

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年2月16日 (16.02.2006)

PCT

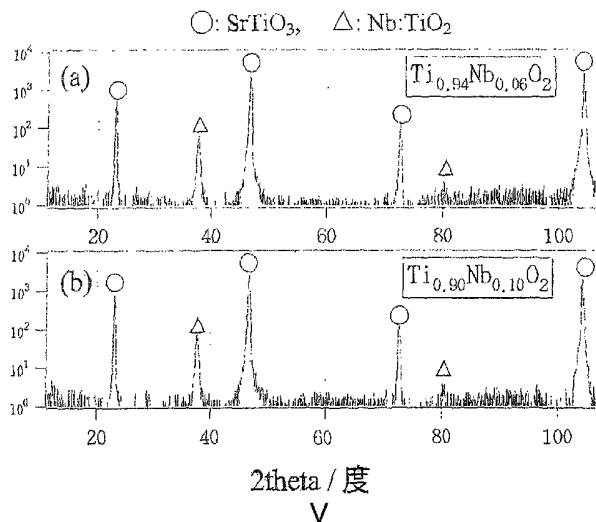
(10) 国際公開番号
WO 2006/016608 A1

- (51) 国際特許分類⁷: **H01B 5/14**, G02F 1/1343, G09F 9/30, H01M 14/00, H05B 33/14, 33/28
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/014660
- (22) 国際出願日: 2005年8月10日 (10.08.2005)
- (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2004-236125 2004年8月13日 (13.08.2004) JP
特願2005-044873 2005年2月21日 (21.02.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 財団法人神奈川科学技術アカデミー (KANAGAWA ACADEMY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒
- 2130012 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古林 寛 (FURUBAYASHI, Yutaka) [JP/JP]; 〒2130012 神奈川県川崎市高津区坂戸3-24-20 セブンゴールドハイツ201 Kanagawa (JP). 長谷川 哲也 (HASEGAWA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒3590037 埼玉県所沢市くすのき台3-11-3-502 Saitama (JP). 一杉 太郎 (HITOSUGI, Taro) [JP/JP]; 〒2420007 神奈川県大和市中央林間2-21-21-303 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 立石 琢也 (TATEISHI, Takuya); 〒1840004 東京都小金井市本町5-23-12 アーウェル国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (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,

[続葉有]

(54) Title: TRANSPARENT CONDUCTOR, TRANSPARENT ELECTRODE, SOLAR CELL, LUMINESCENT DEVICE AND DISPLAY PANEL

(54) 発明の名称: 透明伝導体、透明電極、太陽電池、発光素子及びディスプレイパネル



V... 2 theta/DEG.

(57) Abstract: With respect to transparent and conductive basis materials for transparent electrode as well as transparent conductive thin films, there is provided a transparent metal material constituted of a material that can be stably supplied and excels in chemical resistance, etc., and provided a relevant transparent electrode. Metal oxide layer (12) of anatase crystal structure is formed on substrate (11), and the metal oxide layer (12) is caused to consist of M:TiO₂, so that while retaining an internal transmittance, a low resistivity is realized. In particular, by the formation of M:TiO₂ resulting from replacing of the Ti site of anatase TiO₂ by another atom (Nb, Ta, Mo, As, Sb, W, etc.), a striking increase of electric conductivity can be attained while maintaining the transparency.

(57) 要約: 透明かつ導電性のある透明電極用基材並びに透明導電性薄膜につき、安定して供給可能であって、かつ耐薬品性等に優れた素材で構成した透明金属材料並びに透明電極を提供する。基板11上にアナターゼ型の結晶構造からな

[続葉有]



WO 2006/016608 A1



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, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, 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.

- (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, LV, 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。

る金属酸化物層12を形成させ、金属酸化物層12をM:TiO₂で構成することにより、内部透過率を維持しつつ、低抵抗率を発現させる。すなわち、アナターゼ型TiO₂のTiサイトを他の原子(Nb, Ta, Mo, As, Sb, Wなど)で置換した結果得られるM:TiO₂を作製することにより、透明度を維持しつつ、電気伝導度を著しく向上させることが出来る。

明 細 書

透明伝導体、透明電極、太陽電池、発光素子及びディスプレイパネル
技術分野

[0001] 本発明は、液晶パネルや太陽電池、有機ELの電極等に適用される透明伝導体に関する。

背景技術

[0002] 近年において、液晶表示パネルの大型化や小型携化へのニーズが高くなってきている。これを実現するためには、表示素子の低消費電力化が必要となり、可視光線透過率が高く、抵抗値が低い透明電極の適用が不可欠になる。

[0003] 特に最近開発されつつある、有機エレクトロルミネッセンス素子に関しては、自発光タイプであり、小型携端末への適用においては有効であるが、電流駆動で消費電力が大きいという問題点がある。また、現在において市場に広まりつつあるプラズマディスプレイパネル(PDP)や次世代のディスプレイとして開発されつつあるフィールドエミッションディスプレイ(FED)に関しても、それらが高消費電力な構造であるという問題点がある。このため、透明導電性薄膜の低抵抗化への期待は大きい。

[0004] このため、透明導電性薄膜の抵抗値を更に下げるべく、ガラス板等の透明基材表面上にスズを数%ドーピングした酸化インジウムからなるインジウム・ティン・オキシド膜(以下、ITO膜という)を設けたものが提案されている(例えば、特許文献1参照)。

[0005] しかしながら、このITO膜は、透明性に優れ、高い導電性を有するものの、Inの地殻含有率が50ppbと少なく、資源の枯渇とともに原料のコストが上昇してしまうという欠点を有する。

[0006] また、特に近年において、耐プラズマ性が高く廉価な材料として酸化亜鉛系材料が提案されている。

[0007] しかしながら、酸化亜鉛系材料は、酸やアルカリに弱く、二酸化炭素雰囲気中においても徐々に浸食されてしまうため、液晶パネルへの適用のみならず、特に太陽電池への適用が困難になるという。また、かかる耐薬品性を改善すべく酸化亜鉛表面をコーティング加工することで対処することも考えられるが、コーティングの工程を1つ増

やさなければならず、製造コストが増加してしまうという問題点もある。

- [0008] 即ち、透明伝導体の適用範囲を拡大させるためには、安定して供給可能な素材でこれを構成するとともに、耐薬品性や耐久性をも兼ね備えた素材でこれを構成する必要がある。

特許文献1:特開2004-95240号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、上述の背景技術に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、透明かつ導電性のある透明伝導体につき、安定して供給可能であって、かつ耐薬品性等に優れた素材で構成した透明伝導体を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明の第1の側面は、
金属酸化物からなる透明伝導体において、
前記金属酸化物は、アナターゼ型結晶構造を有する $M:TiO_2$ であることを特徴とする透明伝導体にある。
- [0011] 本発明の第2の側面は、
金属酸化物からなる透明伝導体において、
前記金属酸化物は、アナターゼ型結晶構造を有する $M:TiO_2$ (M はNb、Ta、Mo、As、Sb又はWのうちの何れか)であることを特徴とする透明伝導体にある。
- [0012] 本発明の第3の側面は、
金属酸化物からなる透明伝導体において、
前記金属酸化物は、アナターゼ型結晶構造を有する $M:TiO_2$ (M はV、Mn、Tc、Re、P又はBiのうちの何れか)であることを特徴とする透明伝導体にある。
- [0013] 本発明の第4の側面は、
金属酸化物からなる透明伝導体において、
前記金属酸化物は、アナターゼ型結晶構造を有する $M:TiO_2$ (M はTa又はNbのうちの何れか)であることを特徴とする透明伝導体にある。
- [0014] 本発明の第5の側面は、

前記金属酸化物は、さらに、金属的な電気伝導性を有することを特徴とする請求項1記載の透明伝導体にある。

[0015] 本発明の第6の側面は、

前記金属酸化物は、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ ($0.001 \leq x \leq 0.2$)の化学式で表されることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体にある。

[0016] 本発明の第7の側面は、

前記金属酸化物は、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.2$)の化学式で表されることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体にある。

[0017] 本発明の第8の側面は、

前記金属酸化物は、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.03$)の化学式で表されることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体にある。

[0018] 本発明の第9の側面は、

前記金属酸化物は、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.06$)の化学式で表されることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体にある。

[0019] 本発明の第10の側面は、

前記金属酸化物は、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ ($0.02 \leq x \leq 0.06$)の化学式で表されることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体にある。

[0020] 本発明の第11の側面は、

前記金属酸化物は、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ ($0.001 \leq x \leq 0.2$)の化学式で表されることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体にある。

[0021] 本発明の第12の側面は、

前記金属酸化物は、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ ($0.005 \leq x \leq 0.2$)の化学式で表されることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体にある。

[0022] 本発明の第13の側面は、

前記金属酸化物は、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$)の化学式で表されることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体にある。

[0023] 本発明の第14の側面は、

前記金属酸化物は、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ ($0.03 \leq x \leq 0.1$)の化学式で表されることを特徴とする

請求項4記載の透明伝導体にある。

[0024] 本発明の第15の側面は、

前記金属酸化物は、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.1$)の化学式で表されることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体にある。

[0025] 本発明の第16の側面は、

前記金属酸化物は、 $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Nb}_x\text{Ta}_y\text{O}_2$ ($0 < x+y \leq 0.4$)の化学式で表されることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体にある。

[0026] 本発明の第17の側面は、

前記金属酸化物は、 $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Nb}_x\text{Ta}_y\text{O}_2$ ($0 < x+y \leq 0.3$)の化学式で表されることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体にある。

[0027] 本発明の第18の側面は、

前記金属酸化物は、ペロブスカイト型結晶基板上に形成されてなることを特徴とする請求項1記載の透明伝導体にある。

[0028] 本発明の第19の側面は、

前記金属酸化物の抵抗率は、室温において $2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ であり、或いは極低温において $8 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ であることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体にある。

[0029] 本発明の第20の側面は、

前記金属酸化物の抵抗率は、室温において $2 \times 10^{-4} \sim 1.8 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ であり、或いは極低温において $5 \times 10^{-5} \sim 7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ であることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体にある。

[0030] 本発明の第21の側面は、

前記請求項1記載の透明伝導体を備える透明電極にある。

[0031] 本発明の第22の側面は、

GaN系化合物膜上に形成されていることを特徴とする請求項1記載の透明伝導体にある。

[0032] 本発明の第23の側面は、

配向膜が基板上に形成されており、前記配向膜上に形成されていることを特徴とす

る請求項1記載の透明伝導体にある。

[0033] 本発明の第24の側面は、

前記配向膜は、ZnO膜、ZrO₂膜、SrTiO₃膜、MgO膜、LaAlO₃膜、CeO₂膜、ZrO₂膜、又は、Al₂O₃膜であることを特徴とする請求項23記載の透明伝導体にある。

[0034] 本発明の第25の側面は、

前記配向膜はZnO膜であることを特徴とする請求項23記載の透明伝導体にある。

[0035] 本発明の第26の側面は、

d電子が電気伝導に寄与していることを特徴とする請求項1記載の透明伝導体にある。

[0036] 本発明の第27の側面は、

前記請求項1記載の透明伝導体を備える太陽電池にある。

[0037] 本発明の第28の側面は、

前記請求項1記載の透明伝導体を備える発光素子にある。

[0038] 本発明の第29の側面は、

前記請求項1記載の透明伝導体を備えるディスプレイパネルにある。

発明の効果

[0039] 本発明では、アナターゼ型TiO₂のTiサイトを他の金属原子など(Nb, Ta, Mo, As, Sb, Wなど)で置換した結果得られるM:TiO₂を作製することにより、透明度を維持しつつ、電気伝導度を著しく向上させることが出来る。この物質の結晶の形態は、単結晶はもちろん、多結晶体であってもよい。

[0040] 特に、この金属酸化物において、Nbの置換量を0.1%~20%(Ti原子数比)とした場合に、抵抗率を10⁻⁴Ω cm台まで抑えることが可能となる。

[0041] また、この金属酸化物においてNbの置換量を1%~20%(Ti原子数比)とした場合に、内部透過率を高く維持しつつ抵抗率を10⁻⁴Ω cm台まで抑えることが可能となる。

[0042] また、この金属酸化物においてNbの置換量を1%~6%(Ti原子数比)とした場合に、内部透過率を95%~98%に至るまで向上させることが可能となる(薄膜試料にした場合。膜厚は50nm前後)。

[0043] また、この金属酸化物においてNbの置換量を2%~6%(Ti原子数比)とした場合に、

内部透過率をより向上させつつ、さらに抵抗率を室温において $5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 程度まで、また極低温(5K前後)で $1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ まで下げることが可能となる。

[0044] また、この金属酸化物においてTaの置換量を0.1%~20%(Ti原子数比)とした場合に、抵抗率を $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 台~ $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 台まで抑えることが可能となる。

[0045] また、この金属酸化物においてTaの置換量を0.5%~20%(Ti原子数比)とした場合に、透過率を高く維持しつつ抵抗率を $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 台~ $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 台まで抑えることが可能となる。

また、この金属酸化物においてTaの置換量を1%~5%(Ti原子数比)とした場合に、赤色域でも安定した高い透過率を実現させることが可能となる。

[0046] また、この金属酸化物においてTaの置換量を1%~3%(Ti原子数比)とした場合に、赤色域でも安定した高い透過率を実現させつつ、さらに抵抗率を室温において $5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 程度まで、また極低温で $1 \times 10^{-4} \Omega \sim 2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ まで下げることが可能となる。

[0047] また、この金属酸化物をペロブスカイト型結晶基板上に形成させることにより、アナターゼ結晶をより選択的に生成させることが可能となる。

[0048] また、金属酸化物の抵抗率を、室温において $2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ とし、或いは極低温において $8 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ とすること、または、室温において $3 \times 10^{-4} \sim 1.8 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ とし、或いは極低温において $1 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ とすることにより、表示パネルを始め各種デバイスへの適用可能性を飛躍的に広げることが可能となる。特に本発明では、 TiO_2 の製膜技術を活用し、大面積化、大量生産化を図ることが可能となる。このため、この透明電極用基材を従来型の太陽電池の電極に適用できる以外に、光触媒としての TiO_2 を用いる太陽電池の電極に適用することができる。さらに、この透明電極用基材を液晶表示パネルへ適用することにより、これらの表示素子の低消費電力化を図ることが可能となり、ひいては液晶表示パネルの大型化や小型携化を促進させることが可能となる。

[0049] また、本発明では、上述の理由により、原料調達の容易化、製造工程を簡略化に伴うコスト削減を図ることができることに加え、製造に伴う労力を大幅に軽減させることも可能となる。

[0050] さらに、本発明では、薬品や外気に対して耐久性が高いTiO₂を母物質とすることにより、野外利用が想定される太陽電池などへの適用可能性を広げることが可能となる。さらに、コーティング加工を必要としなくなるため、工程の増加に伴うコストを削減することが可能となる。

[0051] 本発明のさらに他の目的、特徴又は利点は、後述する本発明の実施の形態や添付する図面に基づきより詳細な説明によって明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0052] [図1]基板上に金属酸化物層を積層させた透明電極用基材を示す図である。

[図2]PLD装置の構成につき説明するための図である。

[図3]金属酸化物層につき、X線回折測定を行った結果を示す図である。

[図4]金属酸化物層につき、X線回折測定を行った結果を示す図である。

[図5]金属酸化物層につき、X線回折測定を行った結果を示す図である。

[図6]金属酸化物層につき、X線回折測定を行った結果を示す図である。

[図7]金属酸化物層につき、格子定数を測定した結果を示す図である。

[図8]作製した金属酸化物層の内部透過率を測定した結果を示す図である。

[図9]作製した金属酸化物層の抵抗率における温度依存性を示す図である。

[図10]金属酸化物層につき、X線回折測定を行った結果を示す図である。

[図11]金属酸化物層につき、X線回折測定を行った結果を示す図である。

[図12]金属酸化物層につき、キャリア濃度の温度変化の測定結果を示す図である。

[図13]金属酸化物層につき、ホール移動度の温度変化の測定結果を示す図である。

。

[図14]金属酸化物層につき、格子定数を測定した結果を示す図である。

[図15]作製した金属酸化物層の透過率を測定した結果を示す図である。

[図16]作製した金属酸化物層の抵抗率における温度依存性を示す図である。

[図17]Taドープ量と抵抗率・透過率との関係を示す図である。

[図18]Ti_{1-x}Nb_xO₂単結晶薄膜の室温における移動度、キャリアの散乱時間およびキャリアの有効質量に関するNb量依存性を示す図である。

[図19]散乱時間のNb濃度依存性を、両対数グラフで表す図である。

符号の説明

- [0053] 1 透明金属
- 11 基板
 - 12 金属酸化物層
 - 30 PLD装置
 - 31 チャンバ
 - 32 光発振器
 - 33 反射鏡
 - 34 レンズ
 - 36 赤外線ランプ
 - 39 ターゲット
 - 40 油回転ポンプ
 - 41 逆流防止弁
 - 42 ターボ分子ポンプ
 - 43 圧力弁
 - 45 酸素ガス流量調整弁

発明を実施するための最良の形態

- [0054] 以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。
- [0055] 本発明は、例えば表示パネルや有機EL、太陽電池の電極等に適用される透明金属(透明伝導体)1として適用されるものであり、図1に示すように多結晶又は単結晶としての基板11上に形成された金属酸化物層12を有する。
- [0056] ここで透明金属1とは、いわゆる透明伝導体において、極低温(5Kまで)に至るまで金属的な電気伝導性(ここでは、室温における抵抗率が $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 以下であり、抵抗率の温度依存性が $dR/dT > 0$ (Rは抵抗率, Tは温度)となるものと定義する)を示すものを指す。なお、金属的な電気伝導性は、用途の一般性を増す観点から、室温における抵抗率が $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以下であることがより好ましい。
- [0057] 基板11は、例えば基板表面11aが(100)面となるように仕上げられたチタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)で構成される。

- [0058] この基板11は、 SrTiO_3 の単結晶基板で構成されていてもよいし、その他のペロブスカイト型結晶、もしくは類似構造を有する岩型結晶で構成されていれば他のいかなる材料で構成されていてもよい。即ち、この基板11をペロブスカイト型もしくは岩型結晶で構成することにより、アナターゼ単結晶薄膜を形成させることが可能となる。
- [0059] ちなみに、この基板11は、アモルファス材料、例えばガラスや水晶、もしくはプラスチックを用いても良い。この場合は、アナターゼ多結晶薄膜が形成されるが、基本的な物性(抵抗率など)には殆んど影響を及ぼさない。
- [0060] この基板11の厚さは、以下に説明する実施の形態においては50nmとした場合を例に挙げて説明をするが、これに限定されるものではなく、例えば1000nm以下とするのが好ましいが、抵抗値として低いものを求め、透過率を多少犠牲にしてもよい場合であれば、1000nm以上でもよい。
- [0061] この基板11上に積層形成される金属酸化物層12は、 Nb:TiO_2 で構成される。この Nb:TiO_2 は、アナターゼ(TiO_2)のTiサイトをNbで置換したものであり、この置換するNbの代替として、例えばTa、Mo、As、Sb又はWを使用してもよい。また、他の元素でもよい。金属酸化物層12は、基板表面11a上にエピタキシャル成長されて形成される。この金属酸化物層12の厚さは、40~50nmであるが、かかる場合に限定されるものではない。
- [0062] 次に、この透明金属1の作製方法につき説明をする。
- [0063] 先ず、基板表面が(100)面となるように切り出した SrTiO_3 基板を、例えばダイヤモンドスラリーを使用して機械研磨する。この機械研磨では、使用するダイヤモンドスラリーの粒径を徐々に微細化してゆき、最後に粒径約 $0.5\mu\text{m}$ のダイヤモンドスラリーで鏡面研磨する。このとき、更にコロイダルシリカを用いて研磨することにより、表面粗さのrmsが 10\AA 以下となるまで平坦化させてもよい。
- [0064] 次に、物理気相蒸着(PVD)法に基づき、基板11の SrTiO_3 (100)面上に Nb:TiO_2 を蒸着させる。以下の実施の形態では、かかる蒸着をパルスレーザ堆積(Pulsed Laser Deposition:PLD)法に基づいて実行する場合につき説明をする。
- [0065] このPLD法では、例えば図2に示すようなPLD装置30を用いて金属酸化物層12を基板11上に堆積させる。このPLD装置30は、チャンバ31内に基板11とターゲット

39とを配設して構成され、またこのチャンバ31の外部において上記ターゲット39表面に対向する側に配設された光発振器32と、光発振器32により発振されたパルスレーザー光の位置を調節するための反射鏡33、レーザー光のスポット径を制御するためのレンズ34とを備え、さらにチャンバ31内へ酸素ガスを注入するためのガス供給部44とを備えて構成されている。

[0066] チャンバ31は、適切な真空度を維持すると共に、外部からの不純物混入を防止することにより、高品質な薄膜を作製するために設けられたものである。チャンバ31内には、基板を加熱するための赤外線ランプ36が設置されている。基板温度は窓31bを介して、チャンバ31外部に設置された放射温度計37によってモニターされており、常に一定温度となるように制御されている。また、チャンバには、酸素ガスの流量を調節するための弁45が付設されている。減圧下における製膜を実現するため、チャンバ31にはターボ分子ポンプ42および圧力弁43が連結されている。チャンバ31の圧力は、酸素ガス流量調整弁45および圧力弁43を用い、例えば酸素雰囲気中において $10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$ torrとなるように制御される。なお、ターボ分子ポンプ42には、油回転ポンプ40と逆流防止弁41が連結されており、ターボ分子ポンプ42の排気側の圧力は常に 10^{-3} torr以下に保たれている。

[0067] このチャンバ31には、ターゲット39と対向する面において窓31aがさらに配設されており、窓31aを介して光発振器32からのパルスレーザー光が入射される。光発振器32は、上記パルスレーザー光として、例えばパルス周波数が1~10Hzであり、レーザーパワーが50mJ/pulseであり、波長が248nmであるKrFエキシマレーザーを発振する。この発振されたパルスレーザー光は、反射鏡33およびレンズ34により焦点位置が上記ターゲット39近傍となるようにスポット調整され、窓31aを介してチャンバ31内に配設されたターゲット39表面に対して約 45° の角度で入射される。

[0068] ターゲット39は、例えばNb:TiO₂焼結体で構成される。置換する金属は、ここではNbを例に取っているが、Ta, Mo, As, Sb, Wの何れかを用いても良いし、あるいは、複数の種類の金属を併用しても良い。このNb:TiO₂焼結体は、所望の原子比となるように秤量されたTiO₂とNb₂O₅との各粉末を混合し、さらにこの混合した粉末を加熱成形することにより作製される。このターゲット39は、基板11における(100)面に対してほ

ぼ平行となるように配設される。

[0069] また、このPLD法に基づく製膜過程は以下の通りである。

[0070] まず、研磨した基板11をチャンバ31内に設置する。次に、表面の不純物を取り除き、原子レベルで平坦な表面を出すため、酸素雰囲気 10^{-5} torr、基板温度を650℃のもとでアニールを行う。アニール時間は、最低1時間は必要である。

[0071] 次に、酸素雰囲気を例えば 10^{-5} torr、基板温度を550℃にそれぞれ設定し、基板をモーター35により回転駆動させながら製膜を行う。さらに、ターゲット39を回転軸38を介して回転駆動させつつ、上記パルスレーザー光を断続的に照射することにより、ターゲット39表面の温度を急激に上昇させ、アブレーションプラズマを発生させる。このアブレーションプラズマ中に含まれるTi, Nb, O各原子は、チャンバ31中の酸素ガスとの衝突反応等を繰り返しながら状態を徐々に変化させて基板11へ移動する。そして基板11へ到達したTi, Nb, O原子を含む粒子は、そのまま基板11上の(100)面に拡散し、格子整合性の最も安定な状態で薄膜化されることになる。その結果、上記構成からなる透明金属1が作製されることになる。

[0072] なお、この透明金属1は、上記説明したPLD法に限定されるものではなく、例えば分子線エピタキシャル(MBE)法やスパッタリング法等、他の物理気相蒸着(PVD)法、あるいはPLD以外の方法、例えばMOCVD法を利用した化学気相蒸着(CVD)法に基づいて作製してもよい。また、ゾルゲル法、化学溶液法をはじめとする溶液からの合成プロセスによって透明金属1を作製してもよい。

[0073] 以上説明した方法に基づき作製した透明金属 Nb:TiO_2 (化学式 $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$)におけるNbの置換率 $x=0, 0.01, 0.02, 0.03$ とした金属酸化物層12につき、X線回折(XRD)測定を行った結果を図3(a),(b),図4(a),(b)に示す。同様に、作製した透明金属 Nb:TiO_2 (化学式 $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$)におけるNbの置換率 $x=0.06, 0.1, 0.15, 0.2$ とした金属酸化物層12につき、X線回折(XRD)測定を行った結果を図5(a),(b),図6(a),(b)に示す。この図3~6に示すXRDスペクトルによれば、図中丸印で示される SrTiO_3 のピークが $2\theta=23.1^\circ, 46.8^\circ, 72.6^\circ, 104.2^\circ$ の位置に出現しており、さらにその間に図中三角印で示される Nb:TiO_2 のピークが $2\theta=37.8^\circ, 80.4^\circ$ の位置に出現していることがわかる。従って、Nbの

置換量によらず、Nb:TiO₂ が安定して生成されていることが確認できる。

- [0074] また、作製した金属酸化物層12につき、Nbの置換量 $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.06, 0.1, 0.15, 0.20$ に対する格子定数の関係をXRDスペクトルに基づいて測定すると、図7に示すようにNbの添加率を増加させるにつれて、格子定数が大きくなることが分かる。これは、作製した金属酸化物層12がいわゆる固溶体として構成されていることを示唆するものである。
- [0075] またNbの置換量 x を $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.06, 0.1, 0.15, 0.2$ として作製した金属酸化物層12の内部透過率(本来の意味での透過率は、反射量を欠損とみなさなければならぬため、金属酸化物層12における反射量を差し引いた場合に100%となる透過率を、以下、内部透過率という。)を測定すると、図8に示すように可視光領域(波長400~800nm)内では、80%以上と良好な結果が得られることが分かる。特に、Nb置換量が $x \leq 0.06$ の試料では、可視光領域で95%以上の内部透過率を実現出来ることが示されている。Nbの置換量を高くするにつれて内部透過率が下がる原因としては、Nb置換量と共にTi³⁺の量が増加し、可視光領域に吸収端を有する $t_{2g} - e_g$ バンド間の遷移確率が増大したためだと考えられる。
- [0076] 但し、実際のデバイスへ応用する場合にこの金属酸化物層12の膜厚を100nm以上にする場合が多く、特に現在のITOにおいて求められるスペックは、100nm以上の膜厚に対して内部透過率80%以上とされている。このスペックを満たすためには、膜厚50nmに対しては95%以上の内部透過率が必要となる。図8に示す通り、Nb置換量を $x \leq 0.06$ に抑えることで上記のスペックを満たすことができるため、従来のITO薄膜の内部透過率を上回る透明伝導体薄膜を作製することも可能である。
- [0077] また、上述したNbの置換量で作製した金属酸化物層12の抵抗率における温度依存性を図9に示す。この図9に示すように、Nbの置換量 x を $0.01 \leq x \leq 0.2$ とした金属酸化物層12は、Nbを置換しない場合と比較して、室温中では、 $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 台と良好な伝導特性が得られていることが分かる。
- [0078] なお、本発明を適用した透明金属1では、この金属酸化物層12におけるNbの置換量 x を $0.01 \leq x \leq 0.2$ とする場合のみならず、かかるNbの置換量 x を $0.001 \leq x \leq 0.2$ とすることで、 $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 台の抵抗率を得ることが可能となる。

- [0079] この金属酸化物層12においてNbの置換量 x を $0.01 \leq x \leq 0.06$ とした場合に、膜厚50nmにおいて、内部透過率を95%~98%(膜厚数100nmにおいても80%以上)に至るまで向上させることが可能となる。
- [0080] また、この金属酸化物層12においてNbの置換量 x を $0.02 \leq x \leq 0.06$ とした場合に、内部透過率をより向上させつつ、さらに抵抗率を室温(280K~300K)において $5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 程度まで、また極低温(5K~20K)で $1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ まで下げることが可能となる。
- [0081] 即ち、本発明を適用した透明金属1では、アナターゼ(TiO_2)のTiサイトをNbで置換した結果得られるNb: TiO_2 を金属酸化物層12とすることにより、透明度を向上させることができることに加え、さらにインジウム・ティン・オキサイド膜(ITO)に匹敵する低抵抗率($10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 台の伝導度)を得ることができる。
- [0082] また、金属酸化物層の抵抗率を、室温において $2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ とし、或いは極低温において $8 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ となるようにNbを置換することにより、液晶パネルを始め各種デバイスへの適用可能性を飛躍的に広げることが可能となる。
- [0083] さらに、以上説明した方法と同様の方法に基づき作製した透明金属 $\text{Ta}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ (化学式 $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$)におけるTaの置換率 $x=0.002, 0.005, 0.15, 0.20$ とした金属酸化物層12につき、X線回折(XRD)測定を行った結果を図10(a),(b),図11(a),(b)に示す。この図10及び図11に示すXRDスペクトルによれば、上述のNb: TiO_2 と同様に、Taの置換量によらず、 $\text{Ta}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ が安定して生成されていることが確認できる。
- [0084] 図12は、キャリア濃度の温度変化の測定結果を示す図である。Taの置換率 $x=0.005, 0.1, 0.03, 0.05, 0.10$ について測定を行った。図12に示すとおり、これらの置換量のいずれにおいてもキャリア濃度の温度依存はほぼ観測されなかった。これは、 $\text{Ta}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ が縮退半導体となっていることを意味しており、ITOなどの透明導電膜においても見られる物性である。
- [0085] 図13は、ホール移動度の温度変化の測定結果を示す図である。この際も、Taの置換率 $x=0.005, 0.1, 0.03, 0.05, 0.10$ について測定を行った。図12に示すとおり、これらの置換量のいずれにおいても温度上昇に伴いホール移動度が減少し、Taの置換量

が小さいものほどその減少の程度は大きなものであった。このホール移動度の温度依存性は、ITOには見られない物性であり、温度上昇に伴って抵抗率が大きくなる現象の原因となっている。この温度依存性の起源は現段階では明確ではないが、温度上昇にともなう抵抗率増大は通常の金属にも見られる物性であり、Ta:TiO₂を透明金属と呼ぶ由縁である。

[0086] また、作製した金属酸化物層12につき、Taの置換量 $x=0.005, 0.1, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ に対する格子定数の関係をXRDスペクトルに基づいて測定すると、図14に示すようにTaの添加率を増加させるにつれて、格子定数が大きくなることが分かる。すなわち、ベガード則(Vegard則:格子定数と重量百分率で表した固溶体合金の組成との間の直線的関係)に従い格子が拡張していることが分かる。これは、作製した金属酸化物層12がいわゆる固溶体として構成されていることを示唆するものである。なお、図14において三角形はa-axisを、円形はc-axisを示す。

[0087] また、Taの置換量 x を $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ として作製した金属酸化物層12の透過率を測定すると、図15に示すように可視光領域(波長400~800nm)内では、60%以上と良好な結果が得られることが分かる。特に、Ta置換量が $x \leq 0.05$ の試料では、可視光長波長領域(赤色域)でも安定した高い透過率を実現出来ることが示されている。Taの置換量を高くするにつれて透過率が下がる原因としては、Ta置換量と共にTi³⁺の量が増加し、可視光領域に吸収端を有する $t_{2g} - e_g$ バンド間の遷移確率が増大したためだと考えられる。

[0088] また、上述したTaの置換量で作製した金属酸化物層12の抵抗率の温度依存性を図16に示す。図16に示すように、Taの置換量 x を $0.005 \leq x \leq 0.2$ とした金属酸化物層12は、室温中では、 $10^{-4} \Omega \text{ cm台} \sim 10^{-3} \Omega \text{ cm台}$ と良好な伝導特性が得られていることが分かる。さらに、良好な伝導特性という観点からはTaの置換量 x を $0.01 \leq x \leq 0.1$ とするのが好ましい。特に、極低温から室温付近までの広い範囲での良好な伝導特性という観点からはTaの置換量 x を $0.03 \leq x \leq 0.1$ とすることがさらに好ましい。

[0089] 図17は、Taドープ量と抵抗率・透過率との関係を示す図である。図17において、丸印は抵抗率を、四角印は透過率を示している。図17に示すように、抵抗率が小さく、かつ、透過率が大きい領域は、Taの置換量 x が $0.03 \leq x \leq 0.1$ となる領域であることが

わかる。また、より抵抗率が小さく、かつ、より透過率が大きい領域は、Taの置換量xが $0.05 \leq x \leq 0.1$ となる領域であることがわかる。つまり、これらの領域がTaドーパ量の最適値を示唆する領域である。

[0090] なお、本発明を適用した透明金属1では、この金属酸化物層12におけるTaの置換量xを $0.005 \leq x \leq 0.2$ とする場合のみならず、かかるTaの置換量xを $0.001 \leq x \leq 0.2$ とすることで、 $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 台 $\sim 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 台の抵抗率を得ることが可能となる。

[0091] この金属酸化物層12においてTaの置換量xを $0.01 \leq x \leq 0.05$ とした場合に赤色域でも安定した高い透過率を実現させることが可能となる。

[0092] また、この金属酸化物層12においてTaの置換量xを $0.01 \leq x \leq 0.05$ とした場合に、赤色域でも安定した高い透過率を実現させつつ、さらに抵抗率を室温(280K \sim 300K)において $5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 程度まで、また極低温(5K \sim 20K)で $5 \times 10^{-5} \Omega \sim 2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ まで下げることが可能となる。

[0093] 即ち、本発明を適用した透明金属1では、アナターゼ(TiO_2)のTiサイトをTaで置換した結果得られるTa: TiO_2 を金属酸化物層12とすることにより、透明度を向上させることができることに加え、さらにインジウム・ティン・オキサイド膜(ITO)に匹敵する低抵抗率を得ることができる。

[0094] また、金属酸化物層の抵抗率を、室温において $2 \times 10^{-4} \sim 1.8 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 、或いは極低温において $5 \times 10^{-5} \sim 7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ となるようにTaを置換することにより、液晶パネルを始め各種デバイスへの適用可能性を飛躍的に広げることが可能となる。

[0095] また、この透明金属1は、既に光触媒などで活用されている TiO_2 の製膜技術を活用することで、大面積化、大量生産化を図ることが可能となる。このため、この透明金属1を従来型の太陽電池の電極に適用できるのみならず、光触媒としての TiO_2 を用いる太陽電池の電極に適用することができる。さらに、この低抵抗率を有する透明金属1を液晶表示パネルへ適用することにより、これらの表示素子の低消費電力化を図ることが可能となり、ひいては液晶表示パネルの大型化や小型携化を促進させることが可能となる。また、この透明金属1は、上述の理由により、原料調達の容易化、製造工程を簡略化に伴うコスト削減を図ることができることに加え、製造に伴う労力を大幅

に軽減させることも可能となる。

- [0096] 即ち、本発明を適用した透明金属1を電極として適用することにより、従来の性能を持った透明電極がより安価に生産できるようになるため、応用範囲を広げることが可能となる。また、この透明金属1を構成する金属酸化物層12として、酸やアルカリに対して侵食されることがないNb:TiO₂、Ta:TiO₂等を使用するため、周囲の環境に支配されることなく、適用範囲を拡大させることも可能となる。
- [0097] なお、上述した実施の形態において、基板11に金属酸化物層12を形成させたものを透明金属1として定義したが、かかる場合に限定されるものではなく、金属酸化物層12のみを透明金属1として定義してもよい。
- [0098] 本発明を適用した透明金属1は、電極としての用途に限定されるものではなく、他の用途として、透明でかつ高い伝導性が求められる部品、薄膜、デバイス等に適用してもよいことは勿論である。
- [0099] 次に、散乱時間及び有効質量等について説明する。
- [0100] 図18に、Ti_{1-x}Nb_xO₂単結晶薄膜の室温における移動度、キャリアの散乱時間およびキャリアの有効質量に関するNb量依存性を示す。図19では、散乱時間のNb濃度依存性を、両対数グラフで表した。
- [0101] キャリアの散乱(緩和)時間は、Nb量増加に伴い急激に増加し、Nb置換量x=0.01を境に徐々に減少する。同じ透明伝導体であるZnOの薄膜試料の結果から類推するに、x<0.01では粒界散乱が、x>0.01では中性/イオン化不純物による散乱が、それぞれ支配的であると考えられる(図19参照)。以上から、キャリアが充分存在する試料に関しては、多結晶試料であっても粒界散乱が無視できるため、単結晶試料と同等の性能を維持出来ることが示唆される。このことは、多結晶薄膜が不可欠な有機ELパネルや液晶パネル等の開発にあたって非常に有利な点と言える。
- [0102] キャリアの有効質量はNb量と共に単調に減少しており、伝導バンドの曲率が、底から離れるにつれて減少していることが示唆される(ただし、変化量は散乱時間と比べると小さい)。絶対値は0.2-0.4m₀(m₀は電子の静止質量)であり、従来の透明伝導体であるSnO₂(0.2 m₀-0.3m₀)、ITO(0.3m₀)とほぼ同程度である。
- [0103] 移動度の傾向は、概ね散乱時間のNb量変化を反映した結果となっている。すなわち

、室温における輸送現象は、バンド構造よりもむしろ、Nb添加に伴う散乱機構の変化に強く依存していると言える。

[0104] $x=0.01-0.03$ 近辺は、粒界散乱と不純物散乱の双方を最小限に抑えることが出来る最適組成である。

[0105] なお、 $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Nb}_x\text{Ta}_y\text{O}_2$ としたときに $x+y$ は0.3まで、実験の経験上からも十分使えろと考えられる。また、X線測定で判断する限り、40%まで($x+y \leq 0.4$)は置換可能であることが判明している。可視光における透明度は落ちても、青-紫外線のみを透過させたい場合、熱線反射膜への応用する場合などの用途によっては $x+y$ が大きくとも十分使用できるためNbとTaとを混ぜるときの上限は大きい。

[0106] ZnO や ZrO_2 、 SrTiO_3 、 MgO 、 LaAlO_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 の配向膜をあらかじめ基板につけておき、その上に TiO_2 を成膜することも考えられる。これらは、バッファ膜(バッファ層)として機能する。アナターゼ型膜をガラス上に成膜するには、バッファ層の存在が重要になる。 ZnO の場合には、特に容易に配向するため成膜し易いという利点もある。

[0107] 透明導電性を出すドーパントとしては、V, Mn, Tc, Re, P, Biなども適用可能である。また、透明導電性を出すドーパントとして他のすべての元素も適用可能性がある。

[0108] 多くの透明導電材料はSn, InまたはZnの酸化物をベースとしており、透明導電膜にはITO, SnO_2 , ZnO などの酸化物薄膜がある。また、 ZnO 膜には、Al又はGaが有効なドーパントとなる。これらの元素は、周期表の右側に位置する元素である。これらはs電子またはp電子による電気伝導機構であることがわかっている。一方、本実施形態で取り扱う TiO_2 透明伝導体は、d電子が電気伝導に寄与しており、新しいタイプの透明伝導体である。

[0109] GaN基板の上に TiO_2 膜を成長させてもよい。GaN上に TiO_2 膜がエピタキシャル成長することも発明者によって判明している。具体的には下記の構成が考えられる。

[0110] (1) $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$ (但し、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$)と、前記 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$ 上に形成され、金属酸化物からなる酸化物材料とを有し、前記金属酸化物は、 TiO_2 であることを特徴とする機能素子。

[0111] (2)前記金属酸化物に、Nb、Ta、Mo、As、Sb、Al及びWからなる群から選ばれる1又は

- 2以上がドーピングされていることを特徴とする機能素子。
- [0112] (3)前記金属酸化物に、Co、Fe、Cr、Sn、Ni、Mn及びVからなる群から選ばれる1又は2以上がドーピングされていることを特徴とする機能素子。
- [0113] (4)前記酸化物材料は、単相膜であることを特徴とする機能素子。
- [0114] (5)前記酸化物材料は、エピタキシャル膜であることを特徴とする機能素子。
- [0115] これらは、PLD 法に限定されるものではなく、例えば分子線エピタキシャル(MBE)法やスパッタリング法等、他の物理気相蒸着(PVD)法、あるいはPLD 法以外の方法、例えばMOCVD 法を利用した化学気相蒸着(CVD)法に基づいて酸化物材料膜を形成してもよい。
- [0116] 近い将来、光通信で用いられると予想される光の波長は、青色や紫外光などの短波長帯に移行して行くものと予想されている。そのような状況の中、波長400nm近傍で大きなファラデー回転係数を示す光磁気デバイスとしてもこの酸化物材料は使用することができる。特に、現在実用化されている磁性ガーネット膜並に大きなファラデー回転係数が得られることは、この酸化物材料によれば、次世代の短波長帯通信に適した光アイソレータの作製が可能となることを示している。
- [0117] 用途は、光アイソレータとしての使用に限定されるものではなく、光サーキュレータ、可変光アッテネータ、光通信デバイス等の磁気光学デバイス、光磁気デバイス、光回路、非相反光学部品、非相反光学素子、アイソレータを備えた半導体レーザ、電流磁界センサ、磁区観察、磁気光学測定等にも使用できる。
- [0118] また、光アイソレータとしては、例えば、LDとアイソレータとが一体化されたモジュール、ファイバー挿入用光アイソレータ、光増幅器用光アイソレータ、偏向依存光型光アイソレータ、偏向無依存型光アイソレータ、導波路型光アイソレータが挙げられる。導波路型光アイソレータとしては、例えば、マッハツェンダー型の分岐導波路を用いたもの、リブ型導波路を用いたものがある。
- [0119] 光サーキュレータとしては、偏向依存光型サーキュレータ、偏向無依存型サーキュレータでもよい。
- [0120] GaN系化合物半導体で構成される発光デバイスにCo等をドーピングしたTiO₂を適用すれば青色や紫外光などの短波長帯にも対応する光アイソレータを実現できる。光アイ

ソレータをTiO₂膜上にさらにエピタキシャル成長することによって実現すれば、TiO₂膜が結晶成長のバッファーとして機能するだけでなく、モノリシックに機能素子を得ることができる。つまり、高効率発光素子、安価で大面積なディスプレイだけでなく、モノリシックな機能素子の開発が可能となり、例えば透明電極と光デバイスとの融合、発光デバイスと光磁気デバイスとの融合が実現できる。また、受光素子、HEMT (High Electron Mobility Transistor) 等の高周波デバイス、電子デバイスに酸化物材料を使用してもよい。

- [0121] さらに、応用として、色素増感太陽電池の電極、ディスプレイパネル、有機ELパネル、発光素子、発光ダイオード(LED)、白色LEDや青色レーザの透明電極(GaN上への成膜)、面発光レーザの透明電極、照明装置、通信装置、青色だけ光を通すというアプリケーションも考えられる。すなわち、透過率は可視光全領域で90%以上が望ましいが、長波長の赤色領域をカットし、青色のみ透過することも可能である。この場合、Nbドーピング量が多い薄膜が有効となる。以上のように、透過率が90%以上になるのは必須ではなく、アプリケーションによって、又は、抵抗率と透過率の兼ね合いによって、Nb等のドーピング量を選択すればよい。
- [0122] GaN系化合物上の成膜には、屈折率のマッチングという明らかな利点があり、取り出し効率の向上につながる。なお、GaN系化合物には、単にGaNだけでなく、多少のドーパントが含まれているものも含む。
- [0123] さらに詳しくは、本発明を適用した透明金属1の用途として次のものを挙げることができる。液晶ディスプレイ(LCD: Liquid Crystal Display)における透明導電膜、カラーフィルタ部における透明導電性膜、EL(EL: Electro Luminescence)ディスプレイにおける透明導電性膜、プラズマディスプレイ(PDP)における透明導電膜、PDP光学フィルタ、電磁波遮蔽のための透明導電膜、近赤外線遮蔽のための透明導電膜、表面反射防止のための透明導電膜、色再現性の向上のための透明導電膜、破損対策のための透明導電膜、光学フィルタ、タッチパネル、抵抗膜式タッチパネル、電磁誘導式タッチパネル、超音波式タッチパネル、光学式タッチパネル、静電容量式タッチパネル、携帯情報端末向け抵抗膜式タッチパネル、ディスプレイと一体化したタッチパネル(インナータッチパネル)、太陽電池、アモルファスシリコン(a-Si)系太陽電池、微

結晶Si薄膜太陽電池、CIGS太陽電池、色素増感太陽電池(DSC)、電子部品の静電気対策用透明導電材料、帯電防止用透明導電材、調光材料、調光ミラー、発熱体(面ヒーター、電熱ガラス)、電磁波遮蔽ガラス。

[0124] 以上、特定の実施形態を参照しながら、本発明について説明してきた。しかしながら、本発明の要旨を逸脱しない範囲で当業者が該実施形態の修正又は代用を成し得ることは自明である。すなわち、例示という形態で本発明を開示してきたのであり、本明細書の記載内容を限定的に解釈するべきではない。本発明の要旨を判断するためには、冒頭に記載した特許請求の範囲の欄を参酌すべきである。

[0125] また、この発明の説明用の実施形態が上述の目的を達成することは明らかであるが、多くの変更や他の実施例を当業者が行うことができることも理解されるところである。特許請求の範囲、明細書、図面及び説明用の各実施形態の元素又はコンポーネントを他の1つまたは組み合わせとともに採用してもよい。特許請求の範囲は、かかる変更や他の実施形態をも範囲に含むことを意図されており、これらは、この発明の技術思想および技術的範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0126] 透明かつ導電性のある透明電極用基材を実現でき、さまざまな用途にも適用できる。

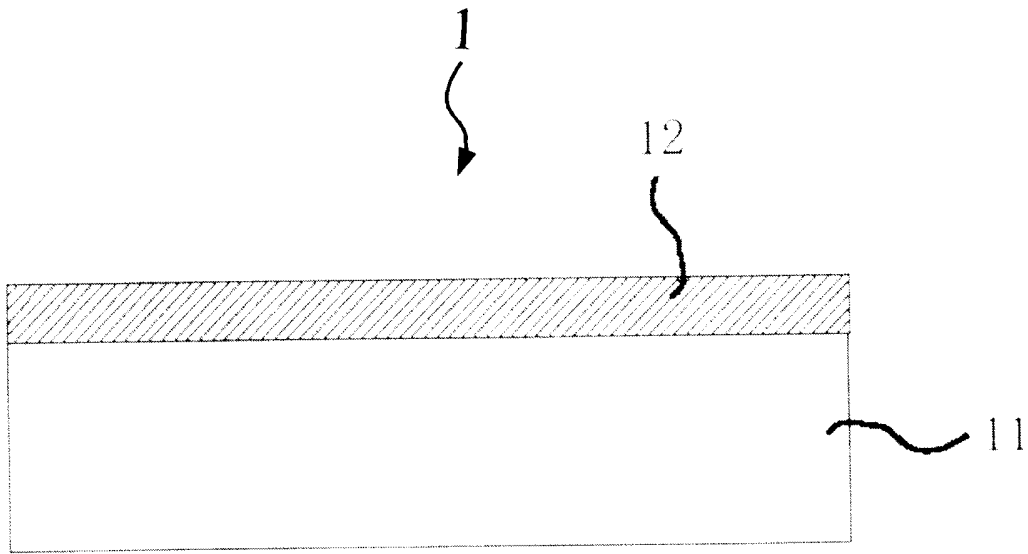
請求の範囲

- [1] 金属酸化物からなる透明伝導体において、
前記金属酸化物は、アナターゼ型結晶構造を有する $M:TiO_2$ であることを特徴とする透明伝導体。
- [2] 金属酸化物からなる透明伝導体において、
前記金属酸化物は、アナターゼ型結晶構造を有する $M:TiO_2$ (MはNb、Ta、Mo、As、Sb又はWのうちの何れか)であることを特徴とする透明伝導体。
- [3] 金属酸化物からなる透明伝導体において、
前記金属酸化物は、アナターゼ型結晶構造を有する $M:TiO_2$ (MはV、Mn、Tc、Re、P又はBiのうちの何れか)であることを特徴とする透明伝導体。
- [4] 金属酸化物からなる透明伝導体において、
前記金属酸化物は、アナターゼ型結晶構造を有する $M:TiO_2$ (MはTa又はNbのうちの何れか)であることを特徴とする透明伝導体。
- [5] 前記金属酸化物は、さらに、金属的な電気伝導性を有することを特徴とする請求項1記載の透明伝導体。
- [6] 前記金属酸化物は、 $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ ($0.001 \leq x \leq 0.2$)の化学式で表されることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体。
- [7] 前記金属酸化物は、 $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.2$)の化学式で表されることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体。
- [8] 前記金属酸化物は、 $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.03$)の化学式で表されることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体。
- [9] 前記金属酸化物は、 $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.06$)の化学式で表されることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体。
- [10] 前記金属酸化物は、 $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ ($0.02 \leq x \leq 0.06$)の化学式で表されることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体。
- [11] 前記金属酸化物は、 $Ti_{1-x}Ta_xO_2$ ($0.001 \leq x \leq 0.2$)の化学式で表されることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体。
- [12] 前記金属酸化物は、 $Ti_{1-x}Ta_xO_2$ ($0.005 \leq x \leq 0.2$)の化学式で表されることを特徴とする

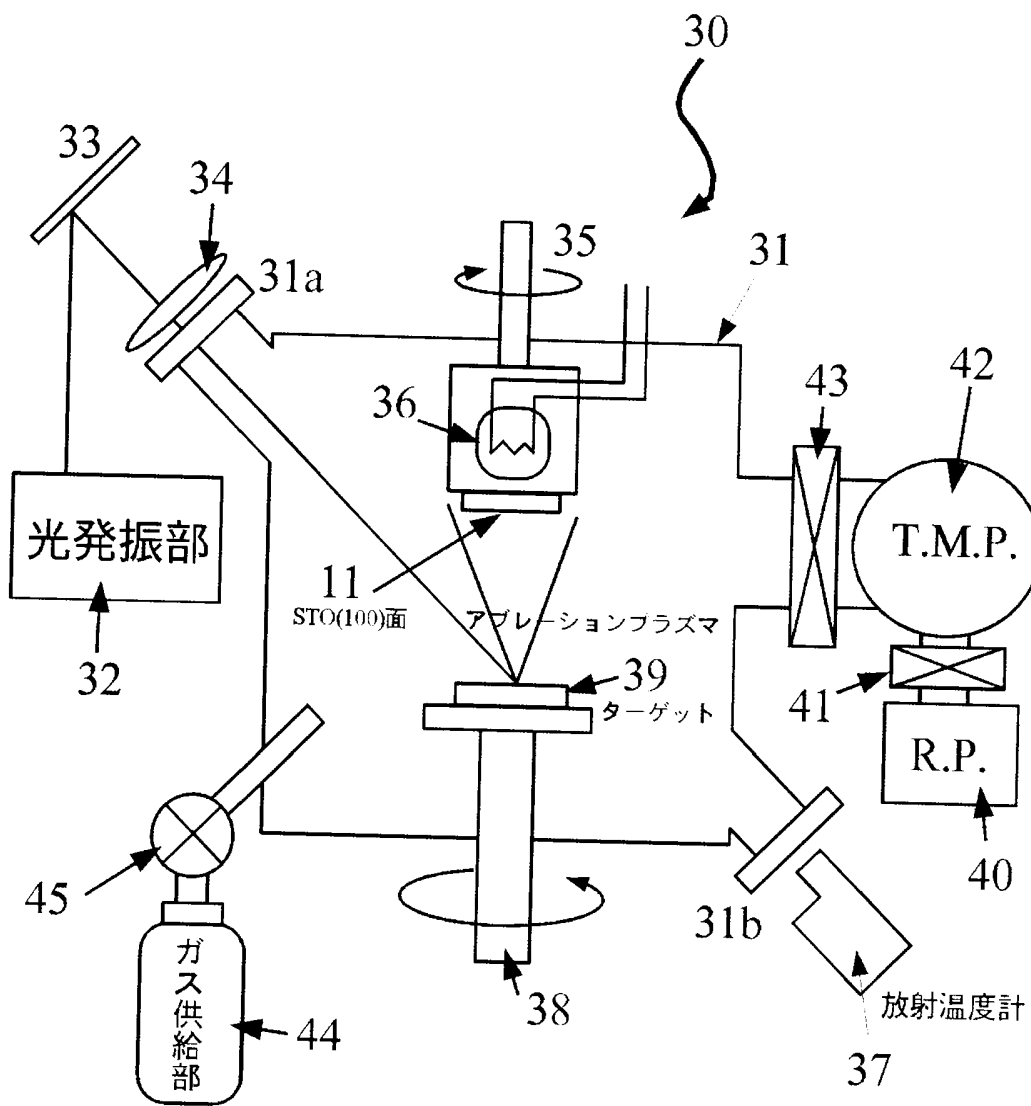
- る請求項4記載の透明伝導体。
- [13] 前記金属酸化物は、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$)の化学式で表されることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体。
- [14] 前記金属酸化物は、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ ($0.03 \leq x \leq 0.1$)の化学式で表されることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体。
- [15] 前記金属酸化物は、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.1$)の化学式で表されることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体。
- [16] 前記金属酸化物は、 $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Nb}_x\text{Ta}_y\text{O}_2$ ($0 < x+y \leq 0.4$)の化学式で表されることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体。
- [17] 前記金属酸化物は、 $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Nb}_x\text{Ta}_y\text{O}_2$ ($0 < x+y \leq 0.3$)の化学式で表されることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体。
- [18] 前記金属酸化物は、ペロブスカイト型結晶基板上に形成されてなることを特徴とする請求項1記載の透明伝導体。
- [19] 前記金属酸化物の抵抗率は、室温において $2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であり、或いは極低温において $8 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体。
- [20] 前記金属酸化物の抵抗率は、室温において $2 \times 10^{-4} \sim 1.8 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ であり、或いは極低温において $5 \times 10^{-5} \sim 7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であることを特徴とする請求項4記載の透明伝導体。
- [21] 前記請求項1記載の透明伝導体を備える透明電極。
- [22] GaN系化合物膜上に形成されていることを特徴とする請求項1記載の透明伝導体。
- [23] 配向膜が基板上に形成されており、前記配向膜上に形成されていることを特徴とする請求項1記載の透明伝導体。
- [24] 前記配向膜は、ZnO膜、 ZrO_2 膜、 SrTiO_3 膜、MgO膜、 LaAlO_3 膜、 CeO_2 膜、 ZrO_2 膜、又は、 Al_2O_3 膜であることを特徴とする請求項23記載の透明伝導体。
- [25] 前記配向膜はZnO膜であることを特徴とする請求項23記載の透明伝導体。
- [26] d電子が電気伝導に寄与していることを特徴とする請求項1記載の透明伝導体。
- [27] 前記請求項1記載の透明伝導体を備える太陽電池。

- [28] 前記請求項1記載の透明伝導体を備える発光素子。
- [29] 前記請求項1記載の透明伝導体を備えるディスプレイパネル。

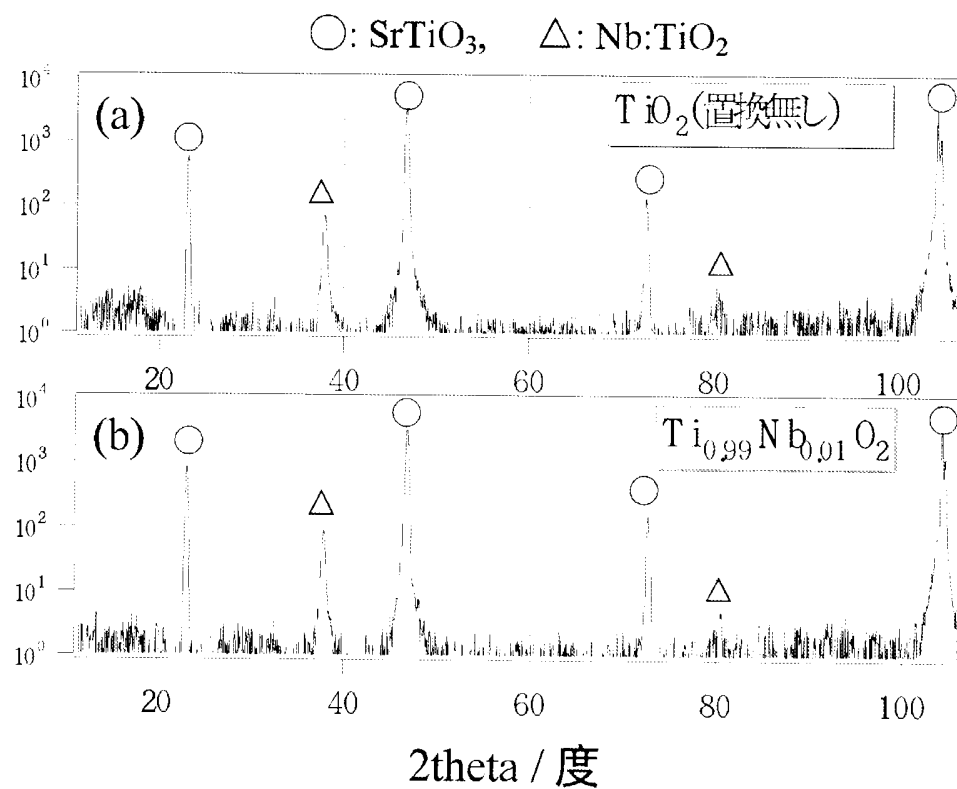
[図1]



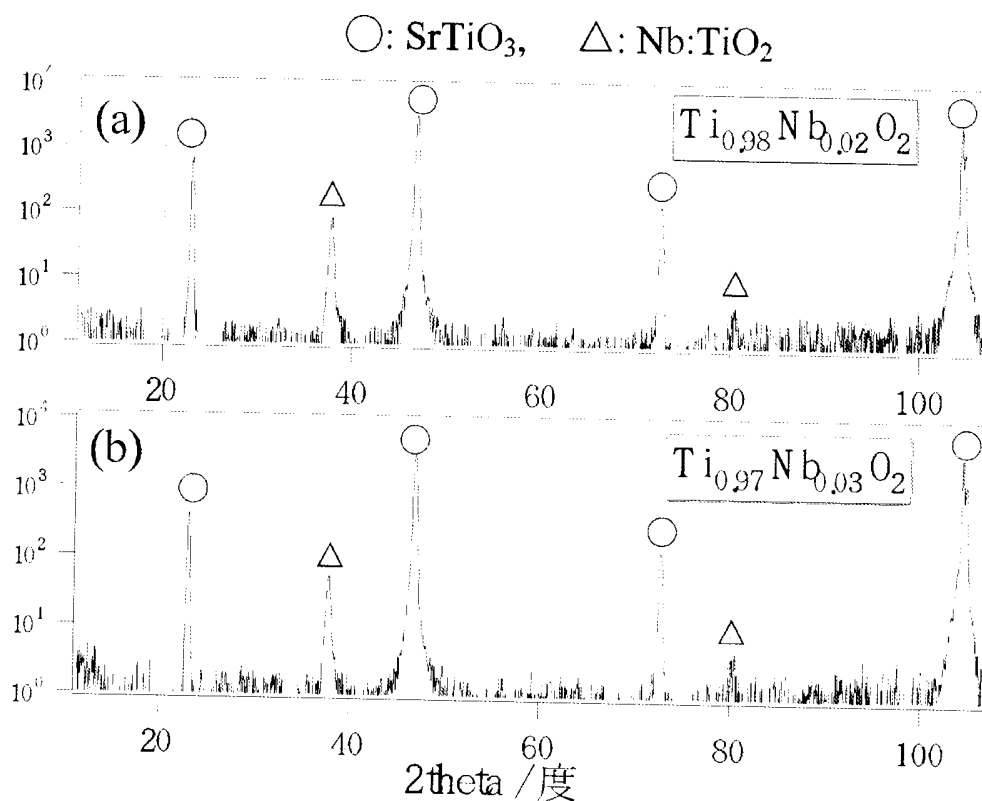
[図2]



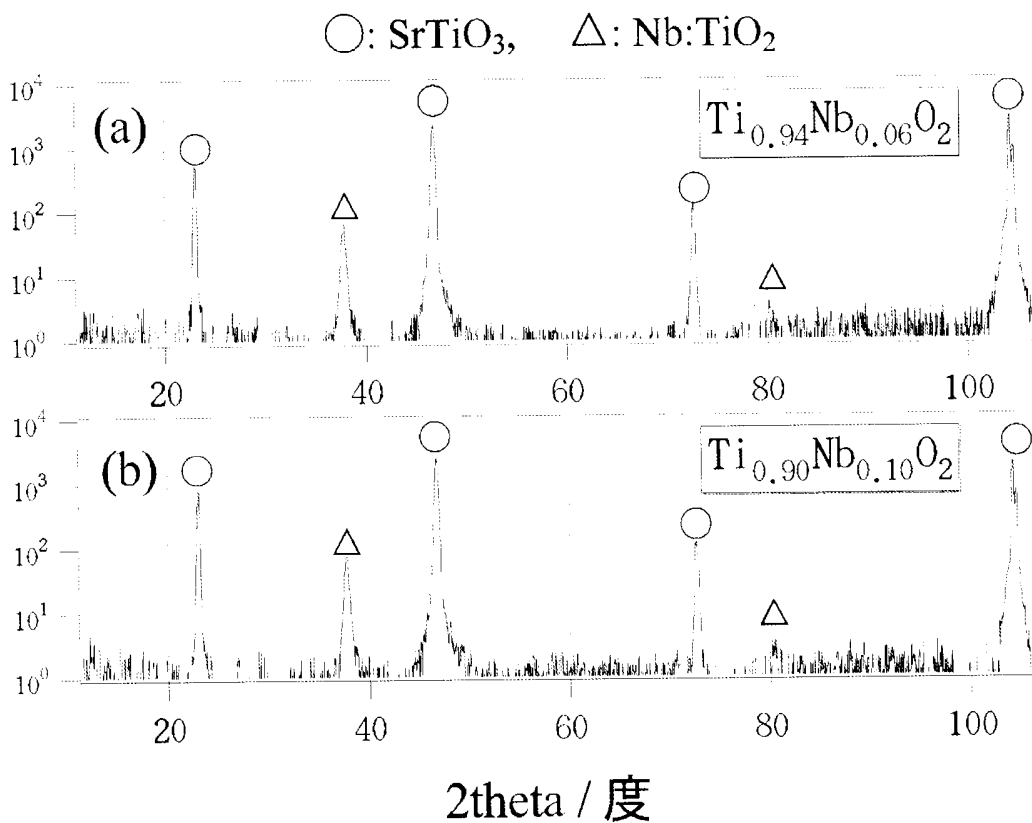
[図3]



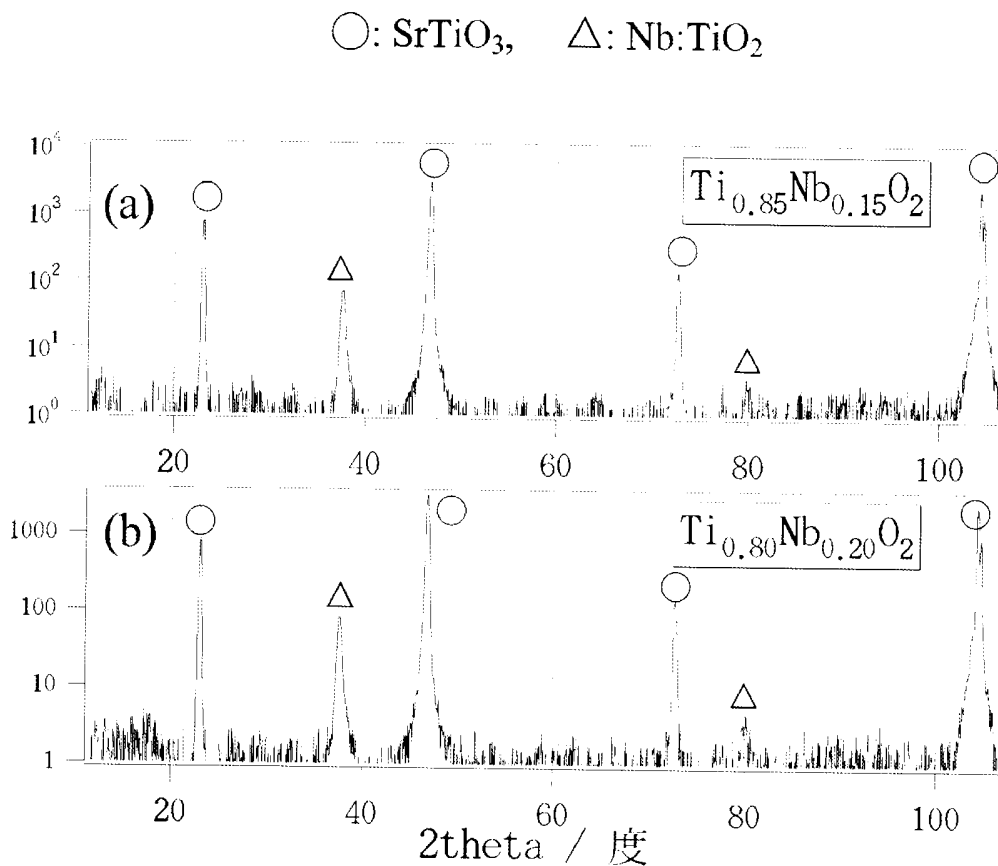
[図4]



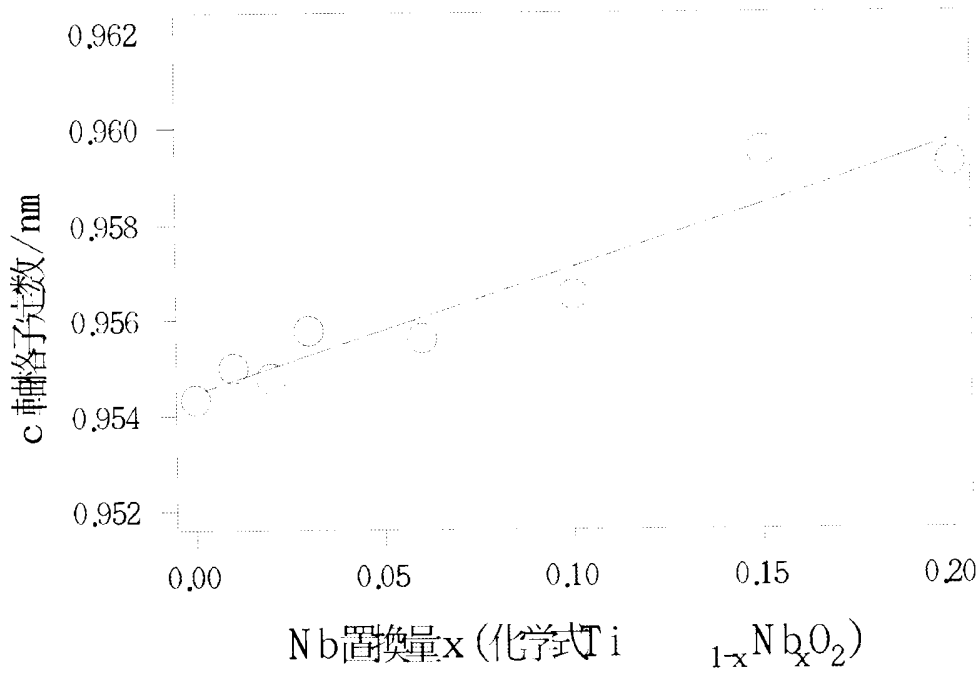
[図5]



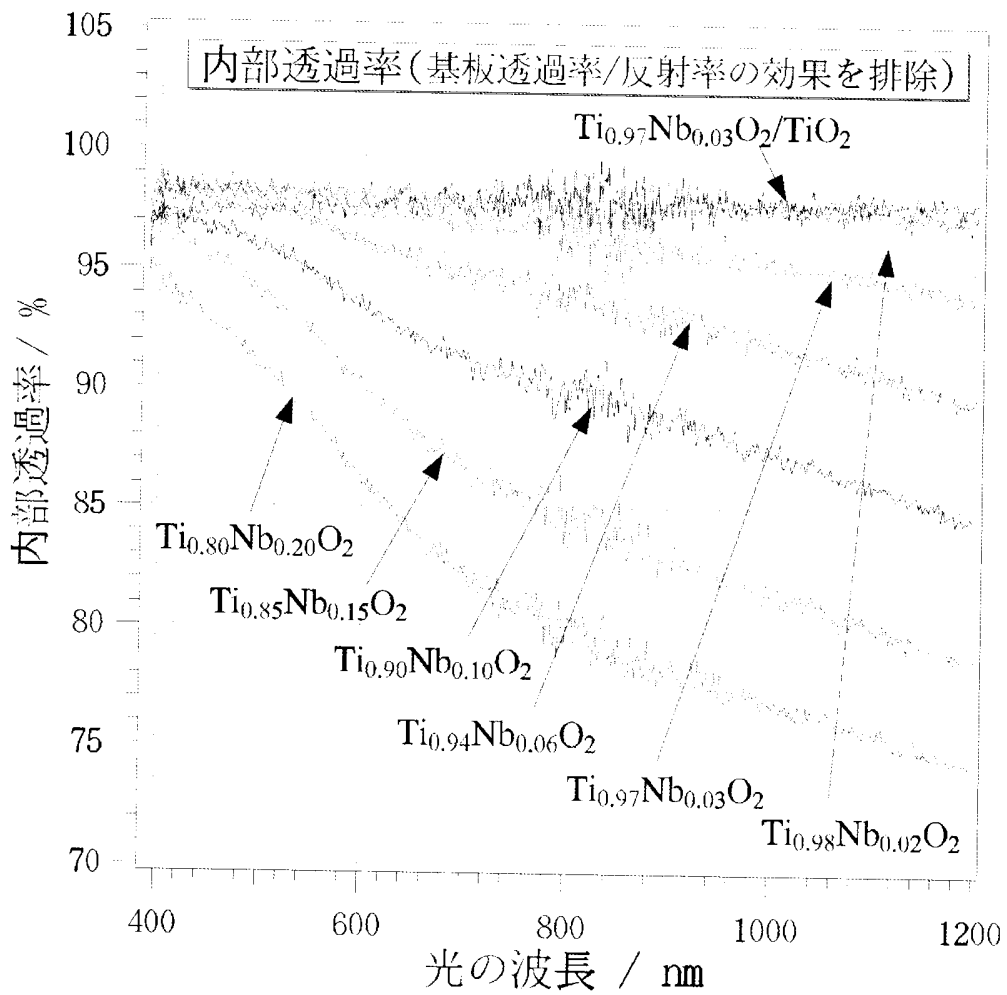
[図6]



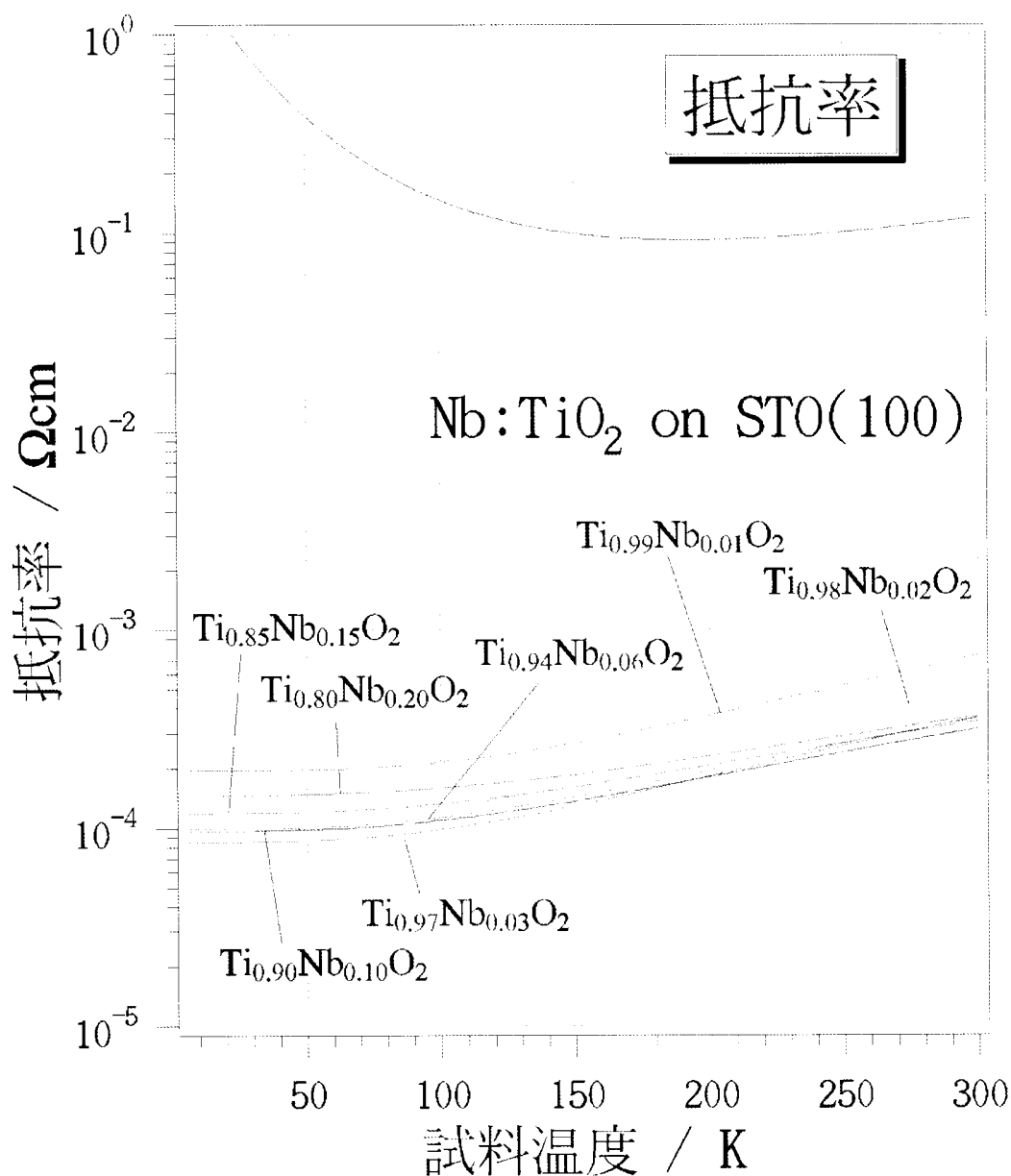
[図7]



[図8]

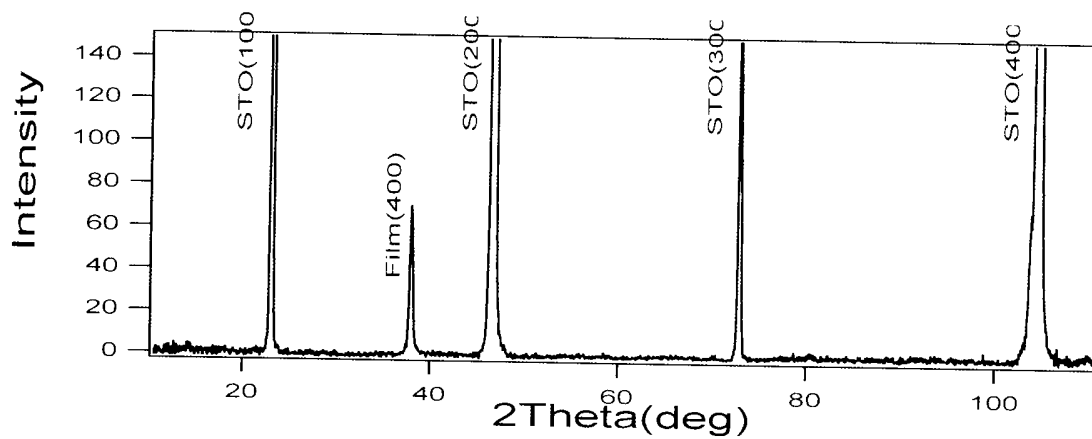


[図9]

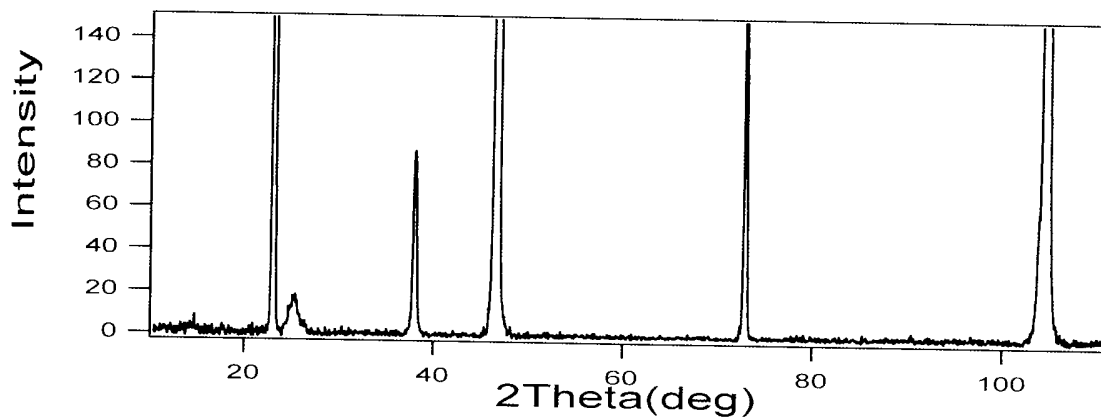


[図]10

(a) Ta0.2%

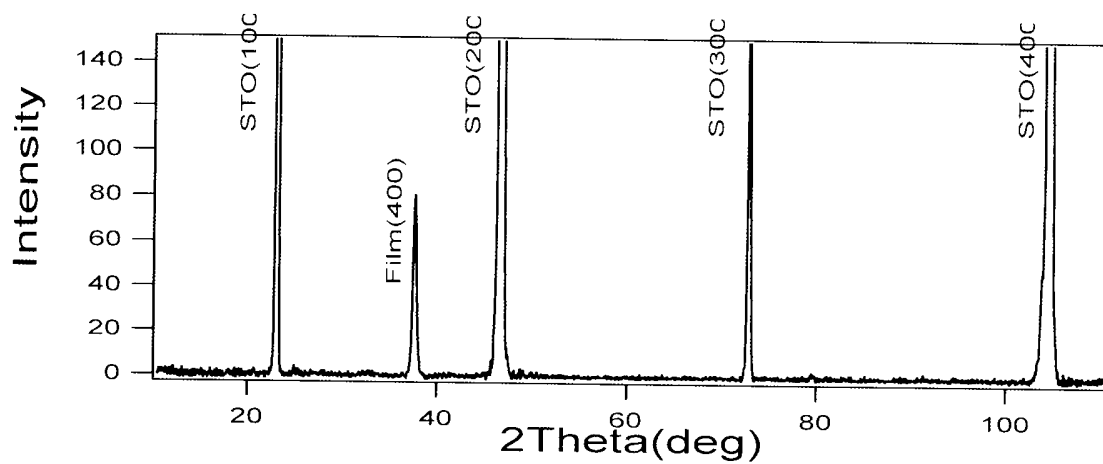


(b) Ta0.5%

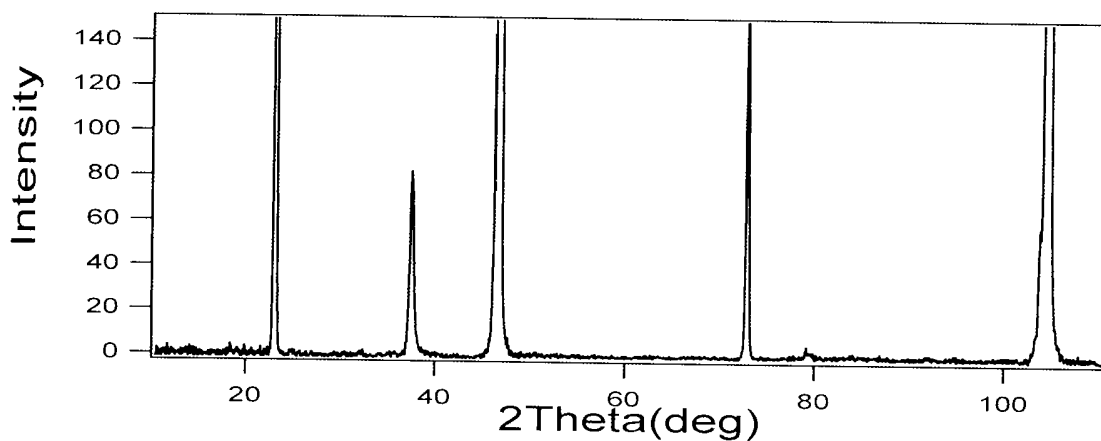


[図11]

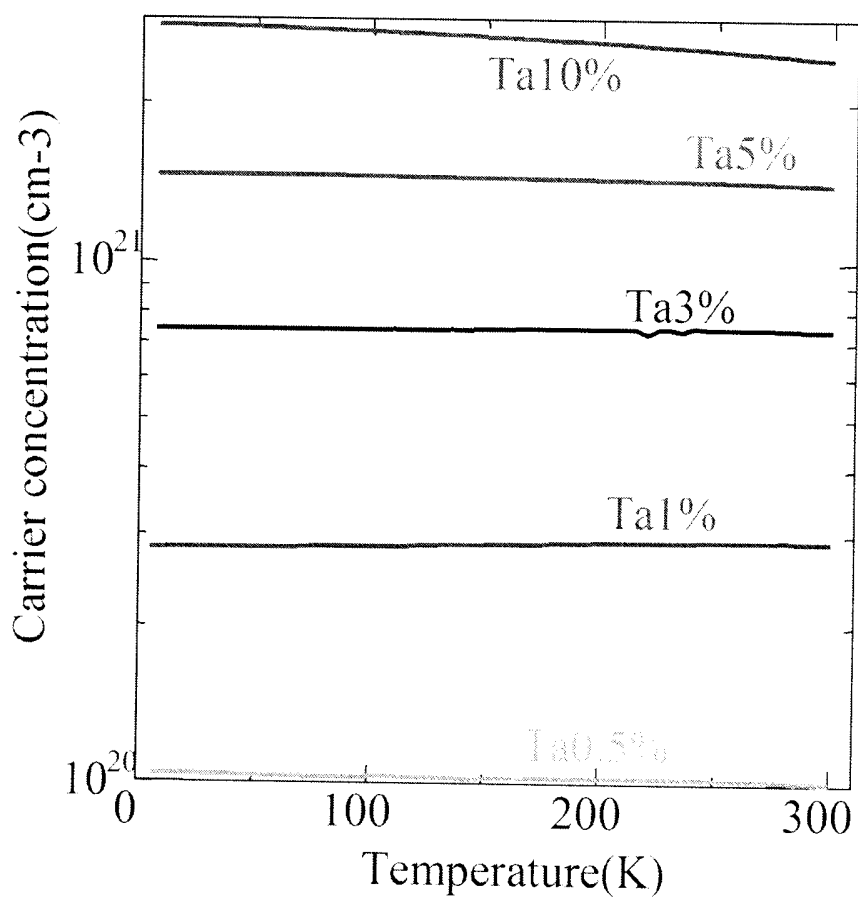
(a)Ta15%



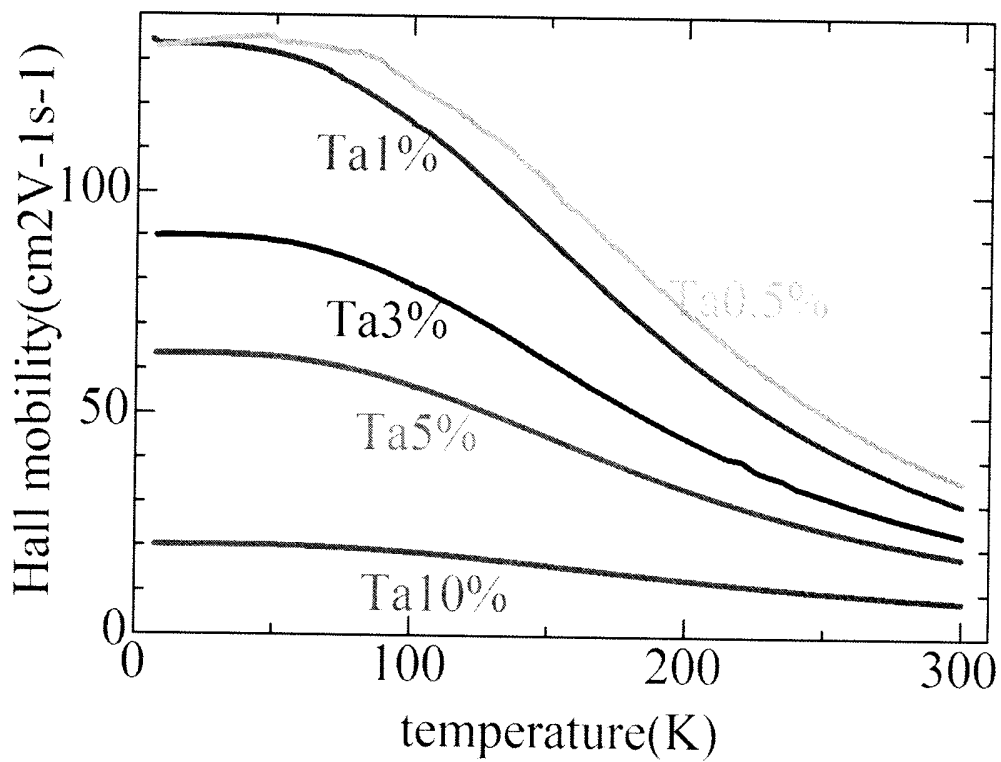
(b)Ta20%



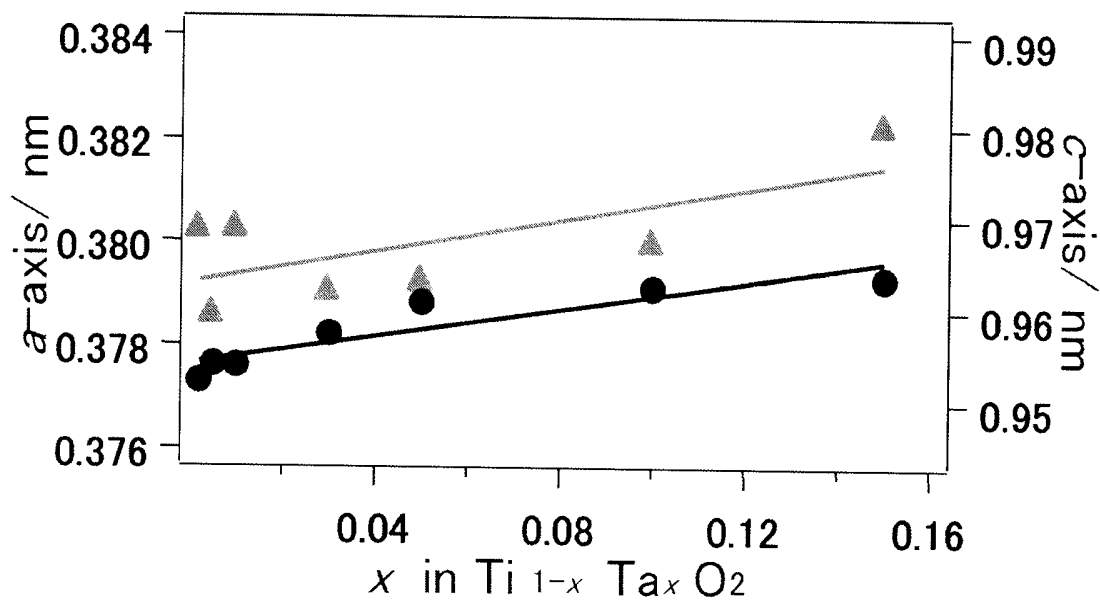
[図12]



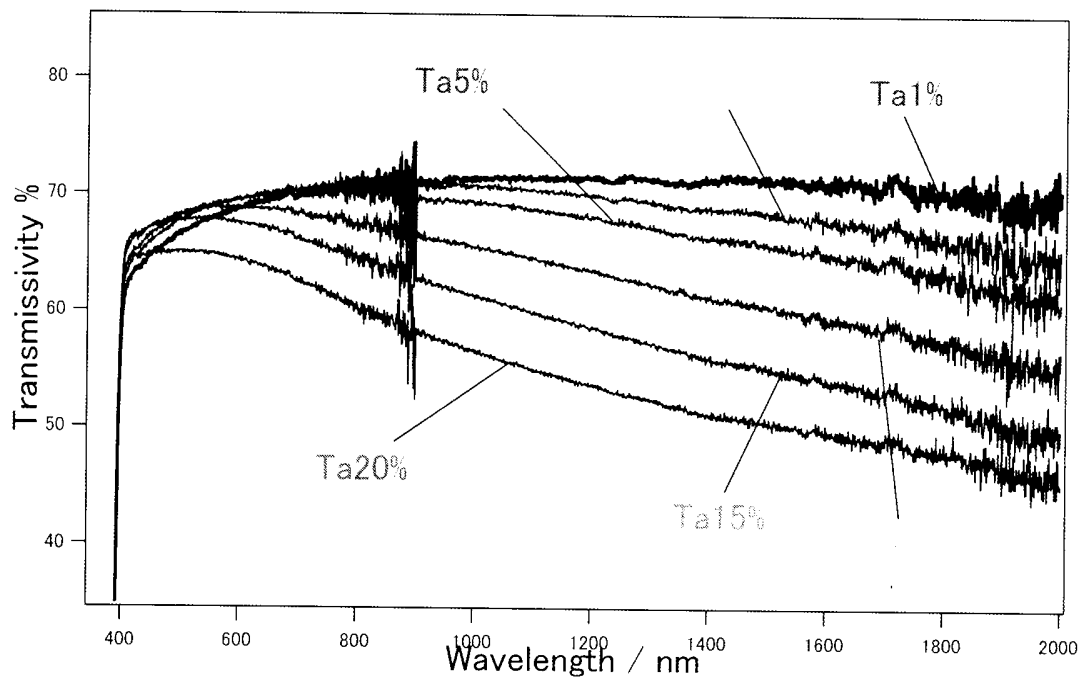
[図13]



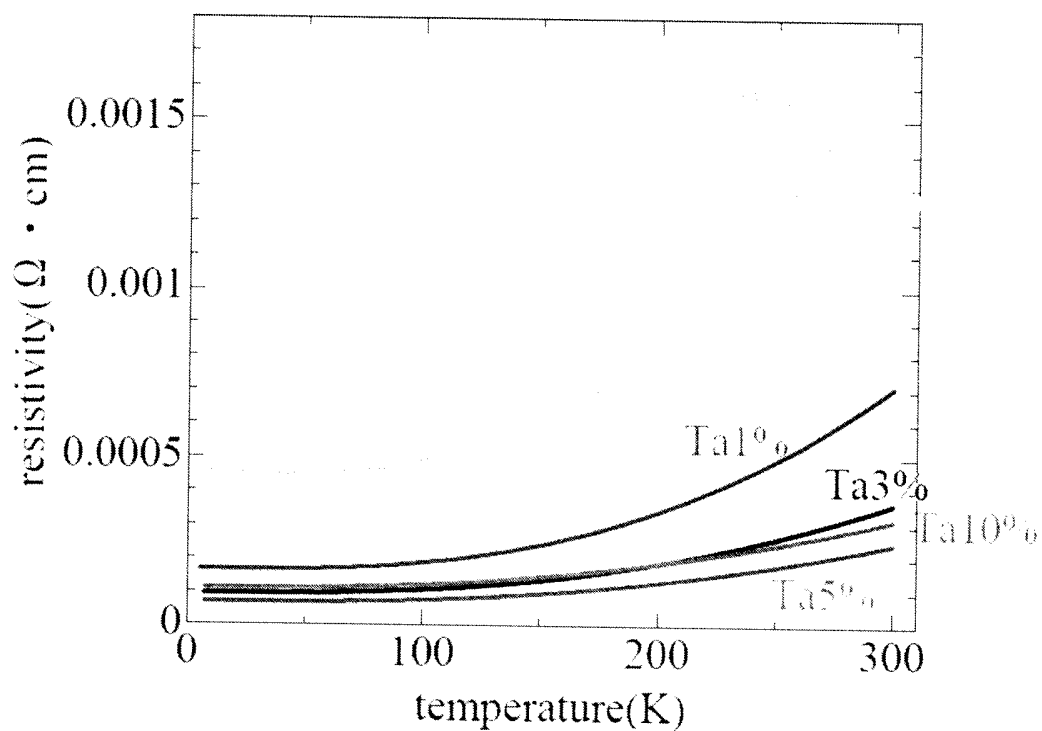
[図14]



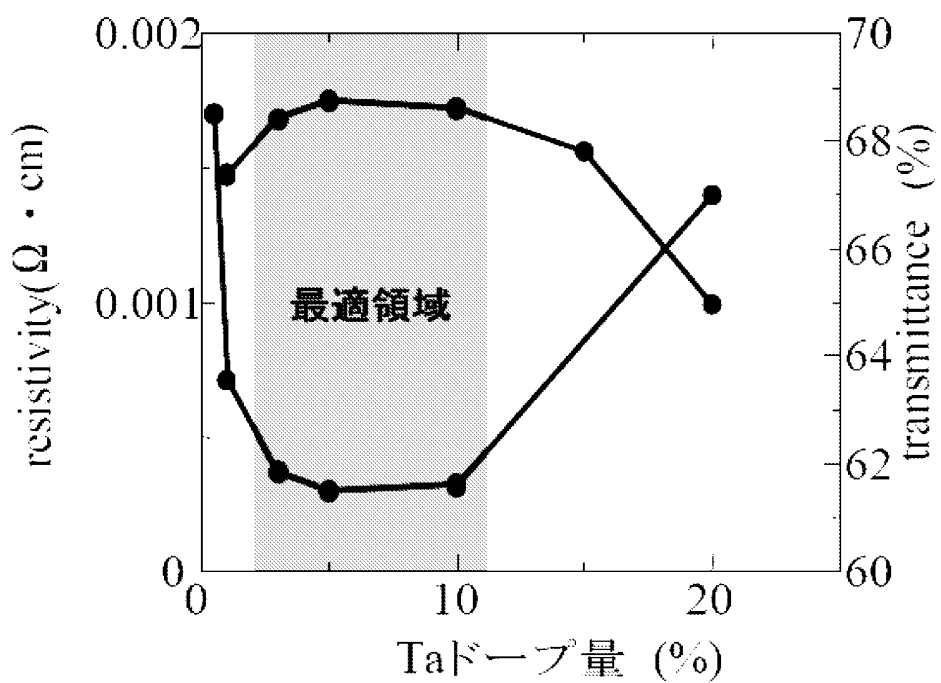
[図15]



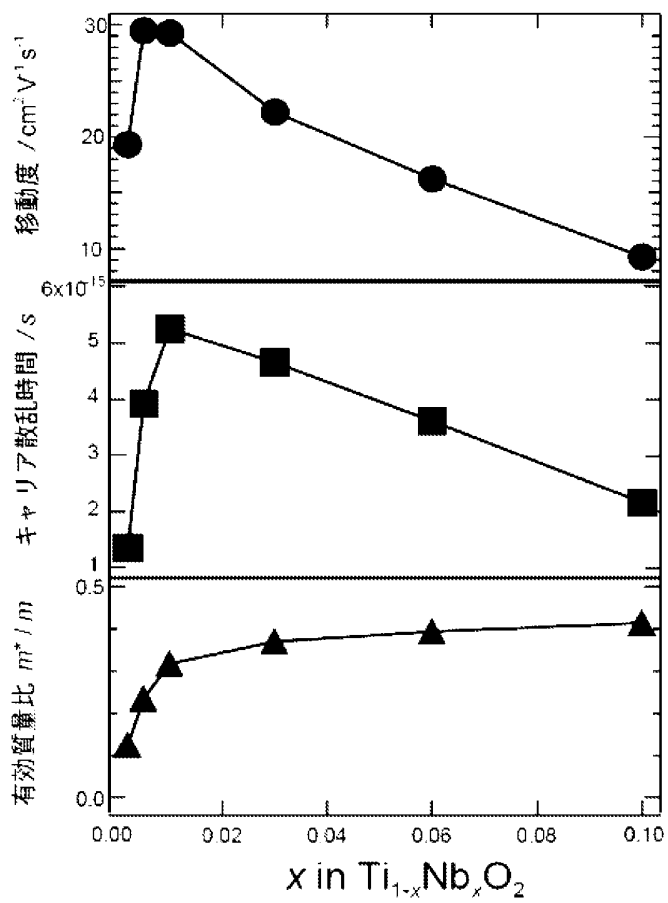
[図16]



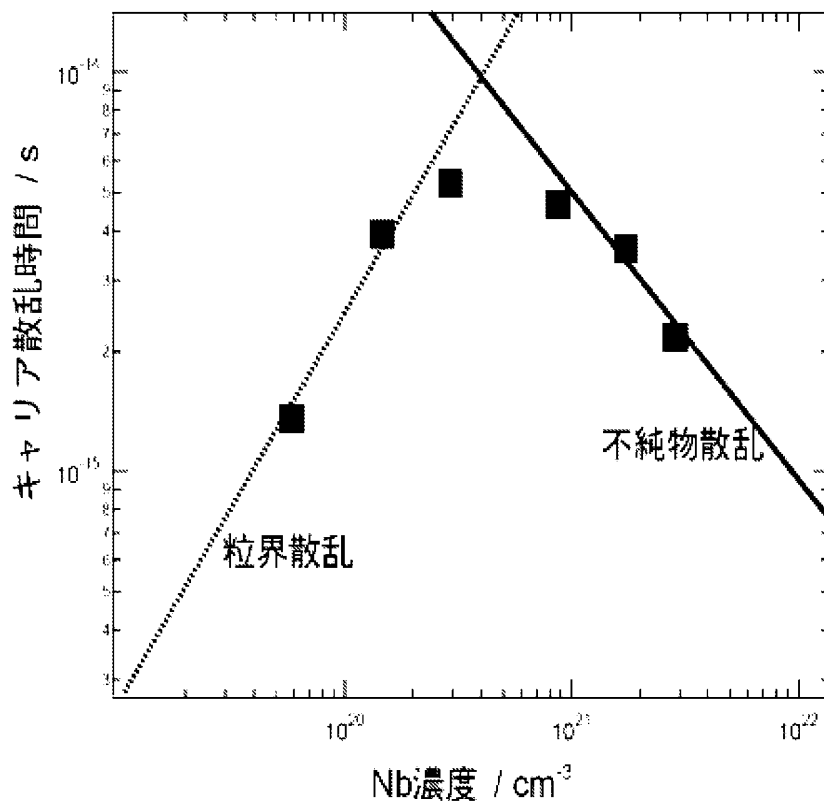
[図17]



[図18]



[図19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014660

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01B5/14, G02F1/1343, G09F9/30, H01M14/00, H05B33/14, 33/28

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.Cl.⁷ H01B5/14, G02F1/1343, G09F9/30, H01M14/00, H05B33/14, 33/28

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)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-160661 A (Cristal Systems, Inc.), 10 June, 2004 (10.06.04), Claims; Par. Nos. [0014] to [0016], [0028] (Family: none)	1-2, 4-17, 19-21, 26-29 3, 18, 22-25
A	JP 2003-281947 A (Tayca Corp.), 03 October, 2003 (03.10.03), Claims (Family: none)	1-29
A	JP 2002-212463 A (Sasutinaburu Technology Kabushiki Kaisha), 31 July, 2002 (31.07.02), Claims (Family: none)	1-29

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 September, 2005 (26.09.05)Date of mailing of the international search report
11 October, 2005 (11.10.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014660

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 2-191330 A (Taiyo Yuden Co., Ltd.), 27 July, 1990 (27.07.90), Claims (Family: none)	1-29

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl.7 H01B5/14, G02F1/1343, G09F9/30, H01M14/00, H05B33/14, 33/28		
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, G02F1/1343, G09F9/30, H01M14/00, H05B33/14, 33/28		
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 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		
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) WPI/L		
C. 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
X	JP 2004-160661 A (株式会社クリスタルシステム) 2004. 06. 10 【特許請求の範囲】、【0014】 - 【0016】、【0028】 (ファミリーなし)	1-2, 4-17, 19-21, 26-29
A		3, 18, 22-25
A	JP 2003-281947 A (テイカ株式会社) 2003. 10. 03 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-29
<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。		
* 引用文献のカテゴリー 「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 「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 「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) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「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 「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 「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 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 26. 09. 2005	国際調査報告の発送日 11.10.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 寛之 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 2930

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 2002-212463 A (サステイナブル・テクノロジー株式会社) 2002. 07. 31 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-29
A	JP 2-191330 A (太陽誘電株式会社) 1990. 07. 27 特 許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-29