

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580018592.9

[51] Int. Cl.

H01B 5/14 (2006.01)

C23C 14/08 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)

G09F 9/30 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 10 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100547696C

[22] 申请日 2005.6.6

[21] 申请号 200580018592.9

[30] 优先权

[32] 2004.6.7 [33] JP [31] 168868/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/010358 2005.6.6

[87] 国际公布 WO2005/122186 日 2005.12.22

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.7

[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

[56] 参考文献

JP2003-335552A 2003.11.25

JP2004-50643A 2004.2.19

JP9-259640A 1997.10.3

审查员 向 莉

[74] 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所

代理人 刘新宇

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 3 页

[54] 发明名称

透明导电膜、透明导电膜制造用烧结体靶、
透明导电性基材以及使用其的显示装置

[57] 摘要

本发明提供一种非晶质、且在可见光短波长区的光透射率高、对弯曲不易破裂的透明导电膜。本发明的透明导电膜为由 Ga、In 和 O 构成的非晶质氧化物膜，相对全部金属原子含有 35 原子%以上、45 原子%以下的 Ga，比电阻为 $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $8.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，膜厚为 500nm 以下，在波长 380nm 下的光透射率为 45% 以上。

1. 一种透明导电膜，其特征在于，其使用如下的透明导电膜制造用烧结体靶获得，该透明导电膜制造用烧结体靶的特征在于，由Ga、In和O构成，相对全部金属原子含有35原子%以上、45原子%以下的前述Ga，主要由 β -Ga₂O₃型结构的GaInO₃相和方铁锰矿型结构的In₂O₃相构成，且以下式定义的X射线衍射峰强度比为50%以上、110%以下，密度为5.8g/cm³以上，

$$\text{In}_2\text{O}_3\text{相}(400)/\beta\text{-GaInO}_3\text{相}(111) \times 100[\%],$$

该透明导电膜为由Ga、In和O构成的非晶质氧化物膜，相对全部金属原子含有35原子%以上、45原子%以下的前述Ga，比电阻为 $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $8.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，膜厚为500nm以下，在波长380nm下的光透射率为45%以上。

2. 根据权利要求1所述的透明导电膜，其特征在于，膜厚为200nm以下，且在波长380nm下的光透射率为60%以上。

3. 根据权利要求1所述的透明导电膜，其特征在于，膜厚为100nm以下，且在波长380nm下的光透射率为65%以上。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的透明导电膜，其特征在于，算术平均高度Ra为2.0nm以下。

5. 一种透明导电膜制造用烧结体靶，其特征在于，其由Ga、In和O构成，相对全部金属原子含有35原子%以上、45原子%以下的Ga，主要由 β -Ga₂O₃型结构的GaInO₃相和方铁锰矿型结构的In₂O₃相构成，且以下式定义的X射线衍射峰强度比为50%以上、110%以下，密度为5.8g/cm³以上，

$$\text{In}_2\text{O}_3\text{相}(400)/\beta\text{-GaInO}_3\text{相}(111) \times 100[\%].$$

6. 根据权利要求5所述的透明导电膜制造用烧结体靶，其特征在于，比电阻为 $4.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

7. 一种透明导电性基材，其特征在于，在选自玻璃板、石英板、树脂板以及树脂薄膜之一的透明基板的单面或两面上形成权

利要求1~4中任一项所述的透明导电膜而成。

8. 一种透明导电性基材，其特征在于，该透明导电性基材如下形成：在选自树脂板或树脂薄膜的透明基板的单面或两面上，依次形成选自氮化硅、氮氧化硅或氧化硅的任意一种以上阻气膜和权利要求1~4中任一项所述的透明导电膜。

9. 一种显示装置，其使用权利要求7或8所述的透明导电性基材。

10. 一种透明导电性基材，其特征在于，使用权利要求6所述的透明导电膜制造用烧结体靶，在选自玻璃板、石英板、树脂板以及树脂薄膜之一的透明基板的单面或两面上形成权利要求1~4中任一项所述的透明导电膜而成。

11. 一种透明导电性基材，其特征在于，该透明导电性基材如下形成：在选自树脂板或树脂薄膜的透明基板的单面或两面上，依次形成选自氮化硅、氮氧化硅或氧化硅的任意一种以上阻气膜和使用权利要求6所述的透明导电膜制造用烧结体靶形成的权利要求1~4中任一项所述的透明导电膜。

12. 一种显示装置，其使用权利要求10或11所述的透明导电性基材。

透明导电膜、透明导电膜制造用烧结体靶、透明导电性基材以及使用其的显示装置

技术领域

本发明涉及有机或无机EL、电子纸、触摸面板等显示装置中所使用的透明导电膜、透明导电膜制造用烧结体靶、透明导电性基材以及使用其的显示装置。

背景技术

在以液晶监视器为代表的最近的显示装置中，在电极中多使用透明导电膜。这些膜要求低的电阻率和在可见光波长区的高的光透射率。目前，作为平衡良好地满足这些特性的材料，主要使用金属氧化物薄膜，已知具有高的化学稳定性的氧化锡 SnO_2 系（主要利用添加有F或锑（Sb）的物质）、氧化铟（ In_2O_3 ）、具有优良的电·光学特性的添加了锡的氧化铟（ $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ，以下称为ITO）。

但是，最近，伴随着开发有机或无机EL、电子纸等新的显示装置的进展，对透明导电膜的要求也多样化，普通的ITO晶体膜已无法适应。

例如，在有机EL中使用ITO晶体膜时，存在由晶体生长导致的突起状的组织，产生局部的电流集中，存在均匀显示变难的问题。另外，在可见光区之中，由于特别是在 $380\sim 400\text{nm}$ 左右的短波长区（可见光短波长区）的光透射率低，所以还存在特定波长的光从发光层的提取效率不良的问题。从这些问题出发，在用于有机EL时，要求膜表面极其平坦的非晶质的透明导电膜以及在可见光区、特别是在可见光短波长区具有高的光透射率的透明导电膜。

作为其它例子,在用于以挠性为特征的电子纸时,需要对弯曲不易破裂的透明导电膜。通常,氧化物的晶体膜的晶界弱、容易破裂。因此已知不存在晶界的非晶质膜对弯曲不易破裂,从而提出了将非晶质的透明导电膜作为对弯曲有抵抗力的透明导电膜是适用的。该非晶质的透明导电膜,与有机EL同样,为了提高光的提取效率,可见光短波长区的高透射率当然是重要的。

专利文献1中提出了一种有机电致发光元件,在阳极与阴极间夹持包含有机发光层的有机层而形成有机电致发光元件,其中,阴极从与有机层相接触的一侧依次层叠电子注入电极层、透明导电膜、电阻率在 $1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下的金属薄膜而成,并且在阴极的外侧形成有透明薄膜层,这里所使用的非晶质透明导电膜中,使用由铟(In)、锌(Zn)、氧(O)构成的氧化物。

另外,在专利文献2中,作为具有可见光透射率高、低电阻的特性的透明导电膜,记载了一种透明导电膜,其是含In、Sn和Zn的复合金属氧化膜形成至少一种 $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ 晶体或由In、Sn和Zn构成的微晶体或非晶质,作为所含的金属成分组成,含有以 $\text{Sn} \times 100/(\text{In}+\text{Sn})$ 表示的Sn量为40~60原子%,以 $\text{Zn} \times 100/(\text{In}+\text{Zn})$ 表示的Zn量为10~90原子%。

另外,在专利文献3中,作为具有与现有的透明导电膜大致相同的带隙3.4eV和光折射率2.0、具有比 MgIn_2O_4 或 In_2O_3 更高的导电性、即更低的电阻率和优良的光学特性的透明导电膜,提出了一种透明导电膜,其在含镁(Mg)、铟(In)的氧化物、以 $\text{MgO-In}_2\text{O}_3$ 表示的拟二元体系中,含有以 $\text{In}/(\text{Mg}+\text{In})$ 表示的In量为70~95原子%。

另外,在专利文献4中,作为在与现有已知的 GaInO_3 有很大不同的组成范围内,具有比 GaInO_3 或 In_2O_3 更高导电性、即更低电阻率和优良的光学特性的透明导电膜,提出了一种透明导电膜,

其在以 Ga_2O_3 - In_2O_3 表示的拟二元体系中，含有以 $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ 表示的 Ga 量为 15 ~ 49 原子 %。

专利文献1：日本专利特开平10-294182号公报

专利文献2：日本专利特开平10-83719号公报

专利文献3：日本专利特开平8-264023号公报

专利文献4：日本专利特开平9-259640号公报

专利文献5：日本专利特开平7-182924号公报

但是，在上述现有的透明导电膜中依然存在可见光短波长区的光透射率低、如前所述的光的提取效率低的问题。

另外，专利文献5中记载如下：掺杂少量如四价原子这样的异价掺杂物的镓·铟氧化物 (GaInO_3)，透明性增加，折射率匹配被改善，可以实现与现在使用的宽禁带半导体同程度的电导率。尽管该膜在可见光短波长区可以得到高的光透射率，但仍残留如下缺点：源自前述的晶体膜的膜表面的突起状组织和对弯曲容易破裂。另外，因为需要 350°C 左右的高的基板温度，所以对于制造工序也不利。

因此，针对上述有机 EL 中的膜表面极其平坦的非晶质的透明导电膜的要求，在可见光区、特别是在 $380 \sim 400\text{nm}$ 左右的短波长区（可见光短波长区）的高的光透射率的要求，以及在以挠性为特征的电子纸中对弯曲不易破裂的透明导电膜的必要性等，尚无平衡良好地充分应对这些要求的导电膜，热切期望开发兼具这些特性的透明导电膜。

发明内容

发明要解决的问题

本发明的目的在于提供一种非晶质、且在可见光短波长区的光透射率高、对弯曲不易破裂的透明导电膜。

解决问题的手段

为了达到上述目的，本发明的透明导电膜，其特征在于，其为由Ga、In和O构成的非晶质氧化物膜，相对全部金属原子含有35原子%以上、45原子%以下的Ga，比电阻为 $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $8.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，膜厚为500nm以下，在波长380nm下的光透射率为45%以上。

另外，本发明的透明导电膜，优选其特征在于，膜厚为200nm以下，在波长380nm下的光透射率为60%以上。

另外，本发明的透明导电膜，优选其特征在于，膜厚为100nm以下，在波长380nm下的光透射率为65%以上。

另外，本发明的透明导电膜，优选其特征在于，算术平均高度Ra为2.0nm以下。

本发明的透明导电膜制造用烧结体靶，其特征在于，其由Ga、In和O构成，相对全部金属原子含有35原子%以上、45原子%以下的Ga，主要由 β -Ga₂O₃型结构的GaInO₃相和方铁锰矿型结构的In₂O₃相构成，且以下式定义的X射线衍射峰强度比为50%以上、110%以下，密度为5.8g/cm³以上。

$$\text{In}_2\text{O}_3\text{相}(400)/\beta\text{-GaInO}_3\text{相}(111) \times 100[\%]$$

另外，本发明的透明导电膜制造用烧结体靶，优选其特征在于，比电阻为 $4.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

本发明的透明导电性基材，其使用上述透明导电膜制造用烧结体靶，在选自玻璃板、石英板、树脂板以及树脂薄膜之一的透明基板的单面或两面上形成上述透明导电膜。

另外，本发明的透明导电性基材，在选自树脂板或树脂薄膜的透明基板的单面或两面上，依次形成选自氮化硅、氮氧化硅或氧化硅的任意一种以上阻气膜和使用上述透明导电膜制造用烧结体靶形成的上述透明导电膜。

本发明的显示装置，其使用上述透明导电性基材。

发明的效果

根据本发明的透明导电膜，该透明导电膜为由Ga、In和O构成的非晶质氧化物膜，且相对全部金属原子含有35原子%以上、45原子%以下的Ga，比电阻值为 $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 、以上 $8.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，膜厚为500nm以下，在波长380nm下的光透射率为50%以上，具有现有技术无法得到的低比电阻和在可见光短波长区的高的光透射率，并且，兼具非晶质膜特有的不易破裂、算术平均高度低、膜表面平滑的优良特征。因此，使用这些的透明导电膜的透明导电性基材和显示装置作为涉及多方面的显示装置是有用的。

附图说明

图1是综合示出本发明的实施例1~11和比较例1~11的靶评价以及薄膜评价的表。

图2是表示在烧结温度1400℃下得到的烧结体的X射线衍射图形的图。

图3是使用在1400℃下烧结的靶进行成膜得到的薄膜的X射线衍射图。

图4是综合示出本发明的实施例12~15的成膜表面、Ga量、氮氧化硅膜厚、比电阻以及光透射率的表。

具体实施方式

在对实施例进行说明之前，对完成本发明的过程进行阐述。

本发明人等为了解决上述问题进行了积极研究的结果，在透明基板上形成多种氧化物膜，对其光学特性和制造非晶质膜的容易程度等进行了调查。发现从其中可得到一种透明导电膜，其为

由Ga、In和O构成的非晶质氧化物膜，且相对全部金属原子含有35原子%以上、45原子%以下的Ga，比电阻值为 $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $8.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，膜厚为500nm以下，在波长380nm下的光透射率为45%以上的对弯曲不易破裂的透明导电膜，从而完成了本发明。

即，本第1发明提供一种透明导电膜，其特征在于，其为由Ga、In和O构成的非晶质氧化物膜，相对全部金属原子含有35原子%以上、45原子%以下的Ga，比电阻值为 $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $8.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，膜厚为500nm以下，在波长380nm下的光透射率为45%以上。

另外，本第2发明提供一种根据上述第1发明的透明导电膜，其特征在于，膜厚为200nm以下，在波长380nm下的光透射率为60%以上。

另外，本第3发明提供一种根据上述第1发明的透明导电膜，其特征在于，膜厚为100nm以下，在波长380nm下的光透射率为65%以上。

另外，本第4发明提供一种根据上述第1~3任一项发明的透明导电膜，其特征在于，算术平均高度Ra为2.0nm以下。

另外，本第5发明提供一种透明导电膜制造用烧结体靶，其特征在于，其由Ga、In和O构成，相对全部金属原子含有35原子%以上、45原子%以下的Ga，主要由 β -Ga₂O₃型结构的GaInO₃相和方铁锰矿型结构的In₂O₃相构成，且以下式定义的X射线衍射峰强度比为50%以上、110%以下，密度为5.8g/cm³以上。

$$\text{In}_2\text{O}_3\text{相}(400)/\beta\text{-GaInO}_3\text{相}(111) \times 100[\%]$$

另外，本第6发明提供一种根据上述第5发明的透明导电膜制造用烧结体靶，其中，比电阻值为 $4.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

另外，本第7发明提供一种透明导电性基材，其使用上述第5

或第6发明的薄膜制造用烧结体靶，在选自玻璃板、石英板、树脂板以及树脂薄膜的透明基板的单面或两面上形成上述第1至第4任一项发明所述的透明导电膜而成。

另外，本第8发明提供一种透明导电性基材，其使用上述第5或第6发明所述的薄膜制造用烧结体靶，在选自树脂板和树脂薄膜的透明基板的单面或两面上，依次形成选自氮化硅、氮氧化硅或氧化硅的任意一种以上的阻气膜和上述第1至第4任一项发明所述的透明导电膜而成。

另外，本第9发明提供一种显示装置，其使用上述第7或8发明所述的透明导电性基材。

以下给出本发明的实施方式，但本发明并不限定于下述实施例。

本发明的透明导电膜，其为由Ga、In和O构成的非晶质氧化物膜，且相对全部金属原子含有35原子%以上、45原子%以下的Ga，比电阻值为 $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $8.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，膜厚为500nm以下，在波长380nm下的光透射率为45%以上。

本发明的透明导电膜，其为由Ga、In和O构成的非晶质氧化物膜，在Ga量不足35原子%时，可见光短波长区的光透射率降低。Ga量超过45原子%时，导电性降低。

另外，优选该透明导电膜的比电阻值在不足 $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 的范围，为此，在该透明导电膜的组成中，Ga量必须不足35%，此时，导致波长380nm下的光透射率降低的问题。另外，比电阻值超过 $8.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 时，作为透明导电膜的可适用范围变窄，成为问题。

另外，与现有的透明导电膜同样，在膜厚为500nm以下、且在波长380nm下的光透射率不到45%时，光的提取效率变低，因此在此在波长380nm下的光透射率必须为45%以上。特别优选上述透

明导电膜的膜厚为200nm以下，且在波长380nm下的光透射率为60%以上。上述透明导电膜进一步优选膜厚为100nm以下，在波长380nm下的光透射率为65%以上。

本发明的透明导电膜的算术平均高度Ra优选为2.0nm以下。其中，算术平均高度Ra基于JIS B0601-2001的定义。算术平均高度Ra超过2.0nm时，在有机EL等要求膜表面平坦性的用途上不优选。

作为本发明的透明导电膜的成膜方法，可以列举溅射法、溶液涂布法、CVD法等。若考虑到生产效率等理由，优选的是使用直流等离子体的磁控溅射法（DC磁控溅射法）。

在使用溅射法制造本发明的透明导电膜时，为了得到本发明的在可见光短波长区具有高的光透射率的非晶质透明导电膜，使用本发明的靶是重要的。

本发明的靶是一种薄膜制造用烧结体靶，其特征在于，其由Ga、In和O构成，相对全部金属原子含有35原子%以上、45原子%以下的Ga，主要由 β -GaInO₃相和In₂O₃相构成，且以下式定义的X射线衍射峰强度比为50%以上、110%以下，此外，密度为5.8g/cm³以上。

$$\text{In}_2\text{O}_3\text{相}(400)/\beta\text{-GaInO}_3\text{相}(111) \times 100[\%]$$

这里，In₂O₃相中可以导入氧空位，也可以是In的一部分被Ga置换。另外， β -GaInO₃相，其Ga/In原子数比可以稍微偏离化学计量组成，也可以导入氧空位。

如上所述，本发明的薄膜制造用烧结体靶，其为由Ga、In和O构成的烧结体，优选相对全部金属原子含有35原子%以上、45原子%以下的Ga。Ga不足35原子%时，所形成的非晶质膜的可见光短波长区的光透射率降低。另一方面，Ga超过45原子%时，非晶质膜的比电阻值增大。

在靶组成与非晶质膜组成根据成膜条件而不能大致相同时，并不限于此。

进而，本发明的靶中，以上式定义的、X射线衍射中的 β -GaInO₃相的(111)反射与In₂O₃相的(400)反射的峰强度比(衍射峰的面积强度比)必须为50%以上、110%以下。该峰强度比不足50%时，所形成的非晶质膜的比电阻值增大。另一方面，峰强度比超过110%时，非晶质膜的可见光短波长区的光透射率降低。

另外，根据JCPDS Card (ASTM Card)，X射线衍射中的 β -GaInO₃相和In₂O₃相的主峰，分别来自(111)反射和(222)反射，但In₂O₃相(222)反射与 β -GaInO₃相(002)反射重叠，因此对于In₂O₃相，以强度第二强的(400)反射进行评价。

进而，本发明的透明导电膜制造用烧结体靶的比电阻值优选为 $4.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

本发明中，通过对以下的原料粉末、混合条件以及烧结条件等进行研究，从而得到了如前所述的薄膜制造用烧结体靶。即，使用常压烧结法时，优选原料粉末的纯度在3N以上，此外，平均粒径优选通过粉碎调整为3 μm 以下。优选将混合粉末、有机粘合剂和分散剂等混合至得到均匀的状态。成型时优选使用可以施加均匀应力的静水压压力机等。优选烧结温度为1250℃以上、1400℃以下，烧结时间为12小时以上，另外优选在氧气气流中烧结。另外，上述的条件是在常压烧结时优选的条件，在使用热压法等加压烧结法时并不限于此。

另外，在专利文献3的实施例1中，公开了使用1000℃下烧结制得的靶来形成薄膜，在这样的低温下烧结时，无法得到可以形成本发明的显示较低的比电阻和在可见光短波长区显示高的光透射率的非晶质膜的靶。

另外, 在本发明的薄膜制造用烧结靶的制造工序中, 根据原料粉末的粉碎后的平均粒径和烧结条件等, 有时生成与 GaInO_3 相不同的 $(\text{Ga,In})_2\text{O}_3$ 相和不可避免生成的 Ga_2O_3 相。

另外, 本发明的烧结靶, 主要由 $\beta\text{-GaInO}_3$ 相和 In_2O_3 相构成, 但如果上述的 $(\text{Ga,In})_2\text{O}_3$ 相是以下式定义的X射线衍射强度比在80%以下, 则也可以含有。

$$(\text{Ga,In})_2\text{O}_3\text{相的反射} (2\theta=28^\circ \text{附近}) / (\text{In}_2\text{O}_3\text{相} (400) + \beta\text{-GaInO}_3\text{相} (111)) \times 100[\%]$$

这里, 记述了 $(\text{Ga,In})_2\text{O}_3$ 相的反射 ($2\theta=28^\circ$ 附近), 这是因为: 根据JCPDS Card (ASTM Card), $(\text{Ga,In})_2\text{O}_3$ 相的晶体结构和晶面指数没有被特别规定, 仅特别规定了 $(\text{Ga,In})_2\text{O}_3$ 相的晶面间距和X射线衍射相对强度比。使用含有以上式计算超过80%的 $(\text{Ga,In})_2\text{O}_3$ 相的薄膜制造用烧结体靶时, 所形成的非晶质透明导电膜在可见光短波长区显示高的光透射率。但是, $(\text{Ga,In})_2\text{O}_3$ 单相的烧结体显示 $5 \sim 10\Omega \cdot \text{cm}$ 左右的高的比电阻, 因此, 在薄膜制造用烧结体靶中含有以上式计算超过80%的量的 $(\text{Ga,In})_2\text{O}_3$ 相时, 使用该烧结体靶进行溅射时成膜速度降低, 生产效率变差。因此, 优选以上式计算在80%以下。另外, 对于 Ga_2O_3 等未反应物等不可避免的杂质, 如果是在X射线衍射下观测不到峰的程度, 则可以含有。

另外, 本发明的薄膜制造用烧结体靶, 优选烧结体的密度在 5.8g/cm^3 以上。不足 5.8g/cm^3 时, 溅射时发生异常放电的频率高, 结果无法得到优质的非晶质透明导电膜。

另外, 本发明的薄膜制造用烧结体靶, 优选比电阻值为 $4.0 \times 10^{-2}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下。比电阻值超过 $4.0 \times 10^{-2}\Omega \cdot \text{cm}$ 时, 即使可以进行DC磁控溅射, 也由于成膜速度低, 因此生产效率变低。

基板可以使用选自玻璃板、石英板、树脂板以及树脂薄膜中的透明基板, 只要是显示装置用基板就不限于此。

本发明的透明导电膜，是膜表面极其平坦的非晶质的、尤其在380~400nm左右的可见光短波长区具有高的光透射率、对弯曲不易破裂的新的透明导电膜，因此特别适用于树脂板和树脂薄膜。

本发明的透明导电性基材，其使用本发明的薄膜制造用烧结体靶，在选自玻璃板、石英板、树脂板以及树脂薄膜的透明基板的单面或两面上形成本发明的透明导电膜而成。

在显示装置需要阻气性时，为了对透明导电性基材赋予阻气功能，优选在选自树脂板以及树脂薄膜的透明基板的单面或两面上，在透明基板与透明导电膜之间形成至少一层以上的阻气膜，该阻气膜包含氮化硅、氮氧化硅或氧化硅中的任意一种以上。

另外，阻气膜不限于无机膜，也可以包含有机膜。

另外，本发明的透明导电膜，具有在可见光区、特别是可见光短波长区显示出高的光透射率的特长，因此只要是发挥该特长的用途，还可以应用到透明电极以外的其它用途。例如，可应用于电阻高也可以的防带电膜、或者可以是绝缘膜的光记录介质用保护膜、或仅作为光学薄膜。

可以使用上述本发明的透明导电性基材来构成显示装置。本发明的透明导电膜为由Ga、In和O构成的非晶质氧化物膜，且相对全部金属原子含有35原子%以上、45原子%以下的Ga，比电阻值为 $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $8.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，膜厚为500nm以下，波长380nm下的光透射率为50%以上，具有现有技术无法得到的低比电阻以及可见光短波长区的高的光透射率，并且，兼具非晶质膜特有的不易破裂、算术平均高度Ra低、膜表面平滑的优良特征，因此，使用这些透明导电膜的透明导电性基材，可以用于有机或无机EL、电子纸、触摸面板等涉及多方面的显示装置。

例如，有机EL用途中对膜表面极其平坦的非晶质的透明导电膜的要求，在可见光区、特别是380~400nm左右的短波长区的高

的光透射率的要求，以挠性为特征的电子纸用途中对弯曲不易破裂的透明导电膜的必要性等，针对这些，本发明的膜表面极其平坦的、非晶质的、特别在380~400nm左右的可见光短波长区具有高的光透射率、对弯曲不易破裂的透明导电膜是有效的。

以下，对本发明的实施例和比较例一起说明。

使用三菱化学制造的LORESTA-IP、MCP-T250，通过四探针法测定所制备膜的比电阻。另外，使用分光光度计（日立制作所制造的U-4000）测定波长380nm下的光透射率。另外，使用原子力显微镜（Digital Instruments制造的Nanoscope III）测定算术平均高度Ra。进而，根据X射线衍射（理学电机工业制造，使用CuK α 射线）鉴别所制成的膜的晶体结构。另外，通过ICP发光分光分析法（使用Seiko Instruments制造的SPS4000）研究烧结体靶和膜组成。通过阿基米德法（使用东洋精机制造所制造的高精度自动比重计）测定烧结体的密度。

实施例1~3

将纯度4N的Ga₂O₃粉末和In₂O₃粉末，分别以球磨粉碎调整至平均粒径为3 μ m以下。之后，按照以Ga/(Ga+In)表示的Ga为40原子%的量混合上述粉末，并与有机粘合剂、分散剂以及增塑剂一起混合48小时，制成浆料。接着，通过喷雾干燥器将所得的浆料进行喷雾干燥，制成造粒粉末。

然后，将所得的造粒粉末加入到橡胶模具，通过静水压压力机制造191mm ϕ 、厚度约6mm的成型体。在氧气气流中，分别在1250℃、1350℃、1400℃下，将同样得到的成型体常压烧结20小时。对各烧结体实施圆周加工以及表面磨削加工，制成直径约6英寸、厚度约5mm的形状。

在图1中示出这些烧结体的Ga量、密度、比电阻以及通过X射线衍射得到的In₂O₃相（400）/ β -GaInO₃相（111）峰强度比。另

外，在图2中示出在烧结温度1400℃下得到的烧结体的X射线衍射图。关于 β -GaInO₃相的峰，仅示出晶面指数。

接下来，将这些烧结体焊接到冷却铜板上，用作薄膜制造用烧结体靶。溅射装置使用アネルバ制造的特SPF-530H。基板使用コーニング公司7059基板，配置成与靶平面平行。基板—靶间距离为60mm。溅射气体为由Ar和O₂构成的混合气体，氧气的比例为1.5%，总气压设定为0.5Pa。投入直流电功率为200W。在以上条件下，采用直流磁控溅射进行室温成膜。确认放电稳定且不发生电弧放电等异常。调整成膜时间，得到膜厚200nm的透明导电膜。

图3表示使用在1400℃下烧结得到的靶进行成膜的薄膜的X射线衍射图。从该图可知，没有明确的峰，确认是非晶质膜。以烧结温度不同的靶进行成膜的膜也同样是是非晶质的。

图1示出以各靶成膜得到的膜在波长380nm下的光透射率、比电阻以及算术平均高度Ra的测定结果。另外，通过ICP分析，确认膜组成与靶组成大致相同。

实施例4,5

调整成膜时间以使膜厚成为100nm和500nm，通过与实施例3同样的方法成膜。图1示出各膜在波长380nm下的光透射率、比电阻以及算术平均高度Ra的测定结果。另外，通过ICP分析，确认膜组成与靶组成大致相同。

实施例6~11

将以Ga/(Ga+In)表示的Ga改变为35原子%和45原子%，在与实施例3同样的条件下制作靶，调整成膜时间以使膜厚成为100、200以及500nm，与实施例3同样地进行成膜。

图1示出各膜在波长380nm下的光透射率、比电阻以及算术平均高度Ra的测定结果。另外，通过ICP分析，确认膜组成与靶组

成大致相同。

实施例12~15

准备在厚度 $50\mu\text{m}$ 的PET薄膜的单面或两面上形成氮氧化硅而成的基板，在与实施例3同样的成膜条件下，在氮氧化硅基板上进行室温成膜，制得透明导电性基材。

图4示出各基材在波长 380nm 下的光透射率、比电阻以及算术平均高度Ra的测定结果。

实施例16

在厚度 $188\mu\text{m}$ 的带有单面硬涂层的PET薄膜的与硬涂层相反的面，上与实施例3同样的条件进行室温成膜，以使表面电阻值成为 $400\Omega/\square$ ，制得透明导电性基材。

然后，在透明玻璃基板上，也将GaInO膜室温成膜，以使表面电阻值成为 $400\Omega/\square$ ，制得透明导电性基材。

将这两种透明导电性基材与显示器组合，制成电阻式触摸面板。

然后，检查可见度，结果与透明导电膜使用ITO的触摸面板相比，确认紫~蓝色色调的可见度良好。

比较例1~6

将以 $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ 表示的Ga改变为30原子%和50原子%，在与实施例3同样的条件下制成烧结体靶。在图1中示出这些烧结体的Ga量、密度、比电阻以及通过X射线衍射得到的 In_2O_3 相(400)/ β -GaInO₃相(111)峰强度比。使用这些靶，在与实施例3同样的成膜条件下进行室温成膜。此时，调整成膜时间以使膜厚成为100nm、200nm和500nm。

图1中示出波长 380nm 下的光透射率、比电阻、算术平均高度Ra以及由X射线衍射鉴别的晶体结构。

比较例7~10

将烧结温度改为1100℃和1200℃,制作与实施例3同样的烧结体靶。图1中示出烧结体的密度以及比电阻。另外,通过X射线衍射进行结构解析的结果,在烧结温度为1100℃时,几乎不生成 β -GaInO₃相,仅生成(Ga,In)₂O₃相和In₂O₃相。因此,无法求出In₂O₃相(400)/ β -GaInO₃相(111)峰强度比。另外,In₂O₃相(400)的峰强度较之实施例1~3高,可知生成了大量的In₂O₃相。图1中,仅示出1200℃的In₂O₃相(400)/ β -GaInO₃相(111)峰强度比。

使用这些烧结体靶,调节时间进行室温成膜,以使膜厚成为200nm和500nm。使用烧结温度1100℃的靶成膜时,成膜中屡次发生电弧放电。使用烧结温度1200℃的靶成膜时,尽管程度不如1100℃严重,但也经常发生电弧放电。即,在1100℃和1200℃下烧结而成的靶,由于密度不到5.8g/cm³,溅射成膜中经常发生电弧放电,发生膜的破损和成膜速度的变动大等问题等,产生无法稳定成膜的问题。通过X射线衍射对所得到的膜进行结构解析,结果均为非晶质膜。图1中示出了各个膜在波长380nm下的光透射率、比电阻、算术平均高度Ra以及由X射线衍射鉴别的晶体结构。

比较例11

在与实施例1同样的成膜条件下进行ITO(10重量%SnO₂)的室温成膜。此时,调整成膜时间以使膜厚成为200nm。图1中示出比电阻、波长380nm下的光透射率、算术平均高度Ra以及由X射线衍射鉴别的晶体结构。

[评价]

从图1的实施例1~11的结果可知,本发明的透明导电膜的特征在于,该透明导电膜由Ga、In和O构成、且含有35原子%以上、45原子%以下的以Ga/(Ga+In)表示的Ga。即,该膜为算术平均高度Ra小于2.0nm、膜表面极其平坦的非晶质膜,并且,波长380nm

下，膜厚500nm以下时具有50%以上的光透射率、膜厚300nm以下时具有55%以上的光透射率、以及膜厚100nm以下时具有65%以上的光透射率，且具有作为显示装置所需充分的 $8.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下的比电阻。

同样，从图1的实施例1~11的结果可知，本发明的薄膜制造用烧结体靶，其特征在于：由Ga、In和O构成，且含有35原子%以上、45原子%以下的以Ga/(Ga+In)表示的Ga。即，以下式定义的X射线衍射峰强度比为50%以上、110%以下，并且密度为 5.8g/cm^3 以上，比电阻值为 $4.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，具有为了得到上述透明导电膜所需充分的特性。

$$\text{In}_2\text{O}_3\text{相}(400)/\beta\text{-GaInO}_3\text{相}(111) \times 100[\%]$$

从比较例1~6可知，偏离以Ga/(Ga+In)表示的Ga为35原子%以上、45原子%以下的本发明的透明导电膜以及烧结体靶的组成范围时，无法发挥应有的特征。即，Ga为30原子%时，上式表示的X射线衍射峰强度比超过110%。此时，波长380nm下的光透射率，在膜厚500nm时不足45%，在膜厚200nm时不足60%，进而在膜厚100nm时不足65%。另外，Ga为50原子%时，X射线衍射峰强度比不足50%。由此，尽管在波长380nm下的光透射率足够高，但比电阻值高于 $8.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

从比较例7~10可知，烧结温度不足 1200°C ，以上式表示的X射线衍射峰强度比超过110%。进而，使用这些靶成膜时，波长380nm下的光透射率，在膜厚500nm时不足50%，在膜厚200nm时不足50%。

从比较例11可知，在已知显示出低比电阻的ITO膜中，膜厚200nm时，在波长380nm下的光透射率不足50%，比本发明的透明导电膜差。

从图4可知，如实施例12~15，在树脂薄膜上成膜时，也与实

施例1~11同样地发挥本发明的透明导电膜原有的特征,可确认作为透明导电基材是有用的。

从实施例16可知,使用本发明的透明导电性基材时,与使用现有的ITO膜的透明导电性基材的情况相比较,可以制成可见度优良的显示装置。

工业上的利用可能性

本发明的透明导电膜,其为由Ga、In和O构成的非晶质氧化物膜,且相对全部金属原子含有35原子%以上、45原子%以下的Ga,比电阻值为 $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $8.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,膜厚为500nm以下,在波长380nm下的光透射率为50%以上,具有现有技术无法得到的低比电阻以及在可见光短波长区的高的光透射率,并且,兼有非晶质膜特有的不易破裂、算术平均高度低、膜表面平滑的优良特征。因此,使用这些透明导电膜的透明导电性基材和显示装置作为涉及多方面的显示装置是有用的。

	靶评价					薄膜评价			
	烧结温度 [°C]	Ga 量 [at%]	密度 [g/cm ³]	比电阻 [Ωcm]	(400)/(111)强度比 [%]	膜厚 [nm]	光透射率 [%]	比电阻 [Ωcm]	算术平均高度(Ra) [nm]
实施例 1	1250	40.1	5.83	3.8×10^{-2}	106.8	200	61	2.8×10^{-3}	0.60
实施例 2	1350	40.1	6.48	2.9×10^{-2}	82.2	200	63	3.1×10^{-3}	0.51
实施例 3	1400	40.2	6.54	1.0×10^{-2}	77.4	200	65	3.3×10^{-3}	0.51
实施例 4	1400	40.2	6.54	1.0×10^{-2}	77.4	100	75	3.5×10^{-3}	0.49
实施例 5	1400	40.2	6.54	1.0×10^{-2}	77.4	500	54	2.5×10^{-3}	1.22
实施例 6	1400	35.1	6.65	7.2×10^{-3}	109.3	100	66	1.9×10^{-3}	0.41
实施例 7	1400	35.1	6.65	7.2×10^{-3}	109.3	200	60	2.2×10^{-3}	0.62
实施例 8	1400	35.1	6.65	7.2×10^{-3}	109.3	500	45	1.2×10^{-3}	1.54
实施例 9	1400	44.9	6.47	2.3×10^{-2}	50.2	100	78	8.0×10^{-3}	0.38
实施例 10	1400	44.9	6.47	2.3×10^{-2}	50.2	200	71	7.4×10^{-3}	0.44
实施例 11	1400	44.9	6.47	2.3×10^{-2}	50.2	500	59	6.0×10^{-3}	0.81
比较例 1	1400	30.1	6.76	9.6×10^{-4}	124.7	100	61	9.2×10^{-4}	0.86
比较例 2	1400	30.1	6.76	9.6×10^{-4}	124.7	200	53	9.1×10^{-4}	0.85
比较例 3	1400	30.1	6.76	9.6×10^{-4}	124.7	500	37	8.6×10^{-4}	2.12
比较例 4	1400	50.2	6.38	3.1×10^{-2}	17	100	85	2.3×10^{-2}	0.35
比较例 5	1400	50.2	6.38	3.1×10^{-2}	17	200	80	2.3×10^{-2}	0.37
比较例 6	1400	50.2	6.38	3.1×10^{-2}	17	500	67	1.7×10^{-2}	0.67
比较例 7	1100	40.0	5.35	9.1×10^{-2}	*	200	51	8.0×10^{-3}	0.72
比较例 8	1100	40.0	5.35	9.1×10^{-2}	*	500	37	7.4×10^{-3}	1.32
比较例 9	1200	40.1	5.69	5.9×10^{-2}	163.9	200	54	6.0×10^{-3}	0.58
比较例 10	1200	40.1	5.69	5.9×10^{-2}	163.9	500	40	5.8×10^{-3}	1.28
比较例 11	ITO(10wt%SnO ₂)					200	48	4.6×10^{-4}	2.27

*由于未生成β-GaInO₃相,无法得到(400)/(111)强度化。

图 1

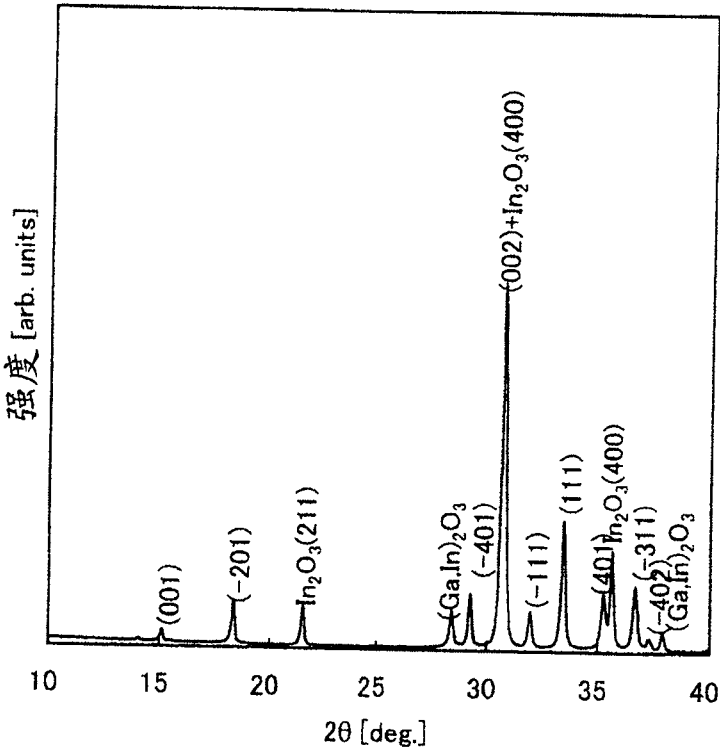


图 2

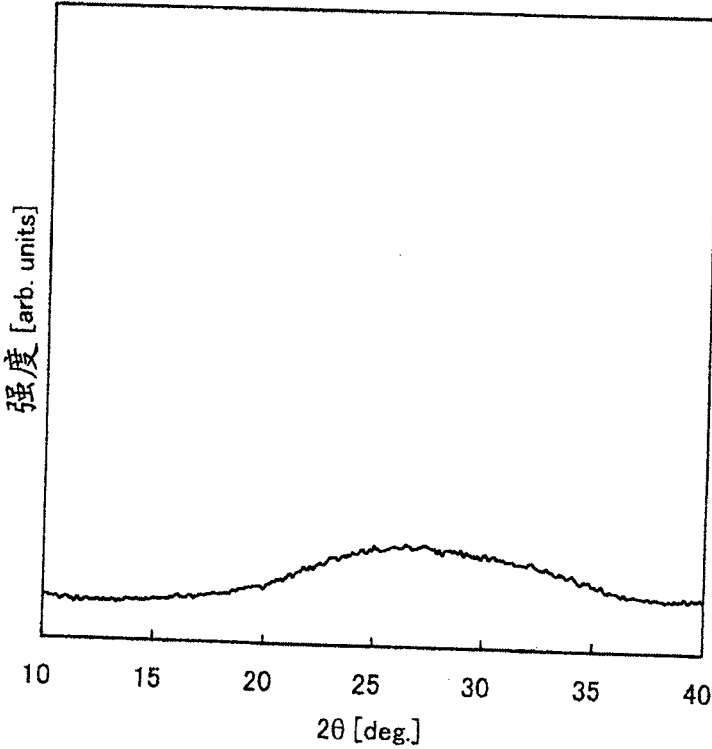


图 3

	成膜面	Ga 量 [at%]	膜厚 [nm]	氮氧化硅膜厚 [nm]	比电阻 [Ωcm]	光透射率 (波长 380nm) [%]
实施例 12	单面	40	200	0	1.2×10^{-3}	64
实施例 13	两面	40	200	0	1.2×10^{-3}	60
实施例 14	单面	40	200	20	1.6×10^{-3}	64
实施例 15	两面	40	200	20	1.6×10^{-3}	60

注) 光透射率为包括基板 (PET 薄膜: 光透射率 89%) 在内的测定值

图 4