

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年2月22日 (22.02.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/020729 A1

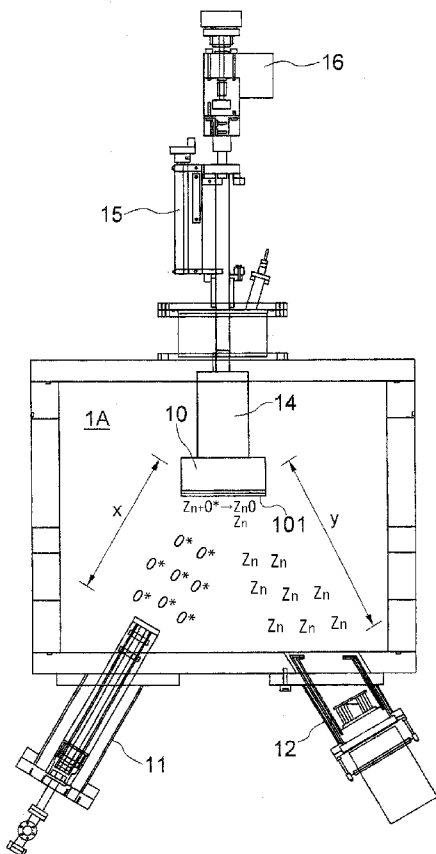
- (51) 国際特許分類:
C23C 14/08 (2006.01) H05H 1/46 (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01) H05K 9/00 (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/305244
- (22) 国際出願日: 2006年3月16日 (16.03.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-237141 2005年8月18日 (18.08.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人山梨大学 (YAMANASHI UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒4008510 山梨県甲府市武田四丁目4番37号 Yamanashi (JP). 山梨県 (YAMANASHI PREFECTURE) [JP/JP]; 〒4008501 山梨県甲府市丸の内1丁目6番1号 Yamanashi (JP). 株式会社中家製作所 (NAKAYA LTD.) [JP/JP]; 〒4093853 山梨県中巨摩郡昭和町築地新居1641-8 Yamanashi (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松本 俊 (MATSUMOTO, Takashi) [JP/JP]; 〒4008510 山梨県甲府市武田4丁目4-37 国立大学法人山梨大学内 Yamanashi (JP). 今津 千竹 (IMAZU, Chitake) [JP/JP]; 〒4000055 山梨県甲府市大津町2094 山梨県工業技術センター内 Yamanashi (JP). 萩原 茂 (HAGIHARA, Shigeru) [JP/JP]; 〒4000055 山梨県甲府市大津町2094 山梨県工業技術センター内 Yamanashi (JP). 木島 一広 (KIJIMA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒4000055 山梨県甲府市大津町2094 山梨県工業技術センター内 Yamanashi (JP). 阿部 治 (ABE, Osamu) [JP/JP]; 〒4000055 山梨県甲府市大津町2094 山梨県工業技術センター内 Yamanashi (JP). 平木 哲 (HIRAKI, Satoshi) [JP/JP]; 〒4093853 山梨県中巨摩郡昭和町築地新居1641-8 株式会社中家製作所内 Yamanashi (JP). 藤川 雄一郎 (FUJIKAWA, Yuichiro) [JP/JP]; 〒4093853 山梨県中巨摩郡昭和町築地新居1641-8 株式会社中家製作所内 Yamanashi (JP).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ZINC OXIDE THIN-FILM AND PRODUCTION APPARATUS

(54) 発明の名称: 酸化亜鉛薄膜の製造方法及び製造装置



(57) Abstract: A method of forming on the surface of a flexible base material, such as a plastic, a highly transparent zinc oxide thin-film of high conductivity without essential requirement of impurity doping; and a thin-film production apparatus therefor. There is provided a method of forming a zinc oxide thin-film through reaction of oxygen radicals with zinc atoms on the surface of a base material disposed in a film forming chamber having been evacuated to vacuum, wherein the density of crystal defects being defects of an atomic arrangement of zinc oxide thin-film is controlled by the temperature of the base material to thereby achieve formation of a zinc oxide thin-film. For intentionally disordering of the regularity of the atomic arrangement of zinc oxide thin-film, it is preferred that film formation be conducted while maintaining the temperature of the base material at 400°C or below.

(57) 要約: プラスチック等のフレキシブルな基材表面に透明性が高く、かつ不純物をドーパを必須の要件とせず高導電率の酸化亜鉛薄膜の形成する方法、及びその薄膜装置を提供する。真空中に減圧された成膜室内に配置された基材表面で酸素ラジカルと亜鉛原子とを反応させて酸化亜鉛薄膜を形成する方法において、酸化亜鉛薄膜の原子配列の欠陥たる結晶欠陥密度を基材の温度により制御し、これにより酸化亜鉛薄膜を成膜する。酸化亜鉛薄膜の原子配列の規則性を意図的に乱すには、前記基材の温度を400°C以下で成膜することが好適である。

WO 2007/020729 A1



(74) 代理人: 田中 正男 (TANAKA, Masao); 〒1010032 東京都千代田区岩本町3丁目2-2 マルトモ東京ビル 9階 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, 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

酸化亜鉛薄膜の製造方法及び製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、低温で酸化亜鉛薄膜の製造方法、および製造装置に関する。

背景技術

[0002] デジタルカメラ、DVDビデオ、プラズマ表示パネル、有機ELパネルなどの電子部品には透明電極膜が不可欠であるが、この透明電極膜には酸化インジウムスズ膜 (Indium Tin Oxide) が広く用いられている。しかし、インジウムは高価のみならず資源枯渇の問題もかかえており、他の材料への転換が急務である。

[0003] 酸化亜鉛は化学的に安定な物質であり古くから使われている無害な物質でもあり、環境負荷が小さいという利点がある。酸化亜鉛の薄膜の主な製造方法としては、スパッタリング法、有機金属化学気相法、スプレー加熱法があげられる。スパッタリング法は最も広く用いられているが、膜の電気抵抗率に不均一がみられ、特に低温成膜時に不均一が著しいという問題がある。

[0004] 有機金属化学気相法は大量の廃ガスが発生し、環境負荷が大きいという問題がある。また、スプレー熱分解法では高品質の膜を得るには550℃程度が必要であり、低温成膜ができないという問題がある。

[0005] 上記以外の方法で酸化亜鉛薄膜を形成する技術とし、分子ビームエピタキシャル成長法 ((Molecular Beam Epitaxy, MBE)がある (非特許文献1、非特許文献2参照)。しかし、これらの非特許文献が開示する酸化亜鉛薄膜の形成は、いずれも400℃以上という高温で成膜するものであり、プラスチック等の耐熱性のない材料を基材とする場合には適用できないという問題がある。また、透明電極膜の電気抵抗率を低減するためには不純物をドーピングして成膜しなければならないという問題点もある。

[0006] また、大気圧グロー放電プラズマを利用し酸化亜鉛薄膜を形成する技術が特許文献1、特許文献2により開示されている。しかし、いずれも不活性ガスを用いてプラズマを発生させていること、酸化亜鉛薄膜の抵抗が3MΩ以上であるという問題がある。

[0007] 更に、これらの文献等により開示されている酸化亜鉛薄膜の成膜方法は、真空中に

減圧された成膜室に設置した基材の温度を400°C以上に加熱し、酸化亜鉛反応を促進させ、成膜しするものである。また、これらの方法では十分な導電率が確保できないことから、不純物を成膜中にドーピングする必要がある。

非特許文献1: Plasma assisted MBE growth and characterization of hexagonal ZnO on GaAs(1111), Proceeding of 1st Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors, 153-156 (2003)

非特許文献2: MBE growth and optical properties of ZnO on GaAs(1111) substrates, phys. Stat. sol. (b), 241, 591-594 (2004)

特許文献1: 特願2003-89875

特許文献2: 特願2001-271167

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] この発明の主な目的は、プラスチック等のフレキシブルな基材表面に透明性が高く、かつ不純物をドーピングを必須の要件とせず高導電率の酸化亜鉛薄膜の形成、及びこの薄膜を用いたディスプレイ等を提供することにある。

[0009] また、この発明の目的は複雑な装置を使わず、高速に上記特性を備えた酸化亜鉛薄膜が成膜可能な酸化亜鉛薄膜製造装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 発明者は、長年の研究結果、酸素ラジカルと亜鉛原子との反応を低温で行うと、酸化亜鉛の原子配列の規則性が損なわれ、この結果、可視光が格子欠陥部で散乱し、透明性が低下するが、酸化亜鉛の原子配列の規則性が乱れてもその結晶欠陥密度を所定の密度以下に制御することで、可視光領域での透明性を確保できるという、新たな知見を見出した。

[0011] また、酸化亜鉛薄膜の原子配列の規則性を意図的に乱すことにより、結晶欠陥をキャリア発生源とすることができ、このキャリア発生源から多数のキャリアを発生させることが可能となる。これにより、透明性を確保しつつ、かつ不純物をドーピングせずに高導電率の酸化亜鉛薄膜を成膜することができるという、新たな知見を見出した。

[0012] 本発明は、真空中に減圧された成膜室内に配置された基材表面で酸素ラジカルと亜

鉛原子とを反応させて酸化亜鉛薄膜を形成する方法において、酸化亜鉛薄膜の原子配列の欠陥たる結晶欠陥密度を基材の温度により制御し、これにより酸化亜鉛薄膜を成膜することを特徴とするものである。ここで結晶欠陥は主に酸素空孔である。結晶欠陥をキャリアの発生源とすることに加え、ドーパントをドーピングすることで更に酸化亜鉛薄膜の抵抗を下げることができ、ドーパントのドーピング量を、酸化亜鉛薄膜中のドーパントと亜鉛原子との比率が1対10～1対1000の範囲となるように制御することが好適である。ドーパントとしてはアルミニウム、ガリウム、インジウム、塩素が好適である。

- [0013] 酸化亜鉛薄膜の原子配列の規則性を意図的に乱すには、前記基材の温度を400℃以下で成膜することが好適である。 $Zn + O^* \rightarrow ZnO$ で表される酸化亜鉛の成膜反応は後述するとおり発熱反応であることから、事実上は0℃～400℃の範囲で基材の温度を制御することが好適であり、これにより透明性を確保しつつ、かつ導電率の高い酸化亜鉛薄膜を成膜することができる。
- [0014] 前記基材の温度制御は、酸素ラジカル発生源と基材との距離、及び／又は亜鉛原子発生源と基材との距離により調節することは好ましい。酸素ラジカル発生源、亜鉛原子発生源からの輻射熱の影響を抑制し、基材温度を制御できる。
- [0015] 酸素ラジカル発生源として、酸素を充填した石英管内でプラズマを発生させ、酸素プラズマセルから酸素ラジカルを生成し、かかる酸素ラジカルを基材に供給する酸素プラズマセル方式を用いた場合、石英管の温度は最低でも約350℃以上であり、酸素供給量を増加させるには400℃以上とする必要がある。この結果、輻射熱により基材が条件によっては400℃以上に加熱されてしまう。しかし、酸素プラズマセルと基材との距離を一定距離以上とすれば、酸素プラズマセルからの輻射熱の影響を抑制することができ、基材の温度の上昇を防止することができる。
- [0016] また、基材への亜鉛原子の供給を固体の亜鉛を蒸発させて供給する方式を用いた場合、固体亜鉛を蒸発させる亜鉛るつぼの温度は少なくとも300℃以上に加熱する必要がある。この結果、亜鉛るつぼからの輻射熱により基材が条件によっては400℃以上に加熱されてしまう。そこで亜鉛るつぼと基材との離隔を制御することで、亜鉛るつぼからの輻射

熱の影響を制御することができる。即ち、酸素プラズマセル及び亜鉛るつぼからの輻射熱による基材への影響を、基材との距離を調整することにより制御することは好適である。

- [0017] 基材と酸素ラジカル発生源および亜鉛原子発生源との距離は、酸素ラジカル、亜鉛原子の平均自由行程以下であることは好適である。基材への酸素ラジカル発生源および亜鉛原子発生源からの輻射熱の影響を所望の温度以下に調節できる距離に設定しても、その距離が平均自由行程より長いと、一部の酸素ラジカル及び／又は亜鉛原子が基材に到達する以前にエネルギーを喪失してしまい、基材表面に到着できない。また、到着したとしても基板表面での反応を低下させることとなる。そこで、輻射熱の影響を所望の温度範囲に調節できる距離であり、かつ平均自由行程以下の距離に設定することが好ましい。
- [0018] 強制冷却手段により所望の温度に基材の温度を制御することは好適である。例えば基材ホルダーの周囲にパイプを配置し、かかるパイプに水を循環させて基材を冷却し、基材の温度を制御することは好ましい。
- [0019] 酸化亜鉛薄膜の原子配列の規則性を意図的に乱すもう一つの方法として、前記酸素ラジカル及び／又は前記亜鉛原子を基材に供給する量を制御し、酸化亜鉛薄膜の原子配列の欠陥たる結晶欠陥密度を制御することが好ましい。基材表面において亜鉛原子の供給量を酸素ラジカルよりも多く供給する、又は酸素ラジカルの供給量を少なく供給することにより、酸素不足の反応となる。これにより、結晶欠陥の濃度を制御することができる。
- [0020] 結晶欠陥を 1×10^{18} 個/cm³から 5×10^{21} 個/cm³に制御することにより、不純物をドーピングすることなく電気抵抗率は $1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下、可視光透過率を80%以上に確保できる。
- 尚、電磁波シールド材等の高透過率が求められないものは、結晶欠陥密度を 5×10^{21} 個/cm³以上とすることにより高導電率の酸化亜鉛薄膜を成膜してもよい。
- [0021] 前記酸素ラジカル発生源から供給される酸素ラジカルと前記亜鉛原子発生源から供給される亜鉛原子との前記基材表面で反応する比率を制御することは好適である。基材表面において、 Zn (亜鉛原子) + O^* (酸素ラジカル) \rightarrow ZnO の反応が起こる際

に、未反応の亜鉛原子が基材に付着すると結晶欠陥(格子欠陥)を引き起こす。亜鉛原子の供給量と酸素ラジカルの供給量との比率を調節することにより、結晶欠陥密度を制御することができる。これにより、不純物をドーピングしなくても高導電率の酸化亜鉛薄膜を成膜できる。亜鉛原子と酸素ラジカルの供給量の制御は、亜鉛るつぼの温度、酸素プラズマセルの電力制御、あるいは亜鉛るつぼ容量、酸素プラズマセルの容量調整で可能である。

[0022] 酸化亜鉛薄膜の成膜後の熱処理プロセスで修復される結晶欠陥密度を加味して成膜時の結晶欠陥密度を制御することは好適である。

電気・電子機器に使用される透明電極膜は、成膜後、様々な熱処理プロセスを経なければならない場合がある。例えば、プラズマディスプレイに使用される透明電極膜は、銀ペーストを使ったハブ電極の形成過程で、約3時間、500℃の熱処理に晒される。このため、かかる熱処理プロセスにおいて、酸化亜鉛薄膜の結晶欠陥密度が変化(酸素空孔が修復される)してしまう。このため、キャリア発生源が減少し、導電率が低下することになる。そこで、後の熱処理プロセスで修復される結晶欠陥密度(酸素空孔密度)をあらかじめ加味して、酸化亜鉛薄膜を成膜することにより、最終的に所望の導電率と透過率とを備えた酸化亜鉛薄膜を形成することができる。

[0023] 本発明は、真空中に減圧された成膜室と、該成膜室内に配置され酸素ラジカルを噴出する微細な孔を備えた酸素プラズマセルと、前記成膜室内に配置され蒸気の亜鉛原子を生成する亜鉛るつぼと、前記成膜室内に配置され前記酸素ラジカルと前記亜鉛原子との反応により表面に酸化亜鉛薄膜が形成される基材を保持する基材ホルダーとを備えた酸化亜鉛薄膜製造装置において、

前記基材と酸素ラジカル発生源及び／又は亜鉛原子発生源との距離を酸素ラジカルおよび／又は亜鉛原子の平均自由行程以下とし、かつ酸素ラジカル発生源及び／又は亜鉛原子発生源からの輻射熱による影響を400℃以下に保持可能な手段を備えたことを特徴とする。

[0024] 前記基材ホルダーの温度を400℃以下に制御する温度制御手段を備えたことを特徴とする。基材ホルダーに温度制御手段を備えさせることにより、基材の温度を自由かつ容易に制御でき、これにより酸化亜鉛薄膜の反応速度を調整することができる。

この結果、供給される酸素ラジカル及び亜鉛原子と、未反応のまま残る亜鉛原子に起因する格子欠陥を生成せしめ、格子欠陥の密度を制御することができる。

[0025] 上記酸化亜鉛薄膜製造装置は、ドーピング物質をドーピングする手段を備えることは好適である。酸化亜鉛薄膜を成膜しているときに不純物、例えばアルミニウム、ガリウム、インジウム、塩素等をドーピングすることにより電気抵抗率を更に低下させることができる。

[0026] 前記酸素プラズマセル及び／又は前記亜鉛るつぼは、該酸素プラズマセル又は該亜鉛るつぼからの輻射熱の前記基材への影響を制御するための輻射板を備えることは好ましい。

前記酸素プラズマセルは、容量結合型のリング状電極であることは好ましい。容量結合型のリング状電極を用いれば、ICP (Inductive coupling plasma) よりもプラズマの発生を容易にすることができる。また、例えば、酸素プラズマセルの外側にリング状の電極を設ければ、プラズマの発生強度の調整、およびメンテナンスが容易となり好ましい。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、プラスチック等のフレキシブルな基材表面に透明かつ、不純物のドーピングを必須の要件とせずに透過率が高く、かつ高導電率の酸化亜鉛薄膜を形成することができる。また、複雑な装置を使わず、高速に酸化亜鉛薄膜を形成することができる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]酸化亜鉛薄膜の製造装置の全体的な構成を示した図である。

[図2]酸素プラズマセルの詳細図である

[図3]成膜室を中心とした酸化亜鉛薄膜製造装置の詳細図である。

[図4]実施例1で試作した酸素プラズマセルの外観図である。

[図5]リング状放電電極間の距離を変化させたときの電位分布状況をシミュレーションした図である。

[図6]酸素プラズマセルの容量結合型放電電極に高周波電力(13.56MHz、上部電極に+500V、下部電極に-500V)を供給して発生したプラズマの発光スペクトルの特性

を示したグラフである。

[図7]透明基材として広く用いられているガラス基材上に成膜した酸化亜鉛薄膜の特性を示した図である。

[図8]成膜温度と抵抗率、及びキャリア密度の関係を示した図である。

[図9]縦軸に抵抗率、キャリア密度と、X線励起光電子分光装置で測定した酸素と結合していない亜鉛原子同士の結合数(単位は無名数)との関係を示した図である。

[図10]PET(ポリエチレンテレフタレート)基材上に成膜した酸化亜鉛薄膜の特性を示した図である。

[図11]PC(ポリカーボネート)基材上に成膜した酸化亜鉛薄膜の特性を示した図である。

[図12]PVC(ポリビニルクロライド)基材上に成膜した酸化亜鉛薄膜の特性を示した図である。

[図13]PP(ポロプロピレン)基材上に成膜した酸化亜鉛薄膜の特性を示した図である。

[図14]ガリウムをドーパントとし形成した酸化亜鉛薄膜のガリウム/亜鉛の供給比と抵抗率等の関係を示したグラフである。

[図15]ガリウム/亜鉛供給比とキャリア密度等との関係を示したグラフである。

[図16]ガラスおよびポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)を基板とし用い、基板の温度を低温(90℃)にし、ガリウムをドーパントとし形成した酸化亜鉛薄膜のガリウム/亜鉛の供給比と抵抗率等の関係を示したグラフである。

符号の説明

- [0029] 1 酸化亜鉛成膜装置
 - 1A 成膜室基材
 - 10 基材ホルダー
 - 11 酸素プラズマセル
 - 12 亜鉛るつぼ
 - 13 ドーパント用るつぼ
 - 14 冷却機構

- 15 基材上下機構
- 16 基材回転機構
- 111 石英管
- 112 リング状放電電極
- 113 細孔

発明を実施するための最良の形態

[0030] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが本発明はこれに限定されるものではない。図1は、酸化亜鉛薄膜の製造装置の全体的な構成を示した図である。

酸化亜鉛薄膜製造装置1は、基本的には成膜室1A、基材ホルダー10、酸素プラズマセル11、亜鉛るつぼ12から構成される。酸化亜鉛薄膜の導電性をより向上させたい場合は、ドーパント(不純物)、例えばアルミニウム、ガリウム、インジウム、塩素等をドーパント用るつぼ13に入れて、酸化亜鉛薄膜を成膜する際に蒸発させドーピングする。

[0031] 成膜室1Aは真空ポンプにより真空状態に保持する。成膜室の真空度は、理想的には超真空(10^{-10} トール)であるが、真空度を高くするに比例して装置のコストが高くなるという問題がある。このため真空度は酸素ラジカルおよび亜鉛原子の平均自由行程と、酸素プラズマセル11および亜鉛るつぼ12と基材101との距離との関係で決定すればよい。本実施の形態では 10^{-5} トール以下とした。詳細については後述する。

[0032] 酸素プラズマセル11に酸素ガスを酸素ガスボンベ20から200トール前後の圧力で流量制御器を介して送る。酸素プラズマセル11内のプラズマ空間1A内は、高周波電源から供給されるエネルギーによりグロー放電状態となる。プラズマ空間1Aでは、酸素ガスボンベ20から供給される酸素ガスが酸素プラズマ中で生成された酸素ラジカル(O^*)や酸素イオン(O^+)となり、噴出口に設けられた細孔を通過するときに、酸素イオン(O^+)は酸素ラジカル(O^*)、酸素ラジカル(O^*)は酸素ラジカルのまま基材101方向に噴出する。なお、プラズマ空間1A内の真空度は、基本的にはパッシェンの法則に従い決定すれば良いが、 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ トール程度が適当である。

[0033] 図2は酸素プラズマセル11の詳細図である。酸素ラジカルを発生させるには、酸素プラズマセル11内を1mm~100mmトール程度の真空度に保持し、ここに酸素ガスを

酸素ガスボンベ20から送り込み、酸素を充填する。高周波電源によりリング状電極112間に高電圧を印加し、プラズマ空間1Aに酸素プラズマを発生させる。そこで発生した酸素プラズマを酸素プラズマセル11の上部に設けた微細な孔から酸素ラジカルとして噴出させる。酸素プラズマセル11が石英管であることは好ましいが、プラズマの発生により不純物が溶出しない材料であればこれに限定されるものではない。

[0034] 図2(a)において、酸素プラズマセル11の外周にはリング状電極112が配置されている。ここに例えば13.56MHz、電位差1000Vを印加することにより石英管内111にグロー放電を発生させプラズマ状態をつくる。グロー放電電極を石英管111の外周にリング形状に設置することにより、電極間に高電圧を容易に印加することができるとともに、プラズマ空間内の電界が均一にできるという特徴がある。更に、外部に放電電極を取り付けることから、その操作やメンテナンスが容易であるという特徴もある。

[0035] 従来、プラズマを発生させるための電極としてはICP(Induction Coupling Plasma)が一般的に用いられているが、リング状電極を用いることにより、ICPよりも少ない酸素ガスでプラズマを容易に発生させることができる。

[0036] リング状電極112間に13.56MHzで1000V程度の高電圧を印加するとグロー放電が開始する。リング状放電電極112間はグロー放電により、プラズマ空間内の酸素ガスは、酸素イオン、基底状態の酸素原子、励起状態の酸素原子、電子等(O^+ , O^{++} , O , O^* , e^- 等)のプラズマ状態となり、プラズマ空間内から真空度の高い成膜室1Aに向かって細孔113から酸素ラジカルが噴出する。

[0037] 図2(b)は酸素プラズマセル11の酸素ラジカル噴出面を図示したものである。酸素イオン(O^+ , O^{++})は細孔113を通過するときにイオン状態からラジカル状態に遷移するエネルギーを放出し、酸素ラジカル(O^*)となり成膜室内に噴出する。細孔113は酸素プラズマセルから成膜室に均等の酸素ラジカルが放出されるように複数設けることが好ましく、細孔の直径は0.2mm程度が好ましい。

[0038] 図3は図1の酸化亜鉛薄膜製造装置のドーパンとるつぼ13がなく、酸素プラズマセル11と亜鉛るつぼ12とを左右に配置した酸化亜鉛薄膜製造装置である。亜鉛るつぼ12の固体亜鉛は高温(300°C~350°C)に加熱され、蒸気亜鉛(亜鉛原子)となり基材ホルダー10に保持された基材101(例えばプラスチック基材)に向かって蒸発していく

。亜鉛るつぼの材質は高温で熔融しないものであれば特に材質は限定されないが、熱伝導性がよいこと等を考慮すると、石英ガラスやセラミックスで内面を覆ったモリブデン製の円筒形のものは好ましい。

[0039] 亜鉛るつぼ12から蒸発した亜鉛原子(Zn)と酸素プラズマセル11から噴出する酸素ラジカル(O^{*})は基材101上において、 $Zn + O^* \rightarrow ZnO$ の反応を起こすが、この反応は発熱反応である。これは亜鉛原子と酸素原子から酸化亜鉛を作るときの生成エンタルピーは、 $-3.16\text{eV}/ZnO$ であるから、 $2Zn + O_2 \rightarrow 2ZnO + 6.32\text{eV}$ の化学反応式が成立する。酸素分子1個を酸素原子2個に分解するのに必要な解離エネルギー 1.4eV であるから、 $O_2 + 1.4\text{eV} \rightarrow 2O$ となる。

[0040] 亜鉛原子と酸素原子を反応させてZnOを作るには上記2式をたしあわせて、 $2Zn + 2O \rightarrow 2ZnO + 7.72\text{eV}$ となり、この結果、 $Zn + O \rightarrow ZnO + 3.86\text{eV}$ の発熱反応式が成立するためである。これにより、従来、基材を 400°C 以上に加熱し酸化亜鉛薄膜を成膜してきたが、原理的には基材の加熱がなくても酸化亜鉛薄膜は成膜できることをはじめて実証した。プラスチックのようなフレキシブルな基材に酸化亜鉛薄膜を成膜しようとした場合には、基材の温度をその材料の軟化点温度以下に保持すればよい。

[0041] 基材の温度を所望の温度以下に保持するには次の点について考慮する必要がある。1つは、亜鉛原子を蒸発させるため、亜鉛るつぼ12を 350°C 以上に加熱する必要がある、ここからの輻射熱による基材の温度上昇を制御することである。もう1つは、酸素プラズマセル11からの輻射熱により基材101の温度上昇を制御することである。これらを制御するには、輻射熱により基材が所望の温度以上にならないように、酸素プラズマセル11と基材との距離(X)及び亜鉛るつぼ12と基材との距離(Y)を基材上下機構15により調整すればよい。

[0042] 一方において、酸素ラジカルと亜鉛原子とが基材に到達するまえに成膜室内の不純物と衝突しないようにする必要がある。このためには、距離(X)及び距離(Y)がともに、酸素ラジカル、亜鉛原子の平均自由行程以下である必要がある。

[0043] 平均自由行程は成膜室の真空度との関係において決定されるものであるから、成膜装置のコストや一回の処理により成膜しようとする面積等を勘案する必要がある。上記の2つの条件を満たすように距離(X)及び距離(Y)を決定することにより、基材の

温度を制御することができる。かかる制御手段か基材ホルダーの上下をおこなう機構が、基材上下機構15である。

[0044] なお、亜鉛るつぼ12の輻射熱の影響を少なくするには輻射熱の影響を制御する温度制御板を取り付けてもよく、この場合、温度制御板の材料はステンレスであってもよい。また、輻射熱による基材温度の上昇防止手段として、基材ホルダー10を強制的に冷却する冷却機構14を設けることは好適である。

[0045] 基材101に到達した亜鉛原子と酸素ラジカルとは、基材101の表面において二次元的に拡散するなかで、上述した亜鉛原子と酸素ラジカルとの反応により酸化亜鉛薄膜を形成する。酸化亜鉛薄膜の形成プロセスは、先ず酸化亜鉛の結晶が小さなアイランドをつくり、このアイランドを核にして結晶が徐々に成長し、酸化亜鉛薄膜を形成していくものと考えられる。

[0046] 基材が単結晶、例えばガリウム砒素(GaAs)の場合は、基材の原子配列に酸化亜鉛の結晶方向が影響を受け、その結果基材の結晶方向にそって酸化亜鉛の結晶が成長する。しかし、基材がプラスチック等の場合は、基材上に点在して発生したアイランドの結晶方向がそれぞれ異なるため、多結晶の酸化亜鉛膜が形成されることが考えられる。なお、できるだけ均一な酸化亜鉛薄膜を形成するには、基材回転機構16により基材101を回転させながら成膜することが好ましい。

実施例 1

[0047] (酸素プラズマセル)

図4は試作した酸素プラズマセルの外観図である。この酸素プラズマセルは、高さが300mm、内径26mm、外径30mm、肉厚2mmの石英管からなり、上部には酸素プラズマを噴出する直径0.2mmの21ヶの細孔を設けた酸素ラジカル噴出用細孔113が備えられている。

[0048] 図5はリング状放電電極間の距離を変化させたときの電界強度分布及び電位分布状況のシミュレーション図である。なお、シミュレーションに用いた物性値は酸素の比誘電率=1.0005、石英の比誘電率=3.8、損失正接=0.0001、銅の電気抵抗率= $1.55 \times 10^{-8} \Omega \text{ cm}$ であり、リング状電極112間には735Vの電位差がある。

[0049] セルの中心軸に沿った電位と電界強度は図5(a)、(b)に示す通りであり、電極間の

距離30mmのとき、最大電界強度241V/cmに達する。この結果、上述したサイズの酸素プラズマセルではリング状電極112間の距離は30mm程度が好ましいことが判明したことから、試作機の放電電極間距離を30mmとした。

- [0050] 図6は図4に示す酸素プラズマセルの容量結合型グロー放電電極に高周波電力(13.56MHz、上部電極と下部電極の電位差が1500V(50W))を供給して発生したプラズマの発光スペクトルの特性を示したグラフである。このときの成膜室の真空度は 10^{-6} トールである。図6に示すように777nmと844 nmに強いスペクトルが観察され、酸素ラジカルの発生が確認できた。

実施例 2

- [0051] (ガラス基材上への酸化亜鉛薄膜の成膜)

図7は透明基材として広く用いられているガラス基材上に成膜した酸化亜鉛薄膜の特性を示した図である。基材の温度を420°C、300°C、150°C、100°C、80°C、60°C、40°Cに変化させて成膜した。図7(a)は各温度毎の成膜状況の写真である。図中の右上部の数値が成膜温度と膜厚を示す。いずれの温度で成膜しても十分な透過性を示していることが確認された。

- [0052] 図7(b)は成膜温度毎の光透過スペクトルを示したグラフである。可視光領域(380nm~770nm)において、いずれの温度で成膜しても80~90%以上の透過率であることが確認できた。

- [0053] 図7(c)は酸化亜鉛薄膜のX線回折スペクトルを示したグラフであるが、図7(c)に示す通り、形成された薄膜は $2\theta = 34.5$ 度付近においてZnO(0002)回折ピークが認められ、薄膜が酸化亜鉛であることが確認できた。

- [0054] 図8は成膜温度と抵抗率、及びキャリア密度の関係を示した図である。図8(a)から、成膜温度が低下すると抵抗率は減少すること、図8(b)から成膜温度が低下するとキャリア密度が増加することが分かる。以上のことから100°C以下の成膜温度で $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以下の低効率を得るには $1 \times 10^{20} \text{ 個/cm}^3 \sim 5 \times 10^{21} \text{ 個/cm}^3$ のキャリア濃度が必要であるとの結果を得た。

- [0055] 酸化亜鉛の結晶中で亜鉛原子と酸素原子は1対1の割合で結合する。この割合がずれると欠陥が発生する。亜鉛過剰(酸素不足)状態で発生する欠陥はキャリアの供

給源として働くので、導電膜にとってはむしろ好ましいものである。

[0056] 図9は縦軸に抵抗率、キャリア密度と、横軸のX線励起光電子分光装置で測定した酸素と結合していない亜鉛原子同士の結合数(単位は無名数)との関係を示した図である。図9(b)から格子欠陥が増加するとキャリア密度が増大することが分かる。また、図9(a)から格子欠陥が多くなると抵抗率が減少することがわかる。

[0057] 以上のことから低温で成膜されたZnO結晶には酸素不足に起因する欠陥が多数存在し、その欠陥がキャリアを供給し、ZnO膜の抵抗を下げていると考えられる。一方において、ここで例示した成膜条件で発生する欠陥の密度は可視光の透過率を悪化させるほど多くはなく、成膜時に基材表面に供給する亜鉛原子と酸素ラジカルの比を調整することで、可視光の透過率を高く保持したままで抵抗率をさらに低下させることが可能であることがわかった。

実施例 3

[0058] (PET基材上への酸化亜鉛薄膜の成膜)

図10はPET(ポリエチレンテレフタレート)基材上に成膜した酸化亜鉛薄膜の特性を示した図である。基材の温度を50°Cに設定し成膜し膜厚550nmの酸化亜鉛薄膜を形成した。図10(a)は成膜後の写真であり、図に示すとおり十分な透過性を示している。

[0059] 図10(b)は光透過スペクトルを示したグラフであり、可視光領域において、80%以上であることが確認できた。図10(c)は酸化亜鉛薄膜のX線回折スペクトルを示したグラフであるが、図10(c)に示す通り、形成された薄膜は $2\theta = 34.5$ 度付近においてZnO(0002)回折ピークが認められ、薄膜が酸化亜鉛であることが確認できた。

実施例 4

[0060] (PC基材上への酸化亜鉛薄膜の成膜)

図11はPC(ポリカーボネート)基材上に成膜した酸化亜鉛薄膜の特性を示した図である。基材の温度を60°Cに設定し成膜し膜厚910nmの酸化亜鉛薄膜を形成した。図11(a)は成膜後の写真であり、図に示すとおり十分な透過性を示している。

[0061] 図11(b)は光透過スペクトルを示したグラフであり、可視光領域において、60%~80%以上であることが確認できた。400nm前後で透過率の低いのは膜厚に一因である

と考えられ、これの半分程度により80%以上の透過率が確保できるものと思われる。図11(c)は酸化亜鉛薄膜のX線回折スペクトルを示したグラフであるが、図11(c)に示す通り、形成された薄膜は $2\theta = 34.5$ 度付近においてZnO(0002)回折ピークが認められ、薄膜が酸化亜鉛であることが確認できた。

実施例 5

[0062] (PVC基材上への酸化亜鉛薄膜の成膜)

図12はPVC(ポリビニルクロライド)基材上に成膜した酸化亜鉛薄膜の特性を示した図である。基材の温度を50°C、60°C、70°Cに設定し成膜した。図12(a)に示すとおり、いずれも温度で成膜しても良好な透過性を確保することができた。

[0063] また、図12(b)は酸化亜鉛薄膜のX線回折スペクトルを示したグラフであるが、図12(b)に示す通り、形成された薄膜は $2\theta = 34.5$ 度付近においてZnO(0002)回折ピークが認められ、薄膜が酸化亜鉛であることが確認できた。

実施例 6

[0064] (PP基材上への酸化亜鉛薄膜の成膜)

図13はPP(ポリプロピレン)基材上に成膜した酸化亜鉛薄膜の特性を示した図である。基材の温度を50°Cに設定し成膜した。図13(a)に示すとおり、酸化亜鉛薄膜を成膜したPP基材(上方写真)をPP単体(下方写真)と比べてみても、透過性に大差が無いことがわかる。したがって、基材の温度を50°Cに設定して成膜しても良好な透過性を確保することが確認できた。

[0065] また、図13(b)は酸化亜鉛薄膜のX線回折スペクトルを示したグラフであるが、図13(b)に示す通り、形成された薄膜は $2\theta = 34.5$ 度付近においてZnO(0002)回折ピークが認められ、薄膜が酸化亜鉛であることが確認できた。

実施例 7

[0066] (ドーパント(ガリウム)をドーパした酸化亜鉛薄膜の成膜)

図14はガリウムをドーパントとし成膜した酸化亜鉛薄膜のガリウム/亜鉛の供給比と抵抗率等の関係を示したグラフである。図14(a)は酸化亜鉛薄膜の成膜の際、ドーパント用るつぼ13にドーパントとしてガリウムを入れ、ドーパント用るつぼ13の温度を制御することによりガリウム温度を730°C~800°Cに調整し、これにより亜鉛とガリウム供

給比を変化させたときのガリウム／亜鉛供給比と抵抗率の関係を示したグラフである。なお、このときの基板温度は290℃、亜鉛温度は385℃、高周波電力は150Wである。

[0067] 図14(a)に示すように、ガリウム／亜鉛供給比が $10^{-1}\%$ 前後のときに抵抗率の低い酸化亜鉛薄膜を形成することができた。このときの酸化亜鉛薄膜中のガリウム原子数は次のようになる。酸化亜鉛(ZnO) 1cm^{-3} あたり、亜鉛(Zn) = 4×10^{22} 個であり、ガリウム(Ga)の供給量を亜鉛の0.1%で供給すると、酸化亜鉛の密度は、 $5.47\text{g}/\text{cm}^3$ であり、亜鉛原子量=65.39、酸素原子量=15.99、ガリウムの原子量=69.72であるから、 $65.39:15.99=M_{\text{zn}}:(5.47=M_{\text{zn}})$ となり、これから、 $M_{\text{zn}}=4.4\text{g}$ となる。以上から、亜鉛の原子数= $4.4 \times (6 \times 10^{23})=4 \times 10^{22}$ 個/ cm^3 、となる。ガリウムの重さは、 $M_{\text{Ga}}=4.4 \times 10^{-3}$ であるから、ガリウムの原子数= $(4.4 \times 10^{-3}) \times (6 \times 10^{23})/69.72=4 \times 10^{19}$ 個/ cm^3 、となる。

[0068] 図15はガリウム／亜鉛供給比とキャリア密度等との関係を示したグラフである。図15(a)において、キャリア1個がガリウム原子1個から発生すると考えれば、移動度が最大となるガリウム／亜鉛供給比におけるキャリア密度から、酸化亜鉛薄膜中のガリウムは 3×10^{20} 個/ cm^3 となる。これは、ガリウムの基板における付着率が亜鉛に対して約10倍高いことに起因するものと考えら得る。従って、ドーパントと亜鉛の酸化薄膜中の比率が、1:100前後のときに最も抵抗率の低い酸化亜鉛薄膜が成膜できる。

[0069] 図14(b)はガリウムと亜鉛の供給比を変化させて形成した酸化亜鉛薄膜の波長と透過率の関係を示したグラフである。Ga/Znの供給比を0%～0.1%の範囲で変化させたが、どの供給比であっても、可視光領域においてほぼ同等の透過率が得られた。

[0070] 図14(c)は赤外領域の透過率を示したグラフである。図に示すとおり、ガリウムと亜鉛の供給比を0.1%の場合、 $1.5\mu\text{m}$ 以上の波長を透過させず、0.05%の場合には $1.7\mu\text{m}$ 以上お波長を透過させないことがわかった。このことは、この酸化亜鉛薄膜を用いることにより、赤外線をカットする透明なシートを作成できることであり、例えば、窓ガラスにこの方法により作成した酸化亜鉛薄膜シートを貼附することにより、外部からの熱を遮断することが可能となる。

[0071] 図15は基板としてガラスおよびポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)を用い、基板温度を低温(90℃)状態とし、ガリウムをドーパントとし形成した酸

化亜鉛薄膜のガリウム/亜鉛の供給比と抵抗率等の関係を示したグラフである。図15(a)に示すようにガリウムと亜鉛の供給比が 10^{-1} %付近で、PET、PCを基板とし形成した酸化亜鉛薄膜の抵抗率が最も低くなった。また、図15(b),(c)はガラス基板上に低温(90°C)で同様にして形成した酸化亜鉛薄膜の透過率を示したグラフである。図15(b)に示すように可視光領域において良好な透過率を得ることができた。また、赤外線領域においては、 $2.5 \mu\text{m}$ 以上の領域で赤外線を遮断することがわかった。

[0072] 図16はガラスおよびポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)を基板として用い、基板の温度を低温(90°C)状態とし、ガリウムをドーパントとし形成した酸化亜鉛薄膜のガリウム/亜鉛の供給比と抵抗率の関係等を示したグラフである。ガリウムと亜鉛の供給比が 10^{-1} %のとき最も低い抵抗率を示した(図16(a))。また、ガリウム/亜鉛(Ga/Zn)の供給比を例えば0.5%とすると、400nm以下の波長においても一定以上の透過率を確保できること、供給比を増加することにより、より低い波長領域で一定の透過率を確保できることがわかった。(図16(b))。更に、結晶欠陥密度を 9×10^{20} 以上にすることにより、 $2 \mu\text{m}$ 以上の光を遮断できることがわかった。

[0073] 本明細書は、2005年8月18日出願の特願2005-237141に基づく。この内容はすべてここに含めておく。

産業上の利用可能性

[0074] 本発明によれば、プラスチック等のフレキシブル上に抵抗率が低く、可視光領域の透明性も高い酸化亜鉛薄膜を成膜することができる。これにより、従来デジタルカメラ、DVDビデオ、プラズマ表示パネル、有機ELパネルなどの電子部品に使われている酸化インジウムスズ膜(ITO)を酸化亜鉛薄膜に代替することが可能である。

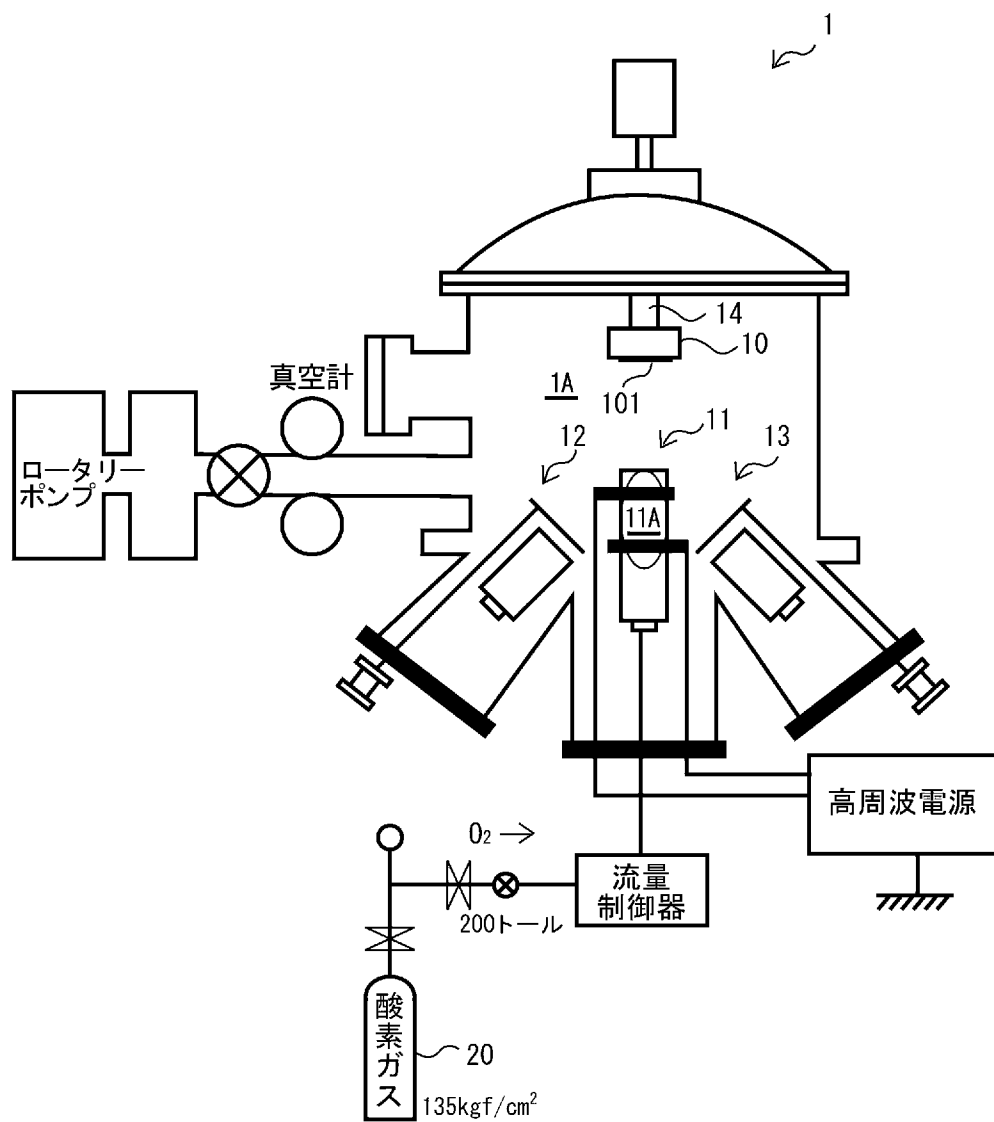
請求の範囲

- [1] 真空中に減圧された成膜室内に配置された基材表面で酸素ラジカルと亜鉛原子とを反応させて酸化亜鉛薄膜を製造する方法において、酸化亜鉛薄膜の原子配列の欠陥たる結晶欠陥密度を少なくとも前記基材の温度により制御し、成膜することを特徴とする酸化亜鉛薄膜の製造方法。
- [2] 真空中に減圧された成膜室内に配置された基材表面で酸素ラジカルと亜鉛原子とを反応させて酸化亜鉛薄膜を製造する方法において、前記酸素ラジカル及び／又は前記亜鉛原子の基材表面への供給量を制御し、酸化亜鉛薄膜の原子配列の欠陥たる結晶欠陥密度を制御し、成膜することを特徴とする酸化亜鉛薄膜の製造方法。
- [3] 前記基材表面で酸素ラジカルと亜鉛原子とを反応させて酸化亜鉛薄膜を成膜する際に、前記基材表面にドーパントを供給し酸化亜鉛薄膜を成膜することを特徴とする請求項1又は2に記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。
- [4] 酸化亜鉛薄膜中のドーパントと亜鉛原子との比率が1対10～1対1000の範囲となるように前記ドーパントの供給量を制御することを特徴とする請求項3に記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。
- [5] 結晶欠陥密度を 1×10^{18} 個/cm³から 5×10^{21} 個/cm³の範囲で制御することを特徴とする請求項1又は2に記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。
- [6] 前記基材の温度を400℃以下に保持し成膜することを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。
- [7] 酸素ラジカル発生源及び／又は亜鉛原子発生源と基材との距離を調節することにより基材の温度を400℃以下に制御することを特徴とする請求項6に記載の酸化亜鉛薄膜の成膜方法。
- [8] 酸素ラジカル発生源及び／又は亜鉛原子発生源と基材との距離は、酸素ラジカルおよび／又は亜鉛原子の平均自由行程以下であり、かつ酸素ラジカル発生源及び亜鉛原子発生源からの輻射熱による影響を所望の温度以下に保持可能な距離であることを特徴とする請求項7に記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。
- [9] 前記基材はプラスチック等のフレキシブル基材であることを特徴とする請求項1から8のいずれかに記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

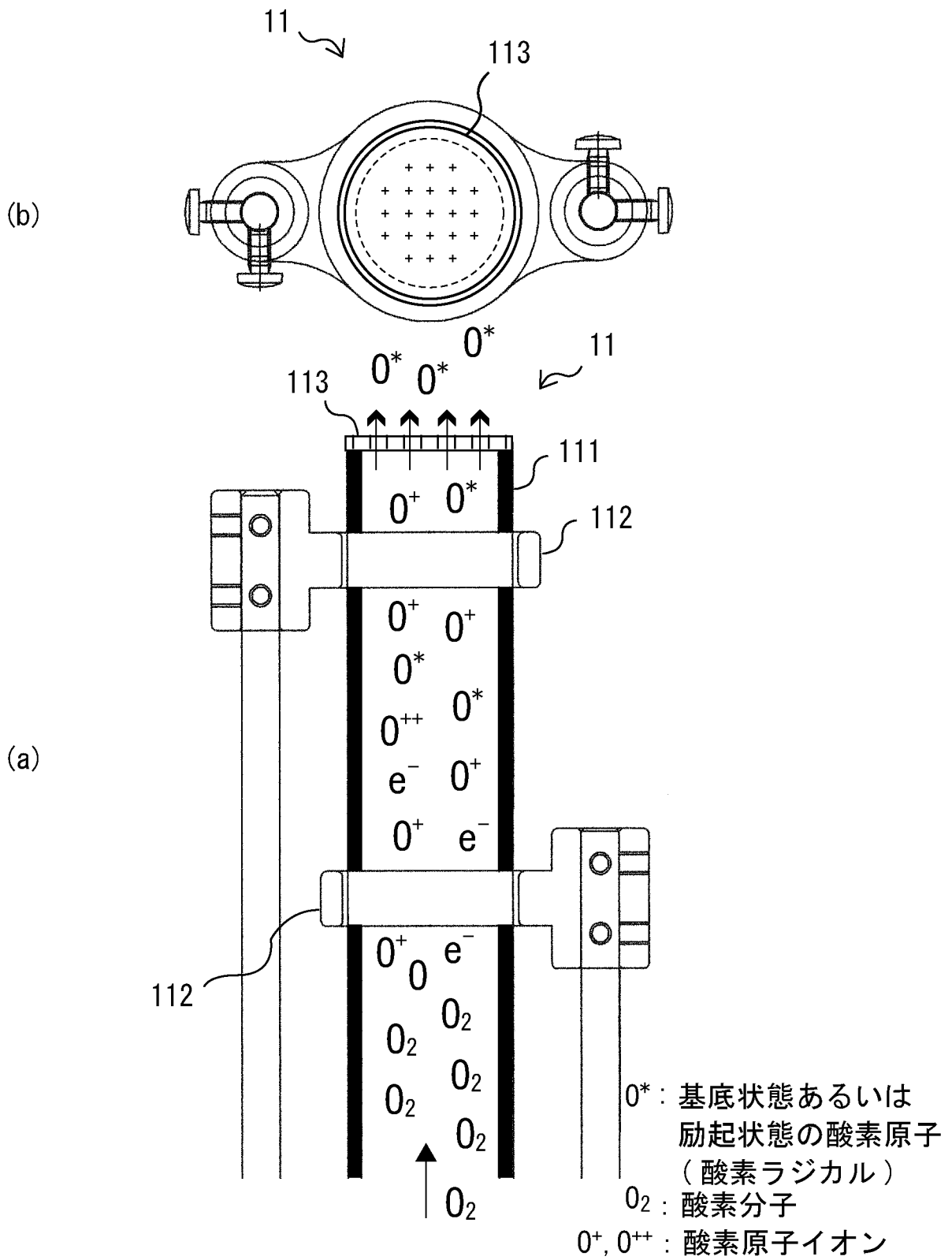
- [10] 前記フレキシブル基材がポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)、ポリビニルクロライド(PVC)、ポリプロピレン(PP)のいずれかであることを特徴とする請求項9に記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。
- [11] 請求項1から10のいずれかに記載の方法により製造した酸化亜鉛薄膜を含む電極。
- [12] 請求項1から10のいずれかに記載の方法により製造した酸化亜鉛薄膜を含む電子ディスプレイ素子用、電子工学素子用、タッチパネル素子用、又は太陽電池素子用基板フィルム、フレキシブルシート、有機又は無機ELディスプレイ、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、太陽電池、又は調光ガラス。
- [13] 請求項1から10のいずれかに記載の方法により製造した酸化亜鉛薄膜を含む電磁波シールド材、又は赤外線遮断シート。
- [14] 成膜後の熱処理プロセスで修復される結晶欠陥密度を加味して成膜の際の結晶欠陥密度を制御することを特徴とする請求項1又は2に記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。
- [15] 真空中に減圧された成膜室と、該成膜室内に配置され酸素ラジカルを噴出する微細な孔を備えた酸素プラズマセルと、前記成膜室内に配置され蒸気の亜鉛原子を生成する亜鉛るつぼと、前記成膜室内に配置され前記酸素ラジカルと前記亜鉛原子との反応により表面に酸化亜鉛薄膜が形成される基材を保持する基材ホルダーとを備えた酸化亜鉛薄膜製造装置において、
前記基材と酸素ラジカル発生源及び／又は亜鉛原子発生源との距離を酸素ラジカルおよび／又は亜鉛原子の平均自由行程以下とし、かつ酸素ラジカル発生源及び／又は亜鉛原子発生源からの輻射熱による影響を400℃以下に保持可能な手段を備えたことを特徴とする酸化亜鉛薄膜製造装置。
- [16] 前記基材を400℃以下に制御可能な基材温度制御手段を更に備えたことを特徴とする請求項15に記載の酸化亜鉛薄膜製造装置。
- [17] ドーパントをドーピングする手段を更に備えたことを特徴とする請求項15又は16に記載の酸化亜鉛薄膜製造装置。
- [18] 前記酸素プラズマセル及び／又は前記亜鉛るつぼは、該酸素プラズマセル又は該亜鉛るつぼからの輻射熱の前記基材への影響を制御するための温度制御板を備え

- たことを特徴とする請求項15から17のいずれかに記載の酸化亜鉛薄膜製造装置。
- [19] 前記酸素プラズマセルは、容量結合型のリング状電極を備えたことを特徴とする請求項15から請求項18のいずれかに記載の酸化亜鉛薄膜製造装置。

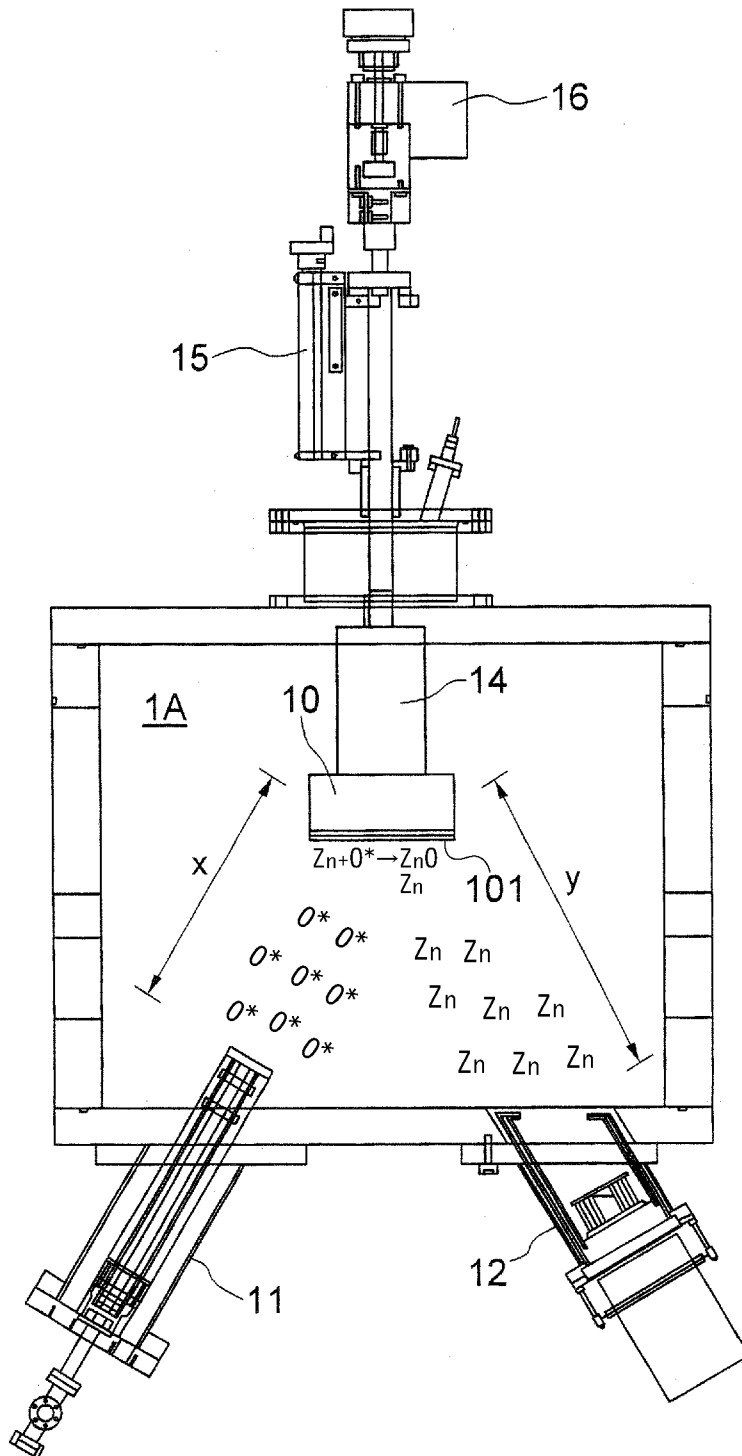
[図1]



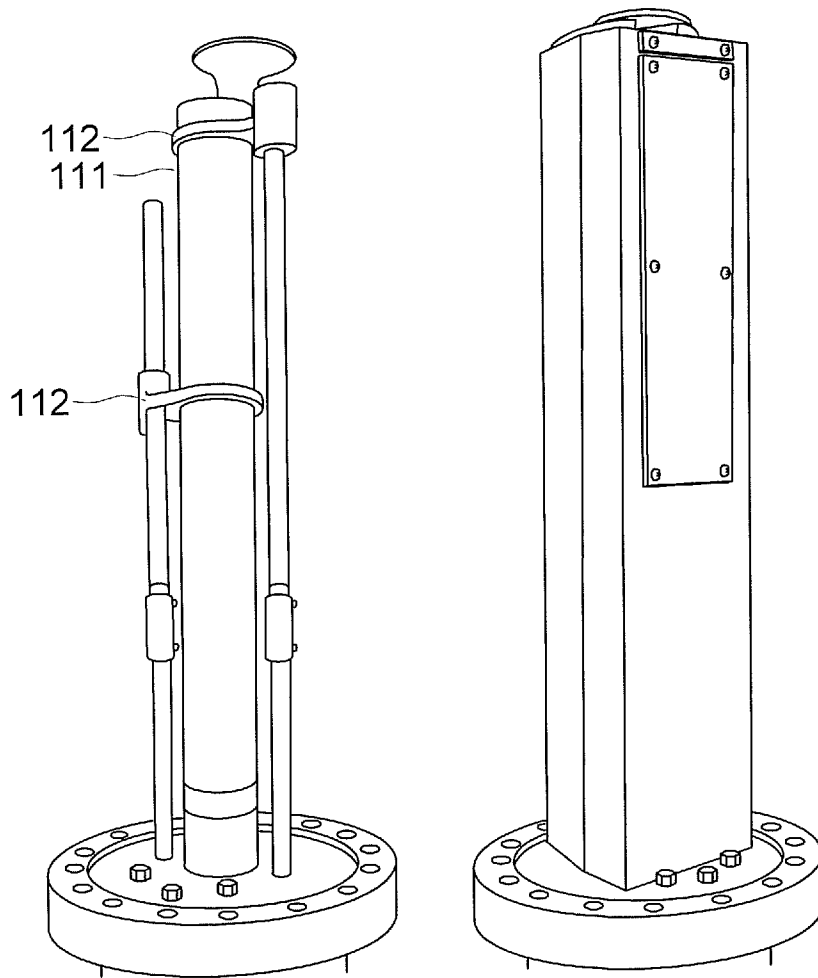
[図2]



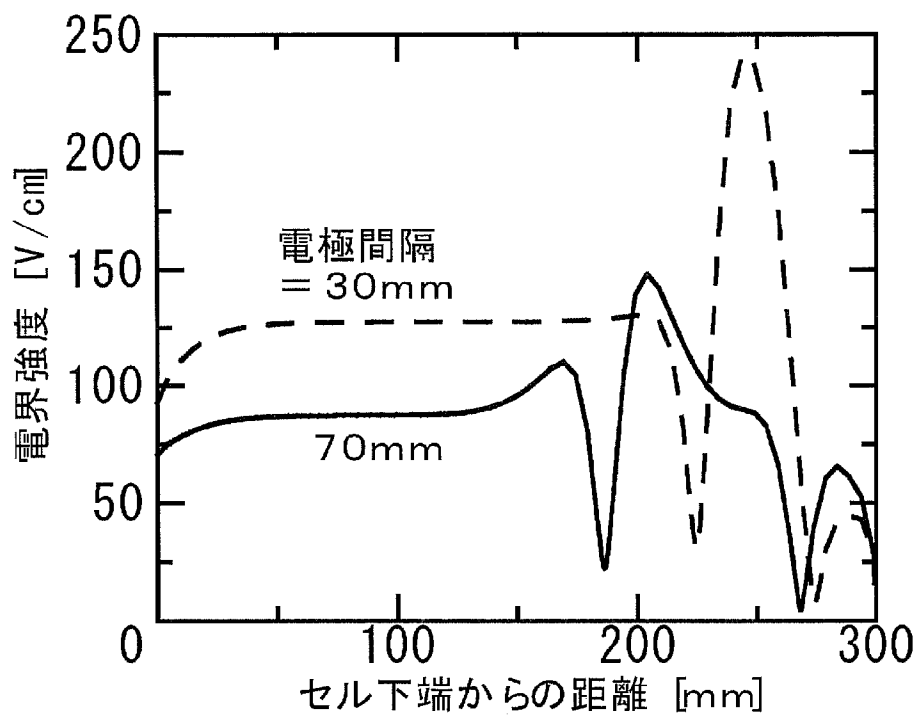
[図3]



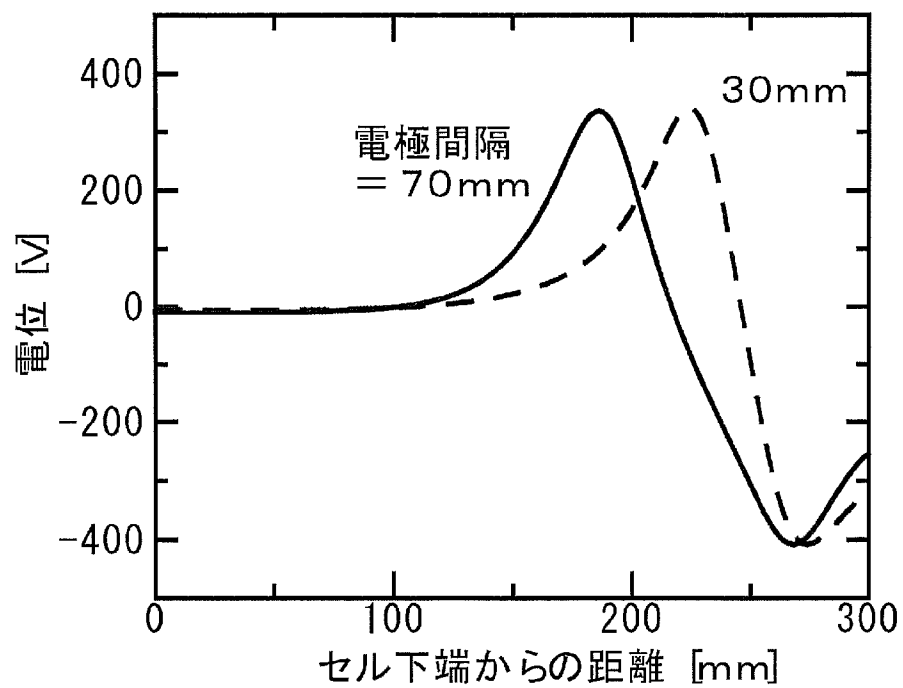
[図4]



[図5]

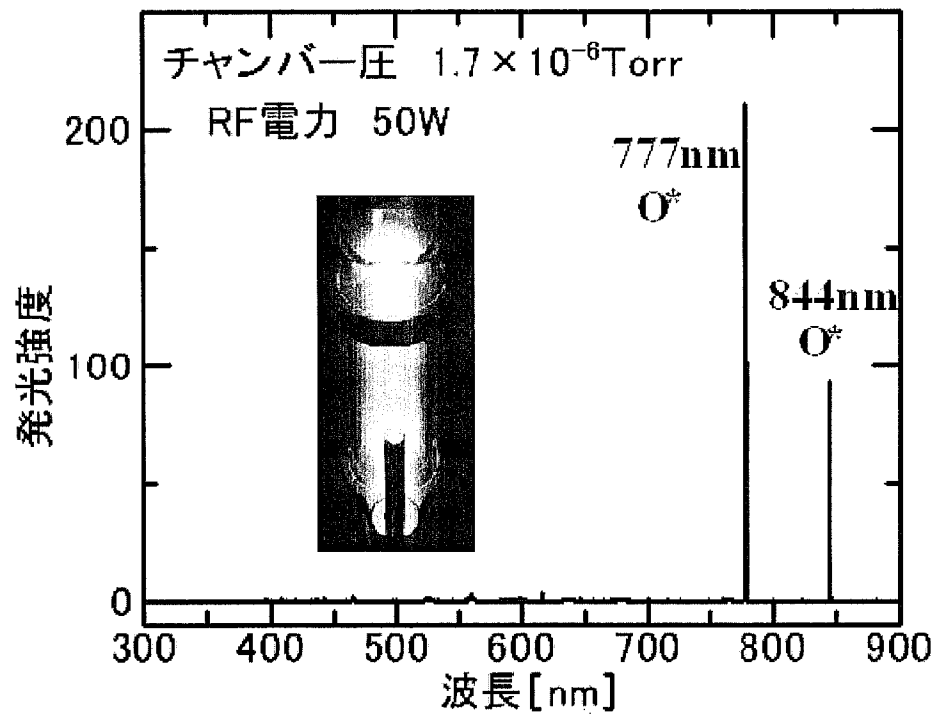


(a)

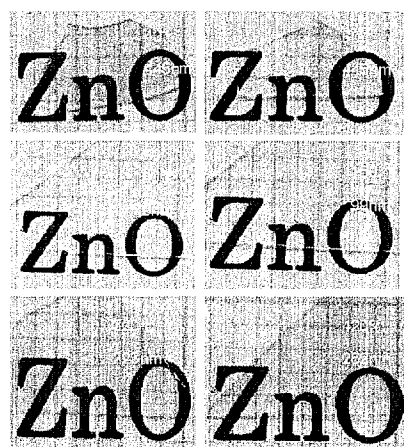


(b)

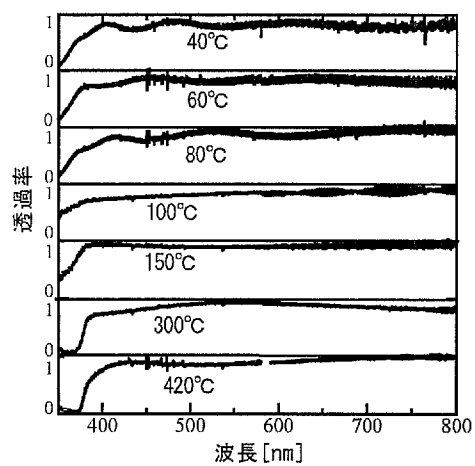
[図6]



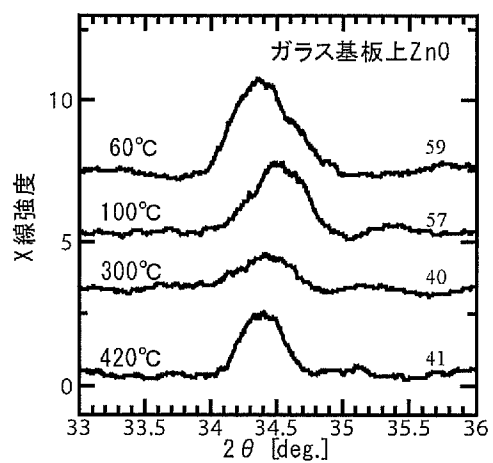
[図7]



(a)

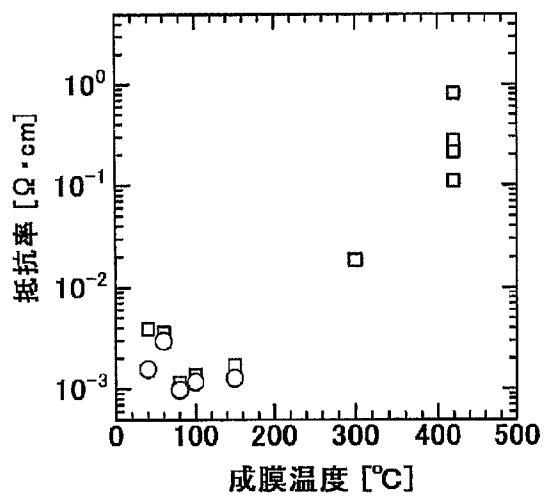


(b)

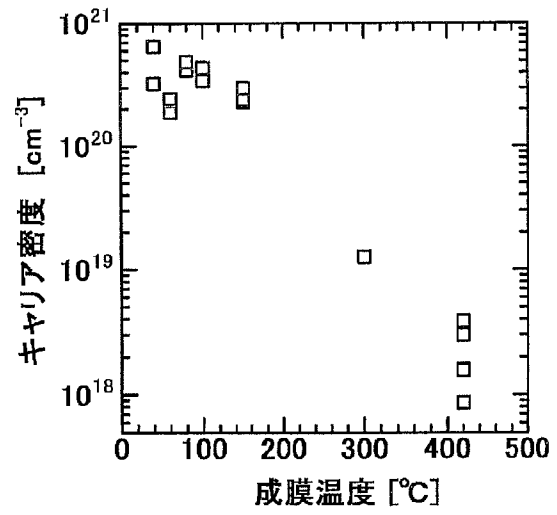


(c)

[図8]

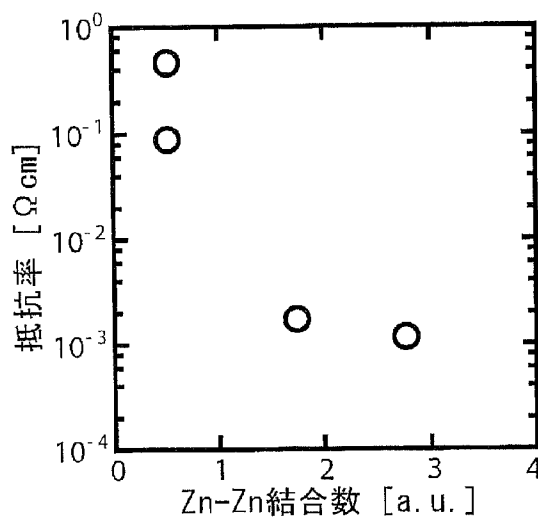


(a)

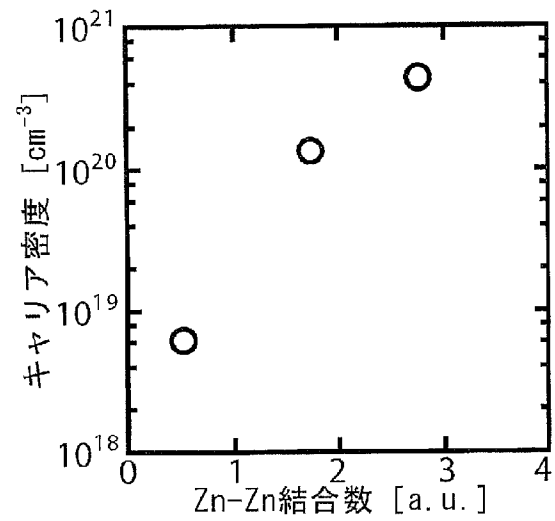


(b)

[図9]

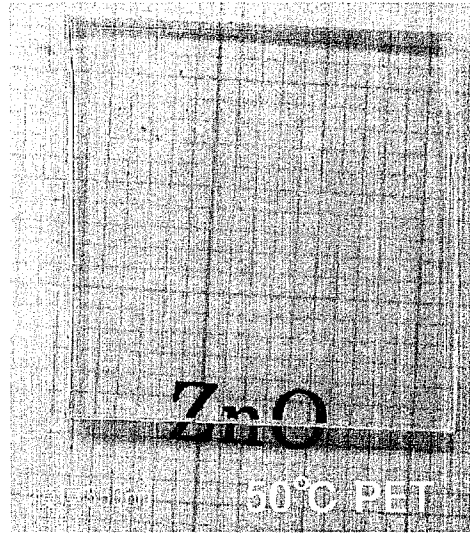


(a)

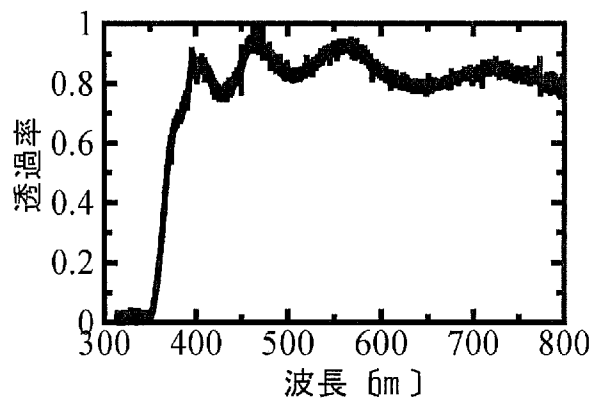


(b)

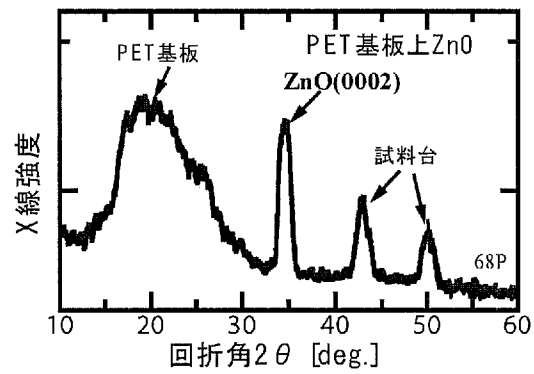
[図10]



(a)

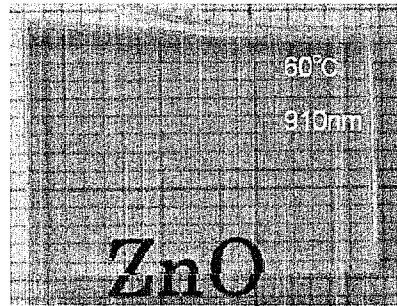


(b)

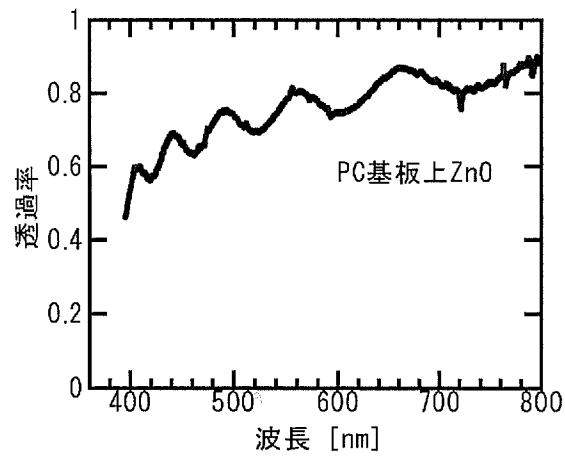


(c)

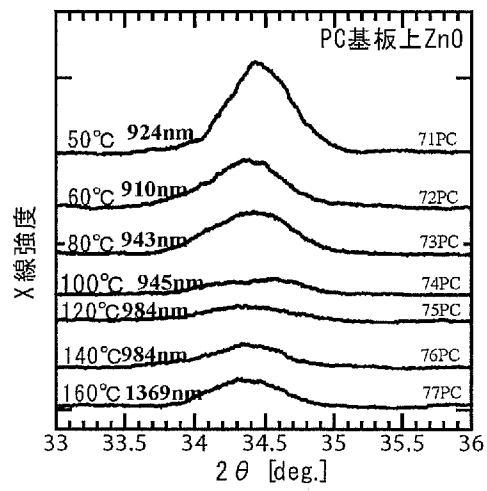
[図11]



(a)

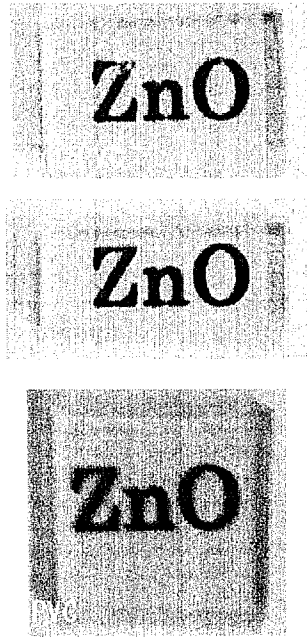


(b)

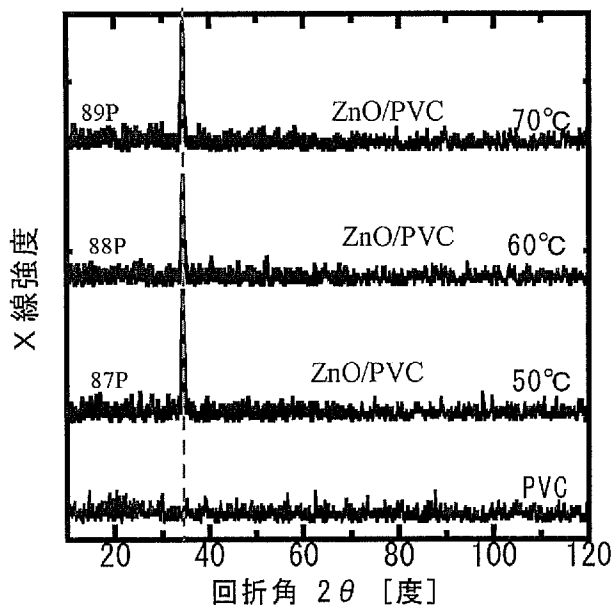


(c)

[図12]

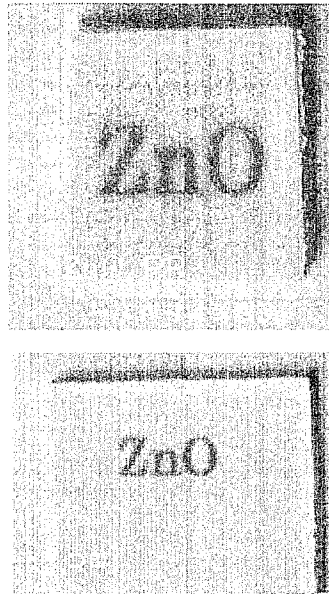


(a)

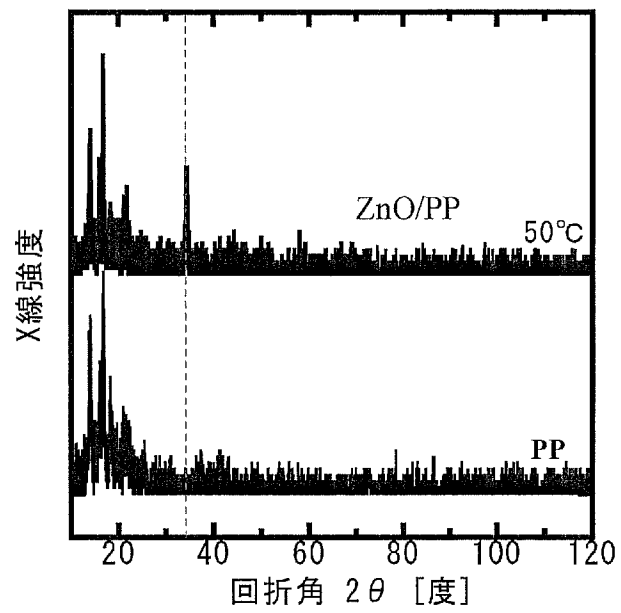


(b)

[図13]

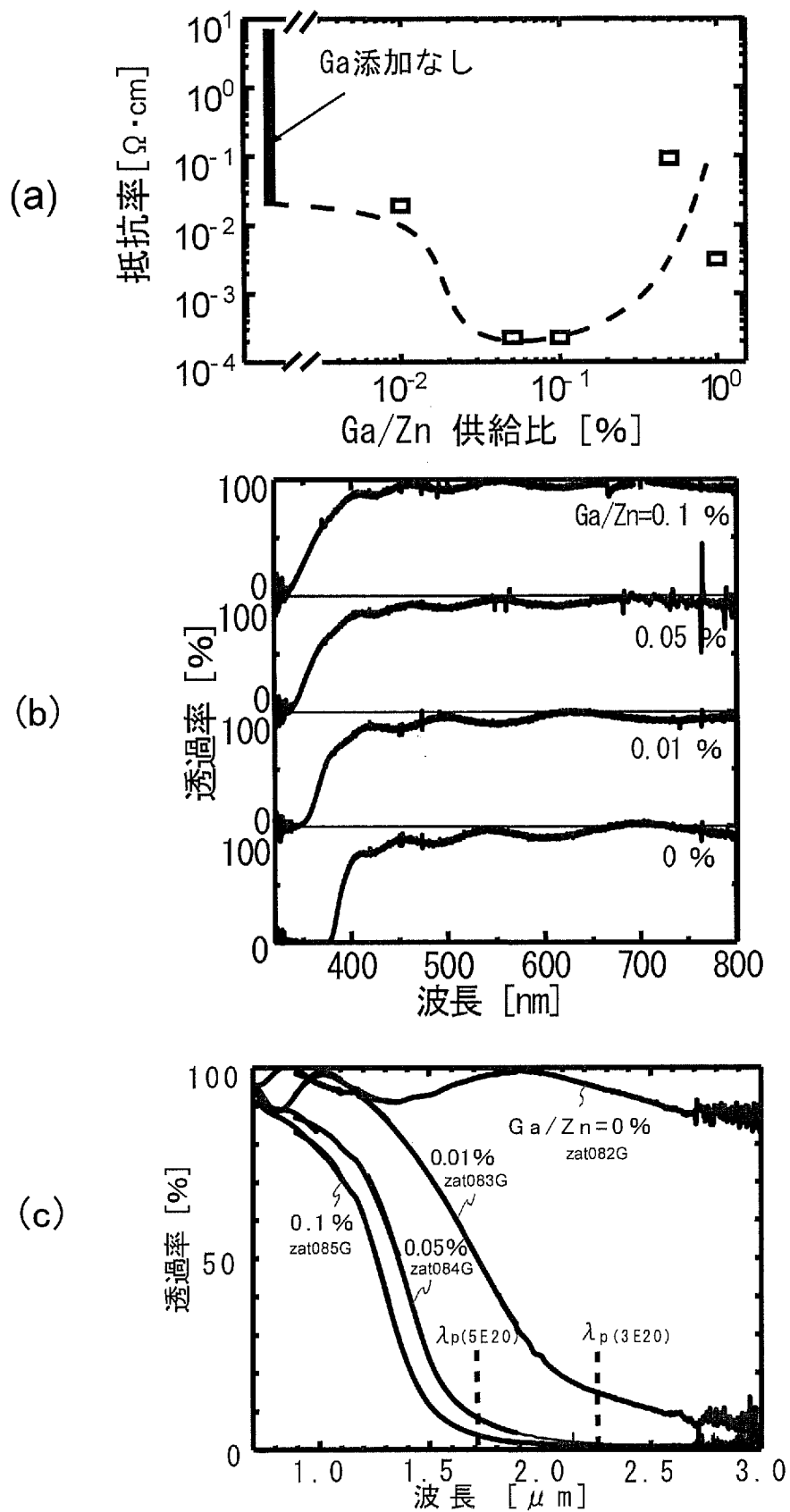


(a)

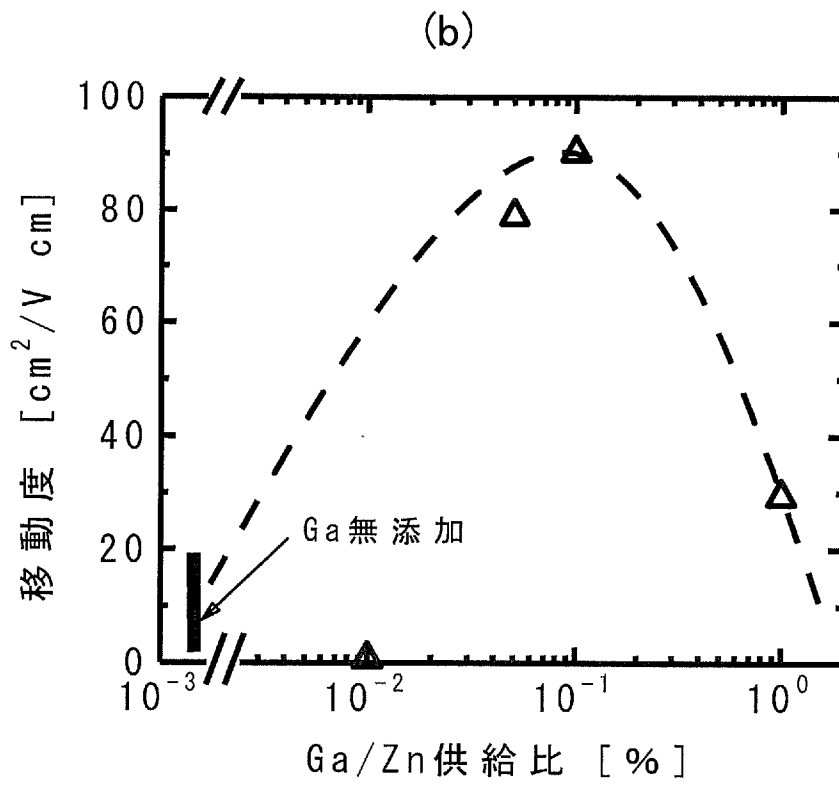
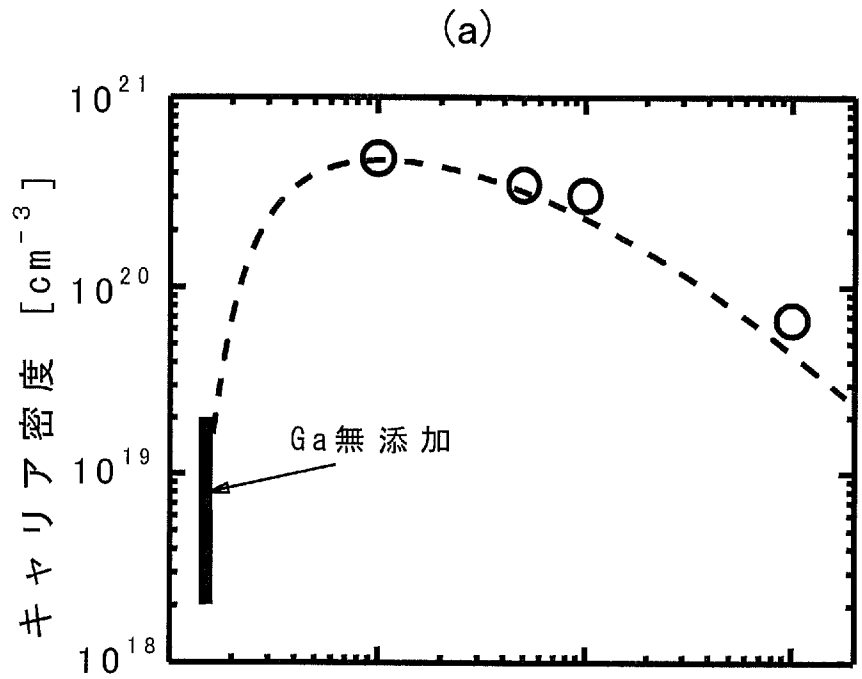


(b)

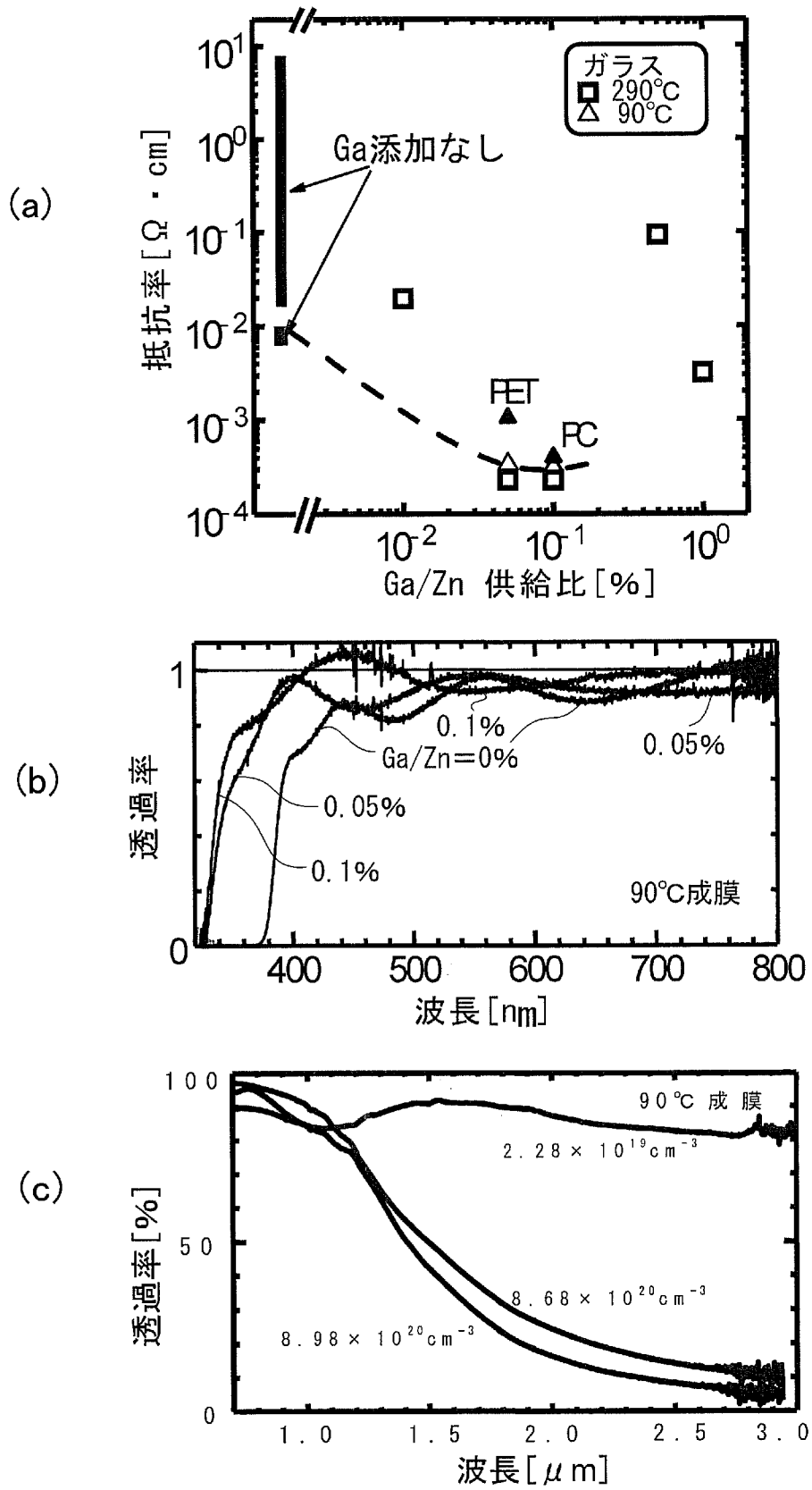
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/305244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C23C14/08 (2006.01), H01B5/14 (2006.01), H01B13/00 (2006.01), H05H1/46 (2006.01), H05K9/00 (2006.01)		
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) C23C14/08, H01B5/14, H01B13/00, H05H1/46, H05K9/00		
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 1996-2006 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 A	JP 2003-264201 A (Stanley Electric Co., Ltd.), 19 September, 2003 (19.09.03), Claims; Par. Nos. [0018] to [0039]; Fig. 1 & EP 1081256 A2 & JP 2001-068485 A & US 6664565 B1	1, 2, 6, 15-18 3-5, 7-14, 19
X A	JP 2004-221352 A (Stanley Electric Co., Ltd.), 05 August, 2004 (05.08.04), Par. Nos. [0012], [0013], [0017], [0038] to [0041]; Figs. 1, 5 (Family: none)	1, 3, 4 2, 5-19
X A	JP 2002-050229 A (Rohm Co., Ltd.), 15 February, 2002 (15.02.02), Claims; Par. Nos. [0001], [0008] to [0016] & US 2002/025440 A1	11, 12 1-10, 13, 14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X"
"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)	"Y"
"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	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
		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
		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
		document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 24 April, 2006 (24.04.06)	Date of mailing of the international search report 16 May, 2006 (16.05.06)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/305244

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 61-132902 A (OSAKA SPECIAL ALLOY CO., LTD.), 20 June, 1986 (20.06.86), Examples 1 to 3 (Family: none)	13 1-10, 14
X	JP 2003-316276 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 07 November, 2003 (07.11.03), Par. Nos. [0027] to [0030] & EP 1339082 A1 & US 2003/211333 A1 & CA 2419695 A1 & CN 1441453 A & KR 2003070555 A & TW 200306599 A	13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C23C14/08(2006.01), H01B5/14(2006.01), H01B13/00(2006.01), H05H1/46(2006.01), H05K9/00(2006.01)		
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. C23C14/08, H01B5/14, H01B13/00, H05H1/46, H05K9/00		
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 1971-2006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 A	JP 2003-264201 A(スタンレー電気株式会社), 2003.09.19, 【特許請求の範囲】、【0018】-【0039】、【図1】 & EP 1081256 A2 & JP 2001-068485 A & US 6664565 B1	1,2,6,15-18 3-5,7-14,19
X A	JP 2004-221352 A(スタンレー電気株式会社), 2004.08.05, 【0012】、【0013】、【0017】、【0038】-【0041】、【図1】、【図5】 (ファミリーなし)	1,3,4 2,5-19
<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 24.04.2006	国際調査報告の発送日 16.05.2006	
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) 新居田 知生 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 3551

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 A	JP 2002-050229 A(ローム株式会社), 2002.02.15, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0008】—【0016】 & US 2002/025440 A1	11,12 1-10,13,14
X A	JP 61-132902 A(大阪特殊合金株式会社), 1986.06.20, 実施例1-3(ファミリーなし)	13 1-10,14
X	JP 2003-316276 A(松下電器産業株式会社), 2003.11.07, 【0027】—【0030】 & EP 1339082 A1 & US 2003/211333 A1 & CA 2419695 A1 & CN 1441453 A & KR 2003070555 A & TW 200306599 A	13