

(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2005-268113

(P2005-268113A)

(43) 公開日 平成17年9月29日(2005.9.29)

| (51) Int. Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
|----------------------------|------------|-------------|
| H01B 1/08 | H01B 1/08 | 3K007 |
| C23C 14/34 | C23C 14/34 | 4K029 |
| H01B 5/14 | H01B 5/14 | 5G301 |
| H05B 33/14 | H05B 33/14 | 5G307 |
| H05B 33/28 | H05B 33/28 | |

審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 30 頁)

| | | | |
|-----------|----------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2004-80686 (P2004-80686) | (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 |
| (22) 出願日 | 平成16年3月19日 (2004.3.19) | (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市川研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 中山 徳行 千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属鉱山株式会社市川研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 小原 剛 東京都青梅市末広町1-6-1 住友金属鉱山株式会社電子事業本部内 |

最終頁に続く

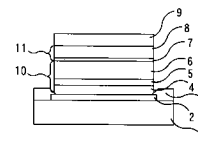
(54) 【発明の名称】 透明導電性薄膜製造用酸化物焼結体ターゲット、透明導電性薄膜、透明導電性基板、表示デバイスおよび有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 表面平滑性に優れ、比抵抗が低く、かつ、200 未満の加熱によっても非晶質性と表面平滑性および比抵抗の性質が変化せず、内部応力が低い透明導電性薄膜を提供する。

【解決手段】 酸化インジウムを主成分として、タンゲステン元素がW / In原子数比で0.004 ~ 0.023の割合で含有され、亜鉛元素がZn / In原子数比で0.004 ~ 0.100の割合で含有され、非晶質構造である。比抵抗が 9.0×10^{-4} cm以下、好ましくは 6.0×10^{-4} cm以下であるとよい。また、結晶化温度が200 以上、膜表面の算術平均高さ (Ra) が2.0 nm以下、内部応力の絶対値が 1×10^{10} dy n / cm² 以下であることが好ましい。

【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て、タングステン元素がW / In原子数比で0.004 ~ 0.023の割合で含有され、亜鉛元素がZn / In原子数比で0.004 ~ 0.100の割合で含有され、かつ、非晶質構造であることを特徴とする透明導電性薄膜。

【請求項 2】

比抵抗が 9.0×10^{-4} cm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。

【請求項 3】

比抵抗が 6.0×10^{-4} cm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 4】

結晶化温度が200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】

膜表面の算術平均高さ(Ra)が2.0nm以下である請求項1~4のいずれかに記載の透明導電性薄膜。

【請求項 6】

内部応力の絶対値が 1×10^{10} dyn/cm²以下であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の透明導電性薄膜。 20

【請求項 7】

実質的な構成元素がインジウム、タングステン、亜鉛および酸素である透明導電性薄膜を製造するための酸化物焼結体ターゲットであって、タングステン元素がW / In原子数比で0.004 ~ 0.023の割合で含有され、亜鉛元素がZn / In原子数比で0.004 ~ 0.100の割合で含有されていることを特徴とする透明導電性薄膜製造用酸化物焼結体ターゲット。

【請求項 8】

請求項7に記載の透明導電性薄膜製造用酸化物焼結体ターゲットを用いて、透明基板の表面に請求項1~6のいずれかに記載の透明導電性薄膜が形成されていることを特徴とする透明導電性基板。 30

【請求項 9】

酸化インジウムを主成分として、タングステン元素がW / In原子数比で0.004 ~ 0.023の割合で含有され、亜鉛元素がZn / In原子数比で0.004 ~ 0.100の割合で含有され、銀元素がAg / In原子数比で0.001 ~ 0.010の割合で含有され、かつ、非晶質構造であることを特徴とする透明導電性薄膜。

【請求項 10】

比抵抗が 9.0×10^{-4} cm以下であることを特徴とする請求項9に記載の透明導電性薄膜。

【請求項 11】

比抵抗が 6.0×10^{-4} cm以下であることを特徴とする請求項9に記載の透明導電性薄膜。 40

【請求項 12】

結晶化温度が200以上であることを特徴とする請求項9~11のいずれかに記載の透明導電性薄膜。

【請求項 13】

膜表面の算術平均高さ(Ra)が2.0nm以下である請求項9~12のいずれかに記載の透明導電性薄膜。

【請求項 14】

内部応力の絶対値が 1×10^{10} dyn/cm²以下であることを特徴とする請求項9~13のいずれかに記載の透明導電性薄膜。 50

【請求項 15】

実質的な構成元素がインジウム、タングステン、亜鉛、銀および酸素である透明導電性薄膜を製造するための酸化物焼結体ターゲットであり、タングステン元素がW / In原子数比で0.004 ~ 0.023の割合で含有され、亜鉛元素がZn / In原子数比で0.004 ~ 0.100の割合で含有され、銀元素がAg / In原子数比で0.001 ~ 0.010の割合で含有されていることを特徴とする透明導電性薄膜製造用酸化物焼結体ターゲット。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の透明導電性薄膜製造用酸化物焼結体ターゲットを用いて、透明基板の表面に請求項 9 ~ 14 のいずれかに記載の透明導電性薄膜が形成されていることを特徴とした透明導電性基板。

10

【請求項 17】

透明基板が、ガラス板、片面もしくは両面がガスバリア膜で覆われている樹脂板もしくは樹脂フィルム、あるいは、内部にガスバリア膜が挿入されている樹脂板もしくは樹脂フィルムであることを特徴とした請求項 8 または 16 に記載の透明導電性基板。

【請求項 18】

ガスバリア膜が、酸化珪素膜、酸化窒化珪素膜、アルミニウム酸マグネシウム膜、酸化スズ系膜およびダイヤモンド状カーボン膜の中から選ばれる少なくとも 1 種類であることを特徴とした請求項 17 に記載の透明導電性基板。

【請求項 19】

樹脂板もしくは樹脂フィルムの材質が、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)、もしくはこれらの材料の表面にアクリル系有機物を覆った積層構造であることを特徴とした請求項 17 または 18 に記載の透明導電性基板。

20

【請求項 20】

請求項 1 ~ 6、9 ~ 14 のいずれかに記載の透明導電性薄膜を電極として用いた表示デバイス。

【請求項 21】

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つの層が請求項 1 ~ 6、9 ~ 14 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。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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ッセンス (EL) 素子などに用いられる透明導電性薄膜と、スパッタリング法やイオンプレーティング法で透明導電性薄膜を製造するために用いる酸化物焼結体ターゲットに関する。

【背景技術】

40

【0002】

透明導電性薄膜は、高い導電性 (例えば、 1×10^{-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、各種の受光素子等の電極として利用されるほか、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。

【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 (SnO₂) 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 (In₂O₃) 膜などが広範に利用されている。特に、錫がドーピングさ

50

れた酸化インジウム膜、すなわち $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Sn}$ 系膜は、ITO (Indium Tin Oxide) 膜と称され、低抵抗の透明導電性薄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」と表す）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。

【0005】

スパッタリング法は、一般に、約 10 Pa 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。

10

【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る。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といい、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トロンスパッタ法という。通常、前述の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。

20

【0007】

LCD や、有機EL素子用の電極には、表面が平滑な透明導電性薄膜が必要とされている。特に、有機EL素子用の電極の場合、その上に有機化合物の超薄膜を形成するため、透明導電性薄膜には、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れる。同一組成のものでも、粒界の存在しない非晶質構造の透明導電性薄膜（非晶質膜）の方が、結晶質構造の透明導電性薄膜（結晶質膜）に比べて、表面平滑性は良好である。

【0008】

従来組成のITO膜の場合でも、例えば、直流マグネトロンスパッタリング装置を用いた時、成膜時の基板温度を下げて、低温（ 150 以下）および高ガス圧（ 1 Pa ）以上でスパッタリング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ことが、本発明者らによって確認されている。しかし、非晶質ITO膜の比抵抗は、低くできても $9 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ が限界であり、表面抵抗の低い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。しかし、ITO膜の膜厚が厚くなると、着色という問題が生ずる。

30

【0009】

また、基板を加熱せずに室温で成膜したITO膜でも、スパッタリングガス圧が低いと、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。

40

【0010】

このような微細な結晶相が一部で形成されていると、表面平滑性に大きな影響を及ぼす。また、透明導電性膜を所定の形状に、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。

【0011】

一方、非晶質ITO膜には、比抵抗の問題のほかに、安定性の問題がある。LCD や有機EL素子用の電極として、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、このため、透明導電性膜が結晶化してしまう。この理由は、非晶質相が準安定相だからである。非晶質相が結晶化してしまうと、結晶粒が形成されるため、表面平滑性が悪くなり、同時に比抵抗が大きく変化するという

50

問題が生ずる。

【0012】

次に、有機EL素子について説明する。エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、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。このため、EL素子は、耐衝撃性に優れるなどの利点を有し、各種の表示装置における発光素子としてのEL素子の利用が、注目されている。

【0013】

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が容易であるため、次世代の表示素子として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。

10

【0014】

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。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。従って、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。また、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という利点もある。また、カラーフィルタや色変換層を用いて、該発光素子の上にこれらを置くことができる。このため、カラーフィルタや色変換層を考慮することなく、発光素子を製造することができる。その利点として、例えば、耐熱性に劣ったカラーフィルタや色変換層上に透明電極を形成することを考慮する必要がないので、陽極を形成する際に、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ることができる。

20

【0015】

陰極を透明にすることにより、こ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。

【0016】

例えば、特開平10-162959号公報に記載された有機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、かつ、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。

30

【0017】

また、特開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に工夫した有機EL素子が記載されている。

【0018】

ここで、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、良好に電子注入ができる金属の層である。透明発光素子を得るためには、電子注入金属層は、50%以上の光線透過率を有することが好ましく、このためには当該層の膜厚を0.5~20nm程度の超薄膜とする必要がある。

40

【0019】

具体的には、電子注入金属層として、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および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、50%以上、好ましくは60%以上の光線透過率を得られる構成が望まれる。

【0020】

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いし、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

50

、陽極また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の機能を有している。

【0021】

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する。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る。これにより、有機EL素子の発光効率を向上させることができ、発光性能の優れた有機EL素子が得られる。

10

【0022】

陽極は、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ものであれば特に制限はない。仕事関数が4.8 eV以上の金属または透明導電性薄膜、またはこれらを組み合わせたものが好ましい。

【0023】

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およびPdを挙げることができる。また、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の積層体を挙げることができる。

20

【0024】

また、陽極は、有機層との界面が仕事関数4.4 eV以上であればよいため、陽極を二層とし、有機層と接しない側に仕事関数4.4 eV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や、a-Si、a-SiC、a-Cなどの非晶質半導体なども用いることができる。さらには、黒色の半導体性の酸化物であるCr₂O₃、Pr₂O₅、NiO、Mn₂O₅、MnO₂等を用いることができる。

30

【0025】

有機EL素子の陰極を構成する透明導電層は、内部応力が少なく、平滑性にすぐれた非晶質膜であることが望ましい。また、電圧降下とそれを起因とする発光不均一性の排除のため、比抵抗値が 9×10^{-4} Ω・cm以下であることが好ましい。

【0026】

非晶質膜としては、亜鉛を添加した酸化インジウム(In-Zn-O)が特開平7-235219号公報に記載されている。この公報では、Zn元素が、Zn元素とIn元素の総和に対して10~20 at%含まれており、安定な非晶質性と高い導電性を示すことが紹介されている。

【0027】

しかし、ここで紹介されている組成の膜は、可視域の短波長側、特に400 nm付近の波長における光透過性が低いという欠点があった。この原因として、第1に、Zn金属が大量に含有されており、Zn金属による光の吸収が顕著であること、第2に、キャリア濃度がITOなどと比べて低いために、Burstein-Moss効果(「透明導電膜の技術」、オーム社、第1版、P74)によるバンドギャップの拡大と、これに伴う吸収端の短波長化が少ないことが挙げられる。

40

【0028】

他に、タングステン含有する酸化インジウム膜も、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 °Cの加熱ガラス基板上に、タングステン添加酸化インジウム膜を製造する技術が記載されている。

50

【0029】

しかし、ここに記載のタングステ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、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。また、非晶質化とすることや、表面平滑性の向上を図ることについて、また、タングステンを添加することにより、結晶化温度が上がることについて、特公昭50-19125号公報には全く記載されていない。この公報に記載されたタングステン添加酸化インジウム膜のように、タングステンを添加するだけでは、非晶質膜とはなし得ず、また、前述したような350に加熱する成膜条件では、非晶質のタングステンおよび亜鉛添加酸化インジウム膜は得られない。このように、単にタングステンを添加するだけでは、非晶質膜とはできず、表面平滑性に優れ、低抵抗かつ透過率を高くできない。

10

【0030】

本発明者らは、特開2004-52102号公報に記載されたように、スパッタリング法で得られ、タングステンを添加した酸化インジウムの低抵抗の非晶質膜と、これを利用した有機EL素子について、発明を開示している。該公報では、酸化インジウムにタングステン元素を添加すると、結晶化温度が上昇し、スパッタリング法により、低抵抗で、従来容易に作製できなかった非晶質膜が安定に製造できることを示されている。また、得られたタングステン添加の酸化インジウム膜は、特開平7-235219号公報に記載されている10~20at%のZn添加の酸化インジウムからなる非晶質膜と比べて、可視光域の短波長側の透過率が高いという特徴を有することが示されている。

【0031】

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性薄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素子や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。また、前述のように、ZnがIn+Znの原子の総和に対して10~20at%含む酸化インジウム薄膜(特開平7-235219号公報)や、WをW/In原子数比で0.004~0.047含む酸化インジウム薄膜(特開2004-52102号公報)は、安定に非晶質膜が得られ、高い導電性を示す。しかし、前者は、可視光域の短波長側(例えば400nm)の透過率が低いという欠点を有し、後者は、スパッタリング法による製造で、絶対値が $1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ 以下(即ち $-1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2 \sim 1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$)の低い内部応力(膜の内部応力については、「応用物理工学選書3 薄膜」、培風館、初版、P107を参照)と低抵抗という2つの特性を兼ね備えた透明導電膜を得ることが難しいという欠点を有する。また、特開平7-235219号公報や特開2004-52102号公報には、膜の内部応力については何らの開示もない。

20

30

【0032】

【特許文献1】特開平10-162959号公報

【特許文献2】特開2001-43980号公報

【特許文献3】特開平7-235219号公報

【特許文献4】特公昭50-19125号公報

【特許文献5】特開2004-52102号公報

【非特許文献1】「透明導電膜の技術」、オーム社、第1版、P74

【非特許文献2】「応用物理工学選書3 薄膜」、培風館、初版、P107

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0033】

本発明は、表面平滑性に優れ、比抵抗が低く、かつ、200未満の加熱によっても非晶質性と表面平滑性および比抵抗の性質が変化せず、内部応力が低いという優れた特徴を兼ね備えた、新規組成の透明導電性薄膜の提供を目的とする。

【0034】

さらには、前記透明導電性薄膜を電極として用いた表示デバイスを提供することを目的とする。

50

【0035】

特に、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素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0036】

本発明は、酸化インジウムを主成分とし、タングステン元素がW / In原子数比で0.0040 ~ 0.0230の割合で含有され、亜鉛元素がZn / In原子数比で0.004 ~ 0.100の割合で含有された組成を有する透明導電性薄膜、好ましくは、上記組成に銀元素がAg / In原子数比で0.001 ~ 0.010の割合でさらに含有された組成を有する透明導電性薄膜に関するものであり、(1)表面平滑性に優れており、比抵抗が $9.0 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 以下と低く、かつ、200未満の加熱によっても非晶質性と表面平滑性および比抵抗の性質が変化しない、(2)可視光域の短波長側(400nm)の透過性が極めて優れており、(3) $-1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2 \sim 1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ という低い内部応力が実現できるという特徴を有する。

10

【0037】

本発明による透明導電性薄膜は、トップエミッション型の有機EL素子における有機発光層の上に形成する透明電極や、樹脂フィルム基板上に形成される透明電極として利用することが可能である。

【0038】

本発明による透明導電性薄膜の一態様では、酸化インジウムを主成分として、タングステン元素がW / In原子数比で0.004 ~ 0.023の割合で含有され、亜鉛元素がZn / In原子数比で0.004 ~ 0.100の割合で含有され、非晶質構造になっている。

20

【0039】

別の態様による透明導電性薄膜は、酸化インジウムを主成分として、タングステン元素がW / In原子数比で0.004 ~ 0.023の割合で含有され、亜鉛元素がZn / In原子数比で0.004 ~ 0.100の割合で含有され、銀元素がAg / In原子数比で0.001 ~ 0.010の割合で含有され、非晶質構造になっている。

【0040】

該透明導電性薄膜においては、比抵抗が $9.0 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、さらには、 $6.0 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。また、その結晶化温度が200以上であることが好ましい。さらに、その膜表面の算術平均高さ(Ra)が2.0nm以下であることが好ましい。加えて、その内部応力の絶対値が $1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ 以下であることが好ましい。

30

【0041】

本発明の一態様による透明導電性薄膜製造用酸化物焼結体ターゲットは、実質的な構成元素がインジウム、タングステン、亜鉛および酸素である透明導電性薄膜を製造するために用いられ、タングステン元素がW / In原子数比で0.004 ~ 0.023の割合で含有され、亜鉛元素がZn / In原子数比で0.004 ~ 0.100の割合で含有される。

40

【0042】

別の態様による透明導電性薄膜製造用酸化物焼結体ターゲットは、実質的な構成元素がインジウム、タングステン、亜鉛、銀および酸素である透明導電性薄膜を製造するために使用され、タングステン元素がW / In原子数比で0.004 ~ 0.023の割合で含有され、亜鉛元素がZn / In原子数比で0.004 ~ 0.100の割合で含有され、銀元素がAg / In原子数比で0.001 ~ 0.010の割合で含有される。

【0043】

さらに、本発明により、前記透明導電性薄膜製造用酸化物焼結体ターゲットを用いて、透明基板の表面に透明導電性薄膜が形成される。

【0044】

50

なお、本発明による透明導電性基板では、透明基板が、ガラス板、片面もしくは両面がガスバリア膜で覆われている樹脂板もしくは樹脂フィルム、あるいは、内部にガスバリア膜が挿入されている樹脂板もしくは樹脂フィルムであることが好ましい。

【0045】

また、ガスバリア膜が、酸化珪素膜、酸化窒化珪素膜、アルミニウム酸マグネシウム膜、酸化スズ系膜およびダイヤモンド状カーボン膜の中から選ばれる少なくとも1種類であることが好ましい。

【0046】

さらに、樹脂板もしくは樹脂フィルムが、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)からなるか、もしくは、これらの材料の表面にアクリル系有機物を覆った積層構造からなることが好ましい。

10

【0047】

本発明の表示デバイスは、前記透明導電性薄膜を電極として用いる。

【0048】

本発明の有機EL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み、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つの層が前記透明導電性薄膜で構成される。

【発明の効果】

20

【0049】

本発明により、表面平滑性に優れて、比抵抗が $9.0 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ 以下、製造条件によっては $6.0 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ 以下と低く、かつ、非晶質の透明導電性薄膜を、低い内部応力(内部応力の絶対値が、 $1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ 以下)の状態で作ることができ、本発明により得られる透明導電性薄膜は、低内部応力であるため、表面が柔らかい基板上に(例えば、樹脂フィルムや有機膜など)、該基板を変形させることなく堆積することが可能である。特に、柔らかい有機発光層の上に、陰極として透明導電性薄膜を形成することができるので、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なトップエミッション型有機EL素子を実現するのに、本発明は有用である。

【0050】

30

また、低温に維持された基板上に、本発明の透明導電性薄膜を形成すれば、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。そして、耐熱性のない柔らかい樹脂フィルム基板上に、基板を変形させることなく、低温で低抵抗の透明電極として形成することができ、樹脂フィルム基板を用いたフレキシブル透明有機EL素子の陰極および/または陽極として利用することができる。

【0051】

さらには、本発明の透明導電性薄膜は、結晶化温度が200以上であり、200未満の加熱であれば、非晶質性と表面平滑性を損わず、比抵抗の性質が悪化することがないので、プラズマから基板が熱を受けやすいスパッタリング法でも、基板表面温度を200未満とすれば、安定的に非晶質膜が得られる。さらに、膜付け後の製造プロセスにおいて200の加熱工程が含まれても、本発明の透明導電性薄膜は、その特性を安定して維持できる。

40

【0052】

前述のように、優れた特性を有する本発明の透明導電性薄膜は、有機EL素子だけでなく、無機EL素子や、LCD、電子ペーパー用の透明電極としても利用することができ、工業的に極めて価値が高い。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、極めて価値が高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0053】

50

1. 透明導電性薄膜

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、タングステン元素が $W / I n$ 原子数比で $0.0040 \sim 0.0230$ の割合で含有され、さらに亜鉛元素が $Z n / I n$ 原子数比で $0.004 \sim 0.100$ の割合で含有した組成を有し、非晶質構造である。

【0054】

タングステンは、透明導電性薄膜の導電性の向上と結晶化温度の増加に寄与する。透明導電性薄膜中のタングステン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、得られる透明導電性薄膜の抵抗値が増大してしまうからである。

【0055】

また、亜鉛は、透明導電性薄膜の導電性の向上と結晶化温度の増加および内部応力の低下に寄与するが、その含有量を規定した理由は、 $Z n / I n$ 原子数比が 0.100 を超えると、可視域の短波長（例えば波長 400 nm ）における透過率が減少し、一方、 0.004 未満の場合は、低抵抗でかつ内部応力の低い膜が得られなくなるからである。

【0056】

好ましくは、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、タングステン元素が $W / I n$ 原子数比で $0.0040 \sim 0.0230$ の割合で含有され、亜鉛元素が $Z n / I n$ 原子数比で $0.004 \sim 0.100$ の割合で含有され、銀元素が $A g / I n$ 原子数比で $0.001 \sim 0.010$ の割合でさらに含有され、非晶質構造である。

【0057】

銀は、導電性の向上に寄与するが、透明導電性薄膜中の銀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、タングステンおよび亜鉛のインジウムに対する原子数比が前記範囲にあり、 $A g / I n$ が 0.001 より少ないと、 $A g$ 無添加の場合と比べて、低抵抗化の効果が無く、 $A g / I n$ 原子数比が 0.010 を超えると、可視光域の短波長領域（例えば波長 400 nm 付近）における透過率の減少が見られるだけでなく、 $A g$ 無添加の場合と比べて、比抵抗が増大してしまうからである。

【0058】

本発明者らによる試験から、上記いずれの組成を有する透明導電性薄膜は、完全に非晶質構造であり、表面が平滑であるだけでなく、 $9.0 \times 10^{-4} \text{ cm}$ 以下、条件によっては、 $6.0 \times 10^{-4} \text{ cm}$ 以下の低抵抗を示し、さらに、 200 未満の加熱でも、それらの性質が変化しないことが確認された。

【0059】

本発明の透明導電性薄膜は、非晶質構造となっているが、X線回折により結晶相が検出されない程度の大きさや量の微結晶があっても、同様の効果を得ることができ、この範囲についても本発明に含められる。

【0060】

さらに、本発明の透明導電性薄膜は、条件によっては膜表面の算術平均高さ ($R a$) が 2.0 nm 以下であること、また、内部応力の絶対値が $1 \times 10^{10} \text{ dyn / cm}^2$ 以下であることが達成されることが確認された。

【0061】

低抵抗で、低内部応力の非晶質膜を得るためには、タングステンおよび亜鉛を添加するだけでなく、適当な成膜条件で成膜することが必要であり、特に、基板温度は 170 以下に維持することが必要不可欠である。スパッタリングガス圧は、おおよそ $0.3 \sim 1.5 \text{ Pa}$ 程度が好ましく、低内部応力の透明導電性薄膜を得るには、通常の成膜条件の中では、比較的高ガス圧側 ($0.8 \sim 1.5 \text{ Pa}$) で、直流マグネトロンスパッタリング成膜することが望ましい。

【0062】

比抵抗が $9.0 \times 10^{-4} \text{ cm}$ 以下、好ましくは $6.0 \times 10^{-4} \text{ cm}$ 以下と低抵抗であることは、特に有機EL素子に使用する用途のように、電流を多く流す必要のあるデバイスの電極として利用する場合には好ましい。

【0063】

10

20

30

40

50

また、非晶質膜の結晶化温度が200以上であることは、成膜中にプラズマから基板が熱を受けながら成膜が行われるスパッタリング成膜で、非晶質膜を安定に製造できるため好ましい。

【0064】

さらには、膜表面の算術平均高さ(Ra)が2.0nm以下であることは、特に有機EL素子用の電極として用いる場合、その上に形成する有機発光層が非常に薄い(数百nm)ため、有機発光層に均一に正孔あるいは電子を注入して、均一に発光させることができ、好ましい。

【0065】

また、内部応力の絶対値が $1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ 以下であることは、有機発光層の上に電極として形成するような場合(トップエミッション型有機EL)や、樹脂フィルムの上に電極として形成するような場合は、それらを変形させずに電極を形成することができるため、デバイスの特性を安定化させるために好ましい。

【0066】

以上のように、本発明の透明導電性薄膜は、非晶質の相のみで構成され、表面平滑性に優れ、比抵抗が $9.0 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ 以下の低抵抗を示し、200未満の加熱を行っても、前記特性が変わらないという特徴を有するため、LCDや有機EL素子等の表示デバイスへの適用に、極めて有利である。低内部応力、低抵抗、表面平滑性、200未満の特性安定性を有する透明導電性薄膜は、本発明において、初めて達成された。

【0067】

2. 透明導電性薄膜製造用酸化物焼結体ターゲット

本発明の酸化物焼結体ターゲットは、一態様では、構成元素が、インジウム、タングステン、亜鉛および酸素であり、タングステン元素がW/In原子数比で0.004~0.023の割合で含有され、亜鉛元素がZn/In原子数比で0.004~0.100の割合で含有される。あるいは、別の態様では、構成元素が、インジウム、タングステン、亜鉛、銀および酸素であり、タングステン元素がW/In原子数比で0.004~0.023の割合で含有され、亜鉛元素がZn/In原子数比で0.004~0.100の割合で含有され、銀元素がAg/In原子数比で0.001~0.010の割合でさらに含有される。

【0068】

これらのターゲットを用いて、スパッタリング法やイオンプレーティング法で透明導電性薄膜を製造することが可能である。

【0069】

スパッタリング法では、ターゲットとして、前記組成のターゲットを用い、スパッタリング装置内に基板と前記ターゲットを配置し、酸素ガスを含むアルゴン不活性ガス雰囲気中で、前記基板を所定の温度加熱し、この基板と前記ターゲットとの間に電界を印加して、ターゲットと基板の間にプラズマを発生させることによって、本発明の透明導電性薄膜を基板上に作製することができる。

【0070】

一方、イオンプレーティング法では、原料であるイオンプレーティング用タブレットとして、前記組成のターゲットを用い、イオンプレーティング装置内に基板と、前記タブレットを銅ハース内に配置し、酸素ガスを含むアルゴン不活性ガス雰囲気中で、前記基板を所定の温度に加熱し、電子銃を用いて、前記銅ハースからタブレットを蒸発させ、基板付近でプラズマを発生させることによって、タブレット蒸気をイオン化し、本発明の透明導電性薄膜を基板上に作製することができる。なお、「タブレット」の語は、スパッタリング材料としての「ターゲット」の語の中に包含され、本発明の組成範囲にあるターゲットをイオンプレーティング法におけるタブレットに使用することは、本発明の範囲に含まれる。

【0071】

このような方法は一例であり、装置によって、基板とターゲット等の位置関係を変更し

たり、基板を搬送するなどの場合でも、条件を適宜、選定して、本発明の透明導電性薄膜を得ることができる。

【0072】

なお、前記ターゲット（タブレットを含む）中のタングステン、亜鉛および銀の含有量を変えることにより、透明導電性薄膜の各々の含有量を変化させることができる。この時、作製される透明導電性薄膜の構造や結晶性は、透明導電性薄膜の組成、基板加熱温度、不活性ガス雰囲気、成膜速度等の成膜条件に依存する。

【0073】

スパッタリング法により、本発明の透明導電性薄膜を容易に作製することが可能ではあるが、非晶質膜を得ることは難しいので、適当なスパッタリング条件で成膜して作製する必要がある。 10

【0074】

特に、前述のように、基板温度は170以下に維持することが、非晶質膜として得るためには必要不可欠である。基板温度が170以下であれば、成膜中にプラズマから基板に熱が照射されても、基板表面温度が、結晶化温度（200以上）以上になることはないため、非晶質膜が得られる。

【0075】

また、低抵抗の透明導電性薄膜を得るためには、ターゲットと基板の間の距離を、例えば50～70mmとし、スパッタリングガス圧を、約0.3～1.5Pa程度とする必要がある。スパッタリングガス圧は、スパッタリング中の基板に到達するスパッタ粒子の運動エネルギーに影響を与える。例えば、ターゲットと基板の間の距離が50～70mmとすると、成膜ガス圧が0.3Paより低いと、スパッタ粒子の運動エネルギーが高すぎて、堆積中の透明導電性薄膜に入射されることによる再スパッタが起き、表面の荒れた膜となる。一方、1.5Paより高いと、スパッタ粒子の運動エネルギーが低すぎて、密度の低くて緻密でない膜となり、低抵抗の透明導電性薄膜が得られない。従って、基板の間の距離が50～70mmとした場合には、約0.3Pa～1.5Paのスパッタリングガス圧でスパッタリング成膜を実施することにより、緻密で低抵抗の透明導電性薄膜を得ることができる。 20

【0076】

さらに、低内部応力の透明導電性薄膜を作製するには、前記ガス圧の範囲における高圧ガス領域側（例えば、0.8Pa～1.5Pa）でスパッタリング成膜することが望ましい。内部応力の絶対値は、スパッタリングガス圧が高いほど低くなり、 $1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ 以下の低内部応力で、緻密な低抵抗の透明導電性薄膜を得るためには、スパッタリングガス圧を0.8Pa～1.5Paとすることが好ましい。なお、ターゲットと基板の間の距離がより広くなると、最適なスパッタリングガス圧が低めとなる傾向が見られるので、前記距離に応じてスパッタリングガス圧を調整すればよい。 30

【0077】

なお、スパッタリングガスには、アルゴンに0.5%～5%程の酸素を添加した混合ガスを用いることが好ましい。酸素を添加するのは、膜中への酸素欠損の過剰導入によるキャリア電子の移動度の低下に伴う導電性の低下や透過率の低下を抑制し、低抵抗で高透過性の透明導電性薄膜を得るためである。 40

【0078】

3. 透明導電性基板

本発明の透明導電性基板は、透明基板の表面に本発明の透明導電性薄膜が形成される。

【0079】

透明基板は、ガラス板、該ガラス板の片面もしくは両面がガスバリア膜で覆われている樹脂板もしくは樹脂フィルム、あるいは、該ガラス板の内部にガスバリア膜が挿入されている樹脂板もしくは樹脂フィルムである。

【0080】

樹脂板もしくは樹脂フィルムは、ガラス板と比べてガスの透過性が高く、有機EL素子 50

や無機EL素子の発光層、およびLCDなどの液晶層は、水分や酸素に対して劣化するため、樹脂板もしくは樹脂フィルムを、これらの表示素子の基板として用いる場合は、ガスの通過を抑えるガスバリア膜を施すことが好ましい。

【0081】

ガスバリア膜は、樹脂板もしくは樹脂フィルムの片面に形成されていても良く、両面に形成されていれば、ガス通過の遮断性は良好である。また、ガスバリア膜を、樹脂板もしくは樹脂フィルムの片面に形成し、さらに該ガスバリア膜の上に、樹脂板もしくは樹脂フィルムを積層することによって、内部にガスバリア膜を挿入させることができる。さらに、複数回、積層を繰り返した構造とすることもできる。

【0082】

樹脂板もしくは樹脂フィルムは、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）からなるか、もしくは、これらの材料の表面にアクリル系有機物を覆った積層構造からなる。樹脂板あるいは樹脂フィルムの厚さは、下記の具体的用途に合わせて適宜選択される。

【0083】

ガスバリア膜には、酸化珪素膜、酸化窒化珪素（SiON）膜、アルミニウム酸マグネシウム膜、酸化スズ系膜およびダイヤモンド状カーボン（DLC）膜の中から選ばれる少なくとも1種類であることが好ましい。ここで、酸化スズ系膜とは、酸化スズに、例えば、Si、Ce、Geなどから選ばれる少なくとも1種類の添加元素を含有した組成を有する。これらの添加元素によって、酸化スズ層を非晶質化し、緻密な膜とする。また、酸化珪素膜、酸化窒化珪素膜、アルミニウム酸マグネシウム膜、酸化スズ系膜およびダイヤモンド状カーボン膜の中から選ばれる少なくとも1種類のガスバリア膜と、有機もしくは高分子の膜とが、樹脂基板もしくは樹脂フィルムの表面に交互に繰り返し積層させた構造の基板上に、前記透明導電性薄膜を施した構成でもよい。

【0084】

4. 表示デバイス

本発明の表示デバイスは、前記透明導電性薄膜を電極として用い、例えば、有機EL素子や無機EL素子、液晶、タッチパネルなどが含まれる。

【0085】

(a) 有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）：

本発明の有機EL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み、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つの層が前記透明導電性薄膜で構成される。有機EL素子の有機層は、膜厚が非常に薄い多層の構造となっており、前記陽極および/または前記陰極に用いられる透明電極の表面が凹凸形状であったり、突起物が存在すると、相対電極との間で電流リークが起きてしまい、未発光部分（ダークスポット）が生じてしまう。

【0086】

本発明の有機EL素子の一例を図1に示す。陰極（11）に本発明の透明導電性薄膜（8）と電子注入金属層（7）の2層構造を用い、陽極との間に発光層（6）、正孔輸送層（5）、正孔注入層（4）の積層で構成される有機膜（10）が形成された構造である。有機層中の発光層（6）は低分子系材料（例えば、アルミ錯体、アントラセン類、希土類錯体、イリジウム錯体など）でも、高分子系材料（例えば、ポリフェニレンビニレン類、ポリフルオレン類、ポリチオフェン類など）のどちらを用いてもよい。陰極の電子注入金属層（7）は仕事関数の低い（3.8 eV以下）材料で形成され、光を透過する程薄く（0.5 ~ 20 nm）形成されているため、陰極側に発光が可能である。なお、陽極（2）に本発明の透明導電性薄膜を用いれば、陰極（11）側だけでなく陽極（2）側にも発光させることが可能な有機EL素子を実現することができる。基板（1）には、ガラス基板だけでなく、ガスバリア膜を施した樹脂基板もしくは樹脂フィルム、ガスバリア膜を内部に挿入した樹脂基板もしくは樹脂フィルムを用いることができる。

10

20

30

40

50

【0087】

低抵抗で、低内部応力で、表面平滑性に優れ、かつ、熱安定性に優れた本発明の透明導電性薄膜を、陰極および/または陽極に用いることによって、電流リークが生じないため、ダークスポットの発生を抑制できる。また、本発明の透明導電性薄膜は低内部応力であるため、有機層の上に形成しても有機層に歪みを与えることなく、透明電極と有機層との密着も改善されるため、高品位、長寿命の有機EL素子を実現できる。また、本発明の透明導電性薄膜は、低抵抗であるため、発光のための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素子を実現することができる。

【0088】

(b) 無機エレクトロルミネッセンス素子(無機EL素子) :

10

本発明の前記透明導電性薄膜を用いて、無機EL素子を製造することができる。

【0089】

例として、二重絶縁層構造のAC形薄膜無機EL素子の基本素子構造を、図2に示す。ガラスもしくは樹脂基板などの透明基板(12)の上に、順次、透明電極(13)、第1絶縁層(14)、発光層(15)、第2絶縁層(16)および背面電極(17)を積層する。

【0090】

発光層(15)の膜厚は、 $0.5\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 程度であり、第1絶縁層(14)および第2絶縁層(16)の膜厚は、各々 $0.3\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ 程度であり、全膜厚として $2\mu\text{m}$ 程度である。

20

【0091】

透明電極(13)と背面電極(17)の間に、 200V 程度の交流電圧を印加すると、EL発光が得られる。

【0092】

第1絶縁層(14)および第2絶縁層(16)で、発光層(15)を挟むことで、素子の絶縁破壊を防ぎ、発光層(15)に $108\text{V}/\text{m}$ 以上の高電圧を安定に印加することができる。

【0093】

発光層(15)は、硫化亜鉛(ZnS)の母体材料に、発光中心としてMn(橙黄色)、 TbF_3 (緑色)、 SmF_3 (赤橙色)などを添加して得る。

30

【0094】

低抵抗で、表面平滑性に優れ、熱安定性に優れた本発明の透明導電性薄膜を、透明電極として用いることによって、発光層(15)に均一に電圧を印加できて、発光強度の高い無機EL素子を実現することができる。

【0095】

(c) 液晶(LCD) :

本発明の前記透明導電性薄膜を用いて、液晶素子を製造することができる。例として、パーソナルコンピュータやテレビで使われているカラーLCDについて説明する。

【0096】

カラーフィルタ方式のLCDの断面図を、図3に示す。光シャッター機能の液晶セルとRGBカラーフィルタが組み合わされ、カラー光源(バックライト)からの光の加法混色により、マルチカラーやフルカラー表示が実現される。

40

【0097】

RGBの各画素間には、ブラックマトリックス(27)が形成され、コントラストや色純度の向上が図られる。

【0098】

カラーフィルタ(20)の上部にある透明電極(18)は、単純マトリックス駆動ではストライプ電極として、TFT(thin-film transistor)駆動(アクティブマトリックス駆動)では、全面一体電極として形成される。

【0099】

50

バックライトは、カラーLCDの輝度向上に寄与するだけでなく、カラーフィルタ(20)との組み合わせで、色純度を向上させることができる。

【0100】

本発明の透明導電性薄膜は、透明基板(18)(ガラス、樹脂基板)上の透明電極(25)だけでなく、カラーフィルタ(20)上の透明電極(18)としても利用することができる。特に、カラーフィルタ(20)のような耐熱性が低くて有機の柔らかい層の上に、透明電極(18)をスパッタリング法で形成する際には、低い内部応力で、低抵抗の透明導電性薄膜を、低温成膜で形成する必要があるが、本発明の前記透明導電性薄膜により実現しやすく、高品位のLCDを製造することができる。

【0101】

(d) タッチパネル:

本発明の前記透明導電性薄膜を用いて、タッチパネルを製造することができる。抵抗膜方式のタッチパネルの構造を、図4に示す。

【0102】

上部樹脂フィルム(28)と下部ガラス(29)(樹脂板または樹脂フィルムの場合もある)の各々の対向する面に、透明電極(30)が形成され、両透明電極(30)は、スペーサー(31)を介して、一定の距離で離れて配置されている。指やペンで上部樹脂フィルム(28)が押し下げられると、両透明電極(30)が接触し、通電する構造となっている。

【0103】

本発明の透明導電性薄膜は、両透明電極(30)として、有効に用いることができる。特に、上部樹脂フィルム(28)の上に、透明電極(30)を形成する場合には、フィルムの耐熱性が低いことを考慮して、低温で成膜する必要がある。また、内部応力が高いと、上部樹脂フィルム(28)が変形してしまうため、低い内部応力の透明導電性薄膜を形成する必要がある。

【0104】

このような透明導電性薄膜として、本発明の透明導電性薄膜は有効に利用することができる。本発明の透明導電性薄膜は、低抵抗であるため、薄くして利用することができるため、光の透過率も高く、視認性に優れたものを得ることができる。

【0105】

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 $9.0 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ 以下、製造条件によっては $6.0 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ 以下と低い非晶質膜が、低内部応力(内部応力の絶対値が $1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ 以下)の状態を得ることができる。

【0106】

得られる透明導電性薄膜は、低内部応力の透明導電性薄膜であるため、フィルムのように基板自体が変形しやすい基板上や、複数層積層された構造体の変形しやすい最表面の膜上に、基板や構造体を変形させることなく堆積することが可能である。特に、柔らかい有機発光層の上に陰極として透明導電性薄膜を形成することができるので、上面電極である陰極から効率的に光を取り出すことが可能なトップエミッション型有機EL素子を実現するのに特に有用である。トップエミッション型有機EL素子は、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。

【0107】

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、耐熱性のない柔らかい樹脂フィルム基板上に、基板を変形させることなく、低温で低抵抗の透明電極として形成することができる。従って、本発明の透明導電性薄膜は、樹脂フィルム基板を用いたフレキシブル透明有機EL素子の陰極および/または陽極として利用することができる。

【0108】

本発明の透明導電性薄膜は、結晶化温度が200以上であり、200未満の加熱に

10

20

30

40

50

対しても、非晶質性、表面平滑性、および比抵抗の性質が悪化しないという特徴を持つので、プラズマから基板が熱を受けやすいスパッタリング法でも、安定に非晶質膜を製造しやすい。また、膜付け後の製造プロセスで、200未満の加熱工程が含まれても、特性が安定しているという特徴を有する。

【0109】

本発明の透明導電性薄膜は、有機EL素子だけでなく、無機EL素子や、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、極めて価値が高い。

10

【実施例】

【0110】

(実施例1~11)

表1に示した組成となるように、各所定量の In_2O_3 粉末、 WO_3 粉末および ZnO 粉末をそれぞれ秤量し、混合して成形した。得られた成形体を、加熱および焼結して、 W/In 原子数比が $0.004 \sim 0.023$ で、 Zn/In 原子数比が $0.004 \sim 0.100$ で、タングステンと亜鉛を含有する酸化インジウム焼結体を作製した。得られた焼結体を、6インチ() $\times 5$ mm(厚さ)に加工し、 In 系合金を用いて、無酸素銅製のバックリングプレートに貼り合わせて、スパッタリングターゲットとした。

【0111】

直流マグネトロンスパッタ装置(トッキ社製、SPF503K)の強磁性体ターゲット用カソード(ターゲット表面上から1cm離れた位置での水平磁場強度が、最大で約80kA/m(1kG))に、前記スパッタリングターゲットを取り付け、該スパッタリングターゲットの対向面に、厚み1.1mmの石英ガラス基板を取り付けた。なお、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。

20

【0112】

スパッタリングターゲットと基板との距離を、130mmとした。チャンバ内の真空度が、 5×10^{-5} Pa以下に達した時点で、純度99.9999質量%のArガスをチャンバ内に導入して、ガス圧 $0.3 \sim 1.5$ Paとし、酸素を0.5~5%だけ成膜ガス中に導入した。直流電力300Wを、ターゲットと基板の間に投入し、直流プラズマを発生させて、基板をターゲット中心の直上部に静止したまま、スパッタリングを実施した。これにより、150nm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、膜厚は、膜の無い部分と、膜の有る部分との段差を、接触式表面形状測定器(Dektak³ST)で測定して求めた。なお、スパッタリングの際には、基板を加熱しなかった。

30

【0113】

得られた透明導電性薄膜の組成を、ICP発光分光分析(セイコーインスツルメンツ社製、SPS4000)で定量分析し、膜中の結晶性の有無を、CuK α 線を利用したX線回折装置(マックサイエンス社製、M18XHF22)によるX線回折測定、透過型電子顕微鏡(日立製作所社製、HF-2200)、および電子線回折で調べた。また、各透明導電性薄膜の比抵抗を、抵抗率計ロレスタEP(ダイアインスツルメンツ社製MCP-T360型)による四探針法で測定した。さらに、基板を含めた光透過率を、分光光度計(日立製作所社製、U-4000)で測定した。膜の表面粗さは、原子間力顕微鏡(デジタルインスツルメンツ社製、NS-III、D5000システム)で測定した。内部応力は、同一成膜条件で100 μ m厚みの石英基板とSi基板上に作製した膜(膜厚150~400nm)に対して、基板の反りの変化を、薄膜物性評価装置(NEC三栄社製、MH4000)により測定して、評価した。

40

【0114】

各々について、スパッタリングガス圧とスパッタリングガス中の酸素量を変えて、成膜を実施した。膜の比抵抗と内部応力は、膜製造時のスパッタリングガス圧とスパッタリングガス中の酸素量に大きく依存し、特にスパッタリングガス圧が0.8Pa以上で成膜し

50

た時に低い内部応力の膜が得られた。その中で、内部応力の絶対値が $1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ 以下となり、最も低抵抗であった膜の特性を調べた。結果を、表 1 に示した。

【0115】

また、得られた透明導電性薄膜を、190 で1時間、窒素中にてアニール処理を行い、アニール後の特性の変化も、同様の方法で調べた。アニール処理後の比抵抗と結晶性の結果を、表 1 に示した。

【表 1】

| | 膜の W/In 原子数比 | 膜の Zn/In 原子数比 | 膜の特性 (アニール前) | | | | 膜の特性 (アニール後) | |
|--------|--------------|---------------|--------------------------------|-----|---------------------------------------|------------------------|--------------------------------|-----|
| | | | 比抵抗値 ($\mu\Omega/\text{cm}$) | 結晶性 | 内部応力の絶対値 (dyn/cm^2) | 波長400nm, 基板を含めた透過率 (%) | 比抵抗値 ($\mu\Omega/\text{cm}$) | 結晶性 |
| 実施例 1 | 0.004 | 0.005 | 760 | 非晶質 | 4.5×10^9 | 85 | 710 | 非晶質 |
| 実施例 2 | 0.005 | 0.010 | 620 | 非晶質 | 5.3×10^9 | 83 | 590 | 非晶質 |
| 実施例 3 | 0.007 | 0.024 | 520 | 非晶質 | 5.5×10^9 | 83 | 500 | 非晶質 |
| 実施例 4 | 0.007 | 0.054 | 480 | 非晶質 | 3.1×10^8 | 82 | 320 | 非晶質 |
| 実施例 5 | 0.007 | 0.095 | 450 | 非晶質 | 4.7×10^8 | 80 | 290 | 非晶質 |
| 実施例 6 | 0.012 | 0.005 | 500 | 非晶質 | 2.4×10^9 | 85 | 400 | 非晶質 |
| 実施例 7 | 0.011 | 0.015 | 520 | 非晶質 | 1.5×10^8 | 83 | 520 | 非晶質 |
| 実施例 8 | 0.012 | 0.050 | 650 | 非晶質 | 5.8×10^9 | 82 | 650 | 非晶質 |
| 実施例 9 | 0.012 | 0.098 | 720 | 非晶質 | 4.5×10^8 | 81 | 680 | 非晶質 |
| 実施例 10 | 0.023 | 0.052 | 750 | 非晶質 | 5.4×10^8 | 83 | 690 | 非晶質 |
| 実施例 11 | 0.023 | 0.095 | 880 | 非晶質 | 6.8×10^8 | 80 | 810 | 非晶質 |

10

20

30

【0116】

表 1 から明らかのように、スパッタリング法で作製し、酸化インジウムを主成分とし、タンゲステン元素が W/In 原子数比で 0.0040 ~ 0.0230 の割合で含有され、さらに亜鉛元素が Zn/In 原子数比で 0.004 ~ 0.100 の割合で含有した組成を有する本発明の透明導電性薄膜は、XRD 測定から判断された構造が結晶相を含まず、非晶質相のみで構成され、内部応力の絶対値が $1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ 以下であるにもかかわらず、比抵抗は $9.0 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ 以下、多くは $6.0 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ 以下の低抵抗であった。

40

【0117】

トップエミッション型有機 EL 素子 (基板と反対側に発光するタイプ) では、有機発光層の上に透明電極を形成する必要がある。多層で薄い有機発光層に応力による変形が起きないように、透明電極は低内部応力である必要がある。本発明の実施例 1 ~ 11 の透明導電性薄膜は、低内部応力であるため、トップエミッション型の有機 EL 素子の有機発光層上に形成し、低内部応力かつ低抵抗の透明電極として、有用といえる。また、樹脂フィルム基板上に形成する透明導電性薄膜の場合、膜厚が大きくなると、内部応力が大きいと樹脂フィルム基板が湾曲してしまうが、本発明の実施例 1 ~ 11 の透明導電性薄膜は、内部

50

応力が小さいため、形成する膜厚の許容量が大きい。

【0118】

1 μm × 1 μm の領域の算術平均高さ (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 ~ 11 は何れも 0.5 ~ 2.0 nm であった。また、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。特に、波長 400 nm において、基板を含めた透明導電性薄膜の透過率は、80 ~ 85 % であり、後述する従来材料と比べて、高い透過率を示した。

【0119】

実施例 1 ~ 11 の透明導電性薄膜は、大気中で 190 °C、10 分間でアニール処理を行っても結晶化せず、比抵抗は減少した。5 °C/min 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、透明導電性薄膜が結晶化する温度を、高温 X 線回折測定で測定したところ、実施例 1 ~ 11 の透明導電性薄膜は全て、結晶化温度が 200 °C 以上であり、非晶質膜をスパッタリング法で安定に得ることができる材料である。また、膜付け後の製造プロセスで、200 °C 未満の加熱工程が含まれても、特性が安定していることがわかった。

10

【0120】

なお、表 1 には、内部応力の絶対値が $1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ 以下である低内部応力の透明導電性薄膜の特性のみ示したが、例えば、スパッタリングガス圧 0.3 ~ 0.6 Pa のように、透明導電性薄膜の製造条件によっては、絶対値が高い内部応力の膜が得られており、実施例 1 ~ 11 と同様に、低抵抗で、高い透過率で、表面平滑な非晶質膜が得られている。

20

【0121】

また、窒素中で 200 °C 未満の加熱に対しても、これらの特性は安定している。ガラスのように、形成した透明導電性薄膜の内部応力によって変形しにくい基板上に、透明導電性薄膜を製造する場合には、内部応力が高くても問題にはならないため、このような透明導電性薄膜も有用である。

【0122】

(実施例 12 ~ 18)

次に、タングステン、亜鉛および銀を含む酸化インジウム薄膜を、以下の手順で作製した。作製後の酸化インジウム薄膜が、表 2 に示した組成となるように、各所定量の In_2O_3 粉末、 WO_3 粉末、 ZnO 粉末および Ag 粉末をそれぞれ秤量し、混合して成形した。得られた成形体を、加熱および焼結して、タングステン、亜鉛および銀を含有する酸化インジウム焼結体を作製した。得られた焼結体を、6 インチ () × 5 mm (厚さ) に加工し、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て、スパッタリングターゲットとした。

30

【0123】

実施例 1 ~ 11 と同様の成膜条件で、透明導電性薄膜を作製し、評価についても、実施例 1 ~ 11 と同様の方法で行った。

【0124】

透明導電性薄膜の比抵抗と内部応力は、製造時のスパッタリングガス圧とスパッタリングガス中の酸素量に大きく依存した。各々の組成について、スパッタリングガス圧とスパッタリングガス中の酸素量を変えて、成膜を実施し、その中で内部応力の絶対値が $1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ 以下となる透明導電性薄膜で、最も低抵抗であった透明導電性薄膜の特性を調べた。

40

【表 2】

| | 膜の W/In 原子 数比 | 膜の Zn/In 原子 数比 | 膜の Ag/In 原子 数比 | 膜の特性 (アニール前) | | | | 膜の特性 (アニール後) | |
|-------|------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------------|-----|--|----------------------------------|----------------------------------|-----|
| | | | | 比抵抗 値 ($\mu\Omega$ cm) | 結晶性 | 内部応力 の絶対値 (dyn /cm ²) | 波長400nm, 基板を 含めた透 過率(%) | 比抵抗 値 ($\mu\Omega$ cm) | 結晶性 |
| 実施例12 | 0.007 | 0.054 | 0.004 | 440 | 非晶質 | 3.3×10^8 | 82 | 430 | 非晶質 |
| 実施例13 | 0.006 | 0.053 | 0.008 | 420 | 非晶質 | 5.3×10^8 | 84 | 400 | 非晶質 |
| 実施例14 | 0.008 | 0.054 | 0.010 | 390 | 非晶質 | 4.4×10^9 | 84 | 360 | 非晶質 |
| 実施例15 | 0.007 | 0.094 | 0.001 | 430 | 非晶質 | 3.4×10^8 | 81 | 410 | 非晶質 |
| 実施例16 | 0.007 | 0.095 | 0.004 | 410 | 非晶質 | 2.5×10^9 | 80 | 390 | 非晶質 |
| 実施例17 | 0.008 | 0.096 | 0.008 | 390 | 非晶質 | 7.1×10^8 | 80 | 350 | 非晶質 |
| 実施例18 | 0.008 | 0.095 | 0.010 | 375 | 非晶質 | 8.3×10^8 | 81 | 360 | 非晶質 |

10

20

【0125】

実施例12～14は、実施例4に、Agを本発明で指定した量だけ添加したものであり、実施例15～18は、実施例5に、Agを本発明で指定した量だけ添加したものである。

【0126】

表2に示すように、AgがAg/In原子数比で0.001～0.010だけ含むことによって、Agを含まない実施例4および実施例5と比べて比抵抗が減少した。この傾向は、実施例1～3、実施例6～11の膜についても同様であり、AgがAg/In原子数比で0.001～0.010だけ含むことによって、比抵抗は減少し、 3.5×10^{-4} cm²～ 8.5×10^{-4} cm²で、表面の平滑な非晶質膜が得られた。

30

【0127】

また、酸化インジウムを主成分とし、タングステン元素がW/In原子数比で0.0040～0.0230の割合で含有され、さらに亜鉛元素がZn/In原子数比で0.004～0.100の割合で含有し、さらに銀元素がAg/In原子数比で0.001～0.010の割合で含有した組成の本発明の透明導電性薄膜は、XRD測定から判断された構造が結晶相を含まず、非晶質相のみで構成されていた。

【0128】

また、内部応力の絶対値が 1×10^{10} dyn/cm²以下と低く、かつ、低抵抗の膜が実現できるため、実施例1～11の透明導電性薄膜と同様の理由で、トップエミッション型有機EL素子の有機発光層の上に形成する透明電極や、樹脂フィルム基板上に形成する透明導電性薄膜として、有用であるといえる。

40

【0129】

1 μ m \times 1 μ mの領域で算術平均高さ(Ra)測定を、原子間力顕微鏡で任意の10箇所を測定して平均値を算出したところ、実施例12～18は何れも0.4～1.8nmであった。

【0130】

また、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。特に、波長400nmにおいて、基板を含めた透明導電性薄膜の透過率は、80～85%であり、後述する従来材料と比べて、高い透過率を示した。

50

【0131】

なお、表2には示していないが、Ag/In原子数比が0.010を超えると、Agを添加しないときと比べて比抵抗は増大し、波長400nmにおける透過率は減少した。

【0132】

実施例12~18の透明導電性薄膜は、窒素中で190、10分間でアニール処理を行っても結晶化せず、比抵抗は減少した。5/min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、透明導電性薄膜が結晶化する温度を、高温X線回折測定で測定したところ、実施例12~18の透明導電性薄膜は全て、結晶化温度が200以上であり、非晶質膜をスパッタリング法で安定に得ることができる材料である。また、膜付け後の製造プロセスで、200未満の加熱工程が含まれても、比抵抗や結晶性や表面平滑性などの特性が安定していることがわかった。

10

【0133】

なお、表2には、得られた膜のうち、内部応力の絶対値が $1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ 以下である低内部応力の透明導電性薄膜の特性のみ記したが、製造条件によって、特に、0.3Pa~0.6Paの低ガス圧領域においては、高い内部応力の透明導電性薄膜が得られており、実施例12~18と同様に、低抵抗で、高い透過率で、表面平滑な非晶質膜が得られている。これらにおいては、窒素中で200未満の加熱に対しても、これらの特性は安定しており、ガラスのように、形成した透明導電性薄膜の内部応力によって変形しにくい基板上に、透明導電性薄膜を製造する場合には、内部応力が高くても問題にはならないため、このような透明導電性薄膜は有用といえる。

20

【0134】

(比較例1~14)

比較例として、作製後の透明導電性薄膜において、タングステンおよび亜鉛の含有量が、本発明によるW/In原子数比、Zn/In原子数比の割合範囲から逸脱するように、各所定量の In_2O_3 粉末、 WO_3 粉末および/またはZnO粉末を秤量したほかは、実施例1と同様の条件で、透明導電性薄膜を作製した。得られた透明導電性薄膜を、実施例1と同様の方法で評価した。

【0135】

透明導電性薄膜の比抵抗と内部応力は、製造時のスパッタリングガス圧とスパッタリングガス中の酸素量に大きく依存した。各々について、スパッタリングガス圧とスパッタリングガス中の酸素量を変えて、成膜を実施し、その中で、内部応力の絶対値が $1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ 以下となり、最も低抵抗であった膜の特性を調べた。結果を、表3に示した。

30

【表 3】

| | 膜の W/In 原子 数比 | 膜の Zn/In 原子 数比 | 膜の Ag/In 原子 数比 | 膜の特性 (アニール前) | | | | 膜の特性 (アニール後) | |
|--------|------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------------|-----|--|----------------------------------|----------------------------------|-----|
| | | | | 比抵抗 値 ($\mu\Omega$ cm) | 結晶性 | 内部応力 の絶対値 (dyn /cm ²) | 波長400nm, 基板を 含めた透 過率(%) | 比抵抗 値 ($\mu\Omega$ cm) | 結晶性 |
| 比較例 1 | 0.004 | — | — | 1050 | 非晶質 | 8.3×10^9 | 82 | 750 | 結晶質 |
| 比較例 2 | 0.007 | — | — | 1110 | 非晶質 | 1.5×10^9 | 87 | 650 | 非晶質 |
| 比較例 3 | 0.023 | — | — | 1200 | 非晶質 | 7.0×10^9 | 85 | 680 | 非晶質 |
| 比較例 4 | — | 0.004 | — | 720 | 結晶質 | 7.3×10^9 | 81 | 580 | 結晶質 |
| 比較例 5 | — | 0.051 | — | 660 | 非晶質 | 6.3×10^9 | 82 | 610 | 結晶質 |
| 比較例 6 | — | 0.098 | — | 550 | 非晶質 | 2.3×10^9 | 80 | 500 | 結晶質 |
| 比較例 7 | — | 0.130 | — | 520 | 非晶質 | 3.3×10^9 | 65 | 490 | 非晶質 |
| 比較例 8 | — | 0.198 | — | 650 | 非晶質 | 8.3×10^9 | 67 | 620 | 非晶質 |
| 比較例 9 | 0.002 | 0.002 | — | 2400 | 結晶質 | 7.9×10^9 | 83 | 12000 | 結晶質 |
| 比較例 10 | 0.026 | 0.100 | — | 950 | 非晶質 | 5.5×10^9 | 80 | 990 | 非晶質 |
| 比較例 11 | 0.026 | 0.110 | — | 990 | 非晶質 | 3.2×10^9 | 69 | 1010 | 非晶質 |
| 比較例 12 | 0.007 | 0.054 | 0.012 | 520 | 非晶質 | 4.5×10^9 | 73 | 680 | 非晶質 |
| 比較例 13 | 0.007 | 0.094 | 0.013 | 550 | 非晶質 | 5.6×10^9 | 75 | 750 | 非晶質 |
| 比較例 14 | 0.026 | 0.110 | 0.014 | 980 | 非晶質 | 7.5×10^9 | 65 | 1200 | 非晶質 |

10

20

30

【0136】

比較例 1 ~ 3 は、亜鉛を含まず、タングステンを含む酸化インジウムの膜である。非晶質で、 9.0×10^{-4} cm 以下の低抵抗で、波長 400 nm において基板を含めた透過率が 80% 以上の透明導電膜の場合は、絶対値が 1×10^{10} dyn/cm² を超えた高い内部応力しか得られなかった。スパッタリング条件によっては、膜の内部応力の絶対値が、 1×10^{10} dyn/cm² 以下となる膜も得られたが、膜の比抵抗は非晶質の膜で 1.2×10^{-4} cm ~ 1.5×10^{-4} cm と、高い値となった。すなわち、 9×10^{-4} cm 以下の低抵抗と、 1×10^{10} dyn/cm² 以下の低い内部応力とを兼ね備えた透明導電膜は得られなかった。

40

【0137】

比較例 4 ~ 8 は、タングステンを含まず、亜鉛を含む酸化インジウムの膜である。Zn/In 原子数比が 0.003 の比較例 4 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算術平均高さ (Ra) は 4.2 nm であり、凹凸が激しかった。また、200 のアニールにより、完全に結晶化してしまった。

【0138】

また、Zn/In 原子数比が 0.051 の比較例 5、および Zn/In 原子数比が 0.

50

098の比較例6は、結晶化温度が高くて、安定な非晶質膜が得られているが、窒素中での200における加熱で結晶化してしまった。また、Zn/In原子数比が0.130の比較例7、およびZn/In原子数比が0.198の比較例8は、結晶化温度が高くて、安定な非晶質膜が得られており、窒素中での190における加熱でも、非晶質性は維持されていた。

【0139】

比較例1~6の膜は、可視光平均透過率が85~90%であり、波長400nmにおける透過率は80~85%であった。しかし、安定な非晶質性が得られた比較例7、8の膜は、波長400nmにおける透過率が、基板を含めて70%以下であり、本発明の実施例1~18と比べて、著しく低いという欠点を有していた。

10

【0140】

比較例9の膜は、タングステンと亜鉛を含む酸化インジウム薄膜であり、膜中のW/In原子数比とZn/In原子数比が、共に本発明で規定した範囲よりも少ないが、 $7.9 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ と、低い内部応力が得られた。しかし、アニールを行う前は結晶質であり、算術平均高さRaが2.5nmであって表面凹凸が大きく、比抵抗は本発明の膜と比べて著しく高かった。比較例として記載しないが、内部応力の絶対値が $1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ を超え、同じ組成の膜も、アニールを行う前は結晶質であり、算術平均高さRaが2.5nmであって表面凹凸が大きく、比抵抗は本発明の膜と比べて著しく高いという点で同じであり、本発明のような低抵抗で表面平滑性に優れた非晶質膜は得られなかった。従って、比較例9のような膜は、高品位の有機ELデバイスなどの表示デバイスの電極として利用することができない。

20

【0141】

比較例10、11の膜は、タングステンと亜鉛を含む酸化インジウム薄膜であり、膜中のW/In原子数比が、本発明で規定した範囲内であるが、Zn/In原子数比が、本発明で規定した範囲よりも多く、アニールを行う前は、非晶質であり、アニールによってもこの非晶質性は維持されており、結晶化温度が200以上であった。しかし、内部応力の絶対値が $1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ 以下の比較例11では、比抵抗値が $9.0 \times 10^{-4} \text{ cm}$ を超えて、本発明の実施例と比べて高く、波長400nmにおいて、基板を含めた透過率が80%以下であり、本発明の膜と比べて低かった。表3には示していないが、他の作製条件で作製し、内部応力の絶対値が $1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ を超える同じ組成の膜についても同じ傾向であり、 $9.0 \times 10^{-4} \text{ cm}$ 以下の低抵抗で、波長400nmにおいて高透過性の膜は得られなかった。このような膜は、高品位の有機ELデバイスの電極として利用することができない。

30

【0142】

比較例12、13の膜は、タングステンと亜鉛及び銀を含む酸化インジウム薄膜であるが、膜中のZn/In原子数比とW/In原子数比が、本発明で規定した範囲内であるが、Ag/In原子数比が、本発明で規定した範囲よりも多い。アニールを行う前は非晶質であり、アニールによってもこの非晶質性は維持されていた。しかし、波長400nmにおいて基板を含めた透過率は80%以下であり、本発明の膜と比べて低かった。このような膜は、高品位の有機ELデバイスなどの表示デバイスの電極として利用することができない。また、実施例4と比較例12との比較、実施例5と比較例13との比較から、Ag添加により比抵抗の改善は見られなかった。

40

【0143】

比較例14の膜は、タングステンと亜鉛および銀を含む酸化インジウム薄膜であるが、膜中のZn/In原子数比とW/In原子数比およびAg/In原子数比が、何れも本発明で規定した範囲よりも多い。アニールを行う前は、非晶質であり、アニールによってもこの非晶質性は維持されていた。アニール前の比抵抗は、 $9.8 \times 10^{-4} \text{ cm}$ であり、本発明の膜と比べて高かった。また、波長400nmにおいて基板を含めた透過率は65%であり、本発明の膜(80%以上)と比べて低かった。表3には示していないが、他の作製条件で作製し、内部応力の絶対値が $1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ を超える同じ組成の膜

50

についても、同じ傾向であり、 9.0×10^{-4} cm以下の低抵抗で、波長400nmにおいて高透過性の膜は得られなかった。このような膜は、高品位の有機ELデバイスなどの表示デバイスの電極として利用することができない。

【0144】

(比較例15、16)

従来、よく用いられ、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15)と、ITO透明導電性薄膜(比較例16)を、実施例1と同じ条件で製造し、実施例1と同様に評価を行った。その結果を、表4に示す。なお、比較例16の透明導電性薄膜は、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。

10

【表4】

| | 膜のSn/In原子数比 | 膜の特性(アニール前) | | 膜の特性(アニール後) | |
|-------|-------------|------------------------------|---------|------------------------------|-----|
| | | 比抵抗値($\mu\Omega\text{cm}$) | 結晶性 | 比抵抗値($\mu\Omega\text{cm}$) | 結晶性 |
| 比較例15 | — | 2300 | 非晶質と結晶質 | 5200 | 結晶質 |
| 比較例16 | 0.075 | 980 | 非晶質と結晶質 | 480 | 結晶質 |

20

【0145】

表4に示すように、比較例9で、比抵抗は高く、電流を大量に流す有機EL素子の透明電極としては利用できない。比較例9および比較例10で得られた透明導電性薄膜は、いずれも、基板を加熱せずにスパッタリング成膜しても、非晶質膜と結晶質膜が混在されて含まれており、比抵抗は高かった。なお、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確認された。比較例9と比較例10の膜表面の算術平均高さ(Ra)を、実施例1と同様に測定したところ5~6nmであり、実施例1~18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で得られた透明導電性薄膜は、200で1時間、窒素中にてアニールすると、完全な結晶質膜となってしまう、表面の凹凸が激しく、有機EL素子の透明電極としては使用することができない。

30

【0146】

また、比較例9と比較例10の内部応力は、本発明の実施例1~18と比べて高い。これは、特に結晶相を含んでいるからと思われる。従って、トップエミッション型有機EL素子の有機発光層の上に形成する透明電極や、樹脂フィルム基板上に形成する透明導電性薄膜として利用することができない。

40

【0147】

(実施例19)

厚さ200 μm のPESフィルム上に、ガスバリア膜として厚さ57nmの酸化窒化珪素膜を、高周波マグネトロンスパッタ法で施し、その上に、実施例1~18と同じ18種類の組成の膜を、実施例1~18と同じ作製条件で形成した。

【0148】

得られた透明導電性薄膜は、いずれも非晶質であり、同様の方法で測定した算術平均高さ(Ra)は0.6~2.0nmであり、比抵抗は $4.5 \sim 5.9 \times 10^{-4}$ cmであり、可視光平均透過率は85%以上であった。また、同様の条件で膜厚を増したところ、膜厚が400nmまでは、すべてでフィルムの反りは見られなかった。このことから、本発

50

明の透明導電性薄膜の内部応力は、小さいことが分かる。

【0149】

(実施例20)

ガスバリア膜として、酸化珪素膜、シリコンドープ酸化スズ膜またはダイヤモンド状カーボン膜を、高周波マグネトロンスパッタリング法で形成した以外は、実施例19と同様に、透明導電性薄膜を得た。

【0150】

得られた透明導電性薄膜は、いずれも非晶質であり、同様の方法で測定した算術平均高さ(Ra)は0.6~2.0nmであり、比抵抗は $4.5 \sim 5.9 \times 10^{-4} \text{ cm}$ であった。また、同様の条件で膜厚を増したところ、膜厚が400nmまでは、すべてでフィルムの反りは見られなかった。このことから、本発明の透明導電性薄膜の内部応力は、小さいことが分かる。

10

【0151】

また、PESフィルム以外に代えて、厚さ100 μm のPCフィルム、厚さ100 μm 、125 μm 、188 μm のPETフィルム、厚さ100 μm のシクロオレフィン系フィルムを用いても同様であり、これらに、本発明の透明導電性薄膜を形成した場合、膜厚400nmまでは、すべてでフィルムの反りは見られなかった。

【0152】

(比較例17)

厚さ200 μm のPESフィルム上に、ガスバリア膜として厚さ57nmの酸化窒化珪素膜を、高周波マグネトロンスパッタ法で施し、その上に、比較例1~4、15、16と同じ6種類の組成の膜を、同じ作製条件で形成した。

20

【0153】

膜厚を増したところ、膜厚が250nmで、フィルムの反りが見られ、透明導電性フィルム基板として利用できなかった。このことから、比較例1~4、15、16の透明導電性薄膜の内部応力は、大きいことが分かる。

【0154】

(有機EL素子の作製)

本発明の有機EL素子の例を以下に示す。

【0155】

(実施例21)

図1に示す構造の有機層が低分子系である有機EL素子を、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4.5eVであるクロムを用いた場合の有機EL素子について、以下に述べる。

30

【0156】

基板(1)としてガラス基板を用い、その上に、クロム(Cr)を膜厚200nmで直流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、スパッタリングガスとしてアルゴン(Ar)を用いて、圧力を0.4Pa、直流出力を300Wとした。さらに、通常のリソグラフィ技術を用いて、所定の形状にパターンニングした。これにより、所定の形状の陽極(2)を得た。

40

【0157】

次に、クロムが所定のパターンに加工された基板(1)の上に、絶縁層(3)として二酸化珪素(SiO_2)膜を成膜した。 SiO_2 膜は、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200nmに形成し、通常のリソグラフィ技術を用いて、クロム上に開口を設けた。 SiO_2 膜のエッチングには、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EL素子の発光部分となる。

【0158】

続いて、陽極(2)と絶縁層(3)とが形成されたガラスの基板(1)を、真空蒸着装置に入れ、有機層(10)および陰極(11)の電子注入金属層(7)を蒸着により形成

50

した。

【0159】

ここで、有機層(10)は、正孔注入層(4)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(MTDA TA)、正孔輸送層(5)としてビス(N-ナフチル)-N-フェニルベンジジン(-NPD)、発光層(6)として8-キノリノールアルミニウム錯体(Alq₃)を用いた。

【0160】

陰極(11)の電子注入金属層(7)には、マグネシウムと銀の合金(Mg:Ag)を用いた。有機層(10)に属する各材料は、それぞれ0.2g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た。電子注入金属層(7)に属する各材料は、マグネシウムは0.1g、銀は0.4g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た。その後、真空チャンバを、 1.0×10^{-4} Paまで排気した後、各ポートに電圧を印加し、順次、加熱して蒸着させた。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(10)およびMg:Agからなる電子注入金属層(7)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。しかし、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、言い換えれば、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(4)として、MTDA TAを30nm、正孔輸送層(5)として-NPDを20nm、発光層(6)としてAlqを50nm、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(10)の上に陰極(11)の電子注入金属層(7)として、Mg:Agを成膜した。マグネシウムと銀は、成膜速度の比を9:1とし、Mg:Agの膜厚を10nmとした。

【0161】

さらに、別の真空チャンバに移し、同じマスクを通して、直流スパッタリングを用いて、透明導電性薄膜層(8)を成膜した。ここでは、実施例4と同様の組成のIn-W-Zn-O系の透明導電性薄膜を形成した。成膜条件は、スパッタリングガスとして、アルゴンと酸素の混合ガス(体積比Ar:O₂=99:1)、圧力0.8Pa、直流出力300Wとし、膜厚150nmで成膜した。前述のように、得られ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した。

【0162】

最後に、透明導電層の表面を覆うようにSiO₂を、200nmの厚さにスパッタリングして保護膜(9)とし、有機EL素子を得た。構成は、それぞれ2本ずつの平衡ストライプ状陰極と、8本の平衡ストライプ状陽極を互いに交互させ、2mm×2mmの素子単体(画素)が、互いに2mmの間隔となるように、8×2の16画素の構成の有機EL素子とした。

【0163】

得られた有機EL素子について、窒素雰囲気中で直流電圧を印加し、 10 mA/cm^2 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、および発光開始から400時間経過後のダークスポットの発生の有無について、測定した。その結果を表5に示す。

【0164】

(実施例22)

陰極(11)の透明導電性薄膜層(8)に、実施例5で得られたIn-W-Zn-O系透明導電性薄膜を形成した以外は、実施例21と同様の製造方法で、16画素の有機EL素子を製造した。さらに、実施例21と同様に測定した結果を、表5に示す。

【0165】

(実施例23)

陰極(11)の透明導電性薄膜層(8)に、実施例8で得られたIn-W-Zn-O系透明導電性薄膜を形成した以外は、実施例21と同様の製造方法で、16画素の有機EL素子を製造した。さらに、実施例21と同様に測定した結果を、表5に示す。

【0166】

(実施例24)

陰極(11)の透明導電性薄膜層(8)に、実施例13で得られたIn-W-Zn-Ag-O系透明導電性薄膜を形成した以外は、実施例21と同様の製造方法で、16画素の有機EL素子を製造した。さらに、実施例21と同様に測定した結果を、表5に示す。

【0167】

(比較例18)

陰極(11)の透明導電性薄膜層(8)に、比較例2で得られたIn-W-O系透明導電性薄膜を形成した以外は、実施例21と同様の製造方法で、16画素の有機EL素子を製造した。さらに、実施例21と同様に測定した結果を、表5に示す。

10

【0168】

(比較例19)

陰極(11)の透明導電性薄膜層(8)に、比較例8で得られたIn-Zn-O系透明導電性薄膜を形成した以外は、実施例21と同様の製造方法で、16画素の有機EL素子を製造した。

ダークスポットの発生の有無について、発光開始から200時間経過後に測定した以外は、実施例21と同様に測定した結果を、表5に示す。

【0169】

(比較例20)

陰極(11)の透明導電性薄膜層(8)に、比較例16で得られたIn-Sn-O系透明導電性薄膜を形成した以外は、実施例21と同様の製造方法で、16画素の有機EL素子を製造した。さらに、実施例21と同様に測定した結果を、表5に示す。

20

【表5】

| | 平均発光輝度 (cd/m ²) | 輝度半減時期 (h) | ダークスポット |
|-------|--------------------------------|---------------|---------|
| 実施例21 | 480 | 800 | 全くなし |
| 実施例22 | 450 | 800 | 全くなし |
| 実施例23 | 460 | 800 | 全くなし |
| 実施例24 | 450 | 800 | 全くなし |
| 比較例18 | 180 | 200 | 多数確認 |
| 比較例19 | 360 | 800 | 全くなし |
| 比較例20 | 190 | 250 | 多数確認 |

30

40

【0170】

「評価」

表5に示すように、本発明の透明導電性薄膜を陰極に用いた実施例21～24の有機EL素子は、従来の材料を用いた比較例18～20の有機EL素子と比べて、初期における平均発光輝度が大きく、400cd/m²以上の発光が確認できた。また、輝度半減時期が明らかに長く、輝度の半減時間は800時間であった。

【0171】

発光開始から400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比較例18～20の有機EL素子には多数発生したが、本発明の透明導電

50

性薄膜を陰極に用いた実施例 21 ~ 24 の有機 EL 素子には全くなかった。また、比較例 19 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、輝度半減時期も、本発明の実施例 21 ~ 24 の有機 EL 素子と同様に長かったが、初期の発光輝度は、本発明の実施例 21 ~ 24 の有機 EL 素子と比べて、低かった。これは、比較例 8 の透明導電性薄膜（ In-Zn-O 、 $\text{Zn/In} = 0.198$ ）の可視域の短波長側の透過率が、劣っていたからである。

【0172】

また、実施例 21 ~ 24 および比較例 18 ~ 20 の有機 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 18 ~ 20 の有機 EL 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 21 ~ 24 の有機 EL 素子は、発光開始から 400 時間、経過後でも、ダークスポットは観察されなかった。このことから、本発明の透明導電性薄膜の耐熱性が優れていることが分かる。

10

【0173】

（実施例 25）

陽極に用いたクロムに代えて、タングステン、亜鉛、タンタルまたはニオブを用いて、実施例 21 ~ 24 と同様に、有機 EL 素子を作製し、測定したが、同様の傾向が見られた。

【0174】

（実施例 26）

陽極に用いた金属に代えて、実施例 1 ~ 11 の In-W-Zn-O 系非晶質薄膜、実施例 12 ~ 18 の In-W-Zn-Ag-O 系非晶質薄膜を陽極に用いた以外は、実施例 21 ~ 24 と同様に、図 1 に構造を示した有機 EL 素子を作製した。得られた有機 EL 素子は、陰極だけでなく、陽極にも発光可能となる。

20

【0175】

発光特性を調べたが、実施例 21 ~ 24 と同様に、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。

【0176】

しかし、陽極に比較例 16 の In-Sn-O 系を用いた以外は、実施例 21 と同様に作製した有機 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。

30

【0177】

（実施例 27）

厚み $1\ \mu\text{m}$ 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 $0.2\ \text{mm}$ ）の表面に、 $50\ \text{nm}$ の酸化窒化珪素膜を施した基板を用い、図 1 に示すような有機 EL 素子を作製した。

【0178】

陽極（2）および陰極（11）に、実施例 1 ~ 11 の In-W-Zn-O 系非晶質薄膜および実施例 12 ~ 18 の In-W-Zn-Ag-O 系非晶質薄膜を用いたところ、発光特性は良好であった。

【0179】

（実施例 28）

有機層が低分子系である有機 EL 素子の実施例 21 ~ 27 と同様に、有機層が高分子系有機 EL 素子でも、得られる効果は同じであり、本発明の透明導電性薄膜を用いることにより、ダークスポットが発生しにくく、発光輝度が良好であり、発光寿命は、従来の透明導電性薄膜を用いた有機 EL 素子と比べて長かった。

40

【図面の簡単な説明】**【0180】**

【図 1】本発明の有機 EL 素子の基本的な構成を示す断面図である。

【図 2】本発明の無機 EL 素子の基本的な構成を示す断面図である。

【図 3】本発明の LCD の基本的な構成を示す断面図である。

50

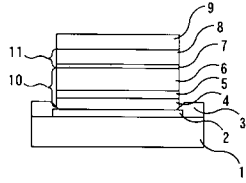
【図4】本発明のタッチパネルの基本的な構成を示す断面図である。

【符号の説明】

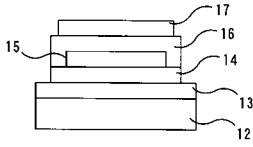
【0181】

- | | | |
|----|---------------------------|----|
| 1 | 基板（ガラス板または樹脂板または樹脂フィルム） | |
| 2 | 陽極 | |
| 3 | 絶縁層 | |
| 4 | 正孔注入層 | |
| 5 | 正孔輸送層 | |
| 6 | 発光層 | |
| 7 | 電子注入金属層 | 10 |
| 8 | 透明導電性薄膜層 | |
| 9 | 保護膜 | |
| 10 | 有機層 | |
| 11 | 陰極 | |
| 12 | 透明基板（ガラス板または樹脂板または樹脂フィルム） | |
| 13 | 透明電極 | |
| 14 | 第1絶縁層 | |
| 15 | 発光層 | |
| 16 | 第2絶縁層 | |
| 17 | 背面電極（A1） | 20 |
| 18 | 透明基板（ガラス板または樹脂板または樹脂フィルム） | |
| 19 | 透明電極 | |
| 20 | カラーフィルター（RGB） | |
| 21 | 配向膜 | |
| 22 | 液晶 | |
| 23 | 偏光板 | |
| 24 | バックライト | |
| 25 | 透明電極（カラーフィルター上） | |
| 26 | 封着剤 | |
| 27 | ブラックマトリックス | 30 |
| 28 | 樹脂フィルム | |
| 29 | ガラス | |
| 30 | 透明電極 | |
| 31 | スペーサー | |

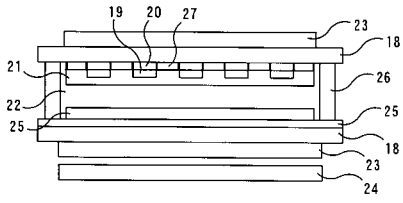
【 図 1 】



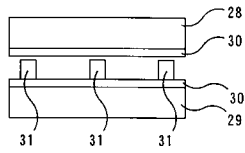
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 和気 理一郎

東京都青梅市末広町 1 - 6 - 1 住友金属鉱山株式会社電子事業本部内

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB05 AB08 AB11 AB14 CB01 DB03

4K029 AA09 AA11 BA45 BC09 CA06 DC04 DC09 DC34 DC39

5G301 CA02 CA15 CA27 CA30 CD03

5G307 FA00 FA01 FB01 FC10

| | | | |
|----------------|---|---------|------------|
| 专利名称(译) | 用于制造透明导电薄膜的氧化物烧结体靶，透明导电薄膜，透明导电基板，显示装置和有机电致发光元件 | | |
| 公开(公告)号 | JP2005268113A | 公开(公告)日 | 2005-09-29 |
| 申请号 | JP2004080686 | 申请日 | 2004-03-19 |
| [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 中山德行 小原刚 和氮理一郎 | | |
| 发明人 | 阿部 能之 中山 德行 小原 刚 和氮 理一郎 | | |
| IPC分类号 | H01L51/50 C23C14/34 H01B1/08 H01B5/14 H05B33/14 H05B33/28 | | |
| FI分类号 | H01B1/08 C23C14/34.A H01B5/14.A H05B33/14.A H05B33/28 | | |
| F-TERM分类号 | 3K007/AB02 3K007/AB05 3K007/AB08 3K007/AB11 3K007/AB14 3K007/CB01 3K007/DB03 4K029/AA09 4K029/AA11 4K029/BA45 4K029/BC09 4K029/CA06 4K029/DC04 4K029/DC09 4K029/DC34 4K029/DC39 5G301/CA02 5G301/CA15 5G301/CA27 5G301/CA30 5G301/CD03 5G307/FA00 5G307/FA01 5G307/FB01 5G307/FC10 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/CC23 3K107/CC24 3K107/DD12 3K107/DD16 3K107/DD18 3K107/DD19 3K107/DD22 3K107/DD27 3K107/DD46X 3K107/DD46Y 3K107/EE46 3K107/EE48 3K107/FF02 3K107/FF04 3K107/FF05 3K107/FF08 3K107/FF14 | | |
| 其他公开文献 | JP4269986B2 | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |

摘要(译)

解决的问题：提供一种透明导电薄膜，该透明导电薄膜具有优异的表面光滑度和低电阻率，并且其非晶性，表面光滑度和电阻率的特性在加热至200°C以下时不会改变，并且其内应力低。提供。解决方案：以氧化铟为主要成分，以W / In原子比为0.004至0.023包含钨元素，以Zn / In原子比为0.004至0.100包含锌元素。它具有晶体结构。电阻率为 $9.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 以下，优选为 $6.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 以下。此外，优选的是，结晶温度为200°C以上，膜表面的算术平均高度 (Ra) 为2.0 nm以下，内应力的绝对值为 $1 \times 10^{10} \text{dyn / cm}^2$ 以下。 [选型图]图1

