

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5938290号
(P5938290)

(45) 発行日 平成28年6月22日(2016.6.22)

(24) 登録日 平成28年5月20日(2016.5.20)

(51) Int.Cl.	F 1
C 23 C 14/06 (2006.01)	C 23 C 14/06 N
H 01 B 5/14 (2006.01)	H 01 B 5/14 A
H 01 B 13/00 (2006.01)	H 01 B 13/00 503 B
B 32 B 7/02 (2006.01)	B 32 B 7/02 104

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2012-169184 (P2012-169184)
 (22) 出願日 平成24年7月31日 (2012.7.31)
 (65) 公開番号 特開2014-28986 (P2014-28986A)
 (43) 公開日 平成26年2月13日 (2014.2.13)
 審査請求日 平成27年7月30日 (2015.7.30)

特許権者において、権利譲渡・実施許諾の用意がある。

(73) 特許権者 502452369
 小川 倉一
 兵庫県神戸市垂水区狩口台7丁目18-7
 (73) 特許権者 512200136
 株式会社京都薄膜研究所
 京都府京都市西京区川島東代町51番地マ
 ンハイム桂309号
 (74) 代理人 110000475
 特許業務法人みのり特許事務所
 (72) 発明者 小川 倉一
 兵庫県神戸市垂水区狩口台7丁目18-7
 (72) 発明者 安田 政智
 京都府京都市伏見区淀木津町418番地
 株式会社京都薄膜応用技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】透明導電膜及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明な基体シート上に、導電性金属薄膜と、当該導電性金属薄膜の上下に積層された窒化物半導体薄膜とを含む積層構造を設けてなる透明導電膜であつて、前記導電性金属薄膜が、Pd、Nd及びNiから選択される1種又は2種以上を合計0.5~10wt%ドーピングした銀からなる膜であり、前記窒化物半導体薄膜がCu、Sn及びTiから選択される1種又は2種以上を合計0.1~10wt%含む窒化アルミニウムの薄膜であることを特徴とする透明導電膜。

【請求項2】

前記導電性金属薄膜の厚みが5~30nmであり、前記窒化物半導体薄膜の厚みが5~70nmであることを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜。 10

【請求項3】

前記積層構造の厚みが15~170nmであることを特徴とする請求項1又は2に記載の透明導電膜。

【請求項4】

可視光透過率が85%~99%、かつ、シート抵抗値が0.1~10 / であることを特徴とする、請求項1~3のいずれか1項に記載の透明導電膜。

【請求項5】

Cu、Sn及び/Tiから選択される1種又は2種以上を0.1~10wt%含むアルミニウムをターゲットとし、不活性ガスであるスパッタガス及び窒素ガスを含有する反応ガ

スを用いて、対向ターゲットスパッタ法によって窒化物半導体薄膜を成膜する工程と、Pd、Nd及びNiから選択される1種又は2種以上を合計0.5～1.0wt%ドーピングした銀をターゲットとし、不活性ガスであるスパッタガスを用いて対向ターゲットスパッタ法によって導電性金属薄膜を成膜する工程と、を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の透明導電膜の製造方法。

【請求項6】

前記対向ターゲットスパッタ法に用いられる装置が、間隔をおいて互いに対向すると共に、一方の側方位置に配置される成膜対象となる基板側に開口するよう互いに対向する面を傾斜させて一対のターゲットが配置され、前記一対のターゲットの各々を囲むようにその周縁に沿って配置される筒状の一対の永久磁石を備える補助磁場発生手段を有することを特徴とする対向ターゲットスパッタ装置である、請求項5に記載の透明導電膜の製造方法。

10

【請求項7】

前記成膜工程が、基板を加熱することなく行われることを特徴とする、請求項5又は6に記載の透明導電膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、誘電体薄膜と金属薄膜とが積層された積層膜を含む透明導電膜、及びその製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

優れた透明性と導電性を有する透明導電膜は、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、面発熱体やタッチパネル電極、太陽電池などに利用されており、その広汎な用途に応じて様々な物性を有するものが要求されている。例えば、フラットパネルディスプレイ用の透明導電膜の場合、低抵抗性かつ可視光透過性の高い透明導電膜であることが求められる。

【0003】

透明導電膜には、アンチモンやフッ素がドーピングされた酸化錫(SnO₂)膜、アルミニウムやガリウムがドーピングされた酸化亜鉛(ZnO)膜、スズがドーピングされた酸化インジウム(Indium Oxide)膜等の種類があるが、なかでも、酸化インジウム膜(ITO膜)が主流となっている。ITO膜は、スパッタリングやレーザーアブレーション、イオンプレーティング等の各種方法によって基板上に成膜され、膜厚200nmで表面抵抗25/程度の抵抗値が得られている。

30

【0004】

しかしながらITO膜には、膜厚を増加させると表面抵抗が低下する一方で、可視光透過率も低下してしまうという問題がある。例えば、膜厚が120nmでは可視光透過率85%、表面抵抗30/が得られるが、表面抵抗を10/まで低減するためには膜厚500nmが必要となり、この膜厚での可視光透過率は70~75%にまで低下してしまう。このため、ITO膜では導電性と透明性の両立が課題の一つとされてきた。

40

【0005】

透明導電膜の透明性と導電性(低抵抗性)の両立を図る方策の一つとして、誘電体薄膜と金属薄膜の積層によって構成された積層膜である透明導電膜が提案されている。例えば、特許文献1には、酸化インジウム層と銀層とを積層した積層膜が開示されている。特許文献1の積層膜は、透明性と断熱性を主たる効果とするいわゆる透明断熱膜であるが、実施例に示された酸化インジウム/銀/酸化インジウム/銀/酸化インジウムの5層膜は、表面電気抵抗が7.4~7.7/、510nmでの光透過率(%)が76.7~77.3%であり、光透過率については必ずしも良好であるとはいえない。

【0006】

また特許文献2には、30nm以下の層状構造をもつ金属層を有する透明電極膜であつ

50

て、金属層に金、導電性透明酸化物半導体として酸化インジウムを用いるものが開示されている。この発明は、紫外領域から可視にわたって高い透明度をもち、かつ低抵抗な電極薄膜の製造方法に関する発明であって、透明度を上げるために金属層を薄くすると、金属膜構造の不均一性や凹凸が生じて抵抗値が増大するという課題を、導電性透明酸化物半導体層の厚みを適切な範囲とすることで、透明性を保ちつつ抵抗値の上昇を抑えられることを見出した発明である。この発明によれば、膜全体の厚さが数十nmという極めて薄い透明導電膜を得ることができるもの、得られた薄膜はシート抵抗値が $18\text{ / }550\text{ nm}$ の透過率の値が80%であり、低抵抗と高透過率を十分に両立できるとはいえた。

【0007】

10

また、特許文献3には、プラスチックからなる透明な基体シート上に、導電性の金属（例えばCu）とその上下に積層された金属窒化物（例えばAlN）からなるセラミック薄膜とで構成される積層膜を設けてなる導電性光選択性シートが開示されている。この発明は、優れた導電性と可視光透過率とを両立することを目的として、金属薄膜の表面での反射を抑えるために、比較的屈折率の高いセラミック薄膜で金属薄膜を挟み込むことにより、導電性を確保しながら可視光透過率を向上できることに着目し、セラミック薄膜として金属窒化物からなる薄膜を用いることを見出した発明である。しかしながら、この発明によって得られたAlN/Cu/AlNの3層膜は、最良でも面抵抗値が $25\text{ }\Omega$ 、可視光透過率が85%であり、低抵抗値と可視光透過率の両立という点ではさらなる進歩が望まれていた。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特許第4522320号公報

【特許文献2】特許第4521565号公報

【特許文献3】特開2001-164382号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明はかかる実情に鑑みてなされたものであり、透明導電膜として未だ到達していないレベルである、可視光透過率85%以上かつ表面抵抗 $10\text{ }\Omega$ 以下という高透過率と低抵抗を両立する透明導電膜を提供すること、また、かかる透明導電膜を工業化可能で実用的な方法によって製造するための製造方法を提供することを課題とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、ITOの屈折率が1.9であることからITO膜では求める低抵抗・高透過率を実現するには限界があると考え、より高い屈折率を有する窒化物膜を誘電体薄膜として用いることとした。また、金属層として比抵抗値が低い金属であるAgを採用して透明導電膜を構成し、検討を重ねてきた。そして、AlN/Ag/AlNの積層膜によれば、80%前後の透過率と $10\text{ }\Omega$ 程度の抵抗値を両立する比較的高性能の透明導電膜を得られること、さらに、銀に他種金属を微量にドーピングした金属ドープ銀を用いると、さらに高レベルの透過性と抵抗値を両立する透明導電膜を得られることを見出し、本発明を完成了。

40

【0011】

すなわち本発明は、透明な基体シート上に、導電性金属薄膜と、当該導電性金属薄膜の上下に積層された窒化物半導体薄膜とを含む積層構造を設けてなる透明導電膜であって、前記導電性金属薄膜が、Pd、Nd及び/又はNiを0.5~10wt%ドーピングした銀からなる薄膜であり、前記窒化物半導体薄膜が、アルミニウム及び/又はアルミニウム合金の窒化物薄膜であることを特徴とする透明導電膜に関する。

【0012】

50

本発明の透明導電膜は、積層膜である透明導電膜において、導電性金属薄膜として、Pd、Nd及び/又はNiという異種金属が微量にドープされた銀を用いることによって、従来にない透明性と低抵抗を両立させる高性能の透明導電膜である。特定の理論に拘束されるものではないが、上記に規定した異種金属が微量にドープされた銀を用いると、純銀を用いて極薄の薄膜を作成する際に生じる凝集効果が抑制され、銀の有する低抵抗特性が維持された極薄薄膜を成膜することが可能となり、低抵抗と透明性が両立できるものと考えられている。

【0013】

また本発明の透明導電膜は、窒化物半導体が、Cu、Sn及び/又はTiを0.1~10wt%含む窒化アルミニウムであることがより好ましい。

10

アルミニウムは可視光域で光吸収の少ない金属であるところ、Cu、Sn及び/又はTiを少量含有する窒化アルミニウム合金を用いることで、より良好な特性の透明導電膜を得ることができる。

【0014】

また本発明の透明導電膜は前記導電性金属薄膜の厚みが5~30nmであり、前記窒化物半導体薄膜の厚みが5~70nmであることが好ましく、さらに、積層構造の厚みが15~170nmであることがより好ましい。

導電性金属薄膜と窒化物半導体薄膜を上記範囲で組み合わせることで、より良好な光透過性と低い抵抗値を両立することができる。また、積層構造の厚み(積層された導電性金属薄膜と窒化物半導体薄膜全体の厚み)を上記の範囲とすることで、金属薄膜表面での反射を向上させ、シート抵抗値を維持しながら透過率を向上させることができるという効果がある。

20

【0015】

また本発明は、可視光透過率が85%~99%、かつ、シート抵抗値が0.1~10/である、上記のいずれかの構成を有する透明導電膜に関する。これは、従来にない高いレベルで透明性と低抵抗性を両立する、高性能な透明導電膜である。

【0016】

また本発明は、アルミニウム及び/又はアルミニウム合金をターゲットとし、不活性ガスであるスパッタガス及び窒素ガスを含有する反応ガスを用いて、対向ターゲットスパッタ法によって窒化物半導体薄膜を成膜する工程と、Pd、Nd及び/又はNiを0.5~10wt%ドーピングした銀をターゲットとし、不活性ガスであるスパッタガスを用いて対向ターゲットスパッタ法によって導電性金属薄膜を成膜する工程と、を含む、上記のいずれかの構成を有する透明導電膜の製造方法に関する。

30

【0017】

本発明の製造方法によれば、量産化可能なスケール及び手段によって公知の材料を用いて上記の構成を有する透明導電膜を生産することが可能である。

【0018】

また本発明の製造方法は、前記対向ターゲットスパッタ法に用いられる装置が、間隔をおいて互いに対向すると共に一方の側方位置に配置される成膜対象となる基板側に開口するように互いに対向する面を傾斜させて一対のターゲットが配置され、前記一対のターゲットの各々を囲むようにその周縁に沿って配置される筒状の一対の永久磁石を備える補助磁場発生手段を有することを特徴とする対向ターゲットスパッタ装置であることが好ましい。

40

【0019】

前記の装置は、対向ターゲットスパッタ法の改良法であるN-MHVS法(後述)に好適に用いられる装置であり、この装置を用いることで低エネルギー・低温で成膜を行うことができるため、より均一で欠陥の少ない導電性金属薄膜を形成することが可能となり、膜の不均一性に由来する抵抗値の増大などを回避して低抵抗で高透過率の透明導電膜を得ることができる。この成膜工程は、基板を加熱することなく行われることがより好ましい。

50

【発明の効果】**【0020】**

本発明の透明導電膜は、従来にないレベルの高い可視光透過性と低抵抗値を両立することができる高性能の透明導電膜であり、従来透明導電膜の用途として公知である多様なアプリケーションにおいて、より特性の高い透明導電膜を提供することが可能である。また、本発明の透明導電膜は、公知の材料を用いて、大量生産可能な方法によって製造することが可能であり、許容可能なコストで高性能の透明導電膜を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】**【0021】**

【図1】本発明の透明導電膜の構成を示す模式図である。

10

【図2】本発明の透明導電膜の製造に使用される、対向ターゲットスパッタ装置の構成の模式図である。

【発明を実施するための形態】**【0022】****(透明導電膜の構成)**

本発明の透明導電膜に用いられる透明な基体シートとしては、透光性の良好な各種の高分子フィルム及び／又はシート（いわゆるプラスチックフィルムやシート）を用いることができる。シートを構成する高分子は、特に限定されないが、例えば、ポリエチレン（P E）、ポリプロピレン（P P）、ポリエチレンテレフタレート（P E T）、ポリカーボネート（P C）、ポリフェニレンスルフィド（P P S）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、トリアセチルセルロース（T A C）、ポリ塩化ビニール（P V C）、ポリイミド（P I）、ポリアミド（P A）等が挙げられる。

20

【0023】

「透明な」基体シートとは、可視光の透過率が極めて高いシートをいい、波長550nmの可視光透過率が85%以上、好ましくは92%以上であることが好ましい。基体シートの厚みは特に限定されないが、通常は5～250μmのものが用いられる。

【0024】

透明導電膜に含まれる導電性金属薄膜は、光透過性を阻害しないように、一般に極薄膜と呼ばれる非常に薄い膜で構成されるところ、本発明におけるP d、N d及び／又はN iを0.5～10wt%ドーピングした銀の薄膜も同様であり、その膜厚は5～30nmであることが好ましく、6～20nmがより好ましい。膜厚が30nm以上では高い光透過性を確保することが困難となり、また5nm以下では膜形成が島状構造に近づき、シート抵抗が増大するとともに光吸収が発生して、十分な表面抵抗が得られず（10/以下にならず）、また、透明性が低下する。

30

【0025】

導電性金属薄膜を構成する金属はP d、N d及び／又はN iを0.5～10wt%ドーピングした銀であり、ドープ量は0.6～5%がより好ましく、0.8～3%がさらに好ましい。ドープ量が10wt%を超えるとシート抵抗が増大し、ドープ量が0.5wt%未満であれば凝集が発生しやすく、酸化が進むため好ましくない。

具体的には例えば、1wt%パラジウムドープ銀、1wt%ニッケルドープ銀等を用いることができる。

40

【0026】

ドーパントである金属はP d（パラジウム）、N d（ネオジム）、N i（ニッケル）のうちの1種でもよく、2種以上の組み合わせであってもよい。また、本発明の効果を妨げない限り、他種のドーパントをさらに含むこともできる。他種のドーパントとしては例えば、銅（C u）、金（A u）、白金（P t）、ゲルマニウム（G e）、セリウム（C e）、ガドリニウム（G d）等が挙げられる。P d、N d及び／又はN iがドープされた銀は純銀よりも再結晶化温度が高くなりかつ耐食性が向上するため、銀本来の高透明性と低抵抗性が発揮されるものと考えられている。なお、導電性金属膜は上記の異種金属ドープ銀を成膜して得られるものであるが、本発明の効果を妨げない限りにおいて、他の成分を含

50

んでもよい。

【0027】

上述の導電性金属薄膜の上下には、窒化物半導体薄膜が形成されている。なお、金属薄膜の「上」「下」とは、基体シートと金属薄膜との位置関係を見るときに基体シートにより近い側を「下」、基体シートと反対の側を「上」と称呼するものである。

【0028】

本発明の透明導電膜において、窒化物半導体薄膜は、導電性金属薄膜の上下に各1層が形成されている構成（つまり、導電性金属薄膜を含めて3層構造の透明導電膜）でもよく、導電性金属薄膜の上下それぞれに2層以上が積層された構成であってもよいが、透明性と低抵抗性を両立するためには3層構造の積層体である構成とすることが好ましい。

10

【0029】

本発明の透明断熱シートの窒化物半導体薄膜は、アルミニウム及び／又はアルミニウム合金の窒化膜を含む。このような窒化物半導体薄膜としては例えば、窒素による反応性スパッタ法で成膜された、窒化アルミニウム膜があり、アルミニウム及び／又はアルミニウム合金をスパッタ成膜するとき、ターゲットとして用い、スパッタガスとしてArガスに流量比0.1～50%の窒素ガスを混入させて成膜することで得られる。

【0030】

窒化物半導体膜に用いられるアルミニウム合金としては、アルミニウムとSn, Tiなどからなる一般的な合金でもよく、アルミニウムにNd, Ni, Ag, Cu, Sn, Pd、Tiから選択される1又は複数の金属を少量（0.1～10wt%）添加したアルミニウム合金でもよい。これらのうちでも、Cu, Sn及び／又はTiを0.1～10wt%添加したアルミニウム合金が好ましい。

20

【0031】

窒化物半導体膜の膜厚は、5～70nmであり、10～65nmが好ましく、20～60nmがより好ましい。窒化物半導体膜は光の干渉により透過率が向上するため、膜の屈折率に応じた膜厚領域があり、厚すぎても薄すぎても透過率は低下するところ、窒化物半導体膜の厚みが5nm未満、或いは70nmを超えると、可視光域での反射防止効果が減少するため透過率が低下し、好ましくない。

【0032】

基体シート上に構成された、導電性金属薄膜と窒化物半導体薄膜との積層構造の厚み（基体シートを含まない厚み）は15～170nmであり、20～160nmであればより好ましく、さらに好ましくは30～150nmである。この膜厚範囲は、導電性金属薄膜と窒化物半導体薄膜積層構造それぞれの膜厚の最適値から導かれるものであり、厚みが15nm未満であればシート抵抗値が上昇し、170nmを超えると透過率が低下するため好ましくない。

30

【0033】

導電性金属薄膜と窒化物半導体薄膜との膜厚の組み合わせは、上記の範囲内で用途や所望の特性に応じて適宜選択することができるが、例えば、窒化物半導体薄膜を20～50nm、導電性金属薄膜を8～20nmとして組み合わせると特に好適な透明性と低抵抗性を有する透明導電膜を得ることができる。導電性金属薄膜と窒化物半導体薄膜との膜厚の組み合わせを変更することにより、可視光全域での透過率を80%以上とする透明導電膜、抵抗値をさらに低く抑えた電磁波遮蔽透明導電膜、熱線遮蔽性を有する透明導電膜など、様々なアプリケーションが想定できる。

40

【0034】

本発明の透明導電膜は可視光透過率が85%～99%、かつ、シート抵抗値が0.1～10/という従来になく高いレベルの可視光透過率とシート抵抗値を両立するものである。なお、本明細書でいう可視光透過率とは、波長500nmの光の透過率（%）の値を示している。また、シート抵抗値は、四探針法により測定した時の抵抗値（/）を示している。

【0035】

50

本発明の透明導電膜の模式図を図1に示す。

図1に示す透明導電膜はプラスチックの基体シート(B)上に積層されており、例えばパラジウムドープ銀薄膜である導電性金属薄膜(AP)の上下両側を、例えば屈折率の高い(屈折率2.1)窒化物半導体膜である窒化アルミニウム薄膜(AN)で挟み込んだ3層構造の積層膜である。

【0036】

本発明の透明導電膜には、よく行われているように、基体シート(B)上にアンダーコート層を設けて基体シートの保護膜とし、その上に透明導電膜積層体を形成してもよい。また、透明導電積層体の最上層の上に別のトップコート層を設けて、特性向上や保護機能を持たせても良い。

10

【0037】

(製造方法)

本発明の透明断熱シートは、大略的には、基体シート上に順次、窒化物半導体薄膜と導電性金属薄膜とを成膜することで製造される。窒化物半導体薄膜と導電性金属薄膜の成膜方法としては、真空蒸着法やスパッタ法等の物理的蒸着(PVD)法、及び化学的蒸着(CVD)法等が挙げられる。より好ましい成膜方法として、PVD法の一種であるNew Magnetic Hollow-cathode V型スパッタ法(以下N-MHVS法という)があり、かかる方法によれば、優れた導電性金属薄膜や窒化物半導体薄膜を安定的に形成することができる。

【0038】

20

N-MHVS法は特許4473852号に詳細に説明されているが、通常のマグネトロンスパッタ法に比べ低温・低ダメージで成膜することが可能なスパッタ法である対向ターゲットスパッタ法(FTS法)を高性能化した方法である。

【0039】

N-MHVS法によると、一般的のマグネトロンスパッタ法に比べて、対向二重磁極による高密度プラズマを発生させることにより極めて低エネルギー(-300V以下のスパッタ電圧)で成膜が可能で、金属極薄膜においては、低温プロセスにおいて均一な組成で欠陥の少ない良質な薄膜が得られ、金属薄膜の導電性と膜表面の平滑性を向上することができる。またN-MHVS法による反応性スパッタで成膜される窒化物半導体膜においては、高密度プラズマの下での十分な反応性が確保され、表面が平滑で吸収の少ない金属窒化薄膜を形成することができ、導電性金属薄膜や窒化物半導体薄膜の表面に凹凸損傷を与えることなく積層膜を得ることができる。

30

【0040】

N-MHVS法の具体装置である、N-MHVS装置の詳細について図2により説明する。図2のスパッタ装置1は、一对のターゲット10a, 10bを先端部に配置するターゲットホルダー11a, 11b、真空チャンバー2、スパッタ電力供給用電源3、基板ホルダー4、排気装置5、ガス供給装置6を備えている。

【0041】

一对のターゲット10a, 10bは、例えばアルミニウムAl(純度5N)で構成されている。このターゲット10a, 10bは、真空チャンバー2内に対向配置され、対向面(スパッタされる面)10a', 10b'が所定の間隔を有して配置されている。ターゲットホルダー11a, 11bは、バックリングプレート12a, 12bを介して、それぞれターゲット10a, 10bを支持、固定するもので、真空チャンバー2内部にその先端側が位置するよう、絶縁板(図示省略)を介して該真空チャンバー2に取り付けられている。

40

【0042】

一对のターゲット10a, 10bは、ターゲットホルダー11a, 11bによって、真空チャンバー2内で、両対向面10a', 10b'がいずれも基板ホルダー4で固定されている基板Bの被成膜面B'に向くように傾斜して配置されており、例えば傾斜角を5°とすることができる。このように、両対向面10a', 10b'が略V字状になる配置の

50

ターゲット 10 a' , 10 b' は「V型対向ターゲット」と一般的に称呼される。

【0043】

ターゲット 10 a , 10 b を固定しているバッキングプレート 12 a , 12 b の外側面（ターゲット 10 a , 10 b が固定されている面と反対側の面）には、ターゲット間磁場発生手段 20 a , 20 b が配置されている。ターゲット間磁場発生手段は、ターゲット 10 a , 10 b 間に磁場空間（ターゲット間磁場空間）を発生させる（形成する）ための手段であり、例えば永久磁石で構成される。ターゲット間磁場発生手段 20 a , 20 b は、例えばネオジウム系（例えば、ネオジウム、鉄、ボロン）磁石やアルニコ系磁石等の強磁性体で構成される。

【0044】

一方のターゲット間磁場発生手段 20 a は、対向面 10 a' に対して垂直な方向に磁場を発生させるために一方のターゲット 10 a の外側面に対して N 極が対向するように配置されており、他方のターゲット間磁場発生手段 20 b は、対向面 10 b' に対して垂直な方向に磁場を発生させるために他方のターゲット 10 b の外側面に対して S 極が対向するように配置されている。このようにして、ターゲット 10 a , 10 b の対向面 10 a' , 10 b' 間に、磁力線が対向面 10 a' から対向面 10 b' へ向かうターゲット間磁場空間 K が形成される。

【0045】

補助磁場発生手段 30 a , 30 b は、ターゲット間磁場発生手段 20 a , 20 b と同様に永久磁石で形成されており、ターゲットホルダー 11 a , 11 b の外周に沿うような（外嵌可能な）角筒状に形成されている。補助磁場発生手段 30 a , 30 b は、磁極がターゲット間磁場発生手段 20 a , 20 b と同じ向きで、ターゲットホルダー 11 a , 11 b の先端側外周に外嵌するように配置されている。このように配置することで、前記ターゲット間磁場発生手段 20 a , 20 b が形成するターゲット間磁場空間に沿うと共に、磁力線の向きが前記ターゲット間磁場空間における磁力線と同方向となるような補助磁場空間が形成される。

【0046】

スパッタ電力供給用電源 3 は、DC の定電力を印加可能な電源であり、接地電位（アース電位）にある真空チャンバー 2 を陽極とし、ターゲット 10 a , 10 b を陰極としてスパッタ電力を供給するものである。

【0047】

基板ホルダー 4 は、基板シート B を支持すると共に基板シート B の被成膜面 B' がターゲット 10 a , 10 b により両対向面 10 a' , 10 b' 間に形成される空間 K に向くように配置される。

【0048】

真空チャンバー 2 には、排気装置 5 が接続されると共に、放電用ガスのガス供給装置 6 が接続されている。ガス供給装置 6 は、ターゲット 10 a , 10 b の近傍にそれぞれ配置される、不活性ガスであるスパッタガスを供給するためのスパッタガス導入供給口 6' , 6' , 反応性ガスを供給するための反応ガス供給口 6'' , 6'' を含んでいる。

【0049】

この装置においては、ターゲット背面のターゲット間磁場発生手段 20 a , 20 b 及びターゲットを囲むようにその周縁に沿って配置される補助磁場発生手段 30 a , 30 b との二重磁極により、両対向面 10 a' , 10 b' 間に形成される空間 K に高密度プラズマを形成させることができる。そして、対向ターゲットの基板反対面に配置されたスパッタガス供給口 6' , 6' と、基板近傍の両側に配置された反応ガス供給口 6'' , 6'' から、スパッタガスと反応ガスがそれぞれ供給される。そのため、反応性スパッタを行う場合には、スパッタターゲット近傍ではターゲット材料（金属）のみのスパッタが行われ、酸化、窒化等のプラズマ反応によるセラミック薄膜の形成は、基板近傍側で活性なスパッタ粒子が反応ガスと反応して反応薄膜が形成されるようになっている。このため、ターゲット表面は酸化や窒化等のプラズマ反応に曝されることなく、安定した反応性スパッタ

10

20

30

40

50

が持続する構造となっている。

【0050】

上記装置は、このような構成のターゲット構造のため、ターゲット磁極と補助磁極の二重磁極によって発生する強力なターゲット間磁場空間により、圧力の低い状態で、且つスパッタ電圧を非常に低下させることができる。また、強力な二重磁極により、プラズマの閉じ込め効果、及び二次電子等の荷電粒子の閉じ込め効果がより良好に発揮され、低温・低ダメージの成膜が可能となっている。

【0051】

このN-MHVスパッタ装置を用いて窒化物半導体薄膜を成膜する際には、酸窒化物となる金属材料をターゲット10a, 10bに用い、成膜しようとする基体シートBを基板ホルダー4にセットし、真空チャンバー2を所定の真空中まで真空排気を行い、スパッタガス(Arガス)及び反応ガス(N₂)を所定量加えて、所定のスパッタパワーとスパッタ時間によるスパッタを行う。このスパッタによって、基体シートB上に所定の膜厚の窒化物半導体薄膜が形成される。導電性金属薄膜を成膜する場合は、反応ガスは供給せずスパッタガス(Arガス)のみの供給によりスパッタを行う。

10

【0052】

成膜工程は基板シートBや真空チャンバー2内を加熱することなく(室温において)行うことが可能であり、基板を加熱することなく成膜を行うことで良好な薄膜を得ることができる。基板を加熱せず、室温(20~50程度)で成膜を行うことによって、低ダメージ成膜が可能となり、より均一で欠陥の少ない薄膜が得られ、透明性と低抵抗性の両立した透明導電膜を得ることができる。

20

【実施例】

【0053】

次の手順で本発明の実施例及び比較例の透明導電膜を作成した。

基体シートとして、100mm×100mm×100μmのPETフィルム(波長500nmの可視光透過率92%)を脱脂・洗浄・乾燥した。当該フィルム上に、図2に示すN-MHVスパッタ装置によって、所定の薄膜を成膜した。各種の薄膜は次の条件で成膜した。

【0054】

1. AlN膜の成膜

30

アルミニウムAl(純度5N)、125mm×300mmをターゲットとして用いた。当該Alをターゲットホルダーに設置し、前記PETフィルムを基板ホルダーにセットした。続いて真空チャンバー内を10⁻⁵Pa以下に真空排気した後、スパッタガスであるArガス及び反応ガスであるN₂ガスを順次供給して、真空チャンバー内を、Arガス0.3Pa、N₂ガス0.15Paとした。スパッタ電力は500Wとし、所望の膜厚に応じてスパッタ時間を調整し、所定の膜厚のAlN薄膜を得た。

【0055】

2. 1%パラジウムドープ銀薄膜の成膜

パラジウムPdを1wt%含有する銀(以下AgPdと表記する)、125mm×300mmをターゲットとして用いた。当該AgPdをターゲットホルダーに設置し、前記PETフィルム(表面にAlN膜が成膜されたもの)を基板ホルダーにセットした。続いて真空チャンバー内を10⁻⁵Pa以下に真空排気した後、スパッタガスとして流量99cのArガスを供給して、真空チャンバー内を、Arガス1.0Paとした。スパッタ電力は500Wとし、所望の膜厚に応じてスパッタ時間を調整し、所定の膜厚のAgPd薄膜を得た。

40

なお、純Ag薄膜を成膜する場合、ターゲットとして純Agを用いる以外は上記と同様に成膜を行った。

【0056】

[実施例1] AlN / AgPd / AlN積層膜

上記の成膜条件に基づき、AlN20nm / AgPd8nm / AlN20nmの積層膜

50

を作成した。AlN20nm薄膜の成膜(スパッタリング)時間は4分、AgPd8nm薄膜の成膜(スパッタリング)時間は40秒とした。

【0057】

[実施例2]

AgPd膜を10nm(スパッタリング時間50秒)とする以外は実施例1と同様に積層膜を作成した。

【0058】

[実施例3]

AlN膜を30nm(スパッタリング時間6分)とする以外は実施例1と同様に積層膜を作成した。

10

【0059】

[実施例4]

AlN膜を30nm(スパッタリング時間6分)、AgPd膜を10nm(スパッタリング時間50秒)とする以外は実施例1と同様に積層膜を作成した。

【0060】

[実施例5]

AlN膜を30nm(スパッタリング時間6分)、AgPd膜を12nm(スパッタリング時間60秒)とする以外は実施例1と同様に積層膜を作成した。

【0061】

[実施例6]

AlN膜を40nm(スパッタリング時間8分)とする以外は実施例1と同様に積層膜を作成した。

20

【0062】

[実施例7]

AlN膜を40nm(スパッタリング時間8分)、AgPd膜を10nm(スパッタリング時間50秒)とする以外は実施例1と同様に積層膜を作成した。

【0063】

[実施例8]

AlN膜を40nm(スパッタリング時間8分)、AgPd膜を12nm(スパッタリング時間60秒)とする以外は実施例1と同様に積層膜を作成した。

30

【0064】

[実施例9]

AlN膜を40nm(スパッタリング時間8分)、AgPd膜を14nm(スパッタリング時間70秒)とする以外は実施例1と同様に積層膜を作成した。

【0065】

[実施例10]

AlN膜を40nm(スパッタリング時間8分)、AgPd膜を16nm(スパッタリング時間80秒)とする以外は実施例1と同様に積層膜を作成した。

【0066】

[実施例11]

AlN膜を40nm(スパッタリング時間8分)、AgPd膜を18nm(スパッタリング時間90秒)とする以外は実施例1と同様に積層膜を作成した。

40

【0067】

[実施例12]

AlN膜を40nm(スパッタリング時間8分)、AgPd膜を20nm(スパッタリング時間100秒)とする以外は実施例1と同様に積層膜を作成した。

【0068】

[実施例13]

AlN膜を50nm(スパッタリング時間10分とする以外は実施例1と同様に積層膜を作成した。

50

【0069】**[実施例14]**

A1N膜を50nm(スパッタリング時間10分)、AgPd膜を10nm(スパッタリング時間50秒)とする以外は実施例1と同様に積層膜を作成した。

【0070】**[実施例15]**

A1N膜を50nm(スパッタリング時間10分)、AgPd膜を12nm(スパッタリング時間60秒)とする以外は実施例1と同様に積層膜を作成した。

【0071】**[実施例16]**

A1N膜を50nm(スパッタリング時間10分)、AgPd膜を14nm(スパッタリング時間70秒)とする以外は実施例1と同様に積層膜を作成した。

【0072】**[比較例1] A1N / 純Ag / A1N 積層膜**

上記の成膜条件に基づき、A1N50nm / 純Ag8nm / A1N50nmの積層膜を作成した。A1N50nm薄膜の成膜(スパッタリング)時間は10分、純Ag8nm薄膜の成膜(スパッタリング)時間は40秒とした。

【0073】**[比較例2]**

純Ag膜を10nm(スパッタリング時間50秒)とする以外は比較例1と同様に積層膜を作成した。

【0074】**[比較例3]**

純Ag膜を12nm(スパッタリング時間60秒)とする以外は比較例1と同様に積層膜を作成した。

【0075】**[比較例4]**

純Ag膜を14nm(スパッタリング時間70秒)とする以外は比較例1と同様に積層膜を作成した。

【0076】**[比較例5]**

純Ag膜を16nm(スパッタリング時間80秒)とする以外は比較例1と同様に積層膜を作成した。

【0077】**[比較例6]**

純Ag膜を18nm(スパッタリング時間90秒)とする以外は比較例1と同様に積層膜を作成した。

【0078】

実施例及び比較例で得られた積層膜(透明導電膜)の波長500nmでの透過率(%)及びシート抵抗値(/)を下表に示す。

透過率は、朝日分光株式会社製、分光光度計HUS-100Sを用い、各基材でのリフレンスにて測定を行った。

シート抵抗値は、三菱化学株式会社製、ロレスタAX(MCP-T370)を用い、四探針法で測定を行った。

【0079】

10

20

30

40

【表1】

	AlN(nm)	AgPd又は純Ag (nm)	透過率 $\lambda = 500$ (%)	シート抵抗値(Ω／□)
実施例1	20	8	90	7.4
実施例2	20	10	89	5.5
実施例3	30	8	91	9.3
実施例4	30	10	90	4.8
実施例5	30	12	90	4.3
実施例6	40	8	92	9.0
実施例7	40	10	88	6.4
実施例8	40	12	90	4.7
実施例9	40	14	90	3.8
実施例10	40	16	88	3.0
実施例11	40	18	88	2.2
実施例12	40	20	85	2.0
実施例13	50	8	92	8.9
実施例14	50	10	86	5.8
実施例15	50	12	86	4.0
実施例16	50	14	90	3.2
比較例1	50	8	83	16
比較例2	50	10	82	11
比較例3	50	12	78	8.5
比較例4	50	14	77	7.2
比較例5	50	16	75	6.1
比較例6	50	18	72	5.2

【0080】

表1に示されるとおり、実施例1～16の透明導電膜はいずれも透過率が85%以上、かつ、シート抵抗値が10 /以下を両立する極めて高性能な透明導電膜である。また、同じ膜厚の実施例（導電性金属膜としてAgPdを用いたもの）と比較例（導電性金属膜としてAgを用いたもの）を比較すると、AgPdを用いることによって、透過率及びシート抵抗値がいずれもより良好になることがわかる。

【0081】

以上のとおり、本発明によれば、85%以上の透過率と10 /以下の抵抗値を両立する、極めて高性能な透明導電膜が得られる。

【符号の説明】

【0082】

- 1 スパッタ装置
- 2 真空チャンバー
- 3 スパッタ電力供給用電源
- 4 基板ホルダー
- 5 排気装置
- 6 ガス供給装置
- 6' スパッタガス導入供給口
- 6'', 反応ガス供給口
- 10a, 10b ターゲット
- 10a', 10b' スパッタ面（対向面）
- 11a, 11b ターゲットホルダー
- 12a, 12b バッキングプレート
- 20a, 20b ターゲット間磁場発生手段
- 30a, 30b 補助磁場発生手段
- K プラズマ発生空間
- B 基体シート

10

20

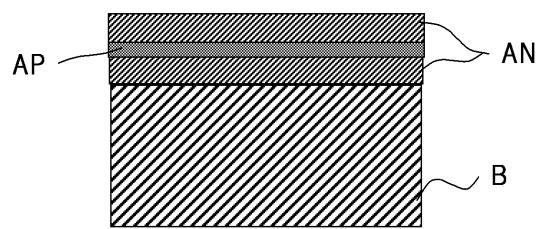
30

40

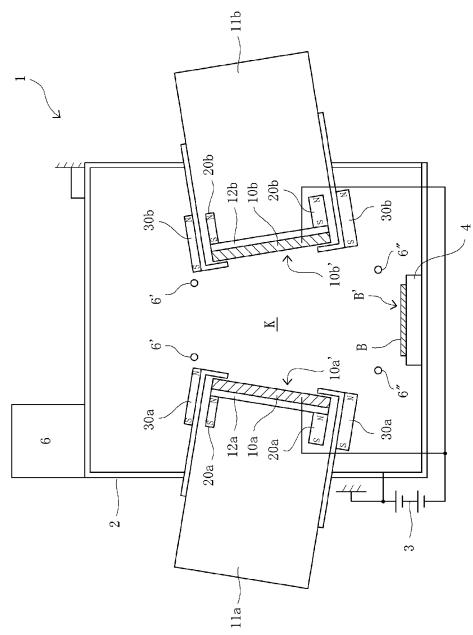
50

B' 被成膜面
 AP 導電性金属薄膜
 AN 窒化物半導体薄膜

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 近藤 匡俊
大阪府枚方市茄子作4丁目23-2

審査官 塩谷 領大

(56)参考文献 特開2004-047216(JP,A)
特開2008-184625(JP,A)
特開平07-105740(JP,A)
特開2001-164382(JP,A)
特開2007-250430(JP,A)
特開昭63-205609(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 14/00 - 14/58
B32B 7/02
H01B 5/14
H01B 13/00
JSTPlus (JDreamIII)
JST7580 (JDreamIII)
JSTChina (JDreamIII)
Caplus (STN)