

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C23C 14/08

C23C 14/34 C22C 28/00



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03138519.2

[43] 公开日 2003 年 12 月 17 日

[11] 公开号 CN 1461819A

[22] 申请日 2003.5.30 [21] 申请号 03138519.2

[30] 优先权

[32] 2002. 5.30 [33] JP [31] 157568/2002

[32] 2002. 11.13 [33] JP [31] 330058/2002

[71] 申请人 住友金属矿山株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 阿部能之

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 4 页

[54] 发明名称 透明导电薄膜用靶、透明导电薄膜  
及其制造方法、显示器用电极材料、有机电致发光元件和太阳能电池

[57] 摘要

一种透明导电薄膜用靶，其具有氧化铟作为其主要组分并含有钨和/或钼，其中通过使氧化铟粉末和氧化钨粉末和/或氧化钼粉末成形，然后加热并烧结该成形体，使得溅射后的薄膜具有氧化铟作为主要组分，并含有原子比  $(W + Mo)/In$  为 0.0040 - 0.0470 的钨和/或钼而获得所述透明导电薄膜用靶，其中该透明导电薄膜具有优异的表面光滑度和  $6 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$  或更低的低电阻率，并且甚至当在 170℃ 下加热时，其表面光滑度和电阻率也不会变化。

ISSN 1008-4274

1. 一种透明导电薄膜用靶, 其具有氧化铟作为其主要组分并含有钨和/或钼, 其中通过制备和形成氧化铟粉末和氧化钨粉末和/或氧化钼粉末, 然后加热并烧结该成形体, 使得溅射后的薄膜具有氧化铟作为主要组分, 并含有原子比 $(W+Mo)/In$  为 0.0040-0.0470 的钨和/或钼而获得所述透明导电薄膜用靶。

2. 一种使用权利要求 1 所述的靶制造透明导电薄膜的方法, 其中通过溅射法, 在底物上制造透明导电薄膜, 而底物保持在 120℃ 或更低温度。

3. 一种透明导电薄膜, 其具有氧化铟作为其主要组分并含有原子比 $(W+Mo)/In$  为 0.0040-0.0470 的钨和/或钼, 且由非晶相制造。

4. 权利要求 3 所述的透明导电薄膜, 其中非晶相是无定形相。

5. 权利要求 3 或 4 所述的透明导电薄膜, 其中电阻率为  $6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  或更低。

6. 权利要求 3-5 之一所述的透明导电薄膜, 其中退火的结晶温度为 180-290℃。

7. 权利要求 3-6 之一所述的透明导电薄膜, 其中在膜表面上的中心线平均粗糙高度(Ra)为 2.0nm 或更低。

8. 一种由透明导电薄膜和玻璃底物制造的显示器用电极材料, 其中所述透明导电薄膜具有氧化铟作为其主要组分并含有原子比 $(W+Mo)/In$  为 0.0040-0.0470 的钨和/或钼, 且由非晶相制造, 并且其中平均可见光透射率大于 85%。

9. 一种显示器用电极材料, 其包括树脂底物和权利要求 3-7 之一所述的透明导电薄膜, 其中树脂底物具有在其表面上形成的蒸汽阻挡层, 而蒸汽阻挡层选自氧化硅、氮化硅、金刚石状碳(DLC)和铝酸镁。

10. 一种有机电致发光元件, 其包括阳极、阴极和夹在阳极与阴极之间的有机层, 其中有机层包括通过使由阳极供应的电子空穴和由

阴极供应的电子重组而发光的有机发光层，并且其中至少部分阳极和/或阴极使用权利要求 3-7 之一所述的透明导电薄膜制造。

11. 权利要求 10 所述的有机电致发光元件，其中由光反射薄膜制造阳极，而由权利要求 3-7 之一所述的透明导电薄膜制造阴极，并且其中光主要从阴极侧发出。

12. 权利要求 10 所述的有机电致发光元件，其中由光反射薄膜制造阳极，而由权利要求 3-7 之一所述的层压的透明导电薄膜和金属薄膜制造阴极，并且其中光主要从阴极侧发出。

13. 权利要求 10 所述的有机电致发光元件，其中在其上具有无机涂层的树脂膜用作底物，而元件在所述底物上形成。

14. 权利要求 13 所述的有机电致发光元件，其中无机涂层膜是氧化硅涂层、氮化硅涂层、铝酸镁涂层或金刚石状碳(DLC)涂层。

15. 权利要求 13 和 14 之一所述的有机电致发光元件，其中由聚醚砜、聚碳酸酯和聚对苯二甲酸乙二酯之一制造树脂膜。

16. 权利要求 13 和 14 之一所述的有机电致发光元件，其中由与丙烯酸树脂一起层压的醚砜、聚碳酸酯和聚对苯二甲酸乙二酯之一的结构体制造树脂膜。

## 透明导电薄膜用靶、透明导电薄膜及其制造方法、显示器 用电极材料、有机电致发光元件和太阳能电池

### 发明背景

### 发明领域

本发明涉及用作液晶显示器(LCD)元件、有机电致发光(EL)元件或太阳能电池显示器元件的透明导电薄膜。

### 相关领域的说明

透明导电薄膜具有高的电导率(例如,  $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  或更低的电阻率)和在可见光范围内具有高的透射因数, 因此除了在太阳能电池、液晶显示器元件和其它光接收元件的终端中使用之外, 它也可用作热反射膜, 用于汽车和建筑物的窗玻璃; 抗静电膜; 和在冷藏陈列货橱中用作透明的防雾加热元件。

用铟或氟掺杂的氧化锡( $\text{SnO}_2$ )膜、用铝或镓掺杂的氧化锌( $\text{ZnO}$ )膜, 或用锡掺杂的氧化铟( $\text{In}_2\text{O}_3$ )已广泛用于透明的导电薄膜。特别地, 常使用用锡掺杂的氧化铟, 或换句话说称为 ITO(氧化锡铟) $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$  型膜, 因为它可容易地制成低电阻膜。

溅射法常用作制造这些透明的导电薄膜的方法。当使用低蒸汽压的材料在目标物(其后称为“底物”)上形成膜时, 或当必须精确控制膜的厚度时, 溅射法是一种有效的方法, 并且因为操作非常简单, 所以广泛地使用溅射法。

溅射法通常在如下条件下进行: 在 10Pa 或更低压力的氩气中, 使用作为阳极的底物和作为阴极的靶, 在它们之间发生辉光放电, 产生氩等离子体, 使得在等离子体中的氩正离子与阴极靶碰撞, 并使靶中的粒子脱落并将这些粒子沉积在底物上形成膜。

根据产生氩等离子体所使用的方法对溅射法分类, 因此使用高频等离子体的方法称为高频溅射法, 和使用直流等离子体的方法称为直

流溅射法。此外，在靶后放置磁铁，通过甚至在低的气体压力下，将氢等离子体直接集中到靶上，以改进氢离子的碰撞速率，从而形成膜的方法称为磁控管溅射法。通常直流磁控管溅射法用作制造透明导电薄膜的方法。

对于 LCD 或有机 EL 显示器的电极表面来说，需要光滑的透明导电薄膜。特别地，在有机 EL 显示器用电极的情况下，在顶部上形成由有机化合物制造的有机 EL 超薄膜，因此需要非常光滑的表面。一般地，表面光滑度很大程度上受到膜的结晶性影响。甚至对于相同组成的膜，没有晶粒边界的无定形膜具有非常良好的表面光滑度。

在已有的 ITO 结构体情况下，通过降低底物温度以及在低温(150℃或更低)和高压(1Pa 或更大)下形成的无定形 ITO 膜具有优异的表面光滑度。然而，无定形 ITO 膜的电阻率的极限为  $6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ，而为了形成低表面电阻的电极膜，必须使膜本身变厚。当 ITO 膜的膜厚度大时，产生了膜着色的问题。

此外，在室温下，而不是加热底物时形成 ITO 膜的情况下，当溅射气体的压力低时，输入到底物上的溅射粒子的动能高，因此发生局部温度的升高，形成具有微晶相和无定形相的膜。除了 X-射线衍射之外，可通过使用电子透射显微镜或通过电子束衍射证明微晶相的存在。当在部分膜中形成这类微晶相时，膜的表面光滑度大大地受到影响。此外，当使用弱酸进行蚀刻切削，形成指定形状的膜时，产生的问题在于不可能正好除去晶相，一些晶相仍会保留。

除了电阻率的问题之外，无定形 ITO 膜还具有稳定性问题。当无定形 ITO 膜用于 LCD 或有机 EL 显示器的电极时，若在电极形成之后，在制造工艺中，通过热滞在 150℃或更大下进行加热，则出现电极膜的结晶。这是因为无定形相是亚稳相。当发生结晶时，形成晶粒，产生的问题在于表面光滑度变差和电阻率变化很大。

接下来说明有机电致发光元件。有机电致发光元件(其后称为 EL 元件)应用电致发光。由于它是自发射并且可见度如此高，以及由于它是完全的固态元件，所以它非常抗冲击，因此作为各种显示器器件

的发光元件，其应用得到很大关注。存在使用无机化合物作为发光材料的无机 EL 元件，和存在使用包括聚合物类型有机化合物的有机化合物的有机 EL 元件。在这些当中，容易制造有机 EL 元件，其尺寸小和具有大大降低的驱动电压，因此正在积极从事在下一代显示器元件方面的应用研究。有机 EL 器件基本上由阳极、发光层和阴极组成，且常用于在玻璃底物或类似物上形成透明的阳极。在这一情况下，在底物侧进行光发射。

最近，由于以下所述的理由，已尝试使阳极变透明，并从阳极侧进行光发射。首先，通过使阴极与阳极一起变透明，全透明的发光元件是可能的。可使用任意颜色作为透明发光元件的背景颜色，这使得甚至当不发光时，可能具有有色的显示器，并因此改进外观。在光发射过程中，使用黑色作为背景颜色改进对比度。接下来，当使用滤色片或色彩变换层(color transformation layer)时，可将它放置在发光元件的顶部。因此，可制造元件，而不必考虑这些层。它的一个优点是例如当形成阳极时，可升高底物的温度，这使得可降低阳极的电阻。

此外，通过使阴极变透明，也可获得上述优点，因此已尝试制造使用透明阴极的有机 EL 元件。例如，在日本申请公开公报特开平 10-162959 中公开的有机 EL 元件包括有机层，而有机层包括位于阳极和阴极之间的有机发光层，而阴极具有用电子注入的金属层和无定形的透明导电层，以便使电子注入金属层与有机层接触。此外，在日本申请公开公报特开 2001-43980 中公开了一种有机 EL 元件，其中使阴极变透明，并且将光反射金属膜用作阳极，而从阴极有效地获得光。

接下来说明电子注入金属层。电子注入金属层是可在包括发光层的有机层内注入电子的金属层，并且为了获得透明的发光元件，优选透光率为 50% 或更大，因此优选膜厚度是超薄的或约为 0.5-20nm。具有 3.8eV 或更低的功函和 1nm-20nm 厚度的金属如(电子注入金属)如 Mg, Ca, Ba, Sr, Li, Yb, Eu, Y 或 Sc 可用作电子注入金属层。在此情况下，优选透光率为 50% 或更大，更优选 60% 或更大。

在阳极与阴极之间的有机层包括至少一层发光层。有机层也可以只是发光层，或与发光层一起可具有带有诸如电子-空穴迁移层的多层结构。在有机 EL 元件中，(1)当施加电场时，有机层通过阳极或电子-空穴迁移层可具有注入电子空穴的作用，并且通过电子-注入层具有注入电子的作用；(2)有机层具有迁移作用，它借助电场力移动注入的电荷(电子和电子空穴)；(3)有机层在发光层内部提供使电子和电子空穴重组的位置，并且具有发光作用。电子-空穴注入的迁移层是由电子-空穴转移化合物制造的层材，而且具有将通过阳极注入的电子-空穴转移到发光层的作用，并且通过将这种电子-空穴注入的迁移层放置在阳极与发光层之间，可用较弱的电场将许多电子空穴注入到发光层内。另外，通过电子-注入层注入到发光层内的电子受到电子阻挡层的阻挡，而电子阻挡层存在于发光层与电子-空穴迁移层之间的边界处，在发光层内的边界附近聚积并改进 EL 元件的发光效率，使 EL 元件具有优异的发光能力。

对阳极没有特别限制，只要功函表明电导率为 4.4eV 或更大，更优选 4.8eV 或更大即可。优选功函为 4.8eV 或更大的金属透明导电膜(导电氧化膜)或这些的结合。阳极不必必须透明，并可用炭黑层或类似物涂布。合适的金属包括，例如 Au, Pt, Ni 和 Pd，而导电氧化物可以是 In-Zn-O, In-Sn-O, ZnO-Al 或 Zn-Sn-O。此外，结合物可包括 Au 和 In-Zn-O、Pt 和 In-Zn-O 或 In-Sn-O 和 Pt 的层压层。此外，由于只要具有有机层的边界的功函为 4.4eV 或更大，阳极即是合适的，所以阳极可以是两层，可在不与有机层接触的一侧上使用具有 4.4eV 或更低功函的导电层。在此情况下，可使用金属如 Al, Ta 或 W，或合金如 Al 合金或 Ta-W 合金。另外，可使用导电聚合物如掺杂的聚苯胺或掺杂的聚亚苯基亚乙烯(polyphenylenevinylene)，或无定形半导体如 a-Si, a-SiC 或 a-C，此外，可使用黑色的半导体氧化物如  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_5$ , NiO,  $\text{Mn}_2\text{O}_5$  或  $\text{MnO}_2$  等。

在有机 EL 元件内，阴极的透明导电层优选具有低的膜应力和良好光滑度的无定形透明导电层。此外，为了消除电压降和因电压降而

引起的不均匀的光发射，电阻率优选为  $6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  或更低。

含有钨和/或钼的氧化铟膜是公知的。例如，日本专利公开公报特开昭 50-19125 公开了通过电子束蒸发法，在加热到  $350^\circ\text{C}$  的玻璃底物上制造含有钨或钼的氧化铟膜的方法。然而，其公开含有钨或钼的氧化铟膜的目的是低电阻的氧化铟膜，而不是改进膜的表面光滑度或升高结晶温度。在这一公开文献中，根本没有提及制造无定形膜或改进膜的表面光滑度，并且没有述及通过加入钨和/或钼来升高膜的结晶温度。

正如在上述公开文献中所述的含有钨和/或钼的氧化铟膜的情况，通过简单地加入钨和/或钼不能获得无定形膜，而且当在如上所述的  $350^\circ\text{C}$  下形成膜时，不可能获得含有钨和/或钼的无定形氧化铟膜。通过简单地以这一方式加入钨，不可能获得无定形膜，而且也不可能获得具有优异表面光滑度以及低电阻和高透射率的膜。

使用常规的 ITO 材料，不可能获得具有优异表面光滑度和甚至在制造工艺的热滞过程中稳定的透明导电膜，因此难以在显示器元件如有机 EL 显示器或 LCD 的透明电极中使用该膜。

#### 发明概述

本发明的目的是提供透明的导电薄膜，该膜的特征在于： $6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  或更低的低电阻率，和在退火工艺中，通过添加  $170^\circ\text{C}$  的热量，其薄膜光滑度和电阻率性能不会变化。

此外，本发明另一目的是提供高质量的有机 EL 元件，其具有较亮的光发射，并且其发射强度具有较长的半衰期，且比使用常规的透明导电薄膜的有机 EL 元件更加难以出现暗斑(非发射区)。

本发明另一个目的是提供用氧化铟作为其主要组分的透明导电薄膜，其含有原子比  $(\text{W}+\text{Mo})/\text{In}$  为 0.0040-0.0470 的钨和/或钼，并且它是仅由无定形相形成的，且甚至当在  $170^\circ\text{C}$  下加热时，其优异的表面光滑度和  $6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  或更低的低电阻率不会变化。

#### 附图的简要说明

图 1 是显示实施例 2 制造的透明导电薄膜的 X-射线衍射图案的简



图。

图 2 是实施例 2 制造的透明导电薄膜的电子透射显微照片。

图 3 是实施例 2 制造的透明导电薄膜的电子束衍射图。

图 4 是显示对比实施例 10 制造的透明导电薄膜的 X-射线衍射图案的简图。

图 5 是显示实施例 8 制造的透明导电薄膜的 X-射线衍射图案的简图。

图 6 是实施例 8 制造的透明导电薄膜的电子透射显微照片。

图 7 是实施例 8 制造的透明导电薄膜的电子束衍射图。

图 8 是显示本发明的有机 EL 元件基本结构的横截面视图。

#### 优选实施方案的说明

本发明透明导电薄膜中的导电薄膜优选是无定形的。然而，在薄膜的制造工艺中，薄膜除了包含无定形薄膜之外，可能包含微量的微晶(约 10-300nm 的尺寸)。在此情况下，同样可获得相同的效果，只要微晶的尺寸或含量使得不可能通过 X-射线衍射检测到晶相即可。在本申请的公开内容中，膜(包括后者)被评价为无定形膜。

可使用溅射法，在不加热底物和使用含适量钨和/或钼的氧化铟制造的烧结靶，容易地制造这种薄膜。

此外，通过在阴极和/或阳极使用本发明的低电阻、光滑和热稳定的透明导电薄膜，改进与阴极和/或有机层的粘合，因此可抑制暗斑的出现，而且由于电阻低，还可能消除电压降和因电压降而引起的不均匀光发射，并进而可获得高质量的有机 EL 元件。

通过制备或形成氧化铟粉末和氧化钨粉末和/或氧化钼粉末，然后加热或烧结该结构，使得溅射后的薄膜具有氧化铟作为主要组分，并含有原子比(W+Mo)/In 为 0.0040-0.0470 的钨和/或钼，从而由含钨和/或钼的氧化铟制造本发明的透明导电薄膜用靶。

本发明的靶可包括 In, W, Mo, O 之外的其它元素，以便改进靶烧结体的烧结性能，只要不使本发明的透明导电涂层的特征劣化即可。

本发明的透明导电薄膜的制造方法是通过溅射法，在底物上制造

透明导电薄膜的方法，其中底物保持在 120℃ 或更低的温度下。

本发明的透明导电薄膜具有氧化铟作为主要组分，并含有原子比 (W+Mo)/In 为 0.0040-0.0470 的钨和/或钼，并由非晶相来制造该薄膜。

此外，非晶相是无定形的。

而且，电阻率为  $6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  或更低。

通过烧结的结晶温度是 180-290℃。

此外，在膜表面上的中心线平均粗糙高度(height roughness)(Ra) 为 2.0nm 或更低。

由透明导电薄膜和玻璃底物制造本发明显示器用的电极材料，其中氧化铟是主要组分，并含有原子比(W+Mo)/In 为 0.0040-0.0470 的钨和/或钼，并且该电极材料由非晶相制造，且可见光的平均透射率大于 85%。

此外，由树脂底物和前述的透明导电薄膜制造本发明显示器用的电极材料，其中树脂底物具有在其表面上形成的作为蒸汽阻挡层的氧化硅、氮氧化硅(SiON)、金刚石状碳(DLC)或铝酸镁涂层。

本发明的有机电致发光元件包括夹在阳极与阴极之间的有机层，和在该有机电致发光元件中，其包括通过使由阳极供应的电子空穴与由阴极供应的电子重组而发光的有机层，使用前述的透明导电薄膜制造至少部分阳极和/或阴极。

本发明的有机电致发光元件包括聚合物型的元件。

此外，用光反射薄膜制造阳极，用前述的透明导电薄膜制造阴极。光主要从阴极侧发出。

也可用层压的透明导电薄膜和金属薄膜制造阴极。

此外，在其上具有无机涂层的无机树脂用作底物并在它之上形成元件。

此外，用氧化硅、氮氧化硅(SiON)或铝酸镁制造无机涂层。

另外，可用聚醚砜或用丙烯酸树脂层压的聚醚砜制造所使用的树脂膜。由原子比(W+Mo)/In 为 0.0040-0.0470 的氧化铟和钨和/或钼制

造本发明的透明导电薄膜，且由非晶相来制造它。规定膜中的钨和/或钼相对于铟的原子比范围的理由是因为在该范围之外获得的薄膜的电阻会增加。

本发明的透明导电薄膜可包括 In, W, Mo, O 之外的其它元素，以便改进靶烧结体的烧结性能，只要不使本发明的透明导电涂层的特征劣化即可。

此外，为了获得低电阻的无定形膜，不仅加入钨和/或钼，而且对该膜来说，需要合适的条件，而且特别地，底物温度保持在 120℃ 或更低，以及在 0.3Pa-0.8Pa 的其它压力下进行溅射是重要的。

根据本发明者进行的实验，显然由包括氧化铟的非晶相制造的薄膜，其中氧化铟含有原子比(W+Mo)/In 为 0.0040-0.0470 的钨和/或钼，不仅其表面光滑，而且其电阻也低，为  $6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  或更低，而且甚至当在 170℃ 下，或甚至在 180-290℃ 下加热时，这些性质不会变化。

可在底物上使用这些薄膜，所述底物使用玻璃板，树脂板，树脂膜，或其表面用氧化硅膜，氮氧化硅膜，铝酸镁膜或金刚石状碳(DLC)膜处理的树脂膜或树脂板。该树脂是例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚醚砜(PES)、聚丙烯酸酯(PAR)、聚碳酸酯(PC)或其表面用丙烯酸有机材料覆盖的这些树脂之一。

本发明的透明导电薄膜具有光滑的表面和低的电阻( $6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  或更低)，因此在显示器如 LCD 或有机 EL 显示器中，它的应用可能非常有利。

通过本发明，首先实现了改进膜的表面光滑度和升高的结晶温度(180-290℃ 下)。

## 实施例

### 实施例 1-16

混合规定量的  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉末、 $\text{WO}_3$  粉末和/或  $\text{MoO}_3$  粉末，形成混合物，使得制造之后获得表 1 所示的实施例 1-16 的原子比(W+Mo)/In，用于薄膜。然后加热或烧结成形体，制造含钨的氧化铟

烧结体。然后加工该烧结体,使得它为 4 英寸(直径)×5mm(厚度),然后使用钨合金,将其施加到无氧的铜背板上,形成溅射靶。

将该溅射靶连接到直流磁控管溅射装置的非磁性靶的阴极上,并将 1.1mm 厚的石英玻璃底物连接到面对靶的表面上。设定靶与底物之间的距离为 50mm 至 70mm。一旦室内的真空度达到  $1 \times 10^{-4}$ Pa 或更低,就向室内引入 99.9999%的纯氩气,直到气体压力为 0.3Pa-0.8Pa,并将 0.5%-3%的量的氧气引入到氩气内。在靶与底物之间施加 100W-300W 的直流电功率,产生直流等离子体并进行溅射。按照这一方式在底物上形成约 200nm 膜厚的透明导电薄膜。在溅射过程中不加热底物。各膜的具体电阻取决于气体压力、在溅射气体中的氧气量和直流电功率量。表 1 示出了具有最低电阻率的膜的结果。

按照这一方式,使用溅射法,由含钨和/或钼的氧化钨烧结靶,制造含有钨和/或钼的各种氧化钨薄膜。通过 ICP 原子发射光谱法,定量分析所得透明导电薄膜的结构,并通过使用  $\text{CuK}\alpha$  束的 X-射线衍射测量、电子透射显微镜和电子束衍射检测膜的结晶性。此外,通过四探针法测量各透明导电薄膜的电阻率并使用分光光度计测量包括底物的透光率。

此外,在大气中,在 170℃下,使所得透明导电薄膜退火 1 小时。使用与上述相同的方法研究退火之后性能的变化。

本发明实施例 1-7 中使用的石英底物,在可见光波长范围内的平均透光率为 92%。表 1 示出了退火之前和之后膜的组成和电阻率值的测量结果。

表 1

	膜的原子 比 W/In	膜的原子 比 Mo/In	退火之前的膜		退火之后的膜	
			电阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	结晶性	电阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	结晶性
实施例						
1	0.0040	0	$4.6 \times 10^{-4}$	无定形	$4.8 \times 10^{-4}$	无定形
2	0.0063	0	$3.4 \times 10^{-4}$	无定形	$3.7 \times 10^{-4}$	无定形
3	0.0075	0	$4.3 \times 10^{-4}$	无定形	$4.8 \times 10^{-4}$	无定形
4	0.0096	0	$4.6 \times 10^{-4}$	无定形	$4.9 \times 10^{-4}$	无定形
5	0.0230	0	$4.8 \times 10^{-4}$	无定形	$5.1 \times 10^{-4}$	无定形
6	0.0342	0	$5.2 \times 10^{-4}$	无定形	$5.5 \times 10^{-4}$	无定形
7	0.0470	0	$5.7 \times 10^{-4}$	无定形	$6.0 \times 10^{-4}$	无定形
8	0	0.0042	$4.8 \times 10^{-4}$	无定形	$5.1 \times 10^{-4}$	无定形
9	0	0.0067	$3.5 \times 10^{-4}$	无定形	$3.9 \times 10^{-4}$	无定形
10	0	0.0076	$4.5 \times 10^{-4}$	无定形	$4.9 \times 10^{-4}$	无定形
11	0	0.0091	$4.7 \times 10^{-4}$	无定形	$5.2 \times 10^{-4}$	无定形
12	0	0.0252	$5.0 \times 10^{-4}$	无定形	$5.5 \times 10^{-4}$	无定形
13	0	0.0365	$5.3 \times 10^{-4}$	无定形	$5.7 \times 10^{-4}$	无定形
14	0	0.0462	$5.5 \times 10^{-4}$	无定形	$5.9 \times 10^{-4}$	无定形
15	0.0032	0.0036	$3.2 \times 10^{-4}$	无定形	$3.4 \times 10^{-4}$	无定形
16	0.0045	0.0067	$4.5 \times 10^{-4}$	无定形	$4.9 \times 10^{-4}$	无定形
对比 实施例						
1	0.0023	0	$8.3 \times 10^{-4}$	结晶和 无定形	$6.3 \times 10^{-4}$	结晶
2	0.0571	0	$8.3 \times 10^{-4}$	无定形	$8.9 \times 10^{-4}$	无定形
3	0.0650	0	$9.7 \times 10^{-4}$	无定形	$1.2 \times 10^{-3}$	无定形
4	0	0.0025	$7.6 \times 10^{-4}$	结晶和 无定形	$6.1 \times 10^{-4}$	结晶
5	0	0.0510	$8.9 \times 10^{-4}$	无定形	$9.9 \times 10^{-4}$	无定形
6	0	0.0730	$1.6 \times 10^{-3}$	无定形	$2.2 \times 10^{-3}$	无定形
7	0.0015	0.0012	$6.6 \times 10^{-4}$	结晶和 无定形	$5.9 \times 10^{-4}$	结晶
8	0.0290	0.0210	$7.2 \times 10^{-4}$	无定形	$7.9 \times 10^{-4}$	无定形

从表 1 可清楚地看出, 含原子比(W+Mo)/In 为 0.0040-0.0470 的钨和/或钼的本发明氧化铟膜是仅仅由无定形相构成的膜, 且不包括晶相, 和具有  $6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  或更低低电阻。图 1 示出了实施例 2 的 XRD 图案, 图 2 示出了电子透射显微照片, 和图 3 示出了电子束衍射图。

此外, 实施例 1-16 的膜不出现结晶, 并且甚至在  $170^\circ\text{C}$  下进行退火, 性能也不变化。在以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率下升高膜的温度的同时进行 X-射线衍射测量, 以便得到膜的结晶温度。发现实施例 1-16 的膜的结晶温度为  $180\text{-}260^\circ\text{C}$ 。通过使用原子间力显微镜, 在 10 个任意位置处进行测量, 然后计算平均值, 发现中心线平均粗糙高度(Ra)为 1 微米  $\times$  1 微米的面积, 而对所有的实施例 1-16, 平均值为  $0.5\text{nm}\text{-}2.0\text{nm}$ 。此外, 平均可见光透光率(包括膜底物)为 85-90%, 这是良好的透光率。

一般地, 当形成膜时, 由等离子体自然加热底物。使用热电偶监控膜形成过程中的底物温度。通过保持底物温度低于  $120^\circ\text{C}$ , 发现可获得具有本发明性能的薄膜。

#### 对比实施例 1-8

作为对比实施例, 在与实施例 1-16 相同的条件下制造薄膜, 所不同的是调节规定量的  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉末和  $\text{WO}_3$  粉末和/或  $\text{MoO}_3$  粉末, 使得在制造之后薄膜内的钨和/或钼量在本发明的原子比(W+Mo)/In 的范围之外。使用与实施例 1-16 相同的方法评价所得膜。结果见表 1。

对比实施例 1-3 中的膜是含有钨, 但不含钼的氧化铟膜。对比实施例 1 中的膜具有 0.0023 的 W/In 原子比, 即使在没有加热的情况下形成底物, 在膜内也包含微晶相。膜表面上的中心线平均粗糙高度(Ra)(根据实施例进行测量)为  $3.8\text{nm}$  且非常粗糙。在  $170^\circ\text{C}$  下退火之后, 膜完全结晶。

此外, 在具有 0.0571 的 W/In 原子比的对比实施例 2 的膜, 和具有 0.0650 的 W/In 原子比的对比实施例 3 的膜中, 电阻率高并且大于

$6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

在对比实施例 4-6 中，膜是含有钼，但不含钨的氧化铟膜。对比实施例 4 中的膜具有 0.0025 的 Mo/In 原子比，即使在没有加热的情况下形成底物，在膜内也包含微晶相。膜表面上的中心线平均粗糙高度(Ra)(根据实施例进行测量)为 4.2nm 且非常粗糙。在 170℃下退火之后，膜完全结晶。此外，在具有 0.0510 的 Mo/In 原子比的对比实施例 5 的膜，和具有 0.0730 的 Mo/In 原子比的对比实施例 6 的膜中，电阻率高并且大于  $6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

在对比实施例 7 和 8 中，膜是既含有钼，又含有钨的氧化铟膜。在具有 0.0027 的原子比(W+Mo)/In 的对比实施例 7 中的膜中，即使在没有加热的情况下形成底物，在膜内也包含微晶相。膜表面上的中心线平均粗糙高度(Ra)(根据实施例进行测量)为 4.1nm 且非常粗糙。在 170℃下退火之后，膜完全结晶。此外，在具有 0.0500 的原子比(W+Mo)/In 的对比实施例 8 的膜中，电阻率高并且大于  $6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

#### 对比实施例 9 和 10

使用不含杂质的常规烧结的氧化铟膜和含锡的氧化铟靶(ITO)，在与实施例相同的条件下制造不掺杂的氧化铟透明导电薄膜(对比实施例 9)和 ITO 透明导电薄膜(对比实施例 10)，并以与实施例 1-3 相同的方式评价。结果见表 2。通过 ICP 分析对比实施例 9 的薄膜组成，发现原子比 Sn/In 为 0.075。

表 2

	退火之前的膜		退火之后的膜	
	电阻率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	结晶性	电阻率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	结晶性
对比实施例 9	$3.3 \times 10^{-3}$	结晶和无定形	$4.8 \times 10^{-3}$	结晶
对比实施例 10	$6.5 \times 10^{-4}$	结晶和无定形	$7.2 \times 10^{-4}$	结晶

如表 2 所示，对比实施例 9 和对比实施例 10 的氧化铟膜的电阻率高。此外，即使在没有加热底物的情况下，通过溅射形成膜，这两种

膜在膜内也包含微晶相。图 4 示出了对比实施例 10 的 XRD 图案。可看出无定形相和晶相共存。在对比实施例 10 中, 根据使用电子透射显微镜和电子束衍射的测量, 也可看出无定形相和晶相共存。在对比实施例 9 和对比实施例 10 的膜表面上的中心线平均粗糙高度(Ra)(根据实施例进行测量)为 5nm-6nm, 这与实施例 1-3 相比是非常大的。此外, 和对比实施例 9 和对比实施例 10 的薄膜在大气压下, 在 170℃下退火 1 小时之后完全结晶, 其表面极端粗糙。

将底物由玻璃底物变化为具有优良表面光滑度的树脂膜, 或用氧化硅膜处理的树脂膜, 并用相同的方法制造该膜, 然而结果相同。

#### 实施例 17

当用 57nm 厚的氧化硅膜处理 200 微米厚的 PES 膜, 和以与实施例 1-16 相同的方式在顶部形成 16 种膜时, 所有膜均是无定形膜。以相同方式测量的中心线平均粗糙高度(Ra)为 0.6nm-2.0nm, 电阻率为  $4.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  至  $5.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 可见光的平均透光率大于 85%。

#### 实施例 18

在与实施例 1-16 相同的条件下制造薄膜。对所得膜进行 X-射线衍射测量, 没有检测到晶相。然而, 在使用电子透射显微镜和电子束衍射检测之后, 发现微量微晶包含在膜内。图 5 示出了该膜的 X-射线衍射图案, 图 6 示出了电子透射显微照片, 和图 7 示出了使用 1nm(直径)纳米电子束, 选择区域的电子衍射图。以与实施例 1-16 相同的方式评价该膜, 发现基本上具有与实施例 1-16 那些相同的性能。

#### 制造有机 EL 发光元件

#### 实施例 19

使用下述步骤制造本发明的有机 EL 元件。以下说明有机 EL 元件, 该元件使用功函为 4.5eV 的铬作为金属阳极。使用 DC 溅射法, 在玻璃底物上形成 200nm 厚的铬(Cr)膜。使用直径 6 英寸的铬靶, 将氩气(Ar)用作溅射气体, 压力为 0.4Pa, DC 输出值为 300W。使用



标准的平板印刷，形成规定形状的图案。按照这一方式获得具有规定形状的阳极。

接下来，在用规定图案的铬层加工的底物上形成氧化硅( $\text{SiO}_2$ )膜作为绝缘层。通过氧气-反应性溅射，使用硅靶，形成 200nm 膜厚的  $\text{SiO}_2$ 。使用标准的平板印刷，加工  $\text{SiO}_2$ ，在铬层内形成开孔。可使用氢氟酸和氯化铵的混合物，蚀刻  $\text{SiO}_2$ 。此外，可使用干刻蚀。这种开孔将成为有机 EL 元件的发光部分。

接下来，在真空沉积装置内放置用铬和  $\text{SiO}_2$  膜形成的玻璃底物，其中通过真空沉积形成有机层和金属阳极层。此处有机层使用 4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基胺)三苯基胺(MTDATA)作为电子-空穴注入层，双(N-萘基)-N-苯基联苯胺( $\alpha$ -NPD)作为电子-空穴迁移层，和 8-羟基喹啉铝络合物(Alq)作为发光层。在阴极 K 的金属层内使用镁和银合金(Mg:Ag)。将总量为 0.2g 的所有有机层材料填充到低电阻的船形加热皿内，并与真空沉积装置的指定电极相连接。将总量为 0.1g 镁和 0.4g 银的金属层填充到船形器皿内，并与真空沉积装置的指定电极相连接。从真空室中除去空气，直到真空度为  $1.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ ，之后，向各船形器皿施加电压，各自轮流加热，并蒸发和沉积内容物。使用金属罩蒸发和沉积仅仅规定部分的有机层和 Mg:Ag 金属层。规定部分是铬暴露于底物上的部分。由于非常难以高精度地进行仅仅铬层的暴露部分的沉积，所以设计沉积罩，使之覆盖铬层的整个暴露部分(覆盖绝缘层的边缘)。首先 30nm 的 MTDATA 以电子-空穴注入层形式沉积，然后 20nm 的  $\alpha$ -NPD 以电子-空穴迁移层形式沉积，和 50nm 的 Alq 以发光层形式沉积。此外，通过一起沉积镁和银，在有机层上形成 Mg:Ag 膜，作为阴极 K 的金属层 11。镁和银的形成速度之比为 9:1。Mg:Ag 膜的膜厚为 10nm。

最后将底物移动到不同的真空室内，其中使用相同的罩在各真空室内形成透明的导电层。在膜的形成中使用 DC 溅射。此处形成透明的导电薄膜，其具有实施例 2 的 In-W-O 型组成。膜的形成条件是氩气和氧气的混合物(体积比  $\text{Ar}:\text{O}_2=99:1$ )作为溅射气体、0.6Pa 的压力

和 100W 的 DC 功率输出值。膜厚 200nm。如上所述, 按照这一方式制造和获得的透明导电薄膜具有良好的电导率和透明度, 即使在室温下形成膜。

最后, 使用溅射, 形成 200nm 的二氧化硅保护膜, 覆盖透明导电薄膜的表面, 从而获得获得有机 EL 发光元件。这种有机 EL 发光元件包括 16 像素(pixel element)( $8 \times 2$ ), 其中  $2 \times 2\text{mm}^2$  的部分(element)(像素)被 2mm 间隔, 各部分具有彼此交替变化的 2 个平行的条状负电极和 8 个平行的条状正电极。

在氮气氛围内, 对所得有机 EL 元件施加直流电压并以  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  的恒定电流密度持续驱动, 并研究 160 像素(10 部分)的起始平均光发射亮度、电极之间的电流泄漏数、光发射半衰期和从光发射开始的 200 小时内是否产生暗斑。结果见表 3。

#### 实施例 20

使用与实施例 19 中所使用的相同方法, 制造 16-像素的有机 EL 元件, 所不同的是用作阴极的透明导电薄膜具有实施例 6 的 In-Mo-O 型组成。类似地, 研究 160 像素(10 部分)的起始平均光发射亮度、电极之间的电流泄漏数、光发射半衰期和从光发射开始的 200 小时内是否产生暗斑。结果见表 3。

#### 实施例 21

使用与实施例 19 中所使用的相同方法, 制造 16-像素的有机 EL 元件, 所不同的是用作阴极的透明导电薄膜具有实施例 9 的 In-Mo-O 型组成。类似地, 研究 160 像素(10 部分)的起始平均光发射亮度、电极之间的电流泄漏数、光发射半衰期和从光发射开始的 200 小时内是否产生暗斑。结果见表 3。

#### 实施例 22

使用与实施例 19 中所使用的相同方法, 制造 16-像素的有机 EL 元件, 所不同的是用作阴极的透明导电薄膜具有实施例 15 的 In-W-Mo-O 型组成。类似地, 研究 160 像素(10 部分)的起始平均光发射亮度、电极之间的电流泄漏数、光发射半衰期和从光发射开始的 200 小

时内是否产生暗斑。结果见表 3。

#### 对比实施例 11

使用与实施例 19 中所使用的相同方法，制造 16-像素的有机 EL 元件，所不同的是用作阴极的透明导电薄膜具有对比实施例 9 的 In-Sn-O 型组成。类似地，研究 160 像素(10 部分)的起始平均光发射亮度、电极之间的电流泄漏数、光发射半衰期和从光发射开始的 200 小时内是否产生暗斑。结果见表 3。

#### 对比实施例 12

使用与实施例 42(无实施例 42)中所使用的相同方法，制造 16-像素的有机 EL 元件，所不同的是用作阴极的透明导电薄膜具有实施例 10 的 In-Sn-O 型组成。类似地，研究 160 像素(10 部分)的起始平均光发射亮度、电极之间的电流泄漏数、光发射半衰期和从光发射开始的 200 小时内是否产生暗斑(非发射区)。结果见表 3。

#### 对比实施例 13

使用与实施例 19 中所使用的相同方法，制造 16-像素的有机 EL 元件，所不同的是使用 In-Zn-O 型透明导电薄膜作为阴极。In-Zn-O 型透明导电薄膜使用  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(10\text{wt}\%\text{ZnO})$  烧结靶，并使用 DC 溅射法在室温下制造。类似地，研究 160 像素(10 部分)的起始平均光发射亮度、电极之间的电流泄漏数、光发射半衰期和从光发射开始的 200 小时内是否产生暗斑(非发射区)。结果见表 3。

表 3

	平均光发射亮度	光发射半衰期	暗斑
实施例			
19	430cd/m <sup>2</sup>	800h	无暗斑
20	410cd/m <sup>2</sup>	800h	无暗斑
21	410cd/m <sup>2</sup>	800h	无暗斑
22	440cd/m <sup>2</sup>	800h	无暗斑
对比实施例			
11	150cd/m <sup>2</sup>	200h	许多暗斑
12	180cd/m <sup>2</sup>	250h	许多暗斑
13	350cd/m <sup>2</sup>	800h	无暗斑

如表 3 所示, 与使用常规材料的有机 EL 元件(对比实施例 11-13)相比, 使用本发明透明导电薄膜的有机 EL 元件(实施例 19-22)具有更大的起始平均光发射亮度, 而且亮度半衰期显然更长。此外, 证明光发射为  $400\text{cd/m}^2$  和更大。亮度半衰期为 800 小时。在使用常规材料的有机 EL 元件中, 在光发射开始之后 200 小时出现许多暗斑(非发射区)(对比实施例 8 和 9), 然而, 在使用本发明透明导电薄膜的有机 EL 元件中绝对没有暗斑(实施例 19-22)。尽管在对比实施例 13 的有机 EL 元件中, 从光发射之后 200 小时后, 没有看到暗斑(非发射区), 且亮度半衰期与本发明实施例 19-22 的一样长, 可是其起始光发射亮度小于实施例 19-22 的有机 EL 元件。根据 In-Zn-O 薄膜和本发明薄膜透光率的对比试验可明显看出用作阴极的 In-Zn-O 薄膜的透光率差, 因此认为光发射亮度较低。金属 Zn 包含在 In-Zn-O 薄膜内, 该膜在约 400nm 处的透光率比本发明膜的透光率差。

此外, 在  $80^\circ\text{C}$  和 95% 湿度的氛围中静置 100 小时如上所述制造的有机 EL 元件之后, 进行相同的光发射试验。可观察到在对比实施例 11-13 的元件中, 在光发射开始时刻出现许多暗斑, 然而, 在实施例 19-22 的有机 EL 元件中, 甚至在光发射开始之后 200 小时, 没有观察到暗斑。这是因为本发明的透明导电薄膜的良好耐热性所致。

#### 实施例 23

在实施例 19-22 中, 铬用作阳极, 然而, 当使用钨、钼、钽或铌, 观察到相同的趋势。

#### 实施例 24

在实施例 19-22 中, 金属用作阳极, 然而, 在本实施例中, 使用与实施例 19-22 相同的方法, 制造具有图 8 所示结构的有机 EL 元件, 所不同的是使用实施例 1-7 的 In-W-O 型无定形薄膜、实施例 8-14 的 In-Mo-O 型无定形薄膜和实施例 15 与 16 的 In-W-Mo-O 型无定形薄膜。在这一有机 EL 元件的情况下, 可能从阳极以及阴极出现光发射。研究光发射性能, 并看到基本上相同的良好光发射, 而且甚至在光发射开始的 200 小时之后, 没有观察到暗斑。然而, 在使用对

比实施例 9-10 的 In-Sn-O 型膜的有机 EL 元件的情况下，在光发射开始的 200 小时之后，观察到许多暗斑。

#### 实施例 25

将用 1 微米厚的丙烯酸型硬质涂层(0.2mm 的总膜厚度)形成的 PES(聚醚砜)用作底物，其表面用 50nm 氮氧化硅膜处理，在它之上制造图 1 所示的有机 EL 元件。使用实施例 1-7 的 In-W-O 型无定形薄膜、实施例 8-14 的 In-Mo-O 型无定形薄膜和实施例 15 与 16 的 In-W-Mo-O 型无定形薄膜作为阳极和阴极。元件的光发射性能良好。

如上所述，本发明使得透明导电薄膜可能具有优异的表面光滑度和  $6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  或更低的低电阻率，而且甚至当在 170℃ 下加热时，其表面光滑度和电阻率性能不会变化。本发明的透明导电薄膜具有这些性能，因此可从电极，或换句话说在膜上的阴极中有效获得光，并进而可使用它作为具有高开孔 (opening) 速率的有机 EL 元件的阴极，而所述电极是在用 TFT 形成的玻璃底物的顶部上形成的。

此外，可在低温底物上将本发明的透明导电薄膜形成为低电阻和良好表面光滑度的透明电极，因此，它也可用作软质透明有机 EL 元件的阴极和/或阳极，而该元件使用树脂膜作为底物。

本发明的透明导电薄膜不限于用作有机 EL 显示器，它也可在无机 EL 显示器的透明电极、LCD 电子纸或太阳能电池中使用，因此可认为它具有非常高的工业价值。

此外，使用本发明的透明导电薄膜的有机 EL 元件具有高的光发射强度，和在其中不容易出现暗斑，并进而使得可能制造高-质量的显示器，因此认为本发明具有的工业价值。

图 1

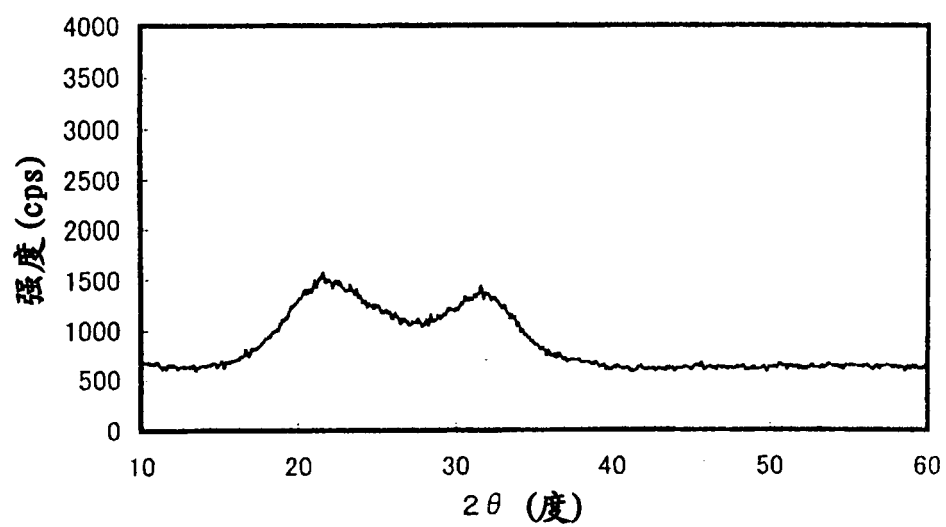


图 2



图 3

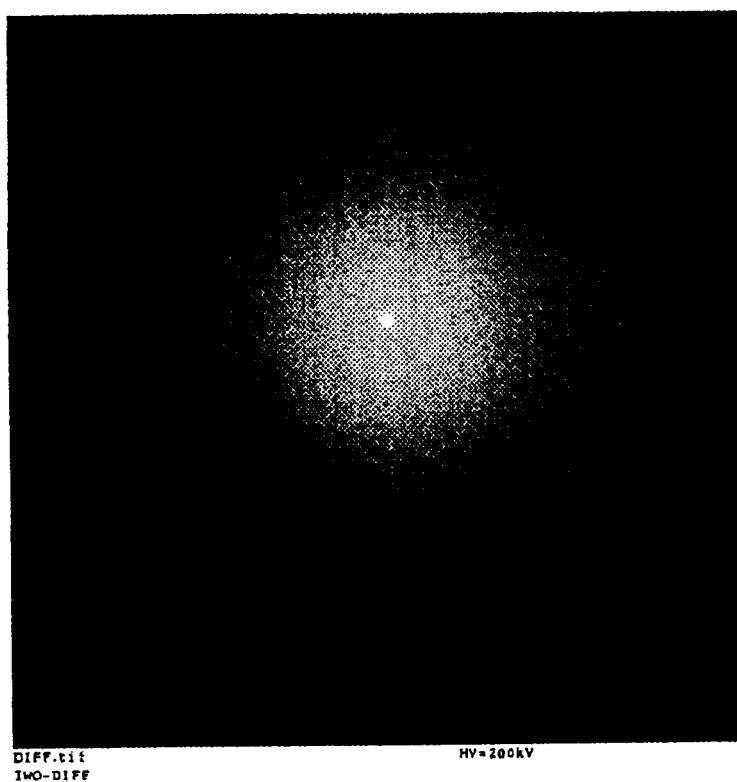


图 4

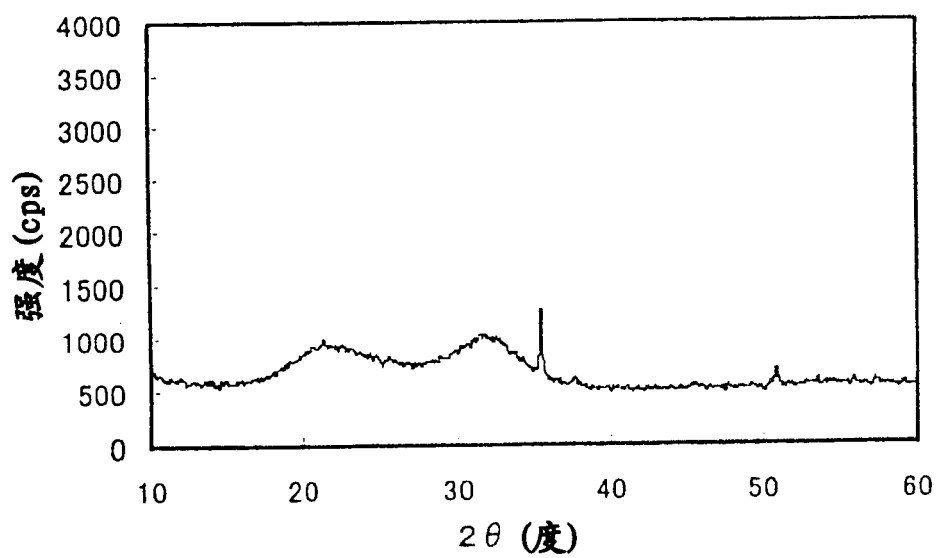


图 5

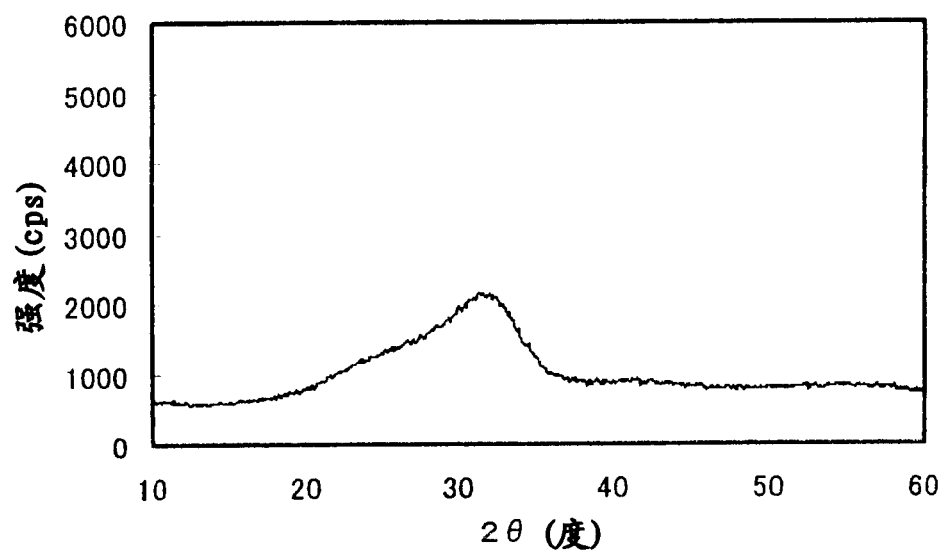
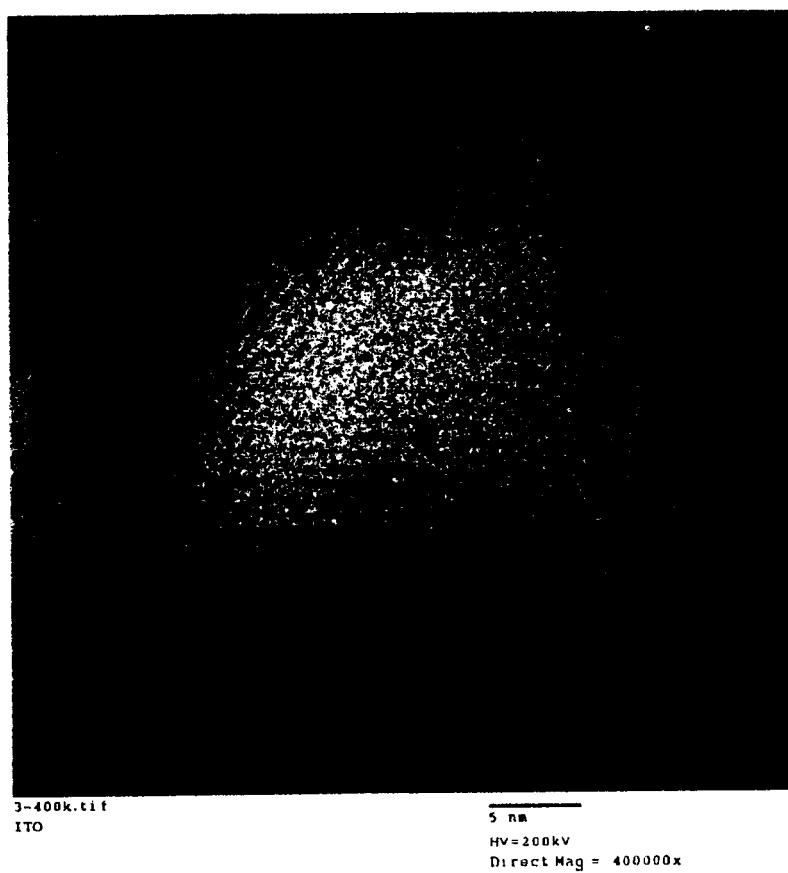


图 6





4 / 4

图 7

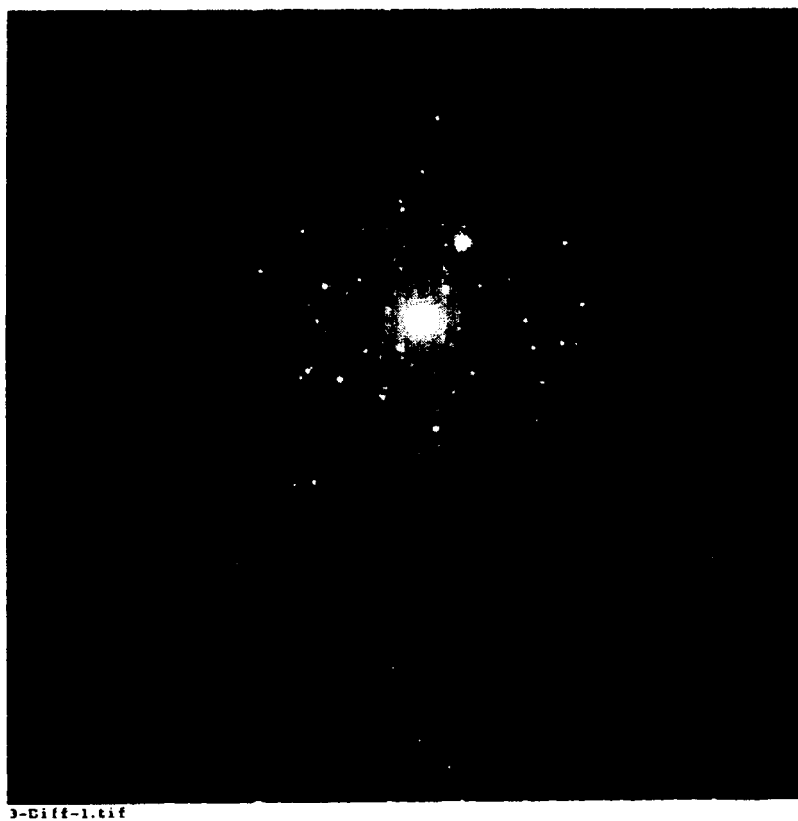
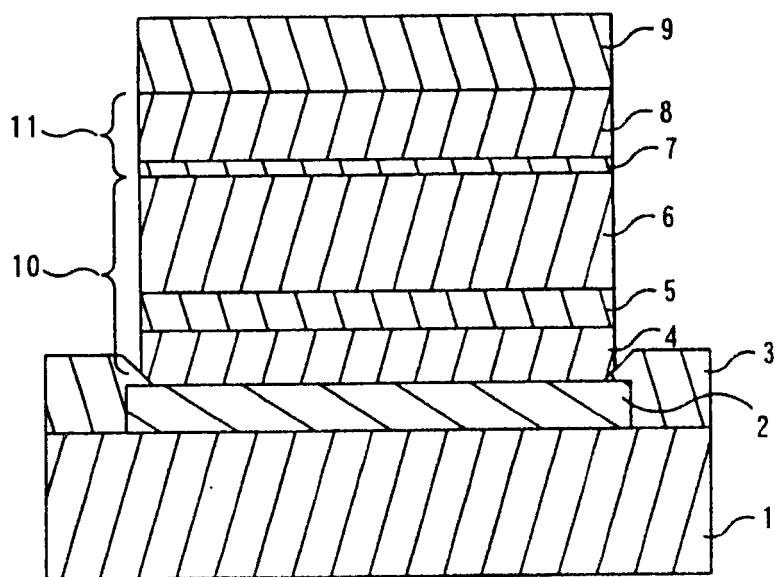


图 8



专利名称(译)	透明导电薄膜用靶、透明导电薄膜及其制造方法、显示器用电极材料、有机电致发光元件和太阳能电池		
公开(公告)号	<a href="#">CN1461819A</a>	公开(公告)日	2003-12-17
申请号	CN03138519.2	申请日	2003-05-30
[标]申请(专利权)人(译)	住友金属矿业有限公司		
申请(专利权)人(译)	住友金属矿山株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	住友金属矿山株式会社		
[标]发明人	阿部能之		
发明人	阿部能之		
IPC分类号	H01L51/50 C23C14/08 C23C14/34 H01B5/14 H01B13/00 H05B33/28 C22C28/00		
CPC分类号	Y10S428/918 C23C14/086 Y10S428/917 C23C14/3414 Y10T428/12771 Y10T428/12826		
代理人(译)	任宗华		
优先权	2002157568 2002-05-30 JP 2002330058 2002-11-13 JP		
其他公开文献	CN100340693C		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

一种透明导电薄膜用靶，其具有氧化铟作为其主要组分并含有钨和/或钼，其中通过使氧化铟粉末和氧化钨粉末和/或氧化钼粉末成形，然后加热并烧结该成形体，使得溅射后的薄膜具有氧化铟作为主要组分，并含有原子比(W+Mo)/In为0.0040 - 0.0470的钨和/或钼而获得所述透明导电薄膜用靶，其中该透明导电薄膜具有优异的表面光滑度和 $6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 或更低的低电阻率，并且甚至当在170°C下加热时，其表面光滑度和电阻率也不会变化。

