



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1938791 B

(45) 授权公告日 2010. 12. 29

(21) 申请号 200580010515. 9

C23C 16/40 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 09. 13

B23B 9/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

265528/2004 2004. 09. 13 JP

252788/2005 2005. 08. 31 JP

(56) 对比文件

JP 特开平 9-291356 A, 1997. 11. 11, 说明书第 0030-0033.

JP 特开平 9-259640 A, 1997. 10. 03, 权利要求 1.

JP 特开平 11-262968 A, 1999. 09. 28, 全文.

CN 1112878 A, 1995. 12. 06, 说明书第 12 页第 4-10 行.

CN 1031241 A, 1989. 02. 22, 全文.

JP 特开平 9-318933 A, 1997. 12. 12, 说明书第 0011-0018 段.

JP 特开 2004-127719 A, 2004. 04. 22, 说明书第 0003、0008、0012-0014 段, 附图 1-5.

JP 特开 2004-139928 A, 2004. 05. 13, 说明书第 0010-0012 段.

JP 特开 2000-106034 A, 2000. 04. 11, 说明书第 0001、0020、0026、0027 段、说明书第 0026-0032 段, 图 3-6.

JP 特开平 10-190030 A, 1998. 07. 21, 全文.

审查员 庄惠敏

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2006. 09. 29

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/JP2005/016808 2005. 09. 13

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/030762 JA 2006. 03. 23

(73) 专利权人 住友金属矿山株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 中山德行 阿部能之

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所 (普通合伙) 11277

代理人 刘新宇

(51) Int. Cl.

H01B 5/14 (2006. 01)

B32B 15/04 (2006. 01)

H01B 13/00 (2006. 01)

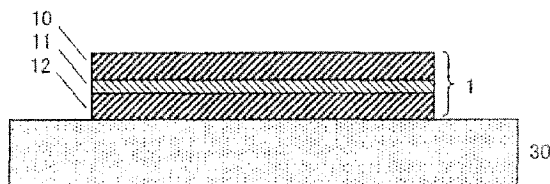
权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 3 页

(54) 发明名称

透明导电膜及其制造方法、以及透明导电性基材、发光装置

(57) 摘要

本发明提供新的透明导电性薄膜叠层膜, 其不仅在可见光区的透射率高、且具有低的表面电阻 (6 ~ 500 Ω / □), 而且在波长 380 ~ 400nm 的可见光短波长区或更短波长的 300 ~ 380nm 的近紫外区也兼具高的光透射率。金属薄膜 11 的表面被透明氧化物薄膜 10、12 覆盖的叠层结构的透明导电膜。透明氧化物薄膜 10、12 是主要由镓、铟和氧构成的非晶质氧化物薄膜、或者是主要由镓和氧构成的非晶质氧化物薄膜, 透明氧化物薄膜 10、12 中所含的镓的比例相对于全部金属原子为 35 原子%以上 100 原子%以下。



1. 一种透明导电膜,是金属薄膜的表面被透明氧化物薄膜覆盖的叠层结构的透明导电膜,其特征在于,该透明氧化物薄膜是主要由镓、铟和氧构成的非晶质氧化物薄膜,该透明氧化物薄膜中所含的镓的比例相对于全部金属原子为 62 原子%以上 98 原子%以下,

所述金属薄膜由具有选自银、金、铂、钯、铯、铷、铊、铟、钇、钕、铜、铝中的一种以上元素作为主要成分的单层构成,或者由不同组成的二种以上该单层膜的叠层构成,所述金属薄膜的厚度为 1nm 以上 20nm 以下,

该透明导电膜自身在波长 380nm 的光透射率为 80%以上,在波长 320nm 的光透射率为 62%以上,在波长 300nm 的光透射率为 56%以上。

2. 一种透明导电膜,是以透明氧化物薄膜夹持金属薄膜的 3 层结构的透明导电膜,其特征在于,该透明氧化物薄膜是主要由镓、铟和氧构成的非晶质氧化物薄膜,该透明氧化物薄膜中所含的镓的比例相对于全部金属原子为 62 原子%以上 98 原子%以下,

所述金属薄膜由具有选自银、金、铂、钯、铯、铷、铊、铟、钇、钕、铜、铝中的一种以上元素作为主要成分的单层构成,或者由不同组成的二种以上该单层膜的叠层构成,所述金属薄膜的厚度为 1nm 以上 20nm 以下,

该透明导电膜自身在波长 380nm 的光透射率为 80%以上,在波长 320nm 的光透射率为 62%以上,在波长 300nm 的光透射率为 56%以上。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的透明导电膜,其特征在于,所述金属薄膜是以银为主要成分、并以 0.1 原子%以上 4.0 原子%以下的比例含有金的银合金。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的透明导电膜,其特征在于,所述金属薄膜是以银为主要成分、并以 0.1 原子%以上 2.5 原子%以下的比例含有金、以 0.1 原子%以上 1.0 原子%以下的比例含有铜的银合金。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的透明导电膜,其特征在于,所述金属薄膜是镍与金的叠层膜。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的透明导电膜,其特征在于,所述金属薄膜的厚度为 5nm 以上 20nm 以下。

7. 根据权利要求 2 所述的透明导电膜,其特征在于,该金属薄膜含有 96 原子%以上的银、金、铂、钯、铯、铷、铊、铟、钇、钕中的任一种金属元素。

8. 根据权利要求 7 所述的透明导电膜,其特征在于,所述金属薄膜是含有 0.1 原子%以上 4.0 原子%以下的金的银合金。

9. 根据权利要求 7 所述的透明导电膜,其特征在于,所述金属薄膜是含有 0.1 原子%以上 2.5 原子%以下的金、并且含有 0.1 原子%以上 1.0 原子%以下的铜的银合金。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的透明导电膜,其特征在于,表面电阻为 $20 \Omega / \square$ 以下。

11. 一种透明导电性基材,其特征在于,是在透明基板的单面或两面形成权利要求 1 ~ 10 任一项所述的透明导电膜而成的透明导电性基材,所述透明基板选自玻璃板、石英板、单面或两面被阻气膜覆盖着的树脂板或树脂薄膜、或者在内部插入有阻气膜的树脂板或树脂薄膜。

12. 根据权利要求 11 所述的透明导电性基材,其特征在于,所述阻气膜是选自氧化硅膜、氮氧化硅膜、铝酸镁膜、氧化锡系膜以及类金刚石碳膜中的至少一种。

13. 根据权利要求 11 所述的透明导电性基材,其特征在于,所述树脂板或树脂薄膜的

材质为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚醚砜、聚芳酯、聚碳酸酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、或者以丙烯酸系有机物覆盖这些材料的表面而成的叠层结构。

14. 根据权利要求 11 ~ 13 任一项所述的透明导电性基材,其特征在于,该透明导电性基材的波长 380nm 的光透射率为 70%以上。

15. 根据权利要求 11 ~ 13 任一项所述的透明导电性基材,其特征在于,该透明导电性基材的波长 320nm 的光透射率为 65%以上。

16. 根据权利要求 11 ~ 13 任一项所述的透明导电性基材,其特征在于,该透明导电性基材的波长 300nm 的光透射率为 60%以上。

17. 根据权利要求 11 ~ 13 任一项所述的透明导电性基材,其特征在于,表面电阻为 $20 \Omega / \square$ 以下。

18. 一种透明导电膜的制造方法,其特征在于,使用主要由镓和铟构成、且镓的比例相对于全部金属原子为 62 原子%以上 98 原子%以下的氧化物烧结体作为原料,通过溅射法,使用氩和氧的混合气体作为溅射气体,总气体压力为 0.2 ~ 0.8Pa、氧的混合量为 0 ~ 5.5%,获得权利要求 1 或 2 所述的叠层结构的透明导电膜中所使用的非晶质氧化物薄膜。

19. 将权利要求 1 或 2 所述的透明导电膜用于透明电极的发光装置。

透明导电膜及其制造方法、以及透明导电性基材、发光装置

技术领域

[0001] 本发明涉及对具有蓝色发光或近紫外发光功能的发光材料或发光装置、将太阳光转换为电力的太阳能电池的透明电极有用的、从近紫外区到可见光区的透射率高、低电阻的透明导电膜材料,特别是作为重视蓝色显色的次世代液晶显示器(LCD)元件、有机或无机电致发光(electro-luminescence, EL)元件等广范围的显示装置、或蓝色或近紫外的发光二极管(LED)元件等的透明电极所使用的透明导电膜以及使用其的透明导电性基材与发光装置。

背景技术

[0002] 透明导电膜由于具有高的导电性(例如 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以下的电阻率)和在可见光区的高的透射率,除可以用作太阳能电池、液晶显示元件、其它各种受光元件等的电极外,也可作为用于汽车的窗玻璃、建筑物的窗玻璃等的热反射膜、各种防带电膜、冷藏柜等的防雾用的透明发热体使用。

[0003] 透明导电膜中广泛使用掺杂了铟或氟的氧化锡(SnO_2)膜、掺杂了铝或镓的氧化锌(ZnO)膜、掺杂了锡的氧化铟(In_2O_3)膜。特别是掺杂了锡的氧化铟膜即 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$ 系膜,被称作ITO(氧化铟锡)膜,由于容易获得低电阻的透明导电膜,因此是被广泛应用于以LCD为首的各种装置中的最主流的材料。ITO膜是在室温下通过溅射法在基板上成膜,可以得到膜厚200nm、表面电阻 $25 \Omega / \square$ 左右(电阻率约 $5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$)的导电膜。

[0004] 另一方面,提出了与单独的ITO膜不同的透明导电膜,即通过层叠透明氧化物薄膜与金属薄膜而构成的透明导电膜。例如,在专利文献1中提出了一种透明导电膜,其特征在于,以透明氧化物薄膜夹持厚度为 $5 \sim 20 \text{ nm}$ 的银系合金薄膜的3层结构的透明导电膜,其中,所述透明氧化物薄膜是由含一种以上容易与银固溶的的金属的氧化物的第1基材以及含一种以上难以与银固溶的的金属的氧化物的第2基材所形成的混合氧化物,并且银系合金薄膜是至少含金的银合金,并且进一步提出其特征在在于在所述透明氧化物中所含有的第1基材是铟,第2基材是铈(有时记做 In-Ce-O 膜、 ICO 膜)。

[0005] 通常,在室温下成膜的膜厚100nm左右的ITO膜的表面电阻为 $50 \Omega / \square$ 左右,相对于此,膜厚 $50 \sim 100 \text{ nm}$ 的上述叠层膜的表面电阻与银系合金薄膜的膜厚有关,但有可能成为 $10 \Omega / \square$ 以下,根据情况也可能为 $5 \Omega / \square$ 以下。

[0006] 近年来,具有蓝色发光或近紫外发光(例如, $300 \sim 400 \text{ nm}$)功能的发光材料或发光装置(例如LED、激光、有机或无机EL)、将太阳光转换为电力的太阳能电池在社会上开始广泛普及(关于近紫外LED,参照非专利文献1和非专利文献2)。这些电子装置中,透明电极也是必不可少的。

[0007] 专利文献1:日本特开平9-176837号公报

[0008] 专利文献2:日本特开平7-182924号公报

[0009] 专利文献3:日本特开平9-259640号公报

[0010] 非专利文献1:应用物理,第68卷(1999年),第2号,pp.152~155

[0011] 非专利文献 2:SEI Technical Review,2004 年 9 月号(第 165 号)、pp.75 ~ 78

发明内容

[0012] 发明要解决的课题

[0013] 在以往的重视 400 ~ 800nm 的可见光的发光装置或太阳能电池中,将 ITO、ZnO 系、SnO₂ 系材料用于透明电极。但是,这些现有材料尽管在 400 ~ 800nm 的可见光区的透射率优异,但对于 380nm 附近的蓝色光及更短波长的近紫外光,由于吸收而无法充分透射。

[0014] 另外,在上述 ITO 膜的情形中,在波长 380 ~ 400nm 左右的可见光的短波长区(可见光短波长区)或更短波长的近紫外区(例如,300 ~ 380nm),也存在因吸收而光透射率低的缺点。

[0015] 即使是通过以 ITO 膜层叠银系薄膜的三层结构或如专利文献 1 给出的以 ITO 膜层叠银系薄膜的三层结构得到的低电阻透明导电膜,也同样在波长 400nm 以下的透射率小。

[0016] 由此,这些现有材料不能用于具有蓝色发光或近紫外发光功能的发光材料或发光装置、将太阳光转换为电力的太阳能电池的透明电极。特别是当透明电极的膜厚变厚时,发光装置的发光效率显著降低。另外,无法将太阳光中的近紫外光取入太阳能电池内。在作为有机 EL 元件等自发光型元件用的电极使用时、或作为无背光而利用自然光的彩色电子纸的液晶驱动用电极使用时,若将上述现有材料用于透明电极,则由于可见光短波长区的发光效率很低而不优选。另外,在作为蓝色或近紫外的 LED 或利用激光的装置的电极使用时,也由于在作为使用波长的可见光短波长区或更短波长的近紫外区的光透射率低而不优选。

[0017] 由此,期待开发不仅表面电阻低、而且在可见光短波长区或近紫外区也显示出高的光透射率的叠层结构的透明导电膜。

[0018] 专利文献 2 中记载了少量掺杂如四价原子这样的异价掺杂剂的镓·铟氧化物(GaInO₃),其透明性增加、折射率匹配被改善,可以实现与以往使用的宽禁带半导体同等程度的电导率。

[0019] 在专利文献 3 中,作为在与现有已知的 GaInO₃ 非常不同的组成范围下具有比 GaInO₃ 或 In₂O₃ 更高的导电性、即具有更低的电阻率与优异的光学特性的透明导电膜,提出了在以 Ga₂O₃-In₂O₃ 表示的拟 2 元体系中,含有 15 ~ 49 原子%的以 Ga/(Ga+In) 表示的 Ga 量的透明导电膜。该薄膜是非晶质的、或是由 GaInO₃、GaInO₃ 和 In₂O₃、GaInO₃ 和 Ga₂O₃ 等的混合相构成的微晶质,由氧空位或填隙原子等本征晶格缺陷所导致的内因性施主、或 III 族元素的一部分被 IV 族元素置换、以及 VI 族元素的一部分被 VII 族元素置换的外因性施主的导入所导致高的载体生成成为可能,其结果,可以实现 GaInO₃ 或 In₂O₃ 无法得到的低的电阻率。

[0020] 但是,这些膜基本上是结晶质的薄膜,为了得到充分的特性,必须在高温下成膜。因此,不能将聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚碳酸酯(PC)等通常的树脂薄膜用作基板,存在用途受到限制的问题。另外,存在在制造工序中对构成装置的其它部件带来热影响的问题。

[0021] 另一方面,本发明者在日本专利特愿 2004-54816 号等中提出了如下非晶质透明导电膜,其特征在于,由 Ga、In 和 O 组成、且相对于全部金属原子含有 35 原子%以上 45 原

子%以下的 Ga,在可见光短波长区显示出高的光透射率。该非晶质透明导电膜由于可以在室温下成膜,因此可以排除加热导致的对基板种类的制约和制造工序中的热的影响,在工业上极为有利。但是,该非晶质透明导电膜若要作为显示装置的透明电极来使用,还未达到导电性充分满足的程度。另外,在超出该非晶质透明导电膜的 Ga 量的上限、即相对于全部金属原子含有超过 45 原子%的 Ga 时,尽管可以在可见光的更短波长区得到高的光透射率,但另一方面存在导电性降低的问题。因此,期待改善非晶质透明导电膜的导电性,以发挥其在可见光短波长区具有高光透射率的特点,不仅可以用作有机 EL 元件或 LED 元件的透明电极,还可用作具有蓝色发光或近紫外发光功能的发光材料或发光装置、将太阳光转换为电力的太阳能电池的透明电极。

[0022] 本发明是为了解决上述问题而进行的,其目的在于提供如下的新的透明导电性薄膜叠层膜:不仅可见光区的透射率高、且具有低的表面电阻(6 ~ 500 Ω/\square),而且在波长 380 ~ 400nm 的可见光短波长区或更短波长的 300 ~ 380nm 的近紫外区也兼具高的光透射率。

[0023] 解决课题的手段

[0024] 发明者们为了达成上述目的,着眼于金属薄膜的表面被透明氧化物薄膜覆盖的叠层结构的透明导电膜,该透明氧化物薄膜是主要由镓、铟和氧构成的非晶质氧化物薄膜、或者是主要由镓和氧构成的非晶质氧化物薄膜,该透明氧化物薄膜中所包含的镓的比例相对于全部金属原子为 35 原子%以上 100 原子%以下,从而得以解决上述课题,完成了本发明。

[0025] 即,本发明的第 1 发明的透明导电膜具有以透明氧化物薄膜覆盖金属薄膜的表面的叠层结构,其特征在于,该透明氧化物薄膜是主要由镓、铟和氧构成的非晶质氧化物薄膜、或者是主要由镓和氧构成的非晶质氧化物薄膜,该透明氧化物薄膜中所包含的镓的比例相对于全部金属原子为 35 原子%以上 100 原子%以下。

[0026] 本发明的第 2 发明的透明导电膜具有以透明氧化物薄膜夹持金属薄膜的 3 层结构,其特征在于,该透明氧化物薄膜是主要由镓、铟和氧构成的非晶质氧化物薄膜、或者是主要由镓和氧构成的非晶质氧化物薄膜,该透明氧化物薄膜中所包含的镓的比例相对于全部金属原子为 35 原子%以上 100 原子%以下。

[0027] 本发明的第 3 发明的透明导电膜,其特征在于,上述金属薄膜优选由以选自银、金、铂、钯、铯、铷、铯、铊、钕、镍、铜、铝中的一种以上元素作为主要成分的单层构成,或者由不同组成的两种以上该单层膜的叠层构成。

[0028] 本发明的第 4 发明的透明导电膜,其特征在于,上述金属薄膜优选是以银为主要成分、并以 0.1 原子%以上 4.0 原子%以下的比例含有金的银合金。

[0029] 本发明的第 5 发明的透明导电膜,其特征在于,上述金属薄膜优选是以银为主要成分、并以 0.1 原子%以上 2.5 原子%以下的比例含有金、并且以 0.1 原子%以上 1.0 原子%以下的比例含有铜的银合金。

[0030] 本发明的第 6 发明的透明导电膜,其特征在于,上述金属薄膜优选是镍和金的叠层膜。

[0031] 本发明的第 7 发明的透明导电膜,其特征在于,上述金属薄膜的厚度优选 1nm 以上 20nm 以下。

[0032] 本发明的第 8 发明的透明导电膜,其特征在于,上述金属薄膜的厚度优选 5nm 以上

20nm 以下。

[0033] 本发明的第 9 发明是,在上述第 2 发明的 3 层结构的透明导电膜中,其特征在于,金属薄膜的厚度为 1nm 以上 20nm 以下,该金属薄膜含有 96 原子%以上的选自银、金、铂、钯、铯、铷、钇、钕、钐中的任一种金属元素。

[0034] 本发明的第 10 发明的透明导电膜,其特征在于,上述金属薄膜优选是含有 0.1 原子%以上 4.0 原子%以下的金的银合金。

[0035] 本发明的第 11 发明的透明导电膜,其特征在于,上述金属薄膜优选是含有 0.1 原子%以上 2.5 原子%以下的金、并且含有 0.1 原子%以上 1.0 原子%以下的铜的银合金。

[0036] 本发明的第 12 发明的透明导电膜,其特征在于,膜自身在波长 380nm 的光透射率优选 80%以上。

[0037] 本发明的第 13 发明的透明导电膜,其特征在于,膜自身在波长 320nm 的光透射率优选 62%以上。

[0038] 本发明的第 14 发明的透明导电膜,其特征在于,膜自身在波长 300nm 的光透射率优选 56%以上。

[0039] 本发明的第 15 发明的透明导电膜,其特征在于,表面电阻优选 $20 \Omega / \square$ 以下。

[0040] 本发明的第 16 发明的透明导电性基材,其特征在于,通过在透明基板的单面或两面形成上述第 1 ~ 15 的任一发明的透明导电膜而得到透明导电性基材,所述透明基板选自玻璃板、石英板、单面或两面被阻气膜覆盖的树脂板或树脂薄膜、或内部插入有阻气膜的树脂板或树脂薄膜中。

[0041] 本发明的第 17 发明的透明导电性基材,其特征在于,上述阻气膜优选为选自氧化硅膜、氮氧化硅膜、铝酸镁膜、氧化锡系膜以及类金刚石碳膜中的至少一种。

[0042] 本发明的第 18 发明的透明导电性基材,其特征在于,上述树脂板或树脂薄膜的材质优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚醚砜 (PES)、聚芳酯 (PAR)、聚碳酸酯 (PC)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN)、或者以丙烯酸系有机物覆盖这些材料的表面的叠层结构。

[0043] 本发明的第 19 发明的透明导电性基材,其特征在于,优选波长 380nm 的光透射率为 70%以上。

[0044] 本发明的第 20 发明的透明导电性基材,其特征在于,优选波长 320nm 的光透射率为 65%以上。

[0045] 本发明的第 21 发明的透明导电性基材,其特征在于,优选波长 300nm 的光透射率为 60%以上。

[0046] 本发明的第 22 发明的透明导电性基材,其特征在于,优选表面电阻为 $20 \Omega / \square$ 以下。

[0047] 本发明的第 23 发明的透明导电膜的制造方法,其特征在于,使用主要由镓和铟构成、且所含有的镓的比例相对于全部金属原子为 35 原子%以上 100 原子%的氧化物烧结体作为原料,采用溅射法,使用氩和氧的混合气体作为溅射气体、总气体压力为 0.2 ~ 0.8 Pa、氧的混合量为 0 ~ 5.5%,获得上述第 1 或第 2 发明的叠层结构的透明导电膜中所使用的非晶质氧化物薄膜。

[0048] 本发明的第 24 发明的发光装置,其特征在于,将上述第 1 ~ 15 的任一发明的透明导电膜用于透明电极。

[0049] 发明的效果

[0050] 根据本发明,可以获得表面电阻为 $6 \sim 500 \Omega/\square$ 、在波长 $380 \sim 400\text{nm}$ 的可见光短波长区的透射率为 80% 以上的、以往不能得到的透明导电膜。另外,通过对膜的组成进行最优化,可以实现表面电阻为 $6 \sim 500 \Omega/\square$ 、并且膜自身在 320nm 的透射率为 62% 以上、或者膜自身在 300nm 的透射率为 56% 以上的近紫外区的透射性高的透明导电膜。

[0051] 并且,本发明的透明导电膜采用作为工业上广泛使用的薄膜制造法的溅射法或电子束蒸镀法,具有在低温基板(室温 $\sim 100^\circ\text{C}$)上也可以制造的优点。

[0052] 另外,本发明的透明导电膜尤其在作为有机 EL 元件等自发光型的元件用的电极使用时,可以提高可见光短波长区的光的提取效率。另外,用作蓝色或近紫外的 LED、或利用激光或利用有机或无机 EL 的装置的电极时,在使用波长的可见光短波长区或近紫外区也可得到高的光透射率,因此是有用的。

[0053] 进一步,也可用于将近紫外的太阳光转换为电力的转化效率高的太阳能电池的透明电极,因此本发明在工业上极为有用。

[0054] 另外,本发明的透明导电性基材,不仅在玻璃基板或石英基板上、也可在没有耐热性的树脂基板上、进一步在挠性的树脂薄膜基板上根据需要形成阻气膜,并形成本发明的上述透明导电膜而得到。因此,不挑选装置的形状或形态,可以作为使用树脂薄膜基板的挠性显示装置,例如,透明有机 EL 元件、无机 EL 元件、或 LCD、电子纸用的基材广泛使用,工业价值极高。

附图说明

[0055] [图 1] 图 1 是表示在基材上形成透明导电膜的透明导电性基材的基本结构的截面图。

[0056] [图 2] 图 2 是表示在基材上形成阻气膜、并在该阻气膜上形成透明导电膜的透明导电性基材的基本结构的截面图。

[0057] [图 3] 图 3 是表示在基材上形成透明导电膜的透明导电性基材的基本结构的截面图。

[0058] [图 4] 图 4 是表示在基材上形成透明导电膜的透明导电性基材的基本结构的截面图。

[0059] [图 5] 图 5 是表示有机 EL 元件的基本结构的截面图。

[0060] [图 6] 图 6 是表示将本发明的透明导电膜用于阴极的有机 EL 元件的基本结构的截面图。

[0061] [图 7] 图 7 是表示将本发明的透明导电膜用于阴极的有机 EL 元件的基本结构的截面图。

[0062] [图 8] 图 8 是表示将本发明的透明导电膜用于阳极的有机 EL 元件的基本的 2 种结构 (a)、(b) 的截面图。

[0063] [图 9] 图 9 是表示将本发明的透明导电膜用于阳极的有机 EL 元件的基本结构的截面图。

[0064] [图 10] 图 10 是表示将本发明的透明导电膜用于阳极的有机 EL 元件的基本结构的截面图。

具体实施方式

[0065] 本发明的透明导电膜是金属薄膜的表面被透明氧化物薄膜覆盖的叠层结构的透明导电膜,其中,该透明氧化物薄膜是主要由 镓、铟和氧构成的非晶质氧化物薄膜,或者是主要由镓和氧构成的非晶质氧化物薄膜,该透明氧化物薄膜中所包含的镓的比例相对于全部金属原子为 35 原子%以上 100 原子%以下。

[0066] 另外,在以透明氧化物薄膜夹持金属薄膜的 3 层结构的透明导电膜中,其特征不在于,该透明氧化物薄膜是主要由镓、铟和氧构成的非晶质氧化物薄膜,该透明氧化物薄膜中所包含的的镓的比例相对于全部金属原子为 35 原子%以上 100 原子%以下。

[0067] 具体地,如图 3 所示,在具有金属薄膜 14 的表面被透明氧化物薄膜 10 覆盖的叠层结构的透明导电膜 1 中,其特征不在于,所述金属薄膜 14 是由以选自银、金、铂、钯、铯、铷、铟、钇、钕、镍、铜、铝中的 1 种金属元素作为主要成分的单层构成、或者是由不同组成的二种以上该单层膜的叠层构成的透明导电膜,并且,所述透明氧化物薄膜 10 是主要由镓、铟和氧构成的非晶质氧化物薄膜、或者是主要由镓和氧构成的非晶质氧化物薄膜,在该氧化物薄膜中,相对于全部金属原子含有 35 原子%以上 100 原子%以下的镓。

[0068] 另外,本发明的透明导电膜,在具有如图 1 所示的金属薄膜 11 被透明氧化物薄膜 10、12 夹持的叠层结构的透明导电膜 1 中,其特征不在于,所述金属薄膜 11 具有选自银、金、铂、钯、铯、铷、铟、钇、钕、镍、铜、铝中的 1 种金属元素作为主要成分,并且,所述透明氧化物薄膜 10、12 是主要由镓、铟和氧构成的非晶质氧化物薄膜、或者是由镓和氧构成的非晶质氧化物薄膜,在该氧化物薄膜中,相对于全部金属原子含有 35 原子%以上 100 原子%以下的镓。

[0069] 上述金属薄膜 11、14 优选具有高的导电性(电阻率不到 $100 \mu \Omega \text{ cm}$),具体地,优选具有选自银、金、铂、钯、铯、铷、铟、钇、钕、镍、铜、铝中的 1 种金属元素作为主要成分,可以是 1 层的或者是不同组成的 2 层以上的叠层体(例如,图 4 的 14)。

[0070] 在上述元素群中,银显示出最低的电阻率,并且在可见光区、尤其在 380 ~ 400nm 的短波长一侧的光透射率也高。但耐腐蚀性较之金或铂等差。在需要高耐腐蚀性的用途中使用银时,合金化是有效的,含有 0.1 原子%以上 4.0 原子%以下的银以外的 1 种以上元素是有效的。

[0071] 作为银以外的添加元素,优选金。金的添加量优选为 0.1 原子%以上 4.0 原子%以下。金的添加量不到 0.1 原子%时,耐腐蚀性差,故不优选。另一方面,添加超过 4.0 原子%的金时,会产生导电性以及可见光波长区的光透射率受损的问题。另外,也可以在添加金的同时还添加铜。此时,从与上述同样的理由出发,优选含有 0.1 原子%以上 2.5 原子%以下的金、0.1 原子%以上 1.0 原子%以下的铜。另外,作为上述金属薄膜,还优选镍和金的叠层膜。

[0072] 上述金属薄膜的厚度优选 1nm 以上 20nm 以下。进一步优选 5nm 以上 20nm 以下。厚度不到 1nm 时,无法得到稳定的表面电阻值。另外,为了得到更低的表面电阻,上述金属薄膜优选其厚度为 5nm 以上 20nm 以下。另一方面,如果厚度超过 20nm,则无法得到高的光透射率。

[0073] 透明氧化物薄膜 10、12 是主要由镓、铟和氧构成的非晶质氧化物薄膜、或者是主

要由镓和氧构成的非晶质氧化物薄膜,其中,所含有的镓相对于全部金属原子必须为 35 原子%以上 100 原子%以下。镓的含量相对于全部金属原子不到 35 原子%时,可见光短波长区的光透射率低。另外,超过 65 原子%时,尽管透明氧化物薄膜的电阻率增大,但该透明氧化物薄膜中包含缺陷,因此可确保与银合金薄膜形成的叠层膜的导电性。

[0074] 另外,本发明的非晶质氧化物薄膜以镓、铟、氧作为主要的组成元素,但还可以在不损害本发明特性的范围内含有其它的元素,例如锡、钛、钨、钼、锆、铅、硅、锗、铁、氟等元素。

[0075] 在上述 3 层结构的透明导电膜中,金属薄膜的厚度为 1nm 以上 20nm 以下、该金属薄膜含有 96 原子%以上的选自银、金、铂、钯、铯、铷、铊、钕中的任何 1 种金属元素的透明导电膜具有良好的特性。

[0076] 特别是,金属薄膜优选为含有 0.1 原子%以上 4.0 原子%以下金的银合金。另外,还优选金属薄膜为含有 0.1 原子%以上 2.5 原子%以下的金、并且含有 0.1 原子%以上 1.0 原子%以下的铜的银合金。

[0077] 在上述构成的透明导电膜中,从可见光短波长区到近紫外区,膜自身在波长 380nm 的光透射率可达 80%以上。并且,在更短波长的 300 ~ 380nm 的近紫外区,膜自身在波长 320nm 的光透射率可达 62%以上。此外,膜自身在波长 300nm 的光透射率可达 56%以上。

[0078] 另外,上述构成的透明导电膜的表面电阻可达 $20 \Omega / \square$ 以下,可作为具有低的表面电阻的膜。

[0079] 如上所述,本发明的透明导电膜不仅可见光区的透射率高、且具有低表面电阻,而且是在波长 380 ~ 400nm 的可见光短波长区、在更短波长的 300 ~ 380nm 的近紫外区兼具高光透射率的透明导电性薄膜叠层膜。因此,发挥在可见光短波长区具有高光透射率的特点,不仅可以用作 EL 元件或 LED 元件的透明电极,还可作为具有蓝色发光或近紫外发光功能的发光材料或发光装置、将太阳光转换为电力的太阳能电池的透明电极使用。

[0080] 作为本发明的透明导电膜的成膜方法,可以列举溅射法、电子束真空蒸镀法、离子镀膜法、溶液涂布法、CVD(化学气相沉积)法等。如果考虑生产性等理由,优选的是使用直流等离子体的磁控溅射法(DC 磁控溅射法)。

[0081] 此时,使用主要由镓和铟构成、所含镓的比例相对于全部金属原子为 35 原子%以上 100 原子%以下的氧化物烧结体作为原料,采用溅射法,使用氩和氧的混合气体作为溅射气体、总气体压力为 0.2 ~ 0.8Pa、氧的混合量为 0 ~ 5.5%,将透明导电膜中所使用的非晶质氧化物薄膜进行成膜,这在获得稳定特性方面是优选的。

[0082] 本发明的透明导电性基材是在透明基板 30 或树脂薄膜基板 31 的单面或两面形成本发明的透明导电性薄膜 1 而获得的。图 1 ~ 图 4 中给出在透明基板 30 的单面形成本发明的透明导电性薄膜 1 的结构。

[0083] 透明基板 30 可以使用玻璃板、石英板、单面或两面被阻气膜(图 2 的 20)覆盖的树脂板或树脂薄膜、或者内部插入有阻气膜的树脂板或树脂薄膜。在完全不损害基板透明性的范围内,还可以进一步在上述透明基板 30 上形成薄膜晶体管(TFT, Thin Film Transistor)、用于驱动其的金属电极。

[0084] 树脂板或树脂薄膜与玻璃板相比气体透过性高,另外,有机 EL 元件或无机 EL 元件的发光层以及 LCD 等的液晶层因为水分或氧气而裂化,因此在使用树脂板或树脂薄膜作为

这些显示元件的基板时,优选施加抑制气体通过的阻气膜。

[0085] 阻气膜可以在树脂板或树脂薄膜的单面形成,如果在两面形成,则阻隔气体通过的性能更加良好。另外,阻气膜可以在树脂板或树脂薄膜的单面形成,并进一步在该阻气膜上层叠树脂板或树脂薄膜,由此可得到内部插入有阻气膜的结构。进而,也可以作成多次重复层叠的结构。

[0086] 上述树脂板或树脂薄膜优选由聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚醚砜 (PES)、聚芳酯 (PAR)、聚碳酸酯 (PC)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 构成,或者由以丙烯酸系有机物等为代表的硬涂层覆盖这些材料表面的叠层结构构成,但并不限于这些。树脂板或树脂薄膜的厚度根据下述的具体用途适当选择。

[0087] 阻气膜优选为选自氧化硅膜、氮氧化硅 (SiON) 膜、铝酸镁膜、氧化锡系膜以及类金刚石碳 (DLC) 膜中的至少一种,但并不限于这些。

[0088] 其中,氧化锡系膜具有在氧化锡中含有例如选自 Si、Ce、Ge 等中至少一种以上添加元素的组成。通过这些添加元素,使氧化锡层非晶质化、成为致密的膜。另外,也可以是在阻气膜和有机或高分子的膜交替重复层叠在树脂板或树脂薄膜的表面上的结构的基板上,施加前述透明导电性薄膜的结构,其中所述阻气膜是选自氧化硅膜、氮氧化硅膜、铝酸镁膜、氧化锡系膜以及类金刚石碳膜中至少一种。

[0089] 在上述结构的透明导电性基材中,波长 380nm 的光透射率可以达到 70% 以上。另外,波长 320nm 的光透射率可以达到 65% 以上。进一步,波长 300nm 的光透射率可以达到 60% 以上。

[0090] 另外,上述结构的透明导电性基材的表面电阻可达到 $20 \Omega / \square$ 以下。

[0091] 由上述可知,在将本发明的透明导电膜用作有机 EL 元件等自发光型元件用的电极时,可以提高可见光短波长区的光的提取效率。如图 5 所示,有机 EL 元件具有含发光层的有机化合物 (也可含高分子化合物) 膜的叠层膜 40 被阳极 41 和阴极 42 夹持的结构、并形成在基板上,本发明的透明导电膜可以用于阳极 41 (优选功函数为 4.4eV 以上的材料) 或 / 和阴极 42 (优选功函数为 3.8eV 以下的材料)。如图 6 所示,本发明的透明导电膜作为阴极使用时,优选至少含有一层低功函数的金属薄膜 43 (例如,由 Mg、Cs、Ba、Sr、Yb、Eu、Y、Sc、Li 等构成的金属膜,或含有这些作为部分成分的合金膜),该金属薄膜 43 和透明氧化物薄膜 44 的叠层体构成本发明的透明导电膜 45。该低功函数的金属薄膜 43 优选配置成与有机化合物的叠层膜 40 接触。另外如图 7 所示,除低功函数的金属薄膜 43 以外,还可以并用用于辅助导电性的其它金属薄膜 46 (例如,Ag 系膜或 Al 系膜或 Cr 系膜等)。

[0092] 另外,在将本发明的透明导电膜用作阳极时,如图 8(a) 和图 8(b) 所示,本发明的透明导电膜 47 可以是透明氧化物薄膜 48 与有机化合物的叠层膜 40 接触的配置。这是由于本发明的透明导电膜 47 中的透明氧化物膜 48 具有 5eV 以上的高的功函数。在此时的金属薄膜 49 中优选具有选自导电性优异的银、金、铂、钯、铍、铯、钇、钕、镍、铜、铝中的 1 种金属元素作为主要成分,但并不限于这些金属。但是,也可以是如图 9 所示的金属薄膜 50 与有机化合物的叠层膜 40 接触的配置,但此时金属薄膜 50 优选是高功函数的金属薄膜 (例如 Au、Pt、Ni、Pd、Cr、W、Ag 等金属材料,或在成分中含有这些的合金材料)。另外如图 10 所示,可以在不与有机化合物的叠层膜 40 接触的一侧使用导电性优异的金属材料 (例如,具有选自银、金、铂、钯、铍、铯、钇、钕、镍、铜、铝中的 1 种金属元素作为主要成分的金属材料)

的金属薄膜 49,而不受功函数值的限制。

[0093] 在上述任一结构的有机 EL 的情形中,透明氧化物薄膜 44、48 必须使用本发明中特别主张的透明氧化物薄膜,即,该透明氧化物薄膜是主要由镓、铟和氧构成的非晶质氧化物薄膜、或是主要由镓和氧构成的非晶质氧化物薄膜,并且具有镓的比例相对于全部金属原子为 35 原子%以上 100 原子%以下的组成。由此,可以实现蓝色的发光强度比使用现有的 ITO 膜的情形更强的有机 EL 元件。

[0094] 另外,在作为蓝色或近紫外的 LED、或利用激光或者利用有机或无机 EL 的装置的电极使用时,也可以在使用波长的可见光短波长区或近紫外区得到高的光透射率,因此本发明是有用的。此外,也可用于将近紫外的太阳光转换成电力的高转化效率的太阳能电池的透明电极,因此本发明在工业上极为有用。

[0095] 实施例

[0096] (实施例 1~8)

[0097] 首先,用图 1、图 2 对本实施例的构成进行说明。

[0098] 图 1 是表示作为实施例 1~7 使用的透明导电性基材的基本结构的截面图。在玻璃基板 (CORNING 公司制造的 7059 基板、7059 玻璃基板)30 上依次叠层厚 40nm 的透明氧化物薄膜 12、作为金属薄膜 11 的厚 10nm 的银系合金薄膜、以及厚 40nm 的透明氧化物薄膜 10,制造由此构成的叠层结构的透明导电膜 1。

[0099] 透明氧化物薄膜 10、12 以及银系合金薄膜 11 是通过使用 ANELBA 制造的特 SPF-530H 溅射装置,由直流磁控溅射法成膜的。透明氧化物薄膜 10、12 是用含镓和铟的氧化物烧结体 (Ga-In-O) 的靶,使用氩气和氧气的混合气体,在气体压力为 0.5Pa、氧的流量比为 1.5% 的条件下,以输入功率 DC200W 成膜,并调整时间以形成规定的膜厚。对在该条件下在 Si 基板 (纯度 99.999%) 上制作的膜,通过 ICP 发光分析法进行组成分析的结果,确认了其与其靶的组成 (Ga/In 原子数比) 大致相同。银系合金薄膜 11 是使用添加金的银合金靶或者添加金和铜的银合金靶,使用氩气,在气体压力为 0.5Pa 的条件下,以输入功率 DC50W 成膜,并调整时间以形成规定的膜厚。银系合金薄膜也同样,通过 ICP 发光分析法,对在该条件下在 Si 基板 (纯度 99.999%) 上制作的膜进行组成分析,确认了其与其靶是大致相同的合金组成。

[0100] 图 2 是表示作为实施例 8 使用的透明导电性基材的基本构成的截面图。作为树脂薄膜基板 31,使用厚 200 μm 的 PES 薄膜 (住友ベークライト公司制造, FST-UCPES),在该基板上,预先形成作为阻气膜 20 的厚 100nm 的氮氧化硅膜 (SiON 膜),在该阻气膜上形成与实施例 1~7 同样的透明导电膜 1。

[0101] 用电阻率仪 ロレスタ EP (ダイアインストルメンツ 公司制造的 MCP-T360 型),通过四探针法测定实施例 1~8 中得到的透明导电膜 1 的表面电阻。进而,用分光光度计 (日立制作所制造, U-4000) 测定包括基板的透明导电膜的光透射率 ($T_{S+P}(\%)$)。并在同样的条件下测定基板单独的光透射率 ($T_S(\%)$),将 $(T_{S+P}/T_S) \times 100$ 作为膜自身的光透射率 ($T_F(\%)$) 进行计算。

[0102] 将银系合金薄膜 11 的金添加量固定为 2.5 原子%、并改变透明氧化物薄膜 10、12 的镓含量 ($\{Ga/(Ga+In)\} \times 100(\%)$) 的情形 (实施例 1~3),将透明氧化物薄膜 10、12 的镓含量固定为 50 原子%、并改变银系合金薄膜的金添加量 (实施例 4~6),在银系

合金薄膜中添加铜的情形（实施例7），以及透明导电膜1与基材之间形成阻气膜20的情形（实施例8），在以上情形中，透明导电膜1的表面电阻值以及在波长380nm下膜自身和包括基板的光透射率的变化示于表1。

[0103] 表1

[0104]

	透明氧化物膜的镓含量 [原子%]	银系合金薄膜中的金含量 [原子%]	银系合金薄膜中的铜添加量 [原子%]	透明导电膜的表面电阻值 [Ω/□]	光透射率（波长380nm）	
					T _{S+F} (%)	T _F (%)
实施例1	35	2.5	—	5.07	80.1	88.7
实施例2	50	2.5	—	5.12	83.0	91.9
实施例3	65	2.5	—	5.92	84.1	93.1
实施例4	50	0.1	—	3.80	83.8	92.8
实施例5	50	1.0	—	3.99	83.1	92.0
实施例6	50	4.0	—	5.93	80.6	89.3
实施例7	50	1.0	0.5	5.35	80.7	89.4
实施例8	50	1.0	—	4.98	70.5	88.3

[0105] 透明氧化物薄膜10、12是由镓、铟以及氧构成的非晶质氧化物薄膜，其组成是镓的含量相对于全部金属原子为35、50、65原子%的3种。银系合金薄膜11是在银中添加金的合金薄膜，金添加量为0.1、1.0、2.5、4.0原子%的4种。

[0106] 通过FIB(Focused Ion Beam, 聚焦离子束)加工，将实施例1~8中得到的透明导电膜制成截面样品，通过透射电子显微镜(TEM)观察截面组织，确认了透明氧化物薄膜和银系合金薄膜各层的膜厚与设计一致。另外，通过附加在TEM上的电子射线衍射装置进行测定，确认了透明氧化物薄膜是非晶质结构。

[0107] 实施例1~8的透明导电膜，膜自身在可见光区(400~800nm)的平均透射率为87%以上，包括基板的在可见光区(400~800nm)的平均透射率也在80%以上，确认了在可见光区的透明性优异。另外，从表1可知，透明氧化物薄膜10、12的镓含量设在35~65原子%的范围，并使用金属薄膜中添加0.1~4.0原子%范围的金、银合金薄膜、或使用含1.0原子%的金和0.5原子%的铜的银合金薄膜，透明导电膜显示出表面电阻10Ω/□以下的非常高的导电性，得到膜自身在波长380nm的光透射率为88%以上的高的光透射特性。另外，包括基板的在380nm的光透射率也高，在使用7059玻璃基板的情形(实施例1~7)中是80%以上，即使在使用PES薄膜的情形中也达到了70%以上。由此，可以实现具有高的导电性和波长380~800nm的高透射率的、低电阻的透明导电膜以及透明导电性基材。

[0108] 因此，可以认为，作为蓝色LED或利用激光、或者利用有机或无机EL的装置的透明

电极,这样的透明导电膜和透明导电性基材是极其有用的。

[0109] (实施例 9、10)

[0110] 代替作为金属薄膜 11 的厚 10nm 的银系合金薄膜 11,改为使用厚 5nm 的金薄膜 11 或者厚 8nm 的铯薄膜 11,除此之外,实施例 9、10 的基本构成与图 1 所示的实施例 1~7 的构成相同。另外,透明氧化物薄膜 10、12 的镓含量固定为 50 原子%。在与实施例 1~8 相同的条件下,通过溅射法制造各个薄膜。

[0111] 用电阻率计ロレスタ EP(ダイアインストルメンツ公司制造的 MCP-T360 型),通过四探针法测定所得到的透明导电膜 1 的表面电阻。进而,用分光光度计(日立制作所制造,U-4000)测定包括基板的透明导电膜的光透射率($T_{S+F}(\%)$)。在同样的条件下测定基板单独的光透射率($T_S(\%)$),以 $(T_{S+F}/T_S) \times 100$ 作为膜自身的光透射率($T_F(\%)$)进行计算。

[0112] 通过 FIB 加工,将实施例 9~10 中得到的透明导电膜制成截面样品,通过透射电子显微镜(TEM)观察截面组织,确认了透明氧化物薄膜和银系合金薄膜的各层的膜厚与设计一致。另外,通过附加在 TEM 上的电子射线衍射测定,确认了透明氧化物薄膜是非晶质结构。

[0113] 实施例 9~10 的透明导电膜,膜自身在可见光区(400~800nm)的平均透射率在 87%以上,包括基板的在可见光区(400~800nm)的平均透射率也在 80%以上,确认了在可见光区的透明性优异。另外,实施例 9~10 的透明导电膜 1 的表面电阻值以及在波长 380nm 的光透射率的变化示于表 2。

[0114] 从表 2 可知,实施例 9~10 的透明导电膜显示出表面电阻为 $10 \Omega/\square$ 以下的非常高的导电性,可以得到膜自身在波长 380nm 下的光透射率为 88%以上的高的光透射特性。另外,包括基板的在 380nm 下的光透射率也高,为 80%以上。由此,可以实现具有高的导电性以及波长 380~800nm 下具有高透射率的、低电阻的透明导电膜以及透明导电性基材。

[0115] 因此,可以认为,作为蓝色 LED、或利用激光,或者利用有机或无机 EL 的装置的透明电极,这样的透明导电膜和透明导电性基材是极其有用的。

[0116] 表 2

[0117]

	透明氧化物膜的镓含量 [原子%]	金属薄膜的种类/膜厚 [原子%]	透明导电膜的表面电阻值 [Ω/\square]	光透射率 (波长 380nm)	
				$T_{S+F}(\%)$	$T_F(\%)$
实施例 9	50	金薄膜/5nm	6.28	82.1	90.9
实施例 10	50	铯薄膜/8nm	6.44	80.1	88.7

[0118] (实施例 11)

[0119] 作为实施例 11 使用的透明导电性基材的基本结构与图 1 相同。基板 30 使用厚 $100 \mu\text{m}$ 的 PET 薄膜(东洋纺织公司制造)。金属系薄膜 11 使用固溶了 1 原子%的钯的银合金薄膜,透明氧化物膜 10、12 使用镓含量($\{Ga/(Ga+In)\} \times 100(\%)$)为 50 原子%的 Ga-In-O 的非晶质透明氧化物膜。在本实施例中,使用卷绕式溅射装置,在输送 PET 薄膜基

板的同时进行成膜。在成膜时,使用膜厚监测仪确认膜厚,通过对输送速度进行微调节的方法,将各层的膜厚控制为预定的膜厚。试作透明氧化物膜 10、12 的膜厚为 40nm、银系合金薄膜 11 的膜厚为 1.2、1.6、2.1、4.0、12.3、15.2、19.5nm 的、改变银系合金薄膜的膜厚的三层结构的透明导电膜。

[0120] 用电阻率计ロレスタ EP(ダイアインストルメンツ公司制造的 MCP-T360 型),通过四探针法测定所得到的透明导电膜 1 的表面电阻。进而,用分光光度计(日立制作所制造,U-4000)测定包括基板的透明导电膜的光透射率($T_{S+P}(\%)$)。在同样的条件下测定基板单独的光透射率($T_S(\%)$),将 $(T_{S+P}/T_S) \times 100$ 作为膜自身的光透射率($T_F(\%)$)进行计算。

[0121] 通过 FIB 加工,将所得到的透明导电膜制成截面样品,通过透射电子显微镜(TEM)观察截面组织,确认了透明氧化物薄膜和银系合金薄膜的各层的膜厚与设计一致。另外,通过附加在 TEM 上的电子射线衍射测定,确认了透明氧化物薄膜是非晶质结构。

[0122] 当银系合金薄膜 11 的膜厚为 1.2、1.6、3.1、4.0nm,比实施例 1~8 薄时,表面电阻增加,得到表面电阻 100~500 Ω/\square 的透明导电膜。膜自身在可见光区(400~800nm)的平均透射率在 87%以上,包括基板的在可见光区(400~800nm)的平均透射率也在 80%以上,确认了在可见光区的透明性优异。可以得到膜自身在波长 380nm 下的光透射率为 90%以上、包括基板的在波长 380nm 下的光透射率为 80%以上的透明导电膜 1。另外膜自身在可见光区的平均透射率为 88%以上,具有与实施例 9 同样优异的光透射性能。

[0123] 另外,当银系合金薄膜 11 的膜厚为 12.3、15.2、19.5nm,比实施例 1~8 厚时,表面电阻降低,得到表面电阻 2~3 Ω/\square 的低电阻的透明导电膜。是膜自身在可见光区(400~800nm)的平均透射率在 80%以上,膜自身在波长 380nm 下光透射率为 60~72%的透明导电膜 1,包括基板的光透射率为 53~64%。尽管与实施例 1~8 的透明导电膜以及透明导电性基材相比,在波长 380nm 下的透射率有减少,但比后述的现有膜及使用现有膜的基材相比透射率高,因此可以说可用在特别需要高导电性的用途上。

[0124] 由此,可以认为,作为蓝色的 LED 或利用激光、或者利用有机或无机 EL 的装置的透明电极,实施例 11 所示的透明导电膜和透明导电性基材是极为有用的。

[0125] (实施例 12~17)

[0126] 实施例 12~17 的基本的膜结构与图 1 所示的实施例 1~7 的构成相同,但基板 30 使用了合成石英基板。另外,各层的薄膜的组成如下所示。

[0127] 银系合金薄膜 11 的金添加量固定为 2.5 原子%,膜厚为 7~8nm。另外,透明氧化物薄膜 10、12 中,相对于全部金属原子的镓含量($\{Ga/(Ga+In)\} \times 100(\%)$)为 48 原子%、62 原子%、80 原子%、90 原子%、98 原子%和 100 原子%,各膜厚为 38~44nm。在与实施例 1~8 相同的条件下,以溅射法制造各个薄膜。透明氧化物薄膜 10、12 是用含镓和铟的氧化物烧结体(Ga-In-O)的靶,使用纯氩气或氩气和氧的混合气体,在气体压力 0.2~0.8Pa、氧流量比 0~5.5%的条件下,以输入功率 DC 200~300W(DC 输入功率密度 1.10~1.65W/cm²)成膜,并通过调整时间以形成规定的膜厚。通过 ICP 发光分析法,对在该条件下在 Si 基板(纯度 99.999%)上制成的膜进行组成分析,其结果确认了其于靶的组成(Ga/In 原子数比)大致相同。银系合金薄膜 11 是用添加金的银合金靶或添加金和铜的银合金靶,使用纯氩气,在气体压力 0.2~0.8Pa 的条件下,以输入功率 DC50W(DC 输入功率密度 0.28W/cm²)成膜,并通过调整时间以形成预定的膜厚。银系合金薄膜也同样,通过 ICP 发光分析法,对

在该条件下在 Si 基板（纯度 99.999%）上制造的膜进行组成分析，确认了其与其靶的合金组成大致相同。

[0128] 通过 FIB 加工，将实施例 12 ~ 17 中所得到的透明导电膜制成截面样品，通过透射电子显微镜 (TEM) 观察截面组织，确认了透明氧化物薄膜和银系合金薄膜的各层的膜厚与设计一致。另外，通过附加在 TEM 上的电子射线衍射测定，确认透明氧化物薄膜是非晶质结构。

[0129] 实施例 12 ~ 17 的透明导电膜，膜自身在可见光区 (400 ~ 800nm) 的平均透射率在 85% 以上，包括基板的在可见光区 (400 ~ 800nm) 的平均透射率也在 80% 以上，确认了其在可见光区的透明性优异。另外，实施例 12 ~ 17 的透明导电膜 1 的表面电阻值以及在波长 380nm、320nm、300nm 下的包括基板的光透射率和膜自身的光透射率的变化示于表 3。从表 3 可知，实施例 9 ~ 10 的透明导电膜显示出表面电阻为 10 ~ 14 Ω/\square 的非常高的导电性，可得到膜自身在波长 380nm 下的光透射率为 92% 以上的高光透射特性。另外，包括基板的在 380nm 的光透射率也高，为 85% 以上。由此，可以实现具有高导电性及在波长 380 ~ 800nm 下具有高透射率的低电阻的透明导电膜以及透明导电性基材。表 3 中，还记载了在波长 320nm、300nm 下的光透射率，可知非晶质透明氧化物薄膜的 Ga 量越多，透射率就越高。

[0130] 特别是 Ga 量为 80% 以上时，可以实现膜自身在波长 320nm 下的透射率为 70% 以上、包括基板的光透射率也在 65% 以上的透明导电性基材。另外 Ga 量为 90% 以上时，可以实现膜自身在波长 300nm 下的透射率在 65% 以上、包括基板的光透射率也在 60% 以上的透明导电性基材。因此，通过使用本发明的透明导电性薄膜，可以实现具有表面电阻 10 ~ 14 Ω/\square 的高导电性、并且波长 320nm、300nm 的近紫外光的透射性高的透明电极，通过在基板上形成该透明导电性薄膜，可以实现近紫外光的透射性高的低电阻的透明导电性基板。

[0131] 由此，作为蓝色或近紫外的 LED、或利用激光或者利用有机或无机 EL 的装置的透明电极，这样的透明导电膜和透明导电性基材极为有用的。

[0132] 表 3

[0133]

	透明氧化物膜的镓含量 [原子%]	银系合金薄膜中的金含量 [原子%]	银系合金薄膜中的铜添加量 [原子%]	透明导电膜的表面电阻值 [Ω/\square]	光透射率 (波长380nm)		光透射率 (波长320nm)		光透射率 (波长300nm)	
					T _{SH} (%)	T _F (%)	T _{SH} (%)	T _F (%)	T _{SH} (%)	T _F (%)
实施例12	48	2.5	—	10.42	86.0	92.7	50.6	54.6	32.0	34.6
实施例13	62	2.5	—	11.20	86.1	92.8	57.7	62.3	38.1	41.1
实施例14	80	2.5	—	11.85	85.7	92.3	65.2	70.4	45.2	48.8
实施例15	90	2.5	—	12.11	85.8	92.5	75.6	81.6	60.2	65.0
实施例16	98	1.0	0.5	13.51	87.5	94.3	78.5	84.8	65.4	70.6
实施例17	100	2.5	—	12.89	88.7	95.6	80.0	86.4	68.0	73.4

[0134] (实施例 18 ~ 23)

[0135] 实施例 18 ~ 23 的基本的膜结构示于图 4。本发明具有在基板 30 上形成金属系薄膜 14、在其表面覆盖透明氧化物膜 10 的结构。

[0136] 基板 30 使用合成石英基板。金属系薄膜 14 由镍薄膜 13 和金薄膜 11 叠层构成，镍薄膜 13 配置在基板一侧、其膜厚为 2nm，金薄膜 11 配置在透明氧化物 10 一

侧、其膜厚为 3nm。另外,透明氧化物薄膜 10 中,相对于全部金属原子的镓含量 ($\{Ga/(Ga+In)\} \times 100(\%)$) 为 48 原子%、62 原子%、80 原子%、90 原子%、98 原子%和 100 原子%,透明氧化物薄膜 10 的膜厚为 53 ~ 60nm。在与实施例 1 ~ 8 同样的条件下用溅射法制造各个薄膜。

[0137] 通过 FIB 加工,将实施例 18 ~ 23 中所得到的透明导电膜制成截面样品,通过透射电子显微镜 (TEM) 观察截面组织,确认了透明氧化物薄膜和银系合金薄膜的各层的膜厚与设计一致。另外,通过附加在 TEM 上的电子射线衍射测定,确认了透明氧化物薄膜是非晶质结构。

[0138] 实施例 18 ~ 23 的透明导电膜,膜自身在可见光区 (400 ~ 800nm) 的平均透射率在 85% 以上,包括基板的在可见光区 (400 ~ 800nm) 的平均透射率也在 80% 以上,确认了其在可见光区的透明性优异。另外,实施例 18 ~ 23 的透明导电膜 1 的表面电阻值以及在波长 380nm、320nm、300nm 下的包括基板的光透射率与膜自身的光透射率的变化示于表 4。从表 4 可知,实施例 18 ~ 23 的透明导电膜显示出表面电阻为 $15 \sim 19 \Omega / \square$ 的非常高的导电性。另外,得到了膜自身在波长 380nm 下的光透射率为 88% 以上的高的光透射特性。另外,包括基板的 380nm 的光透射率也高,为 82% 以上。由此,可以实现具有高导电性和在波长 380 ~ 800nm 下具有高透射率的低电阻的透明导电膜以及透明导电性基材。

[0139] 此外,表 4 中也显示了波长 320nm、300nm 下的光透射率,可知非晶质透明氧化物薄膜的 Ga 量越多,透射率就越高。特别是 Ga 量在 80% 以上时,可以实现膜自身在波长 320nm 下的透射率为 67% 以上、包括基板的光透射率也在 62% 以上的透明导电性基材。另外 Ga 量为 90% 以上时,可以实现膜自身在波长 300nm 下的透射率为 61% 以上、包括基板的光透射率也在 56% 以上的透明导电性基材。由此,通过使用本发明的透明导电性薄膜,可以实现具有表面电阻为 $15 \sim 19 \Omega / \square$ 的高导电性、且波长 320nm、300nm 的近紫外光的透射性高的透明电极,通过在基板上形成该透明导电性薄膜,可实现近紫外光的透射性高的低电阻的透明导电性基材。

[0140] 因此,作为蓝色或近紫外的 LED、或利用激光或者利用有机或无机 EL 的装置的透明电极,这样的透明导电膜和透明导电性基材是有用的。

[0141] 表 4

[0142]

	透明氧化物膜的镓含量 [原子%]	透明导电膜的表面电阻值 [Ω/□]	光透射率 (波长380nm)		光透射率 (波长320nm)		光透射率 (波长300nm)	
			T _{S+F} (%)	T _F (%)	T _{S+F} (%)	T _F (%)	T _{S+F} (%)	T _F (%)
实施例18	48	15.32	83.0	89.4	47.2	51.0	29.8	32.2
实施例19	62	16.30	83.1	89.5	54.1	58.4	34.6	37.4
实施例20	80	16.01	82.2	88.6	62.1	67.1	41.2	44.5
实施例21	90	17.50	82.1	88.5	72.3	78.1	56.5	61.0
实施例22	98	15.20	84.5	91.1	75.1	81.1	62.1	67.1
实施例23	100	18.62	85.2	91.8	78.0	84.2	65.0	70.2

[0143] (实施例 24)

[0144] 将金属薄膜和透明导电膜的成膜方法由溅射法改变为电子束真空蒸镀法,除此之外,在完全同样的条件下制造实施例 1 ~ 23 的结构的透明导电膜。用电子束真空蒸镀法制造金属薄膜和透明导电膜的各膜时所使用的原料,即蒸镀片,也使用与实施例 1 ~ 23 中所使用的溅射靶相同组成、相同组织的原料,电子束真空蒸镀法中得到的各膜的组成与蒸镀片大致相同,这一点通过利用 ICP 发光分析法对膜与蒸镀片的组成进行分析得到确认。

[0145] 通过 FIB 加工,将透明导电膜制成截面样品,通过透射电子显微镜 (TEM) 观察截面组织,确认了透明氧化物薄膜和银系合金薄膜的各层的膜厚与设计一致。另外,通过附加在 TEM 上的电子射线衍射测定,确认了透明氧化物薄膜是非晶质结构。

[0146] 所得到的透明导电膜的导电性、可见光区 (400 ~ 800nm) 的光透射特性、380nm、320nm 及 300nm 下的光透射特性,这些特性与利用溅射法制造的情况大致相同,确认了其作为蓝色或近紫外的 LED、或利用激光、或者利用有机或无机 EL 的装置的透明电极是有用的。

[0147] (比较例 1)

[0148] 用溅射法,在合成石英玻璃基板上制造 ITO 薄膜。使用 ITO 烧结体靶 (含有 10wt% SnO₂ 的 In₂O₃ 烧结体),使用氩气与氧的混合气体,在气体压力 0.5Pa、氧流量比 0 ~ 5.0% 的条件下,以输入功率 DC200W 成膜,并调整时间以形成预定的膜厚。成膜中的基板与上述实施例同样不进行加热,制造膜厚 200nm 的 ITO 薄膜。

[0149] 所得到的 ITO 薄膜的表面电阻依赖于成膜时的氧流量比,表面电阻最低的 ITO 薄膜为 46 Ω/□,此时可见光区 (波长 400 ~ 800nm) 的平均透射率包括基板为 82.5%,膜自身的平均透射率为 88.5%。

[0150] 膜自身在波长 380nm 下的光透射率为 51.5%,而包括基板的光透射率为 47.8%。另外,波长 320nm 和 300nm 下的膜自身的光透射率为 5.0%、0%,和本发明的实施例 1 ~ 24 的透明导电膜不同,光几乎不通过。因此,这样的透明导电膜和透明导电性基材不能用于蓝色或近紫外的 LED、或利用激光、或者利用有机或无机 EL 的装置的透明电极。

[0151] (比较例 2)

[0152] 制造图 1 的结构的透明导电膜 1 时,使金属薄膜 11 的膜厚为 22nm。另外,透明氧化物薄膜 10、12 是由镓、铟以及氧构成的非晶质氧化物薄膜、其组成是相对于全部金属原

子的镓含量为 50 原子%，金属薄膜 11 是在银中添加金的银系合金薄膜 11，金添加量为 2.5 原子%。另外，基板 30 使用合成石英玻璃基板。

[0153] 通过 FIB 加工，将透明导电膜制成截面样品，通过透射电子显微镜 (TEM) 观察截面组织，确认了透明氧化物薄膜和银系合金薄膜的各层的膜厚与设计一致。另外，通过附加在 TEM 上的电子射线衍射测定，确认了透明氧化物薄膜是非晶质结构。

[0154] 金属薄膜的膜厚增厚为 22nm 时，尽管所得到的透明导电膜显示出表面电阻为 $3\Omega/\square$ 以下的高的导电性，但可见光区 (400 ~ 800nm) 的膜自身的平均光透射率为 68% (包括基板为 73.0%)，很低，膜自身在波长 380nm 下的光透射率低于 71.1%，而包括基板的光透射率低于 66%，因此不优选。320nm、300nm 下的膜自身的透射率也低于 53%。即使在 35 ~ 100 原子%的范围内改变透明氧化物膜中的镓量，这种倾向也一样。由此，这样的透明导电膜不能用于蓝色的 LED、或利用激光或者利用有机或无机 EL 的装置的透明电极。

[0155] (比较例 3)

[0156] 制造图 1 的结构的透明导电膜 1 时，透明氧化物薄膜 10、12 是由镓、铟以及氧构成的非晶质氧化物薄膜、且其组成是相对于全部金属原子的镓含量为 30 原子%，金属薄膜 11 是在银中添加金的银系合金薄膜 11，金添加量为 2.5 原子%。另外，基板 30 使用 7059 玻璃基板，各层的膜厚也与实施例 1 ~ 7 相同。

[0157] 通过 FIB 加工，将透明导电膜制成截面样品，通过透射电子显微镜 (TEM) 观察截面组织，确认了透明氧化物薄膜和银系合金薄膜的各层的膜厚与设计一致。另外，通过附加在 TEM 上的电子射线衍射测定，确认透明氧化物薄膜是非晶质结构。

[0158] 透明导电膜 1 的表面电阻值以及在波长 380nm 下的光透射率示于表 5。

[0159] 表 5

[0160]

	透明氧化物膜的镓含量 [原子%]	银系合金薄膜中的金含量 [原子%]	银系合金薄膜中的铜添加量 [原子%]	透明导电膜的表面电阻值 [Ω/\square]	光透射率 (波长 380nm)	
					$T_{S+F}(\%)$	$T_F(\%)$
比较例 3	30	2.5	—	5.11	69.7	77.2

[0161] 若透明氧化物薄膜 10、12 的镓含量低至 30 原子%，尽管显示出表面电阻为 $10\Omega/\square$ 以下的高导电性，可见光区 (400 ~ 800nm) 的膜自身的平均光透射率为 80% 以上，但因为膜自身在波长 380nm 下的光透射率低于 80%，而包括基板的光透射率低于 70%，因此不优选。由此，这样的透明导电膜和透明导电性基材不可以用于蓝色的 LED、或利用激光、或者利用有机或无机 EL 的装置的透明电极。

[0162] (比较例 4 ~ 7)

[0163] 在图 1 的结构的透明导电膜中，透明氧化物薄膜 10、12 是由铟、铈和氧构成的非晶质氧化物薄膜 (In-Ce-O、ICo)、其组成是相对于全部金属原子的铈含量 ($\{Ce/(Ce+In)\} \times 100(\%)$) 为 11.3 原子%，除此之外，在与实施例 1 ~ 7 相同的条件下制造透明导电膜。金属薄膜 11 是在银中添加金的银系合金薄膜 11，金添加量为 0.1、1.0、2.5、4.0 原子%这四种，膜厚为 10nm。在 7059 玻璃基板上制造的透明导电膜 1 的表面电阻值以及波长

380nm 下的光透射率示于表 6。各层的任何膜都在实施例 1 ~ 7 所记载的条件下通过溅射法制造。

[0164] 表 6

[0165]

	透明氧化物膜的铈含量 [原子%]	银系合金薄膜中的金含量 [原子%]	银系合金薄膜中的铜添加量 [原子%]	透明导电膜的表面电阻值 [Ω/□]	光透射率 (波长 380nm)	
					T _{S+F} (%)	T _F (%)
比较例 4	11.3	0.1	—	5.07	51.2	56.7
比较例 5	11.3	1.0	—	5.12	51.0	56.5
比较例 6	11.3	2.5	—	5.92	51.4	56.9
比较例 7	11.3	4.0	—	6.43	49.2	54.5

[0166] 在透明氧化物薄膜 10、12 为由铟、铈和氧构成的非晶质氧化物薄膜的情形中,尽管表面电阻为 10 Ω / □ 以下,但膜自身在波长 380nm 下的光透射率大大低于 80%,显示出 57% 左右的低的光透射率,因此不优选。由此,这样的透明导电膜不可以用于蓝色的 LED、或利用激光、或者利用有机或无机 EL 的装置的透明电极。

[0167] (比较例 8 ~ 11)

[0168] 在图 1 的结构透明导电膜 1 中,透明氧化物薄膜 10、12 为由铟、锡和氧构成的非晶质氧化物薄膜 (In-Sn-O、ITO)、其组成是相对于全部金属原子的锡含量 ($\{Sn/(Sn+In)\} \times 100(\%)$) 为 7.5 原子%,各膜厚为 38 ~ 44nm。金属薄膜 11 是在银中添加金的银系合金薄膜 11,金添加量为 0.1、1.0、2.5、4.0 原子%这 4 种,膜厚为 7 ~ 8nm。基板 30 使用合成石英玻璃基板,以与实施例 12 ~ 17 同样的条件下的溅射法在基板上制造透明导电膜。所得到的透明导电膜 1 的特性示于表 7,具有与比较例 4 ~ 7 完全相同的趋势,表面电阻为 15 Ω / □ 以下,可见光区的透射率高,但膜自身在波长 380nm 下的光透射率为 47% 以下,包括基板的透射率也在 44% 以下,透射率极低,因此不优选。另外,320nm、300nm 下的光透射率也如表 7 所示,与本发明的实施例相比大幅降低。由此,这样的透明导电膜不可以用于蓝色或近紫外的 LED、或利用激光、或者利用有机或无机 EL 的装置的透明电极。

[0169] 表 7

[0170]

	透明氧化物膜的锡含量	银系合金薄膜中的金含量	银系合金薄膜中的铜添加量	透明导电膜的表面电阻值	光透射率 (波长380nm)		光透射率 (波长320nm)		光透射率 (波长300nm)	
	[原子%]	[原子%]	[原子%]	[Ω/□]	T _{S+F} (%)	T _F (%)	T _{S+F} (%)	T _F (%)	T _{S+F} (%)	T _F (%)
比较例8	7.5	0.1	—	11.32	43.5	46.9	15.1	16.3	9.3	10.0
比较例9	7.5	1.0	—	12.35	43.2	46.6	15.6	16.8	9.2	9.9
比较例10	7.5	2.5	—	14.20	43.1	46.4	14.9	16.1	9.0	9.7
比较例11	7.5	4.0	—	13.50	42.9	46.2	14.6	15.8	8.9	9.6

[0171] (比较例 12)

[0172] 在图 4 的结构透明导电膜 1 中,透明氧化物薄膜 10、12 为由铟、锡和氧构成的非晶质氧化物薄膜(In-Sn-O、ITO)、其组成是相对于全部金属原子的锡含量($\{Sn/(Sn+In)\} \times 100(\%)$)为 7.5 原子%,除此之外,在与实施例 18 同样的成膜条件下制造透明导电膜。基板 30 使用合成石英玻璃。所制造的透明导电膜的表面电阻为 15.09 Ω/□、膜自身在可见光区的透射率高,为 80%以上,但膜自身在波长 380nm 下的光透射率为 43.2%,且包括基板的透射率为 40.1%。另外,波长 320nm、300nm 下的膜自身的光透射率为 13.2%、6.0%,与本发明的实施例 1~24 的透明导电膜相比显著降低。因此,这样的透明导电膜不可以用于蓝色或近紫外的 LED、或利用激光、或者利用有机或无机 EL 的装置的透明电极。

[0173] (比较例 13)

[0174] 在实施例 11 的透明导电膜中,将金属薄膜 11 的膜厚改变为 0.8nm,除此之外,采用与实施例 11 同样的方法(卷绕式溅射法)、同样的制造条件,各膜的组成也与实施例 11 相同,制造图 1 的结构透明导电膜。

[0175] 在表 8 中示出所得到的透明导电膜的特性。

[0176] 表 8

[0177]

	透明氧化物膜的镓含量	金属薄膜的种类/膜厚	透明导电膜的表面电阻值	光透射率 (波长380nm)	
	[原子%]	[原子%]	[Ω/□]	T _{S+F} (%)	T _F (%)
比较例13	50	添加2.5原子%金的银薄膜/0.8nm	无法测定	86.2	97.3

[0178] 银系合金薄膜 11 的厚度为 0.8nm 时,膜自身在波长 380nm 的光透射率为 80%以上,但无法测定表面电阻值,不显示导电性。因此,这样的膜不能作为电极利用。

[0179] (比较例 14)

[0180] 作为比较例 14,制造图 1 的结构透明氧化物膜,其使用镓含量为 32 原子%的由镓、铟和氧构成的非晶质氧化物薄膜作为透明氧化物膜。透明氧化物薄膜 10、12 是由镓、铟以及氧构成的非晶质氧化物薄膜,其组成是相对于全部金属原子的镓含量为 32 原子%,各

个透明氧化物薄膜的膜厚分别为 40nm。金属薄膜 11 是在银中含有 2.5 原子%的金银系合金薄膜,其膜厚为 7nm。另外,基板 30 使用合成石英玻璃基板,用溅射法在与实施例 12 ~ 17 相同的条件下制造。

[0181] 通过 FIB 加工,将透明导电膜制成截面样品,通过透射电子显微镜 (TEM) 观察截面组织,确认了透明氧化物薄膜和银系合金薄膜的各层的膜厚与设计一致。另外,通过附加在 TEM 上的电子射线衍射测定,确认了透明氧化物薄膜是非晶质结构。

[0182] 透明导电膜 1 的表面电阻值、以及波长 380nm、320nm、300nm 下的光透射率示于表 9。

[0183] 表 9

[0184]

	透明氧化物膜的镓含量 [原子%]	银系合金薄膜中的金含量 [原子%]	银系合金薄膜中的铜添加量 [原子%]	透明导电膜的表面电阻值 [Ω/\square]	光透射率(波长 380nm)		光透射率(波长 320nm)		光透射率(波长 300nm)	
					$T_{S+F}(\%)$	$T_F(\%)$	$T_{S+F}(\%)$	$T_F(\%)$	$T_{S+F}(\%)$	$T_F(\%)$
比较例 14	32	2.5	—	11.23	69.8	75.2	29.4	31.8	20.8	22.5

[0185] 透明氧化物薄膜 10、12 的镓含量低至 30 原子%时,显示出表面电阻为 11.3 Ω/\square 的高的导电性,可见光区的膜自身的光透射率为 80% 以上,但由于膜自身在波长 380nm 下的光透射率低于 80%,且包括基板的光透射率也低于 70%,所以不优选。另外,波长 320nm、波长 300nm 的光透射性能与本发明的实施例相比也显著变差。因此,这样的透明导电膜不可以用于蓝色或近紫外的 LED 或、利用激光、或者利用有机或无机 EL 的装置的透明电极。

[0186] (比较例 15)

[0187] 作为比较例 15,使用 ICO 膜作为透明氧化物膜,实施图 1 的结构的透明氧化物膜的制造。透明氧化物薄膜 10、12 是由铈、铟和氧构成的非晶质氧化物薄膜 (ICO),其组成是相对于全部金属原子的铈含量为 11.3 原子%,各个透明氧化物薄膜的膜厚为 41nm。金属薄膜 11 是含有 1 原子%的金和 0.5 原子%的铜的银系合金薄膜 11,膜厚为 7nm。另外,基板使用合成石英玻璃基板,通过溅射法,在与实施例 12 ~ 17 同样的条件下制造。

[0188] 通过 FIB 加工,将透明导电膜制成截面样品,通过透射电子显微镜 (TEM) 观察截面组织,确认了透明氧化物薄膜和银系合金薄膜的各层的膜厚与设计一致。另外,通过附加在 TEM 上的电子射线衍射测定,确认力透明氧化物薄膜是非晶质结构。

[0189] 透明导电膜 1 的表面电阻值以及波长 380nm、320nm、300nm 下的光透射率示于表 10。

[0190] 表 10

[0191]

	透明氧化物膜的铈含量	银系合金薄膜中的金含量	银系合金薄膜中的铜添加量	透明导电膜的表面电阻值	光透射率(波长380nm)		光透射率(波长320nm)		光透射率(波长300nm)	
	[原子%]	[原子%]	[原子%]	[Ω/\square]	T _{S+F} (%)	T _F (%)	T _{S+F} (%)	T _F (%)	T _{S+F} (%)	T _F (%)
比较例15	11.3	1.0	0.5	13.65	53.1	57.2	13.5	14.6	9.2	9.9

[0192] 透明氧化物薄膜 10、12 使用由铈、镉和氧构成的非晶质氧化物薄膜，金属薄膜 11 使用含有金和铜的银合金薄膜的透明导电膜 1 显示出表面电阻为 $13.65 \Omega/\square$ 的高的导电性、可见光区的膜自身的光透射率为 80% 以上，但由于膜自身在波长 380nm 下的光透射率低于 55%，且包括基板的光透射率低于 60%，所以不优选。另外，波长 320nm、波长 300nm 的光透射性能与本发明的实施例相比也显著变差。因此，这样的透明导电膜不可以用于蓝色或近紫外的 LED、或利用激光、或者利用有机或无机 EL 的装置的透明电极。

[0193] (实施例 25、比较例 16)

[0194] 使用本发明的透明导电膜作为电极，试作以 AlGa_N 包层夹持 InGa_N 活性层的双异质结构的近紫外 LED 元件。

[0195] 在 Ga_N 基板的表面依次形成 n-GaN:Si 接触层 (4 μm)、n-Al_{0.1}Ga_{0.9}N:Si 包层 (30nm)、未掺杂 InGa_N 活性层 (5nm)、p-Al_{0.15}Ga_{0.85}N:Mg 包层 (60nm)、p-GaN:Mg 接触层 (120nm) 而得到叠层元件，在 Ga_N 基板的内侧形成 Ni (2nm)/Au (3nm) 的叠层膜作为 n 电极，并且 Ni 膜在 Ga_N 基板一侧，在 p-GaN:Mg 接触层的表面形成透明电极作为 p 电极，从而试作近紫外 LED 元件。

[0196] 上述近紫外 LED 中，透明电极使用本发明的实施例 18 ~ 23 的透明导电膜 (实施例 25) 时，与使用了比较例 12 的透明导电膜的情况 (比较例 16) 相比，在同一条件下使其发光时的波长 371nm 的发光效率高出 20% 以上。

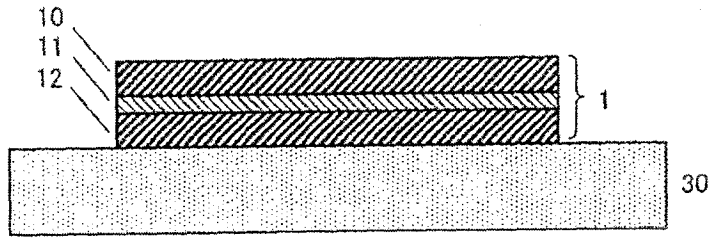


图 1

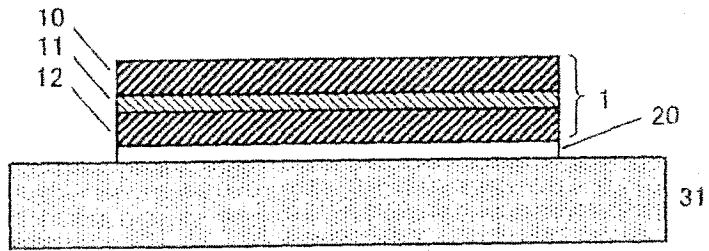


图 2

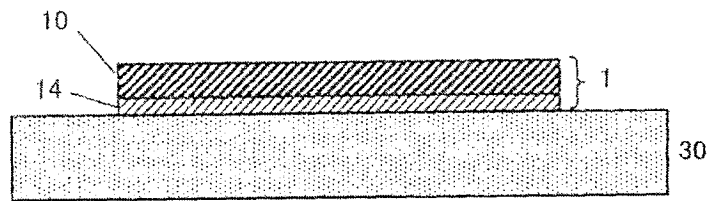


图 3

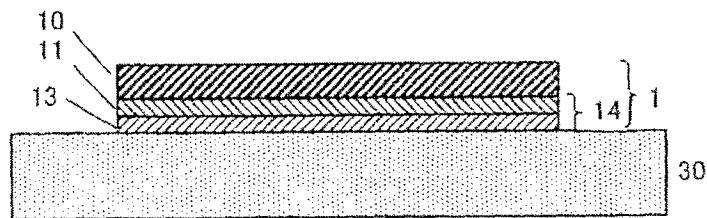


图 4

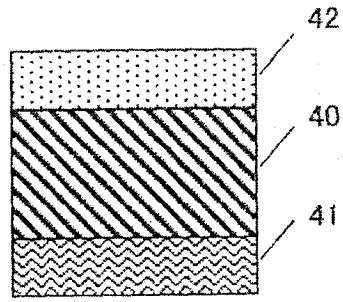


图 5

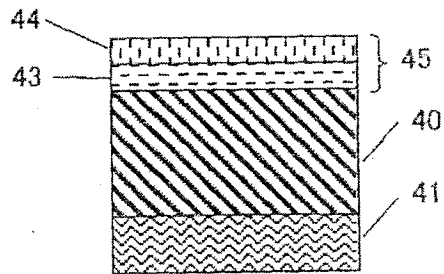


图 6

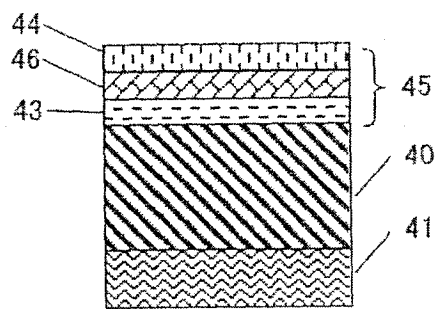


图 7

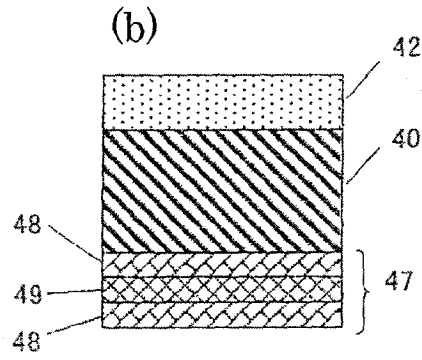
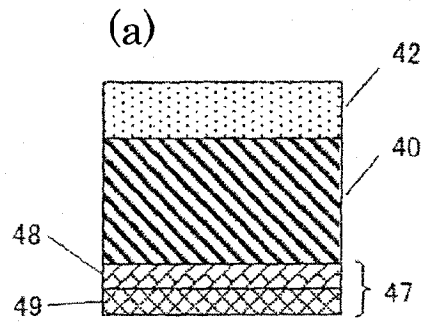


图 8

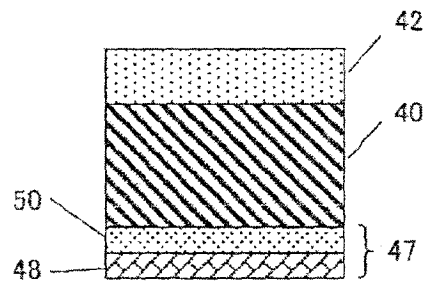


图 9

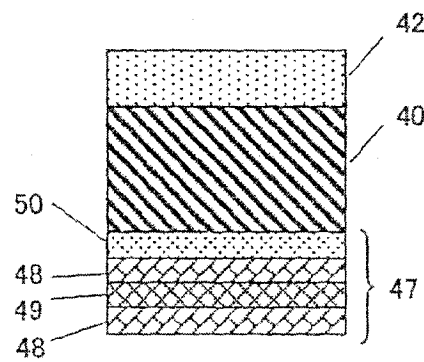


图 10