

(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2004-241296

(P2004-241296A)

(43) 公開日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
H01B 5/14	H01B 5/14 A	3K007
C23C 14/08	C23C 14/08 D	4K029
H01B 13/00	H01B 13/00 503B	5G307
H05B 33/02	H05B 33/02	5G323
H05B 33/14	H05B 33/14 A	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-30742 (P2003-30742)  
 (22) 出願日 平成15年2月7日(2003.2.7)

(71) 出願人 000183303  
 住友金属鉱山株式会社  
 東京都港区新橋5丁目11番3号  
 (74) 代理人 100083910  
 弁理士 山本 正緒  
 (72) 発明者 阿部 能之  
 千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属  
 鉱山株式会社中央研究所内  
 Fターム(参考) 3K007 AB02 AB05 AB08 AB11 AB12  
 AB13 CA00 CB01 DB03  
 4K029 AA08 AA09 AA11 AA24 AA25  
 BA45 BA50 BB10 BD00 CA01  
 CA03 CA06 EA00 GA01  
 5G307 FB01 FC09 FC10  
 5G323 BB04 BB05 BC03

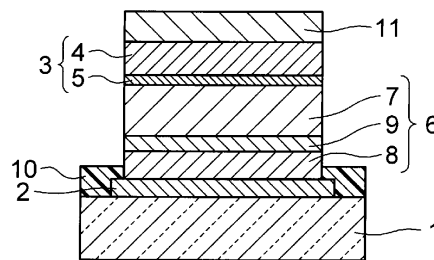
(54) 【発明の名称】 透明導電性薄膜とその製造方法、それを用いた表示パネル用透明導電性基材及びエレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 低抵抗で表面平滑性に優れ、可視光透過率が大きい結晶性の透明導電性薄膜とその製造方法、その透明導電性薄膜を備えた表示パネル用透明導電性基材及びエレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 酸化インジウムを主成分とし、第1添加元素としてW、Si、Geの少なくとも1種を含む透明導電性薄膜であって、実質的に結晶質であり、第1添加元素の含有量がInと第1添加元素との合計量に対して0.2~15原子%であり、表面粗さが中心線平均粗さ(Ra)で2.5nm以下である。第2添加元素として、Snを含むこともできる。また、有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極2と陰極3の間に発光層7を含む有機層6を備え、陽極2及び/又は陰極3の導電性薄膜4が上記透明導電性薄膜で形成されている。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

酸化インジウムを主成分とし、第 1 添加元素としてタングステン、シリコン、ゲルマニウムから選ばれた少なくとも 1 種を含む透明導電性薄膜であって、その構造が実質的に結晶質であり、第 1 添加元素の含有量がインジウムと第 1 添加元素との合計量に対して 0.2 ~ 1.5 原子%であり、表面粗さが中心線平均粗さ (Ra) で 2.5 nm 以下であることを特徴とする透明導電性薄膜。

**【請求項 2】**

第 2 添加元素として更にスズを含み、スズの含有量がインジウムとスズとの合計量に対して 1.5 原子%以下であることを特徴とする、請求項 1 に記載の透明導電性薄膜。

10

**【請求項 3】**

比抵抗が  $9.0 \times 10^{-4}$  Ω・cm 以下であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の透明導電性薄膜。

**【請求項 4】**

平均可視光透過率が 85% 以上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透明導電性薄膜。

**【請求項 5】**

酸化インジウムを主成分とし、第 1 添加元素としてインジウムと第 1 添加元素との合計量に対して 0.2 ~ 1.5 原子%のタングステン、シリコン、ゲルマニウムから選ばれた少なくとも 1 種を含む実質的に結晶質の透明導電性薄膜の製造方法であって、スパッタリング法、真空蒸着法又はイオンプレーティング法を用い、上記組成を有し且つ実質的に非晶質の薄膜を形成した後、該薄膜を大気中、真空中又は不活性ガス中で加熱処理して結晶化させることを特徴とする透明導電性薄膜の製造方法。

20

**【請求項 6】**

前記結晶質の透明導電性薄膜が第 2 添加元素として更にスズを含み、スズの含有量がインジウムとスズとの合計量に対して 1.5 原子%以下であることを特徴とする、請求項 5 に記載の透明導電性薄膜の製造方法。

**【請求項 7】**

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の透明導電性薄膜を、ガラス板、石英板、樹脂板、樹脂フィルムから選ばれたいずれかの基板上に有することを特徴とする表示パネル用透明導電性基材。

30

**【請求項 8】**

前記基材上に、絶縁層、半導体層、ガスバリア層、保護層の少なくとも 1 層が形成されていることを特徴とする、請求項 7 に記載の表示パネル用透明導電性基材。

**【請求項 9】**

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の透明導電性薄膜を、陽極及び/又は陰極に用いたことを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、低抵抗で且つ表面平滑性に優れた透明導電性薄膜とその製造方法、並びにその透明導電性薄膜を用いた表示パネル用透明導電性基材及びエレクトロルミネッセンス素子に関する。

40

**【0002】****【従来の技術】**

透明導電性薄膜は、高い導電性と共に、可視光領域での高い透過率を有するため、太陽電池、液晶ディスプレイ (LCD) 素子やエレクトロルミネッセンス (EL) 素子、その他各種受光素子等の透明電極として利用されている。また、自動車窓ガラスや建築物の窓ガラス等に用いる熱線反射膜、各種の帯電防止膜、冷凍ショーケース等の防曇用の透明発熱体としても利用されている。

50

## 【0003】

エレクトロルミネッセンス素子（以下、EL素子とも言う）は、電界発光を利用した素子であり、自己発光のため視認性が高く、完全固体素子であるため耐衝撃性に優れることから、各種表示装置における発光素子として注目されている。EL素子には発光材料として無機化合物を用いる無機EL素子と、有機化合物を用いる有機EL素子とがある。このうち有機EL素子は、駆動電圧を大幅に低くして小型化することが容易であるため、次世代の表示素子として実用化研究が積極的になされている。この有機EL素子の構成は、陽極／発光層／陰極の積層構造を基本とし、ガラス板等の透明絶縁基板上に透明陽極を形成する構成が通常採用されている。

## 【0004】

上記EL素子等に用いられる透明導電性薄膜として、アンチモンやフッ素がドーピングされた酸化スズ（ $\text{SnO}_2$ ）膜、アルミニウムやガリウムがドーピングされた酸化亜鉛（ $\text{ZnO}$ ）膜、スズがドーピングされた酸化インジウム（ $\text{In}_2\text{O}_3$ ）膜などが広範に利用されている。その中でもスズがドーピングされた酸化インジウム膜、即ち $\text{In}_2\text{O}_3$ -Sn系膜は、ITO（Indium tin oxide）膜と称され、低抵抗の膜を形成することが容易なため広く用いられている。

10

## 【0005】

透明電極用のITO薄膜を形成する方法には、スプレー法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などが知られているが、多くの場合、スパッタリング法が採用されている。スパッタリング法は、蒸気圧の低い材料を用いて被成膜物質（以下、単に基板と言う）上に膜を形成する場合や、精密な膜厚制御が必要とされる際に有効な手法であり、操作が非常に簡便であることから広範に利用されている。

20

## 【0006】

このスパッタリング法は、一般に、 $0.1 \sim 10 \text{ Pa}$ のアルゴン等の不活性ガス雰囲気下に、基板を陽極及びターゲットを陰極として、これらの間にグロー放電を起こしてアルゴンプラズマを発生させ、プラズマ中のアルゴン陽イオンを陰極のターゲットに衝突させ、これによってターゲット成分の粒子を弾き飛ばし、その粒子を基板上に堆積させて成膜する方法である。

## 【0007】

尚、スパッタリング法はアルゴン等のプラズマの発生方法で分類され、高周波プラズマを用いるものは高周波スパッタリング法、直流プラズマを用いるものは直流スパッタリング法という。また、ターゲットの裏側にマグネットを配置してプラズマをターゲット直上に集中させ、低ガス圧でも陽イオンの衝突効率を上げて成膜する方法をマグネトロンスパッタ法という。通常、透明導電性薄膜の製造法には、直流マグネトロンスパッタ法が採用されている。

30

## 【0008】

通常、スパッタリング法によりITO薄膜を形成するには、ターゲットとしてITO焼結体を用いられる。このITO焼結体は、粉末焼結法、即ち実質的にインジウム酸化物やスズ酸化物の粉末を所望の組成に配合し、加圧成形した後、 $1400$ 以上の温度で焼結する方法により製造されている。従来は酸化スズ（ $\text{SnO}_2$ ）が $10$ 重量％程度含まれるITO焼結体、特に密度 $7.0 \text{ g/cm}^3$ 未満のITO焼結体を用いられていたが、最近ではITOの成膜性能を向上させるために、更に高密度なITO焼結体とこれを用いたスパッタリングターゲットの開発が検討されている。

40

## 【0009】

高密度なITO焼結体としては、密度 $7.02 \text{ g/cm}^3$ 以上（相対密度で $98\%$ 相当以上）で、ばらつきが $1\%$ 程度のITO焼結体の製造方法が提案されている（特許文献1参照）。しかし、このITO焼結体をスパッタリングターゲットに用いた場合、初期段階では良好に成膜できるが、ターゲット使用の末期に近づくに従って、ターゲット表面にジュールと呼ばれる黒化物が発生し、異常放電等を惹起してスパッタリング速度が低下する。この原因は焼結体の空孔分布が制御されていないためであって、長時間スパッタリングし

50

た場合、その影響を無視し得ない。

【0010】

また、スパッタリングターゲットの表面粗さを均一に制御する方法が知られ、この方法で作製されたターゲットを用いれば、スパッタリングの初期段階では異常放電が少なく安定した成膜速度が達成できる。しかしながら、スパッタリングの中期から後期の段階になると、新生面が現れるため、ターゲット表面にノジュールが発生しやすくなり、異常放電が起こって最後まで安定して成膜できないなどの問題があった。

【0011】

ところで、LCD素子や有機EL素子用の電極には、表面が平滑で且つ低抵抗な透明導電性薄膜が必要とされている。特に、有機EL素子を用いたディスプレイの電極を構成する透明導電性薄膜は、その上に発光層などの有機化合物の超薄膜を形成するため、優れた表面平滑性が要求される。

10

【0012】

しかし、スパッタリング法で作製される透明導電性薄膜の表面平滑性は、堆積成長中の膜中に結晶相が存在すると表面凹凸が大きくなる。なぜなら、堆積成長中の膜には反跳アルゴン粒子が照射され、これによる再スパッタリングも行われるからである。即ち、堆積成長中の膜中に結晶相が部分的に存在すると、結晶相の再スパッタリング速度が非晶質部分と比べて遅いため、結晶相が表面に突出した表面凹凸の激しい膜となる。

【0013】

例えば、基板を加熱せずにスパッタリングを行っても、基板に入射するアルゴン粒子等のスパッタリング粒子の運動エネルギーが高いため、ITO膜は局所的に温度が上昇して、微細な結晶相と非晶質相の混合膜が形成されてしまう。この傾向は、スパッタリングガス圧が低いほど顕著である。このような非晶質相中に混在する微細な結晶相は、X線回折測定のほか透過型電子顕微鏡でも容易に確認することができる。

20

【0014】

更に、LCD素子や有機EL素子などのディスプレイ用として成膜した場合、工程中にはITO膜を所定の形状に弱酸でエッチング除去する工程がある。しかし、非晶質相と共に微細な結晶相が一部で形成されたITO膜は、エッチング工程の際に結晶相のみが除去できずに残存することがあるため、その後の処理が問題となる。

【0015】

一方、成膜中において膜全体が非晶質膜であれば、均一に再スパッタリングされながら堆積成長するため、表面の平滑な膜が得られる。完全に非晶質であるITO膜を安定して製造する方法として、例えば、ITOターゲットを100～120（基板温度）という低温でスパッタリングすることにより、非晶質のITO膜を形成する方法が提案されている（特許文献2参照）。

30

【0016】

しかしながら、このように低温で成膜したITO膜は、非晶質であるためウエットエッチングにより容易にパターンニングできるものの、電気抵抗率が上昇して高くなると共に、可視光透過率も減少するなどの欠点がある。このITO膜の比抵抗は最も低くて $6 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-4} \text{ } \cdot \text{cm}$ が限界であり、表面抵抗が更に低いLCD素子や有機EL素子などのディスプレイ用の電極を形成するためには、厚く成膜しなければならない。ところが、ITO膜を500nmよりも厚くすると、膜の着色という問題が生じてしまう。

40

【0017】

また、酸素ガスを含むスパッタリング用不活性ガス中に、水素ガスを導入して成膜することにより、非晶質のITO膜を形成する方法も提案されている（特許文献3参照）。しかし、このスパッタリングガス中に水素ガスを導入して成膜する方法は、非晶質ITO膜を十分な成膜速度で形成することが難しいという欠点があった。

【0018】

一方、非晶質で表面平滑性に優れた透明導電性薄膜として、 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 系が知られている（例えば、特許文献4参照）。しかし、この $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 系薄膜では、金

50

属 Zn が膜中の成分として含まれているため、可視光領域の低波長側での透過率が ITO 薄膜と比べて劣っている。また、膜中に含まれる金属 Zn や ZnO は空気中の炭酸ガスや水分と反応しやすいため、膜の特性が安定せず、LCD 素子や有機 EL 素子の電極として用いるには不十分である。

【0019】

ところで、近年、EL 素子に透明な陰極を用い、発光を陰極側から取り出す試みがなされている。陽極と共に陰極も透明にすれば、全体として透明な素子を得ることができる。また、透明な発光素子の背景色として任意な色を採用すれば、発光時以外もカラフルなディスプレイとすることが可能となり、装飾性が改良される。背景色として黒を採用した場合には、発光時のコントラストが向上する。カラーフィルターや色変換層を用いる場合には、これらを発光素子の上に置くことができるため、これらの層を考慮することなく素子を製造することができる。そのため、例えば、電極形成の際に基板温度を高くすることができ、これにより電極の抵抗値を下げるることができる等の利点がある。

10

【0020】

しかしながら、これらの利点を有する EL 素子においても、陽極及び / 又は陰極の透明導電性薄膜として従来の ITO 薄膜を用いる場合は、低抵抗と表面平滑性を兼ね備えることが難しく、また  $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$  系膜を用いる限り、可視光領域の低波長側での透過率が ITO と比べて劣るだけでなく、特性が安定しないなどの問題が残る。尚、透明導電性薄膜の表面を平滑にするため、成膜後にエッチングや研磨などによる平滑化処理の工程を付加することも可能であるが、特別な工程の付加により煩雑になり、コスト的にも好ましくない。

20

【0021】

このように、近年ますます高精細化が進む LCD 素子や有機 EL 素子などの各種表示パネルにおいて、表面平滑性に極めて優れ、低抵抗であって、透過率が高く、特性が安定している透明導電性薄膜が不可欠となっている。

【0022】

【特許文献 1】

特開 2000 - 144393 号公報

【特許文献 2】

特開平 4 - 48516 号公報

30

【特許文献 3】

特開平 3 - 64450 号公報

【特許文献 4】

特開平 6 - 234521 号公報

【0023】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような従来の事情に鑑み、低抵抗で且つ表面平滑性に優れ、可視光透過率が大きく、特性の安定した透明導電性薄膜及びその製造方法、その透明導電性薄膜を備えた表示パネル用透明導電性基材、並びに発光特性に優れた EL 素子を提供することを目的とする。

40

【0024】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、スパッタリング法により形成した種々の組成の透明導電性薄膜及びこれを加熱して結晶化した膜について、結晶構造、電気特性、光学特性を検討した結果、酸化インジウムを主成分とすると共に、タングステン、シリコン、ゲルマニウムの 1 種以上を含有する透明導電性薄膜は、表面平滑性に優れた非晶質構造の膜が安定して得られること、この非晶質膜を加熱して結晶化すると、その表面平滑性を維持したまま、 $9 \times 10^{-4}$  cm 以下の低い比抵抗が得られ、しかも高い可視光透過率を有することを見出した。

【0025】

即ち、本発明が提供する透明導電性薄膜は、酸化インジウムを主成分とし、第 1 添加元素

50

としてタングステン、シリコン、ゲルマニウムから選ばれた少なくとも1種を含む透明導電性薄膜であって、その構造が実質的に結晶質であり、第1添加元素の含有量がインジウムと第1添加元素との合計量に対して0.2~15原子%であり、表面粗さが中心線平均粗さ(Ra)で2.5nm以下であることを特徴とするものである。

【0026】

上記本発明の透明導電性薄膜においては、第2添加元素として更にスズを含むことができ、そのスズの含有量がインジウムとスズとの合計量に対して15原子%以下であることを特徴とする。

【0027】

また、上記本発明の透明導電性薄膜は、比抵抗が $9.0 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。更に、上記本発明の透明導電性薄膜は、平均可視光透過率が85%以上であることが好ましい。

10

【0028】

本発明が提供する上記透明導電性薄膜の製造方法は、酸化インジウムを主成分とし、第1添加元素としてインジウムと第1添加元素との合計量に対して0.2~15原子%のタングステン、シリコン、ゲルマニウムから選ばれた少なくとも1種を含む実質的に結晶質の透明導電性薄膜の製造方法であって、スパッタリング法、真空蒸着法又はイオンプレーティング法を用い、上記組成を有し且つ実質的に非晶質の薄膜を形成した後、該薄膜を大気中、真空中又は不活性ガス中で加熱処理して結晶化させることを特徴とする。

20

【0029】

本発明は、また、上記した透明導電性薄膜を、ガラス板、石英板、樹脂板、樹脂フィルムから選ばれたいずれかの基板上に有することを特徴とする表示パネル用透明導電性基材を提供する。この表示パネル用透明導電性基材の基材上には、絶縁層、半導体層、ガスバリア層、保護層の少なくとも1層が形成されていることが好ましい。

【0030】

更に、本発明は、上記した透明導電性薄膜を、陽極及び/又は陰極に用いたことを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

【0031】

【発明の実施の形態】

本発明の透明導電性薄膜は、酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3$ )を主成分とし、第1添加元素としてタングステン(W)、シリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge)のうちの少なくとも1種を、インジウム(In)との合計量に対して0.2~15原子%含有している。また、上記第1添加元素に加え、第2添加元素として更にスズを含むことができる。

30

【0032】

上記添加元素を所定の含有量で含む本発明の透明導電性薄膜の大きな特徴は、その構造が結晶質であり、表面粗さが中心線平均粗さ(Ra)で2.5nm以下であることにある。本発明において、構造が結晶質であるとは、膜中の結晶性をCuK $\alpha$ 線によるX線回折測定で調べたとき、酸化インジウム相に起因する回折ピーク、例えば、2 $\theta$ が22度、31度、35度、37度、46度、52度、56度付近の回折ピークが、全て又はいずれか一つ存在することを意味する。

40

【0033】

本発明の透明導電性薄膜の表面粗さは、中心線平均粗さ(Ra)で2.5nm以下であり、成膜条件を最適化すればRaで1.0nm以下の極めて平滑な薄膜が得られる。ここで、中心線平均粗さ(Ra)とは、原子間力顕微鏡で測定し、具体的には膜表面の任意の10箇所に対してそれぞれ $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の領域内で粗さ測定し、その平均値を算出したものである。Raが2.5nmを超えると、特に有機EL素子用の電極として用いる場合、この上に有機化合物の超薄膜を形成できなくなるため、成膜後にエッチングや研磨などによる平滑化処理の工程を付加しなければならなくなる。

【0034】

第1添加元素であるW、Si、Geの含有量については、Inとの合計量に対して0.2

50

～15原子%とすることで、スパッタリング法、真空蒸着法又はイオンプレーティング法を用いて成膜したとき、非晶質で且つ表面平滑性に優れた膜を形成しやすいため、その後の加熱による結晶化処理によって、優れた表面平滑性が維持されたまま導電性を向上させることができる。上記添加元素の含有量が0.2原子%未満であると、スパッタリング直後の膜が完全に非晶質構造をとることが難しいため、表面の凹凸が大きくなり、このような膜を加熱して結晶化しても表面平滑性に優れた膜は得られない。一方、15原子%を超えると、添加元素が多すぎるため、比抵抗が大きくなり過ぎるので好ましくない。

#### 【0035】

従来から一般的な透明導電性薄膜であるITO膜の導電機構は、以下のように説明されている。即ち、スズは4価のイオンになりやすく、酸化インジウムの3価のインジウムイオン位置へ4価のスズが置換固溶すると、キャリア電子が放出されて導電性が向上する。また、酸化インジウム中には酸素欠陥も生じやすく、これによってもキャリア電子が放出され、更に導電性が向上する。

10

#### 【0036】

そのため、ITOのキャリア電子密度を上げるためには、スズの添加と共に、適当な量の酸素欠陥が必要である。しかし、酸素欠陥が増加するとキャリア電子の移動度が低下するため、電気抵抗率を最小にするためには、スズと同様に4価の原子価をとりやすく、酸化インジウムのインジウム位置に置換するとキャリア電子を放出する元素をドーパントとして採用することが考えられる。

#### 【0037】

本発明において、上記した第1添加元素のタングステン、シリコン、ゲルマニウム、及び第2添加元素のスズは、4価の原子価をとりやすく、酸化インジウムのインジウム位置に置換するとキャリア電子を放出する元素としても作用し、透明導電性薄膜の比抵抗を低下させる効果を果たすものと考えられる。

20

#### 【0038】

そのため、本発明における透明導電性薄膜の比抵抗は、 $9.0 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ 以下であり、LCD素子や有機EL素子用の透明電極として好適な表面抵抗の低い電極膜を提供することができる。好ましい比抵抗は $6.0 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ 以下であり、成膜条件を最適化すれば $3 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ 以下とすることも可能である。比抵抗が $9.0 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ を超えると、所望の表面抵抗を得るため厚く成膜しなければならず、その結果膜が着色するため好ましくない。尚、従来の非晶質ITO膜の比抵抗は、前記特許文献2又は特許文献3に記載のように特殊な成膜法を用いて条件を最適化しても、 $6 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ が限界であった。

30

#### 【0039】

また、本発明の透明導電性薄膜においては、上記第1添加元素に加えて、更に第2添加元素としてスズ(Sn)を含有することができる。Snを含有させることによって、透明導電性薄膜の導電性を一層向上させることができる。Snの含有量は、SnとInとの合計量に対して15原子%以下とし、0.5～15原子%の範囲が好ましく、15原子%を超えると比抵抗が大きくなり過ぎるため好ましくない。尚、本発明の透明導電性薄膜では、上記第1添加元素及び第2添加元素以外の元素、例えばAg、Cu、Au、Pt、Pd、Ir、Re、Os、Ru、Ti、Mo、Hf、Ceなどの元素が、本発明の目的を損なわない範囲で含まれていても良い。

40

#### 【0040】

更に、本発明の透明導電性薄膜は、波長400～800nmの平均可視光透過率が85%以上であり、好ましくは88%以上、更に好ましくは90%以上である。平均可視光透過率が85%未満の場合には、有機EL素子などへの適用が困難となる。

#### 【0041】

次に、本発明の透明導電性薄膜の製造方法について説明する。本発明の透明導電性薄膜の製造方法は、表面平滑性に優れた非晶質膜を形成する第1工程と、その非晶質膜を加熱処理により結晶化する第2工程の二段階で構成されている。尚、本発明者は、この第1工程

50

に関連する非晶質膜の形成方法について、既に特許出願を行った（特願2002-330058号、特願2002-337130号及び特願2002-353011号参照）。

【0042】

まず、非晶質膜を形成する第1工程では、酸化インジウムを主成分とし、第1添加元素としてインジウムと第1添加元素との合計量に対して0.2～15原子%のタングステン、シリコン、ゲルマニウムから選ばれた少なくとも1種を含み、所望に応じて第2添加元素としてインジウムとスズの合計量に対して15原子%以下のスズを含む組成を有し、且つ実質的に非晶質の薄膜を形成する。成膜方法としては、スパッタリング法、中でも直流マグネトロンスパッタリング法が好ましいが、真空蒸着法、又はイオンプレーティング法を用いることもできる。また、成膜すべき膜組成に応じて、成膜原料としてのスパッタリングターゲットや蒸発源の組成を調整する。

10

【0043】

成膜雰囲気としては、酸素を含むアルゴンなどの不活性ガスを用いる。酸素ガスは1%以上、好ましくは1～5%混合することが必要である。酸素ガスが1%未満では、得られる膜の透明率が低く、また膜の表面からドーパントが離脱し易くなるため組成ずれを起こしやすい。一方、酸素ガスが5%を超えると、膜の抵抗値が上昇するため好ましくない。また、雰囲気ガスの圧力は0.1～1Paが好ましく、0.1Pa未満では膜が非晶質化し難く、1Paを超えると緻密な膜が得られない。特に0.3～0.8Paの範囲で非晶質の膜が形成され易く、表面平滑性を良好なものとする事ができる。

【0044】

この第1工程においては、基板を加熱せずに表面平滑性に優れた非晶質膜を成膜することができるが、膜組成によっては基板を100～200に加熱することによっても非晶質の膜を得ることができる。この効果は、第1添加元素としてシリコン又はゲルマニウムを添加する場合に得られるが、シリコン又はゲルマニウムに加えて更にタングステンを添加させる場合に一層顕著である。

20

【0045】

上記第1工程では、成膜原料としてシリコン、ゲルマニウム、タングステンなどの第1添加元素を添加した酸化インジウムを用いることにより、従来のITOに比べて材料自体の結晶化温度が高くなるため、スパッタリング粒子の運動エネルギーによって膜中で局所的に温度が上がっても結晶化され難く、安定して完全に非晶質構造の膜を得ることができる

30

【0046】

即ち、 $Si^{4+}$ のイオン半径は0.39及び $Ge^{4+}$ のイオン半径は0.53であり、いずれも $In^{3+}$ のイオン半径0.92に比べて小さいため、シリコン又はゲルマニウムが酸化インジウムに添加されると格子が歪みやすくなり、酸化インジウム構造を維持できずに結晶化温度が上がるのである。また、酸化インジウムにタングステンを含ませると、 $In-O$ 間の共有結合性が増大して、非晶質構造を更に安定にすることができる。また、タングステンの添加によって、得られる非晶質膜の比抵抗も低下する。

【0047】

本発明者は、酸化インジウムにタングステンが含まれると、 $In-O$ 間の共有結合性が増加することを、DV-X法による分子軌道計算法で材料物性を計算することにより確認した。 $In-O$ 間の共有結合性が増大すると、結晶化温度が上がる事が推測され、実験でも確認することができた。即ち、 $In_2O_3$ 膜の結晶化温度は約150であるが、タングステンのみを0.6原子%含ませると結晶化温度は約200にまで上昇することが、膜の高温X線回折測定で明らかとなった。よって、特にタングステンを含む膜組成とすることで、表面が平滑な非晶質膜を安定して得ることができる。

40

【0048】

従来のITOでは、非晶質の膜を得るためには、基板を加熱せずに、しかもスパッタリング粒子のエネルギーが小さくなるように高ガス圧下でスパッタリングする必要があった。しかし、本発明のようにタングステンやシリコン等の第1添加元素が添加された酸化イン

50

ジウムでは、例えばガス圧が低くても、完全に非晶質な膜が得られやすい。即ち、膜中の第1添加元素量が多くなると結晶化温度が高くなるため、スパッタリングによって実質的に基板温度が上がっても、あるいは基板が加熱されていても、その膜組成に対応した結晶化温度以下であれば、形成される膜は非晶質構造をとるのである。

【0049】

上記第1工程の非晶質膜形成に続いて、第2工程では非晶質膜の結晶化処理を行う。即ち、第1の工程で得られた表面平滑性に優れた非晶質の透明導電性薄膜は、結晶化温度以上で加熱処理することにより、優れた表面平滑性は維持されたまま結晶化され、同時に比抵抗を低下させることができる。また、得られる結晶質の透明導電性薄膜の表面は十分に平滑であるため、後からエッチングや研磨などの平滑化処理の工程を付加する必要がない。

10

【0050】

加熱温度は、結晶化温度以上の温度であれば良いが、700以下であることが好ましく、500以下が更に好ましい。加熱温度が700を超えると結晶成長が起こり、結晶粒の凹凸ができて表面の平滑性が損なわれるためである。結晶化温度は、酸化インジウム中の添加元素の種類と添加量に依存する。また、加熱雰囲気としては、真空中でも、アルゴンや窒素などの不活性ガス雰囲気中でも良く、酸素を含む大気中で実施することもできる。

【0051】

加熱処理により結晶化が行われると、タングステン、シリコン、ゲルマニウムなどの第1添加元素が酸化インジウムのインジウムサイトに置換固溶される割合が増加し、キャリア電子数が増加して、Burstein-Mossシフト効果(「透明導電膜の技術」、日本学術振興会編、オーム社刊、p.73参照)により、見かけのバンドギャップが広がり、可視光領域の短波長側の透過率が増大する。このようにして、結晶質であり、表面平滑性に優れ、且つ低抵抗であって、ITO並の可視光透過率が高い、本発明に係わる透明導電性薄膜が得られる。

20

【0052】

本発明の表示パネル用透明導電性基材は、上記の表面平滑性に優れ且つ低抵抗な結晶質の透明導電性薄膜を、ガラス板、石英板、樹脂板、又は樹脂フィルムから選択されるいずれかの基材上に形成したものである。尚、表示パネルとは、LCD素子、PDP素子、EL素子などであり、その陽極及び/又は陰極として透明導電性薄膜を備えるものである。

30

【0053】

透明導電性薄膜基材を支持する基材は、一定の強度と透明性を有する必要がある。樹脂板又は樹脂フィルムを構成する材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリアリレート(PAR)、ポリカーボネート(PC)などが挙げられ、これらの表面にアクリル樹脂が被覆された構造のものでも良い。また、樹脂板又は樹脂フィルムとしては、透明導電性薄膜の結晶化温度よりも高いガラス転移点を有するものを使用することが望ましい。

【0054】

基材の厚さは特に限定されるわけではないが、ガラス板や石英板では0.5~1.0mmが好ましく、1~5mmが更に好ましい。また、樹脂板又は樹脂フィルムの場合は、0.1~5mmが好ましく、1~3mmが更に好ましい。この範囲よりも厚い基材では、透明性が悪いだけでなく、重量が大きくなり、強度も弱くなるため取り扱いも難しい。

40

【0055】

上記基材の表面には、絶縁層、半導体層、ガスバリア層、又は保護層のいずれかを予め形成することができる。絶縁層としては、酸化シリコン(Si-O)膜又は窒化酸化シリコン(Si-O-N)膜などがある。半導体層としては、薄膜トランジスタ(TFT)などがあり、主にガラス基板上に形成される。ガスバリア層は、水蒸気バリア膜などとして、樹脂板又は樹脂フィルムに形成される。保護層は、基材の表面を傷や衝撃から守るためのものであり、シリコン系、チタン系、アクリル樹脂系など、各種コーティングが使用される。尚、基材表面に予め形成しうる層はこれらに限定されず、導電性の薄い金属膜など

50

を設けることもできる。

【0056】

このような本発明の表示パネル用透明導電性基材は、比抵抗、光透過率、表面平坦性などの点で優れた特性をもつ結晶質の透明導電性薄膜を備えるため、各種の表示パネルの構成部品として極めて有用である。

【0057】

また、本発明のEL素子は、前記した表面平滑性に優れ且つ低抵抗な結晶質の透明導電性薄膜を、陽極及び/又は陰極として用いたものである。尚、EL素子の中でも本発明の適用が最も有効な有機EL素子の基本的構造は、陽極と陰極との間に、陽極から供給される正孔と陰極から供給される電子との再結合によって発光する発光層を含む有機層を備えたものである。

10

【0058】

かかる有機EL素子の一例を図1に示す。陽極2として、本発明の透明導電性薄膜が好適である。陽極2と陰極3の間の有機層6は、陽極2から供給される正孔と陰極3から供給される電子との再結合によって発光する発光層7のみであっても良いが、更に正孔注入層8及び正孔輸送層9などを積層した多層構造であっても良い。また、陰極3は導電性薄層4と金属層5からなり、陰極3の導電性薄層4上には保護膜11が及び絶縁性基板1上には絶縁層10が設けてある。

【0059】

陽極2と陰極3の間にある有機層6は、(1)電界印加時に陽極2側から正孔及び陰極3側から電子を注入することができる機能、(2)注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、及び(3)電子と正孔の再結合の場を発光層7の内部に提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。正孔注入層8と正孔輸送層9は、正孔伝達化合物からなる層であって、陽極2より注入された正孔を発光層7に伝達する機能を有する。この正孔注入層8と正孔輸送層9を陽極2と発光層7の間に介在させることで、より低い電界で多くの正孔を発光層7に注入することができる。

20

【0060】

一般に、陽極2は、仕事関数が4.4 eV以上、好ましくは4.8 eV以上の導電性を示す金属か、透明導電膜、又はこれらの積層体が好ましい。導電性を示す金属は、必ずしも透明である必要はなく、黒色のカーボン層等をコーティングしてもよい。好適な金属としては、例えば、Au、Pt、Ni、Pd、Cr、Wを挙げることができる。透明導電膜の材料としては、本発明の表面平滑な結晶質の透明導電性薄膜、即ちIn-W-O、In-Si-O、In-Ge-O、In-Si-Sn-O、In-Si-W-O、In-Si-Sn-W-O、In-Ge-Sn-O、In-Ge-W-O、In-Ge-Sn-W-O系など使用が有効である。また、透明導電膜と金属の積層体としては、例えば、上記したIn-W-O系などの本発明の表面平滑な結晶質の透明導電性薄膜と、Au又はPtとの積層体などを挙げることができる。

30

【0061】

また、陽極2は、有機層6との界面が仕事関数4.4 eV以上であれば良いため、陽極を2層構造とし、有機層6と接しない側に仕事関数4.4 eV以下の透明導電膜を用いても良い。また、有機層6と接しない側には、Al、Ta、Nb等の金属、Al合金、Ta-W合金等の合金、ドーパされたポリアニリンやドーパされたポリフェニレンビニレン等の導電性高分子、a-Si、a-SiC、a-Cなどの非晶質半導体等も用いることもできる。更には、黒色の半導体性の酸化物であるCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、NiO、Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>等を用いることも可能である。

40

【0062】

一方、陰極3は、基本的に金属薄膜5で構成すればよいが、図示するように導電性薄膜4と金属薄膜5の2層構造(積層体)とすることもできる。陰極3を構成する金属薄膜5は、発光層7を含む有機層6に良好に電子を注入するための層である。陰極3側から発光層7に注入された電子は、発光層7と正孔輸送層9の界面に存在する電子の障壁により発光

50

層 7 内の界面近くに蓄積されて、有機 EL 素子の発光効率を向上させる。

【0063】

透明な有機 EL 素子を得るためには、金属薄膜 5 の光透過率は 50% 以上が好ましく、60% 以上が更に好ましい。その場合、金属薄膜 5 の膜厚は、0.5 ~ 20 nm 程度の超薄膜とすることが望ましい。かかる金属薄膜 5 としては、仕事関数が 3.8 eV 以下の金属、例えば Mg、Ca、Ba、Sr、Yb、Eu、Y、Sc、Li 等の金属か、又はこれらの合金が好ましい。また、かかる金属薄膜 5 と透明な導電性薄膜 4 との積層体からなる陰極 3 の場合も、透明な有機 EL 素子を形成することができる。

【0064】

また、透明な有機 EL 素子や基板側に発光させる有機 EL 素子の場合には、透明な絶縁性基板 1 を使用する。透明の絶縁性基板 1 としては、ガラス板や石英板のほか、樹脂板などを用いることができるが、樹脂フィルム、若しくは酸化シリコン膜、窒化酸化シリコン膜などの水蒸気バリア膜で覆ったバリア膜付樹脂フィルムが好ましい。

10

【0065】

本発明の有機 EL 素子は、可視光透過率が高く、低抵抗で且つ表面平滑性に優れた結晶質の透明導電性薄膜を陽極に、及び / 又は陰極の導電性薄膜に使用しているため、従来の ITO などの透明導電性薄膜を用いた場合に比べ、初期における平均発光輝度が大きく、輝度半減期が長いという特徴を持っている。

【0066】

【実施例】

20

実施例 1

純度 99.99% の  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉末と、 $\text{WO}_3$  粉末をボールミルにて混合し、加圧成形した後、1400 で加熱して焼結することにより、タングステンを含む酸化インジウム焼結体を作製した。この焼結体を直径 6 インチ x 厚さ 5 mm に加工した後、In 系合金を用いて無酸素銅製のバックグプレートに貼り合わせ、W を含む  $\text{In}_2\text{O}_3$  ターゲットとした。

【0067】

このスパッタリング用ターゲットを直流マグネトロンスパッタ装置の非磁性体ターゲット用カソードに取り付け、ターゲットの対向面に 50 mm x 50 mm x 厚さ 1.0 mm の合成石英ガラス基板を取り付けた。ターゲットと基板との距離を 70 mm とし、チャンバ内を排気して真空度が  $1 \times 10^{-4}$  Pa 以下に達した時点で、純度 99.9999 重量% の Ar ガスを導入してチャンバ内のガス圧を 0.6 Pa とし、更に酸素を 1 ~ 3% だけ導入した。基板を室温に保持した状態で、ターゲット - 基板間に 100 ~ 200 W の直流電力を投入し、直流プラズマを発生させてスパッタリングを実施し、約 100 ~ 300 nm の膜厚の透明導電性薄膜を形成した。

30

【0068】

ターゲット作製時の  $\text{WO}_3$  粉末量を変化させ、スパッタリング用ターゲットの組成を変えることによって、種々のタングステン含有量の酸化インジウムからなる透明導電性薄膜をそれぞれ作製した。このようにして作製した各透明導電性薄膜の結晶性について、CuK 線を利用した X 線回折測定で調べたところ、結晶相を含まない非晶質構造であった。また、原子間力顕微鏡により膜の表面平滑性を調べた結果、非常に平坦な膜であることを確認した。

40

【0069】

次に、これら非晶質の透明導電性薄膜を、窒素ガス雰囲気中にて 300 ~ 350 で 10 分間加熱処理することにより結晶化させた。膜が結晶化していることは、CuK 線を利用した X 線回折測定、透過型電子顕微鏡、電子線回折で確認した。例えば、X 線回折パターンにおいて、2  $\theta$  が 22 度、31 度、35 度、37 度、46 度、52 度、56 度付近のいずれにもピークが存在することから、酸化インジウム型構造の結晶膜となっていることを確認した。

【0070】

50

結晶化した透明導電性薄膜の比抵抗と可視光透過率は、スパッタリング時の酸素ガス混合量に依存したが、可視光透過率が80%以上で且つタングステン含有量が同じ膜の中で比抵抗が最も低かった膜について、膜の組成分析、比抵抗、表面粗さを下記の方法により測定して評価した。

(1) 透明導電性薄膜の組成は、基板をガラスからシリコンウエーハー(純度99.99%)に変え、その他の成膜条件を全く同じにして作製した膜について、ICP発光分析により測定した。

(2) 透明導電性薄膜の比抵抗は、四探針法で測定した。

(3) 透明導電性薄膜の光透過率は、分光光度計(日立製作所製)で測定した。

(4) 透明導電性薄膜の表面の中心線平均粗さ(Ra)は、原子間力顕微鏡(デジタルインスツルメンツ社製NSII、D5000システム)で測定した。尚、Raは、膜表面の任意の10箇所に対して、それぞれ1 $\mu$ m $\times$ 1 $\mu$ mの領域内で測定し、その平均値を算出した。

10

#### 【0071】

本発明のタングステンを含む酸化インジウムからなる結晶質の各透明導電性薄膜について、その膜中のタングステン含有量(タングステンとインジウムの合計量に対する原子%)が異なる試料ごとに、上記のごとく測定した加熱処理後の結晶質の膜の比抵抗及び中心線平均粗さ(Ra)を下記表1に示した。

#### 【0072】

#### 【表1】

20

試料	W量(at%)	加熱温度	比抵抗( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Ra(nm)
1	0.2	300 $^{\circ}$ C	$6.5 \times 10^{-4}$	1.5
2	1.0	300 $^{\circ}$ C	$4.6 \times 10^{-4}$	1.3
3	1.5	300 $^{\circ}$ C	$3.5 \times 10^{-4}$	1.6
4	2.2	300 $^{\circ}$ C	$2.9 \times 10^{-4}$	1.8
5	5.6	300 $^{\circ}$ C	$3.6 \times 10^{-4}$	1.6
6	8.9	350 $^{\circ}$ C	$5.6 \times 10^{-4}$	1.9
7	10.2	350 $^{\circ}$ C	$6.8 \times 10^{-4}$	1.8
8	14.8	350 $^{\circ}$ C	$8.8 \times 10^{-4}$	2.1

30

#### 【0073】

表1から明らかなように、本発明のタングステンを含有した酸化インジウムからなる試料1~8の結晶質の透明導電性薄膜は、全て比抵抗が $8.8 \times 10^{-4}$  cm以下であり、ほとんどが $6.0 \times 10^{-4}$  cm以下と低かった。試料1~8の加熱処理前における非晶質の各透明導電性薄膜では、比抵抗が $4.1 \sim 9.5 \times 10^{-4}$  cmであったが、加熱処理により結晶化されたことによって比抵抗が低下したことが分る。例えば、タングステン含有量5.6原子%の試料5では、加熱処理前における非晶質の膜の比抵抗は $4.8 \times 10^{-4}$  cmであるのに対し、加熱処理後における結晶質の膜では $3.6 \times 10^{-4}$  cmに低下した。

40

#### 【0074】

また、上記本発明の全ての試料で膜表面の表面粗さは、中心線平均粗さRaの平均値で2.1nm以下であり、非常に平滑であることが分った。尚、加熱処理前の非晶質の各透明導電性薄膜においてもRaは1.4~2.0nmと非常に平滑であり、加熱処理により結晶化された後においても優れた表面平滑性が維持されていることが分る。更に、膜の平均可視光透過率は85~94%であり、透過率も良好であった。波長400nmにおける膜自体の光透過率は、加熱することによって10~30%ほど増加し、加熱前の非晶質膜と比べて短波長側の透過率が改善された。

50

## 【0075】

尚、上記実施例では結晶化のための加熱処理を窒素雰囲気中で行ったが、アルゴンなど他の不活性ガス中や、真空中あるいは大気中で結晶化のための加熱処理を行っても、上記と同様の結果が得られた。

## 【0076】

## 実施例 2

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末と、WO<sub>3</sub> 粉末及びSiO<sub>2</sub> 粉末を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、タングステン及びシリコンを含有する酸化インジウム焼結体ターゲットを作製した。また、このターゲットを用いた直流マグネトロンスパッタリング法により、実施例 1 と同じ条件で成膜を行い、タングステンとシリコンを含む酸化インジウムからなる透明導電膜を作製した。

## 【0077】

このように作製した透明導電性薄膜は、非晶質であることがX線回折測定で確認された。このタングステンとシリコンの含有量が異なる酸化インジウムからなる種々の透明導電性薄膜について、大気中にて300～450 で10分間加熱処理を行い、結晶質の透明導電性薄膜を作製した。膜が結晶化していることは、実施例 1 と同様にX線回折測定により確認した。

## 【0077】

得られた本発明のタングステンとシリコンを含む酸化インジウムからなる結晶質の各透明導電性薄膜について、実施例 1 と同様に、タングステン含有量とシリコン含有量（共にタングステンとシリコンとインジウムの含有量の合計に対する原子%）、比抵抗及び中心線平均粗さ（Ra）を測定し、その結果を下記表 2 に示した。尚、組成分析の際に用いた基板は、実施例 1 ではシリコンウエーハであったが、ここではゲルマニウムウエーハ（純度99.99%）を用いた。

## 【0078】

## 【表 2】

試料	W 量(at%)	Si 量(at%)	加熱温度	比抵抗(Ω・cm)	Ra(nm)
9	0.3	0.2	300℃	$8.6 \times 10^{-4}$	1.3
10	0.6	1.5	300℃	$4.5 \times 10^{-4}$	0.8
11	0.6	2.3	300℃	$3.9 \times 10^{-4}$	1.0
12	0.6	4.5	300℃	$4.9 \times 10^{-4}$	0.8
13	0.7	7.8	450℃	$5.6 \times 10^{-4}$	1.3
14	2.3	2.2	350℃	$6.5 \times 10^{-4}$	1.2
15	2.5	3.5	350℃	$6.3 \times 10^{-4}$	0.8
16	5.6	2.2	350℃	$7.5 \times 10^{-4}$	1.8
17	5.8	3.5	400℃	$6.5 \times 10^{-4}$	1.9
18	10.2	2.3	350℃	$7.4 \times 10^{-4}$	1.7
19	10.8	4.4	450℃	$7.5 \times 10^{-4}$	2.1
20	0.1	2.3	350℃	$8.5 \times 10^{-4}$	2.2

## 【0079】

上記表 2 から明らかなように、本発明のタングステンとシリコンを含有した酸化インジウムからなる試料 9～20 の結晶質の透明導電性薄膜は、全て比抵抗が  $8.6 \times 10^{-4}$  Ω・cm 以下と低く、加熱処理前の非晶質の膜よりも比抵抗が低下した。また、全ての試料で膜表面の中心線平均粗さ Ra の平均値は 2.2 以下と非常に平滑であり、加熱処理前における非晶質の膜の Ra 1.1～1.9 nm という優れた平滑性が維持されていることが分かった。更に、膜の平均可視光透過率は 85～93% であり、透過率も良好であった。尚、波長 400 nm における膜自体の光透過率は、加熱することによって 10～30% ほど増加しており、加熱前の非晶質膜と比べて短波長側の透過率が改善された。

## 【0080】

尚、上記実施例では結晶化のための加熱処理を大気中で行ったが、真空中やアルゴンあるいは窒素などの不活性ガス中で結晶化のための加熱処理を行っても、上記と同様の結果が得られた。

## 【0081】

## 実施例3

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末と、WO<sub>3</sub>粉末及びGeO<sub>2</sub>粉末を用いた以外は、実施例1と同様にして、タングステン及びゲルマニウムを含有する酸化インジウム焼結体ターゲットを作製した。また、このターゲットを用いた直流マグネトロンスパッタリング法により、実施例1と同じ条件で成膜を行い、タングステンとゲルマニウムを含む酸化インジウムからなる透明導電膜を作製した。

## 【0082】

このように作製した透明導電性薄膜は、非晶質であることがX線回折測定で確認された。このタングステンとゲルマニウムの含有量が異なる酸化インジウムからなる種々の透明導電性薄膜について、大気中にて300～450℃で10分間加熱処理を行い、結晶質の透明導電性薄膜を作製した。膜が結晶化していることは、実施例1と同様にX線回折測定により確認した。

## 【0083】

得られた本発明のタングステンとゲルマニウムを含む酸化インジウムからなる結晶質の各透明導電性薄膜について、実施例1と同様に、タングステン含有量とゲルマニウム含有量（共にタングステンとゲルマニウムとインジウムの含有量の合計に対する原子%）、比抵抗及び中心線平均粗さ（Ra）を測定し、その結果を下記表3に示した。尚、組成分析の際に用いた基板は、ゲルマニウムウエーハ（純度99.99%）を用いた。

## 【0084】

## 【表3】

試料	W量(at%)	Ge量(at%)	加熱温度	比抵抗(Ω・cm)	Ra(nm)
21	0.5	0.3	300℃	$7.6 \times 10^{-4}$	1.2
22	0.4	0.8	300℃	$5.8 \times 10^{-4}$	1.1
23	0.7	2.4	300℃	$3.8 \times 10^{-4}$	1.9
24	0.6	3.4	300℃	$3.9 \times 10^{-4}$	1.5
25	1.5	2.9	450℃	$4.6 \times 10^{-4}$	0.8
26	1.9	2.2	350℃	$5.4 \times 10^{-4}$	1.4
27	2.2	5.5	350℃	$5.7 \times 10^{-4}$	0.9
28	2.6	8.4	350℃	$6.6 \times 10^{-4}$	1.1
29	4.8	4.5	400℃	$6.5 \times 10^{-4}$	1.7
30	7.3	3.3	350℃	$7.6 \times 10^{-4}$	1.2
31	7.6	5.4	450℃	$7.8 \times 10^{-4}$	0.8
32	0.1	3.3	350℃	$8.7 \times 10^{-4}$	1.5

## 【0085】

表3から明らかなように、本発明のタングステンとゲルマニウムを含有した酸化インジウムからなる試料21～32の結晶質の透明導電性薄膜は、全て比抵抗が $8.7 \times 10^{-4}$  Ω・cm以下、ほとんどが $6.0 \times 10^{-4}$  Ω・cm以下と低く、加熱処理前の非晶質の膜よりも比抵抗が低下した。また、全ての試料で膜表面の中心線平均粗さRaの平均値は1.9以下と非常に平滑であり、加熱処理前における非晶質の膜のRa0.7～1.7nmという優れた平滑性が維持されていることが分る。更に、膜の平均可視光透過率は85～93%であり、透過率も良好であった。尚、波長400nmにおける膜自体の光透過率は、加熱することによって10～30%ほど増加しており、加熱前の非晶質膜と比べて短波長側の透過率が改善された。

## 【0086】

尚、上記実施例では結晶化のための加熱処理を大気中で行ったが、真空中やアルゴンあるいは窒素などの不活性ガス中で結晶化のための加熱処理を行っても、上記と同様の結果が得られた。

## 【0087】

## 実施例4

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末と、WO<sub>3</sub>粉末と、SiO<sub>2</sub>粉末又はGeO<sub>2</sub>粉末と、SnO<sub>2</sub>粉末を用いた以外は、実施例1と同様にして、タングステン、シリコン又はゲルマニウム、スズを含有する酸化インジウム焼結体ターゲットを作製した。また、このターゲットを用いた直流マグネトロンスパッタリング法により、実施例1と同じ条件で成膜を行い、タングステン、シリコン又はゲルマニウム、スズを含む酸化インジウムからなる透明導電膜を作製した。

## 【0088】

このように作製した透明導電性薄膜は、非晶質であることがX線回折測定で確認された。このタングステンと、シリコン又はゲルマニウムと、スズの含有量が異なる酸化インジウムからなる種々の透明導電性薄膜について、大気中にて300～450で10分間加熱処理を行い、結晶質の透明導電性薄膜を作製した。膜が結晶化していることは、実施例1と同様にX線回折測定により確認した。

## 【0089】

得られた本発明のタングステンと、シリコン又はゲルマニウムと、スズを含む酸化インジウムからなる結晶質の各透明導電性薄膜について、実施例1と同様に、タングステン含有量と、シリコン又はゲルマニウム含有量（共にタングステンとゲルマニウムとインジウムの合計に対する原子%）、及びスズ含有量（スズとインジウムの合計に対する原子%）、比抵抗及び中心線平均粗さ（Ra）を測定し、その結果を下記表4に示した。尚、組成分析の際に用いた基板は、膜中にシリコンを含む場合はゲルマニウムウエーハーを基板として用い、膜中にゲルマニウムを含む場合はシリコンウエーハーを基板として用いた。

## 【0090】

## 【表4】

試料	W量 (at%)	Si/Ge量 (at%)	Sn量 (at%)	加熱温度	比抵抗 (Ω·cm)	Ra(nm)
33	0.7	Si 1.6	0.5	300°C	$6.6 \times 10^{-4}$	1.9
34	0.8	Si 2.3	1.5	300°C	$3.4 \times 10^{-4}$	1.5
35	1.5	Si 4.5	2.3	400°C	$3.5 \times 10^{-4}$	1.1
36	2.4	Si 2.6	3.2	300°C	$4.2 \times 10^{-4}$	1.1
37	0.5	Ge 1.0	5.4	300°C	$3.6 \times 10^{-4}$	1.7
38	0.9	Ge 2.0	1.5	350°C	$4.8 \times 10^{-4}$	1.7
39	2.0	Ge 2.2	2.4	350°C	$5.5 \times 10^{-4}$	0.8
40	4.8	Ge 4.4	2.3	350°C	$6.7 \times 10^{-4}$	1.0

## 【0091】

表4から明らかなように、本発明のタングステンと、シリコン又はゲルマニウムと、スズを含有した酸化インジウムからなる試料33～40の結晶質の透明導電性薄膜は、全て比抵抗が $6.7 \times 10^{-4}$  Ω·cm以下と低く、加熱処理前の非晶質の膜よりも比抵抗が低下した。また、全ての試料で膜表面の中心線平均粗さRaの平均値は1.9以下と非常に平滑であり、加熱処理前における非晶質の膜のRa0.9～1.5nmという優れた平滑性が維持されていることが分った。更に、膜の平均可視光透過率は85～90%であり、透過率も良好であった。尚、波長400nmにおける膜自体の光透過率は、加熱することによって10～30%ほど増加しており、加熱前の非晶質膜と比べて短波長側の透過率が改善された。

## 【0092】

尚、上記実施例では結晶化のための加熱処理を大気中で行ったが、真空中やアルゴンあるいは窒素などの不活性ガス中で結晶化のための加熱処理を行っても、上記と同様の結果が得られた。

## 【0093】

上記の実施例1～4に示した本発明の各透明導電性薄膜において、加熱による結晶化処理前の非晶質膜は、弱酸性のエッチング液を用いてエッチング特性を調べたところ、全てエッチング速度が速く、また部分的にエッチングの浅い箇所もなく、エッチング特性は良好であった。その後、エッチング加工された非晶質膜を、各実施例と同様の条件で加熱処理を行い結晶化したところ、膜の表面平滑性、比抵抗、可視光透過率などの特性は、エッチングを行わずに評価した上記実施例1～4とほとんど同じ結果であった。

10

## 【0094】

## 比較例1

従来広く用いられているスズを含む酸化インジウム（ITO）焼結体ターゲットを用いて、基板温度を室温にした状態で、スパッタリング法により、膜厚約100～300nmの非晶質の薄膜を作製した。スパッタリング時のガス組成及びガス圧、ターゲット-基板間の距離、ターゲットサイズなどは、前記の実施例1と同様の条件で行った。

## 【0095】

得られたITO薄膜について、X線回折測定と透過型電子顕微鏡及び電子線回折により確認したところ、非晶質の部分と結晶質の部分とが混在していることが分った。また、このITO薄膜の中心線平均粗さ（Ra）は、4.5～6.6nmであり、表面の凹凸が非常に大きかった。非晶質のITO薄膜を、窒素ガス中で300～400℃にて加熱処理を行って結晶化させた。膜が結晶化していることは、実施例1と同様にX線回折測定により確認した。

20

## 【0096】

得られたスズを含む酸化インジウム（ITO）からなる結晶質の透明導電性薄膜について、実施例1と同様に、スズ含有量（スズとインジウムの合計に対する原子%）、比抵抗及び中心線平均粗さ（Ra）を測定し、その結果を下記表5に示した。

## 【0097】

## 【表5】

試料	Sn量(at%)	加熱温度	比抵抗( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Ra(nm)
41	1.5	300℃	$6.6 \times 10^{-4}$	6.6
42	3.1	300℃	$4.8 \times 10^{-4}$	6.5
43	5.3	300℃	$3.1 \times 10^{-4}$	5.8
44	7.2	300℃	$2.5 \times 10^{-4}$	5.6
45	10.2	300℃	$3.7 \times 10^{-4}$	5.4
46	13.5	300℃	$5.2 \times 10^{-4}$	4.8

30

(注) 試料は全て比較例である。

40

## 【0098】

表5に示すように、比較例である試料41～46のITO薄膜は、全て比抵抗が $2.5 \times 10^{-4} \sim 6.6 \times 10^{-4} \text{ cm}$ であり、膜の平均可視光透過率は85～90%で透過率も良好であった。しかしながら、膜の中心線平均粗さ（Ra）は、4.8～6.6nmであり、本発明の実施例1～4に示した膜と比べて著しく大きいことが分る。これら比較例では、加熱処理前のITO薄膜における大きな表面凹凸が、加熱処理によってそのまま結晶化されたものと考えられる。

## 【0099】

よって、これら比較例のITO膜をLCD素子や有機EL素子の透明電極として使用する

50

ためには、その表面に後からエッチング又は研磨加工を施して、表面の凹凸を除去する必要がある。

【0100】

更に、加熱前のITO膜について、弱酸性のエッチング液を用いてエッチング特性を調べたところ、結晶相の部分にエッチングの浅い箇所が生じやすいことが分った。また、エッチング速度も遅く、上記実施例1～4の膜と比べて1.5～2倍のエッチング時間がかかった。尚、エッチング加工後に加熱処理を行って得たITO薄膜は、エッチング浅さ残ったままであり、ディスプレイ用の透明電極として用いることはできないことが分った。

【0101】

比較例2

従来から使用されている $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$  (10重量%)の焼結体ターゲットを用い、実施例1と同様の条件で、亜鉛を含む酸化インジウムからなる透明導電性薄膜を作製した。

【0102】

得られた $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 薄膜は、非晶質構造であり、膜表面の中心線平均粗さ(Ra)も1.2～1.8nmであり、表面平滑性は良好であった。また、膜の比抵抗も $5.1 \times 10^{-4} \text{ cm}$ と低い値を示した。

【0103】

しかし、波長400nm付近における膜自体の光透過率は25%であり、実施例1～4の透明導電性薄膜(73%)と比較して明らかに劣っていた。この $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 薄膜をXPSにて分析したところ、膜中に金属Znが含まれていることが分り、これにより波長400nm前後での光透過率の低下が生じたものと判断される。

【0104】

また、この $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 薄膜を、窒素ガス中にて300～400で10分間加熱することにより結晶化を行った。しかし、結晶化された薄膜においては、波長400nm付近の透過率が若干改善されたものの、本発明の実施例1～4の透明導電性薄膜には及ばなかった。

【0105】

上記実施例1～4及び比較例1～2では、第1工程の非晶質膜の形成にスパッタリング法を用いた例を示したが、真空蒸着法及びイオンプレーティング法で成膜を行っても、全く同様の結果を得ることができた。

【0106】

【発明の効果】

本発明によれば、結晶質であって、可視光透過率が大きく、低抵抗であると同時に、表面平滑性に優れた透明導電性薄膜、及びその製造方法を提供することができる。この透明導電性薄膜は、表面が平滑で低抵抗な電極が必要とされる有機EL素子だけでなく、無機EL素子やLCD等の表示デバイス素子の透明電極として極めて有用なものである。

【0107】

従って、本発明の透明導電性薄膜を電極として用いた有機EL素子は、従来よりも発光輝度が高く、且つその輝度の半減期も長くなるうえ、ダークスポットの発生がなく、耐久性にも優れたものとなり、その工業的価値は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の一具体例を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 絶縁性基板
- 2 陽極
- 3 陰極
- 4 導電性薄膜
- 5 金属薄膜
- 6 有機層

10

20

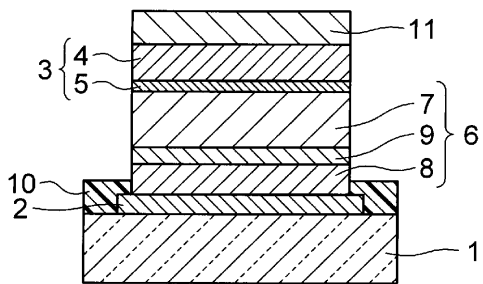
30

40

50

- 7 發光層
- 8 正孔注入層
- 9 正孔輸送層
- 10 絕緣層
- 11 保護膜

【圖 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 5 B 33/28

F I

H 0 5 B 33/28

テーマコード(参考)

专利名称(译)	透明导电薄膜及其制造方法，使用其的显示面板用透明导电基材，以及电致发光元件		
公开(公告)号	<a href="#">JP2004241296A</a>	公开(公告)日	2004-08-26
申请号	JP2003030742	申请日	2003-02-07
[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)	住友金属矿业有限公司		
[标]发明人	阿部能之		
发明人	阿部 能之		
IPC分类号	H05B33/02 C23C14/08 H01B5/14 H01B13/00 H01L51/50 H05B33/14 H05B33/28		
FI分类号	H01B5/14.A C23C14/08.D H01B13/00.503.B H05B33/02 H05B33/14.A H05B33/28		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB05 3K007/AB08 3K007/AB11 3K007/AB12 3K007/AB13 3K007/CA00 3K007/CB01 3K007/DB03 4K029/AA08 4K029/AA09 4K029/AA11 4K029/AA24 4K029/AA25 4K029/BA45 4K029/BA50 4K029/BB10 4K029/BD00 4K029/CA01 4K029/CA03 4K029/CA06 4K029/EA00 4K029/GA01 5G307/FB01 5G307/FC09 5G307/FC10 5G323/BB04 5G323/BB05 5G323/BC03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC01 3K107/CC11 3K107/CC21 3K107/DD12 3K107/DD16 3K107/DD17 3K107/DD18 3K107/DD22 3K107/DD27 3K107/DD46X 3K107/FF04 3K107/FF06 3K107/FF08 3K107/FF14 3K107/GG02 3K107/GG04 3K107/GG05 3K107/GG28		
其他公开文献	JP4285019B2		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

解决的问题：为了提供具有低电阻，优异的表面光滑度和大的可见光透射率的结晶透明导电薄膜，其制造方法，用于显示面板的透明导电基板以及具有该透明导电薄膜的电致发光元件。提供。一种透明导电薄膜，其包含氧化铟作为主要成分并且W，Si和Ge中的至少一个作为第一添加元素，其基本上为晶体并且具有所述第一添加元素的含量。相对于In和第一添加元素的总量为0.2~15原子%，以中心线平均粗糙度(Ra)计，表面粗糙度为2.5nm以下。还可以包括Sn作为第二添加元素。此外，有机电致发光元件包括有机层6，该有机层6在阳极2和阴极3之间包括发光层7，阳极2和/或阴极3的导电薄膜4由透明导电薄膜形成。。[选型图]图1

