(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3785676号

(P3785676)

(45)発行日　平成18年6月14日(2006.6.14)　(24)登録日　平成18年3月31日(2006.3.31)

(51)Int.Cl.		F I		
C23C 14/08	(2006.01)	C23C	14/08	N
C01G 9/00	(2006.01)	C01G	9/00	B
C01G 15/00	(2006.01)	C01G	15/00	B
G02F 1/1333	(2006.01)	G02F	1/1333	500
G02F 1/1343	(2006.01)	G02F	1/1343	

請求項の数 6　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願平8-107334
(22)出願日　平成8年4月26日(1996.4.26)
(65)公開番号　特開平9-291356
(43)公開日　平成9年11月11日(1997.11.11)
審査請求日　平成14年8月21日(2002.8.21)

(73)特許権者　000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号
(72)発明者　佐藤　一夫
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　宮崎　正美
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　高木　悟
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　河村　有紀
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】透明導電膜付き基体とその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

下地基板上に、透明酸化物層及び金属層がその順にｎ回（ｎは１以上の整数）繰り返して積層されているとともに、ｎ番目の金属層上にさらに透明酸化物層が形成されてなる透明導電膜付き基体において、該金属層は、Ａｇ膜又はＡｇを主成分とする膜からなり、かつ、該透明酸化物層は酸化亜鉛を主成分とし、かつ、ｎ番目の金属層上の透明酸化物層の上に酸化インジウムを主成分とする被覆層が形成されており、かつ、前記透明導電膜の比抵抗が１００μΩ・ｃｍ以下であることを特徴とする電極パターニング用の透明導電膜付き基体。

【請求項２】

第１番目の透明酸化物層と下地基板との間に酸化インジウムを主成分とする下地層を介在せしめたことを特徴とする請求項１に記載の透明導電膜付き基体。

【請求項３】

透明酸化物層はＧａがドープされた酸化亜鉛層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付き基体。

【請求項４】

該透明導電膜付き基体は液晶ディスプレイ用の基体であることを特徴とする請求項１乃至３のいずれか１に記載の透明導電膜付き基体。

【請求項５】

下地基板上に、透明酸化物層及び金属層をその順にｎ回（ｎは１以上の整数）繰り返し

て積層するとともに、ｎ番目の金属層上にさらに透明酸化物層を形成し、さらにパターニングを行う透明導電膜付き基体のパターニング方法において、該透明酸化物層はＧａを含む酸化亜鉛ターゲットを用い、直流スパッタリングにより形成し、最上層に酸化インジウムを主成分とする被覆層を形成し、かつ前記透明導電膜の比抵抗が１００μΩ・ｃｍ以下であることを特徴とする透明導電膜付き基体のパターニング方法。

【請求項６】

成膜後、１００～３００℃において熱処理を行うことを特徴とする請求項５に記載の透明導電膜付き基体のパターニング方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、透明導電膜付き基体及びその製造方法に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

現在、液晶ディスプレイ（以下「ＬＣＤ」と称する）用の基体としては、図５に示すようにガラス基板１５上に、カラーフィルタ層７と、カラーフィルターを保護するためと平滑性を確保するためのアクリル系樹脂層８とを形成し、その上にシリカなどの透明無機中間膜層９を形成して下地基板１としたものが用いられ、さらにその上に透明導電膜であるＩＴＯ膜（酸化インジウムスズ膜）を形成した透明導電膜付き基体も広く用いられている。

【０００３】

特に、ＳＴＮ型のカラーＬＣＤにおいては、その高精細化、大画面化に伴い、液晶駆動用透明電極の線幅もより細く、また長い形状のものが必要となってきている。このため、シート抵抗３Ω／□以下の極めて低抵抗の透明導電膜が必要とされる。

このシート抵抗を達成するためには、透明導電膜の厚膜化（３００ｎｍ以上）もしくは低比抵抗化（１００μΩ・ｃｍ以下）を図る必要がある。

【０００４】

しかし、厚膜化については、（１）透明導電膜の成膜コストが増加すること、（２）電極パターニングの困難さが増加すること、（３）透明導電膜の有る部分と無い部分との間での段差が大きくなり、液晶の配向制御が困難になる、などの問題が生じる。従って、この技術にも限界がある。

【０００５】

一方、ＩＴＯ膜自体を低比抵抗化する方法も検討されているが、１００μΩ・ｃｍ以下の低抵抗ＩＴＯ膜を安定して生産する方法はまだ確立されていない。

【０００６】

他方、１００μΩ・ｃｍ以下の低抵抗透明導電膜を容易に得る技術としては、図６に示すような、Ａｇ膜３をＩＴＯ膜などの透明酸化物層２、４で挟んだＩＴＯ／Ａｇ／ＩＴＯという構成が知られている。しかし、この構成も低比抵抗ではあるが次のような問題を有している。（１）室内放置により膜剥離と思われる白色欠点を生じてしまうほど耐久性が不十分であること、（２）酸性水溶液を用いたエッチングによる電極加工の際にも、サイドエッチングが進行し、パターンエッジ部に剥離が見られるなどその加工性は不十分であること。

【０００７】

このような理由から、従来ＩＴＯ／Ａｇ／ＩＴＯ構成の電極は低抵抗が容易に得られるという利点を有しながら、ＬＣＤ用透明導電基板としては実用化されていなかった。

【０００８】

また、酸化亜鉛系の酸化物のみを用いた場合には、耐アルカリ性が十分ではなく、アルカリ水溶液と接触すると膜の厚さの減少（膜べり）を招いてしまう。

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来技術が有していた前述の欠点を解決し、低比抵抗で、しかも耐久性

に優れ、電極の微細加工性にも優れ、かつ、耐アルカリ性にも優れ、例えば、液晶ディスプレイなどに好適に利用される透明導電膜付き基体及びその製造方法を提供することを目的とする。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

本発明は、前述の課題を解決すべくなされたものであり、下地基板上に、透明酸化物層及び金属層がその順にｎ回（ｎは１以上の整数）繰り返して積層されているとともに、ｎ番目の金属層上にさらに透明酸化物層が形成されてなる透明導電膜付き基体において、該金属層は、Ａｇ膜又はＡｇを主成分とする膜からなり、かつ、該透明酸化物層は酸化亜鉛を主成分とし、かつ、ｎ番目の金属層上の透明酸化物層の上に酸化インジウムを主成分とする被覆層が形成されており、かつ、前記透明導電膜の比抵抗が１００μΩ・ｃｍ以下であることを特徴とする電極パターニング用の透明導電膜付き基体を提供する。

【００１１】

また、本発明は、下地基板上に、透明酸化物層及び金属層をその順にｎ回（ｎは１以上の整数）繰り返して積層するとともに、ｎ番目の金属層上にさらに透明酸化物層を形成し、さらにパターニングを行う透明導電膜付き基体のパターニング方法において、該透明酸化物層はＧａを含む酸化亜鉛ターゲットを用い、直流スパッタリングにより形成し、最上層に酸化インジウムを主成分とする被覆層を形成し、かつ前記透明導電膜の比抵抗が１００μΩ・ｃｍ以下であることを特徴とする透明導電膜付き基体のパターニング方法を提供する。

【００１２】

【作用】

本発明では、金属層は、Ａｇ膜又はＡｇを主成分とする膜からなる。また、透明酸化物層は酸化亜鉛を主成分とする。

【００１３】

従来のＩＴＯ膜は１５０℃以下の低温成膜条件下において非結晶構造をとっていた。しかるに、酸化亜鉛は結晶化しやすく、Ａｇ膜又はＡｇを主成分とする膜からなる金属層の下地層となった時、Ａｇの結晶化を促し、Ａｇの凝集現象を防止するだけでなく、酸化亜鉛と金属層との界面の付着力が向上し、その結果、耐湿性の向上ひいては耐久性の向上と、酸性水溶液によるパターニング特性が著しく向上するという作用を有する。

【００１４】

加えて、酸化亜鉛に比較し、耐アルカリ性や耐酸性に優れる酸化インジウムを主成分とする層を被覆層として最上層部に形成することによって、耐アルカリ溶液性やエッチング時の下地基板との密着性を向上する作用が認められる。

【００１５】

なお、第一層と基体との間に酸化インジウムを主成分とする膜を挿入することによって、耐アルカリ溶液性やエッチング時の下地基板との密着性をより一層向上させることができる。

【００１６】

【発明の実施の形態】

図１に本発明の一実施形態を示す。

【００１７】

（下地基板）

図１において１は下地基板である。この下地基板１は図５に示したように、ガラス基板１０上に、カラーフィルタ層７と、カラーフィルターを保護するためと平滑性を確保するためのアクリル系樹脂層８とを形成し、その上にシリカ、SiN_x などの透明無機中間膜層９を形成して下地基板とすればよい。

【００１８】

（積層構成）

図１に示すように、下地基板１上に、透明酸化物層２及び金属層３がそれぞれ１回（ｎ＝

１）積層され、金属層３上にさらに透明酸化物層４が形成されている。
【００１９】
そして、透明酸化物層４の上には酸化インジウムを主成分とする被覆層１１が形成されている。
【００２０】
一方、図２に示す構成は、下地基板１上に、透明酸化物層２、４及び金属層３、５が２回（ｎ＝２）繰り返して積層されている。上の金属層５上にさらに透明酸化物層６が形成されている。
【００２１】
図３は図１に示す実施の形態の変形例であり、下地基板１と透明酸化物層２との間に酸化インジウムを主成分とする下地層１０が介在している。かかる層構成により図１に示す形態よりもより一層耐アルカリ性に優れた基体が得られる。
【００２２】
なお、透明酸化物層／金属層／透明酸化物層の３層構成で３Ω／□程度、透明酸化物層／金属層／透明酸化物層／金属層／透明酸化物層の５層構成で２Ω／□、７層構成で１Ω／□の透明導電膜が得られ、透明酸化物層のそれぞれの層の幾何学的な厚さを次のような範囲内で選択することによって、光学的干渉効果による透過率や色調の調整も可能となる。
【００２３】
（１）３層構成
基板
酸化亜鉛層
１５ｎｍ～６０ｎｍ、
金属層
３ｎｍ～１５ｎｍ、
酸化亜鉛層／酸化インジウム層
合計層厚：３０ｎｍ～６０ｎｍ、
酸化亜鉛層：５ｎｍ以上、
酸化インジウム層：５ｎｍ以上。
【００２４】
（２）３層構成
基板
酸化インジウム層／酸化亜鉛層
合計層厚：１５ｎｍ～６０ｎｍ、
酸化亜鉛層：５ｎｍ以上、
酸化インジウム層：５ｎｍ以上、
金属層
３ｎｍ～１５ｎｍ、
酸化亜鉛層／酸化インジウム層
合計層厚：３０ｎｍ～６０ｎｍ、
酸化亜鉛層：５ｎｍ以上。
【００２５】
酸化インジウム層：５ｎｍ以上。
【００２６】
（３）５層構成
基板
酸化亜鉛層
３０ｎｍ～６０ｎｍ、
金属層
３ｎｍ～１５ｎｍ、
酸化亜鉛層

６０ｎｍ～１００ｎｍ、
金属層
３ｎｍ～１５ｎｍ、
酸化亜鉛層／酸化インジウム層
合計層厚：３０ｎｍ～６０ｎｍ、
酸化亜鉛層：５ｎｍ以上、
酸化インジウム層：５ｎｍ以上。
【００２７】
なお、３層、５層においては、低抵抗化、耐久性向上を期待して、酸化物層（酸化亜鉛層や酸化インジウム層）の層厚をそれぞれ個別に厚くすることもできる。
【００２８】
この場合、各酸化物層の層厚増加分としては、光学的層厚でλ／２ｍ（λは４３０～６８０ｎｍ、ｍは透明酸化物の屈折率）とする。
【００２９】
（金属層）
本発明では、金属層は、Ａｇ膜又はＡｇを主成分とする膜からなる。
【００３０】
Ａｇを主成分とする膜は、Ａｇと他の金属とが均一に存在している合金膜でも、Ａｇ膜と他の金属膜とが積層された積層膜でも、Ａｇ中に他の金属が濃度勾配をもって連続的に変化している傾斜材料膜でもよい。このようなＡｇを主成分とする膜においては、Ａｇの凝集現象が防止され、耐久性の高い金属層が得られる。ここで、他の金属としては、Ｐｄ、Ａｕ、Ｃｕ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｖ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｉｒ、Ｗ、Ｍｏ、Ａｌなどが挙げられる。特にＰｄ、Ａｕが好ましい。
【００３１】
なお、合金膜の場合には、他の金属の含有量は全金属原子に対し０．１～５．０原子％が好ましい。かかる理由としては、０．１原子％未満では耐久性が不十分となり、５．０原子％を超えると可視光透過率の低下及び高比抵抗化をもたらすために好ましくない。
【００３２】
また、金属層を、Ａｇ膜と他の金属膜との積層膜で構成する場合には、他の金属膜の厚さは０．１～３ｎｍとすることが好ましい。
【００３３】
また、層構成としては、例えば他の金属としてＰｄを例にとると次のような層構成が例示される。（下地基板側のＧａドープ酸化亜鉛層）／（Ａｇ層）／（Ｐｄ層）／（Ｇａドープ酸化亜鉛層）、（下地基板側のＧａドープ酸化亜鉛層）／（Ｐｄ層）／（Ａｇ層）／（Ｇａドープ酸化亜鉛層）、（基体側のＧａドープ酸化亜鉛層）／（Ｐｄ層）／（Ａｇ層）／（Ｐｄ層）／（Ｇａドープ酸化亜鉛膜層）、などである。
【００３４】
なお、他の金属膜の厚さが０．１ｎｍ以下では耐久性が不十分となり、１ｎｍ以上では可視光透過率が低下するために好ましくない。
【００３５】
傾斜材料膜の場合には、Ｇａドープ酸化亜鉛膜との片方もしくは両方の界面に０．１～３ｎｍの範囲にわたりＰｄやＡｕ等の他の金属の濃度が全金属原子に対して５０原子％以上であるＰｄやＡｕ等の他の金属リッチ層を含む構成が望まれる。このときＰｄやＡｕ等の他の金属リッチ層の厚さは０．１ｎｍ以下では耐久性が不十分となり、３ｎｍ以上では可視光透過率が低下するという理由で好ましくない。
【００３６】
前述のいずれの場合にも、金属層自体の層厚は３～１５ｎｍが好ましい。３ｎｍ未満ではシート抵抗が高くなり、１５ｎｍを超えると可視光透過率の低下をもたらすので好ましくない。
【００３７】

なお、傾斜材料膜の例を図４に示す。図４に示すように金属層３中においてＰｄやＡｕ等の他の金属を濃度勾配をつけて含有せしめることができる。

【００３８】

図４において３は金属層であり、２は透明酸化物層、４は他の透明酸化物層である。

【００３９】

濃度勾配の付け方は目的によって各種変えることができる。図４の（ａ）に示す例では、上下の透明酸化物層２、４側ではＰｄやＡｕがリッチな組成となり、中間部分ではＡｇがリッチな組成となっている。それに対し、図４の（ｂ）に示す例では、下側の透明酸化物層２から上側の透明酸化物層４に向かい順次Ａｇがリッチになっていく。もちろんこれ以外に適宜勾配を変えることができる。

【００４０】

また、透明酸化物層、金属層、及び透明酸化物層を３層にした場合（ｎ＝３の場合）には、シート抵抗３Ω／□程度のものが得られるが、さらに低抵抗の膜を得るためには、透明酸化物層、金属層、及び透明酸化物層がこの順で５層、あるいは７層積層された構成とすることで、２Ω／□、あるいは１Ω／□も達成できる。

【００４１】

（透明酸化物層）

図１、図２、図３における２、４、６の酸化亜鉛を主成分とする透明酸化物層は、Ｇａドープ酸化亜鉛膜により構成することが好ましい。かかる理由としては、絶縁物である酸化亜鉛にＡｌなどの３価のドーパントを添加すると導電性を示すことが知られているが、Ｇａを添加したものが最も良い導電性と可視光透過率を示すからである。

【００４２】

また、成膜法として、量産性の高い直流スパッタリングを想定した場合、亜鉛金属をターゲットとして用いることもできるが、成膜条件のマージンが狭い難点がある。他方、Ｇａを添加することで酸化亜鉛ターゲットからの直流スパッタリングが可能となり、その成膜条件のマージンも非常に広くなるためである。

【００４３】

特に、Ｇａドープ酸化亜鉛膜のＧａ添加量は、Ｇａ／（Ｇａ＋Ｚｎ）の割合（以下同じ）で１～１５原子％であることが好ましい。すなわち、Ｇａドープ量は１原子％未満では成膜速度が遅くなり、ドープ量が１５原子％より多いと可視光透過率が低くなるので好ましくない。

【００４４】

（酸化インジウム層）

１０、１１は酸化インジウムを主成分とする膜からなり、１０は下地層、１１は被覆層である。それぞれはＳｎをＳｎ／（Ｓｎ＋Ｉｎ）の割合で０～１５原子％含んだＳｎドープ酸化インジウム膜が好ましい。耐アルカリ性を向上するために５ｎｍ以上の膜厚が好ましい。

【００４５】

また、本発明の透明導電膜は、低シート抵抗、高可視光透過率、高耐久性を示すが、さらに特性を向上させるために、成膜後１００～３００℃の加熱処理をおこなってもよい。このような成膜後の１００～３００℃の基板加熱により、Ａｇが凝集することなく、アニールされる。さらに、透明酸化物層も同時にアニールされ、導電率や可視光透過率、耐久性能が向上する。

【００４６】

【実施例】

（実施例１）

ソーダライムガラス基板１、及びカラーフィルター層７、及びカラーフィルターの保護と平滑化のためのアクリル系樹脂層保護層８とがあらかじめ形成されたソーダライムガラス基板（図５）上に高周波スパッタリング法によりシリカ膜を１０ｎｍ形成した。これにより下地基板１を用意した。

【００４７】
この下地基板１上に、直流スパッタリング法により、Ａｒガス３ｍＴｏｒｒの雰囲気下で、膜厚１６ｎｍのＧａドープＺｎＯ膜（以下、ＧＺＯ膜と称する）により透明酸化物層２、１１ｎｍのＰｄＡｇ合金膜によりＡｇ層３、３０ｎｍのＧＺＯ膜により透明酸化物層４を、さらに１０ｎｍのＩＴＯ膜により被覆層１１を順次積層した。このとき、ＧＺＯ膜はＧａを５原子％含むＺｎＯ焼結体ターゲットを用い、ＰｄＡｇ合金膜は、１原子％のＰｄを含むＰｄＡｇ合金ターゲットを、また、ＩＴＯ膜はＳｎを１０原子％含む酸化インジウム焼結体ターゲットを用い、３％酸素を含んだＡｒガス３ｍＴｏｒｒの雰囲気下で成膜した。
【００４８】
また、ＧＺＯ膜の成膜時におけるスパッタ電力密度は、５．７Ｗ／ｃｍ^2、ＰｄＡｇ膜の成膜時におけるスパッタ電力密度は０．５７Ｗ／ｃｍ^2、ＩＴＯ膜の成膜時におけるスパッタ電力密度は５．７Ｗ／ｃｍ^{2}とした。
【００４９】
なお、成膜時に下地基板１の加熱は行わなかった。
【００５０】
得られた透明導電膜のシート抵抗値は、３．５Ω／□、可視光透過率は７４．５％であった。
【００５１】
加えて、該透明導電膜の諸特性を評価した。
【００５２】
まず、該透明導電基板上に、フォトリソグラフィー法によりライン幅１３０μｍ、スペース幅２０μｍのストライプ状のレジストパターンを形成した後、$KMnO_4$を０．０１ｍｏｌ／ｌとH_2SO_4を０．２５ｍｏｌ／ｌ含んだ室温の酸性水溶液により、電極のパターニングを実施し、その特性を評価した。
【００５３】
その結果、サイドエッチング量が４μｍ程度であったが、パターンエッジもシャープで、エッチング残渣もなく良好なパターニング特性が得られた。
【００５４】
耐湿性については、４０℃、相対湿度９０％の雰囲気中に１週間放置する耐湿テストを実施した。
【００５５】
その結果、直径０．５ｍｍ以上の白色欠点などは観察されず、良好な結果を示した。
【００５６】
耐アルカリ性についても評価を行った結果、３ｗｔ％ＮａＯＨ、室温のアルカリ水溶液に１０分浸漬した後にも、膜減りは観察されなかった。
【００５７】
（実施例２）
実施例１と同様な下地基板上に、直流スパッタリング法により、３％酸素を含んだＡｒガス３ｍＴｏｒｒの雰囲気下で１０ｎｍのＩＴＯ膜を成膜した。
【００５８】
続いて、実施例１と同じく、ＧＺＯ膜１０ｎｍ、ＰｄＡｇ合金膜１１ｎｍ、ＧＺＯ膜３０ｎｍ、ＩＴＯ膜１０ｎｍを順次積層した。形成条件は実施例１と同じとした。
【００５９】
得られた透明導電膜のシート抵抗値は、３．４Ω／□、可視光透過率は７４．０％であった。加えて、実施例１と同様な方法で該透明導電膜の諸特性を評価した。パターニング特性については、サイドエッチング量が２μｍと良好なものが得られ、パターンエッジもシャープで、エッチング残渣もなく非常に良好なパターニング特性が得られた。
【００６０】
耐湿性については、４０℃、相対湿度９０％の雰囲気中に１週間放置する耐湿テストを実

施した。
【００６１】
その結果、直径０．５ｍｍ以上の白色欠点などは観察されず、良好な結果を示した。
【００６２】
耐アルカリ性についても評価を行った結果、３ｗｔ％ＮａＯＨ、室温のアルカリ水溶液に１０分浸漬した後にも、膜減りは観察されなかった。
【００６３】
（実施例３）
実施例１と同様な下地基板上に、直流スパッタリング法により、膜厚４０ｎｍのＧＺＯ膜、１０ｎｍのＰｄＡｇ合金膜、８５ｎｍのＧＺＯ膜、１０ｎｍのＰｄＡｇ合金膜、３０ｎｍのＧＺＯ膜を、さらに１０ｎｍのＩＴＯ膜を順次積層した。
【００６４】
このときの使用ターゲット、スパッタガス雰囲気、スパッタ電力密度などの条件は、実施例１と同様とした。
【００６５】
得られた透明導電膜のシート抵抗値は、２．４Ω／□、可視光透過率は７３．５％であった。加えて、実施例１と同様な方法で該透明導電膜の諸特性を評価した。
【００６６】
パターニング特性については、サイドエッチング量が４μｍ程度であったが、パターンエッジもシャープで、エッチング残渣もなく良好なパターニング特性が得られた。
【００６７】
耐湿性については、４０℃、相対湿度９０％の雰囲気中に１週間放置する耐湿テストを実施した。
【００６８】
その結果、直径０．５ｍｍ以上の白色欠点などは観察されず、良好な結果を示した。
【００６９】
耐アルカリ性についても評価を行った結果、３ｗｔ％ＮａＯＨ、室温のアルカリ水溶液に１０分浸漬した後にも、膜減りは観察されなかった。
【００７０】
（実施例４）
実施例１と同様な下地基板上に、直流スパッタリング法により、膜厚１６ｎｍのＧＺＯ膜、１１ｎｍのＰｄＡｇ合金膜、３０ｎｍのＧＺＯ膜を、さらに１０ｎｍのＩＴＯ膜を順次積層した。
【００７１】
このときの使用ターゲット、スパッタガス雰囲気、スパッタ電力密度などの条件は、実施例１と同様とし、成膜時には基板加熱を行わず、成膜後に、２５０℃、２０分の加熱処理を行った。
得られた透明導電膜のシート抵抗値は、３．０Ω／□、可視光透過率は７５．４％であった。
【００７２】
加えて、実施例１同様な方法で該透明導電膜の諸特性を評価した。
【００７３】
パターニング特性については、サイドエッチング量が４μｍ程度であったが、パターンエッジもシャープで、エッチング残渣もなく良好なパターニング特性が得られた。
【００７４】
耐湿性については、４０℃、相対湿度９０％の雰囲気中に１週間放置する耐湿テストを実施した。
【００７５】
その結果、直径０．５ｍｍ以上の白色欠点などは観察されず、良好な結果を示した。
【００７６】

耐アルカリ性についても評価を行った結果、３ｗｔ％ＮａＯＨ、室温のアルカリ水溶液に１０分浸漬した後にも、膜減りは観察されなかった。

【００７７】

（実施例５）

実施例１と同様な下地基板上に、直流スパッタリング法により、１０ｎｍのＩＴＯ膜を成膜し、続いて、膜厚１０ｎｍのＧＺＯ膜、１１ｎｍのＰｄＡｇ合金膜、３０ｎｍのＧＺＯ膜を、さらに１０ｎｍのＩＴＯ膜を順次積層した。

【００７８】

このときの使用ターゲット、スパッタガス雰囲気、スパッタ電力密度などの条件は、実施例１と同様とし、成膜時には基板加熱を行わず、成膜後に、２５０℃、２０分の加熱処理を行った。

【００７９】

得られた透明導電膜のシート抵抗値は、２．９Ω／□、可視光透過率は７５．５％であった。加えて、実施例１と同様な方法で該透明導電膜の諸特性を評価した。

【００８０】

パターニング特性については、サイドエッチング量が２μｍと良好なものが得られ、パターンエッジもシャープで、エッチング残渣もなく非常に良好なパターニング特性が得られた。

【００８１】

耐湿性については、４０℃、相対湿度９０％の雰囲気中に１週間放置する耐湿テストを実施した。

【００８２】

その結果、直径０．５ｍｍ以上の白色欠点などは観察されず、良好な結果を示した。

【００８３】

耐アルカリ性についても評価を行った結果、３ｗｔ％ＮａＯＨ、室温のアルカリ水溶液に１０分浸漬した後にも、膜減りは観察されなかった。

【００８４】

（実施例６）

実施例１と同様な下地基板上に、直流スパッタリング法により、膜厚４０ｎｍのＧＺＯ膜、１０ｎｍのＰｄＡｇ合金膜、８５ｎｍのＧＺＯ膜、１０ｎｍのＰｄＡｇ合金膜、３０ｎｍのＧＺＯ膜を、さらに１０ｎｍのＩＴＯ膜を順次積層した。

【００８５】

このときの使用ターゲット、スパッタガス雰囲気、スパッタ電力密度などの条件は、実施例１と同様とし、成膜時には基板加熱を行わず、成膜後に、２５０℃、２０分の加熱処理を行った。

【００８６】

得られた透明導電膜のシート抵抗値は、１．９Ω／□、可視光透過率は７５．６％であった。加えて、実施例１と同様な方法で該透明導電膜の諸特性を評価した。

【００８７】

パターニング特性については、サイドエッチング量が４μｍ程度であったが、パターンエッジもシャープで、エッチング残渣もなく良好なパターニング特性が得られた。

【００８８】

耐湿性については、４０℃、相対湿度９０％の雰囲気中に１週間放置する耐湿テストを実施した。

【００８９】

その結果、直径０．５ｍｍ以上の白色欠点などは観察されず、良好な結果を示した。

【００９０】

耐アルカリ性についても評価を行った結果、３ｗｔ％ＮａＯＨ、室温のアルカリ水溶液に１０分浸漬した後にも、膜減りは観察されなかった。

【００９１】

（比較例１）
実施例１と同様な下地基板上に、直流スパッタリング法により、膜厚１６ｎｍのＧＺＯ膜、１１ｎｍのＰｄＡｇ合金膜、３８ｎｍのＧＺＯ膜を順次積層した。
このときの使用ターゲット、スパッタガス雰囲気、スパッタ電力密度などの条件は、実施例１と同様とし、成膜時には基板加熱を行わず、成膜後に、２５０℃、２０分の加熱処理を行った。
得られた透明導電膜のシート抵抗値は、３．０Ω／□、可視光透過率は７５．４％であった。加えて、実施例１同様な方法で該透明導電膜の諸特性を評価した。パターニング特性については、サイドエッチング量が４μｍ程度であったが、パターンエッジもシャープで、エッチング残渣もなく良好なパターニング特性が得られた。

【００９２】
耐湿性については、４０℃、相対湿度９０％の雰囲気中に１週間放置する耐湿テストを実施した。

【００９３】
その結果、直径０．５ｍｍ以上の白色欠点などは観察されず、良好な結果を示した。

【００９４】
耐アルカリ性についても評価を行った。

【００９５】
その結果、１ｗｔ％ＮａＯＨ、室温のアルカリ水溶液に１０分浸漬した場合には、膜減りは観察されなかったが、３ｗｔ％ＮａＯＨ、室温のアルカリ水溶液に１０分浸漬した後には、膜減りが観察された。

【００９６】
（比較例２）
実施例１と同様な下地基板上に、直流スパッタリング法により、膜厚１６ｎｍのＩＴＯ膜、１１ｎｍのＰｄＡｇ合金膜、３８ｎｍのＩＴＯ膜を順次積層した。
このときの使用ターゲット、スパッタガス雰囲気、スパッタ電力密度などの条件は、実施例１と同様とし、成膜時には基板加熱を行わず、成膜後に、２５０℃、２０分の加熱処理を行った。

【００９７】
得られた透明導電膜のシート抵抗値は、３．６Ω／□、可視光透過率は７７．１％であった。

【００９８】
加えて、実施例１同様な方法で該透明導電膜の諸特性を評価した。

【００９９】
パターニング特性については、１０μｍ以上のサイドエッチングが進行し、パターンエッジ付近ではＰｄＡｇ膜と見られる剥離が発生し、十分なパターニング特性は得られなかった。４０℃、相対湿度９０％の雰囲気中に１週間放置する耐湿テストについても、直径１ｍｍ以上の白色欠点が多数発生した。

【０１００】
しかし、耐アルカリ性については、非常に良好な特性が得られ、３ｗｔ％ＮａＯＨ、室温のアルカリ水溶液に１０分以上浸漬した後にも、膜減りが観察されなかった。

【０１０１】
以上の実施例１～６、及び比較例１、２の特性を表１にまとめた。

【０１０２】
なお、前述の実施例に加えて、金属層をＰｄとＡｇ、ＡｕとＡｇの積層構成や傾斜膜構成としても同様な結果が得られた。

【０１０３】
【表１】

	層構成	熱処理	抵抗 Ω／□	可視光透過率 %	パターニング性 a	b	c	耐湿性	耐アルカリ性
実施例１	基体/GZO/1%PdAg/GZO/ITO	無し	３．５	７４．５	４	○	無	○	○
実施例２	基体/ITO/GZO/1%PdAg/GZO/ITO	無し	３．４	７４．０	２	○	無	○	○
実施例３	基体/GZO/1%PdAg/GZO/1%PdAg/GZO/ITO	無し	２．４	７３．５	４	○	無	○	○
実施例４	基体/GZO/1%PdAg/GZO/ITO	有り	３．０	７５．４	４	○	無	○	○
実施例５	基体/ITO/GZO/1%PdAg/GZO/ITO	有り	２．９	７５．５	２	○	無	○	○
実施例６	基体/GZO/1%PdAg/GZO/1%PdAg/GZO/ITO	有り	１．９	７５．６	４	○	無	○	○
比較例１	基体/GZO/1%PdAg/GZO	有り	３．０	７５．４	４	○	無	○	△
比較例２	基体/ITO/1%PdAg/ITO	有り	３．６	７７．１	*1	×	無	×	○

a：サイドエッチング量、　*1：１０以上
b：エッジシャープネス　○：シャープである。×：シャープではない。
c：残さ（エッチングの残り、反応生成物）の有無
耐アルカリ性　○：１０分もつ　△：１０分もたない

【０１０４】
【発明の効果】
本発明は、成膜時の基板加熱無しでも良好な特性が容易に得られるため、耐熱性の高いガラス基板上はもちろんのこと、耐熱性の低いプラスチック製基板（１００℃以下）やカラーＬＣＤ用のカラーフィルター付き基板上（２５０℃以下）に、しかもその合計膜厚が３

００ｎｍ以下で、シート抵抗値４Ω／□以下の透明導電膜が容易に得られるという優れた効果を有する。

【０１０５】

加えて、耐湿性、耐アルカリ性、酸性水溶液によるパターニング特性に優れた透明導電膜が容易に得られるという効果も同時に有する。

【０１０６】

また、ＬＣＤ用基板の他にその高い耐久性のために、窓などの電熱ヒーター電極、低輻射熱窓用の膜としても利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の一実施形態を示す基体の層構成図である。

【図２】本発明の他の実施形態を示す基体の層構成図である。

【図３】本発明のさらに他の実施形態例を示す基体の金属層部の層構成図である。

【図４】金属層の濃度傾斜例を示す図である。

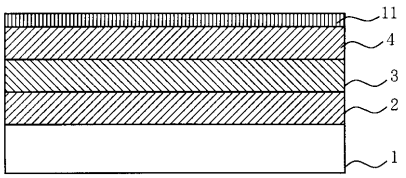
【図５】下地基板の構成を示す図である。

【図６】従来における基体の層構成図である。

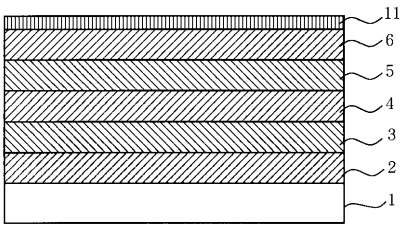
【符号の説明】

１：下地基板
２：透明酸化物層
３：金属層
４：透明酸化物層
５：金属層
６：透明酸化物層
７：カラーフィルター層
８：透明樹脂保護層
９：シリカなどの透明無機中間膜層
１０：下地層（酸化インジウムを主成分とする層）
１１：被覆層（酸化インジウムを主成分とする層）
１５：ガラス基板

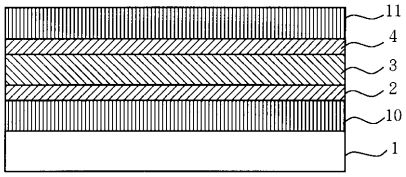
【図１】



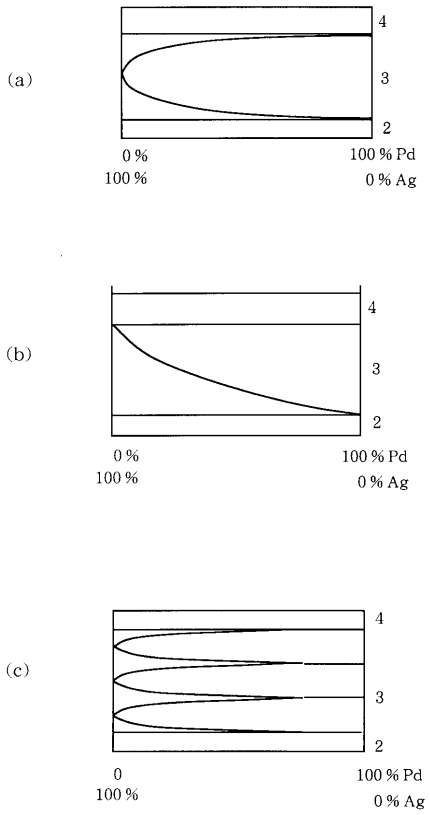
【図２】



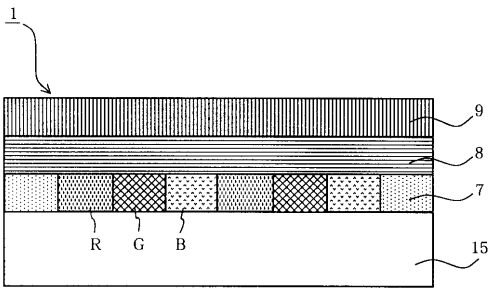
【図３】



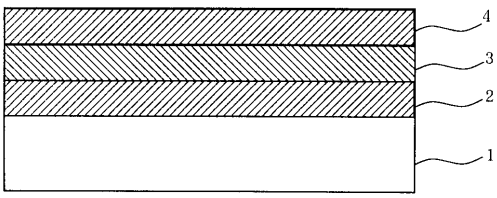
【図４】



【図５】



【図６】



従来

フロントページの続き

(72)発明者　西村　啓道
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内

審査官　真々田　忠博

(56)参考文献　特開平０５－０２４１４９（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－３３５０３０（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２４９３１６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C23C 14/08