理することにより薄膜を形成する薄膜形成方法であって、前記大気圧プラズマ処理が、大気圧または大気圧近傍の圧力下、対向する電極間にガスを供給し、前記電極間に高周波電界を発生させることによって前記ガスを励起ガスとし、前記励起ガスに前記無機塩の溶液を晒す処理であることを特徴とする薄膜形成方法。
- [0017] (2) 前記ガスが窒素を含有することを特徴とする前記(1)に記載の薄膜形成方法。
- [0018] (3) 前記ガスが、窒素と、少なくとも酸素または水素とを含有することを特徴とする前記(1)または(2)に記載の薄膜形成方法。
- [0019] (4) 前記無機塩の溶液を液滴として基材上に付与することを特徴とする前記(1)～(3)のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
- [0020] (5) 前記液滴の平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記(4)に記載の薄膜形成方法。
- [0021] (6) 前記液滴の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記(5)に記載の薄膜形成方法。
- [0022] (7) 前記基材を電極間に設置することにより大気圧プラズマ処理することを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
- [0023] (8) 前記高周波電界の周波数が、 800kHz ～ 150MHz であることを特徴とする前記1～7のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
- [0024] (9) 前記無機塩が金属原子含有化合物であることを特徴とする前記(1)～(8)のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
- [0025] (10) 前記金属原子含有化合物が硝酸塩であることを特徴とする前記(9)に記載の薄膜形成方法。
- [0026] (11) 前記無機塩の溶液が水含有することを特徴とする前記(1)～(10)のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
- [0027] (12) 薄膜形成材料の無機塩の溶液を大気圧プラズマ処理し、前記大気圧プラズマ処理した無機塩の溶液を基材上に付与することにより薄膜を形成する薄膜形成方

法であって、前記大気圧プラズマ処理が、大気圧または大気圧近傍の圧力下、対向する電極間にガスを供給し、前記電極間に高周波電界を発生させることによって前記ガスを励起ガスとし、前記励起ガスに前記無機塩の溶液を晒す処理であることを特徴とする薄膜形成方法。

- [0028] (13) 前記ガスが窒素を含有することを特徴とする前記(12)に記載の薄膜形成方法。
- [0029] (14) 前記ガスが、窒素と、少なくとも酸素または水素とを含有することを特徴とする前記(12)または(13)に記載の薄膜形成方法。
- [0030] (15) 前記無機塩の溶液を液滴として基材上に付与することを特徴とする前記(12)～(14)のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
- [0031] (16) 前記液滴の平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記(15)に記載の薄膜形成方法。
- [0032] (17) 前記液滴の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記(16)に記載の薄膜形成方法。
- [0033] (18) 前記基材を電極間に設置することにより大気圧プラズマ処理することを特徴とする前記(12)～(17)のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
- [0034] (19) 前記無機塩が金属原子含有化合物であることを特徴とする前記(12)～(18)のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
- [0035] (20) 前記金属原子含有化合物が硝酸塩であることを特徴とする前記(19)に記載の薄膜形成方法。
- [0036] (21) 前記無機塩の溶液が水を含有することを特徴とする前記(12)～(20)のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
- [0037] (22) 前記(1)～(11)のいずれか1項に記載の薄膜形成方法を用いて形成され、少なくともインジウム、錫、亜鉛、のいずれかを含有することを特徴とする透明導電膜。
- [0038] (23) 前記(12)～(20)のいずれか1項に記載の薄膜形成方法を用いて形成され、少なくともインジウム、錫、亜鉛、のいずれかを含有することを特徴とする透明導電膜。

- [0039] (24) 酸化インジウムを含有し、かつ錫元素及び銀元素を含有することを特徴とする前記(22)または(23)に記載の透明導電膜。
- [0040] (25) 前記銀元素は、前記酸化インジウムを含有する薄膜中に均一に存在していることを特徴とする前記(24)に記載の透明導電膜。
- [0041] (26) 前記銀元素の含有率が、30質量%以下であることを特徴とする前記(25)に記載の透明導電膜。
- [0042] (27) 表面抵抗値が $10\ \Omega/\square$ 以下で、かつ波長が400nm以上、700nm以下の領域における平均光透過率が90%以上であることを特徴とする前記(22)または(23)に記載の透明導電膜。
- [0043] (28) 中心線平均表面粗さRaが、10nm以下であることを特徴とする前記(27)に記載の透明導電膜。

発明の効果

- [0044] 本発明によれば、高性能な薄膜を、効率的に、かつ、低温でも可能な薄膜形成方法を提供することができ、また、可視領域での光透過性に優れ、低抵抗で、かつ大面積の有機EL素子への適性を備えた透明導電膜を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0045] [図1]超音波噴霧器の一例を示す概略図である。
- [図2]枚葉式の大気圧プラズマ処理装置の一例を示す概略図である。
- [図3]ロール式の大気圧プラズマ処理装置の一例を示す概略図である。
- [図4]別のタイプのロール式の大気圧プラズマ処理装置の一例を示す概略図である。
- [図5]液滴の粒度分布の一例を示す図である。
- [図6]液滴発生器システムの一例を示す概略構成を示す図である。
- [図7]比較の積層型透明導電膜形成に用いたスパッタ装置の一例を示す概略図である。

符号の説明

- [0046] 1 超音波噴霧器
11 導入管
12 原料貯留部

- 13 超音波発生部
- 14 電源
- 15 放出管
- 21 第1電極
- 22、32 第2電極
- 22R、35 ロール回転電極
- 25A、25B 高周波電源
- 26A、26B マッチングボックス
- 27A、27B フィルタ
- 30 大気圧プラズマ処理装置
- 31 大気圧プラズマ処理容器
- 32、D 放電空間
- 36 角筒型電極
- 40 電界印加手段
- 41 第1電源
- 42 第2電源
- 43 第1フィルタ
- 44 第2フィルタ
- 50 ガス・液滴供給手段
- 51 ガス・液滴発生装置
- 52 給気口
- 53 排気口
- 60 電極温度調節手段
- 64 ガイドロール
- 65 ニップロール
- 68、69 仕切板
- A 噴霧空間
- M ガス・液滴

F、S 基材

G' 処理排液滴

200 スパッタ装置

発明を実施するための最良の形態

- [0047] 第一に、本発明者等は鋭意検討の結果、請求の範囲第1項～第21項に記載のごとく、基材上に薄膜形成材料を含有する液体を付与し、該液体を特定の方法で大気圧プラズマ処理する薄膜形成方法により、高性能な薄膜を、効率的に、かつ、低温でも可能な薄膜形成方法が見出された。
- [0048] また、薄膜形成材料を含有する液体を特定の方法で大気圧プラズマ処理し、大気圧プラズマ処理した液体を基材上に付与する薄膜形成方法により、高性能な薄膜を、効率的に、かつ、低温でも可能な薄膜形成方法が見出された。
- [0049] 更に、本発明者等は、前記薄膜形成方法を用い、表面抵抗値が $10\ \Omega/\square$ 以下で、かつ波長が400nm以上、700nm以下の領域における平均光透過率が90%以上である薄膜を有する透明導電膜、詳しくは、該薄膜が酸化インジウムを含有し、かつ錫元素及び銀元素を含有し、薄膜中に銀元素を均一に存在させた透明導電膜が、可視領域での光透過性に優れ、低抵抗で、かつ大面積の有機EL素子への適性を備えた透明導電膜であることをみだし、これを実現することができた。
- [0050] 請求の範囲第22項～第28項に記載の本発明の透明導電膜においては、薄膜の表面抵抗値が $10\ \Omega/\square$ 以下であることを一つの特徴とし、好ましくは $1.0\ \Omega/\square$ 以上、 $10\ \Omega/\square$ 以下であり、更に好ましくは $1.0\ \Omega/\square$ 以上、 $8.0\ \Omega/\square$ 以下であるが、本発明でいう表面抵抗値は、公知の測定方法に従って求めることができ、例えば、JIS-R-1637に従い、四端子法により求めることができ、具体的には、例えば、測定器として三菱化学製ロレスターGP、MCP-T600を用いて求めることができる。
- [0051] 更には、本発明の透明導電膜においては、薄膜の波長が400nm以上、700nm以下の領域における平均光透過率が90%以上であることを一つの特徴とする。なお、上限の平均光透過率は、構成する薄膜材料により自ずと制限を受けるため、特に制限はない。
- [0052] 本発明でいう平均光透過率は、JIS R 1635に準じて、例えば、日立製作所製分

光光度計1U-4000型を用いて、400nmから700nmの波長で、5nm毎に、各波長における透過率(%)を60点測定した。次いで、各波長の透過率の平均値を求め、これを平均光透過率とする。

[0053] また、本発明の透明導電膜においては、本発明の目的効果をより発揮できる観点から、薄膜表面の中心線平均表面粗さRaが10nm以下であることが好ましく、更に好ましくは0.1nm以上、10nm以下であり、特に好ましくは0.1nm以上、2.0nm以下である。

[0054] 本発明でいう中心線平均表面粗さRa(nm)とは、JIS B601に準じて求めた値であり、微小面積における微小な凹凸状態を表すもので、本発明では、原子間力顕微鏡(AFM)で求めた値を用いる。

[0055] 原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy:AFM)は、セイコーインスツルメンツ社製SPI3800NプローブステーションおよびSPA400多機能型ユニットを使用し、約1cm角の大きさに切り取った試料を、ピエゾスキャナー上の水平な試料台上にセットし、カンチレバーを試料表面にアプローチし、原子間力が働く領域に達したところで、XY方向にスキャンし、その際の試料の凹凸をZ方向のピエゾの変位でとらえる。ピエゾスキャナーは、XY20 μ m、Z2 μ mが走査可能なものを使用する。カンチレバーは、セイコーインスツルメンツ社製シリコンカンチレバーSI-DF20で、共振周波数120~150kHz、バネ定数12~20N/mのものを用い、DFMモード(Dynamic Force Mode)で測定する。測定領域2 μ m角を、1(or2)視野、走査周波数1Hzで測定する。

[0056] 中心線平均粗さ(Ra)は、得られた粗さ曲線から、その中心線の方に測定長さLの部分抜き取り、この抜き取り部分の中心線の方をX軸、縦倍率の方(X軸に垂直)をY軸とし、粗さ曲線をY=F(X)とおいたとき、

[0057] [数1]

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |F(X)| dX$$

[0058] で与えられる値と定義されている。

[0059] 本発明では、透明導電膜としては、SnO₂、In₂O₃、CdO、ZnO₂、SnO₂:Sb、SnO₂

:F、ZnO:AL、 In_2O_3 :Sn等の酸化物及びドーパントによる複合酸化物膜等が挙げられるが、本発明においては、透明導電膜の組成がITO(In_2O_3 :Sn)、ZnO、IZO(In_2O_3 :ZnO)またはFTO(F: In_2O_3)であることが好ましく、より好ましくはITO(In_2O_3 :Sn)である。

- [0060] 本発明の透明導電膜において、上記で規定する表面抵抗値及び平均光透過率を備えた薄膜を形成する具体的手段として、特に制限はないが、構成素材として錫をドーパした酸化インジウム(ITO)を含有し、かつ銀元素を含有する薄膜とする方法、更に、銀元素をITO膜中に均一に分布させて薄膜を形成する方法、銀元素の含有率が30質量%以下となるように薄膜を形成する方法により、実現することができる。
- [0061] なお、上記でいう銀元素がITO膜中に均一に分布している状態とは、ITO膜における銀元素の平均含有量を求め、各領域における含有量が平均含有量の $\pm 10\%$ 以内にあることを意味する。また、銀元素の含有率としては、1質量%以上、30質量%以下であることが好ましい。
- [0062] ITO膜中での銀元素の含有量の測定及び分布状態の測定方法としては、公知の分析手段を用いて求めることができ、例えば、高分解能透過型電子顕微鏡とエネルギー分散型X線分析装置(EDS)「Voager」を用いて測定することができる。
- [0063] 透明導電膜を、常温硬化性のエポキシ樹脂中に包埋させた後、40°Cの雰囲気の中で2日間硬化させ、得られた硬化物をダイヤモンドナイフを備えたウルトラマイクロームを用いて表面を平滑化させる。
- [0064] マイクログリッドを貼ったグリッドメッシュ上にウルトラマイクロームで切り出した切片を載せ、観察用試料を作製する。その後、200kV電界放出型TEM「JEM-2010F」(日本電子株式会社製)及びエネルギー分散型X線分析装置(EDS)「Voager」(ThermoNORAN製)で構造と各原子分布を測定して求めることができる。具体的な測定条件の一例を、以下に示す。
- [0065] 加速電圧 : 200kV
TEM像観察倍率 : 50000~500000倍
EDS測定時間(Live time): 50秒
測定エネルギー範囲 : 0~2000eV

本発明においては、透明導電膜を、薄膜形成材料を含有する液体を基材上にコーティングした後、大気圧プラズマ処理して薄膜を形成する薄膜形成方法により形成されたものであって、該大気圧プラズマ処理が、大気圧または大気圧近傍の圧力下で、対向する電極間にガスを供給し、該電極間に高周波電界を発生させることによって該ガスを励起ガスとし、該励起ガスに該液体を晒す処理、また、透明導電膜を、薄膜形成材料を含有する液体を大気圧プラズマ処理し、該大気圧プラズマ処理した液体を基材上に付与して薄膜を形成する薄膜形成方法により形成されたものであって、該大気圧プラズマ処理が、大気圧または大気圧近傍の圧力下で、対向する電極間にガスを供給し、該電極間に高周波電界を発生させることによって該ガスを励起ガスとし、該励起ガスに該液体を晒す処理であることを特徴とする薄膜形成方法により形成された透明導電膜により、上記で規定する表面抵抗値及び平均光透過率を有し、低抵抗で、かつ大面積の有機EL素子への適性を備えた透明導電膜を得ることができる。

[0066] 更に、上記の大気圧プラズマ処理を用いた透明導電膜の形成においては、薄膜形成材料として金属原子含有化合物を用いること、更に金属原子含有化合物が硝酸塩であること、液体が水を含有すること、励起させるガスが、窒素と、少なくとも酸素または水素とを含有すること、液体を液滴として基材上に付与すること、液滴の平均粒径を $5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下とすることにより、本発明の目的効果をより奏することができる。

[0067] 以下、本発明の請求の範囲第1項～第21項に係わる薄膜形成方法および請求の範囲第22～第28項に係わる透明導電膜について詳細に説明する。

[0068] (大気圧プラズマ処理)

本発明において、大気圧プラズマ処理とは、大気圧または大気圧近傍の圧力下、対向する電極間にガスを供給し、前記電極間に高周波電界を発生させることによって前記ガスを励起ガスとし、前記励起ガスに、本発明の薄膜形成材料を含有する液体を晒す処理のことである。これにより前記液体が活性化し、基材上で薄膜を形成する。

[0069] 大気圧プラズマ処理に用いられる電極、電極間に供給されるガス、高周波電界の

発生のさせ方等については、WO02/48428号や特開2004-68143号公報に記載のものを用いることができる。

- [0070] 大気圧もしくはその近傍の圧力下の圧力とは、20～110kPa程度であり、93～104kPaが好ましい。
- [0071] 電極としては、金属母材上に誘電体を被覆したものであることが好ましい。少なくとも対向する印加電極とアース電極の片側に誘電体を被覆すること、さらに好ましくは、対向する印加電極とアース電極の両方に誘電体を被覆することである。誘電体としては、比誘電率が6～45の無機物であることが好ましく、このような誘電体としては、アルミナ、窒化珪素等のセラミックス、あるいは、ケイ酸塩系ガラス、ホウ酸塩系ガラス等のガラスライニング材等がある。
- [0072] 本発明において、電極間に供給するガスは、少なくとも放電ガスを含有する。放電ガスとは、電圧を印加することにより放電をおこすことのできるガスである。放電ガスとしては、窒素、希ガス、空気、水素ガス、酸素等があり、これらを単独で放電ガスとして用いても、混合して用いてもかまわない。本発明において、放電ガスとして好ましいのは窒素である。放電ガスの50～100体積%が窒素ガスであることが好ましい。このとき、放電ガスとして窒素以外の放電ガスとしては、希ガスを50体積%未満含有することが好ましい。また、放電ガスの量は、放電空間に供給する全ガス量に対し、90～99.9体積%含有することが好ましい。
- [0073] 電極間に供給するガスは、上記放電ガス以外に、薄膜形成の反応を促進する添加ガスを含有してもよい。添加ガスとしては、酸素、オゾン、過酸化水素、二酸化炭素、一酸化炭素、水素、アンモニア等を挙げることができるが、酸素、一酸化炭素及び水素が好ましく、これらから選択される成分を混合させるのが好ましい。その含有量はガス全量に対して0.01～5体積%含有させることが好ましく、それによって反応促進され、かつ、緻密で良質な薄膜を形成することができる。
- [0074] 電極間に供給するガスは、電圧を印加されることによって、それ自体は活性化して励起ガスとなる。そして、本発明に係る薄膜形成材料を含有する液体が、前記励起ガスに晒されると、前記液体は基材上で薄膜を形成できうる状態に変化すると推定される。

- [0075] 電極間に発生させる高周波電界は、断続的なパルス波であっても、連続したサイン波であっても構わないが、本発明の効果を高く得るためには、連続したサイン波であることが好ましい。
- [0076] 高周波電界の周波数は、好ましくは100kHz～150MHzである。
- [0077] また、電極間に供給する電力密度は、好ましくは1.0W/cm²以上であり、上限値としては、好ましくは50W/cm²以下、さらに好ましくは20W/cm²以下である。
- [0078] なお、電極間に供給するガスが放電ガスとして窒素を含有する場合は、大きい放電開始電界強度が必要となるため、2種類の高周波電界を重畳することが好ましい。このようにすることによって、放電ガスが窒素であっても、高密度なプラズマの発生が達成でき、良質な薄膜が得られ、高速に製膜でき、さらには、安価、かつ安全に運転でき、環境負荷の低減も達成できる。2種類の高周波電界は、以下の関係を満たすことで、安定な放電状態を維持することができる。
- [0079] すなわち、第1の高周波電界の周波数 ω_1 より第2の高周波電界の周波数 ω_2 が高く、かつ、前記第1の高周波電界の強さ V_1 、前記第2の高周波電界の強さ V_2 及び放電開始電界の強さ IV との関係が、 $V_1 \geq IV > V_2$ 、または、 $V_1 > IV \geq V_2$ を満たすことである。ここで、第1の高周波電界の周波数としては、200kHz以下が好ましく用いることができる。下限は1kHz程度が望ましい。一方、第2の高周波電界の周波数としては、800kHz以上が好ましく用いられる。この第2の高周波電界の周波数が高い程、プラズマ密度が高くなり、緻密で良質な薄膜が得られる。上限は200MHz程度が望ましい。
- [0080] このように電極間に発生させた電界中に、基材に付与した薄膜形成材料を含有する液体もしくは基材に付与する前の前記液体を晒し、活性化して、基材上で薄膜化させる。
- [0081] (薄膜形成材料を含有する液体)
 薄膜形成材料は、形成する薄膜の種類によって、適宜選択することができる。以下に形成する薄膜の例を示すがこれに限られるものではない。
- [0082] 電極膜: Au、Al、Ag、Ti、Ti、Pt、Mo、Mo-Si
 誘電体保護膜: SiO₂、SiO₂、Si₃N₄、Al₂O₃、Al₂O₃、Y₂O₃

透明導電膜: In_2O_3 、 SnO_2

エレクトロクロミック膜: WO_3 、 IrO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5

蛍光膜: ZnS 、 $\text{ZnS} + \text{ZnSe}$ 、 $\text{ZnS} + \text{CdS}$

磁気記録膜: $\text{Fe}-\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}-\text{Si}-\text{Al}$ 、 $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 Co 、 Fe_3O_4 、 Cr 、 SiO_2 、 AlO_3

超導電膜: Nb 、 $\text{Nb}-\text{Ge}$ 、 NbN

太陽電池膜: $a-\text{Si}$ 、 Si

反射膜: Ag 、 Al 、 Au 、 Cu

選択性吸収膜: $\text{ZrC}-\text{Zr}$

選択性透過膜: In_2O_3 、 SnO_2

反射防止膜: SiO_2 、 TiO_2 、 SnO_2

シャドーマスク: Cr

耐摩耗性膜: Cr 、 Ta 、 Pt 、 TiC 、 TiN

耐食性膜: Al 、 Zn 、 Cd 、 Ta 、 Ti 、 Cr

耐熱膜: W 、 Ta 、 Ti

潤滑膜: MoS_2

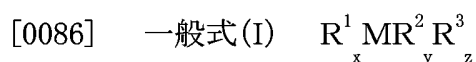
装飾膜: Cr 、 Al 、 Ag 、 Au 、 TiC 、 Cu

なお、上記窒化物の窒化度、酸化物の酸化度、硫化物の硫化度、炭化物の炭化度はあくまでも一例であり、金属との組成比は適宜変化してよい。また、薄膜には、上記金属化合物以外に、炭素化合物、窒素化合物、水素化合物等の不純物が含有されてもよい。

[0083] 本発明に使用する薄膜形成材料としては、金属原子含有化合物が好ましい。金属原子含有化合物としては、金属塩、有機金属化合物、ハロゲン金属化合物、金属水素化合物等を挙げることができる。

[0084] 金属塩、有機金属化合物、ハロゲン金属化合物、金属水素化合物の金属としては、 Li 、 Be 、 B 、 Na 、 Mg 、 Al 、 Si 、 K 、 Ca 、 Sc 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ge 、 Rb 、 Sr 、 Y 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Cd 、 In 、 Ir 、 Sn 、 Sb 、 Cs 、 Ba 、 La 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Tl 、 Pb 、 Bi 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 等を挙げることができる。

[0085] 有機金属化合物としては、下記の一般式(I)で示すものが挙げられる。



式中、Mは金属、 R^1 はアルキル基、 R^2 はアルコキシ基、 R^3 は β -ジケトン錯体基、 β -ケトカルボン酸エステル錯体基、 β -ケトカルボン酸錯体基及びケトオキシ基(ケトオキシ錯体基)から選ばれる基であり、金属Mの価数をmとした場合、 $x+y+z=m$ であり、 $x=0\sim m$ 、または $x=0\sim m-1$ であり、 $y=0\sim m$ 、 $z=0\sim m$ で、何れも0または正の整数である。 R^1 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を挙げることができる。 R^2 のアルコキシ基としては、例えば、メキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、3,3,3-トリフルオロプロポキシ基等を挙げることができる。またアルキル基の水素原子をフッ素原子に置換したものでもよい。 R^3 の β -ジケトン錯体基、 β -ケトカルボン酸エステル錯体基、 β -ケトカルボン酸錯体基及びケトオキシ基(ケトオキシ錯体基)から選ばれる基としては、 β -ジケトン錯体基として、例えば、2,4-ペンタンジオン(アセチルアセトンあるいはアセトアセトンともいう)、1,1,1,5,5,5-ヘキサメチル-2,4-ペンタンジオン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン、1,1,1-トリフルオロ-2,4-ペンタンジオン等を挙げることができ、 β -ケトカルボン酸エステル錯体基として、例えば、アセト酢酸メチルエステル、アセト酢酸エチルエステル、アセト酢酸プロピルエステル、トリメチルアセト酢酸エチル、トリフルオロアセト酢酸メチル等を挙げることができ、 β -ケトカルボン酸として、例えば、アセト酢酸、トリメチルアセト酢酸等を挙げることができ、またケトオキシとして、例えば、アセトオキシ基(またはアセトキシ基)、プロピオニルオキシ基、ブチリロキシ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等を挙げることができる。これらの基の炭素原子数は18以下が好ましい。また直鎖または分岐のもの、また水素原子をフッ素原子に置換したものでもよい。有機金属化合物の中では、分子内に少なくとも一つ以上の酸素を有するものが好ましい。このようなものとして R^2 のアルコキシ基を少なくとも一つを含有する有機金属化合物、また R^3 の β -ジケトン錯体基、 β -ケトカルボン酸エステル錯体基、 β -ケトカルボン酸錯体基及びケトオキシ基(ケトオキシ錯体基)から選ばれる基を少なくとも一つ有する金属化合物が好ましい。

[0087] 本発明においては、薄膜形成材料としては、金属塩が最も好ましい。金属塩の中で

は、硝酸塩が好ましい。硝酸塩は高純度品が入手しやすく、また使用時の媒体として好ましい水に対する溶解度が高い。硝酸塩としては、硝酸インジウム、硝酸錫、硝酸亜鉛、硝酸ガリウム等が挙げられる。

[0088] 本発明の透明導電膜の形成に使用する薄膜形成材料としては、金属原子含有化合物が好ましい。金属原子含有化合物としては、金属塩、有機金属化合物、ハロゲン金属化合物、金属水素化合物等を挙げることができるが、特に好ましい有機金属化合物としては、前記一般式(I)で表される金属化合物があげられる。

[0089] 本発明の透明導電膜の形成においては、薄膜の構成材料として錫をドーブした酸化インジウム(ITO)を含有し、かつ銀元素を含有することが好ましい。この様な組成からなる薄膜形成において、薄膜形成材料としては、硝酸塩を用いることが好ましいが、特に硝酸インジウム、硝酸錫及び硝酸銀を用いることが好ましい。また、その他の薄膜形成材料としては、硝酸亜鉛、硝酸ガリウム等が挙げられる。

[0090] 本発明において、前記透明導電膜等の薄膜形成材料は、媒体としての液体に溶解または分散させて存在させる。溶解させる方が好ましい。媒体としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、n-ヘキサン等の有機溶媒、水及びこれらの混合溶媒が使用できる。媒体としては水が好ましく、媒体の50質量%以上を水で構成することが好ましい。

[0091] 本発明において、薄膜形成材料を含有する液体は、基材上に付与され、もしくは直接に電極間の電界中に供給される。

[0092] 基材上に付与する場合は、ディッピング等の塗布により塗布膜として付与、もしくは噴霧等により液滴として付与するが、液滴として付与することが好ましい。また、直接電界中に供給する場合は、液滴として供給する。プラズマ反応性、生産性の観点から、液滴の平均粒径は5 μ m以下、好ましくは1 μ m以下である。液滴の平均粒径の測定方法は、液滴群にレーザー光を照射し、そこから発せられる回折・散乱光の強度分布パターンから粒度分布を算出する方法が簡便であり、東日コンピュータアプリケーションズ株式会社のLDSA-1500A等が利用できる。

[0093] 好ましい液滴の形成方法について以下に述べる。

[0094] 図6は、本発明に好ましく用いられる液滴発生器システムの概略構成を示す図であ

る。

[0095] 液滴発生器システム112は、薄膜形成材料を含有する液体を貯留する原料貯留部、即ち加圧リザーバ114、質量流量制御装置115、及び液滴発生器116、加速システム118、電荷中和システム121より構成される。

[0096] ガスシステム172は、加圧ガス、好ましくは乾燥窒素または他の不活性ガスをライン134を介して加圧リザーバ114に、薄膜形成材料を含有する液体を加圧リザーバ114から質量流量制御装置115に圧送するのに十分な圧力で提供する。加圧リザーバ114は、バルブ141を開放することにより加圧される。加圧された加圧リザーバ114をライン135を介して質量流量制御装置115に連結し、質量流量制御装置115をライン136を介して液滴発生器116に連結する。この質量流量制御装置115は、液滴発生器116への薄膜形成材料を含有する液体の流れを約 $0.05 \sim 1 \text{ cm}^3 / \text{分}$ まで制御できる。薄膜材料を含有する液体は、入口チューブ136を通過して液滴発生器116に移動する。随意には、戻しチューブ137が、液滴状にならなかった、あるいは凝集した薄膜形成材料を含有する液体を液滴発生器116から加圧リザーバ114に戻す。本発明の好ましい実施例では、液滴状にならなかった凝集した薄膜形成材料を含有する液体の量は比較的少なく、即ち薄膜材料を含有する液体全体の約20%またはそれ以下であり、かくして凝集物は再使用されるのではなく、付着後に液滴発生器116をパージすることによって簡単に処分される。これにより、薄膜材料を含有する液体の粘度の増大といった潜在的問題をなくす。次いで、バルブ139及び140を開放し、加圧ガスをガスライン142を通して流し、液滴発生器116に送る。ライン142内のガス圧は、所定の圧力に自動的に調節される。好ましくは、この圧力は、 $2.76 \times 10^5 \sim 5.52 \times 10^5 \text{ Pa}$ であり、さらに好ましくは $4.14 \times 10^5 \text{ Pa}$ である。好ましくは、ガスは、乾燥窒素等の不活性ガスと、容易にイオン化されるガス、好ましくは酸素または二酸化炭素、最も好ましくは酸素との混合物である。酸素を加え、液滴の電荷を高める。酸素は容易にイオン化し、ガス粒子が室温のガス中で連続的に衝突するため、電荷を液体液滴に伝達するのを助ける。好ましくは、ガス中の酸素は1~15容量%であり、最も好ましくは5~10容量%である。好ましい実施例のプロセスでは、95%乾燥窒素及び5%酸素を使用した。

- [0097] 次にバルブ147を開放し、液滴発生器116で発生された液滴を導管149を介して大気圧プラズマ処理装置のチャンバ120内の基材上へ供給することができる。
- [0098] 以下、さらに詳細に説明する。電圧を加えて液滴に電気フィルタを掛けるか、あるいは液滴を帯電させるためのいずれかを行うため、またはこの両方を行うことができる。液滴発生器システム112に加えられる電圧は、電力発生器159によって所定電圧に自動制御される。同様に、帯電させた粒子を、電源164から電気ケーブル166を介して加えられた電圧によって、大気圧プラズマ処理装置のチャンバ120内で加速する。加速電圧は、電源164を介して自動制御される。随意であるが、電荷中和器システム121が、基板に付着する液滴粒子とは逆の電荷に帯電させた粒子を発生する。電荷中和器システムは、イオン化粒子源169を含む。供給バルブ155Aを開放した後、ガスシステム155のバルブ155Bをコンピューター制御し、イオン化粒子源169及びガスライン156を通るガス流を発生し、イオン化粒子をチャンバ内に導入し、このチャンバでイオン化粒子を基板に差し向ける。またガスシステム155を使用して乾燥窒素を基板の下側に差し向け、薄膜材料を含有する液体が基板の下側に付着しないようにしてもよい。ガスシステム155は、さらに、追加の乾燥窒素または他の不活性ガスをチャンバ120にガスライン156を介して入れるように制御できる。これは、圧力を所望のレベルに維持するのに必要な場合に行われる。液滴の装入を補助するために必要である場合には、追加の酸素または二酸化炭素を加えることもできる。
- [0099] 以上のように液滴を生成することで図5(B)に示す非常に粒径の小さい微粒子の液滴を生成することができる。
- [0100] (基材)
本発明に用いられる基材について説明する。
- [0101] 本発明に用いられる基材としては、板状、シート状またはフィルム状の平面形状のもの、あるいはレンズその他成形物等の立体形状のもの等の薄膜をその表面に形成できるものであれば特に限定はない。基材が静置状態でも移送状態でもプラズマ状態の混合ガスに晒され、均一の薄膜が形成されるものであれば基材の形態または材質には制限ない。形態的には平面形状、立体形状でもよく、平面形状のものとしては、ガラス板、樹脂フィルム等を挙げることができる。材質的には、ガラス、樹脂、陶器、

金属、非金属等さまざまなものを使用できる。具体的には、ガラスとしては、ガラス板やレンズ等、樹脂としては、樹脂レンズ、樹脂フィルム、樹脂シート、樹脂板等を挙げることができる。

[0102] 樹脂フィルムは本発明に係る大気圧プラズマ処理装置の電極間または電極の近傍を連続的に移送させて透明導電膜を形成することができるので、スパッタリングのような真空系のようなバッチ式でない、大量生産に向き、連続的な生産性の高い生産方式として好適である。

[0103] 樹脂フィルム、樹脂シート、樹脂レンズ、樹脂成形物等成形物の材質としては、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートプロピオネートまたはセルロースアセテートブチレートのようなセルロースエステル、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートのようなポリエステル、ポリエチレンやポリプロピレンのようなポリオレフィン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコールコポリマー、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ポリメチルアクリレート、アクリレートコポリマー等を挙げることができる。

[0104] これらの素材は単独であるいは適宜混合されて使用することもできる。中でもゼオネックスやゼオノア(日本ゼオン(株)製)、非晶質シクロポリオレフィン樹脂フィルムのARTON(ジェイエスアール(株)製)、ポリカーボネートフィルムのピュアエース(帝人(株)製)、セルローストリアセテートフィルムのコニカタックKC4UX、KC8UX(コニカ(株)製)等の市販品を好ましく使用することができる。さらに、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン及びポリエーテルスルホン等の固有複屈折率の大きい素材であっても、溶液流延製膜、熔融押し出し製膜等の条件、さらには縦、横方向に延伸条件等を適宜設定することにより使用することができるものを得ることができる。

[0105] これらのうち光学的に等方性に近いセルロースエステルフィルムが光学素子に好ましく用いられる。セルロースエステルフィルムとしては、上記のようにセルローストリアセテートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートが好ましく用いられるものの一つである。セルローストリアセテートフィルムとしては市販品のコニカタックKC4UX等が

有用である。

[0106] これらの樹脂の表面にゼラチン、ポリビニルアルコール、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、セルロースエステル樹脂等を塗設したのも使用できる。またこれら樹脂フィルムの薄膜側に防眩層、クリアハードコート層、バリア層、防汚層等を設けてもよい。また、必要に応じて接着層、アルカリバリアコート層、ガスバリア層や耐溶剤性層等を設けてもよい。

[0107] また、本発明に用いられる基材は、上記の記載に限定されない。フィルム形状のもの膜厚としては10~1000 μm が好ましく、より好ましくは40~200 μm である。

[0108] (大気圧プラズマ処理装置)

次に、本発明に用いられる大気圧プラズマ処理装置について、図1~図4を用いて説明する。なお、本発明の実施の形態は、これらに限られるものではない。

[0109] 図1は、薄膜形成材料を含有する液体を液滴として基材上に付与もしくは電極間に供給する場合に用いられる超音波噴霧器の概略図である。これにより微小液滴(液滴)を形成することができる。図1中、1は超音波噴霧器、11は窒素ガスを導入する導入管、12は液滴原料としての薄膜形成材料を含有する液体Lを貯留する原料貯留部、13は超音波発生部、14は超音波発生部13に接続された電源、15は発生した液滴を放出する放出管である。導入管11から原料貯留部12に窒素ガスを導入し、かつ、電源14をONすることにより超音波発生部13から超音波を発生させると、液滴が発生する。このようにして発生した液滴は、放出管15を通過して超音波噴霧器1外へ放出され、図示しない大気圧プラズマ装置の適宜の場所において液滴が噴霧されることになる。

[0110] 図2は、超音波噴霧器を備えた枚葉式の大気圧プラズマ処理装置の概略図である。図2中、1は図1と同様の超音波噴霧器である。超音波噴霧器1から下部方向に噴霧された液滴Mは、噴霧空間Aで基材S上に付与されることになる。21は固定された第1電極、22は基材Sを支持し、図中白矢の方向に反復運動することが可能な第2電極である。第1電極21と第2電極22とは所定のギャップを有して対向して設けられ、このギャップが放電空間Dを構成する。第1電極21と第2電極22は、それぞれ負荷であるフィルタ27Aまたは27Bと、さらにマッチングボックス26Aまたは26Bと、さらに

高周波電源25Aまたは25Bと接続され、接地されている。フィルタは、異なる2種類の高周波電界を前記放電空間で重畳するため、互いの電源に互いの高周波が影響を与えないために挿入するものである。また、マッチングボックスは、高周波電源のエネルギーを有効に利用するため、負荷の持つリアクタンス成分をキャンセルし、インピーダンスを補正するために挿入している。

[0111] 高周波電源25Aにより発生させる第1の高周波電界及び高周波電源25Bにより発生させる第2の高周波電界は、次の関係を満たす。第1の高周波電界の周波数 ω_1 より第2の高周波電界の周波数 ω_2 が高く、かつ、前記第1の高周波電界の強さ V_1 、前記第2の高周波電界の強さ V_2 及び放電開始電界の強さ IV との関係が、 $V_1 \geq IV > V_2$ 、または、 $V_1 > IV \geq V_2$ を満たす。前述したように、この関係を満たす2種類の高周波電界を重畳することで、放電開始電界強度が大きい窒素等のガスを用いた場合でも、安定して高密度な放電状態を達成することができ、質の高い製膜を行うことができる。

[0112] 例えば、第1の高周波電界としては周波数100kHzの高周波を、それと対向する第2の高周波電界としては周波数13.56MHzの高周波を用いる。そして、電極間には、窒素ガスに対し酸素ガス0.1体積%、水素ガス1体積%の混合ガスを導入し放電空間を形成させる。

[0113] ガラス等の基材Sは、第2電極22上に載置され、噴霧空間Aと放電空間Dとの間で反復移動する。噴霧空間Aでは薄膜形成材料を含有した液体の液滴が基材S上に付与される。放電空間Dでは、窒素等の放電ガスが供給され、2種類の高周波電界が重畳され、高密度なプラズマが発生しており、ここに液滴が付与された基材Sが晒される。これをくり返すことによって薄膜が形成される。

[0114] 図3は、超音波噴霧器を備えたロール式の大気圧プラズマ処理装置の概略図である。図3中、参照符号で図2と同一であるものは、図2で説明した部材と同じである。図3においてSはプラスチックフィルム等の長尺の基材である。基材Sは第2電極であるロール電極22Rの周囲に巻回され図中の矢印の方向に搬送されている。超音波噴霧器1から噴霧される薄膜形成材料を含有する液滴Mは、噴霧空間Aにおいて、基材S上に付与される。その後、第1電極21と第2電極22Rとの間で形成される放電

空間Dを、液滴Mが付与された基材Sが通過すると、薄膜が形成される。

- [0115] 図4は、本発明に用いることのできる別のタイプの大気圧プラズマ処理装置の概略図である。図4において、大気圧プラズマ処理装置30は、二つの電源を有する電界印加手段40、ガス・液滴供給手段50、電極温度調節手段60を有している装置である。
- [0116] ロール電極(第1電極)35と複数の角筒型電極(第2電極)36との対向電極間(放電空間)32に、ガス・液滴供給手段50から供給された薄膜形成材料を含有する微小液滴(液滴)と放電ガスである窒素の混合物MGが供給され、ここで活性化されて、基材F上に堆積して薄膜を形成する。
- [0117] ロール回転電極(第1電極)35と角筒型電極(第2電極)36との間の放電空間(対向電極間)32に、ロール回転電極(第1電極)35には第1電源41から周波数 ω_1 、電界強度 V_1 、電流 I_1 の第1の高周波電界を、また角筒型電極(第2電極)36には第2電源42から周波数 ω_2 、電界強度 V_2 、電流 I_2 の第2の高周波電界をかけるようになっている。
- [0118] ロール回転電極(第1電極)35と第1電源41との間には、第1フィルタ43が設置されており、第1フィルタ43は第1電源41から第1電極への電流を通過しやすくし、第2電源42からの電流をアースして、第2電源42から第1電源への電流を通過しにくくするように設計されている。また、角筒型電極(第2電極)36と第2電源42の間には、第2フィルタ44が設置されており、第2フィルタ44は、第2電源42から第2電極への電流を通過しやすくし、第1電源41からの電流をアースして、第1電源41から第2電源への電流を通過しにくくするように設計されている。
- [0119] なお、本発明においては、ロール回転電極35を第2電極、また角筒型電極36を第1電極としてもよい。何れにしろ第1電極には第1電源が、また第2電極には第2電源が接続される。第1電源は第2電源より高い高周波電界強度($V_1 > V_2$)を印加することが好ましい。また、周波数は $\omega_1 < \omega_2$ となる能力を有している。
- [0120] また、電流は $I_1 < I_2$ となることが好ましい。第1の高周波電界の電流 I_1 は、好ましくは $0.3 \sim 20 \text{mA/cm}^2$ 、さらに好ましくは $1.0 \sim 20 \text{mA/cm}^2$ である。また、第2の高周波電界の電流 I_2 は、好ましくは $10 \sim 100 \text{mA/cm}^2$ 、さらに好ましくは $20 \sim 100 \text{mA}$

/cm²である。

- [0121] ガス・液滴供給手段50において、ガス・液滴発生装置51で発生させたガス・液滴MGは、流量を制御して給気口52より大気圧プラズマ処理容器31内に導入する。
- [0122] 基材Fを、図示されていない元巻きから巻きほぐして搬送されてくるか、または前工程から搬送されてきて、ガイドロール64を経てニップロール65で基材に同伴されてくる空気等を遮断し、ロール回転電極35に接触したまま巻き回しながら角筒型電極36との間に移送し、ロール回転電極(第1電極)35と角筒型電極(第2電極)36との両方から電界をかけ、対向電極間(放電空間)32で放電プラズマを発生させる。基材Fはロール回転電極35に接触したまま巻き回されながらプラズマ状態のガスにより薄膜を形成する。基材Fは、ニップロール66、ガイドロール67を経て、図示してない巻き取り機で巻き取るか、次工程に移送する。
- [0123] 放電処理済みの処理排液滴G' は排気口53より排出する。
- [0124] 薄膜形成中、ロール回転電極(第1電極)35及び角筒型電極(第2電極)36を加熱または冷却するために、電極温度調節手段60で温度を調節した媒体を、送液ポンプPで配管61を経て両電極に送り、電極内側から温度を調節する。なお、68及び69は大気圧プラズマ処理容器31と外界とを仕切る仕切板である。
- [0125] 図4に示した各角筒型電極36は、円筒型電極でもよいが、角筒型電極は円筒型電極に比べて、放電範囲(放電面積)を広げる効果があるので、本発明に好ましく用いられる。
- [0126] 対向する第1電極及び第2の電極の電極間距離は、電極の一方に誘電体を設けた場合、該誘電体表面ともう一方の電極の導電性の金属質母材表面との最短距離のことを言う。双方の電極に誘電体を設けた場合、誘電体表面同士の距離の最短距離のことを言う。電極間距離は、導電性の金属質母材に設けた誘電体の厚さ、印加電界強度の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して決定されるが、いずれの場合も均一な放電を行う観点から0.1~20mmが好ましく、特に好ましくは0.5~2mmである。
- [0127] 大気圧プラズマ処理容器31はパイレックス(登録商標)ガラス製の処理容器等が好ましく用いられるが、電極との絶縁がとれれば金属製を用いることも可能である。例え

ば、アルミニウムまたは、ステンレススチールのフレームの内面にポリイミド樹脂等を張り付けてもよく、該金属フレームにセラミックス溶射を行い絶縁性をとつてもよい。

[0128] 大気圧プラズマ処理装置に設置する第1電源(高周波電源)としては、

印加電源記号	メーカー	周波数	製品名
A1	神鋼電機	3kHz	SPG3-4500
A2	神鋼電機	5kHz	SPG5-4500
A3	春日電機	15kHz	AGI-023
A4	神鋼電機	50kHz	SPG50-4500
A5	ハイデン研究所	100kHz*	PHF-6k
A6	パール工業	200kHz	CF-2000-200k
A7	パール工業	400kHz	CF-2000-400k等の市販のものを挙げることができる、何れも使用することができる。

[0129] また、第2電源(高周波電源)としては、

印加電源記号	メーカー	周波数	製品名
B1	パール工業	800kHz	CF-2000-800k
B2	パール工業	2MHz	CF-2000-2M
B3	パール工業	13.56MHz	CF-5000-13M
B4	パール工業	27MHz	CF-2000-27M
B5	パール工業	150MHz	CF-2000-150M等の市販のものを挙げることができる、何れも好ましく使用できる。

[0130] なお、上記電源のうち、*印はハイデン研究所インパルス高周波電源(連続モードで100kHz)である。それ以外は連続サイン波のみ印加可能な高周波電源である。

[0131] 本発明においては、このような電界を印加して、均一で安定な放電状態を保つことができる電極を大気圧プラズマ処理装置に採用することが好ましい。

[0132] 本発明において、対向する電極間に印加する電力は、第2電極(第2の高周波電界)に $1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上の電力(出力密度)を供給し、放電ガスを励起してプラズマを発生させ、エネルギーを薄膜形成液滴に与え、薄膜を形成する。第2電極に供給する電力の上限値としては、好ましくは $50\text{W}/\text{cm}^2$ 、より好ましくは $20\text{W}/\text{cm}^2$ である。下

限値は、好ましくは $1.2\text{W}/\text{cm}^2$ である。なお、放電面積(cm^2)は、電極において放電が起こる範囲の面積のことを指す。

[0133] また、第1電極(第1の高周波電界)にも、 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上の電力(出力密度)を供給することにより、第2の高周波電界の均一性を維持したまま、出力密度を向上させることができる。これにより、さらなる均一高密度プラズマを生成でき、さらなる製膜速度の向上と膜質の向上が両立できる。好ましくは $5\text{W}/\text{cm}^2$ 以上である。第1電極に供給する電力の上限値は、好ましくは $50\text{W}/\text{cm}^2$ である。

[0134] ここで高周波電界の波形としては、特に限定されない。連続モードと呼ばれる連続サイン波状の連続発振モードと、パルスモードと呼ばれるON/OFFを断続的に行う断続発振モード等があり、そのどちらを採用してもよいが、少なくとも第2電極側(第2の高周波電界)は連続サイン波の方がより緻密で良質な膜が得られるので好ましい。

実施例

[0135] 以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、特に断りない限り、実施例中の「%」は「質量%」を表す。

[0136] 実施例1(請求の範囲第1項～第21項に対する実施例)

[薄膜1の作製]

(薄膜形成材料を含有する液体の調製)

硝酸インジウム0.05mol%及び硝酸錫0.02mol%の水溶液を調製した。

[0137] (液滴の生成)

図1に示す超音波噴霧器1を用いて、 25°C の上記調製した薄膜形成材料を含有する液体(液滴原料L)から液滴Mを生成した。なお、超音波噴霧器の周波数は2MHzで、窒素ガスは流量 $10\text{L}/\text{min}$ 、温度 80°C とした。

[0138] (基材への液滴噴霧、プラズマの形成)

図3に示す大気圧プラズマ処理装置を用いて、供給口に+1kVの直流電界を印加し、上記液滴を基材S(ポリエーテルスルホンフィルム)に吹き付けた。図3の大気圧プラズマ処理装置は、基材Sを保持する電極22Rに周波数100kHzの高周波電源を接続し、それと対向する棒状電極21に13.56MHzの高周波電源を接続するとともに電源本体と電極間には、インピーダンス整合をとるためのマッチングボックスを接

続している。またマッチングボックスと電極との間には、ともに互いの電流が流れ込まないようにフィルタを設置している。放電空間Dに窒素ガスに対し酸素ガス0.1体積%、水素ガス1体積%の混合ガスを導入し放電を形成した。プラズマガスに晒される部分は、噴霧空間Aの下流に位置するため、噴霧直後、噴霧された液滴はプラズマガスに曝されることになる。

[0139] なお、周波数100kHzの高周波電源の出力密度は $3\text{W}/\text{cm}^2$ で、13.56MHzの高周波電源の出力密度は $5\text{W}/\text{cm}^2$ とした。

[0140] この薄膜形成方法は、前述の基材上に薄膜形成材料を含有する液体を付与し、該液体を大気圧プラズマ処理する薄膜形成方法である。

[0141] なお、製膜中の基材Sを保持する電極22Rは、 150°C に維持し保温した。

[0142] (液滴の粒度分布の測定)

シスメックス社製スプレーテックシリーズのOPTICS/RTS5113を用いて、基材より30mm上空で液滴の粒度分布の測定を行った。粒度分布を図5(A)に示す。

[0143] [薄膜2の作製]

薄膜1の作製において、液滴の生成を、図1に示す超音波噴霧器に代えてプリマックス社製のアトマイジング装置(液相式液滴成膜装置(LSMCD))のアトマイジング装置部を用い、その装置の液滴導出口を超音波噴霧器が接続されていた導出口に接続(図示せず)を用いた以外は同様にして、薄膜2を作製した。また、薄膜1と同様にして液滴液滴の粒度分布を測定した。粒度分布を図5(B)に示す。

[0144] この薄膜形成方法は、前述の基材上に薄膜形成材料を含有する液体を付与し、該液体を大気圧プラズマ処理する薄膜形成方法である。

[0145] [薄膜3の作製]

薄膜1の作製において、図3の大気圧プラズマ処理装置に代えて、図4に示す大気圧プラズマ処理装置30を用いた以外は同様にして、薄膜3を作製した。

[0146] なお、ロール電極35に周波数100kHzの高周波電源を接続し、それと対向する各筒型電極36に13.56MHzの高周波電源を接続するとともに電源本体と電極間には、インピーダンス整合をとるためのマッチングボックスを接続している。またマッチングボックスと電極との間には、ともに互いの電流が流れ込まないようにフィルタを設置

している。そして、電極間に窒素ガスに対し酸素ガス0.1体積%、水素ガス1体積%の混合ガスを導入し放電を形成した。この処理装置では、薄膜形成材料を含有する液滴3が大気圧プラズマ処理されてプラズマガス32となり、これが基材上に付与されて薄膜を形成する。

[0147] なお、100kHzの高周波電源の出力密度は $3\text{W}/\text{cm}^2$ で、13.56MHzの高周波電源の出力密度は $5\text{W}/\text{cm}^2$ とした。

[0148] この薄膜形成方法は、前述の薄膜形成材料を含有する液体を大気圧プラズマ処理し、大気圧プラズマ処理した液体を基材上に付与する薄膜形成方法である。

[0149] ここでも、製膜中の基材Sを保持する電極35は、 150°C に維持し保温した。

[0150] [薄膜4の作製]

金属成分の合計が約 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 、金属成分中のスズ濃度が5at%となるように塩化インジウム($\text{InCl}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 、高純度化学研究所、純度99.99%)、無機スズ化合物として塩化第一錫($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、高純度化学研究所、純度99.9%)をエタノール50mlに溶解し5時間攪拌した。この溶液にペポールBS-184(東邦化学工業(株)製、ポリアルキレングリコール系)を約 $2.5\text{g}/\text{L}$ 添加し、さらに混合、溶解させ、薄膜形成用塗布液を調製した。

[0151] コーニング #7059ガラス基板を洗浄剤(フルウチ化学(株)セミコクリーン56)中で10分間超音波洗浄し、イオン交換水で数回洗浄した。その後沸騰アセトン中で10分間保持して引き上げ自然乾燥した。上記の薄膜形成用塗布液に洗浄したガラス基板を浸漬後、引き上げて塗布した。その後、箱形炉(大気中)で 600°C 、30分焼成し、さらに管状炉(窒素中)で 600°C まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で加熱し、そのまま1時間保持した。

[0152] この浸漬・塗布-焼成を10回くり返し、薄膜4を作製した。

[0153] [薄膜5の作製]

薄膜4の作製で使用した塗布液及び洗浄済みガラス基板を用い、同様に薄膜形成用塗布液に洗浄したガラス基板を浸漬後、引き上げて塗布した。その後、乾燥する前に、図2に示す枚葉式大気圧プラズマ装置で、塗膜面を処理した。ここでは基板に対する液滴の吹き付けは行わず、電極間に窒素ガスに対し酸素ガス0.1体積%、水

素ガス1体積%の混合ガスを導入し、ステージ電極22に周波数100kHzの高周波電源を接続し、それと対向する筒型電極21に13.56MHzの高周波電源を接続するとともに電源本体と電極間には、インピーダンス整合をとるためのマッチングボックスを接続している。またマッチングボックスと電極との間には、ともに互いの電流が流れ込まないようにフィルタを設置し、電極間に電界をかけて放電を形成した。

[0154] なお、100kHzの高周波電源の出力密度は $3\text{W}/\text{cm}^2$ で、13.56MHzの高周波電源の出力密度は $5\text{W}/\text{cm}^2$ とした。

[0155] この浸漬・塗布—大気圧プラズマ処理を10回くり返し、薄膜5を作製した。

[0156] なお、製膜中のガラス基板を保持する電極22は、 150°C に維持し保温した。

[0157] [薄膜6の作製]

薄膜4の作製で行った焼成温度を 200°C とした以外は、同様にして薄膜6を作製した。

[0158] [評価]

得られた薄膜について以下の評価を行った。その結果を表1に示す。

[0159] (表面比抵抗)

JIS R 1637に従い、四端子法により表面比抵抗($\Omega\cdot\text{cm}$)を求めた。なお、測定には三菱化学製ロレスタ—GP、MCP—T600を用いた。

[0160] (透過率)

JIS R 1635に従い、日立製作所製分光光度計1U—4000型を用いて550nmの波長で透過率(%)を測定した。

[0161] (表面粗さ)

JIS B 0601で規定される中心線平均表面粗さ(nm)を測定した。

[0162] (密着性)

JIS K 5400に準拠した碁盤目試験を行った。形成された薄膜の表面に、片刃のカミソリを用いて、面に対して90度、1mm間隔で縦横に11本ずつの切り込みを入れ、1mm角の碁盤目を100個作成した。この上に市販のセロファンテープを貼り付け、その一端を手でもって垂直にはがし、切り込み線からの貼られたテープ面積に対する薄膜の剥がされなかった面積の割合(%)を測定し、密着性の評価を行った。

[0163] (原料収率)

供給した薄膜形成材料に対する基材上に形成された薄膜形成材料の比(%)を金属に換算して算出した。

[0164] [表1]

薄膜No.	薄膜形成方法	表面比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	透過率 (%)	表面粗さ (nm)	密着性 (%)	原料収率 (%)	備考
1	ミスト、大気圧プラズマ法	3×10^{-4}	87	<10	100	75	本発明
2	ミスト、大気圧プラズマ法	2×10^{-4}	88	<3	100	72	本発明
3	ミスト、大気圧プラズマ法	3×10^{-4}	87	<10	100	65	本発明
4	塗布、焼成法	4×10^{-4}	86	<10	35	75	比較例
5	塗布、大気圧プラズマ法	9×10^{-4}	86	<10	100	75	本発明
6	塗布、焼成法	5×10^2	88	<10	35	79	比較例

[0165] 本発明の薄膜形成方法で作製した薄膜1及び2は、高収率で良質な薄膜が形成された。本発明の薄膜形成方法で作製した薄膜3は、原料の収率が低い以外は、性能は全て良好であった。収率が低い原因は、対向する電極側にもほぼ同量製膜がされること、及びプラズマ空間での成長に伴うためである。

[0166] 一方、比較の薄膜形成方法で作製した薄膜4は、基材との密着性が劣る結果となった。原因は薄膜内部に残留応力が溜まったためである。

[0167] また本発明の薄膜5は、薄膜1及び2に対し抵抗値が少し高い程度で収率としては同様に良好で十分なものであった。

[0168] さらに薄膜6は、全く導電性が得られないことが確認された。

[0169] 図5に得られた液滴の粒度分布を示す。薄膜1の作製に用いた液滴生成法では、平均粒径 $3 \mu\text{m}$ と比較的粒径サイズの小さいものが得られた。また薄膜2の作製に用いた液滴生成法では、平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ とかなり粒径サイズの小さいものが得られた。

[0170] 実施例2(請求の範囲第22項～第28項に対する実施例)

[薄膜2-1の作製]

(薄膜形成材料を含有する液体の調製)

硝酸インジウム0.05mol%、硝酸錫0.02mol%及び硝酸銀を0.01mol%含む

水溶液を調製した。

[0171] (液滴の生成)

図1に示す超音波噴霧器1を用いて、25°Cの上記調製した薄膜形成材料を含有する液体(液滴原料L)から液滴Mを生成した。なお、超音波噴霧器の周波数は2MHzで、窒素ガスは流量10L/min、温度80°Cとした。

[0172] (基材への液滴噴霧、プラズマの形成)

図3に示す大気圧プラズマ処理装置を用いて、供給口に+1kVの直流電界を印加し、上記液滴を基材S(ポリエーテルスルホンフィルム)に吹き付けた。図3の大気圧プラズマ処理装置は、基材Sを保持する電極22Rに周波数100kHzの高周波電源を接続し、それと対向する棒状電極21に13.56MHzの高周波電源を接続するとともに電源本体と電極間には、インピーダンス整合をとるためのマッチングボックスを接続している。また、マッチングボックスと電極との間には、ともに互いの電流が流れ込まないようにフィルタを設置している。放電空間Dに窒素ガスに対し酸素ガス0.1体積%、水素ガス1体積%の混合ガスを導入し放電を形成した。プラズマガスに晒される部分は、噴霧空間Aの下流に位置するため、噴霧直後、噴霧された液滴はプラズマガスに曝されることになる。

[0173] なお、周波数100kHzの高周波電源の出力密度は $3\text{W}/\text{cm}^2$ で、13.56MHzの高周波電源の出力密度は $5\text{W}/\text{cm}^2$ とした。

[0174] この薄膜形成方法は、前述の基材上に薄膜形成材料を含有する液体を付与し、該液体を大気圧プラズマ処理する薄膜形成方法である。

[0175] なお、製膜中の基材Sを保持する電極22Rは、150°Cに維持し保温した。

[0176] 以上のようにして、膜厚が100nmの薄膜2-1を形成した。なお、薄膜2-1中の銀元素の含有率は、前述の方法で測定した結果、11.4%であった。

[0177] (液滴の粒度分布の測定)

シスメックス社製スプレーテックシリーズのOPTICS/RTS5113を用いて、基材より30mm上空で液滴の粒度分布の測定を行った。粒度分布を図5(A)に示す。

[0178] [薄膜2-2の作製]

上記薄膜2-1の作製において、液滴の生成を、図1に示す超音波噴霧器に代え

てプリマックス社製のアトマイジング装置(液相式液滴成膜装置(LSMCD))のアトマイジング装置部を用い、その装置の液滴導出口を超音波噴霧器が接続されていた導出口に接続(図示せず))を用いた以外は同様にして、薄膜2-2を作製した。また、薄膜2-1と同様にして液滴の粒度分布を測定した。粒度分布を図5(B)に示す。

[0179] この薄膜形成方法は、前述の基材上に薄膜形成材料を含有する液体を付与し、該液体を大気圧プラズマ処理する薄膜形成方法である。

[0180] 以上のようにして、膜厚が100nmの薄膜2-2を形成した。なお、薄膜2-2中の銀元素の含有率は、前述の方法で測定した結果、11.8%であった。

[0181] [薄膜2-3の作製]

上記薄膜2-1の作製において、図3の大気圧プラズマ処理装置に代えて、図4に示す大気圧プラズマ処理装置30を用いた以外は同様にして、膜厚が100nmの薄膜2-3を作製した。薄膜2-3中の銀元素の含有率は、前述の方法で測定した結果、11.2%であった。

[0182] なお、ロール電極35に周波数100kHzの高周波電源を接続し、それと対向する各筒型電極36に13.56MHzの高周波電源を接続するとともに電源本体と電極間には、インピーダンス整合をとるためのマッチングボックスを接続している。またマッチングボックスと電極との間には、ともに互いの電流が流れ込まないようにフィルタを設置している。そして、電極間に窒素ガスに対し酸素ガス0.1体積%、水素ガス1体積%の混合ガスを導入し放電を形成した。この処理装置では、薄膜形成材料を含有する液滴3が大気圧プラズマ処理されてプラズマガス32となり、これが基材上に付与されて薄膜を形成する。

[0183] なお、100kHzの高周波電源の出力密度は $3\text{W}/\text{cm}^2$ で、13.56MHzの高周波電源の出力密度は $5\text{W}/\text{cm}^2$ とした。

[0184] この薄膜形成方法は、前述の薄膜形成材料を含有する液体を大気圧プラズマ処理し、大気圧プラズマ処理した液体を基材上に付与する薄膜形成方法である。

[0185] ここでも、製膜中の基材Sを保持する電極35は、150°Cに維持し保温した。

[0186] [薄膜2-4の作製]

溶液1:硝酸インジウム0.05mol%及び硝酸錫0.02mol%の水溶液を調製した。

- [0187] 溶液2:硝酸銀0.01mol%の水溶液を調製した。
- [0188] 上記薄膜2-1の作製と同様にして、上記溶液1を用いて、ITO薄膜を膜厚45nmとなるように製膜し、次に溶液2に変えてAg薄膜を10nmとなるように製膜し、更に再度溶液1に戻してITO薄膜を45nmとなるように製膜し、総膜厚が100nmで積層構造を有する薄膜2-4を形成した。なお、薄膜4中の銀元素の含有率は、前述の方法で測定した結果、27%であった。
- [0189] [薄膜2-5の作製]
図7に記載のスパッタ装置を用いて、積層型透明導電膜である薄膜2-5の形成した。
- [0190] 図7において、スパッタ装置200は、酸化物透明導電薄膜を成膜するスパッタ室201と、金属薄膜を成膜するスパッタ室202とを有している。スパッタ室201、202の間はバルブ232で仕切られており、各スパッタ室201、202の両側は、バルブ231、233がそれぞれ設けられ、大気が侵入しないように構成されている。
- [0191] また、スパッタ室201、202には、それぞれバルブ241、242を介して真空ポンプ251、252が接続されており、各バルブ231~233を閉じて、バルブ241、242を開け、各真空ポンプ251、252を起動すると個別に真空排気できるように構成されている。
- [0192] スパッタ室201内の底面に、マグネトロンカソード206を配置し、このマグネトロンカソード206上に、酸化物透明導電薄膜の材料としてITO焼結体ターゲット(In_2O_3 、10質量%の SnO_2 を含有)が、その裏面に配置された磁石によって、表面の水平磁場強度が約1000Oeになるように設けた。また、このスパッタ室201内の天井には、キャリアー213が水平移動可能に設け、キャリアー213に基板を取り付けて、その成膜面がITO焼結体ターゲットに対して平行に向くように配置した。
- [0193] スパッタ室202内にカソード209を配置し、このカソード209上に金属ターゲットを設けた(図示せず)。
- [0194] キャリアー213に透明な基板212を取り付け、スパッタ室201を真空排気して高真空状態とした後、スパッタ室201に設けられたノズル208から、マスフローコントローラーで流量制御されたArガスと O_2 ガスを0.67Paの圧力まで導入し、前記マグネトロ

ンカソード206に接続された直流電源271を起動して、前記ITO焼結体ターゲットのスパッタリングを開始した。

[0195] このスパッタリングの際に、キャリアー213を動かして基板212をITOターゲット上を等速度で通過させて、酸化物透明導電薄膜であるITO膜を所定膜厚で形成した。

[0196] 次に、真空ポンプ252を動作させ、予めスパッタ室202内を高真空状態にしておき、バルブ232を介して、ITO膜が形成された基板をスパッタ室202内に搬入した。搬入後、このバルブ232を閉じ、スパッタ室202に設けられたノズル211からマスフローコントローラーで流量制御されたArガスを0.27Paの圧力まで導入し、カソード209に接続された直流電源272を起動して、金属ターゲット(銀原子を含む化合物)のスパッタリングを開始した。このとき、基板212を金属ターゲット上で等速度で通過させて、ITO膜上に所定膜厚の金属薄膜(銀薄膜)を形成した。

[0197] 次に、ITO膜と金属薄膜とがこの順で成膜された基板を、バルブ232を介して再度スパッタ室201に搬入し、上記金属薄膜上にITO膜を形成した。そして、大気中に取り出して、透明な基板212上に、ITO膜(45nm)/金属薄膜(10nm)/ITO膜(45nm)の3層構造で、総膜厚が100nmの積層型透明導電膜である薄膜2-5を形成した。

[0198] [評価]

以上の様にして作成した各薄膜について、以下の各評価を行った。

[0199] (表面抵抗値の測定)

JIS R 1637に従い、四端子法により表面抵抗値($\Omega/\square\text{cm}$)を求めた。なお、測定には三菱化学製ロレスタ-GP、MCP-T600を用いた。

[0200] (透過率の測定)

JIS R 1635に従い、日立製作所製分光光度計1U-4000型を用いて400~700nmの波長領域で5nm毎に透過率(%)を測定し、その平均値を求めた。

[0201] (中心線平均表面粗さRaの測定)

各薄膜表面を、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy:AFM)として、セイコーインスツルメンツ社製SPI3800NプローブステーションおよびSPA400多機能型ユニットを使用し、中心線平均表面粗さRa(nm)を測定した。

[0202] (密着性の評価)

JIS K 5400に準拠した基盤目試験を行った。形成した各薄膜表面に、片刃のカミソリを用いて、面に対して90度で1mm間隔で縦横に11本ずつの切り込みを入れ、1mm角の基盤目を100個作成した。この上にニチバン社製のセロファンテープを貼り付け、その一端を手でもって垂直にはがし、切り込み線からの貼られたテープ面積に対する薄膜の剥がされなかった面積の割合(%)を測定し、これを密着性の尺度とした。

[0203] (銀原子のITO膜内での均一性の評価)

200kV電界放出型TEM「JEM-2010F」(日本電子株式会社製)及びエネルギー分散型X線分析装置(EDS)「Voager」(ThermoNORAN製)を用いて、各薄膜の断面部における銀原子の分布状態を50箇所について測定した結果、薄膜2-1～2-3においては、全ての測定点で、平均銀原子含有率の±10%以内の含有率であることを確認した。

[0204] 以上により得られた結果を、表2に示す。

[0205] [表2]

薄膜番号	薄膜形成装置	薄膜の構成	表面抵抗値 (Ω/\square)	平均光透過率 (%)	中心線平均表面粗さ (nm)	密着性 (%)	備考
2-1	形成方法1	単一膜	10	90	<10	100	本発明
2-2	形成方法1	単一膜	6	91	<5	100	本発明
2-3	形成方法1	単一膜	8	91	<10	100	本発明
2-4	形成方法1	積層膜	8	86	<10	80	比較例
2-5	形成方法2	積層膜	16	82	35	47	比較例

形成方法1：超音波噴霧器＋大気圧プラズマ装置

形成方法2：スパッタ装置

[0206] 表2に記載の結果より明らかな様に、本発明に係る表面抵抗値及び平均光透過率を有する薄膜は、低抵抗で、光透過性に優れ、かつ基材との密着性に優れていることが分かる。

[0207] また、本発明に係る薄膜形成方法で作成した薄膜2-1～2-3は、高収率で良質な薄膜が形成されることを確認することができた。一方、比較の薄膜形成方法で作製

した薄膜2-4、2-5は、光透過性が低く、また基材との密着性も劣る結果となった。原因としては、薄膜内部に残留応力が溜まったためと推測している。

[0208] 図5に得られた液滴の粒度分布を示す。薄膜1の作製に用いた液滴生成法では、平均粒径 $3\mu\text{m}$ と比較的粒径サイズの小さいものが得られた。また薄膜2-2の作製に用いた液滴生成法では、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ と極めて粒径サイズの小さいものが得られた。

請求の範囲

- [1] 薄膜形成材料の無機塩の溶液を基材上に付与し、前記基材上に付与された無機塩の溶液を大気圧プラズマ処理することにより薄膜を形成する薄膜形成方法であって、前記大気圧プラズマ処理が、大気圧または大気圧近傍の圧力下、対向する電極間にガスを供給し、前記電極間に高周波電界を発生させることによって前記ガスを励起ガスとし、前記励起ガスに前記無機塩の溶液を晒す処理であることを特徴とする薄膜形成方法。
- [2] 前記ガスが窒素を含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の薄膜形成方法。
- [3] 前記ガスが、窒素と、少なくとも酸素または水素とを含有することを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の薄膜形成方法。
- [4] 前記無機塩の溶液を液滴として基材上に付与することを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
- [5] 前記液滴の平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の薄膜形成方法。
- [6] 前記液滴の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第5項に記載の薄膜形成方法。
- [7] 前記基材を電極間に設置することにより大気圧プラズマ処理することを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
- [8] 前記高周波電界の周波数が、 800kHz ～ 150MHz であることを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
- [9] 前記無機塩が金属原子含有化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項～第8項のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
- [10] 前記金属原子含有化合物が硝酸塩であることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の薄膜形成方法。
- [11] 前記無機塩の溶液が水を含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第10項のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
- [12] 薄膜形成材料の無機塩の溶液を大気圧プラズマ処理し、前記大気圧プラズマ処理

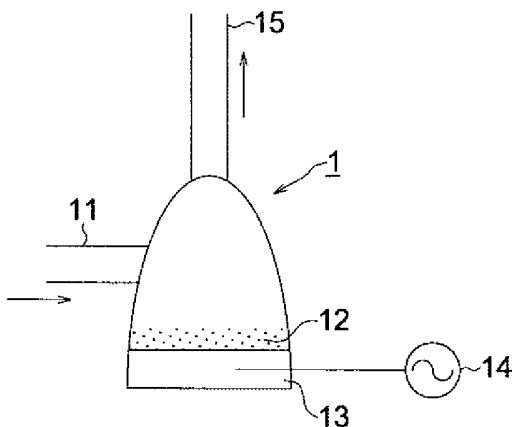
した無機塩の溶液を基材上に付与することにより薄膜を形成する薄膜形成方法であって、前記大気圧プラズマ処理が、大気圧または大気圧近傍の圧力下、対向する電極間にガスを供給し、前記電極間に高周波電界を発生させることによって前記ガスを励起ガスとし、前記励起ガスに前記無機塩の溶液を晒す処理であることを特徴とする薄膜形成方法。

- [13] 前記ガスが窒素を含有することを特徴とする請求の範囲第12項に記載の薄膜形成方法。
- [14] 前記ガスが、窒素と、少なくとも酸素または水素とを含有することを特徴とする請求の範囲第12項または第13項に記載の薄膜形成方法。
- [15] 前記無機塩の溶液を液滴として基材上に付与することを特徴とする請求の範囲第12項～第14項のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
- [16] 前記液滴の平均粒径が $5\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第15項に記載の薄膜形成方法。
- [17] 前記液滴の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第16項に記載の薄膜形成方法。
- [18] 前記基材を電極間に設置することにより大気圧プラズマ処理することを特徴とする請求の範囲第12項～第17項のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
- [19] 前記無機塩が金属原子含有化合物であることを特徴とする請求の範囲第12項～第18項のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
- [20] 前記金属原子含有化合物が硝酸塩であることを特徴とする請求の範囲第19項に記載の薄膜形成方法。
- [21] 前記無機塩の溶液が水を含有することを特徴とする請求の範囲第12項～第20項のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。
- [22] 請求の範囲第1項～第11項のいずれか1項に記載の薄膜形成方法を用いて形成され、少なくともインジウム、錫、亜鉛、のいずれかを含有することを特徴とする透明導電膜。
- [23] 請求の範囲第12項～第21項のいずれか1項に記載の薄膜形成方法を用いて形成され、少なくともインジウム、錫、亜鉛、のいずれかを含有することを特徴とする透明導

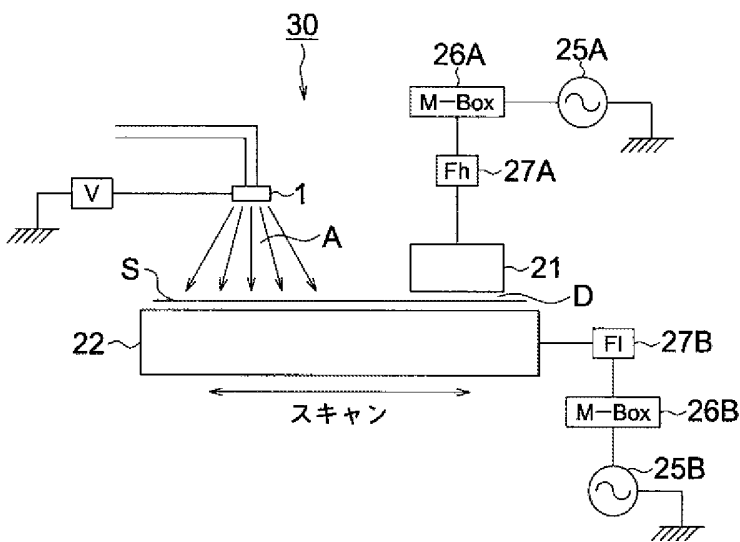
電膜。

- [24] 酸化インジウムを含有し、かつ錫元素及び銀元素を含有することを特徴とする請求の範囲第22項または第23項に記載の透明導電膜。
- [25] 前記銀元素は、前記酸化インジウムを含有する薄膜中に均一に存在していることを特徴とする請求の範囲第24項に記載の透明導電膜。
- [26] 前記銀元素の含有率が、30質量%以下であることを特徴とする請求の範囲第25項に記載の透明導電膜。
- [27] 表面抵抗値が $10\ \Omega/\square$ 以下で、かつ波長が400nm以上、700nm以下の領域における平均光透過率が90%以上であることを特徴とする請求の範囲第22項または第23項に記載の透明導電膜。
- [28] 中心線平均表面粗さRaが、10nm以下であることを特徴とする請求の範囲第27項に記載の透明導電膜。

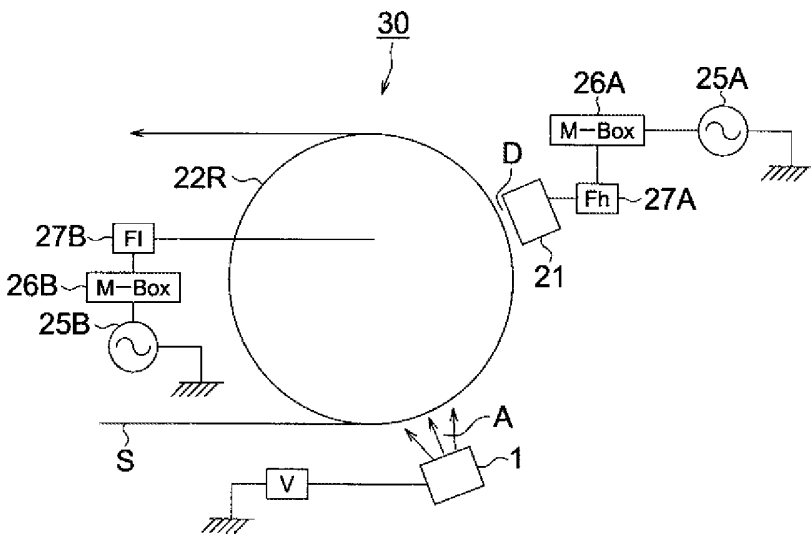
[図1]



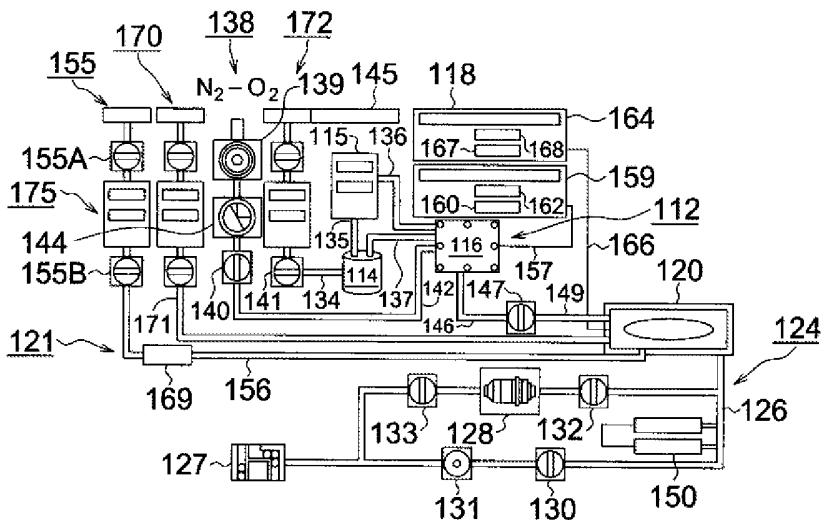
[図2]



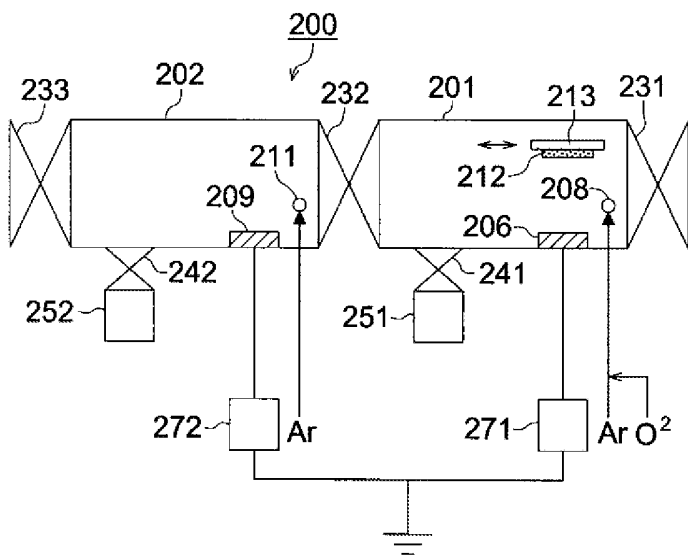
[図3]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/309542

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B9/00(2006.01)i, B05D3/04(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B37/06(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i, C23C16/448(2006.01)i, H01B13/00(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)
B32B1/00-43/00, B05D3/04, C08J7/00, C23C16/40-16/56, C23C26/00, C01G5/00, C01G15/00, C01G19/00, H01B1/00-1/24, H01B5/14, H01B13/00, H05H1/24

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 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 03/086031 A (DOWCORNING IRELAND LTD.), 16 October, 2003 (16.10.03), Claims; Par. Nos. [0030], [0032], [0034], [0038], [0039], [0041], [0045], [0062] Fig. 3 & EP 1493309 A & CN 1643997 A	1-21 22-28
Y	JP 2004-68143 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 04 March, 2004 (04.03.04), Par. Nos. [0179], [0237] to [0240] & EP 1371752 A2 & CN 1467302 A	22, 23, 27, 28
Y	JP 9-245519 A (Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.), 19 September, 1997 (19.09.97), Claims; Par. Nos. [0008], [0013] (Family: none)	24-26

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 03 August, 2006 (03.08.06)	Date of mailing of the international search report 15 August, 2006 (15.08.06)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/309542

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 02/48428 A1 (Konica Corp.), 20 June, 2002 (20.06.02), Full text & EP 1342810 A1	1-28
A	WO 03/85693 A1 (DOWCORNING IRELAND LTD.), 16 October, 2003 (16.10.03), Full text & EP 1493172 A1	1-28

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B32B9/00(2006.01)i, B05D3/04(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B37/06(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i, C23C16/448(2006.01)i, H01B13/00(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 (IPC)) Int.Cl. B32B1/00-43/00, B05D3/04, C08J7/00, C23C16/40-16/56, C23C26/00, C01G5/00, C01G15/00, C01G19/00, H01B1/00-1/24, H01B5/14, H01B13/00, H05H1/24		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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)		
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 請求の範囲の番号
X	WO 03/086031 A (DOWCORNING IRELAND LIMITED) 2003.10.16, CLAIMS, [0030], [0032], [0034], [0038], [0039], [0041],	1-21
Y	[0045], [0062], Fig.3 & EP 1493309 A & CN 1643997 A	22-28
Y	JP 2004-68143 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004.03.04, 【0179】【0237】 - 【0240】 & EP 1371752 A2 & CN 1467302 A	22, 23, 27, 28
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 03.08.2006	国際調査報告の発送日 15.08.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 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) 深草 祐一 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S 3754

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 請求の範囲の番号
Y	JP 9-245519 A (株式会社高純度化学研究所) 1997. 09. 19, 【特許請求の範囲】【0008】【0013】 (ファミリーなし)	24-26
A	WO 02/48428 A1 (コニカ株式会社) 2002. 06. 20, 全文 & EP 1342810 A1	1-28
A	WO 03/85693 A1 (DOWCORNING IRELAND LIMITED) 2003. 10. 16, 全文 & EP 1493172 A1	1-28