

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年9月4日 (04.09.2008)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/105198 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01B 5/14 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)  
C23C 14/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/050806
- (22) 国際出願日: 2008年1月22日 (22.01.2008)
- (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2007-046010 2007年2月26日 (26.02.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岸本 諭卓 (KISHI-MOTO, Yutaka) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市

東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内  
Kyoto (JP). 深堀 奏子 (FUKAHORI, Souko) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

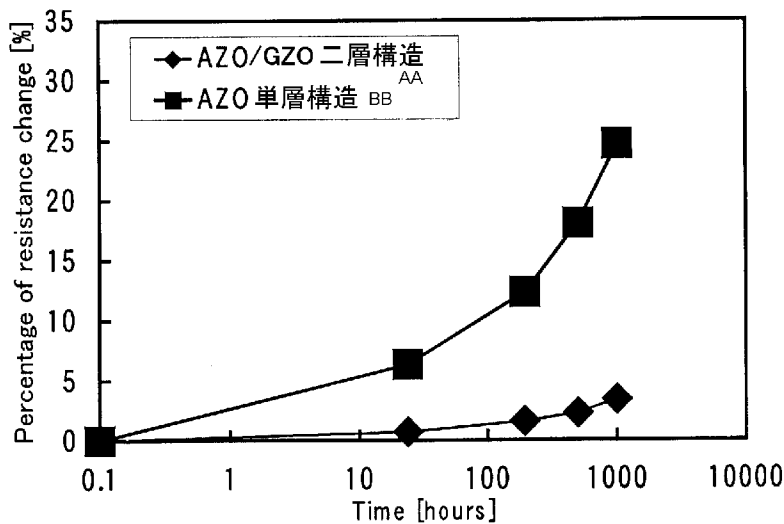
- (74) 代理人: 西澤 均 (NISHIZAWA, Hitoshi); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目2番11号 大同生命南館5階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: CONDUCTIVE FILM AND METHOD FOR PRODUCTION OF CONDUCTIVE FILM

(54) 発明の名称: 導電膜および導電膜の製造方法

[図5]



AA AZO/GZO BILAYER STRUCTURE  
BB AZO MONOLAYER STRUCTURE

(57) Abstract: Disclosed is a ZnO-containing conductive film which has a practical level of moisture resistance and a properties required for a transparent conductive film and is economically excellent. Also disclosed is a method for producing the conductive film. A conductive film (10) having a multilayer structure can be produced by forming, on the surface of a substrate (11), a first ZnO conductive film layer (1) mainly comprising ZnO and containing or not containing an oxide of an element belonging to Group III as a dopant and further forming, on the first ZnO conductive film layer (1), a second transparent ZnO conductive film layer (2) containing an oxide of an element belonging to Group III which is different from that contained in the first conductive film layer (1). The first ZnO conductive film layer may have a thickness of 5 to 50 nm. Any one of ZnO conductive film layers formed on the second ZnO conductive film layer may mainly comprise zinc oxide (ZnO) and may contain an oxide of an element belonging to Group III in an amount

of 7 wt% or less. The first ZnO conductive film layer may be formed under such conditions that it is possible to produce a ZnO conductive film having a high crystallinity which is necessary for improving the crystallinity of a conductive film layer formed on the second ZnO conductive film layer on the first Zn conductive film layer (e.g., under heating conditions).

[続葉有]

WO 2008/105198 A1



(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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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

(57) 要約: 実用可能な耐湿性と、透明導電膜として必要な特性を備え、しかも経済性に優れた、ZnO系の導電膜およびその製造方法を提供する。【解決手段】基体11の表面に、III族元素酸化物をドーパントとして含み、または含まない、ZnOを主成分とする第1のZnO導電膜層1を形成し、その上に、種類の異なるIII族元素酸化物を含む、透明性を有する第2のZnO導電膜層2を形成して複数層構造を有する導電膜10を形成する。第1のZnO導電膜層の膜厚を5~50nm以下とする。また、第2のZnO導電膜層以降のZnO導電膜層を、酸化亜鉛(ZnO)を主成分とし、III族元素酸化物を7重量%以下の割合で含有するものとする。第1のZnO導電膜層を、その上に形成される第2のZnO導電膜層以降の導電膜層の結晶性を向上させるために必要な、結晶性の高いZnO導電膜が得られるような条件下(例えば加熱条件下)で形成する。

## 明 細 書

### 導電膜および導電膜の製造方法

#### 技術分野

[0001] 本願発明は、導電膜及びその製造方法に関し、詳しくは、ZnOを主成分とする複数のZnO導電膜層を備えた複数層構造を有する導電膜及びその製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 近年、フラットパネルディスプレイや太陽電池などに透明電極が広く用いられるようになってきている。そして、透明電極の材料として、ITO(スズ添加インジウム酸化物)が広く用いられている。

[0003] しかしながら、インジウム(In)は高価で、資源の枯渇も懸念される物質であることから、他の材料を用いた透明電極への要求が高まっている。そして、Inを用いない透明電極として、低価格で、安定供給が可能な亜鉛(Zn)の酸化物(ZnO)を用いたZnO系透明電極の開発が進められている。

[0004] なお、ZnOは、化学量論組成では絶縁体であるが、酸素欠損起因の余剰電子、およびZnサイトへの元素置換(ドーピング)によって導電性を付与することが可能である。そして、このようなZnOを主成分として用いた透明電極としては、現状でも、抵抗率 $\rho$ が $10^{-4}\Omega\text{cm}$ 台のものを作製することができるようになってきている。

[0005] しかしながら、ZnO系透明導電膜は、実用性の面から見ると耐湿性が不十分であるという問題点がある。すなわち、従来のZnO系透明導電膜中には多くの酸素欠損が含まれており、湿度の高い環境下に放置すると酸素欠損への水分吸着(再酸化)によりキャリアが減少して高抵抗化を招くという問題点がある。ITOを用いた透明電極における耐湿性の目安の一つとしては、 $85^{\circ}\text{C}85\%\text{RH}$ 雰囲気にて720h経過後の抵抗変化率が $\pm 10\%$ とされているが、ZnO系透明導電膜で、この要件を満たすものは得られていない。

[0006] さらに、今後用途の拡大が予測される、フレキシブル基板上にZnO系透明導電膜を形成した場合、フレキシブル基板が水分を透過させるため、透明導電膜の表面か

らのみではなく、フレキシブル基板を透過した水分の影響により、透明導電膜の劣化がさらに大きくなるという問題点がある。

[0007] このような問題点を解消すべく、ZnO系透明導電膜の耐湿性を向上させるための方法が種々検討されており、その方法は、

(1)SiNバリア膜を設けて基板側からの水分透過を抑制する方法、  
(2)加熱成膜などによって、ZnOの膜質(結晶性)を改善する方法  
の二つの方法に大別される。

しかしながら、現在のところ実用可能な耐湿性を備えたZnO系透明導電膜を得ることができていないのが実情である。

[0008] なお、ZnOに元素をドーピングして導電性を付与することに関する技術としては、例えば、以下に示すようなものが提案されている。

[0009] (a)ZnOの分子線、またはZnおよびOの分子線を用いてZnO膜を作製する際に、I A族(H)、IIIA族(B, Al, Ga, In)、またはVII族(F, Cl, I, Br)のいずれかの原子の分子線を用いてZnO膜中に不純物をドーピングすることにより、制御性良く電気抵抗を低減化させる方法(特許文献1参照)。

[0010] (b)周期律表VB族又はVIB族の元素がドーピングされた酸化亜鉛からなる透明導電体であつて、上記元素を元素原子と亜鉛原子との合計原子数に対して0.1~10原子%含有する透明導電膜を、基材上に積層した透明導電体(特許文献2参照)。

[0011] (c)基板上に陽電極と、陰電極と、これらの電極間に挟まれた有機層とを備え、陽電極として、Ir, Mo, Mn, Nb, Os, Re, Ru, Rh, Cr, Fe, Pt, Ti, WおよびVの酸化物を1種または2種以上含有する材料からなるものを用いた透明導電膜である有機EL素子(特許文献3参照)。

[0012] (d)II族元素若しくはVII族元素若しくはI族元素若しくはV族元素のいずれかをドーピングし、またはドーピングしない導電性ZnO等の透明導電性材料を用いたトランジスタ(特許文献4参照)。

[0013] (e)酸化亜鉛薄膜のc軸:a軸の配向性の比が100:1以上であり、且つ、アルミニウム、ガリウム、ホウ素などIII族およびVII族化合物のうち少なくとも1種類ドーピングされた透明導電膜(特許文献5参照)。

- [0014] (f)一般式  $(\text{ZnO})_m \cdot \text{In}_2\text{O}_3$  ( $m=2\sim 20$ ) で表わされる六方晶層状化合物のInまたはZnの元素を、Sn、Y、Ho、Pb、Bi、Li、Al、Ga、Sb、Si、Cd、Mg、Co、Ni、Zr、Hf、Sc、Yb、Lu、Fe、Nb、Ta、W、Te、Au、PtおよびGeよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換した六方晶層状化合物であって、平均厚さが  $0.001\ \mu\text{m}\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比(平均長径/平均厚さ)が  $3\sim 1000$  であるインジウム亜鉛酸化物系六方晶層状化合物(特許文献6参照)。
- [0015] (g)酸化亜鉛透明導電膜と、III族元素及びIV族元素の群から選ばれた元素を不純物として添加した酸化亜鉛透明導電膜との複数層からなり、かつ積層順が限定されない構成を有する透明電極を基体上に形成し、該透明電極上に、蛍光体を有機高分子結着剤中に分散させてなる発光層、絶縁層及び背面電極の順序に積層した分散型エレクトロルミネッセンス素子(特許文献7参照)。
- [0016] (h)透明基板上に透明導電体の薄膜を積層する導電性を有する多層膜付透明基板において、最外層に透明導電体からなる第1導電膜層と、該第1導電膜層の下層に形成される主成分として酸化亜鉛を含有する透明導電体からなる第2導電膜層とを有する多層膜付透明基板(特許文献8参照)。
- [0017] (i)透明基板上に、窒化珪素からなる単層又は多層の透明薄膜および酸化インジウム、酸化インジウム・スズ(ITO)、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化セレンから選ばれる材料からなる単層又は多層の透明薄膜からなる透明薄膜層、透明高分子層、前記透明薄膜層、並びに、透明基板が逐次積層されたガスバリアー性低透湿性絶縁性透明電極用基板(特許文献9参照)。
- [0018] そして、これらのZnO系透明導電膜も、耐湿性に関し、程度の差はあるとしても上述のような問題点を包含しているのが実情である。

特許文献1:特開平7-106615号公報

特許文献2:特開平8-050815号公報

特許文献3:特開平11-067459号公報

特許文献4:特開2000-150900号公報

特許文献5:特開2000-276943号公報

特許文献6:国際公開第2001/056927号パンフレット

特許文献7:特開平03-053495号公報

特許文献8:特開2005-047178号公報

特許文献9:特開平8-068990号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0019] 本願発明は、上記課題を解決するものであり、実用可能な耐湿性と、透明導電膜として必要な特性を備え、しかも経済性に優れた、ZnO系の導電膜およびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0020] 上記課題を解決するために、本願発明(請求項1)の導電膜は、酸化亜鉛にIII族元素酸化物をドーピングして基体上に成長させた二層以上の導電膜層を備えた、複数層構造を有する導電膜であって、  
基体の表面と接するように形成された、III族元素酸化物をドーパントとして含み、または含まない、ZnOを主たる成分とする第1のZnO導電膜層と、  
前記第1の導電膜層上に形成された、前記第1の導電膜層に含まれるIII族元素酸化物とは種類の異なるIII族元素酸化物をドーパントとして含む、透明性を有する第2のZnO導電膜層と  
を備えていることを特徴としている。
- [0021] また、請求項2の導電膜は、請求項1の発明の構成において、前記第2のZnO導電膜層上に、前記第2のZnO導電膜層に含まれるIII族元素酸化物とは種類の異なるIII族元素酸化物をドーパントとして含む、透明性を有する第3のZnO導電膜層を備えていることを特徴としている。
- [0022] また、請求項3の導電膜は、請求項1の発明の構成において、前記第2のZnO導電膜層上に、互いに隣接する導電膜層に含まれるIII族元素酸化物とは種類の異なるIII族元素酸化物をドーパントとして含む、透明性を有する二層以上のZnO導電膜層を備えていることを特徴としている。
- [0023] また、請求項4の導電膜は、請求項1～3のいずれかの発明の構成において、前記

第1のZnO導電膜層の膜厚が5～50nmであることを特徴としている。

[0024] また、請求項5の導電膜は、請求項1～4のいずれかの発明の構成において、前記第1のZnO導電膜層以外の、前記第2のZnO導電膜層以降のZnO導電膜層が、酸化亜鉛(ZnO)を主成分とし、III族元素酸化物を7重量%以下の割合で含有するものであることを特徴としている。

[0025] また、請求項6の導電膜は、請求項1～5のいずれかの発明の構成において、ZnO(002)ロックンクカーブの半値幅が5°以下であることを特徴としている。

[0026] また、請求項7の導電膜は、請求項1～6のいずれかの発明の構成において、前記基体が、ガラス、水晶、サファイア、シリコン、炭化ケイ素、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、シクロオレフィン系ポリマーおよびポリカーボネイトからなる群より選ばれる少なくとも1種を主たる成分とするものであることを特徴としている。

[0027] また、請求項8の導電膜は、請求項1～7のいずれかの発明の構成において、前記各ZnO導電膜層が、スパッタリング法、蒸着法、蒸着イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、アークプラズマ蒸着法およびめつき法からなる群より選ばれる方法により成膜されたものであることを特徴としている。

[0028] また、請求項9の導電膜の製造方法は、  
請求項1～8のいずれかに記載の導電膜の製造方法であって、  
前記第1のZnO導電膜層を、その上に形成される前記第2のZnO導電膜層以降のZnO導電膜層の結晶性を向上させることができるように、結晶性の高いZnO導電膜層が得られる条件下で形成する工程と、  
前記第1のZnO導電膜層上に前記第2のZnO導電膜層以降のZnO導電膜層を形成する工程と  
を備えていることを特徴としている。

[0029] また、請求項10の導電膜の製造方法は、請求項9の発明の構成において、前記第1のZnO導電膜層を、スパッタリング法、蒸着法、蒸着イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、アークプラズマ蒸着法およびめつき法からなる群より選ばれる方法を用い、加熱しながら成膜を行う加熱成膜の方法により形成した後、前記第1の

ZnO導電膜層上に、スパッタリング法、蒸着法、蒸着イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、アークプラズマ蒸着法およびめっき法からなる群より選ばれる方法により、加熱しながら、または加熱せずに、前記第2のZnO導電膜層以降のZnO導電膜層を形成することを特徴としている。

### 発明の効果

- [0030] 本願発明(請求項1)の透明導電膜のように、本願発明(請求項1)の導電膜は、基体の表面と接するように形成された、III族元素酸化物をドーパントとして含み、または含まない、ZnOを主たる成分とする第1のZnO導電膜層の上に、第1の導電膜層に含まれるIII族元素酸化物とは種類の異なるIII族元素酸化物をドーパントとして含む、透明性を有する第2のZnO導電膜層を形成するようにしているので、実用可能な耐湿性と、透明導電膜として必要な特性を備え、しかも経済性に優れた、ZnO系の導電膜を得ることができる。
- [0031] すなわち、本願請求項1の発明のような構成とした場合、第1のZnO導電膜層を、その上に形成される二層目以降の導電膜層の結晶性を向上させるべく、結晶性の高いZnO導電膜が得られるような条件下で形成し、その上に第2のZnO導電膜層以降の導電膜層を形成することにより、第1のZnO導電膜の高結晶性を、第2のZnO導電膜層に引き継がせることが可能になり、耐湿性と配向性に優れた導電膜を効率よく製造することができる。
- [0032] なお、本願発明において、第1のZnO導電膜層は、その上に形成される第2の導電膜層の結晶性を向上させ、耐湿性を高める機能を果たすことを主たる目的として配設されるものであることから、III族元素酸化物をドーパントとして含むものであってもよいことはもちろん、場合によっては、第1のZnO導電膜層として、III族元素酸化物をドーパントとして含まないZnO膜を形成することも可能である。
- [0033] また、請求項2の導電膜のように、第2のZnO導電膜層上に、第2のZnO導電膜層に含まれるIII族元素酸化物とは種類の異なるIII族元素酸化物をドーパントとして含む、透明性を有する第3のZnO導電膜層を設けることにより、耐湿性と配向性に優れた、透明性を有する導電膜(第2のZnO導電膜層)を備えた導電膜に、さらに所望の特性を付与することが可能になり、本願発明をより実効あらしめることができる。

[0034] なお、その理由は必ずしも明らかではないが、第2のZnO導電膜層上に、種類の異なるIII族元素酸化物をドーパントとして含む第3のZnO導電膜層を設けた場合、第2のZnO導電膜層の高結晶性を、第3のZnO導電膜層に引き継がせることが可能であることが確認されている。

[0035] また、本願発明においては、請求項3の導電膜のように、第2のZnO導電膜層上に、互いに隣接する導電膜層に含まれるIII族元素酸化物とは種類の異なるIII族元素酸化物をドーパントとして含む、透明性を有する二層以上のZnO導電膜層を備えた構成とすることも可能である。これにより、実現することが可能な特性の自由度を向上させることが可能になる。

[0036] なお、第2のZnO導電膜層上に、互いに隣接する導電膜層に含まれるIII族元素酸化物とは種類の異なるIII族元素酸化物をドーパントとして含む二層以上のZnO導電膜層を設けるようにした場合にも、第2のZnO導電膜層の高結晶性を、それ以降のZnO導電膜層に引き継がせることが可能であることが確認されている。

なお、隣接する導電膜層に含まれるIII族元素酸化物どうしの種類が異なればよく、組み合わせの態様に特別の制約はないので、例えば、2種類のIII族元素酸化物を一層ごとに交互に含有させるように構成することも可能であり、また、各層の何れにも異なる種類のIII族元素酸化物を含有させるように構成することも可能である。

[0037] また、請求項4の導電膜のように、第1のZnO導電膜層の膜厚を5～50nmとすることにより、結晶性が高く、耐湿性に優れたZnO導電膜を確実に得ることができて望ましい。

なお、第1のZnO導電膜層の膜厚が5nm未満になると、第1のZnO導電膜層の高結晶性の情報を第2のZnO導電膜層に引き継ぐ効果が不十分になりやすい傾向があるため、第1のZnO導電膜層の膜厚は5nm以上とすることが望ましい。

[0038] また、第1のZnO導電膜層の膜厚が、50nmを超えると、導電膜全体の厚みを同じとした場合、第2のZnO導電膜層以降の導電膜層の厚みが相対的に小さくなり、所望の特性を得ることが困難になる場合があるため、第1のZnO導電膜層の膜厚は50nm未満とすることが望ましい。

すなわち、本願発明において、第1のZnO導電膜層は、低抵抗性などの特性よりも

、その上に形成される第2のZnO導電膜層以降の導電膜層の結晶性や配向性を向上させ、耐湿性を向上させることに重点をおいて形成されることになるので、その膜厚を50nm以下に抑えることにより、導電膜全体としての低抵抗性などの特性を損なうことなく、耐湿性の向上などの実現を図ることが可能になり望ましい。

[0039] また、請求項5の導電膜のように、第1のZnO導電膜層以外の、第2のZnO導電膜層以降のZnO導電膜層におけるIII族元素酸化物の含有割合を7重量%以下にすることにより、第1のZnO導電膜層の、第2のZnO導電膜以降の導電膜層の結晶性、配向性を向上させる機能を十分発揮させて、全体として、特性の良好な導電膜を確実に得ることが可能になる。

なお、III族元素酸化物のドーパ量を増やすと、相対的に抵抗率が増大し、7重量%を超えると、実用に支障が生じるような程度にまで抵抗率が増大するため、III族元素酸化物の含有割合は7重量%以下にすることが望ましい。

また、III族元素酸化物のドーパ量が少なくなりすぎると、導電膜として特性を確保することが困難になる場合があるため、通常は、0.5重量%以上のドーパ量とすることが望ましいが、場合によってはそれ以下にすることが可能なこともある。

[0040] また、請求項6の導電膜のように、ZnO(002)ロックングカーブの半値幅が $5^\circ$ 以下となるようにした場合、耐湿性に優れ、かつ配向性の高い導電膜を提供することが可能になる。

[0041] また、本願発明においては、請求項7のように、基体として、ガラス、水晶、サファイア、シリコン、炭化ケイ素、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、シクロオレフィン系ポリマーおよびポリカーボネイトからなる群より選ばれる少なくとも1種を主たる成分とするものを用いることが可能であり、本願発明によれば、これらの材料からなる基体上に、実用レベルの耐湿性を備え、かつ、経済性にも優れたZnO系の導電膜を得ることが可能になる。

[0042] また、本願発明においては、請求項8のように、各ZnO導電膜層を、スパッタリング法、蒸着法、蒸着イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、アークプラズマ蒸着法およびめっき法からなる群より選ばれる方法により成膜することが可能であり、これにより、耐湿性、配向性に優れた、特性の高い導電膜を製造効率よく製造する

ことができる。

[0043] また、請求項9の導電膜の製造方法のように、請求項1～8のいずれかに記載の導電膜を製造する場合において、第1のZnO導電膜層を、第1の導電膜層上に形成される二層目以降の導電膜層の結晶性を向上させることができるように、結晶性の高いZnO導電膜が得られる条件下で形成し、その上に第2のZnO導電膜層以降の導電膜層を形成するようにした場合、第1のZnO導電膜の高結晶性を引き継いだ、結晶性の高い第2のZnO導電膜層を形成することが可能になり、耐湿性と配向性に優れた導電膜を効率よく製造することができる。

なお、第2のZnO導電膜層上に、さらに、互いに隣接する導電膜層に含まれるIII族元素酸化物とは種類の異なるIII族元素酸化物をドーパントとして含む二層以上のZnO導電膜層を設けるようにした場合、第2のZnO導電膜層の高結晶性を、それ以降のZnO導電膜層に引き継がせて、所望の特性を備えた、3層以上の複数層構造を有する導電膜を効率よく製造することができる。

[0044] また、請求項10の導電膜の製造方法のように、第1のZnO導電膜層を、スパッタリング法、蒸着法、蒸着イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、アークプラズマ蒸着法およびめっき法から選ばれる方法を用い、加熱しながら成膜を行う加熱成膜の方法により形成した後、第1のZnO導電膜層上に、スパッタリング法、蒸着法、蒸着イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、アークプラズマ蒸着法およびめっき法から選ばれる方法により、加熱しながら、または加熱せずに、第2のZnO導電膜層以降のZnO導電膜層を形成するようにした場合、効率よく、しかも確実に、第1のZnO導電膜の高結晶性を引き継いだ、結晶性の高い第2のZnO導電膜層、さらには、それ以降の高結晶性の導電膜層を形成することが可能になり、本願発明をより実効あらしめることができる。

[0045] すなわち、第1のZnO導電膜層を、加熱成膜の方法により形成することにより、結晶性の高いZnO導電膜層を確実に形成することが可能になる。一方、第2のZnO導電膜層は、加熱成膜の方法で形成してもよいが、第1のZnO導電膜層の高結晶性などの特性を引き継ぐことから、特に加熱成膜の方法をとらずに、常温で成膜を行うようにして、製造プロセスの効率化を図ることも可能である。

[0046] なお、加熱成膜の方法以外にも、第1のZnO導電膜層を形成するにあたって、成膜工程における圧力、不純物ドーピング濃度、ドーパント種、電力、基板バイアス電力などを最適化して、第1のZnO導電膜を成膜することによっても、高結晶性の第1のZnO導電膜を形成することができる。

また、これらの方法を加熱成膜の方法と組み合わせることによりさらに、大きな効果を得ることが可能である。

#### 図面の簡単な説明

[0047] [図1]ZnO導電膜における、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ のドーブ濃度と抵抗率などの関係を示す図である。

[図2]ZnO導電膜における、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ のドーブ濃度と抵抗率などの関係を示す図である。

[図3]ZnO導電膜における、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ および $\text{Al}_2\text{O}_3$ のドーブ濃度と抵抗率の関係を調べた結果を示す図である。

[図4]単層構造のZnO導電膜について、耐湿性試験(85°C、85%RH)を行った場合の、経過時間と抵抗変化率の関係を示す図である。

[図5]二層構造を有する本願発明のZnO導電膜と、単層構造を有する比較例のZnO導電膜について、耐湿性試験(85°C、85%RH)を行った場合の、経過時間と抵抗変化率の関係を示す図である。

[図6]基体上に本願発明の一実施例(実施例1)にかかる二層構造を有するZnO導電膜を形成した状態を示す図である。

[図7]図6に示す二層構造のZnO導電膜の上にさらに、複数層(n層)のZnO導電膜層を形成した状態を模式的に示す図である。

#### 符号の説明

- [0048] 1 第1のZnO導電膜層  
 2(2a) 第2のZnO導電膜層  
 2b, 2c 第2のZnO導電膜層の上に形成されたZnO導電膜層  
 11 基体

発明を実施するための最良の形態

[0049] 以下に本願発明の実施の形態を示して、本願発明の特徴とするところをさらに詳しく説明する。

[0050] 酸化亜鉛(ZnO)にIII族元素酸化物をドーピングして基体上に成長させた本願発明の透明導電膜において、ZnOへのドーパント(III族元素)としては、Ga、Al、Inが代表的なものである。

[0051] これらのIII族元素(III族元素酸化物)をZnOにドーブすると、2価のZnサイトが3価の陽イオンで置換されるため、余剰電子がキャリアとなってn型の導電性を示すようになる。さらにスパッタリング法、蒸着法、蒸着イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、アークプラズマ蒸着法、CVD法、ゾルゲル法などの成膜法を用いて酸素供給が化学量論比を下回るような条件で成長させると、形成される膜中に酸素欠損を生じ、電子がキャリアとなってやはりn型の導電性を示す。

したがって、III族元素をドーブしたZnOは、サイト置換起因によるドナータイプの不純物添加と、酸素欠損起因による電子発生両方を、キャリアの供給源としたn型の半導体である。

[0052] また、酸化亜鉛(ZnO)にIII族元素をドーピングした導電体において、例えば、Ga、Alをドーパントとした場合、ドーブ量と物性の関係は文献:「南 内嗣他, J. Vac. Soc. (真空), Vol. 47, No. 10, (2004)734.」で報告されており、図1, 図2に示すように、 $Ga_2O_3$ 換算でドーブ量が2~4重量%のとき(図1参照)、 $Al_2O_3$ 換算で1~3重量%のとき(図2参照)、最も低い抵抗率となる。したがって、透明導電膜としての応用を考えると、ドーブ量は、 $Ga_2O_3$ 換算で2~4重量%、 $Al_2O_3$ 換算で1~3重量%の範囲とすることが、低抵抗率のZnO膜を得るためには有利になる。

[0053] しかしながら、ドーブ量を少なくしたZnO導電膜は、耐湿試験で著しい劣化を伴うことが確認されている。

例えば、前述の文献に基づいて、トレース実験を行ったところ、図3に示すように、前述の文献のデータとほぼ同様のドーピング濃度で最も低い抵抗率を示した。

[0054] 次に、 $Ga_2O_3$ :3.5重量%ドーブZnO導電膜(以下、「GZO膜」ともいう)、 $Al_2O_3$ :0.5重量%ドーブZnO導電膜(以下、「AZO膜」ともいう)の高温高湿試験(85°C85%RH)を行った。

その結果、200時間経過後に、GZO膜において、ガラス基板上で約30%、フレキシブル基板であるPEN(ポリエチレンナフタレート)基板上で約60%の抵抗変化を確認した(図4)。

[0055] また、200時間経過後に、AZO膜において、ガラス基板上で約1200%、PEN基板上で約5400%の抵抗変化を確認した。このような抵抗変化は、実用化不可能な劣化レベルである。

[0056] そこで、ZnO導電膜の耐湿試験による抵抗劣化の原因が、酸素欠損の化学的不安定さにある可能性が高いことを考慮し、Ga, Alのドーピング濃度を前述の最低抵抗率が得られるドーピング領域に固定し、真空チャンバ内に水を意図的に導入して酸素欠損を終端する方法、基板加熱して結晶化を促進する方法などを試行したが、いずれも効果は低かった。

[0057] このような状況のもとで、耐湿性試験における抵抗の不安定性は、水分子がZnO粒界内に進入して電子をトラップすることが主たる原因であることに着目し、結晶性をできるだけ向上させ、かつ、ZnO導電膜の表面を可能な限り平らにして粒界を減らすことにより、抵抗の不安定性は解決されるのではないかと考え、ZnO導電膜層を多層構造化する方法を試みたところ、耐湿性向上に著しい効果が認められた。すなわち、この多層構造化の考え方は、従来の最低抵抗率が得られているZnO導電膜(ZnO薄膜)の下層すなわち基体の表面に形成される初期成膜層(第1のZnO導電膜)として、加熱成膜などの方法により、できるだけ結晶性の良好なZnO薄膜(ZnO導電膜)を設けることにより、上層にその良好な結晶性の情報を引き継がせ、低抵抗率かつ高配向で、耐湿性の良好なZnO導電膜を得ようとするものである。

[0058] すなわち、本願発明を実施する場合、例えば、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ が5.7重量%混合されたZnO- $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 混合焼結ターゲットを用い、成膜温度を250°Cとして40nmの厚さまでスパッタリング成膜を行って、初期成膜層である第1のZnO導電膜層( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ をドープメントとするZnO導電膜層)を形成し、この第1のZnO導電膜層上に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が3.0重量%混合されたZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 混合焼結ターゲットを用い、成膜温度を室温として360nmの厚さまで同様に成膜を行い、第2のZnO導電膜層( $\text{Al}_2\text{O}_3$ をドープメントとするZnO導電膜層)を形成することにより、著しく耐湿性および結晶性の高いZnO導電膜を

得ることができる。

なお、上述の方法により得られるZnO導電膜は、図5に示すように、200時間の耐湿試験後の抵抗変化率が2%以下と小さく、優れた耐湿性を有していることが確認されている。

[0059] 以下に、具体的な実施例を示して、本願発明の特徴とするところをさらに詳しく説明する。

### 実施例 1

[0060] 図6は、基体上に本願発明の一実施例(実施例1)にかかる導電膜を形成した状態を示す図である。

[0061] この実施例1の導電膜10は、図6に示すように、基体11の表面と接するように形成された、III族元素酸化物をドーパントとして含むZnOを主たる成分とする、透明性を有する第1のZnO導電膜層1と、第1の導電膜層1上に形成された、第1の導電膜層に含まれるIII族元素酸化物とは種類の異なるIII族元素酸化物をドーパントとして含む、透明性を有する第2のZnO導電膜層2を備えた二層構造を有する導電膜である。

[0062] なお、この実施例1では、基体11として、無アルカリガラス(コーニング1737)からなるガラス基板が用いられている。

そして、ガラス基板(基体)11の表面には、第1のZnO導電膜層1として、III族元素酸化物である $\text{Ga}_2\text{O}_3$ をドーパントとして含むZnO導電膜が形成されている。

さらに、第1のZnO導電膜層1上には、第2のZnO導電膜層2として、第1のZnO導電膜層1に含まれるIII族元素酸化物( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )とは種類の異なるIII族元素酸化物である $\text{Al}_2\text{O}_3$ をドーパントとして含むZnO導電膜が形成されている。

[0063] 次に、図6に示すような複数層構造を有する導電膜の製造方法について説明する。

。

まず、基体として無アルカリガラス(コーニング1737)からなるガラス基板を用意する。

。

そして、このガラス基板をイソプロピルアルコールおよびUV照射によって洗浄することにより清浄表面を得た。

[0064] また、スパッタリングターゲットとして、焼結密度が80%以上の、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ を35.7重量%の割合で含有する $\text{ZnO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$ 混合焼結体ターゲット( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ドープ $\text{ZnO}$ 導電膜作製のターゲット)と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を3.0重量%の割合で含有する $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 混合焼結体ターゲット( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ドープ $\text{ZnO}$ 導電膜作製のターゲット)を用意した。

そして、上記ガラス基板を成膜チャンバにセッティングし、 $5 \times 10^{-5}$ Paまで真空吸引した後、スパッタリングを行い、 $\text{ZnO}$ 導電膜の成膜を行った。

[0065] 成膜工程において、ガラス基板上に形成される一層目の $\text{ZnO}$ 導電膜層、すなわち、初期成膜層である第1の $\text{ZnO}$ 導電膜層を成膜するにあたっては、 $\text{ZnO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$ 混合焼結体ターゲットを用いて、成膜温度が $250^\circ\text{C}$ となるように加熱を行ってスパッタリング成膜を行い、ガラス基板の表面に、透明性を有する $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ドープ $\text{ZnO}$ 導電膜層(GZO膜)を40nmの膜厚となるように成膜した。

[0066] それから、第1の $\text{ZnO}$ 導電膜層の成膜工程に連続して、 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 混合焼結体ターゲットを用いて、加熱を行わない条件下で、スパッタリング成膜を行い、第1の $\text{ZnO}$ 導電膜層上に、透明性を有する $\text{Al}_2\text{O}_3$ ドープ $\text{ZnO}$ 導電膜層(AZO膜)を、360nmの膜厚となるように成膜した。

[0067] これにより、透明性を有する第1の $\text{ZnO}$ 導電膜(GZO膜)層上に、同じく透明性を有する第2の $\text{ZnO}$ 導電膜(AZO膜)層が形成された、二層構造の $\text{ZnO}$ 導電膜(以下「AZO/GZO二層構造導電膜」ともいう)を得た。

[0068] なお、上記の第1および第2の $\text{ZnO}$ 導電膜層を形成するにあたっては、スパッタガスとして高純度Arガスを、成膜チャンバ内の圧力が0.1 Paになるまで導入し、電力: $3\text{W}/\text{cm}^2$ の条件でスパッタリング成膜を行った。

[0069] AZO/GZO二層構造導電膜の設定膜厚は、第1および第2の $\text{ZnO}$ 導電膜層の合計で400nmとした。そして、形成されたAZO/GZO二層構造導電膜について、ウェットエッチングによるパターニングを行った後、触針式段差計を用いて膜厚を実測し、設定膜厚の二層構造導電膜が形成されていることを確認した。

なお、信頼性(抵抗)評価のための、全面成膜サンプルは別途作製し、4探針抵抗測定器による抵抗の測定に供した。

4探針抵抗測定器により求めた、AZO/GZO二層構造導電膜の抵抗(シート抵抗

)は、基板内平均で $18.6 \Omega / \square$ であり、抵抗率は $7.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ であった。

[0070] また、上記AZO/GZO二層構造導電膜の可視領域での光透過率は80%以上を達成した。

[0071] また、上記AZO/GZO二層構造導電膜の結晶性を調べるために、XRDで測定した $\phi$ 方向ロックンクカーブ半値幅は $4.7^\circ$  ( $\omega$ 方向ロックンクカーブ半値幅は $2.89^\circ$ )であった。

[0072] 一方、二層構造とはせずに、上記第2のZnO導電膜層の成膜条件と同じ条件(加熱しない条件)で、ガラス基板上に形成した、同じ膜厚(400 nm)の $\text{Al}_2\text{O}_3$ ドープZnO導電膜(AZO単層構造導電膜)の $\phi$ 方向ロックンクカーブ半値幅は $27.7^\circ$ であった。

[0073] AZO/GZO二層構造導電膜と、AZO単層構造導電膜の両者を比較すると、AZO単層構造導電膜に比べて、二層構造としたAZO/GZO二層構造導電膜の場合、結晶性が著しく向上しており、狙い通り、1層目の導電膜層である第1のZnO導電膜層における高結晶性の情報が、二層目の導電膜層である第2のZnO導電膜層に反映されていることが確認された。

[0074] また、AZO/GZO二層構造導電膜および、AZO単層構造導電膜について、原子間力顕微鏡(AFM(atomic force microscope))により測定した表面粗さRaは、AZO/GZO二層構造導電膜の場合、 $Ra=0.79\text{nm}$ であり、AZO単層構造導電膜の場合、 $2.10\text{nm}$ であって、AZO/GZO二層構造とすることにより、表面平坦性が大幅に向上することも確認された。

[0075] また、AZO/GZO二層構造導電膜およびAZO単層構造導電膜について耐湿性試験を行った。その結果を図5に示す。

なお、図5には、比較のため、AZO単層構造導電膜について行った耐湿試験の結果を併せて示す。

図5に示すように、AZO単層構造導電膜の場合、200時間後の抵抗変化率が約12%と大きいものに対して、AZO/GZO二層構造導電膜の場合、ガラス基板上で200時間後の抵抗変化率が約1.5%と耐湿性が著しく改善することが確認された。

[0076] なお、この実施例1では、基体であるガラス基板の表面に形成される初期成膜層と

しての第1のZnO導電膜層を、通常、最も結晶性のよい成膜を行うことができると考えられる加熱成膜の方法で形成するようにしているが、他の成膜条件、たとえば成膜時の圧力、不純物ドーピング濃度、ドーパント種、電力条件、基板バイアス電力などを最適化して最下層を形成することにより、上で述べた以上の効果を得ることも可能であると考えられる。

### 実施例 2

[0077] 上記の実施例1では、導電膜が形成される基体がガラス基板である場合について説明したが、この実施例2では、導電膜を形成すべき基体として、PEN(ポリエチレンナフタレート)からなる基板(フレキシブル基板)を用い、上記実施例1の場合と同様の方法で、基板の前処理を行った後、上記実施例1の場合と同様の条件でスパッタリングを行い、PENからなるフレキシブル基板上に、AZO/GZO二層構造導電膜およびAZO単層構造導電膜を形成した。

[0078] そして、上記実施例1の場合と同様の方法で、各導電膜の特性を評価したところ、上記実施例1の場合とほぼ同様の評価結果が得られ、PENからなるフレキシブル基板上に導電膜を形成する場合にも、AZO/GZO二層構造とした場合には、AZO単層構造とした場合に比べて、結晶性、耐湿性に優れたZnO導電膜が得られることが確認された。

### 実施例 3

[0079] 上記の実施例1では、導電膜が形成される基体がガラス基板である場合、上記実施例2では、導電膜が形成される基体がPEN基板(フレキシブル基板)である場合について説明したが、この実施例3では、導電膜が形成される基体として、PET(ポリエチレンテレフタレート)からなる基板(フレキシブル基板)を用い、上記実施例1および2の場合と同様の方法で、基板の前処理を行った後、上記実施例1の場合と同様の条件でスパッタリングを行い、PETからなるフレキシブル基板上に、AZO/GZO二層構造導電膜およびAZO単層構造導電膜を形成した。

[0080] この実施例3の場合のように、基体としてPET(ポリエチレンテレフタレート)からなるフレキシブル基板を用いた場合にも、上記実施例1および2の場合と同様に、AZO/GZO二層構造導とした場合には、AZO単層構造とした場合に比べて、結晶性、

耐湿性に優れたZnO導電膜が得られることが確認された。

これにより、汎用性のあるPET(ポリエチレンテレフタレート)からなるフレキシブル基板上にも、実用可能な導電膜を形成することが可能であることが確認された。

[0081] なお、上記の実施例では、ガラス基板、PENあるいはPETからなるフレキシブル基板上にZnO導電膜を形成する場合を例にとりて説明したが、基体の種類はこれらに限られるものではなく、さらに他の基体上にZnO導電膜を形成する場合にも本願発明を適用することが可能である。

[0082] また、上記実施例では、ドーパントとして、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  をドーパントとして用いているが、In酸化物などの他のIII族元素酸化物などをドーパントとして用いることも可能である。

[0083] また、上記実施例では、AZO/GZO二層構造の導電膜を例にとりて説明したが、この二層構造のZnO導電膜上にさらに1層、あるいは二層以上のZnO導電膜層を形成することも可能である。

[0084] なお、図7は、図6に示す二層構造のZnO導電膜2(2a)の上にさらに、複数層(2層)のZnO導電膜層2(2b, 2c)を形成した状態を模式的に示す図である。

ただし、図7のように、二層構造のZnO導電膜2(2a)の上にさらにZnO導電膜層(2b, 2c……)を形成する場合、三層目以降のZnO導電膜層(2b, 2c……)が、互いに隣接するZnO導電膜層が含有するIII族元素酸化物とは種類の異なるIII族元素酸化物をドーパントとして含有するように構成することが、結晶性が高く耐湿性に優れた透明導電膜を得る見地からは必要である。

[0085] また、上記実施例では、第1のZnO導電膜層がIII族元素酸化物( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )をドーパントとして含むものである場合を例にとりて説明したが、場合によっては、第1のZnO導電膜層として、III族元素酸化物をドーパントとして含まないZnO導電膜層を形成することも可能である。

[0086] 本願発明はさらにその他の点においても上記の各実施例に限定されるものではなく、ZnO導電膜が形成される基体の形状や構成材料の種類、III族元素の種類やドーパ量、ZnO導電膜の具体的な成膜条件などに関し、発明の範囲内において、種々の応用、変形を加えることが可能である。

### 産業上の利用可能性

[0087] 上述のように、本願発明によれば、実用可能な耐湿性と、透明導電膜として必要な特性を備え、しかも経済性に優れた、ZnO系の透明導電膜を効率よくしかも確実に製造することが可能になる。

したがって、本願発明は、フラットパネルディスプレイや太陽電池の透明電極など、種々の用途に広く適用することが可能である。

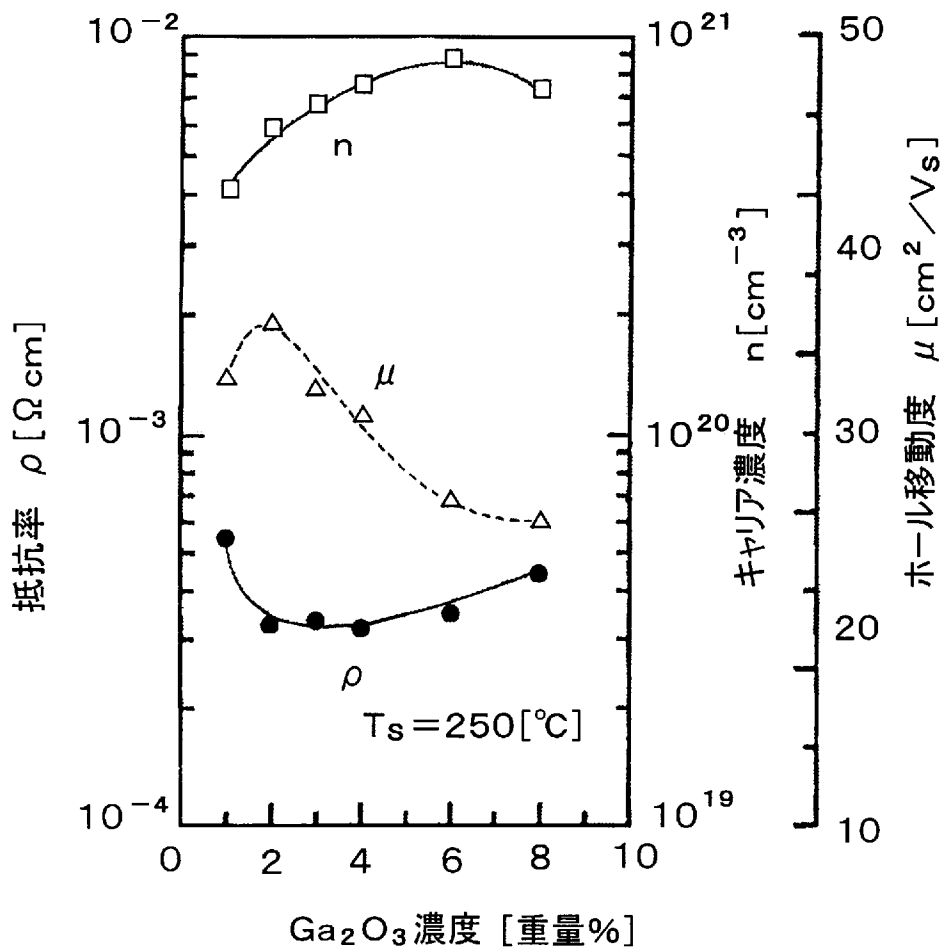
## 請求の範囲

- [1] 酸化亜鉛にIII族元素酸化物をドーピングして基体上に成長させた二層以上の導電膜層を備えた、複数層構造を有する導電膜であって、
- 基体の表面と接するように形成された、III族元素酸化物をドーパントとして含み、または含まない、ZnOを主たる成分とする第1のZnO導電膜層と、
- 前記第1の導電膜層上に形成された、前記第1の導電膜層に含まれるIII族元素酸化物とは種類の異なるIII族元素酸化物をドーパントとして含む、透明性を有する第2のZnO導電膜層と
- を備えていることを特徴とする導電膜。
- [2] 前記第2のZnO導電膜層上に、前記第2のZnO導電膜層に含まれるIII族元素酸化物とは種類の異なるIII族元素酸化物をドーパントとして含む、透明性を有する第3のZnO導電膜層を備えていることを特徴とする請求項1記載の導電膜。
- [3] 前記第2のZnO導電膜層上に、互いに隣接する導電膜層に含まれるIII族元素酸化物とは種類の異なるIII族元素酸化物をドーパントとして含む、透明性を有する二層以上のZnO導電膜層を備えていることを特徴とする請求項1記載の導電膜。
- [4] 前記第1のZnO導電膜層の膜厚が5～50nmであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の導電膜。
- [5] 前記第1のZnO導電膜層以外の、前記第2のZnO導電膜層以降のZnO導電膜層が、酸化亜鉛(ZnO)を主成分とし、III族元素酸化物を7重量%以下の割合で含有するものであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の導電膜。
- [6] ZnO(002)ロックングカーブの半値幅が $5^\circ$ 以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の導電膜。
- [7] 前記基体が、ガラス、水晶、サファイア、シリコン、炭化ケイ素、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、シクロオレフィン系ポリマーおよびポリカーボネイトからなる群より選ばれる少なくとも1種を主たる成分とするものであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の導電膜。
- [8] 前記各ZnO導電膜層が、スパッタリング法、蒸着法、蒸着イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、アークプラズマ蒸着法およびめっき法からなる群より選ば

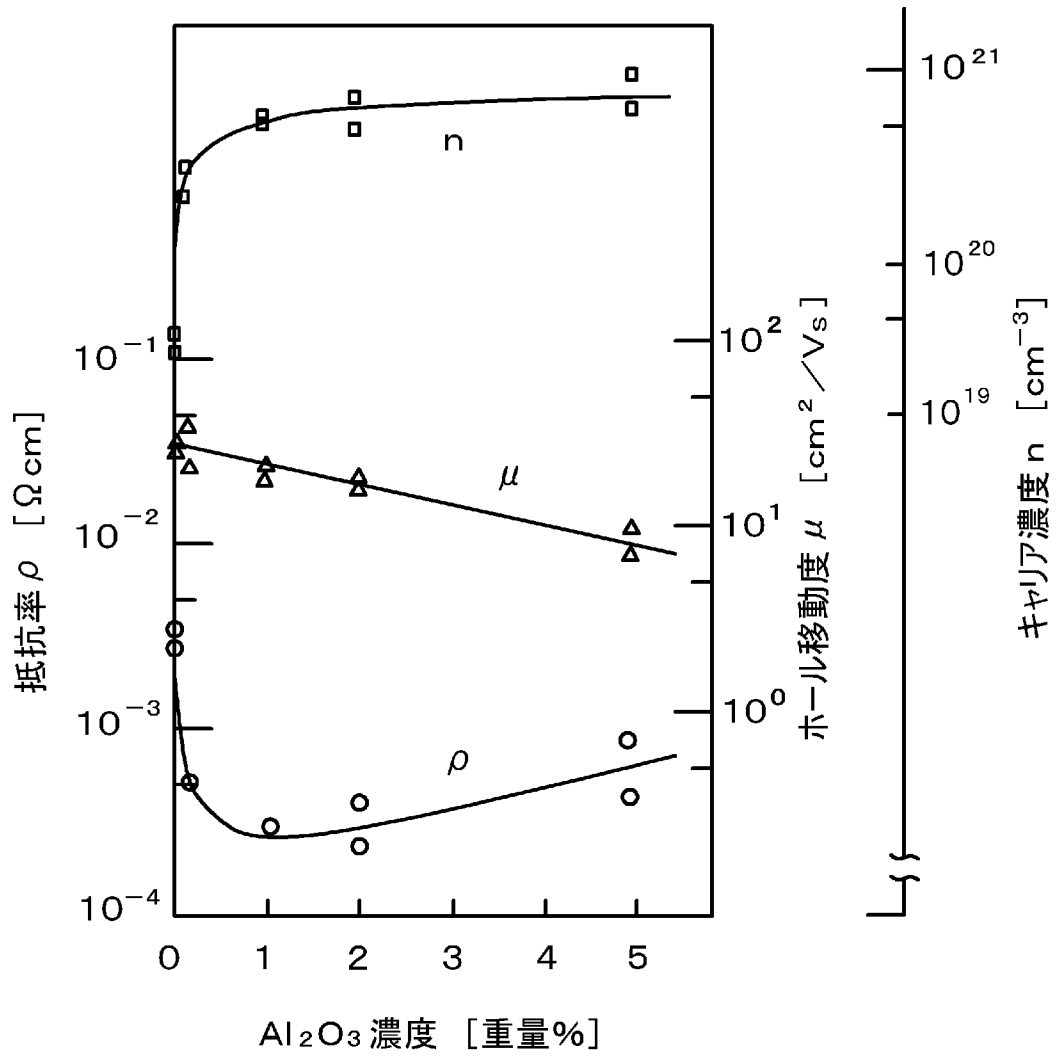
れる方法により成膜されたものであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の導電膜。

- [9] 請求項1～8のいずれかに記載の導電膜の製造方法であって、  
前記第1のZnO導電膜層を、その上に形成される前記第2のZnO導電膜層以降のZnO導電膜層の結晶性を向上させることができるように、結晶性の高いZnO導電膜層が得られる条件下で形成する工程と、  
前記第1のZnO導電膜層上に前記第2のZnO導電膜層以降のZnO導電膜層を形成する工程と  
を備えていることを特徴とする導電膜の製造方法。
- [10] 前記第1のZnO導電膜層を、スパッタリング法、蒸着法、蒸着イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、アークプラズマ蒸着法およびめっき法からなる群より選ばれる方法を用い、加熱しながら成膜を行う加熱成膜の方法により形成した後、前記第1のZnO導電膜層上に、スパッタリング法、蒸着法、蒸着イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、アークプラズマ蒸着法およびめっき法からなる群より選ばれる方法により、加熱しながら、または加熱せずに、前記第2のZnO導電膜層以降のZnO導電膜層を形成することを特徴とする請求項9記載の導電膜の製造方法。

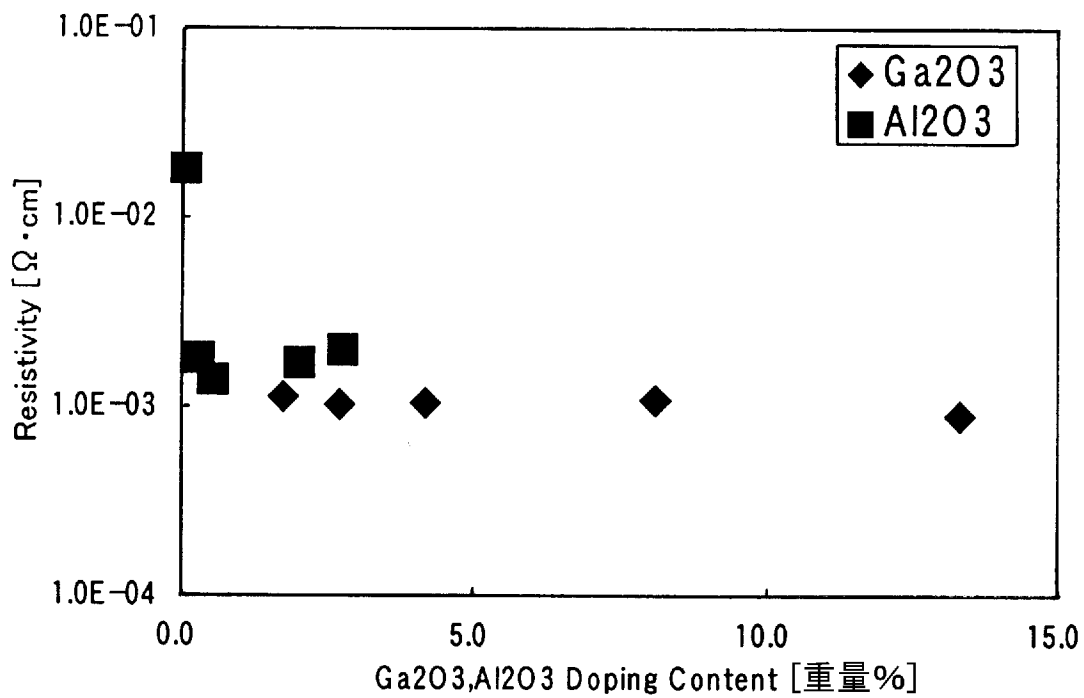
[図1]



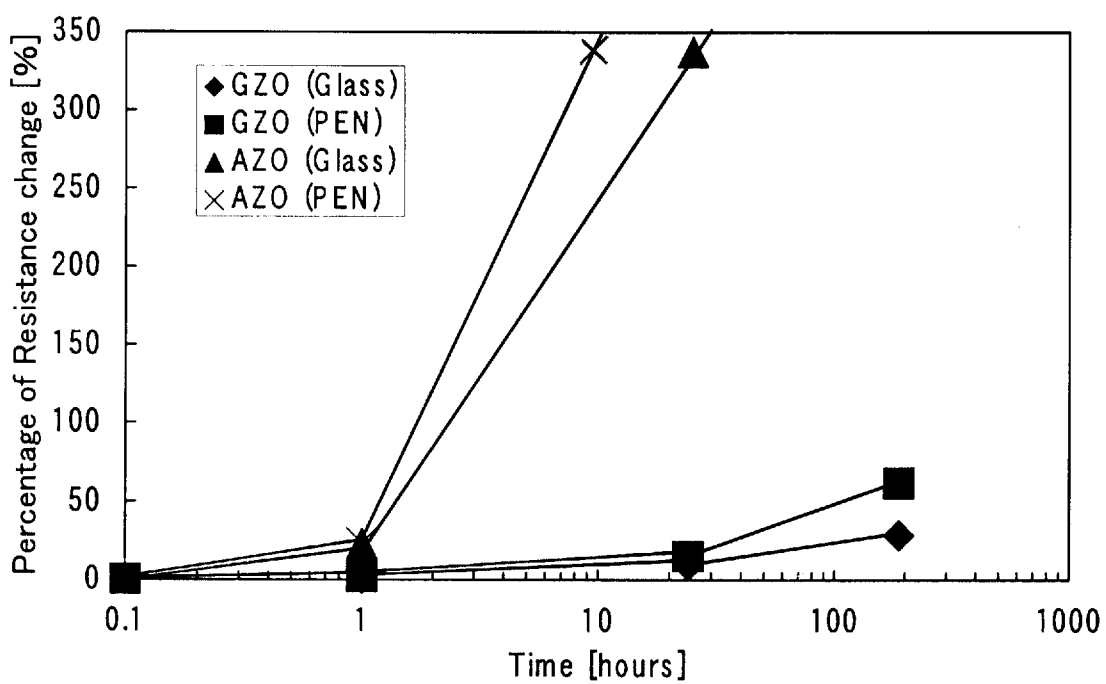
[図2]



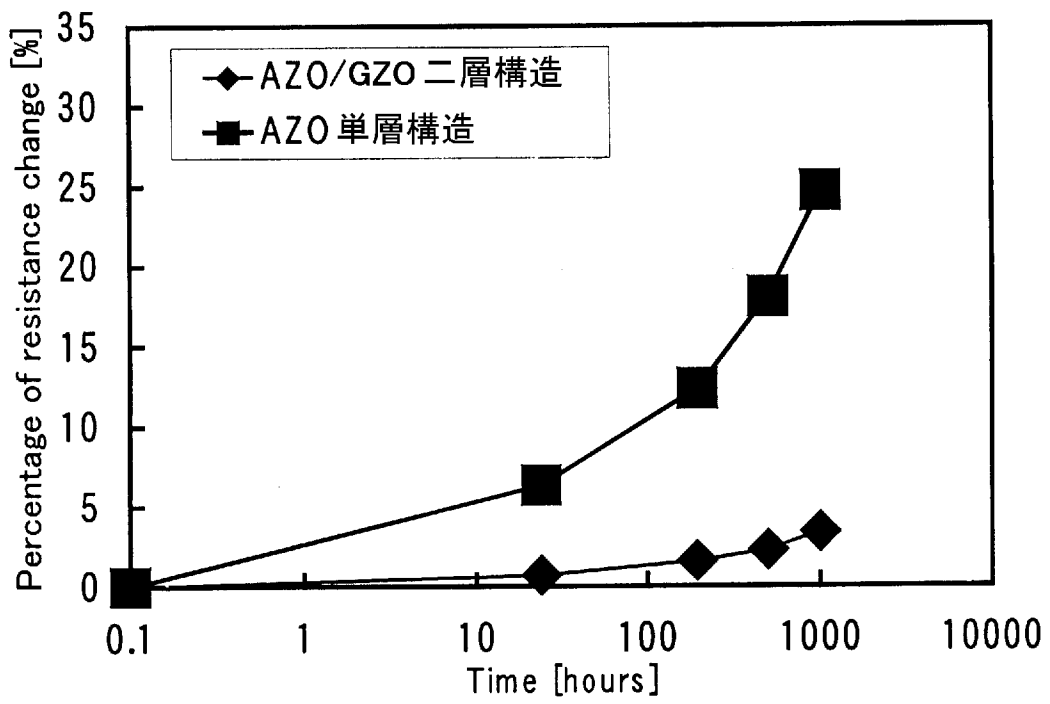
[図3]



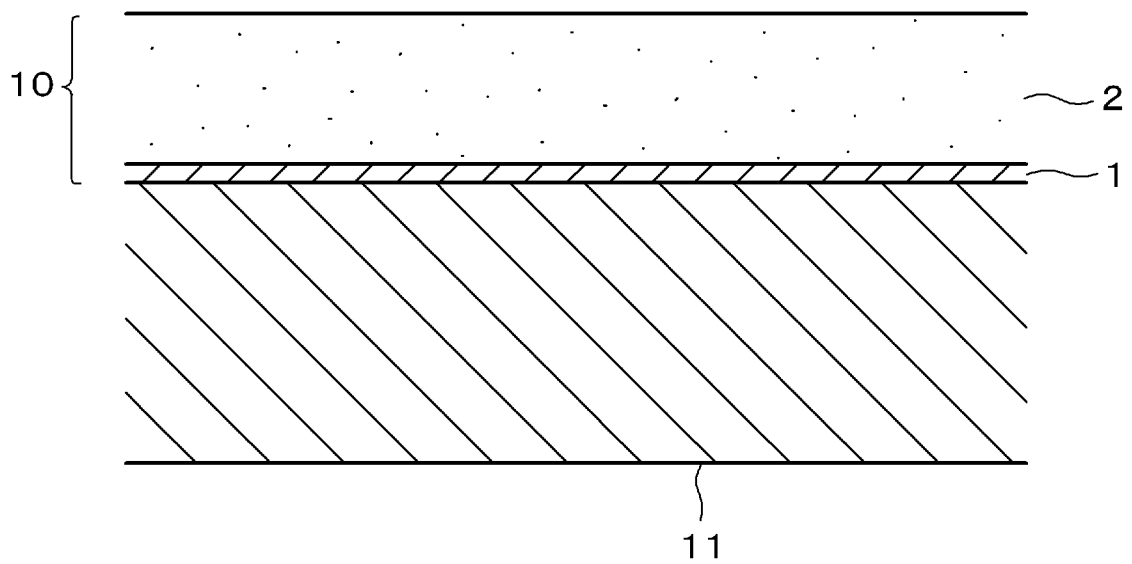
[図4]



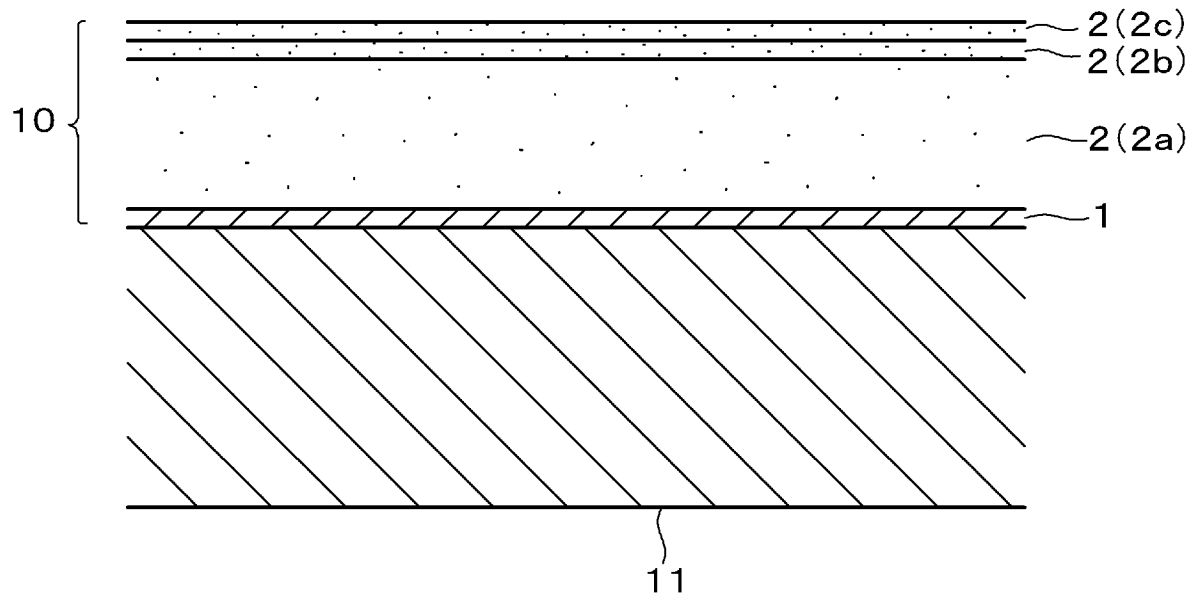
[図5]



[図6]



[図7]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2008/050806

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01B5/14(2006.01) i, C23C14/08(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)

H01B5/14, C23C14/08, H01B13/00

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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 A	JP 3-53495 A (Gunze Ltd.), 07 March, 1991 (07.03.91), Claims; page 2, lower left column, line 13 to lower right column, line 8 (Family: none)	1, 4-5, 7-8 6, 9-10 2-3
Y	JP 62-122011 A (Ricoh Co., Ltd.), 03 June, 1987 (03.06.87), Claims; page 2, upper right column, line 17 to lower left column, line 4 & DE 3639508 A1 Claims; page 1, line 65 to page 2, line 2	6

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  
21 February, 2008 (21.02.08)

Date of mailing of the international search report  
04 March, 2008 (04.03.08)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2008/050806

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-113732 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 21 April, 2000 (21.04.00), Par. No. [0013] & US 6329044 B1 Column 4, lines 43 to 45	9-10
Y	JP 8-50815 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 20 February, 1996 (20.02.96), Par. No. [0018] (Family: none)	9-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. H01B5/14(2006.01)i, C23C14/08(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. H01B5/14, C23C14/08, H01B13/00

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	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008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	J P 3-53495 A (グンゼ株式会社) 1991.03.07 特許請求の範囲、第2頁左下欄第13行-右下欄第8行 (ファミリーなし)	1,4-5,7-8
Y		6,9-10
A		2-3
Y	J P 62-122011 A (株式会社リコー) 1987.06.03 特許請求の範囲、第2頁右上欄第17行-左下欄第4行 & DE 3639508 A1 claims, 第1頁第65行-第2頁第2行	6

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 21.02.2008	国際調査報告の発送日 04.03.2008
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 前田 寛之 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 2000-113732 A (旭硝子株式会社) 2000.04.21 【0013】 & US 6329044 B1 第4欄第43-45行	9-10
Y	JP 8-50815 A (積水化学工業株式会社) 1996.02.20【0 018】(ファミリーなし)	9-10