

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-134384

(P2021-134384A)

(43) 公開日 令和3年9月13日(2021.9.13)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C23C 14/08 (2006.01)	C23C 14/08 D	4K029
C23C 14/34 (2006.01)	C23C 14/34 C	5G307
HO1B 13/00 (2006.01)	C23C 14/34 A	5G323
HO1B 5/14 (2006.01)	HO1B 13/00 503B	
	HO1B 5/14 A	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 18 頁)		

(21) 出願番号 特願2020-30951 (P2020-30951)	(71) 出願人 501241645
(22) 出願日 令和2年2月26日 (2020.2.26)	学校法人 工学院大学
特許法第30条第2項適用申請有り 令和2年1月29日 2019年度工学院大学 電機システム工学科・応用物理学科 卒論要旨集にて公開 令和2年2月3日 卒業論文発表会にて公開	東京都新宿区西新宿1丁目24番2号
	(74) 代理人 110001519
	特許業務法人太陽国際特許事務所
	(72) 発明者 相川 慎也
	東京都新宿区西新宿1丁目24番2号 学校法人工学院大学内
	(72) 発明者 大柴 海斗
	東京都新宿区西新宿1丁目24番2号 学校法人工学院大学内
	Fターム(参考) 4K029 AA09 AA24 BA45 BC09 CA06
	DC05 DC15 DC35
	5G307 FB01 FC09
	5G323 BA02 BA03 BB05 BC01

(54) 【発明の名称】 透明導電膜の形成方法、透明導電膜、導電膜付基板、及びタッチパネル

(57) 【要約】

【課題】抵抗率が低く、可視光での光線透過率が高い透明導電膜及びその形成方法、導電膜付基板、並びにタッチパネルを提供する。

【解決手段】酸化インジウム含有ターゲットと金属フッ化物含有ターゲットとを用いて共スパッタリングすることにより、F原子及び金属原子を含有する酸化インジウム透明導電膜を形成する、透明導電膜の形成方法、透明導電膜、導電膜付基板、及びタッチパネルである。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

酸化インジウム含有ターゲットと金属フッ化物含有ターゲットとを用いて共スパッタリングすることにより、F 原子及び金属原子を含有する酸化インジウム透明導電膜を形成する、透明導電膜の形成方法。

【請求項 2】

前記金属フッ化物含有ターゲットが、CaF₂含有ターゲットである請求項 1 に記載の透明導電膜の形成方法。

【請求項 3】

前記共スパッタリングを、前記酸化インジウム含有ターゲットと前記金属フッ化物含有ターゲットとを隣接配置して行う、請求項 1 又は請求項 2 に記載の透明導電膜の形成方法。

10

【請求項 4】

前記共スパッタリングを、前記酸化インジウム含有ターゲットの表面に、前記金属フッ化物含有ターゲットを載置して行う、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の透明導電膜の形成方法。

【請求項 5】

前記金属フッ化物含有ターゲットは、粒子形状を有する請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の透明導電膜の形成方法。

【請求項 6】

前記金属フッ化物含有ターゲットは、透明である請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の透明導電膜の形成方法。

20

【請求項 7】

前記金属フッ化物含有ターゲットは、モース硬度が 2 . 5 以上である請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の透明導電膜の形成方法。

【請求項 8】

酸化インジウム、F 原子及び金属原子を含有するターゲットを用いてスパッタリングすることにより、F 原子及び金属原子を含有する酸化インジウム透明導電膜を形成する、透明導電膜の形成方法。

【請求項 9】

F 原子及び金属原子を含有する酸化インジウムからなる透明導電膜。

30

【請求項 10】

前記金属原子が、カルシウム原子である請求項 9 に記載の透明導電膜。

【請求項 11】

透明基板と、請求項 9 又は請求項 10 に記載の透明導電膜と、を含む導電膜付基板。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の導電膜付基板を備えたタッチパネル。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本開示は、透明導電膜の形成方法、透明導電膜、導電膜付基板、及びタッチパネルに関する。

40

【背景技術】**【0002】**

酸化インジウム（以下、In₂O₃と称することがある。）は、透明な導電材料の母材として知られており、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、タッチパネル用センサー、太陽電池等の透明電極として用いられている。

【0003】

透明電極には、高い透明性と高い導電性が求められる。透明性及び導電性が向上された透明電極を作製する方法として、In₂O₃へカチオンドーピングを施す方法が提案され

50

ており、代表的な例としてスズ (Sn) をドーピングしたITO (Indium Tin Oxide) が知られている。ITOは、スズ (Sn) が4価のイオン状態を取ることを利用して、3価のイオン状態となるインジウム (In) のサイトの一部にSnを置換することで、余剰電荷を生成して低抵抗化するものである。ところが、キャリア密度の向上に限界があり、上記のようなドーピングでは更なる向上は期待できない。また、ITOは通常、抵抗率が 1×10^{-4} cm程度である一方、可視光での光線透過率は必ずしも充分とは言い難い。可視光域において高い透過率を有するIZO (Indium Zinc Oxide) も知られているが、薄膜にすると抵抗率が著しく大きくなる。

【0004】

他方、 In_2O_3 にフッ素 (F) をドーピングした含フッ素 In_2O_3 膜 (以下、 $In_2O_3:F$ 膜) が提案されている (例えば、非特許文献1、特許文献1参照)。

具体的には、非特許文献1では、四フッ化炭素 (CF_4) とアルゴン (Ar) の混合ガス中で In_2O_3 焼結体をスパッタリングすることにより薄膜内にFを取り込んだ $In_2O_3:F$ 膜を形成する。特許文献1では、フッ化インジウム (InF_3) 焼結体と In_2O_3 焼結体とを用いてスパッタリング法により $In_2O_3:F$ 膜を形成する。

$In_2O_3:F$ 膜は、 In_2O_3 の酸素サイト (O^{2-}) にアニオンとしてFイオン (F^-) を置換することで余剰電子が生成され、キャリア密度が、無ドーピング In_2O_3 の $3.1 \times 10^{19} cm^{-3}$ から $2.9 \times 10^{20} cm^{-3}$ に改善されることが報告されている。

【0005】

CF_4 ガスを用いない別の手段として、特開昭61-294703、特開昭62-088216、及び特開昭63-078404には、 In_2O_3 焼結体とフッ化アルミニウム (AlF_3) ペレットを共スパッタリング法により成膜し、 AlF_3 をドーピングした In_2O_3 透明導電膜が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2000-273618号公報

【特許文献2】特開昭61-294703号公報

【特許文献3】特開昭62-088216号公報

【特許文献4】特開昭63-078404号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Study on Fluorine Doped Indium Oxide Films Deposited by RF Magnetron Sputtering Yuzo SHIGESATO, Naoko SHIN, Masayuki KAMEI, P. K. SONG and Itatu YASUI Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39 (2000) pp. 6422-6426

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上記の非特許文献1及び特許文献1に記載の技術では、キャリア密度こそ改善されても、その抵抗率としては 1×10^{-3} cm程度に留まり、ITOに比べて劣る。

【0009】

また、非特許文献1では、薄膜内にFを取り込んだ $In_2O_3:F$ 膜の形成に四フッ化炭素 (CF_4) とアルゴン (Ar) の混合ガスが用いられている。しかしながら、F原子の導入に使用される CF_4 ガスは高価であるばかりか、 CF_4 ガスの使用は温室効果ガス削減という地球環境保護の観点から制限されることが望まれる。また、 CF_4 ガスに由来して膜中に混入するC原子は、抵抗率の低下を招来する一因になることが明らかになっている。

【0010】

特許文献1では、透明導電性酸化物薄膜の形成にフッ化インジウム (InF_3) 焼結体

と In_2O_3 焼結体とが用いられている。しかしながら、使用される InF_3 は粉末状であるため、焼結体形成時に酸化され、結果、フッ素が脱離し、十分なフッ素量を供給し得ず、所望とするドーピング効果を期待できない課題がある。

【0011】

一方、特許文献2～4の AlF_3 をドーブした In_2O_3 透明導電膜は、可視光に対する透過率が85%であり、面抵抗が400 / であるため、光学特性及び電気特性がITOよりも劣り、ITOの代替材料としては期待できない。また、 AlF_3 も粉末状であるため、上記 InF_3 と同様の課題を有している。

【0012】

本開示は、上記に鑑みてなされたものである。

10

本開示の一実施形態が解決しようとする課題は、抵抗率が低く、可視光での光線透過率が高い透明導電膜が形成される透明導電膜の形成方法を提供することにある。

本開示の他の実施形態が解決しようとする課題は、抵抗率が低く、可視光での光線透過率が高い透明導電膜及び導電膜付基板を提供することにある。

本開示の他の実施形態が解決しようとする課題は、表示特性に優れたタッチパネルを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

課題を解決するための具体的手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 酸化インジウム含有ターゲットと金属フッ化物含有ターゲットとを用いて共スパッタリングすることにより、F原子及び金属原子を含有する酸化インジウム透明導電膜を形成する、透明導電膜の形成方法である。

20

【0014】

<2> 前記金属フッ化物含有ターゲットが、 CaF_2 含有ターゲットである前記<1>に記載の透明導電膜の形成方法である。

【0015】

<3> 前記共スパッタリングを、前記酸化インジウム含有ターゲットと前記金属フッ化物含有ターゲットとを隣接配置して行う、前記<1>又は前記<2>に記載の透明導電膜の形成方法である。

【0016】

<4> 前記共スパッタリングを、前記酸化インジウム含有ターゲットの表面に、前記金属フッ化物含有ターゲットを載置して行う、前記<1>～前記<3>のいずれか1つに記載の透明導電膜の形成方法である。

30

【0017】

<5> 前記金属フッ化物含有ターゲットは、粒子形状を有する前記<1>～前記<4>のいずれか1つに記載の透明導電膜の形成方法である。

【0018】

<6> 前記金属フッ化物含有ターゲットは、透明である前記<1>～前記<5>のいずれか1つに記載の透明導電膜の形成方法である。

【0019】

<7> 前記金属フッ化物含有ターゲットは、モース硬度が2.5以上である前記<1>～前記<6>のいずれか1つに記載の透明導電膜の形成方法である。

40

【0020】

<8> 酸化インジウム、F原子及び金属原子を含有するターゲットを用いてスパッタリングすることにより、F原子及び金属原子を含有する酸化インジウム透明導電膜を形成する、透明導電膜の形成方法である。

【0021】

<9> F原子及び金属原子を含有する酸化インジウムからなる透明導電膜である。

【0022】

<10> 前記金属原子が、カルシウム原子である前記<9>に記載の透明導電膜であ

50

る。

< 1 1 > 透明基板と、前記< 9 >又は前記< 1 0 >に記載の透明導電膜と、を含む導電膜付基板である。

< 1 2 > 前記< 1 1 >に記載の導電膜付基板を備えたタッチパネルである。

【発明の効果】

【0023】

本開示の一実施形態によれば、抵抗率が低く、可視光での光線透過率が高い透明導電膜が形成される透明導電膜の形成方法が提供される。

本開示の他の実施形態によれば、抵抗率が低く、可視光での光線透過率が高い透明導電膜及び導電膜付基板が提供される。

10

本開示の他の実施形態によれば、表示特性に優れたタッチパネルが提供される。

【0024】

可視光とは、波長380nm～750nmの範囲の光のことを指す。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】実施例1の共スパッタリング時における In_2O_3 ターゲットとペレット状 CaF_2 ターゲットとの位置関係を説明するための概略図である。

【図2】実施例1における $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ 透明導電膜の成膜時及び In_2O_3 導電膜の成膜時における酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。

【図3】実施例1で作製した $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ 透明導電膜及び In_2O_3 導電膜の紫外可視光領域における透過スペクトルを対比して示すグラフである。

20

【図4】実施例1で作製した $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ 透明導電膜のX線回折スペクトルである。

【図5】実施例1で作製した $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ 透明導電膜の構成原子比を示すグラフである。

【図6】本開示のタッチパネルの一例を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下において、本開示の内容について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本開示の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本開示はそのような実施態様に限定されるものではない。

30

【0027】

本開示において、数値範囲を示す「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

本開示において段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

【0028】

本明細書において、組成物中の各成分の量について言及する場合、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する複数の成分の合計量を意味する。

40

【0029】

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

【0030】

なお、本開示において、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

【0031】

本開示において、「透明」とは、可視光の光線透過率が10%以上である性状をいう。

【0032】

50

< 透明導電膜及びその形成方法 >

本開示の透明導電膜の形成方法は、酸化インジウム (In_2O_3) 透明導電膜を形成するための工程を含む方法であり、 In_2O_3 含有ターゲットと金属フッ化物含有ターゲットとを用いて共スパッタリングする態様、又は In_2O_3 、F原子及び金属原子を含有するターゲットを用いてスパッタリングする態様のいずれでもよい。

【0033】

本開示の第1の態様の透明導電膜の形成方法は、酸化インジウム (In_2O_3) 含有ターゲットと金属フッ化物含有ターゲットとを用いて共スパッタリングすることにより、F (フッ素) 原子及び金属原子を含有する酸化インジウム (In_2O_3) 透明導電膜を形成する工程 (以下、 In_2O_3 膜形成工程1ともいう。) を有している。

10

【0034】

本開示の第2の態様の透明導電膜の形成方法は、酸化インジウム (In_2O_3)、F原子及び金属原子を含有するターゲットを用いてスパッタリングすることにより、F (フッ素) 原子及び金属原子を含有する酸化インジウム (In_2O_3) 透明導電膜を形成する工程 (以下、 In_2O_3 膜形成工程2ともいう。) を有している。

【0035】

本開示では、 In_2O_3 膜形成工程1及び In_2O_3 膜形成工程2を総じて、単に「 In_2O_3 膜形成工程」とも称する。

本開示の透明導電膜の形成方法は、 In_2O_3 膜形成工程に加え、必要に応じて、更に他の工程を有していてもよい。

20

【0036】

本開示の第1の態様の透明導電膜の形成方法では、複数の焼結体ターゲットを用いて共スパッタリング法により透明導電膜を形成する。ターゲットの1つは In_2O_3 含有ターゲットであり、ターゲットの他の1つは、ドーパントを導入するための金属フッ化物含有ターゲットである。本開示では、導電膜の組成又は所望の特性等に応じて、 In_2O_3 含有ターゲット及び金属フッ化物含有ターゲット以外の他のターゲットを更に用いることもできる。

【0037】

本開示における In_2O_3 膜形成工程1は、 In_2O_3 含有ターゲットと金属フッ化物含有ターゲットとを用いて共スパッタリングすることで、 In_2O_3 膜内にF原子及び金属原子を取り込んだ、F及び金属ドーパント In_2O_3 透明導電膜を容易に形成することができ、かつ、形成されたF及び金属ドーパント In_2O_3 透明導電膜は、既述の特許文献又は非特許文献に記載された従来の In_2O_3 膜及びITO膜に比べ、導電率が高く (即ち、低抵抗率)、かつ、可視光域における光線透過率が高い。

30

また、本開示における In_2O_3 膜形成工程2は、F原子及び金属原子が含まれる In_2O_3 含有ターゲットを用いてスパッタリングすることで、 In_2O_3 膜内にF原子及び金属原子を取り込んだ、F及び金属ドーパント In_2O_3 透明導電膜を容易に形成することができる。 In_2O_3 膜形成工程2によっても、形成されたF及び金属ドーパント In_2O_3 透明導電膜は、既述の特許文献又は非特許文献に記載された従来の In_2O_3 膜及びITO膜に比べ、導電率が高く (即ち、低抵抗率)、かつ、可視光域における光線透過率が高い。

40

【0038】

In_2O_3 含有ターゲットは、 In_2O_3 を主成分として含有するターゲットであればよく、 In_2O_3 からなる In_2O_3 ターゲット、及び In_2O_3 を主成分に含み、 In_2O_3 以外の元素を更に含有するターゲットのいずれをも包含するものである。

「 In_2O_3 を主成分として含有する」とは、ターゲット中の全原子中に占める In_2O_3 の比率が90質量%以上であることをいい、好ましくは95質量%以上であり、より好ましくは99質量%以上である。

【0039】

金属フッ化物含有ターゲットは、金属フッ化物 (例: CaF_2) を主成分として含有す

50

るターゲットであればよく、金属フッ化物からなる金属フッ化物ターゲット（例： CaF_2 ターゲット）、及び金属フッ化物（例： CaF_2 ）を主成分に含み、金属フッ化物（例： CaF_2 ）以外の元素を更に含有するターゲットのいずれをも包含するものである。

「金属フッ化物を主成分として含有する」とは、ターゲット中の全原子中に占める金属フッ化物（例： CaF_2 ）の比率が95質量%以上であることをいい、好ましくは99質量%以上であり、より好ましくは99.5質量%以上である。

【0040】

本開示における In_2O_3 膜形成工程は、透明導電膜の母材として酸化インジウムが用いられる。酸化インジウムを用いる理由は、大気雰囲気下での熱処理でも透明導電膜としての性能を著しく損なわない特徴を持つためである。

10

【0041】

ドーパントとしては、大気中で安定に固体として存在でき、かつ、透明な金属フッ化物を用いる。

金属フッ化物の金属原子としては、アルカリ土類金属（例：カルシウム（ Ca ）、マグネシウム（ Mg ）等）；アルミニウム（ Al ）等の典型金属原子などが挙げられる。

金属フッ化物としては、 CaF_2 、 MgF_2 、 AlF_3 等が挙げられる。中でも、透明な膜を与える点で、アルカリ土類金属のフッ化物が好ましく、 CaF_2 がより好ましい。

金属フッ化物含有ターゲットは、透明な膜を与える点で、 CaF_2 ターゲット等の CaF_2 含有ターゲットを好適に用いることができる。

【0042】

金属フッ化物含有ターゲットは、モース硬度が2.5以上であることが好ましい。モース硬度が2.5以上であると、高硬度の透明導電膜を形成しやすい点で有利である。金属フッ化物含有ターゲットのモース硬度としては、上記と同様の理由から、4以上がより好ましい。

20

【0043】

また、金属フッ化物含有ターゲットは、透明であることが好ましい。

金属フッ化物含有ターゲットは、透明性に優れる観点からも、 CaF_2 含有ターゲットが好ましい。

【0044】

金属フッ化物含有ターゲットは、 In_2O_3 含有ターゲットと同様の形状を有してもよい。また、金属フッ化物含有ターゲットは、粒子形状（粉末等の粉状物；粒（grain）、ペレット、タブレット等の粒状物など）を有してもよい。

30

【0045】

本開示では、 In_2O_3 含有ターゲットに比べてサイズの小さい金属フッ化物含有ターゲットを用いてもよい。この場合、 In_2O_3 含有ターゲット上に金属フッ化物含有ターゲットを配置してもよい。 In_2O_3 含有ターゲット上に金属フッ化物含有ターゲットを配置する場合、例えば図1に示すように、 In_2O_3 含有ターゲットの円形表面の線対称となる位置に、 In_2O_3 含有ターゲットに比べてサイズの小さい2個の金属フッ化物含有ターゲットを載置してもよい。また、 In_2O_3 含有ターゲットに比べてサイズの小さい3個以上の金属フッ化物含有ターゲットを、 In_2O_3 含有ターゲットの円形表面の円周方向に沿って等間隔となる位置に載置してもよい。

40

【0046】

本開示の透明導電膜は、 In_2O_3 にフッ素（ F ）原子及び金属原子をドーピングし得る方法であればいずれの方法で形成されたものでもよく、本開示の透明導電膜の形成方法により最も好適に形成することができる。

【0047】

In_2O_3 膜形成工程における（共）スパッタリング法による成膜は、 In_2O_3 透明導電膜に F 原子及び金属原子を導入することができる方法であれば、任意の方法を選択することができる。例えば以下の方法が挙げられる。

（1） In_2O_3 ターゲットと、 In_2O_3 ターゲットと同サイズの金属フッ化物ター

50

ゲットと、を用いて同時にスパッタリングすることにより成膜する方法

(2) In_2O_3 ターゲットの上に粒子形状の適量の金属フッ化物ターゲットを配置してスパッタリングすることにより成膜する方法

(3) 粒子形状の In_2O_3 と、粒子形状の金属フッ化物と、を混合して成形された混合焼結体ターゲットを用いてスパッタリングすることにより成膜する方法

(4) In_2O_3 中に金属フッ化物を混合した混合物を成形した金属及び F ドープ In_2O_3 焼結体ターゲットを用いてスパッタリングすることにより成膜する方法

【0048】

なお、上記 In_2O_3 ターゲットは、 In_2O_3 からなるターゲット（不純物を含んでもよい）であり、酸化インジウム含有ターゲットの一例である。上記金属フッ化物ターゲットは、金属フッ化物からなるターゲット（不純物を含んでもよい）であり、金属フッ化物含有ターゲットの一例である。

10

【0049】

上記のうち、(1)の方法として、例えば、共スパッタリングを、酸化インジウム含有ターゲットと金属フッ化物含有ターゲットとを隣接配置して行うことが好ましい態様の1つである。また、(2)の方法として、共スパッタリングを、酸化インジウム含有ターゲットの表面に粒子形状の金属フッ化物含有ターゲットを載置して行うことが好ましい態様の1つである。

【0050】

透明導電膜の原料となる金属及び F ドープ In_2O_3 の製造方法の一例を示す。

20

即ち、酸化インジウムと金属フッ化物とを混合して混合物を得る混合工程と、得られた混合物を成形して成形体を得る成形工程と、得られた成形体を、焼結して金属及び F ドープ酸化インジウムの酸化物焼結体を得る焼成工程と、を有する方法が挙げられる。

【0051】

混合工程は、母材となる In_2O_3 に、ドーパントとなる金属フッ化物を混合する工程である。金属フッ化物の混合は、金属及び F ドープ In_2O_3 に対する金属原子及び F 原子の比率（原子%）として、例えば、0.1原子%～15原子%となる量を秤量して行うことができる。

混合工程で用いる、酸化インジウムと金属フッ化物は、粉末状であることが好ましい。なお、これらの平均粒径は特に限定されるものではなく、公知の平均粒径を有するものを用いればよい。酸化インジウムと金属フッ化物との混合方法は特に限定されない。湿式混合及び乾式混合のいずれでもよい。

30

【0052】

成膜時の圧力は、特に制限はなく、0.1 Pa～1.0 Pa の範囲が好ましい。

【0053】

成膜時のスパッタパワーは、特に制限はなく、25 W（ワット）～150 W の範囲が好ましい。

【0054】

成膜時に導入するガスとしては、アルゴン等の希ガス、酸素が好適である。チャンバー内の酸素の含有割合は、例えば酸素の流量及びアルゴンの流量の流量比によって調整できる。そして、成膜時の酸素分圧としては、0.5 mPa～4 mPa の範囲が好ましく、1 mPa～3.5 mPa の範囲がより好ましい。

40

【0055】

成膜時間は、特に制限はなく、所望の膜厚に応じて適宜選択することができる。

【0056】

成膜時のガスは、特に制限されるものではないが、Ar ガス及び O_2 ガスの流量を用いて計算される下記の導入比が0%～1%の範囲となることが好ましい。

$$\text{導入比}(\%) = \text{O}_2 / (\text{Ar} + \text{O}_2) \times 100$$

【0057】

成膜後には、透明導電膜を熱処理に供してもよい。透明導電膜は、熱処理を施さない状

50

態でも特性に支障を来たすものではない。透明導電膜を熱処理に供することで、結晶化することができる。

透明導電膜に熱処理を施す場合、熱処理条件は以下の範囲が好ましい。

熱処理温度は、100 ~ 300 の範囲が好ましい。

熱処理時の雰囲気は、大気、酸素雰囲気、窒素雰囲気、Ar / H₂の混合ガス雰囲気、真空等とすることができる。

【0058】

本開示の透明導電膜は、ドーパントとしてフッ素（F）原子及び金属原子を含有する酸化インジウム（In₂O₃）からなるIn₂O₃透明導電膜である。金属原子の詳細については既述の通りである。

10

【0059】

ドーパントとして金属フッ化物を導入するに際し、形成されるIn₂O₃透明導電膜における金属原子及びF原子の導入量は、金属原子の種類にもよるが、以下の範囲とすることができる。

【0060】

金属フッ化物をドーピングしたIn₂O₃透明導電膜中における金属原子の導入量としては、0.1原子% ~ 5原子%が好ましく、0.3原子% ~ 1原子%がより好ましく、0.4原子% ~ 0.6原子%が更に好ましい。

【0061】

また、金属フッ化物をドーピングしたIn₂O₃透明導電膜中におけるF原子の導入量としては、0.1原子% ~ 10原子%が好ましく、1原子% ~ 5原子%がより好ましく、1.5原子% ~ 3.5原子%が更に好ましく、2原子% ~ 3原子%が特に好ましい。

20

【0062】

透明導電膜を構成する原子組成は、エネルギー分散型X線分析装置を用い、エネルギー分散X線分析（EDX）により解析、把握することができる。

【0063】

なお、In₂O₃透明導電膜中の原子の導入量（含有量；単位：原子%）は、ターゲット中の各成分の質量比から換算して求められるものである。

【0064】

透明導電膜の膜厚は、特に制限はなく、透明導電膜として用いる都合上、50nm ~ 300nmの範囲が好ましく、60nm ~ 200nmの範囲がより好ましい。

30

膜厚は、触針式段差計を用いて測定される値である。

【0065】

本開示の透明導電膜の抵抗率（ ρ ）は、値が低いほど好ましく、 5×10^{-4} cm以下がより好ましく、 2×10^{-4} cm以下が更に好ましく、 1.7×10^{-4} cm以下が特に好ましく、 1×10^{-5} cm以下が特に好ましい。

透明導電膜の抵抗率（ ρ ）は、四探針抵抗測定器にて測定したシート抵抗値（R_{sq}）、及び接触式段差計で測定した膜厚t（nm）に基づいて下記式から求められる。膜厚は、後述する方法で測定される値である。

$$\text{抵抗率} = R_{sq} \times t$$

40

【0066】

本開示の透明導電膜の平均透過率は、値が高いほど好ましく、85%以上であることがより好ましい。

平均透過率は、紫外可視分光光度計を用い、波長550nmの可視光を透明導電膜に照射して入射光量に対する出射光量の比から求められる。

【0067】

本開示の透明導電膜は、結晶化された膜でもよいし、アモルファス質の膜でもよい。

透明導電膜がアモルファス質であることの確認は、例えば、対象となる透明導電膜をX線回折装置（XRD装置）で分析し、X線回折スペクトルから結晶構造を示す特有の回折ピークが検出されていないことが確認される場合、透明導電膜がアモルファス質であると

50

判断する。このとき、透明導電膜の支持基板として結晶性を持つ材料が使われていると材料の結晶構造を検出することがあるため、支持基板としてはガラス等のアモルファス質である基板が適している。

【0068】

本開示の透明導電膜は、フッ素供給源として高価な CF_4 ガスを用いる必要がないので、製造コスト面で有利である。また、金属フッ化物として例えば CaF_2 を用いることにより、 CaF_2 由来のFを取り込んだ $In_2O_3:F$ 透明導電膜を容易に形成することができ、 CaF_2 の高い透明性により光透過率の高い透明導電膜を形成することができる。

また、本開示の透明導電膜では、導電性及び透明性に優れた透明導電膜を、特別な構造を設けて形成する必要性もない。例えば積層構造による透明性の向上（特開昭63-086207号、特開平10-206602号、特開2004-152727号等の各公報）、及び金属細線の付加による導電率の向上（特開2015-5495号公報等）などを考慮して付加材料を設ける必要がなく、簡易な構造とすることができる。これにより、従来のITOの成膜工程をそのまま適用することが可能であり、原料の置き換えにより透明導電膜の高性能化を実現できる。

【0069】

<導電膜付基板>

本開示の導電膜付基板は、透明基板と、既述の本開示の透明導電膜と、を含む。本開示の導電膜付基板は、既述の本開示の透明導電膜を含むので、電気的な抵抗率が低く導電性に優れ、かつ、可視光域における光線透過率が高く透明性に優れている。

【0070】

本開示の透明導電膜の詳細については、既述の通りであるので、ここでの説明を省略する。

【0071】

(透明基板)

透明基板は、特に限定されず、例えば、ガラス基板及びプラスチック基板が挙げられる。例えば、ガラス基板として、石英ガラス、ソーダガラス、ホウ珪酸ガラスなどが挙げられる。プラスチック基板として、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）などのポリエステル樹脂；ノルボルネンなどのシクロオレフィン系樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリアミド樹脂などが挙げられる。

ガラス基板及びプラスチック基板の他、サファイヤ基板、セラミック基板も挙げることができる。

【0072】

以下に、本開示の導電膜付基板の製造方法の一例として、透明導電膜が CaF_2 ドーブ In_2O_3 である場合を例に挙げて説明する。

【0073】

まず、表面を洗浄した透明基板を準備する。

次に、 In_2O_3 （酸化物焼結体）含有ターゲットと CaF_2 含有ターゲットを準備し、洗浄した透明基板と、 In_2O_3 （酸化物焼結体）含有ターゲット及び CaF_2 含有ターゲットと、をスパッタリング装置のチャンバー内に導入する。その後、スパッタリング装置のチャンバー内から排気されて真空状態を形成する。目的とする真空度（例えば、 10^{-5} Pa以上 10^{-3} Pa以下）に達したらガスを導入する。導入するガスとしては、アルゴン等の希ガスを用いることができる。希ガスと共に酸素も導入することが好ましい。チャンパー内に導入する希ガス（例えばアルゴン）と酸素とは、それぞれのガスを導入して混合ガスとしてもよく、希ガスと酸素とを予め混合した混合ガスを導入してもよい。例えば、希ガスとしてアルゴン（Ar）を導入し、さらに酸素（ O_2 ）を導入して本開示の透明導電膜を成膜する場合には、チャンパー内の酸素の割合（体積%）は、アルゴン及び酸素の合計（体積）に対して、例えば0.1体積%～20体積%とすることが望ましい。

。

10

20

30

40

50

チャンパー内の酸素の割合は、酸素の流量及びアルゴンの流量の流量比によって調整できる。また、予め混合する酸素とアルゴンとの濃度比によって調整することもできる。

【0074】

なお、膜質の改善や導電率の向上のために、アルゴンと酸素との混合ガスに加えて、水素ガス又は窒素ガスを、アルゴン及び酸素の混合ガスとともに加えてもよい。

アルゴンと酸素の混合ガス（必要に応じて、水素ガス又は窒素ガス）が導入され、チャンパー内の圧力が安定したら、プラズマを発生させるために、電力（例えば、50W以上400W以下）を印加する。ターゲット表面が清浄になるまでプリスパッタを行ってもよい。プリスパッタリング終了後、シャッターが開かれ、スパッタリングが開始される。目的とする膜厚となったらシャッターを閉じ、成膜が完了する。成膜するときの温度は、室温（例えば、25）でもよく、必要に応じて、基板を加熱（例えば、室温から300以下までの範囲）してもよい。

10

【0075】

上記工程により、透明基板上に、Ca原子及びF原子を含む酸化インジウムの透明導電膜が形成された導電膜付基板が得られる。

【0076】

上記工程で得られた導電膜付基板は、必要に応じて、熱処理を行ってもよい。熱処理によって、水分が除去されることで、透明導電膜としての安定性が高くなる傾向がある。透明導電膜にパターンを形成する場合には、従来の弱酸を用いたパターン形成方法が容易に採用できる点で、熱処理を行った場合であっても、アモルファス質の状態とすることが好ましい。

20

なお、熱処理を行うときの熱処理の条件は、目的とする特性（例えば、結晶化の程度など）に応じて行えばよい。例えば、透明導電膜を結晶化させる場合は、熱処理の温度条件は高温であるほうが好ましい。また、熱処理は、例えば、大気中で、公知の熱処理炉を用いて施せばよい。

【0077】

次に、パターン状に形成された透明導電膜を有する導電膜付基板について、その製造方法と共に説明する。パターン化透明導電膜を有する導電膜付基板は、例えば、一般的に知られるフォトリソグラフィープロセスによって得ることが可能である。フォトリソグラフィープロセスとは、フォトレジスト塗布及び乾燥、露光、現像、エッチング、レジスト剥離を行うプロセスである。

30

【0078】

以下、本開示の導電膜付基板の製造方法の一例として、透明導電膜がCa及びFドープ酸化インジウム膜である場合を例に挙げて説明する。

【0079】

透明基板は、前述の透明基板と同様の基板が挙げられる。また、透明導電膜形成工程までは、前述の導電膜付基板とその製造方法で説明した方法と同様の工程である。

【0080】

前述の導電膜付基板の製造方法の工程で得られた、透明基板上の透明導電膜はアモルファス質の特性を有することがある。アモルファス質の透明導電膜は、例えば、従来のシュウ酸を含む水溶液等の弱酸によって容易にエッチングできる。

40

【0081】

以下、エッチングによるパターン加工を施してパターン状に形成した透明導電膜（パターン化透明導電膜）について説明する。エッチングは、溶液内で行うウェットエッチングと、真空チャンパー内にガスを導入して行われるドライエッチングとに大別される。

パターン状の透明導電膜を形成するエッチング方法としては、ウェットエッチング及びドライエッチングが挙げられる。いずれのエッチング方法を採用しても、透明導電膜にパターンを形成することが可能である。

これらの中でも、エッチング方法としては、従来、大面積パネル用途として工業製品の製造工程で用いられている、弱酸によるウェットエッチングが好適である。ウェットエッ

50

チングを適用する場合、レジストとしては、ポジ型レジスト及びネガ型レジストのいずれでもよい。

なお、シュウ酸を含む弱酸のエッチング液（シュウ酸系エッチャント）を用いた場合、エッチング後も下地（例えば、透明基板など）にダメージを与えることが抑制されるため好適である。

【0082】

次に、弱酸によるウェットエッチングについて説明する。

まず、透明基板上に形成されたホウ素を含む酸化インジウムの透明導電膜が形成された導電膜付基板を準備する。そして、この透明導電膜上に、スピンコート又はスプレーコートなど公知の塗布法によりフォトレジスト膜を形成する。フォトレジスト膜用塗布液を塗布後に焼成し、溶媒を揮発させる。その後、予め定められたパターンが反転されたマスク越しに、紫外線を露光し、レジストを感光させた後、レジストに適した現像液にてパターン現像する。次に、オープンなどでバイクして水分を飛ばした後、シュウ酸を含む弱酸のエッチング液に浸して不要な部分を溶解させる。その後、専用のレジスト剥離液にてレジストを除去し、不要な水分を飛ばすことで、パターン状に形成された透明導電膜が得られる。

10

【0083】

フォトレジスト膜用塗布液は、公知の塗布液を用いればよい。また、紫外線を露光する装置、紫外線の照射量は、公知の装置及び公知の照射条件を採用すればよい。

また、パターンの形状は特に限定されない。ダイヤモンド（菱）型、三角型、四角型等、目的とするパターン形状に応じて決定すればよい。

20

【0084】

上記工程により、透明基板上に、パターン状に形成されたCa及びFドープIn₂O₃透明導電膜が形成された導電膜付基板が得られる。

【0085】

上記工程で得られたパターン化透明導電膜が形成された導電膜付基板は、必要に応じて、熱処理を行ってもよい。熱処理を行うときの熱処理の条件は、目的とする特性（例えば、結晶化の程度など）に応じて行えばよい。

【0086】

このようなパターン形成法により、透明導電膜に、複雑な2次元パターンを形成することが可能である。また、シュウ酸を含む水溶液等の弱酸で容易にエッチングできるため、透明導電膜以外の他材料で構成される構造物、デバイスとの選択比を高くできる。特に、タッチパネルセンサーの製造への適用は有用である。

30

【0087】

また、上記工程によれば、導電性及び透明性に優れる透明導電膜を、例えば積層構造による透明性の向上（例えば、特開2010-086684号公報を参照）又は金属細線付加による導電率の向上（例えば、特開2015-005495号公報を参照）など、特別な構造を採用しなくてもよく、追加材料を用いなくてもよい。このため、従来ITO成膜工程をそのまま活用することが可能であり、ターゲットを置き換えるのみで、基板上に高性能の透明導電膜（又はパターン化透明導電膜）が実現され得る。

40

【0088】

<タッチパネル>

本開示のタッチパネルは、既述の本開示の導電膜付基板を備えている。本開示の導電膜付基板は、種々の方式のタッチパネルのタッチセンサーに適用可能である。例えば、タッチパネルとしては、投影型静電容量式のタッチパネル、表面型静電容量方式タッチパネル、抵抗膜式タッチパネルなどが挙げられる。

【0089】

本開示の透明導電膜付き基板が適用されるタッチパネルの一例について、図を参照して説明する。図6は、本開示の透明導電膜を用いたタッチパネルの断面構造の一例を示す図である。

50

【 0 0 9 0 】

図 6 に示すタッチパネルは、透明基板 1 1 上に第 1 電極 2 1、スペーサー絶縁膜 1 3、第 2 電極 2 3、パッシベーション膜（保護膜）1 5 の順に積層された構造を備えている。以下の説明において、符号は省略する。

【 0 0 9 1 】

透明基板は、透明基板上に堆積される透明導電膜、絶縁体などを支持するためのものであり、前述の透明基板と同様の材料が用いられる。

また、例えば、第 1 電極は Y 方向電極及び第 2 電極は X 方向電極としてもよい。もちろん第 1 電極が X 方向電極及び第 2 電極が Y 方向電極でもタッチパネルとしての機能を有する。

スペーサー絶縁膜としては、絶縁性の無機系透明材料が挙げられる。例えば、具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 HfO_2 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 などの酸化物； Si_3N_4 、 AlN などの窒化物； SiON などの酸窒化物が挙げられる。

第 1 電極と第 2 電極とが電氣的に絶縁できれば、スペーサー絶縁膜は、絶縁性の無機系透明材料に限定されず、絶縁性の有機系高分子材料でもよい。例えば、具体的には、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フッ素系樹脂が挙げられる。これらの他、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリイミド、ポリビニルフェノール、ポリプロピレン、ポリエチレングリコールなどが挙げられる。

また、これらの絶縁性の無機系透明材料及び絶縁性の有機系高分子材料は、第 2 電極を大気から隔離するためのパッシベーション膜としても用いることができる。

【 0 0 9 2 】

図 6 に示すタッチパネルは、一例として、本開示のパターン状に形成された透明導電膜（第 1 電極 2 1）を有する導電膜付基板の上に、絶縁性のスペーサー膜 1 3 を設ける工程と、スペーサー膜 1 3 上に第 2 電極 2 3 を設ける工程と、第 2 電極 2 3 上にパッシベーション膜（保護膜）1 5 を設ける工程と、を有していてもよい。

又は、図 6 に示すタッチパネルは、一例として、本開示のパターン状に形成された透明導電膜（第 1 電極 2 1）を有する導電膜付基板の上に、絶縁性のスペーサー膜 1 3 を設ける第 1 の工程、パッシベーション膜（保護膜）1 5 上に第 2 電極 2 3 を設ける第 2 の工程、並びに、導電膜付基板及びスペーサー膜 1 3 を有する積層物のスペーサー面と、パッシベーション膜 1 5 及び第 2 電極 2 3 を有する積層物の第 2 電極面と、を対向させて 2 つの積層体を重ねて積層する第 3 の工程を有していてもよい。

なお、絶縁性のスペーサーは、特に限定されず、例えば、無機系透明材料又は有機系高分子材料からなる材料で形成されてもよい。

【 0 0 9 3 】

本開示の透明導電膜付き基板が適用されるタッチパネルは、上記で説明した図 6 に示すタッチパネルに限定されるものではない。図 6 に示すタッチパネルは、本開示の透明導電膜付き基板が適用された一例にすぎず、種々の態様のタッチパネルに適用可能である。

また、タッチパネルの大きさは特に限定されず、公知の大きさのタッチパネルに適用可能である。

【 0 0 9 4 】

本開示の透明導電膜は、母材として安定性の高い酸化インジウムを用いているため、不安定性の高い亜鉛を含まないため信頼性に優れる。また、酸化スズよりもバンドギャップが高く、フッ素原子添加によるキャリア密度向上が可能なため、可視光での光線透過が高く、抵抗率が低い。このため、本開示の透明導電膜は、透明性及び導電性の両面で有用な酸化物材料である。

【 0 0 9 5 】

また、本開示の透明導電膜は、高光線透過率及び低抵抗率であるため、ディスプレイパネルの視認性を損なわない付加価値の高いタッチパネルが実現できる。可視光での光線透過率が高いということは、ディスプレイパネルに用いた場合、バックライトの消費電力抑制にも寄与し得るため、機器全体の低消費電力化と長寿命化に貢献できる。このため、タ

10

20

30

40

50

タッチパネルのみならず、タッチパネルを搭載するスマートフォン、タブレット端末、車載向けカーナビなどに使用される液晶表示装置、有機エレクトロルミネッセンス（有機EL）ディスプレイパネルの適用にも有用である。

【0096】

さらに、有機EL素子のアノード、及びLED又はフォトダイオードなどの受発光素子の電極として用いれば、従来の透明電極材料よりも光の取り入れ及び取り出し効率に優れる。そのため、素子の低消費電力化、高効率化及び長寿命化に多大な効果をもたらす。

また、太陽電池の電極として用いれば、透明電極部分による光吸収を抑制できるため、発電効率の向上に寄与できる。そのため、太陽電池等の各種受発光素子の電極などにも有用である。

加えて、本開示の透明導電膜は、高光線透過率及び低抵抗率であるため、ガラスのような透明な場所でのICカードを用いた情報伝達及び情報交換に応用展開できる可能性もある。

【実施例】

【0097】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は質量基準である。

【0098】

（測定評価）

以下の実施例及び比較例で作製した透明導電膜に対して、以下の方法で測定及び評価を行った。

【0099】

（1）抵抗率

四探針抵抗測定器（Model sigma-5+、エヌピイエス株式会社製）にてシート抵抗値（ R_{sq} ）を測定するとともに、接触式段差計で測定した膜厚 t （nm）を用いて、次式から透明導電膜の抵抗率（ ρ ）を算出した。なお、膜厚は、下記の方法で測定される値である。

$$\rho = R_{sq} \times t$$

【0100】

（2）平均透過率

紫外可視分光光度計（UVmini-1240、株式会社島津製作所製）を用い、波長550nmの可視光を透明導電膜に照射して入射光量に対する出射光量の比に基づき、下記式より平均透過率（%）を求めた。

$$\text{平均透過率（\%）} = (\text{出射光量} / \text{入射光量}) \times 100$$

【0101】

（3）膜の原子組成

エネルギー分散型X線分析装置（JSM-6360LA、日本電子株式会社製）を用い、エネルギー分散X線分析（EDX）により透明導電膜を構成する原子組成を解析した。Siは基板に由来する原子であり、Cは固定用のカーボンテープ由来のものである。

【0102】

（4）結晶性

X線回折装置（RINT2200VK/PC、株式会社リガク製）を用いて、得られたX線回折スペクトルから結晶性を評価した。結晶構造に由来する特定のピークを示さない場合、透明導電膜の構造はアモルファスであると判断することができる。

【0103】

（5）膜厚

触針式段差計（Dektak XT-E、ブルカージャパン株式会社製）により透明導電膜の膜厚（nm）を測定した。

【0104】

10

20

30

40

50

(実施例 1)

まず、ターゲットとして、 In_2O_3 ターゲット（純度：99.99%、株式会社豊島製作所製）、及びペレット状の CaF_2 ターゲット（ CaF_2 ペレット；純度：99.5%、株式会社高純度化学研究所製）を用意した。

【0105】

透明基板として、ホウケイ酸耐熱ガラス（テンパックス（登録商標）ガラス、市川特殊硝子株式会社；以下、耐熱ガラスという。）を用意した。

【0106】

まず、耐熱ガラスを、アセトンとイソプロピルアルコール（IPA）とをこの順に用いてそれぞれ5分間超音波洗浄を行った後、紫外線（UV）照射することによって耐熱ガラスの表面を7分間クリーニングした。

クリーニング後の耐熱ガラスと、 In_2O_3 ターゲット及び CaF_2 ペレット（長径5mm）と、をRFスパッタ装置（L-332S-FH、キャノンアネルバ株式会社製）のチャンパー内に配置した。このとき、2つのターゲットは、図1に示すように、 In_2O_3 ターゲットの上に、2個の CaF_2 ペレットを載置する配置とした。

【0107】

そして、上記RFスパッタ装置を用い、以下の成膜条件にて共スパッタリング法により In_2O_3 ： CaF_2 透明導電膜を成膜した。このようにして、耐熱ガラス上に膜厚125nmの透明導電膜を形成した。

<成膜条件>

- ・RF電力：100ワット
- ・Ar流量：44sccm固定
- ・ O_2 流量： O_2 含有率を0%～2.22%の範囲として変化
- ・下記式で表される酸素分圧 P_{O_2} ：上記 O_2 流量の範囲で0～1.2.2mPa相当
- ・成膜時間：膜厚が125nmになるように調節

【0108】

【数1】

$$P_{\text{O}_2} = \frac{Q_{\text{O}_2}}{Q_{\text{Ar}} + Q_{\text{O}_2}} \times P_{\text{tot}}$$

Q_{Ar} ：Arガス流量
 Q_{O_2} ： O_2 ガス流量
 P_{tot} ：成膜時圧力

【0109】

(実施例 2)

実施例1において、表1に示す酸素分圧に変更し、膜厚を67nmとしたこと以外は、実施例1と同様にして、 In_2O_3 ： CaF_2 透明導電膜を成膜し、耐熱ガラス上に透明導電膜を形成した。

【0110】

(比較例 1)

実施例1において、ターゲットを In_2O_3 ターゲットのみに変更し、かつ、酸素分圧を1.22mPaとしたこと以外は、実施例1と同様にして、 In_2O_3 導電膜を成膜し、耐熱ガラス上に導電膜を形成した。なお、導電膜の膜厚を120nmとした。

【0111】

(比較例 2)

実施例1において、ターゲットをITOターゲットのみに変更し、かつ、酸素分圧を1.22mPaとしたこと以外は、実施例1と同様にして、ITO透明導電膜を成膜し、耐熱ガラス上に導電膜を形成した。なお、導電膜の膜厚を130nmとした。

【0112】

(測定、評価の結果及び考察)

以下、実施例1～2及び比較例1～2で形成した導電膜に対して行った測定及び評価の

10

20

40

50

結果を表 1 及び図 2 ~ 図 5 に示す。

【 0 1 1 3 】

【表 1】

	薄膜	酸素分圧 (mPa)	成膜時 圧力 (Pa)	膜厚 (nm)	抵抗率 (Ωcm)	平均透過率 (波長550nm) (%)
実施例 1	$\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$	1.24	0.5	125	1.59×10^{-4}	86.95
実施例 2	$\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$	1.36	0.5	67	7.66×10^{-5}	89.66
比較例 1	In_2O_3	1.22	0.5	120	1.73×10^{-4}	81.56
比較例 2	ITO	1.22	0.5	130	1.11×10^{-4}	75.74

【 0 1 1 4 】

(1) 抵抗率

図 2 に、 O_2 流量を O_2 含有率 (%) が 0 ~ 2.22% の範囲となるように変化させた場合の、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ 透明導電膜と In_2O_3 導電膜との抵抗率を対比して示す。

図 2 は、実施例 1 における $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ 透明導電膜の成膜時及び In_2O_3 導電膜の成膜時における酸素分圧と抵抗率との関係を示すグラフである。なお、図 2 中の実線は、近似曲線を示す。

20

【 0 1 1 5 】

O_2 流量を上記条件で変化させた場合、図 2 に示すように、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ 透明導電膜は、成膜時の酸素分圧条件 (0 mPa ~ 5 mPa) の全てに亘り、比較例 1 の In_2O_3 導電膜に比べ、極めて低い抵抗率を示した。

酸素分圧を 1.24 mPa とした実施例 1 の $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ 透明導電膜では、膜厚 125 nm での抵抗率は 1.59×10^{-4} であり、比較例 1 の In_2O_3 導電膜に比べて抵抗率の著しい低下が認められた。しかも、実施例 1 の $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ 透明導電膜は、比較例 1 の In_2O_3 導電膜よりも可視光域での平均透過率が良好であった。

30

なお、比較例 2 の ITO 導電膜は、抵抗率こそ低いものの、可視光域での平均透過率が著しく劣っていた。

【 0 1 1 6 】

また、抵抗率がより低く抑えられる点で、酸素分圧は 0.5 mPa ~ 4 mPa の範囲が好ましく、1 mPa ~ 3.5 mPa の範囲であることがより好ましいことが分かる。

【 0 1 1 7 】

(2) 平均透過率

図 3 に、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ 透明導電膜及び In_2O_3 導電膜の透過スペクトルを示す。

実施例 1 の $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ 透明導電膜の平均透過率と比較例 1 の In_2O_3 導電膜の平均透過率とを比較すると、実施例 1 の $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ 透明導電膜は、比較例 1 の In_2O_3 導電膜に比べ、波長 200 nm ~ 1100 nm の波長領域において高い透過率を示した。具体的には、実施例 1 の $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ 透明導電膜の平均透過率と比較例 1 の In_2O_3 導電膜の平均透過率との、波長 380 nm ~ 750 nm における平均透過率は、それぞれ 86.95%、78.99% であった。これにより、 CaF_2 ドープによる透過率向上が認められた。

40

【 0 1 1 8 】

(3) 膜の原子組成

図5に、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ 透明導電膜を構成する原子の含有比率を示す。

図5に示すように、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ 透明導電膜には、 In 原子及び O_2 原子のほか、 Ca 原子及び F 原子の存在が確認された。つまり、共スパッタリングにより、 In_2O_3 中に CaF_2 がドーピングされたためと考えられる。 Ca 原子及び F 原子の存在量は、それぞれ0.49原子%、2.67原子%であった。

【0119】

(4) 結晶性

図4に、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ 透明導電膜のX線回折スペクトルを示す。

X線回折スペクトルの結果から、測定した回折角(2 θ)10°~90°の範囲において、結晶構造に由来する特定のピークは現れなかった。したがって、膜構造はアモルファスであることが示唆された。

10

【0120】

以上のように、実施例の導電膜は、比較例の導電膜に比べて、抵抗率が低く、かつ、可視光での光線透過率に優れていた。特に、実施例2の導電膜は、抵抗率 $7.66 \times 10^{-5} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 、平均透過率89.66%と極めて良好なものであった。

【0121】

なお、上記の実施例では、透明導電膜として Ca 及び F ドープ In_2O_3 透明導電膜を形成した場合を例に挙げて説明したが、これに限られるものではなく、フッ化物含有ターゲットとして CaF_2 ターゲット以外のターゲットを用いた場合も、上記と同様の工程を経て透明導電膜を形成でき、また上記と同様の効果を奏することができる。

20

【産業上の利用可能性】

【0122】

本開示の酸化インジウム透明導電膜の製造方法は、タッチセンサー及びこれを備えたタッチパネルの高性能化に寄与し得るものである。また、低抵抗で高透過率な特性を有するため、透明無線アンテナに応用可能である。また、ガラス等のような透明な場所でのICカードを用いた情報伝達及び情報交換への応用展開が期待できる。また、次世代高速通信ネットワーク形成のための設置場所が制限されないフレキシブルかつ透明なアンテナの透明導電材料としての応用展開も気体できる。更には、大面積の透明受電アンテナを作製することができるので、ビル等の壁又はガラス窓の部分に貼り付ける等することで、未利用電波を用いる環境発電の分野にも適用することができる。

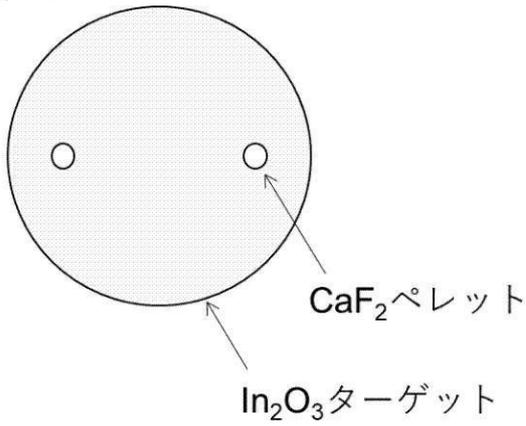
30

【符号の説明】

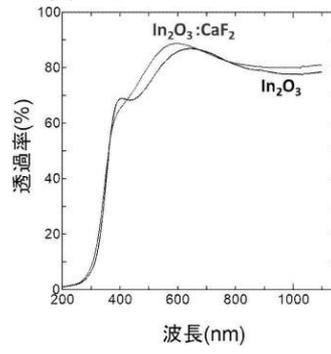
【0123】

- 100 タッチパネル
- 11 透明基板
- 13 スペース膜
- 15 パッシベーション膜(保護膜)
- 21 第1電極
- 23 第2電極

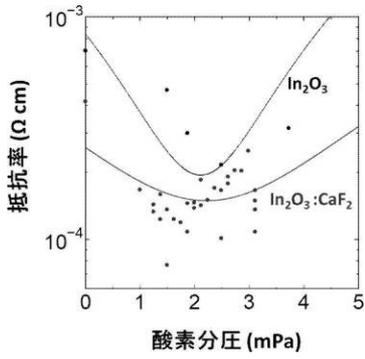
【図1】



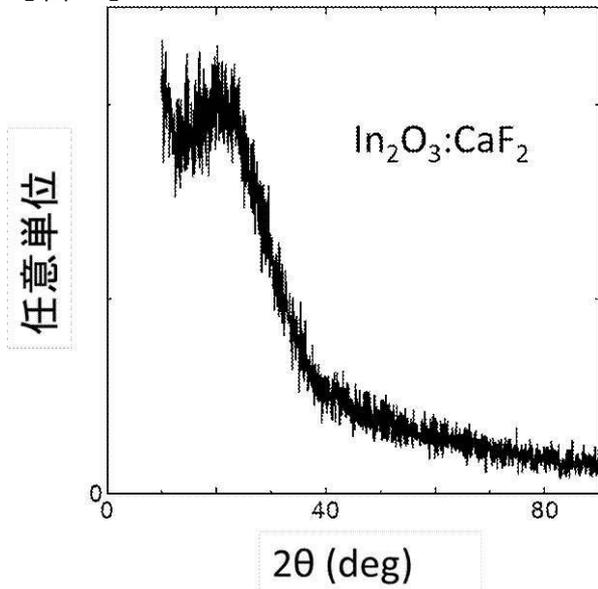
【図3】



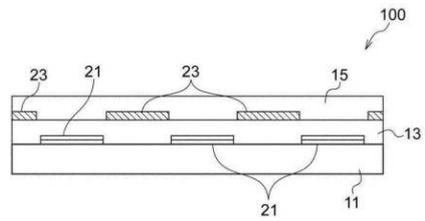
【図2】



【図4】



【図6】



【図5】

