

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年9月9日 (09.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/083722 A1

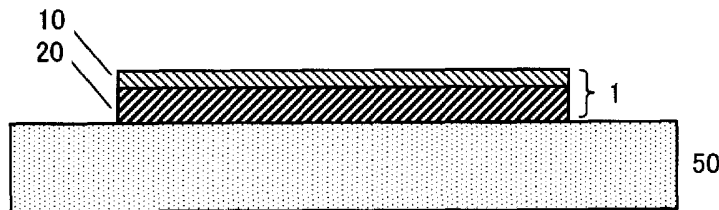
- (51) 国際特許分類: H01B 5/14, B32B 9/00, C03C 17/245, C23C 14/08, 14/34, G02F 1/1333, 1/1343, H05B 33/28
- (74) 代理人: 篠原 泰司 (SHINOHARA, Taiji); 〒1020074 東京都千代田区九段南三丁目7番14号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019595
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2004年12月28日 (28.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 - 特願2004-054816 2004年2月27日 (27.02.2004) JP
 - 特願2004-363269 2004年12月15日 (15.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1050004 東京都港区新橋五丁目1番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中山 德行 (NAKAYAMA, Tokuyuki) [JP/JP]; 〒2720835 千葉県市川市中国分三丁目18番5号 住友金属鉱山株式会社市川研究所内 Chiba (JP). 阿部 能之 (ABE, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒2720835 千葉県市川市中国分三丁目18番5号 住友金属鉱山株式会社市川研究所内 Chiba (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND TRANSPARENT CONDUCTIVE BASE MATERIAL UTILIZING THE SAME

(54) 発明の名称: 透明導電膜及びそれを用いた透明導電性基材



(57) Abstract: A transparent conductive film for use in organic EL devices, etc.; and a transparent conductive base material utilizing the same. Tin-doped indium oxide films among transparent conductive films are called ITO films and used in various devices. In organic EL devices

consisting fundamentally of a laminate of positive electrode/luminescent layer/negative electrode, tin-doped indium oxide films are used as a transparent positive electrode disposed on a substrate, such as a glass plate. Although the work function of the positive electrode is preferably 5.0 eV or greater, the work function of ITO film has generally been about 4.4 eV. Thus, there has been a problem that the work function thereof is not satisfactory for use as the positive electrode of organic EL devices. This problem can be solved by, for example, transparent conductive film (1) comprising at least two laminated transparent conductive thin films (10,20) wherein the uppermost transparent conductive thin film is an amorphous oxide thin film composed of gallium, indium and oxygen, the gallium contained in an amount of 49.1 to 65 atomic% based on all the metal atoms, which transparent conductive film (1) exhibits a work function of 5.1 eV or greater and a surface resistance of 100 Ω/□ or below.

[続葉有]

WO 2005/083722 A1



(57) 要約:

本発明は、有機EL素子などに用いられる透明導電膜及びそれを用いた透明導電性基材に関する。

透明導電膜のうち、錫がドーピングされた酸化インジウム膜は、ITO膜と称され、種々のデバイスに用いられており、陽極/発光層/陰極の積層を基本とする有機EL素子においては、ガラス板等の基板の上に形成される透明陽極として用いられている。その陽極の仕事関数は5.0eV以上であることが好ましいが、一般にITO膜の仕事関数は4.4eV程度であるため、有機EL素子の陽極としては仕事関数が十分ではないという問題があった。

本発明は、透明導電膜を、積層された少なくとも2層の透明導電性薄膜10, 20 からなり、最上層の前記透明導電性薄膜が、ガリウム、インジウム及び酸素からなる非晶質酸化物薄膜であり、ガリウムを全金属原子に対して49.1原子%以上65原子%以下含有し、かつ、仕事関数が5.1eV以上であり、 $100\Omega/\square$ 以下の表面抵抗を有する膜1とすること等によって、上記問題の解決を図ったものである。

明 細 書

透明導電膜及びそれを用いた透明導電性基材

技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネセンス(EL)素子などに用いられる透明導電膜およびそれを用いた透明導電性基材に関する。

背景技術

[0002] 透明導電膜は、高い導電性(例えば、 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 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、更に、自動車の窓ガラスや、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_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(ZnO)膜、錫がドーピングされた酸化インジウム(In_2O_3)膜などが広く利用されている。特に、錫がドーピングされた酸化インジウム膜、すなわち $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$ 系膜は、ITO(Indium Tin Oxide)膜と称され、低抵抗の透明導電膜が容易に得られることから、LCDをはじめとして、種々のデバイスに広く用いられている。

[0004] ITO膜は、有機EL素子の電極としても用いられている。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、通常、ガラス板等を用いた基板上に、透明陽極として、上記ITO膜を形成する構成が採用されている。陽極からは正孔が注入されるため、陽極の仕事関数は高いほうが好ましい。この場合、仕事関数として少なくとも4.4eV以上が必要であるが、5.0eV以上であることが好ましい。しかしながら、一般にITO膜の仕事関数は4.4eV程度であることが知られ、有機EL素子の陽極として用いるには仕事関数が十分でない。

[0005] 非特許文献1に記載されているように、通常は、ITO膜の表面に酸洗浄ならびにU

Vオゾン洗浄を施し、仕事関数を5.0eV程度まで増加させる必要がある。しかし、仕事関数は処理条件に対して非常に敏感であるため、その制御は難しい。また、一定時間の放置によって仕事関数が処理前の値に戻ってしまう場合があることも報告されている。

また、特許文献1には、陽極と陰極との間に有機発光層を含む有機層が挟持されてなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、陰極が、有機層に接する側から電子注入電極層、透明導電膜、抵抗率 $1 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ 以下の金属薄膜の順で積層されてなるとともに、陰極の外側に透明薄膜層が形成されている有機エレクトロルミネッセンス素子が提案されている。この透明薄膜層には、インジウム(In)、亜鉛(Zn)、酸素(O)からなる酸化物を用いた非晶質透明導電膜、いわゆるIZO膜が用いられている。

[0006] IZO膜は、比抵抗が低だけでなく、微結晶を含まない安定な非晶質膜であるため、有機ELの電極膜として有用である。しかし、IZO膜の仕事関数は4.8〜4.9eV程度であり、有機ELの陽極として用いるには十分高いとはいえない。ITO膜と同様に表面処理によって仕事関数を高めることが必要となっている。

以上のように、有機ELの陽極として有用な、仕事関数が高く、導電性の高い透明導電膜は未だなく、その開発が期待されている。

特許文献1:特開平7-182924号公報

非特許文献1:「透明導電膜の新展開II」、シーエムシー出版、第1版、P203

発明の開示

[0007] 本発明の目的は、低い表面抵抗と、高い仕事関数を兼ね備えた、透明導電性薄膜を積層してなる透明導電膜及びそれを用いた透明導電性基材を提供することにある。

[0008] 本発明者らは、Ga、In、およびOからなる非晶質酸化物膜であって、Gaを全金属原子に対して49.1原子%以上65原子%以下含有する透明導電膜は、有機ELの透明電極として用いるためには、未だ導電性が十分満足するまでには至っていないが、仕事関数が5.1eV以上と高いという特徴を有しており、この高い仕事関数を有する特徴を活かして、基板上に、少なくとも、2層以上の透明導電膜を順次積層した

積層膜を形成し、最上面の第1の透明導電膜が、ガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜で、ガリウムを全金属原子に対して49.1原子%以上65原子%以下含有する透明導電膜を用いることによって、仕事関数が5.1eV以上であり、積層膜の表面抵抗が $100\ \Omega/\square$ 以下である透明導電膜を得られることを見出し、本発明に至った。

- [0009] すなわち、本発明による透明導電膜は、基板上に、透明導電性薄膜を少なくとも2層以上積層してなる透明導電膜において、最上層の第1の透明導電性薄膜が、ガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜であって、ガリウムを全金属原子に対して49.1原子%以上65原子%以下含有し、かつ仕事関数が5.1eV以上であり、その表面抵抗が $100\ \Omega/\square$ 以下である。
- [0010] 本発明によれば、好ましくは、上記表面抵抗が $50\ \Omega/\square$ 以下である。
- [0011] 本発明によれば、上記第1の透明導電性薄膜より基板側にある他の透明導電性薄膜が、インジウム、錫および酸素からなる非晶質酸化物薄膜、インジウム、亜鉛および酸素からなる非晶質酸化物薄膜、インジウム、タングステンおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜、または、インジウム、タングステン、亜鉛および酸素からなる非晶質酸化物薄膜のいずれか1種以上からなる。
- [0012] 本発明によれば、上記第1の透明導電性薄膜の厚さが5nm以上であり、かつ積層された透明導電性薄膜の総膜厚が300nm以下である。
- [0013] 本発明によれば、上記第1の透明導電性薄膜の表面の算術平均高さ(Ra)が2.0nm以下である。
- [0014] 本発明による透明導電性基材は、ガラス板、石英板、片面若しくは両面がガスバリア膜で覆われている樹脂板若しくは樹脂フィルム、又は、内部にガスバリア膜が挿入されている樹脂板若しくは樹脂フィルムから選ばれた透明基板と、該透明基板の片面若しくは両面に形成された上記いずれかの透明導電膜を含んでいる。
- [0015] 本発明によれば、上記ガスバリア膜が、酸化シリコン膜、酸化窒化シリコン膜、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つである。
- [0016] 本発明によれば、上記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)、若しくはそれらの表面をアクリル系有機物で覆った積層構造体からなっている。

[0017] 本発明の透明導電膜は、基板上に、少なくとも2層以上の透明導電性薄膜を順次積層した積層膜からなり、最上層の透明導電性薄膜が、ガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜であり、ガリウムを全金属原子に対して49.1原子%以上65原子%以下含有する透明導電膜とすることによって、従来得られなかった、仕事関数が5.1eV以上であり、かつ、表面抵抗が $100\Omega/\square$ 以下の透明導電膜を得ることができる。

本発明の透明導電膜は、特に、有機EL素子等の陽極として用いた場合、正孔注入が行われやすくなる。その結果として、本発明の透明導電膜は、有機EL素子等の発光効率を向上させることができ、有用である。

[0018] また、本発明の透明導電性基材は、ガラス基板や石英基板だけでなく、耐熱性のない樹脂基板、さらにはフレキシブルな樹脂フィルム基板上に、必要に応じてガスバリア膜を形成した後、本発明の上記透明導電膜を形成することによって得られる。したがって、如何なるデバイスの形状や形態に対しても、樹脂フィルム基板を用いたフレキシブルな透明有機EL素子等の基材として利用することができ、工業的に極めて価値が高い。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は基材の上に透明導電膜を形成した透明導電性基材の基本的な構成を示す断面図である。

[図2]図2は基材の上にガスバリア膜を形成し、その上に透明導電膜を形成した透明導電性基材の基本的な構成を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0020] 本発明による透明導電膜は、基板上に、少なくとも2層以上の透明導電性薄膜が順次積層された積層膜からなり、最上層の透明導電性薄膜が、ガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜であって、ガリウムを全金属原子に対して49.1原子%以上65原子%以下含有し、かつ仕事関数が5.1eV以上であり、積層膜の表面抵抗が $100\Omega/\square$ 以下であることを特徴としている。ガリウム含有量が49.1原子

%未満では、仕事関数が低下してしまい、ガリウム含有量が65原子%を超えると、導電膜として十分な導電性が得られない。

- [0021] 上記積層膜の、最上層の透明導電性薄膜より基板側に積層されている他の透明導電性薄膜は、インジウム、錫および酸素からなる非晶質酸化物薄膜、インジウム、亜鉛および酸素からなる非晶質酸化物薄膜、インジウム、タングステンおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜、またはインジウム、タングステン、亜鉛および酸素からなる非晶質酸化物薄膜のいずれか1つ以上からなる薄膜であることが好ましい。
- [0022] 上記4種の透明導電性薄膜を室温で成膜することによって、 $10^{-4}\Omega\text{cm}$ 台の低比抵抗を示す非晶質薄膜を容易に得ることができる。特に、インジウム、亜鉛および酸素からなる非晶質酸化物薄膜、インジウム、タングステンおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜、ならびにインジウム、タングステン、亜鉛および酸素からなる非晶質酸化物薄膜は、微結晶がほとんど見られない、ほぼ完全な非晶質膜であるため、微結晶が存在することなどを原因とする表面の凹凸を嫌う有機ELの電極としては、なお好ましい。
- [0023] 上記積層膜において、最上層の透明導電性薄膜が、膜厚5nm以上50nm以下であり、かつ該積層膜の総膜厚が300nm以下であることが好ましい。最上層の透明導電性薄膜の膜厚が5nm未満の場合、安定して高い仕事関数が得られない。一方、その膜厚が50nmを超える場合、第1層(最上層)を第2層以降の透明導電性薄膜に積層した場合に、積層膜の総膜厚に占める最上層の膜厚の割合が高くなり、高抵抗化してしまう。また積層膜の総膜厚が300nmを越えると、第1層(最上層)を第2層以降の透明導電性薄膜に積層した場合、第2層以降の透明導電性薄膜が厚くなり過ぎて、着色が起り、十分な透過率が得られなくなってしまう。また、積層膜の総膜厚が100nm未満の場合、積層膜の表面抵抗が高くなってしまうため、100nm以上であることがより好ましい。
- [0024] また、第1層の透明導電性薄膜の表面の算術平均高さ(Ra)は、2.0nm以下であることが好ましい。さらに、この高さが1.0nm以下であるとさらに好ましい。第1層の透明導電性薄膜の表面の算術平均高さ(Ra)が、2.0nmを超えると、たとえば、有機ELの電極として用いた場合、電極の凸部でリークが起こるため、有機ELに多数のダークスポットが発生するなどの問題が起き好ましくない。

[0025] 本発明の透明導電性基材は、透明基板の表面に本発明の透明導電膜を形成することにより構成されている。

透明基板としては、ガラス板、石英板、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が用いられる。

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。

[0026] 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さらに良好となる。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た構成を得ることができる。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。

[0027] 上記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をアクリル系有機物で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。

[0028] ガスバリア膜は、酸化シリコン膜、酸化窒化シリコン(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つ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種類以上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、酸化シリコン膜、酸化窒化シリコン膜、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つのガスバリア膜と、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、前記透明導電膜を施した構成でもよい。

実施例

[0029] まず、本実施例の構成を、図1及び2を用いて説明する。

図1は、実施例1乃至6として用いた透明導電性基材の基本的な構成を示す断面図である。ガラス基板(コーニング社製7059基板)50上に順次積層された透明導電性薄膜20、およびガリウム、インジウムおよび酸素からなる透明導電性薄膜10で構成された積層構造の透明導電膜1を作製した。

透明導電膜10および20は、アネルバ社製特SPF-530Hスパッタリング装置を使用し、直流マグネトロンスパッタリング法にて成膜した。透明導電性薄膜10および20は、アルゴンと酸素の混合ガスを用い、ガス圧0.5Pa、酸素流量比1.5乃至2.5%の条件にて、出力200Wで、所定の膜厚になるよう時間調整して成膜した。

[0030] 図2は、実施例7として用いた透明導電性基材の基本的な構成を示す断面図である。厚さ200 μ mのPESフィルムからなる基板51上に、予め厚さ100nmの酸化窒化シリコン膜をガスバリア膜30として形成し、該ガスバリア膜30上に実施例1乃至6と同様の透明導電膜1を形成した。

得られた透明導電膜1の仕事関数を、大気中光電子分光装置(理研計器社製、AC-2)で測定した。膜の表面抵抗は、抵抗率計ロレスタEP(ダイアインストルメンツ社製MCP-T360型)による四探針法で測定した。膜の表面粗さは、原子間力顕微鏡(デジタルインストルメンツ社製、NS-III、D5000システム)で測定した。さらに、基板51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。

[0031] 実施例1乃至3は、透明導電膜20を、膜厚150nmの In_2O_3 -1wt% WO_3 非晶質膜とし、透明導電膜10を、膜厚10nmのガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質膜としてガリウム含有量を変化させた場合とした。また、実施例4-6は、透明導電性薄膜10を、膜厚10nm、ガリウム含有量を50原子%のガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質膜とし、透明導電性薄膜20を、膜厚150nmの In_2O_3 -10wt% SnO_2 非晶質膜、 In_2O_3 -10wt% ZnO 非晶質膜、および In_2O_3 -1wt% WO_3 -0.5wt% ZnO 非晶質膜の中から1つを選択して組み合わせた場合とした。

[0032] さらに、実施例7および8は、透明導電性薄膜10の膜厚を5nm、ガリウム含有量を50原子%とし、透明導電性薄膜20を膜厚150nmの In_2O_3 -1wt% WO_3 非晶質膜とした場合、および透明導電膜1と基材の間にガスバリア膜30を形成してある場合とした

。実施例1乃至8の透明導電膜1の仕事関数および表面抵抗値を表1に示す。

[0033] 表1

	透明導電膜10		透明導電膜20		膜評価			
	膜厚 [nm]	ガリウム含有量 [原子%]	膜厚 [nm]	膜組成	仕事関数 [eV]	表面抵抗 [Ω/\square]	算術平均高さ Ra [nm]	可視域平均透過率 [%]
実施例1	10	49.1	150	$\text{In}_2\text{O}_3\text{-1wt}\%\text{WO}_3$	5.19	24.3	0.74	83.8
実施例2	10	50	150	$\text{In}_2\text{O}_3\text{-1wt}\%\text{WO}_3$	5.34	21.5	0.76	83.6
実施例3	10	65	150	$\text{In}_2\text{O}_3\text{-1wt}\%\text{WO}_3$	5.33	24.9	0.76	83.5
実施例4	10	50	150	$\text{In}_2\text{O}_3\text{-10wt}\%\text{SnO}_2$	5.29	32.5	1.58	84.1
実施例5	10	50	150	$\text{In}_2\text{O}_3\text{-10wt}\%\text{ZnO}$	5.30	24.6	0.71	83.2
実施例6	10	50	150	$\text{In}_2\text{O}_3\text{-1wt}\%\text{WO}_3\text{-0.5wt}\%\text{ZnO}$	5.35	24.4	0.81	83.5
実施例7	5	50	150	$\text{In}_2\text{O}_3\text{-1wt}\%\text{WO}_3$	5.12	24.5	0.74	83.1
実施例8	10	50	290	$\text{In}_2\text{O}_3\text{-1wt}\%\text{WO}_3$	5.20	12.7	1.18	80.5
実施例9	10	50	150	$\text{In}_2\text{O}_3\text{-1wt}\%\text{WO}_3$	5.20	25.6	0.79	81.2

[0034] 実施例1乃至3

透明導電性薄膜10は、膜厚10nmのガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質膜とし、組成をそれぞれ全金属原子に対するガリウム含有量49.1、50および65原子%の3種類とした。透明導電性薄膜20は、膜厚150nmの $\text{In}_2\text{O}_3\text{-1wt}\%\text{WO}_3$ 非晶質膜とした。

実施例1乃至3からわかるように、透明導電性薄膜10のガリウム含有量を49.1乃至65原子%の範囲にすれば、仕事関数5.1eV以上、表面抵抗 $50\Omega/\square$ 以下の透明導電膜1が得られる。

[0035] 実施例4乃至6

透明導電性薄膜10は、膜厚10nmのガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質膜とし、組成を全金属原子に対するガリウム含有量50原子%の1種類のみとした。透明導電性薄膜20は、膜厚150nmの $\text{In}_2\text{O}_3\text{-10wt}\%\text{SnO}_2$ 非晶質膜、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-10wt}\%\text{ZnO}$ 非晶質膜、および $\text{In}_2\text{O}_3\text{-1wt}\%\text{WO}_3\text{-0.5wt}\%\text{ZnO}$ 非晶質膜の中から1種類の膜を選択した。

実施例4乃至6からわかるように、膜厚10nm、ガリウム含有量50原子%の透明導電性薄膜10と、膜厚150nmの透明導電性薄膜20を $\text{In}_2\text{O}_3\text{-10wt}\%\text{SnO}_2$ 非晶質膜、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-10wt}\%\text{ZnO}$ 非晶質膜、および $\text{In}_2\text{O}_3\text{-1wt}\%\text{WO}_3\text{-0.5wt}\%\text{ZnO}$ 非晶質膜の中から選択された1種類の膜を組み合わせた場合に、仕事関数5.1eV以上、表面抵抗 $50\Omega/\square$ 以下の透明導電膜1が得られる。

[0036] 実施例7

透明導電性薄膜10は、膜厚5nmのガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質膜とし、組成を全金属原子に対するガリウム含有量50原子%のみとした。透明導電性薄膜20は、膜厚150nmの $\text{In}_2\text{O}_3-1\text{wt}\%\text{WO}_3$ 非晶質膜とした。

実施例7からわかるように、透明導電性薄膜10が5nmまで薄くなった場合でも、仕事関数5.1eV以上、表面抵抗 $50\ \Omega/\square$ 以下の透明導電膜1が得られる。

[0037] 実施例8

透明導電性薄膜10は、膜厚10nmのガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質膜とし、組成を全金属原子に対するガリウム含有量50原子%のみとした。透明導電性薄膜20は、膜厚290nmの $\text{In}_2\text{O}_3-1\text{wt}\%\text{WO}_3$ 非晶質膜とした。

実施例8からわかるように、総膜厚が300nmまで厚くなった場合でも、仕事関数5.1eV以上、表面抵抗 $50\ \Omega/\square$ 以下の透明導電膜1が得られる。可視域の平均光透過率も80%を超えており、視覚レベルでも着色に問題はなかった。

[0038] 実施例9

厚さ $200\ \mu\text{m}$ のPESフィルム基板の上に、予め厚さ100nmの酸化窒化シリコン膜をガスバリア膜として形成し、該ガスバリア膜上に実施例2と同一構造の透明導電膜1を形成した。

実施例9から、基板にガスバリア膜30を予め形成した樹脂フィルムを用いた場合でも、仕事関数5.1eV以上、表面抵抗 $50\ \Omega/\square$ 以下の透明導電膜1が得られることがわかる。

[0039] 比較例1乃至5

実施例1乃至6と同様の構成の透明導電性基材を作製した。

比較例1乃至3を、透明導電性薄膜20を膜厚150nmの $\text{In}_2\text{O}_3-1\text{wt}\%\text{WO}_3$ の非晶質膜とし、膜厚10nmの透明導電性薄膜10のガリウム含有量を変化させた場合とした。比較例4及び5を、透明導電性薄膜10を膜厚3nm、ガリウム含有量50原子%とし、透明導電性薄膜20を膜厚150nmの $\text{In}_2\text{O}_3-1\text{wt}\%\text{WO}_3$ 非晶質膜とした場合、および透明導電性薄膜10を膜厚10nm、ガリウム含有量50原子%とし、透明導電性薄膜20を膜厚300nmの $\text{In}_2\text{O}_3-10\text{wt}\%\text{SnO}_2$ 非晶質膜とした場合とした。比較例1乃至5の透明導電膜1の仕事関数および表面抵抗値を表2に示す。

[0040] 表2

	透明導電膜10		透明導電膜20		膜評価			
	膜厚 [nm]	ガリウム含有量 [原子%]	膜厚 [nm]	膜組成	仕事関数 [eV]	表面抵抗 [Ω/\square]	表面粗さ R_a [nm]	可視域平均透過率 [%]
比較例1	10	30	150	$\text{In}_2\text{O}_3-1\text{wt}\%\text{WO}_3$	4.88	24.4	0.75	83.9
比較例2	10	45	150	$\text{In}_2\text{O}_3-1\text{wt}\%\text{WO}_3$	4.97	24.6	0.74	83.6
比較例3	10	70	150	$\text{In}_2\text{O}_3-1\text{wt}\%\text{WO}_3$	5.32	測定不可	0.71	83.2
比較例4	3	50	150	$\text{In}_2\text{O}_3-1\text{wt}\%\text{WO}_3$	4.96	24.5	0.77	83.1
比較例5	10	50	340	$\text{In}_2\text{O}_3-10\text{wt}\%\text{SnO}_2$	5.32	10.8	3.55	76.1

[0041] 比較例1乃至3においては、透明導電性薄膜10は、膜厚10nmのガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質膜とし、組成をそれぞれ全金属原子に対するガリウム含有量30、45および70原子%の3種類とした。透明導電性薄膜20は、膜厚150nmの $\text{In}_2\text{O}_3-1\text{wt}\%\text{WO}_3$ 非晶質膜とした。

比較例1乃至3からわかるように、透明導電性薄膜10のガリウム含有量を45原子%、さらには30原子%まで低下させると、仕事関数は5.0eVを下回るため、好ましくない。また比較例3からわかるように、透明導電膜10のガリウム含有量を70原子%まで高めると、導電性が失われるため、好ましくない。

[0042] 比較例4においては、透明導電性薄膜10は、膜厚5nmのガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質膜とし、組成を全金属原子に対するガリウム含有量50原子%のみとした。透明導電性薄膜20は、膜厚150nmの $\text{In}_2\text{O}_3-1\text{wt}\%\text{WO}_3$ 非晶質膜とした。

比較例4からわかるように、透明導電性薄膜10の膜厚を3nmまで薄くすると、仕事関数は5.0eVを下回るため、好ましくない。

[0043] 比較例5においては、透明導電性薄膜10は、膜厚50nmのガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質膜とし、組成を全金属原子に対するガリウム含有量50原子%のみとした。透明導電性薄膜20は、膜厚300nmの $\text{In}_2\text{O}_3-10\text{wt}\%\text{SnO}_2$ 非晶質膜とした。

比較例5からわかるように、透明導電性薄膜10の膜厚を50nm、透明導電性薄膜20の膜厚を300nm、すなわち積層膜の膜厚を350nmまで厚くした場合、5.1eV以上の仕事関数ならびに $50\Omega/\square$ を十分下回る良好な導電性を得ることができる。しかし、目視レベルでも膜の着色が認められ、透明性が損なわれていることから、有機

ELなどに用いる透明電極には好ましくない。

産業上の利用可能性

[0044] 本発明の透明導電膜は、特に、有機EL素子等の陽極として用いた場合、正孔注入が行われやすくなり、その結果、有機EL素子等の発光効率を向上させることができ、有用である。

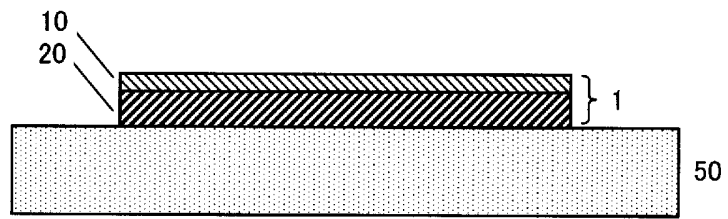
また、本発明の透明導電性基材は、ガラス基板や石英基板だけでなく、耐熱性のない樹脂基板、さらにはフレキシブルな樹脂フィルム基板上に、必要に応じてガスバリア膜を形成した後、本発明の上記透明導電膜を形成することによって得られる。したがって、如何なるデバイスの形状や形態に対しても、樹脂フィルム基板を用いたフレキシブルな透明有機EL素子等の基材として利用することができ、工業的に極めて価値が高い。

請求の範囲

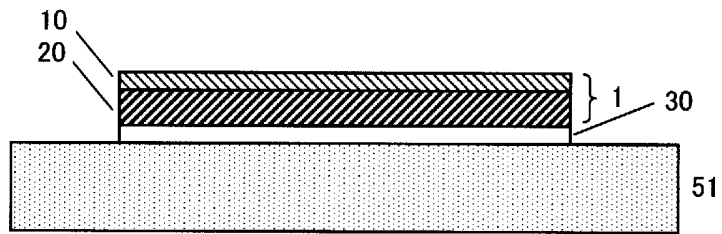
- [1] 積層された少なくとも2層の透明導電性薄膜からなり、最上層の前記透明導電性薄膜が、ガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜であり、ガリウムを全金属原子に対して49.1原子%以上65原子%以下含有し、かつ、仕事関数が5.1eV以上であり、100Ω/□以下の表面抵抗を有する透明導電膜。
- [2] 積層された少なくとも2層の透明導電性薄膜からなり、最上層の前記透明導電性薄膜が、ガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜であり、ガリウムを全金属原子に対して49.1原子%以上65原子%以下含有し、かつ、仕事関数が5.1eV以上であり、50Ω/□以下の表面抵抗を有する透明導電膜。
- [3] 最上層以外の前記透明導電性薄膜が、インジウム、錫および酸素からなる非晶質酸化物薄膜、インジウム、亜鉛および酸素からなる非晶質酸化物薄膜、インジウム、タングステンおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜、またはインジウム、タングステン、亜鉛および酸素からなる非晶質酸化物薄膜のいずれか1つ以上からなる請求項1または2に記載の透明導電膜。
- [4] 最上層の前記透明導電性薄膜の膜厚が5nm以上であり、かつ、前記透明導電膜の総膜厚が300nm以下である請求項1乃至3のいずれかに記載の透明導電膜。
- [5] 最上層の前記透明導電性薄膜の表面の算術平均高さ(Ra)が2.0nm以下である請求項1乃至4のいずれかに記載の透明導電膜。
- [6] 透明基板と、前記透明基板の片面若しくは両面上に形成された請求項1乃至5のいずれかに記載の透明導電膜とを含み、前記透明基板が、ガラス板、石英板、片面若しくは両面がガスバリア膜で覆われた樹脂板若しくは樹脂フィルム、または、内部にガスバリア膜が挿入されている樹脂板若しくは樹脂フィルムのいずれかである透明導電性基材。
- [7] 前記ガスバリア膜が、酸化シリコン膜、酸化窒化シリコン膜、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つである請求項6に記載の透明導電性基材。
- [8] 前記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、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート、若しくはこれらの表面をアクリル系有機物で覆つ

た積層構造体からなっている請求項6に記載の透明導電性基材。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01B5/14, B32B9/00, C03C17/245, C23C14/08, 14/34, G02F1/1333, 1/1343, H05B33/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01B5/14, B32B9/00, C03C17/245, C23C14/08, 14/34, G02F1/1333, 1/1343, H05B33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Tadatsugu Minami, Toshihiro Miyata, Takashi Yamamoto, "Work function of transparent conducting multicomponent oxide thin films prepared by magnetron sputtering", Surface and Coatings Technology, Vols. 108 to 109, Nos. 1 to 3, 10 October, 1998 (10.10.98), pages 583 to 587	1-8
A	JP 11-297478 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 29 October, 1999 (29.10.99), & WO 99/53727 A1 & EP 0993236 A1 & US 6379824 B1	1-8
A	JP 2000-48966 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 18 February, 2000 (18.02.00), (Family: none)	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
08 April, 2005 (08.04.05)

Date of mailing of the international search report
26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019595

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-223276 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 11 August, 2000 (11.08.00), (Family: none)	1-8
A	JP 2003-100154 A (Tosoh Corp. & Jiomatekku Kabushiki Kaisha), 04 April, 2003 (04.04.03), (Family: none)	1-8

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl.⁷ H01B5/14, B32B9/00, C03C17/245, C23C14/08, 14/34, G02F1/1333, 1/1343, H05B33/28</p>											
<p>B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl.⁷ H01B5/14, B32B9/00, C03C17/245, C23C14/08, 14/34, G02F1/1333, 1/1343, H05B33/28</p>											
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>		日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年		
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2005年										
日本国実用新案登録公報	1996-2005年										
日本国登録実用新案公報	1994-2005年										
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JICST ファイル (JOIS)</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>Tadatsugu Minami, Toshihiro Miyata, Takashi Yamamoto, "Work function of transparent conducting multicomponent oxide thin films prepared by magnetron sputtering", Surface and Coatings Technology, Volumes 108-109, Nos. 1-3, 1998. 10. 10, p. 583-587</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 11-297478 A (出光興産株式会社) 1999. 10. 29 & WO 99/53727 A1 & EP 0993236 A1 & US 6379824 B1</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>		引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	A	Tadatsugu Minami, Toshihiro Miyata, Takashi Yamamoto, "Work function of transparent conducting multicomponent oxide thin films prepared by magnetron sputtering", Surface and Coatings Technology, Volumes 108-109, Nos. 1-3, 1998. 10. 10, p. 583-587	1-8	A	JP 11-297478 A (出光興産株式会社) 1999. 10. 29 & WO 99/53727 A1 & EP 0993236 A1 & US 6379824 B1	1-8	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
A	Tadatsugu Minami, Toshihiro Miyata, Takashi Yamamoto, "Work function of transparent conducting multicomponent oxide thin films prepared by magnetron sputtering", Surface and Coatings Technology, Volumes 108-109, Nos. 1-3, 1998. 10. 10, p. 583-587	1-8									
A	JP 11-297478 A (出光興産株式会社) 1999. 10. 29 & WO 99/53727 A1 & EP 0993236 A1 & US 6379824 B1	1-8									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>		「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの										
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの										
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの										
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献										
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
<p>国際調査を完了した日 08. 04. 2005</p>	<p>国際調査報告の発送日 26. 04. 2005</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<table border="1"> <tr> <td>特許庁審査官 (権限のある職員)</td> <td>4 X</td> <td>8 4 1 4</td> </tr> <tr> <td>小川 進</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 X	8 4 1 4	小川 進			電話番号 03-3581-1101 内線 3477			
特許庁審査官 (権限のある職員)	4 X	8 4 1 4									
小川 進											
電話番号 03-3581-1101 内線 3477											

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-48966 A (出光興産株式会社) 2000.02.18 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-223276 A (出光興産株式会社) 2000.08.11 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2003-100154 A (東ソー株式会社&ジオマテック株式会社) 2003.04.04 (ファミリーなし)	1-8