

(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2004-52102  
(P2004-52102A)

(43) 公開日 平成16年2月19日(2004.2.19)

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

**C23C 14/34**  
**H01B 5/14**  
**H01B 13/00**  
**H05B 33/14**  
**H05B 33/28**

F 1

C 2 3 C 14/34  
C 2 3 C 14/34  
H 0 1 B 5/14  
H 0 1 B 13/00  
H 0 5 B 33/14

A  
N  
A  
5 0 3 B  
A

テーマコード(参考)

3 K 0 0 7  
4 K 0 2 9  
5 G 3 0 7  
5 G 3 2 3

審査請求 有 請求項の数 15 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-330058 (P2002-330058)  
(22) 出願日 平成14年11月13日 (2002.11.13)  
(31) 優先権主張番号 特願2002-157568 (P2002-157568)  
(32) 優先日 平成14年5月30日 (2002.5.30)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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 100084087  
弁理士 鴨田 朝雄  
(74) 代理人 100108877  
弁理士 鴨田 哲彰  
(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 AB11 AB13 BA07 CA01 CA05  
CA06 CB01 CC01 DB03 FA01  
4K029 AA09 AA11 BA31 BA45 BC09  
BD00 DC01 DC05 DC09 EA08  
5G307 FB01 FC06 FC09 FC10  
5G323 BA02 BB05

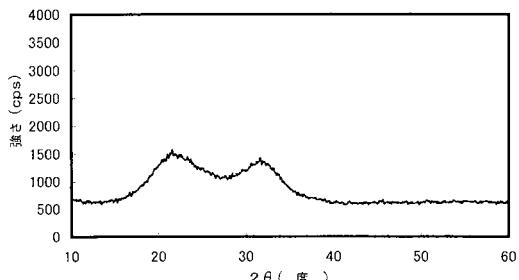
(54) 【発明の名称】透明導電性薄膜用ターゲット、透明導電性薄膜およびその製造方法、ディスプレイ用電極材料、有機エレクトロルミネッセンス素子

## (57) 【要約】

【課題】表面平滑性に優れ、比抵抗が $6.0 \times 10^{-4}$  cm以下と低く、アニール処理による170°の加熱によっても表面平滑性と比抵抗の性質が変化せず、かつ透過率の高い透明導電性薄膜を提供する。

【解決手段】スパッタリング後の薄膜が、酸化インジウムを主成分とし、タンクス滕および/またはモリブデンを(W+Mo)/In原子数比で0.0040~0.0470の割合で含有するように、酸化インジウム粉末と酸化タンクス滕粉末を調合・成形し、該成形体を加熱・焼結することにより得たターゲットを用いて、基板上に、非結晶の相から構成される透明導電性薄膜を作製する。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

スパッタリング後の薄膜が、酸化インジウムを主成分とし、タンゲステンおよび／またはモリブデンを( W + M o ) / I n 原子数比で 0 . 0 0 4 0 ~ 0 . 0 4 7 0 の割合で含有するように、酸化インジウム粉末と、酸化タンゲステン粉末および／または酸化モリブデン粉末を調合および成形し、該成形体を加熱および焼結することにより得ることを特徴とするタンゲステンおよび／またはモリブデンを含有する酸化インジウム焼結体からなる透明導電性薄膜用ターゲット。

**【請求項 2】**

請求項 1 に記載のターゲットを用いて、スパッタリング法により基板上に透明導電性薄膜を作製する方法において、基板を 1 2 0 以下に維持することを特徴とする透明導電性薄膜の製造方法。 10

**【請求項 3】**

酸化インジウムを主成分とし、タンゲステンおよび／またはモリブデンを( W + M o ) / I n 原子数比で 0 . 0 0 4 0 ~ 0 . 0 4 7 0 の割合で含有し、かつ、非結晶の相から構成される透明導電性薄膜。

**【請求項 4】**

非結晶の相が非晶質である請求項 3 に記載の透明導電性薄膜。

**【請求項 5】**

比抵抗が  $6 . 0 \times 1 0 ^ { - 4 } \text{ cm}$  以下である請求項 4 または 5 に記載の透明導電性薄膜。 20

**【請求項 6】**

焼鈍による結晶化温度が 1 8 0 ~ 2 9 0 である請求項 3 ~ 5 のいずれかに記載の透明導電性薄膜。

**【請求項 7】**

膜表面の中心線平均粗さ( R a )が 2 . 0 n m 以下である請求項 3 ~ 6 のいずれかに記載の透明導電性薄膜。

**【請求項 8】**

透明導電性薄膜およびガラス基板から構成され、該透明導電性薄膜が酸化インジウムを主成分とし、タンゲステンおよび／またはモリブデンを( W + M o ) / I n 原子数比で 0 . 0 0 4 0 ~ 0 . 0 4 7 0 の割合で含有し、かつ、非結晶の相から構成されており、平均可視光透過率が 8 5 ~ 9 0 % であるディスプレイ用電極材料。 30

**【請求項 9】**

表面に酸化珪素もしくは酸窒化珪素もしくはアルミニウム酸マグネシウムの水蒸気バリア膜が形成された樹脂基板と請求項 3 ~ 7 のいずれかの透明導電性薄膜で構成されたことを特徴とするディスプレイ用電極材料。

**【請求項 10】**

陽極と陰極と両者に挟まれた有機層からなり、前記有機層は該陽極から供給される正孔と該陰極から供給される電子との再結合によって発光する有機発光層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記陽極および／または前記陰極を形成する少なくとも一部の層が請求項 3 ~ 7 のいずれかに記載の透明導電性薄膜で構成されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。 40

**【請求項 11】**

陽極が光反射性薄膜で構成され、陰極が請求項 3 ~ 7 に記載の透明導電性薄膜で構成されており、発光が主として陰極側から放出されることを特徴とする請求項 10 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

**【請求項 12】**

陽極が光反射性薄膜で構成され、陰極が請求項 3 ~ 7 に記載の透明導電性薄膜と金属薄膜との積層体で構成されており、発光が主として陰極側から放出されることを特徴とする請求項 10 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

**【請求項 13】**

10

20

30

40

50

無機膜を施した樹脂フィルムを基板として用い、その上に形成したことを特徴とする請求項10に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項14】

無機膜が、酸化珪素膜、酸窒化珪素膜及びアルミニウム酸マグネシウム膜のいずれかであることを特徴とする請求項13に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項15】

樹脂フィルムが、ポリエーテルスルホン又はポリエーテルスルホンとアクリルの積層体であることを特徴とする請求項13または14に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、液晶ディスプレイ(LCD)素子や有機エレクトロルミネンス(EL)ディスプレイ素子などに用いられる透明導電性薄膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

透明導電性薄膜は、高い導電性(例えば、 $1 \times 10^{-3}$  cm以下の比抵抗)と可視光領域での高い透過率とを有するため、太陽電池、液晶表示素子、その他各種受光素子等の電極として利用されるほかに、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、冷凍ショーケースなどの防曇用の透明発熱体としても利用されている。

20

【0003】

透明導電性薄膜には、アンチモンやフッ素がドーピングされた酸化錫(SnO<sub>2</sub>)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(ZnO)膜、錫がドーピングされた酸化インジウム(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)膜などが広範に利用されている。特に、錫がドーピングされた酸化インジウム膜、すなわちIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sn系膜は、ITO(Indium tin oxide)膜と称され、低抵抗の膜が容易に得られることからよく用いられている。

【0004】

これらの透明導電性薄膜の製造方法としては、スパッタリング法がよく用いられている。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」と示す。)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。

30

【0005】

スパッタリング法は、一般に、約10Pa以下のアルゴンガス圧のもとで、基板を陽極とし、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はじき飛ばし、該粒子を基板上に堆積させて成膜するというものである。

【0006】

スパッタリング法は、アルゴン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、アルゴンプラズマをターゲット直上に集中させ、低ガス圧でもアルゴンイオンの衝突効率を上げて成膜する方法をマグネットロンスパッタ法という。通常、上記の透明導電性薄膜の製造法には直流マグネットロンスパッタ法が採用されている。

40

【0007】

LCDや有機ELディスプレイ用の電極は、表面が平滑な透明導電膜が必要とされている。特に、有機ELディスプレイ用の電極の場合、その上に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。表面平滑性は、一般に膜の結晶性に大きく左右さ

50

れる。同一組成のものでも粒界の存在しない非晶質膜の方が、表面平滑性は良好である。

#### 【0008】

従来組成のITOの場合でも、成膜時の基板温度を下げる、低温(150以下)、高ガス圧(1Pa)以上でスパッタ成膜して得られる非晶質ITO膜の方が表面平滑性に優れている。しかし、非晶質ITO膜の比抵抗は $6 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ が限界であり、表面抵抗の低い電極膜を形成するためには膜自体を厚く形成する必要がある。ITO膜の膜厚が厚くなると膜の着色という問題が生ずる。

#### 【0009】

また、基板を加熱せずに室温で成膜したITO膜でも、スパッタガス圧が低いと、基板に入射するスパッタ粒子の運動エネルギーが高いため、局所的に温度が上がり、微細な結晶相と非晶質相で構成された膜が得られてしまう。微細な結晶相の存在は、X線回折のほか、透過型電子顕微鏡や電子線回折でも確認することができる。このような微細な結晶相が一部で形成されると、膜の表面平滑性に大きな影響を及ぼす。また、膜を所定の形状に弱酸でエッチング除去する際には、結晶相のみが除去できずに残存することがあり、問題となっている。

#### 【0010】

非晶質ITO膜には、比抵抗のほかに、安定性の問題がある。LCDや有機ELディスプレイ用の電極として非晶質ITO膜を利用する場合、製造工程の中で電極形成後の熱履歴により150以上の加熱が行われると、電極膜の結晶化が生じる。非晶質相は準安定相だからである。結晶化が生じると、結晶粒が形成されるため、表面平滑性が悪くなり、また比抵抗が大きく変化するという問題が生ずる。

#### 【0011】

次に、有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。エレクトロルミネッセンス素子(以下、EL素子と略記する。)は電界発光を利用したものであり、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの利点から、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。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た小型化が容易であるため、次世代の表示素子としてその実用化研究が積極的になされている。有機EL素子の構成は、陽極/発光層/陰極の積層を基本とし、ガラス板等を用いた基板上に、透明陽極を形成する構成が通常採用されている。この場合、発光は基板側に取り出される。

#### 【0012】

ところで、近年以下の理由で、陰極を透明にして発光を陰極側から取り出す試みがなされている。先ず、陰極と共に陽極も透明にすれば、全体として透明な発光素子ができる。透明な発光素子の背景色として任意な色が採用でき、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。次に、カラーフィルタや色変換層を用いる場合は、発光素子の上にこれらを置くことができる。このため、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。その利点として、例えば、陽極を形成させる際に基板温度を高くすることができ、これにより陽極の抵抗値を下げることができる。

#### 【0013】

また、陰極を透明にすることにより、上記のような利点が得られるため、透明陰極を用いた有機EL素子を作製する試みがなされている。例えば、特開平10-162959号公報に開示された有機EL素子は、陽極と陰極との間に有機発光層を含む有機層が介在しており、陰極は電子注入金属層と非晶質透明導電層とによって構成されており、しかも電子注入金属層が有機層と接するという構成で成り立っている。また特開平2001-43980号公報には、陰極を透明にして陽極に光反射性の金属膜を用いて、陰極から効率的に光を取り出すよう工夫した有機EL素子が記されている。

#### 【0014】

次に、電子注入金属層について説明する。電子注入金属層とは、発光層を含む有機層に良

10

20

30

40

50

好に電子注入ができる金属の層であり、透明発光素子を得るためにには、光線透過率が50%以上であることが好ましく、このためには膜厚を0.5~20nm程度の超薄膜とすることが望ましい。電子注入金属層としては、仕事関数が3.8eV以下の金属（電子注入性の金属）、例えば、Mg、Ca、Ba、Sr、Li、Yb、Eu、Y、Scなどを用いて膜厚を1nm~20nmとした層を挙げることができる。この場合において、50%以上、特に60%以上の光線透過率を与える構成が好ましい。

#### 【0015】

陽極と陰極との間に介在する有機層は、少なくとも発光層を含む。有機層は、発光層のみからなる層であってもよく、また、発光層とともに、正孔注入輸送層などを積層した多層構造のものであってもよい。有機EL素子において、有機層は（1）電界印加時に、陽極又は正孔輸送層により正孔を注入することができ、かつ電子注入層より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、（3）電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。正孔注入輸送層は、正孔伝達化合物からなる層であって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入輸送層を陽極と発光層との間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。その上、電子注入層より発光層に注入された電子は、発光層と正孔注入輸送層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面近くに蓄積されてEL素子の発光効率を向上させ、発光性能の優れたEL素子とする。

#### 【0016】

陽極は、仕事関数が4.8eV以上の導電性を示すものであれば特に制限はない。仕事関数が4.8eV以上の金属又は透明導電膜（導電性酸化物膜）又はこれらを組み合わせたものが好ましい。陽極は、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を挙げることができ、導電性酸化物としては、例えば、In-Zn-O、In-Sn-O、ZnO-Al、Zn-Sn-Oを挙げることができる。また、積層体としては、例えば、AuとIn-Zn-Oの積層体、PtとIn-Zn-Oの積層体、In-Sn-OとPtの積層体を挙げができる。また、陽極は、有機層との界面が仕事関数4.8eV以上であれば良いため、陽極を二層とし、有機層と接しない側に仕事関数4.8eV以下の導電性膜を用いてもよい。この場合、Al、Ta、W等の金属やAl合金、Ta-W合金等の合金を用いることができる。また、ドープされたポリアニリンやドープされたポリフェニレンビニレン等の導電性高分子や、-Si、-SiC、-Cなどの非晶質半導体、 $\mu$ C-Si、 $\mu$ C-SiC等の微結晶なども用いることができる。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>等を用いることができる。

#### 【0017】

有機EL素子において陰極を構成する透明導電膜層は、膜応力が少なく、平滑性にすぐれた非晶質透明導電層であることが望ましい。また、電圧降下とそれに起因する発光の不均一性の排除のため、比抵抗値が $6 \times 10^{-4}$ ·cm以下であることが好ましい。

#### 【0018】

タンゲステンおよび/またはモリブデンを含有する酸化インジウム膜は、従来から知られている。例えば、特公昭50-19125号公報には、電子ビーム蒸着法で350°の加熱ガラス基板上にタンゲステンまたはモリブデン添加酸化インジウム膜を製造する技術が記されている。しかし、この公報に記載のタンゲステンまたはモリブデン添加酸化インジウム膜は、従来の酸化インジウム膜の低抵抗化を狙ったものであり、膜の表面平滑性の向上や結晶化温度の高温化を目的とするものではない。この公報には、膜を非晶質化することや膜表面平滑性の向上を図ることについて何ら記載がなく、また、タンゲステンおよび/またはモリブデンを添加することにより膜の結晶化温度が上がることは全く記載されていない。

#### 【0019】

10

20

30

40

50

上記公報に記載されたタンゲステンおよび／またはモリブデン添加酸化インジウム膜のように、タンゲステンおよび／またはモリブデンを添加するだけでは非晶質の膜とはし得ず、また、上記のように350の成膜条件では非晶質のタンゲステンおよび／またはモリブデン添加酸化インジウム膜は得られない。このように、単にタンゲステンを添加するだけでは非晶質の膜とはし得ず、表面平滑性に優れた低抵抗かつ透過率の高い膜を得ることはできない。

## 【0020】

## 【特許文献1】

特開平10-162959号公報

10

## 【0021】

## 【特許文献2】

特開2001-43980号公報

## 【0022】

## 【特許文献3】

特公昭50-19125号公報

## 【0023】

## 【発明が解決しようとする課題】

表面平滑性に優れ、かつ、製造工程の熱履歴によっても安定な透明導電膜を実現することは、従来のITO材料では不可能であり、従って、有機ELディスプレイやLCDなどの表示素子の透明電極に利用することは困難であった。

20

## 【0024】

本発明は、表面平滑性に優れており、比抵抗が $6.0 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ 以下と低く、しかもアニール処理（焼鈍）による170の加熱によっても表面平滑性と比抵抗の性質が変化しないという特徴を有する新規組成の透明導電性薄膜の提供を目的とする。

## 【0025】

また、従来の透明導電性薄膜を用いた有機EL素子と比べて、発光輝度が強く、発光強度の半減期も長く、またダークスポット（非発光部分）が発生しにくい高品位な有機EL素子の提供を目的とする。

## 【0026】

## 【課題を解決するための手段】

30

本発明の透明導電性薄膜は、酸化インジウムを主成分とし、タンゲステンおよび／またはモリブデンが(W+Mo)/In原子数比で0.0040～0.0470の割合で含有された組成を有し、かつ、非結晶の相のみで構成され、表面平滑性に優れ、比抵抗が $6.0 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ 以下の低抵抗を示し、かつ、170の加熱を行ってもそれらの特性が変わらないという特徴を有する。

## 【0027】

本発明の透明導電性薄膜には、薄膜が非晶質となっていることが好ましい。しかし、薄膜の製造過程において、薄膜が非晶質のほか、微量の微結晶(10～300nm程度の大きさ)を含むことがある。しかしながら、この場合でも、X線回折により結晶相が検出されない程度の微結晶の大きさや量であれば、同様の効果を得ることができる。よって、本明細書においては、後者も含めて非結晶と評価する。

40

## 【0028】

このような薄膜は、適定量のタンゲステンおよび／またはモリブデンを含む酸化インジウムの焼結体ターゲットを使用して、基板を加熱せずにスパッタリング成膜する方法で容易に製造することができる。

## 【0029】

また本発明の低抵抗で表面平滑性に優れ、熱安定性に優れた透明導電性薄膜を陰極および／または陽極に用いることによって、陰極および／または有機層との密着も改善されるためダークスポットの発生を抑制でき、また低抵抗であるため、電圧降下とそれに起因する発光の不均一性が排除でき、高品位の有機EL素子が実現する。

50

## 【0030】

本発明のタングステンおよび／またはモリブデンを含有する酸化インジウム焼結体からなる透明導電性薄膜用ターゲットは、スパッタリング後の薄膜が、酸化インジウムを主成分とし、タングステンおよび／またはモリブデンを $(W + Mo) / In$ 原子数比で0.0040～0.0470の割合で含有するように、酸化インジウム粉末と、酸化タングステン粉末および／または酸化モリブデン粉末を調合および成形し、該成形体を加熱および焼結することにより得る。

## 【0031】

本発明の透明導電性薄膜の製造方法は、前記ターゲットを用いて、スパッタリング法により基板上に透明導電性薄膜を作製する方法において、基板を120以下に維持する。 10

## 【0032】

本発明の透明導電性薄膜は、酸化インジウムを主成分とし、タングステンおよび／またはモリブデンを $(W + Mo) / In$ 原子数比で0.0040～0.0470の割合で含有し、かつ、非結晶の相から構成される。

## 【0033】

さらに、非結晶の相が非晶質である。

## 【0034】

さらに、比抵抗が $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 以下である。

## 【0035】

焼鈍による結晶化温度が180～290である。 20

## 【0036】

さらに、膜表面の中心線平均粗さ( $R_a$ )が2.0nm以下である。

## 【0037】

本発明のディスプレイ用電極材料は、透明導電性薄膜およびガラス基板から構成され、該透明導電性薄膜が酸化インジウムを主成分とし、タングステンおよび／またはモリブデンを $(W + Mo) / In$ 原子数比で0.0040～0.0470の割合で含有し、かつ、非結晶の相から構成されており、平均可視光透過率が85～90%である。

## 【0038】

さらに、表面に酸化珪素もしくは酸窒化珪素もしくはアルミニウム酸マグネシウムの水蒸気バリア膜が形成された樹脂基板と前記透明導電性薄膜で構成される。 30

## 【0039】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極と陰極と両者に挟まれた有機層からなり、前記有機層は該陽極から供給される正孔と該陰極から供給される電子との再結合によって発光する有機発光層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記陽極および／または前記陰極を形成する少なくとも一部の層が前記透明導電性薄膜で構成される。

## 【0040】

さらに、陽極が光反射性薄膜で構成され、陰極が前記透明導電性薄膜で構成されており、発光が主として陰極側から放出される。

## 【0041】

あるいは、陰極が透明導電性薄膜と金属薄膜との積層体で構成されている。 40

## 【0042】

さらに、無機膜を施した樹脂フィルムを基板として用い、その上に形成する。

## 【0043】

さらに、無機膜が、酸化珪素膜、酸窒化珪素膜及びアルミニウム酸マグネシウム膜のいずれかである。

## 【0044】

さらに、用いる樹脂フィルムが、ポリエーテルスルホン又はポリエーテルスルホンとアクリルの積層体である。

## 【0045】

10

20

30

40

50

### 【発明の実施の形態】

本発明に係る透明導電性薄膜は、酸化インジウムにタンゲステンおよび／またはモリブデンが $(W + Mo) / In$ 原子数比で $0.0040 \sim 0.0470$ の割合で含有され、かつ、非結晶の相で構成されることを特徴とする。前記膜中のタンゲステンおよび／またはモリブデンのインジウムに対する原子数比の範囲を規定した理由は、その範囲を逸脱すると得られる薄膜の抵抗値が増大してしまうからである。

### 【0046】

さらに、低抵抗で非晶質膜を得るためにには、タンゲステンおよび／またはモリブデンを添加するだけではなく、適当な成膜条件で成膜する必要があり、特に基板温度を $120$ 以下に維持することが必要不可欠であり、ガス圧を $0.3 \sim 0.8\text{ Pa}$ にしてスパッタリング成膜することが必要である。

### 【0047】

本発明者による試験から、酸化インジウムにタンゲステンおよび／またはモリブデンが $(W + Mo) / In$ 原子数比で $0.0040 \sim 0.0470$ の割合で含まれた非結晶の相からなる薄膜は、表面が平滑であるだけでなく、 $6.0 \times 10^{-4}\text{ cm}$ 以下の低抵抗であり、さらに、 $170$ 、ひいては $180 \sim 290$ の加熱でもそれらの性質が変化しないことが明らかとなった。

### 【0048】

これらの薄膜は、ガラス板、樹脂板もしくは樹脂フィルム、あるいは酸化珪素膜を表面に施した樹脂板もしくは樹脂フィルムを基板として用いることができる。樹脂とは、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fonyl(PES)、ポリアリレート(PAR)、ポリカーボネート(PCR)、もしくはこれらの表面にアクリル系の有機物を覆ったものである。

### 【0049】

本発明に係る透明導電性薄膜は、その表面平滑性および低抵抗( $6.0 \times 10^{-4}\text{ cm}$ 以下)であることから、LCDや有機ELディスプレイ等の表示デバイスへの適用にきわめて有利である。

### 【0050】

膜の表面平滑性の向上や結晶化温度の高温化( $180 \sim 290$ )は、本発明において、初めて達成されたものである。

### 【0051】

#### 【実施例】

(実施例1～16) 作製後の薄膜が表1に示す実施例1～16の $(W + Mo) / In$ 原子比を得るように、所定量の $In_2O_3$ 粉末と、 $WO_3$ 粉末および／または $MoO_3$ 粉末を種々に調合し、その混合体を成形した。該成形体を加熱・焼結して、タンゲステンを含有する酸化インジウム焼結体を作製した。この焼結体を4インチ( ) $\times 5\text{ mm}$ (厚さ)に加工し、In系合金を用いて無酸素銅製のバッキングプレートに貼り合わせて、スパッタリング用ターゲットとした。

### 【0052】

直流マグнетロンスパッタ装置の非磁性体ターゲット用カソードに、上記スパッタリング用ターゲットを取り付け、該ターゲットの対向面に、厚み $1.1\text{ mm}$ の石英ガラス基板を取り付けた。該ターゲットと基板との距離を $50 \sim 70\text{ mm}$ とした。チャンバ内の真空度が $1 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以下に達した時点で、純度 $99.9999\%$ のArガスをチャンバ内に導入してガス圧 $0.3 \sim 0.8\text{ Pa}$ とし、酸素を $0.5 \sim 3\%$ だけ成膜ガス中に導入した。直流電力 $100 \sim 300\text{ W}$ をターゲット-基板間に投入し、直流プラズマを発生させてスパッタリングを実施した。これにより、約 $200\text{ nm}$ の膜厚の透明導電性薄膜を前記基板の上に形成した。なお、スパッタリングの際には基板を加熱しなかった。何れの組成の膜の比抵抗も、ガス圧、スパッタガス中酸素量、直流電力に依存した。最小の比抵抗値を示した膜について、表1に結果を記した。

### 【0053】

10

20

30

40

50

このようにして、種々のタンゲステンおよび／またはモリブデンの含有量の酸化インジウム焼結体ターゲットから、スパッタリング法でタンゲステンおよび／またはモリブデンを含む酸化インジウム薄膜を作製した。得られた透明導電性薄膜の組成をICP発光分析で定量分析し、膜中の結晶性の有無を、CuK線を利用したX線回折測定および透過型電子顕微鏡、電子線回折で調べた。また、各透明導電性薄膜の比抵抗を四探針法で測定し、さらに基板を含めた光透過率を分光光度計で測定した。

## 【0054】

また、得られた透明導電性薄膜を170℃で1時間大気中にてアニール処理を行った。アニール後の特性の変化を同様の方法で調べた。

## 【0055】

本発明の実施例1～7で使用した石英ガラス基板自体の可視光波長領域での平均光透過率は92%である。アニール前後の膜の組成および比抵抗値の測定結果を表1に示す。

## 【0056】

【表1】

	膜のW/In原子比	膜のMo/In原子比	アニール前の膜		アニール後の膜	
			比抵抗値 (Ωcm)	結晶性	比抵抗値 (Ωcm)	結晶性
実施例1	0.0040	0	$4.6 \times 10^{-4}$	非晶質	$4.8 \times 10^{-4}$	非晶質
実施例2	0.0063	0	$3.4 \times 10^{-4}$	非晶質	$3.7 \times 10^{-4}$	非晶質
実施例3	0.0075	0	$4.3 \times 10^{-4}$	非晶質	$4.8 \times 10^{-4}$	非晶質
実施例4	0.0096	0	$4.6 \times 10^{-4}$	非晶質	$4.9 \times 10^{-4}$	非晶質
実施例5	0.0230	0	$4.8 \times 10^{-4}$	非晶質	$5.1 \times 10^{-4}$	非晶質
実施例6	0.0342	0	$5.2 \times 10^{-4}$	非晶質	$5.5 \times 10^{-4}$	非晶質
実施例7	0.0470	0	$5.7 \times 10^{-4}$	非晶質	$6.0 \times 10^{-4}$	非晶質
実施例8	0	0.0042	$4.8 \times 10^{-4}$	非晶質	$5.1 \times 10^{-4}$	非晶質
実施例9	0	0.0067	$3.5 \times 10^{-4}$	非晶質	$3.9 \times 10^{-4}$	非晶質
実施例10	0	0.0076	$4.5 \times 10^{-4}$	非晶質	$4.9 \times 10^{-4}$	非晶質
実施例11	0	0.0091	$4.7 \times 10^{-4}$	非晶質	$5.2 \times 10^{-4}$	非晶質
実施例12	0	0.0252	$5.0 \times 10^{-4}$	非晶質	$5.5 \times 10^{-4}$	非晶質
実施例13	0	0.0365	$5.3 \times 10^{-4}$	非晶質	$5.7 \times 10^{-4}$	非晶質
実施例14	0	0.0462	$5.5 \times 10^{-4}$	非晶質	$5.9 \times 10^{-4}$	非晶質
実施例15	0.0032	0.0036	$3.2 \times 10^{-4}$	非晶質	$3.4 \times 10^{-4}$	非晶質
実施例16	0.0045	0.0067	$4.5 \times 10^{-4}$	非晶質	$4.9 \times 10^{-4}$	非晶質
比較例1	0.0023	0	$8.3 \times 10^{-4}$	結晶質と非晶質	$6.3 \times 10^{-4}$	結晶質
比較例2	0.0571	0	$8.3 \times 10^{-4}$	非晶質	$8.9 \times 10^{-4}$	非晶質
比較例3	0.0650	0	$9.7 \times 10^{-4}$	非晶質	$1.2 \times 10^{-3}$	非晶質
比較例4	0	0.0025	$7.6 \times 10^{-4}$	結晶質と非晶質	$6.1 \times 10^{-4}$	結晶質
比較例5	0	0.0510	$8.9 \times 10^{-4}$	非晶質	$9.9 \times 10^{-4}$	非晶質
比較例6	0	0.0730	$1.6 \times 10^{-3}$	非晶質	$2.2 \times 10^{-3}$	非晶質
比較例7	0.0015	0.0012	$6.6 \times 10^{-4}$	結晶質と非晶質	$5.9 \times 10^{-4}$	結晶質
比較例8	0.0290	0.0210	$7.2 \times 10^{-4}$	非晶質	$7.9 \times 10^{-4}$	非晶質

## 【0057】

表1から明らかなように、本発明の(W+Mn)/In原子比が0.0040～0.0470のタンゲステンおよび／またはモリブデンを含む酸化インジウムの薄膜は、結晶相を含まず非晶質相のみで構成された膜であり、 $6.0 \times 10^{-4} \text{ cm}$ 以下の低抵抗であった。実施例2のXRDパターンを図1に、透過型電子顕微鏡写真を図2に、電子線回折图形を図3に示す。

## 【0058】

また、実施例1～16の膜は、170℃でアニールを行っても結晶化せず、その特性に変

10

20

30

40

50

化はなかった。5 / 分の一定の速度で膜の温度を上げながらX線回折測定を行い、膜が結晶化する温度を調べたところ、実施例1～16の膜は180～260であることがわかった。1 μm × 1 μmの領域で中心線平均粗さ( Ra )測定を原子間力顕微鏡で任意の10個所を測定して平均値を算出したところ、実施例1～16は何れも0.5～2.0 nmであった。また、膜の基板を含めた平均可視光透過率は85～90%であり、透過率も良好であった。

#### 【0059】

一般に、成膜中、基板はプラズマから自然加熱されている。成膜中の基板温度を熱電対でモニターしたところ、基板温度が120以下に維持されていれば、本発明の特徴を有する薄膜が得られることがわかった。

10

#### 【0060】

(比較例1～8) 比較例として、作製後の薄膜のタングステンおよび/またはモリブデンの含有量が、本発明による(W+Mo)/In原子数比の割合範囲から逸脱するように、所定量のIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末と、WO<sub>3</sub>粉末および/またはMo<sub>3</sub>粉末を調合したほかは、実施例1～16と同様の条件で薄膜を作製した。得られた膜を実施例1～16と同様の方法で評価した。その結果を表1に示す。

#### 【0061】

比較例1～3はモリブデンを含まずタングステンを含有する酸化インジウムの膜であるが、比較例1のW/In原子比が0.0023の膜では、基板を加熱せずに成膜した場合でも、膜中に微細な結晶相が含まれ、同様にして測定した膜表面の中心線平均粗さ(Ra)は3.8 nmであり、凹凸が激しかった。170のアニールにより、完全に結晶化してしまった。また、比較例2のW/In原子比が0.0571の膜および比較例3のW/In原子比が0.0650の膜は、比抵抗が6.0 × 10<sup>-4</sup>以上と高かった。比較例4～6はタングステンを含まずモリブデンを含有する酸化インジウムの膜であるが、比較例4のMo/In原子比が0.0025の膜では、基板を加熱せずに成膜した場合でも、膜中に微細な結晶相が含まれ、同様にして測定した膜表面の中心線平均粗さ(Ra)は4.2 nmであり、凹凸が激しかった。170のアニールにより、完全に結晶化してしまった。また、比較例5のMo/In原子比が0.0510の膜および比較例6のMo/In原子比が0.0730の膜は、比抵抗が6.0 × 10<sup>-4</sup>以上と高かった。

20

#### 【0062】

比較例7～8はタングステンとモリブデンを含有する酸化インジウムの膜であるが、比較例7の(W+Mo)/In原子比が0.0027の膜では、基板を加熱せずに成膜した場合でも、膜中に微細な結晶相が含まれ、同様にして測定した膜表面の中心線平均粗さ(Ra)は4.1 nmであり、凹凸が激しかった。170のアニールにより、完全に結晶化してしまった。また、比較例8の(W+Mo)/In原子比が0.0500の膜は、比抵抗が6.0 × 10<sup>-4</sup>以上と高かった。

30

#### 【0063】

(比較例9、10) 従来よく用いられている不純物を含まない酸化インジウム焼結体ターゲットと、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、実施例と同様の条件でノンドープの酸化インジウムの透明導電性薄膜(比較例9)とITO透明導電性薄膜(比較例10)を製造し、実施例1～3と同様に評価を行った。その結果を表2に示す。なお、比較例5の薄膜は、ICPによる組成分析を行ったところ、Sn/In原子比は0.075であった。

40

#### 【0064】

#### 【表2】

	アニール前の膜		アニール後の膜	
	比抵抗値 ( $\Omega \text{cm}$ )	結晶性	比抵抗値 ( $\Omega \text{cm}$ )	結晶性
比較例 9	$3.3 \times 10^{-3}$	結晶質と非晶質	$4.5 \times 10^{-3}$	結晶質
比較例 10	$6.5 \times 10^{-4}$	結晶質と非晶質	$7.2 \times 10^{-4}$	結晶質

## 【 0 0 6 5 】

表 2 に示すように、比較例 9 および比較例 10 の酸化インジウム薄膜は、比抵抗が高かった。また、いずれの薄膜も、基板を加熱せずにスパッタ成膜しても膜中に微細な結晶相が含まれていた。比較例 10 の XRD パターンを図 4 に示す。非晶質相と結晶質相の混在している様子がわかる。比較例 10 では、透過型電子顕微鏡、電子線回折の測定でも非晶質相と結晶相が混在していることがわかった。比較例 9 と比較例 10 の膜表面の中心線平均粗さ ( $R_a$ ) を同様に測定したところ  $5 \sim 6 \text{ nm}$  であり、実施例 1 ~ 3 と比べて極めて大きかった。また、比較例 9 および比較例 10 の薄膜は、170 °で 1 時間大気中にてアニールすると完全な結晶膜となってしまい、表面の凹凸が激しかった。

10

## 【 0 0 6 6 】

基板をガラス基板から、表面平滑性に優れた樹脂フィルム、もしくは酸窒化珪素膜を施した樹脂フィルムにかえて同様の膜作製を試みたが、結果は同じであった。

## 【 0 0 6 7 】

(実施例 17) 厚さ  $200 \mu\text{m}$  の P E S フィルム上に厚さ  $57 \text{ nm}$  の酸窒化珪素膜を施し、その上に実施例 1 ~ 16 と同じ 16 種類の組成の膜を形成した場合、いずれも非晶質であり、同様の方法で測定した中心線平均粗さ ( $R_a$ ) は  $0.6 \sim 2.0 \text{ nm}$ 、比抵抗は  $4.5 \sim 5.9 \times 10^{-4} \text{ cm}$ 、可視光平均透過率は 85 % 以上であった。

20

## 【 0 0 6 8 】

(実施例 18) 実施例 1 ~ 16 と同様の条件で薄膜を作製した。得られた膜を X 線回折測定を行ったところ、結晶相は検出されなかったが、透過型電子顕微鏡、電子線回折で調べたところ、微量の微結晶を含むものが存在した。この膜の X 線回折パターンを図 5 に、透過型電子顕微鏡写真を図 6 に、 $1 \text{ nm}$  ( ) のナノ電子線ビームを利用した制限視野電子回折図形を図 7 に示す。この薄膜を実施例 1 ~ 16 と同様に評価したところ、実施例 1 ~ 16 と同様の性状を示した。

30

## 【 0 0 6 9 】

## (有機 E L 発光素子の作製)

## (実施例 19)

本発明に係る有機 E L 素子は以下の手順で製造した。金属からなる陽極として仕事関数が  $4.5 \text{ eV}$  であるクロムを用いた場合の有機 E L 素子について以下に述べる。ガラス基板 1 上に、クロム (Cr) を膜厚  $200 \text{ nm}$  で DC スパッタリングにより成膜する。6 インチ のクロムターゲットを用い、スパッタガスとしてアルゴン (Ar) を用いて、圧力を  $0.4 \text{ Pa}$ 、DC 出力を  $300 \text{ W}$  とした。通常のリソグラフィー技術を用いて、所定の形状にパターニングする。これにより所定の形状の陽極が得られる。

30

## 【 0 0 7 0 】

次に、クロムが所定のパターンに加工された基板上に絶縁層として二酸化珪素 ( $\text{SiO}_2$ ) を成膜した。 $\text{SiO}_2$  は、 $\text{Si}$  ターゲットを用いた酸素との反応性スパッタリングにより膜厚  $200 \text{ nm}$  に形成する。通常のリソグラフィー技術を用いて、クロム上に開口を設ける様に  $\text{SiO}_2$  を加工する。 $\text{SiO}_2$  のエッチングには、フッ酸とフッ化アンモニウムの混合液を使うことができる。また、ドライエッチングによる加工も可能である。前記開口部が、有機 E L 素子の発光部分となる。

40

## 【 0 0 7 1 】

続いて、クロムと  $\text{SiO}_2$  が形成されたガラス基板を、真空蒸着装置に入れ、有機層および陰極の金属層を蒸着により形成する。ここで有機層は、正孔注入層として  $4, 4', 4''$  - トリス (3 - メチルフェニルフェニルアミノ) トリフェニルアミン (M T D A T A )

50

、正孔輸送層としてビス( N - ナフチル ) - N - フェニルベンジン( - N P D )、発光層として 8 - キノリノールアルミニウム錯体( A l q )を用いた。陰極 K の金属層には、マグネシウムと銀の合金( M g : A g )を用いた。有機層に属する各材料は、それぞれ 0 . 2 g を抵抗加熱用のポートに充填して真空蒸着装置の所定の電極に取り付ける。金属層のマグネシウムは 0 . 1 g 、銀は 0 . 4 g をポートに充填して、真空蒸着装置の所定の電極に取り付ける。真空チャンバを、 $1 . 0 \times 10^{-4}$  Pa まで排気した後、各ポートに電圧を印加し、順次加熱して蒸着させる。蒸着には、金属マスクを用いることにより所定の部分のみ有機層および M g : A g からなる金属層を蒸着させた。所定の部分とは、基板上で、クロムが露出している部分である。クロムの露出している部分だけに高精度に蒸着することは困難であるので、クロムの露出している部分全体を覆うように(絶縁層の縁にかかるように)蒸着マスクを設計した。まず、正孔注入層として M T D A T A を 30 nm 、正孔輸送層として - N P D を 20 nm 、発光層として A l q を 50 nm 蒸着した。さらに、マグネシウムおよび銀の共蒸着を行なうことにより、有機層上に陰極 K の金属層 1 1 として M g : A g を成膜する。マグネシウムと銀は、成膜速度の比を 9 : 1 としている。M g : A g の膜厚を 10 nm とした。

#### 【 0 0 7 2 】

最後に、別の真空チャンバに移し、同じマスクを通して透明導電層を成膜する。成膜には D C スパッタリングを用いる。ここでは、実施例 2 の組成の I n - W - O 系の透明導電性薄膜を形成した。成膜条件は、スパッタガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス(体積比 A r : O<sub>2</sub> = 99 : 1 )、圧力 0 . 6 Pa 、 D C 出力 160 W とした。膜厚 200 nm で成膜した。上述のように、このように作製して得た透明導電性薄膜は、室温成膜にもかかわらず良好な導電性と透過特性を示す。

#### 【 0 0 7 3 】

最後に透明導電膜層の表面を覆うように S i O<sub>2</sub> を 200 nm の厚さにスパッタして保護膜として、有機 E L 発光素子を得た。この有機 E L 発光素子は、それぞれ 2 本ずつの平衡ストライプ状陰電極と、8 本の平衡ストライプ状陽電極を互いに交互させ、2 × 2 mm 縦横の素子単体(画素)を互いに 2 mm の間隔で配置し、8 × 2 の 16 画素の素子とした。

#### 【 0 0 7 4 】

得られた有機 E L 素子について、N<sub>2</sub> 雰囲気で直流電圧を印加し、10 mA / cm<sup>2</sup> の一定電流密度で連続駆動させ、160 画素(10 素子分)の初期平均発光輝度、電極間の電流リーク個数、発光半減期及び発光開始から 200 時間経過後のダークスポットの発生有無について調べた。その結果を表 3 に示す。

#### 【 0 0 7 5 】

##### ( 実施例 2 0 )

陰極に用いる透明導電層を実施例 6 の組成の I n - W - O 系の透明導電性薄膜を形成した以外は実施例 19 と同様の製造方法で 16 画素の有機 E L 素子を製造した。同様に 160 画素(10 素子分)の初期平均発光輝度、電極間の電流リーク個数、発光半減期及び発光開始から 200 時間経過後のダークスポットの発生有無について調べた。その結果を表 3 に示す。

#### 【 0 0 7 6 】

##### ( 実施例 2 1 )

陰極に用いる透明導電層を実施例 9 の組成の I n - M o - O 系の透明導電性薄膜を形成した以外は実施例 19 と同様の製造方法で 16 画素の有機 E L 素子を製造した。同様に 160 画素(10 素子分)の初期平均発光輝度、電極間の電流リーク個数、発光半減期及び発光開始から 200 時間経過後のダークスポットの発生有無について調べた。その結果を表 3 に示す。

#### 【 0 0 7 7 】

##### ( 実施例 2 2 )

陰極に用いる透明導電層を実施例 15 の組成の I n - W - M o - O 系の透明導電性薄膜を形成した以外は実施例 19 と同様の製造方法で 16 画素の有機 E L 素子を製造した。同様

10

20

30

40

50

に 160 画素 (10 素子分) の初期平均発光輝度、電極間の電流リーク個数、発光半減期及び発光開始から 200 時間経過後のダークスポットの発生有無について調べた。その結果を表 3 に示す。

#### 【0078】

(比較例 11)

陰極に用いる透明導電層を比較例 9 の組成の In - Sn - O 系の透明導電性薄膜を形成した以外は実施例 19 と同様の製造方法で 16 画素の有機 EL 素子を製造した。同様に 160 画素 (10 素子分) の初期平均発光輝度、電極間の電流リーク個数、発光半減期及び発光開始から 200 時間経過後のダークスポットの発生有無について調べた。その結果を表 3 に示す。

#### 【0079】

(比較例 12)

陰極に用いる透明導電層を比較例 10 の組成の In - Sn - O 系の透明導電性薄膜を形成した以外は実施例 42 と同様の製造方法で 16 画素の有機 EL 素子を製造した。同様に 160 画素 (10 素子分) の初期平均発光輝度、電極間の電流リーク個数、発光半減期及び発光開始から 200 時間経過後のダークスポット (非発光点) の発生有無について調べた。その結果を表 3 に示す。

#### 【0080】

(比較例 13)

陰極に、In - Zn - O 系透明導電膜を用いた以外は実施例 19 と同様の製造方法で 16 画素の有機 EL 素子を製造した。In - Zn - O 系透明導電膜は  $In_2O_3 - ZnO$  (10 wt %) の焼結体ターゲットを用いて、成膜温度を室温のまま、DC スパッタリングにて作製した。同様に 160 画素 (10 素子分) の初期平均発光輝度、電極間の電流リーク個数、発光半減期及び発光開始から 200 時間経過後のダークスポット (非発光点) の発生有無について調べた。その結果を表 3 に示す。

#### 【0081】

【表 3】

	平均発光輝度	輝度半減時期	ダークスポット
実施例 19	430 cd/m <sup>2</sup>	800 h	全くなし
実施例 20	410 cd/m <sup>2</sup>	800 h	全くなし
実施例 21	410 cd/m <sup>2</sup>	800 h	全くなし
実施例 22	440 cd/m <sup>2</sup>	800 h	全くなし
比較例 11	150 cd/m <sup>2</sup>	200 h	多数確認
比較例 12	180 cd/m <sup>2</sup>	250 h	多数確認
比較例 13	350 cd/m <sup>2</sup>	800 h	全くなし

#### 【0082】

表 3 に示すように、本発明の透明導電性薄膜を陰極に用いた有機 EL 素子 (実施例 19 ~ 22) は、従来の材料を用いた有機 EL 素子 (比較例 11 ~ 13) と比べて、初期における平均発光輝度が大きく、また輝度半減時期が明らかに長い。また 400 cd/m<sup>2</sup> 以上の発光が確認できた。輝度の半減時間は 800 時間であった。発光開始から 200 時間経過後のダークスポット (非発光点) の発生についても、従来の材料を用いた有機 EL 素子 (比較例 8 ~ 9) には多数発生したが、本発明の透明導電性薄膜を陰極に用いた有機 EL 素子 (実施例 19 ~ 22) は全くなかった。また比較例 13 の有機 EL 素子は、発光開始から 200 時間経過後でのダークスポット (非発光点) の発生は見受けられず、輝度の半減期も本発明の実施例 19 ~ 22 と同様に長かったが、初期の発光輝度は本発明の実施例 19 ~ 22 の有機 EL 素子と比べて低かった。 $In - Zn - O$  薄膜と本発明の薄膜の単膜での光透過特性の比較実験から明らかになったのであるが、陰極に用いた  $In - Zn - O$  薄膜の光透過性が劣っていたことから、発光輝度が低かったものと考えられる。 $In - Zn - O$  薄膜中には金属 Zn が含まれ、これにより 400 nm 前後での光透過率が本発明の

10

20

30

40

50

膜と比べて劣っている。

#### 【0083】

また、上記の作製した有機EL素子を湿度95%80%の雰囲気中に100時間置いたあとで、同様の発光試験を行ったところ、比較例11～13の素子は発光初期の時点で多数のダークスポットが観察されたが、実施例42～45の有機EL素子は発光開始から200時間経過後でもダークスポットは観察されなかった。これは本発明の透明導電性薄膜の耐熱性が優れているからである。

#### 【0084】

##### (実施例23)

実施例19～22では陽極にクロムを用いたが、タンゲステン、モリブデン、タンタル、ニオブを用いても同様の傾向が見られた。 10

#### 【0085】

##### (実施例24)

実施例19～22では、陽極に金属を用いたが、実施例1～7のIn-W-O系非晶質薄膜、実施例8～14のIn-Mo-O系非晶質薄膜、実施例15～16のIn-W-Mo-O系非晶質薄膜を陽極に用いた以外は実施例19～22と同様の方法で、図8の構造の有機EL素子を作製した。この有機EL素子は、陰極だけでなく陽極にも発光可能となる。発光特性を調べたが、同様に良好な発光特性がみられ、200時間経過後でもダークスポットも観察されなかった。しかし、陽極に比較例9～10のIn-Sn-O系を用いた同様の有機EL素子は200時間経過後でダークスポットが多数観察された。 20

#### 【0086】

##### (実施例25)

厚み1μmのアクリル系のハードコート層を形成したPES(ポリエーテルスルホン)フィルム(フィルム全体の厚みは0.2mm)の表面に50nmの酸窒化珪素膜を施した基板を用い、その上に図1に示すような有機EL素子を作製した。陽極および陰極に実施例1～7のIn-W-O系非晶質薄膜、実施例8～14のIn-Mo-O系非晶質薄膜、実施例15～16のIn-W-Mo-O系非晶質薄膜を用いたところ、素子の発光特性は良好であった。

#### 【0087】

##### 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明に従えば、表面平滑性に優れて比抵抗が $6.0 \times 10^{-4}$ ・cm以下と低く、しかも170℃の加熱に対しても表面平滑性と比抵抗の性質が変化しないという特徴を有する透明導電性薄膜を実現できる。本発明の透明導電性薄膜はそのような性質を有するため、特に光を上面電極である陰極から効率的に取り出すことが可能で、TFTが形成されたガラス基板上に形成する開口率の高い有機EL素子の陰極に利用することができる。また本発明の透明導電性薄膜は、低温基板上に低抵抗で表面平滑性に優れた透明電極を形成することが可能であるため、樹脂フィルムを基板に用いたフレキシブル透明有機EL素子の陰極および/または陽極にも利用することができる。本発明の透明導電性薄膜は有機ELディスプレイだけでなく、無機ELディスプレイやLCD、電子ペーパー用の透明電極として利用することができるため、工業的に極めて価値の高いものといえる。また本発明の透明導電性薄膜を用いた有機EL素子は、発光強度が強く、ダークスポットも発生しにくいため、高品位なディスプレイを製造することが可能となり、産業上極めて価値の高い発明といえる。 30

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2により作製された透明導電性薄膜のX線回折パターンを示すグラフである。

【図2】実施例2により作製された透明導電性薄膜の透過型電子顕微鏡像を示す写真である。

【図3】実施例2により作製された透明導電性薄膜の電子線回折図形を示す写真である。

【図4】比較例10により作製された薄膜のX線回折パターンを示すグラフである。 40

【図5】実施例8により作製された透明導電性薄膜のX線回折パターンを示すグラフである。

【図6】実施例8により作製された透明導電性薄膜の透過型電子顕微鏡像を示す写真である。

【図7】実施例8により作製された透明導電性薄膜の電子線回折図形を示す写真である。

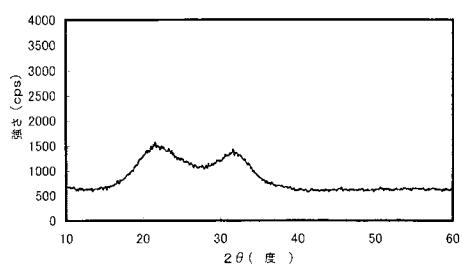
【図8】本発明にかかる有機EL素子の基本的な構成を示す断面図である。

【符号の説明】

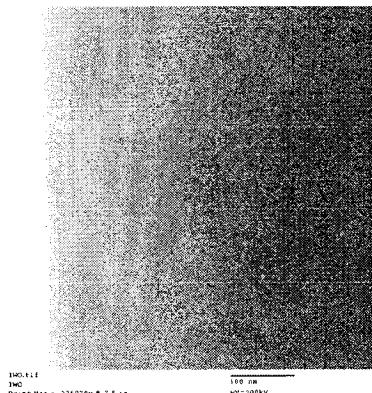
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 絶縁層
- 4 正孔注入層
- 5 正孔輸送層
- 6 発光層
- 7 金属層
- 8 透明導電性薄膜層
- 9 保護膜
- 10 有機層
- 11 陰極

10

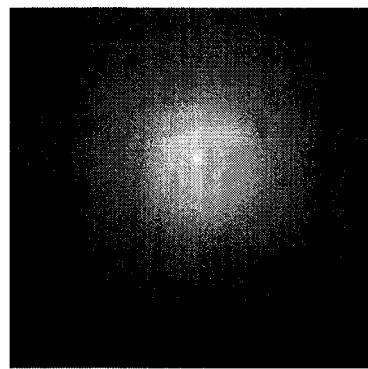
【図1】



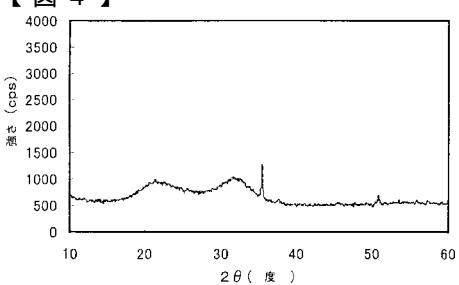
【図2】



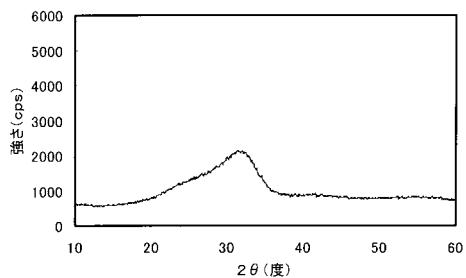
【図3】



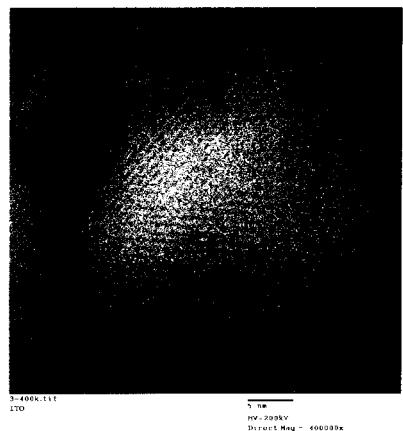
【図4】



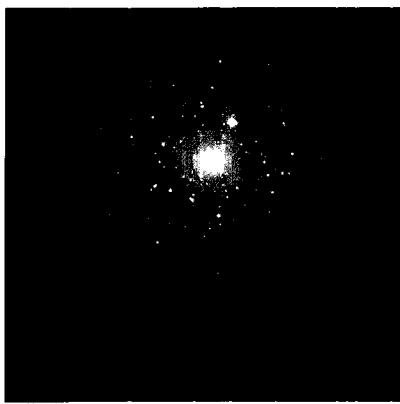
【図5】



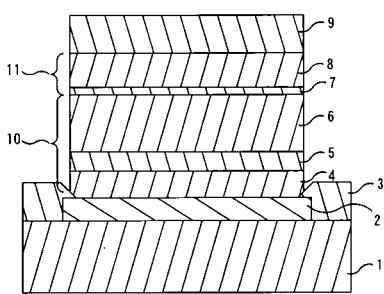
【図6】



【図7】



【図8】



---

フロントページの続き

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

F I

テーマコード(参考)

H 05 B 33/28

专利名称(译)	透明导电薄膜的目标，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		
公开(公告)号	<a href="#">JP2004052102A</a>	公开(公告)日	2004-02-19
申请号	JP2002330058	申请日	2002-11-13
[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	H01L51/50 C23C14/08 C23C14/34 H01B5/14 H01B13/00 H05B33/28 H05B33/14		
CPC分类号	C23C14/086 C23C14/3414 Y10S428/917 Y10S428/918 Y10T428/12771 Y10T428/12826		
FI分类号	C23C14/34.A C23C14/34.N H01B5/14.A H01B13/00.503.B H05B33/14.A H05B33/28 C23C14/08.K		
F-TERM分类号	3K007/AB11 3K007/AB13 3K007/BA07 3K007/CA01 3K007/CA05 3K007/CA06 3K007/CB01 3K007/CC01 3K007/DB03 3K007/FA01 4K029/AA09 4K029/AA11 4K029/BA31 4K029/BA45 4K029/BC09 4K029/BD00 4K029/DC01 4K029/DC05 4K029/DC09 4K029/EA08 5G307/FB01 5G307/FC06 5G307/FC09 5G307/FC10 5G323/BA02 5G323/BB05 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC11 3K107/CC27 3K107/DD16 3K107/DD18 3K107/DD19 3K107/DD22 3K107/DD23 3K107/DD27 3K107/DD46X 3K107/DD46Y 3K107/EE46 3K107/EE48 3K107/FF04 3K107/FF06 3K107/FF08 3K107/FF14 3K107/FF17 3K107/GG05 3K107/GG28 3K107/GG34		
优先权	2002157568 2002-05-30 JP		
其他公开文献	<a href="#">JP3797317B2</a>		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

### 摘要(译)

解决的问题：优异的表面光滑度， $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 或更低的低电阻率，即使通过退火处理在170°C加热时，表面光滑度和电阻率特性也不会改变。提供具有高导电性的透明导电薄膜。解决方案：溅射后的薄膜包含氧化铟作为主要成分，并以0.0040至0.0470的比例包含(W + Mo) / In原子比为0.0040至0.0470的钨和/或钼。使用通过将钨粉混合并成形并且加热并烧结成型体而获得的靶，将基板保持在120°C以下，并且通过溅射法在基板上由非晶相构成。准备透明导电薄膜。[选型图]图1

