(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3763544号
(P3763544)

(45)発行日　平成18年4月5日(2006.4.5)　(24)登録日　平成18年1月27日(2006.1.27)

(51)Int.Cl.		F I		
C01G 19/00	(2006.01)	C01G	19/00	A
G09G 3/12	(2006.01)	G09G	3/12	
G09G 3/18	(2006.01)	G09G	3/18	
H01B 1/08	(2006.01)	H01B	1/08	
H01L 31/04	(2006.01)	H01L	31/04	M

請求項の数 6　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願平6-280505
(22)出願日　平成6年11月15日(1994.11.15)
(65)公開番号　特開平8-133728
(43)公開日　平成8年5月28日(1996.5.28)
審査請求日　平成13年2月5日(2001.2.5)

前置審査

(73)特許権者　000113263
ＨＯＹＡ株式会社
東京都新宿区中落合２丁目７番５号
(74)代理人　110000109
特許業務法人特許事務所サイクス
(72)発明者　折田　政寛
東京都新宿区中落合２丁目７番５号　ホーヤ株式会社内
(72)発明者　竹内　恵
東京都新宿区中落合２丁目７番５号　ホーヤ株式会社内
(72)発明者　坂井　裕之
東京都新宿区中落合２丁目７番５号　ホーヤ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電性酸化物およびそれを用いた電極

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

一般式$In_2Sn_xO_{3+2x-d}$（ただし、ｘは１．２以上、２．０以下の範囲であり、ｄは０以上、１以下の範囲である）で表され、ＩｎおよびＳｎの少なくとも一つの元素の一部がＩｎおよびＳｎ以外の元素と置換され、Ｉｎと置換される元素は原子価が３価以上の元素であり、Ｓｎと置換される元素は原子価が４価以上の元素であることを特徴とする導電性酸化物。

【請求項２】

電子の注入量が1×10^{18}／cm^3 ～1×10^{22}／cm^3 の範囲になるようにＩｎおよびＳｎの少なくとも１つの元素を置換した請求項１記載の導電性酸化物。

【請求項３】

透明基板の少なくとも一方の表面の少なくとも一部に請求項１または２に記載の導電性酸化物が含まれる層を有する電極。

【請求項４】

透明基板と導電性酸化物層との間に下地層を有する請求項３記載の電極。

【請求項５】

下地層がフィルター層、ＴＦＴ層、ＥＬ層、半導体層及び絶縁層からなる群から選ばれる１又は２以上の層である請求項４記載の電極。

【請求項６】

液晶ディスプレイ、ＥＬディスプレイまたは太陽電池に用いられる請求項３～５のいず

れか１項に記載の電極。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、優れた電気伝導性を有する導電性酸化物及びこの導電性酸化物を用いた電極に関する。本発明の導電性酸化物は、可視域全域での透明性に優れるので、光透過性が必要なディスプレイや太陽電池用の電極等として特に有用である。
【０００２】
【従来の技術】
可視光線領域で透明でかつ電気伝導性を有するいわゆる透明導電性材料は、液晶ディスプレイ、ＥＬディスプレイなどの各種パネル型ディスプレイや太陽電池の透明電極として用いられている。さらには、冷凍ショーケースの防曇ヒーター、建物及び自動車の窓ガラスの熱線反射膜、透明物の帯電防止や電磁波遮蔽用のコーティング等としても利用されている。
【０００３】
透明導電性材料としては、金属酸化物半導体が一般に用いられる。例えば、酸化スズ（SnO_2）、スズをドープした酸化インジウム（ＩＴＯ）、Cd_2SnO_4、$CdIn_2O_4$ など種々提案されている。透明導電性材料の透明性は基礎吸収端波長に関係する。基礎吸収端波長とは、材料の価電子バンドから伝導バンドへの電子遷移により生じる光吸収の始まる波長を意味する。基礎吸収端波長は分光光度計を用いて反射法や透過法により測定することができる。ＩＴＯは、この吸収端が４５０ｎｍ付近にあり、これより長波側の光を吸収しない。従って、可視領域の短波長領域を除くほぼ全域にわたって透明性がある。同時に、金属に匹敵するキャリア濃度と、酸化物としては比較的大きいキャリア移動度を有し、１０００Ｓ／ｃｍ以上の高い電気伝導率を有する。そのため、上記材料の中でも、ＩＴＯが広範に使われている。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
各種パネル型ディスプレイは、電話機、洗濯機、炊飯器、ゲーム機、携帯テレビ、コンピューター、ワードプロセッサーなどの電気製品に広く使われている。特に、ノートブック型パーソナルコンピューターやワードプロセッサーなどでは対角１０インチほどの大きなパネル型ディスプレイが使用されるようになってきた。また、壁掛けテレビなどに用いるためにさらに大きなパネル型ディスプレイの開発研究が進められている。
【０００５】
これまでパネル型ディスプレイ用の透明電極にも、材料としては、ＩＴＯが用いられてきた。しかし前述のように、ＩＴＯは、基礎吸収端波長が４５０ｎｍであって、可視領域の短波長側領域（４５０ｎｍ以下）での透明性が乏しい。そのため、ＩＴＯ電極の膜厚が厚くなると着色を生じるので、膜厚は薄いほど好ましかった。しかし、電気抵抗を低くして消費電力を低減するという観点からは、膜厚は厚いほど好ましい。そこで、これまでは、透明性と電気抵抗の両者を考慮して適当な膜厚の透明電極が用いられてきた。
【０００６】
ところが、より大きなサイズのパネル型ディスプレイ用の透明電極においては、電極平面の端から端までが長くなり、その間の電気抵抗が大きくなる。また、より高精細のディスプレイでは、透明電極の線巾が細くなり、やはり高抵抗化につながる。電気抵抗を低減するために電極膜厚を厚くすると、電極に着色が生じてしまい、実用には耐えられない。すなわち、これまで透明電極用材料として実用されているＩＴＯをそのまま用いては、透明性と電気伝導性とを共に満足する大型透明電極を得ることはできなかった。
【０００７】
このような理由から、可視領域の４５０ｎｍ以下の短波長側領域でも透明性があり、かつ導電性の高い材料を開発することが課題となっていた。従来、吸収端が４５０ｎｍより短波長側にある材料としては、例えば、スピネル化合物である$ZnGa_2O_4$ が報告され

ている。$ZnGa_2O_4$は、吸収端が２５０ｎｍにある。しかし、電気伝導率が３０Ｓ／ｃｍと低い（日本セラミック協会９３年会講演予稿集５８５頁）。また、トリルチル型化合物である$CdSb_2O_6$も知られている。$CdSb_2O_6$の吸収端は、３５０ｎｍにある。しかし、これも電気伝導率が４０Ｓ／ｃｍと低い（第５４回応用物理学会学術講演会講演予稿集、第２巻、５０２頁）。

【０００８】

すなわち、従来、吸収端が４５０ｎｍより短波長側にあり、しかもＩＴＯと同等かそれ以上の電気伝導率を有する材料は、知られていなかった。そこで本発明の目的は、吸収端が４５０ｎｍより短波長側にあって、かつＩＴＯと同等かそれ以上の電気伝導率を有するために、ＩＴＯ膜より大きな膜厚としても着色を生じない新規な材料を提供することにある。さらに本発明の目的は、上記の新たな材料を用いた、液晶ディスプレイ、ＥＬディスプレイ及び太陽電池等に有用な電極を提供することにある。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

第１の態様の酸化物は、一般式$In_2Sn_xO_{3+2x-d}$（ただし、ｘは１．２以上、２．０未満の範囲であり、ｄは０以上、１以下の範囲である）で表されることを特徴とする導電性酸化物である。

【００１０】

本発明は、一般式$In_2Sn_xO_{3+2x-d}$（ただし、ｘは１．２以上、２．０以下の範囲であり、ｄは０以上、１以下の範囲である）で表され、ＩｎおよびＳｎの少なくとも一つの元素の一部がＩｎおよびＳｎ以外の元素と置換され、Ｉｎと置換される元素は原子価が３価以上の元素であり、Ｓｎと置換される元素は原子価が４価以上の元素であることを特徴とする導電性酸化物（第２の態様の酸化物）に関する。

【００１１】

さらに本発明は、透明基板の少なくとも一方の表面の少なくとも一部に前記の本発明の導電性酸化物が含まれる層を有する電極に関する。以下、本発明について説明する。

【００１２】

第１の態様の酸化物は、一般式$In_2Sn_xO_{3+2x-d}$（ただし、ｘは１．２以上、２．０未満の範囲であり、ｄは０以上、１以下の範囲である）で表されることを特徴とする導電性酸化物である。従来、一般式$In_2Sn_xO_{3+2x}$で表される酸化物がいくつか知られている。まず、ｘが０である酸化物はIn_2O_3であり、Ｃ－稀土構造を有している。Ｃ－稀土構造はよく知られた結晶構造であって、たとえば「図解ファインセラミックスの結晶化学」（Ｆ．Ｓ．ガラッソー著、加藤誠軌、植松敬三訳、アグネ技術センター刊（１９８４））などに記載されている。Ｃ－稀土構造を有する酸化物の組成式はA_2O_3で表され、この構造の単位格子は陰イオンが欠けた８個のホタル石構造の単位格子を組み合わせることにより得られる。

【００１３】

次に、ｘが０よりやや大きい酸化物は、いわゆるＩＴＯである。ＩＴＯはIn_2O_3と同じくＣ－稀土構造を有しており、ＳｎイオンはＩｎイオンのサイトに置換固溶している。ＩＴＯは一般には$0<x\leqq0.3$の範囲で用いられている。ｘが０．３より大きい場合には、電気伝導率が小さくなってしまうためである。

【００１４】

第三に、ｘが１であるIn_2SnO_5がファルフォロメーフ（Ｖａｒｆｏｌｏｍｅｅｖ）らにより報告されている（Ｍ．Ｖａｒｆｏｌｏｍｅｅｖ，Ｉｎｏｇ．Ｍｔｔｅｒ．（Ｅｎｇｌ．Ｔｒａｎｓｌ．），ｖｏｌ．１１，ｐ１９２６，（１９７５））。ファルフォロメーフらは、共沈法により調製したＩｎとＳｎの水酸化物の混合物を９００℃で反応させたのち、６００℃～７００℃で加熱して試料を得、Ｘ線回折パターンを測定した。ただし、結晶構造は解析されていない。

【００１５】

第四に、ｘが２のものとして、$In_2Sn_2O_7$がある。もっとも、$In_2Sn_2O_7$

の結晶構造については、見解の異なる研究報告がなされている。まず、Ａ．Ｅ．ソロフェバ（Ｓｏｌｏｖ'ｅｖａ）とＶ．Ａ．ザーダノフ（Ｚｈｄａｎｏｖ）は$In_2Sn_2O_7$のＸ線回折パターンを調べ、$Yb_2Sn_2O_7$および$Eu_2Sn_2O_7$との比較から、$In_2Sn_2O_7$は格子定数１０．２２６オングストロームのパイロクロア型結晶構造を有すると推定している。（Ｉｚｖｅｓｔｉｙａ Ａｋａｄｅｍｉｉ Ｎａｕｋ ＳＳＳＲ, Ｎｅｏｒｇａｎｉｃｈｅｓｋｉｅ Ｍａｔｅｒｉａｌｙ, Ｖｏｌ．２１, Ｎｏ．６, ｐｐ．９５７－９６０, １９８５）。パイロクロア構造はよく知られた結晶構造であって、たとえば上述した「図解ファインセラミックスの結晶化学」などに詳しく説明されている。パイロクロア構造を有する結晶の組成式は$A_2B_2X_7$で表され、陰イオンＸが不足している面心立方格子のホタル石構造であるとみなすことができる。パイロクロア構造の単位格子は立方で、単位格子の稜の長さはホタル石構造の稜の長さの２倍である。ソロフェバ（Ｓｏｌｏｖ'ｅｖａ）らはパイロクロア構造を持つ$In_2Sn_2O_7$が熱的に安定であると述べている。

【００１６】

しかし、ソロフェバ（Ｓｏｌｏｖ'ｅｖａ）よりも先、ブリッセ（Ｂｒｉｓｓｅ）らはパイロクロア構造を持つ$In_2Sn_2O_7$を合成しようと試みたが、Ｉｎイオンの一部をＹで置換するなどの工夫を加えても、パイロクロア構造を持つ$In_2Sn_2O_7$は合成できなかったと報告している（Ｆｒａｎｃｏｉｓ Ｂｒｉｓｓｅ ａｎｄ Ｏｓｖａｌｄ Ｋｎｏｐ, Ｃａｎａｄｉａｎ Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ, ｖｏｌ．４６, ｐ８５９, １９６８）。ブリッセ（Ｂｒｉｓｓｅ）らの検討によれば、パイロクロア構造を持つ三価イオンの半径には下限があり、Lu^{3+}より小さな三価イオンはパイロクロア構造を形成できない。Lu^{3+}のイオン半径は０．９９オングストロームであるのに対して、In^{3+}のイオン半径は０．９２オングスロトームである。

【００１７】

以上が、従来報告されている一般式$In_2Sn_xO_{3+2x}$で与えられる酸化物の化学組成と結晶構造である。すなわち、ｘ＝０、０＜ｘ≦０．３、ｘ＝１およびｘ＝２である酸化物が知られていた。これに対して、第１の態様の導電性酸化物は、ｘは１．２≦ｘ＜２．０の範囲にあり、一般式$In_2Sn_xO_{3+2x}$（ただし、ｘは１．２以上、２．０未満の範囲）で表される。すなわち、本発明の導電性酸化物は、従来報告されている酸化物のうち、In_2O_3、ＩＴＯ、In_2SnO_5、In_2SnO_7とは、組成範囲が異なる酸化物である。

【００１８】

本発明の導電性酸化物の有する結晶構造は、従来報告されている一般式$In_2Sn_xO_{3+2x}$で与えられる酸化物の有する結晶構造とは異なっている。表１に、本発明の導電性酸化物の代表例であるｘが１．６である酸化物と従来報告されている酸化物のＸ線回折パターンを、ｄ値と回折線の相対強度によって示す。ただし、最も強い回折線の相対強度を１００とし、相対強度１０以下の回折線を省略した。本発明の導電性酸化物における試料の調製方法、Ｘ線回折パターンの測定方法は、参考例２に後述する。他の結晶のＸ線回折パターンは、ＪＣＰＤＳカードに記載の値であり、In_2O_3は、６－４１６に、In_2SnO_5は３２－４５８に、$In_2Sn_2O_7$は、３９－１０５８から引用した。

【００１９】

本発明の導電性酸化物のＸ線回折パターンには、ｄ＝２．９６２と２．９３３、ｄ＝１．８０５と１．７９２およびｄ＝１．５４０と１．５３２にそれぞれ対になった回折線が、ｄ＝２．５４５に孤立した回折線が存在する。In_2O_3のＸ線回折パターンにも本発明の導電性酸化物の回折線に近い位置、ｄ＝２．９２１、ｄ＝１．７８８およびｄ＝１．５２５に回折線が存在するが、それぞれは孤立しており、対になっていない。In_2SnO_5のＸ線回折パターンには、本発明の導電性酸化物の回折線に近い位置に存在する回折線が無い。In_2SnO_7のＸ線回折パターンにも本発明の導電性酸化物の回折線に近い位置、ｄ＝２．９５０、ｄ＝２．５５０、ｄ＝１．７９０およびｄ＝１．５４２に回折線が存在するが、それぞれは孤立しており、対になっていない。

【００２０】

このように、本発明の導電性酸化物のＸ線回折パターンは、従来報告されている酸化物のＸ線回折パターンと異なっている。すなわち、本発明の導電性酸化物の有する結晶構造は、In_2O_3 の有するＣ－稀土型でもなく、In_2SnO_5の有する構造でもなく、$In_2Sn_2O_7$ についてソロフェバ（Ｓｏｌｏｖ'ｅｖａ）らが主張した単純なパイロクロア型でもない。本発明の導電性酸化物は、従来報告されている酸化物とは、結晶構造が異なる新たな酸化物である。結晶構造は歪んだパイロクロア構造ではないかと推定されるが、未だ確認できていない。

【００２１】

【表１】

本発明の導電性酸化物(x=1.6)		In_2O_3		In_2SnO_5		$In_2Sn_2O_7$	
α値	強度	α値	強度	α値	強度	α値	強度
		4.130	14	3.95	25		
2.962	41	2.921	100	2.87	100	2.950	100
2.933	100	2.529	30	2.75	100	2.814	50
2.545	49					2.550	100
						2.326	20
1.805	26	1.984	10	1.99	30	1.953	20
1.792	24	1.788	35	1.815	30	1.790	100
				1.690	14		
				1.610	30		
1.540	10	1.525	25	1.583	25	1.542	50
1.532	18			1.387	10	1.465	20
				1.372	10		

【００２２】

もっとも、本発明の導電性酸化物の有する結晶構造が、ブリッセ（Ｂｒｉｓｓｅ）らが調製した$In_2Sn_2O_7$ の結晶構造と異なるか否かを判断することはできない。ブリッセ（Ｂｒｉｓｓｅ）らは彼らの試料がパイロクロア型でないことを示したのみで、Ｘ線回折パターンなどの結晶構造に関する情報を与えなかったからである。ブリッセ（Ｂｒｉｓｓｅ）らは、彼らが調製した$In_2Sn_2O_7$ の結晶構造が、Ｃ－稀土型であるのか、Ｓ

ｎO_2の有するルチル型であるのか、Ｃ－稀土型結晶とルチル型結晶の混合物であるのか、さらにはそれ以外の結晶構造であるのかについて、まったく言及していない。

【００２３】

本発明者らは、本発明の導電性酸化物が、ＩＴＯと同等以上の電気伝導率を有することを見いだした。上述したように、ｘが０．３より大きいＩＴＯは、電気伝導率が小さくなってしまうので用いられない。これは、Ｃ－稀土構造のＩｎサイトに固溶するＳｎイオンによって伝導電子が散乱され、移動度を低下させる機構が働くためとされている。しかるに、ｘをさらに１．２以上とするとＣ－稀土構造と異なる結晶構造、すなわち本発明の導電性酸化物の結晶構造に変化するので、Ｃ－稀土構造において移動度を低下させた機構を存在しなくなる。これによって、本発明の導電性酸化物の電気伝導率は、ＩＴＯと同等以上になるのである。このため、同じ膜厚で比較するならば、ＩＴＯと同等以下の低い抵抗値を有する透明電極を作製できる。

【００２４】

本発明者らは、本発明の導電性酸化物が、ＩＴＯの基礎吸収端波長よりも短波長の基礎吸収端波長を有することを見いだした。本明細書において、基礎吸収端波長とは、以下の方法によって測定した波長として定義する。すなわち、本発明の導電性酸化物またはＩＴＯのディスク状焼結体試料を調製し、表面を平滑とし、これに光を入射し、入射光強度を長波長側から掃引し、反射光強度が入射光強度の５０％となる波長として定義する。反射光強度の測定は、拡散反射法による。測定器には、日立電気社製３３０型自記分光光度計を用い、積分球を用いる。こうして測定される基礎吸収短波長は、本発明の導電性酸化物の場合には４２０ｎｍであり、ＩＴＯの場合には４５０ｎｍである。すなわち、本発明の導電性酸化物の基礎吸収端波長はＩＴＯよりも３０ｎｍ短波長側に存在する。このため、着色の許容限界を与える膜厚がＩＴＯに比較して厚くなって、膜厚の厚い透明電極を作製できる。

【００２５】

第１の態様の導電性酸化物において、ｘの範囲は、１．２以上、２．０未満の範囲である。ｘが２．０以上になるとSnO_2結晶が多く析出し、ｘが１．２より小さくなるとIn_2O_3が多く析出して、本発明の導電性酸化物の単相が得られなくなる。より望ましくは、ｘは、１．３以上、１．８以下であり、更に望ましくは、ｘは１．４以上、１．７以下である。なお、ｘが、１．２以上、２．０未満の範囲にあっても、合成した酸化物のなかに、本発明の導電性酸化物と異なる結晶が共存することがある。共存量が、酸化物の透明性および導電性の点で実用上の問題が生じない範囲であれば、後述する電極に支障無く使用することができる。第１の態様の導電性酸化物と共存する可能性がある酸化物としては、例えばＩＴＯ、In_2O_3、SnO_2等が挙げられる。但し、これらの酸化物に限定されるものではない。また、第１の態様の導電性酸化物と異なる結晶が共存する可能性は、本発明においても同様に有る。これらの場合にも、共存量が、酸化物の透明性および導電性の点で実用上の問題が生じない範囲であれば、後述する本発明の電極に支障無く使用することができる。

【００２６】

一般式$In_2Sn_xO_{3+2x-d}$で表される酸化物において重要なことは、Ｉｎイオン数とＳｎイオン数の比率がｘで与えられる範囲にあることであり、酸素イオン数の比率がｘで厳密に限定される必要はない。すなわち、酸素イオン数のＩｎイオン数またはＳｎイオン数に対する比率が、一般式$In_2Sn_xO_{3+2x}$で与えられる比率よりもやや少なくなっても良い。酸素欠陥が存在しても本発明の導電性酸化物の有する結晶構造が保たれれば、透明性と導電性が発現するからである。そのような酸素欠陥のある酸化物が、ｄが０を超える酸化物である。

【００２７】

第１の態様の導電性酸化物において、酸素欠損量ｄは１以下の範囲である。この範囲の酸素欠損量であることで、電極等として良好に用いることができる。酸素欠損量ｄは、結晶の安定性、電気電導性と透明性のバランスという観点からは、好ましくは０．５以下の

範囲である。尚、酸素欠損量とは、１モルの酸化物結晶中に含まれる酸素イオンの数を化学量論量の酸素イオンの数から差し引いた値をモル単位で示した値である。酸化物結晶中に含まれる酸素イオンの数は、例えば、酸化物結晶を炭素粉末中で加熱させて生成する二酸化炭素の量を赤外吸収スペクトルで測定することで算出することができる。また、化学量論量の酸素イオンの数は酸化物結晶の質量から算出することができる。

【００２８】

一般に酸化物の酸素欠損は、例えば、酸化物から酸素を引き抜くことにより生成させることができるが、本発明の導電性酸化物の場合、例えば焼結法により製造すると、自然に酸素欠損を生じやすい。もちろん、酸素を引き抜く工程を加えることによっても、酸素欠損量を調整することができる。酸素原子を引き抜いて酸素欠損を作る方法としては、本発明の導電性酸化物を還元性雰囲気下または不活性ガス雰囲気下で加熱処理するなどの方法を用いることができる。

【００２９】

第１の態様の導電性酸化物は、常法により酸化物を形成することにより得られる。酸化物の形成は、焼結法、薄膜法（例えば、スパッタリング法、ＣＶＤ法、ＭＢＥ法、蒸着法）などにより行うことができる。焼結法は、例えば原料である酸化インジウム及び酸化スズを所望の組成になるように秤量、混合し、所望の形状に成形し、例えば１４００℃～１７００℃で１～４８時間焼成することにより行うことができる。１４００℃以下では酸化インジウムと酸化スズの反応が進行せず、第１の態様の導電性酸化物は得られない。１７００℃以上では酸化インジウムまたは酸化スズの蒸発が進行し、組成が大きく変動してしまう。

【００３０】

薄膜法は、例えばスパッタリング法の場合、ｘが１．６である$In_2Sn_{1.6}O_{6.2}$を得ようとする場合、ターゲットとして例えば$In_2Sn_{1.6}O_{6.2}$の組成を有する焼結体または混合粉成形体等を用い、10^{-4}～10^{-2}Ｔｏｒｒの圧力下、室温から５００℃の範囲で基板を加熱して、石英等のガラスまたはＰＭＭＡ等のプラスチック等の透明基板上などに成膜することができる。

【００３１】

第１の態様の導電性酸化物の導電性は、焼結法または薄膜法により酸化物を形成した際に現れるが、ｄが０を超えて、酸素欠損を導入するとさらに向上する。結晶から酸素原子を引き抜いた際に酸素空孔には電子が残されるが、この電子が熱エネルギーにより励起されて、伝導バンドに注入されるからである。電子の注入量は、1×10^{18}／ｃｍ^3～1×10^{22}／ｃｍ^{3}の範囲とすることが適当である。即ち、上記範囲の電子の注入量となるように酸素欠損を導入することが好ましい。電子の注入量が上記範囲未満であると電気伝導性を得にくくなり、電子の注入量が上記範囲を越えると、プラズマ振動により可視光域での透明性が低下する。電子の注入量は、好ましくは1×10^{19}／ｃｍ^3～5×10^{21}／ｃｍ^{3}の範囲である。

【００３２】

本発明の導電性酸化物（第２の態様の導電性酸化物）において、ｘの範囲は、１．２以上、２．０以下の範囲である。ｘが２．０を超えるとSnO_2結晶が多く析出し、ｘが１．２より小さくなるとIn_2O_3が多く析出して、本発明の導電性酸化物の単相が得られなくなる。より望ましくは、ｘは、１．３以上、１．８以下であり、更に望ましくは、ｘは１．４以上、１．７以下である。また、酸素欠損量ｄは１以下の範囲でありこの範囲の酸素欠損量であることで、電極等として良好に用いることができる。酸素欠損量ｄは、結晶の安定性、電気電導性と透明性のバランスという観点からは、好ましくは０．５以下の範囲である。

【００３３】

本発明の導電性酸化物（第２の態様の導電性酸化物）では、酸素欠損を導入すること以外に、金属イオンの一部を別の金属イオンで置換することによりキャリア電子が伝導帯に注入されて、導電性を向上させることができる。即ち、本発明の導電性酸化物（第２の態

様の導電性酸化物）では、ＩｎおよびＳｎの少なくとも一つの元素の一部をＩｎおよびＳｎ以外の元素と置換する。Ｉｎと置換できる元素は原子価が３価以上の元素であり、Ｓｎと置換できる元素は原子価が４価以上の元素である。

【００３４】

インジウムは原子価が３価の元素であり、これと置換可能な元素は原子価が３価以上の元素である。原子価が高いほど少量の置換で、より大きいキャリア注入量を与えることが可能である。置換可能な元素の原子価は通常３価～６価の範囲である。原子価が３価以上の元素としては、例えばＡｌ、Ｓｉ、Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｔｃ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｐｍ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ｔｌ、Ｐｂ、Ｂｉ、Ｐｏを挙げることができる。

【００３５】

Ｓｎは原子価が４価の元素であり、これと置換可能な元素は原子価が４価以上の元素である。原子価が高いほど少量の置換で、より大きいキャリア注入量を与えることが可能である。置換可能な元素の原子価は通常４価～６価の範囲である。原子価が４価以上の元素としては、例えば、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｇｅ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｔｃ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｓｂ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ｐｂ、Ｐｏを挙げることができる。

【００３６】

Ｉｎ及び／またはＳｎの一部が上記のような元素で置換されることで、キャリア電子が伝導バンドに注入される。キャリア電子の伝導バンドへの注入は、上述のように酸素欠損の導入によっても生じる。従って、本発明の酸化物（第２の態様の酸化物）においては、元素の置換又は元素の置換と酸素欠損によってキャリア電子が伝導バンドに注入される。電子の注入量は、１×１０^{18}／$ｃｍ^{3}$ ～１×１０^{22}／$ｃｍ^{3}$ の範囲とすることが適当であり、各元素の置換量又は元素の置換量と酸素欠損量とは、電子の注入量が上記範囲になるように調整することが適当である。電子の注入量は、好ましくは１×１０^{19}／$ｃｍ^{3}$ ～５×１０^{21}／$ｃｍ^{3}$ の範囲である。また、置換する元素の種類によっては可視領域の光を吸収する性質を有するものもある。そこで、透明電極として用いる際の置換元素の種類及び置換量は、可視領域の光の平均透過率が７０％以上、好ましくは８０％以上、より好ましくは９０％以上となるように選ぶことが適当である。

【００３７】

本発明の導電性酸化物（第２の態様の導電性酸化物）は、例えば以下の方法により製造できる。焼結法の場合には例えば原料である酸化インジウム、酸化スズと酸化ジルコニウムを例えば（$Ｉｎ_{1.99}Ｚｒ_{0.01}$）$Ｓｎ_{1.6}Ｏ_{6.2}$ の組成になるように混合し、所望の形状に成形し、例えば１４００℃～１７００℃で１～４８時間、大気中または不活性ガス雰囲気中で焼成することにより行うことができる。また、薄膜法では、例えば、スパッタリング法の場合、ターゲットとして例えば（$Ｉｎ_{1.99}Ｚｒ_{0.01}$）$Ｓｎ_{1.6}Ｏ_{6.2}$ の組成を有する焼結体または混合粉成形体等を用い、１０^{-4}～１０^{-2}Ｔｏｒｒの圧力下、室温から５００℃の範囲で基板を加熱して、例えば、石英等のガラスまたはＰＭＭＡ等のプラスチック等の基体上に成膜することができる。

【００３８】

さらに、酸素欠損は、第１の態様と同様に、例えば、酸化物から酸素を引き抜くことにより生成させることができるが、本発明の導電性酸化物の場合、例えば焼結法により製造すると、自然に酸素欠損を生じやすい。もちろん、酸素を引き抜く工程を加えることによっても、酸素欠損量を調整することができる。酸素原子を引き抜いて酸素欠損を作る方法としては、本発明の導電性酸化物を還元性雰囲気下または不活性ガス雰囲気下で加熱処理するなどの方法を用いることができる。

【００３９】

本発明の他の態様は、透明基板の少なくとも一方の表面の少なくとも一部に前記本発明

の導電性酸化物（第２の態様の導電性酸化物）が含まれる層を有する電極に関する。導電性酸化物が含まれる層の膜厚は、電極に要求される光学的特性、伝導性及び用途等を考慮して適宜決定でき、液晶パネル用電極の場合には、例えば下限は約５０ｎｍであり、上限は約１μｍである。但し、酸化物に含まれる元素の種類によっては、可視領域に一部吸収を有するものもあり、その場合には、比較的薄い膜が好ましい。また、可視領域にほとんどまたはまったく吸収を有さないものについては、膜厚を厚くすることで、より高い伝導性を得ることができ、このとき着色の問題を生じない。

【００４０】

さらに本発明の電極を構成する酸化物層は、本発明の導電性酸化物（第２の態様の導電性酸化物）のみからなる場合の外に、この酸化物と異なる結晶が共存する酸化物層であることもできる。他の結晶の共存量が、酸化物の透明性および導電性の点で実用上の問題が生じない範囲であれば、本発明の電極に支障無く使用することができる。本発明の導電性酸化物と共存する可能性がある酸化物としては、例えばＩＴＯ、In_2O_3、SnO_2等が挙げられる。但し、これらの酸化物に限定されるものではない。

【００４１】

透明基板としては、ガラスや樹脂などの透明な基体を挙げることができる。ガラス基板は、液晶ディスプレイなどに多く用いられる。ガラス基板には、ソーダ系ガラスと低いアルカリガラスがあり、一般的にはソーダ系ガラスが広く用いられているが、カラーディスプレイや高品質ディスプレイなどには低いアルカリガラスが優れている。可視領域における透明性が高く、平面性の優れたガラスを用いることが好ましい。樹脂基板としては、例えば、ポリエステル基板、ＰＭＭＡ基板等が挙げられる。樹脂基板は、ガラス基板に比べて、軽量であること、薄いこと、可撓性があって形の自由度が高いことなどを生かした多くの用途が検討されている。例えば、電子写真用フィルム、液晶ディスプレイ、光メモリ、透明タブレントスイッチ、帯電防止フィルム、熱線反射フィルム、面発熱フィルムなどである。液晶ディスプレイには、可視領域における透明性が高いこと、平面性に優れることの他に、加工性、耐衝撃性、耐久性、組立プロセスへの適合性などを考慮して用いることが好ましい。

【００４２】

また、本発明の電極は、前記透明基板上に設けた下地層上に設けることもできる。下地層としては、カラーフィルター、ＴＦＴ層、ＥＬ発光層、半導体層及び絶縁体層などを挙げることができる。また、下地層は２種以上を併設することもできる。

【００４３】

本発明の電極の製造は、薄膜法により、以下のようにして行うことができる。製造方法の代表的なものとして、ＣＶＤ法、スプレー法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、ＭＢＥ法、スパッタリング法などがある。ＣＶＤ法やスプレー法のような化学的手法は、真空蒸着法やスパッタリング法のような物理的手法に比べて設備は簡単であり、大型基板に適している。しかし、反応促進や特性安定化のために乾燥や焼成の工程を行うときには、３５０～５００℃の熱処理を必要とするので、ガラス基板上に直接製造する場合には適しているが、カラーフィルター、ＴＦＴ素子や各種下地層の上に製造する場合には適していないことがある。物理的手法は、基板温度が１５０～３００℃の低温で成膜できるため、ガラス基板上に直接製造する場合だけでなく、カラーフィルター、ＴＦＴ素子や各種下地層の上に製造する場合にも適している。なかでもスパッタリング法は生産性が高く、大面積基板に均一に成膜できるなどの点で特に優れている。

【００４４】

本発明の電極は、種々の用途に利用することができる。例えば、液晶ディスプレイ、ＥＬディスプレイ及び太陽電池等の電極として好適に用いることができる。液晶ディスプレイにはＴＦＴ型、ＳＴＮ型やＭＩＭ型など種々の型があるが、いずれの場合にも透明電極にはさまれた液晶に電場を加え、液晶の配向方向を制御して表示する原理を用いている。本発明の電極は、上記透明電極として用いることができる。例えば、ＴＦＴ型のカラー液晶ディスプレイの構造は、バックライト、第一の偏光板、ＴＦＴ基板、液晶、カラーフィ

ルター基板及び第二の偏光板の６つの部分からなる。液晶の配向方向を制御するためにＴＦＴ基板上とカラーフィルター基板上に透明電極を形成する必要があるが、本発明の透明電極は上述の方法によりＴＦＴ基板上にもカラーフィルター基板上にも形成することができる。本発明の透明電極は、透明性が高くかつ導電性も高いのでＴＦＴ基板上またはカラーフィルター基板上に設ける透明電極として最適である。

【００４５】

また、本発明の透明電極は、ＥＬディスプレイ用電極として用いることもできる。ＥＬディスプレイには分散型、ルモセン構造型や二重絶縁構造型などがあるが、いずれの場合にも透明電極と背面電極の間にＥＬ発光層を挟み込む基本構造を有し、本発明の電極は、上記の透明電極として最適である。

【００４６】

本発明の電極は、透明性及び導電性が高いことから、太陽電池用電極としても優れている。太陽電池は、ｐｎ接合型、ショットキーバリア型、ヘテロ接合型、ヘテロフェイス接合型やｐｉｎ型などに分類されるが、いずれの場合にも透明電極と背面電極の間に半導体や絶縁体を挟み込む基本構造を有する。太陽電池は、半導体界面の光起電力効果を利用して、光エネルギーを電気に変換する素子であるので、なるべく広いスペクトル範囲にわたって光を半導体界面に導くことが必要であり、透明電極の透明性は高くなくてはならない。また、太陽電池の透明電極は半導体界面に生成した光生成キャリアを収集して端子に導き出す機能を持つので、光生成キャリアをなるべく有効に収集するためには透明電極の導電性が高くなくてはならない。本発明の透明電極は、４５０ｎｍより短波長の光を含む、可視領域全域の広いスペクトル範囲にわたって光を半導体界面に導くことができる上に導電性が高いので太陽電池用の電極として優れている。

【００４７】

【実施例】

次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【００４８】

参考例１～４

In_2O_3（高純度化学研究所（株）社製、純度９９．９９％）及びSnO_2（高純度化学研究所（株）社製、純度９９．９９％）各粉末を、混合粉末中の含有金属の比率が表２の値になるように秤量し、容量５００ｍｌのポリアミド容器に直径２ミリメートルのジルコニアビーズ２００ｇを加え、フリッツジャパン社製遊星ボールミル装置を用いて１時間湿気混合した。分散媒にはエタノールを用いた。各混合粉をアルミナるつぼ中、大気下、１０００℃で５時間仮焼した後、再び遊星ボールミル装置を用いて１時間解砕処理した。このようにして調製した假焼粉体を一軸加圧（１００ｋｇ／ｃｍ^2）によって直径２０ミリの円板状に成形し、大気下、１４００℃～１７００℃で２時間焼成して焼結体を得た。

【００４９】

参考例２の試料のＸ線回折パターンを図１に記す。測定に用いたＸ線回折装置はマックサイエンス（株）社製ＭＸＰ１８装置であり、Ｃｕターゲットを用い、５０ｋｖ、２００ｍＡの電力によってＸ線を発生、２θ－θモードで測定した。図１には、回折線が明瞭に現れており、試料が結晶性を有することが明らかであった。ＭＸＰ１８装置に付属しているＸ線回折パターンの検索プログラムを用いて、試料のＸ線回折パターンを、In_2O_3、In_2SnO_5及びパイロクロア型とされる$In_2Sn_2O_7$のＸ線回折パターンと比較した。試料のＸ線回折ターンがいずれとも対応しないこと、すなわち、試料がいずれの結晶の構造とも異なる新たな結晶構造を有することを確認した。また、参考例１、３および４の試料についても同様に、Ｘ線回折パターンを測定した。参考例１の試料には、本発明の導電性酸化物の他に、若干量のIn_2O_3が混入していた。参考例３および４の試料には若干量のSnO_2が混入していた。

【００５０】

導電性を確認するために、円板試料の円周上の４カ所に藤倉化成（株）製導電性樹脂材

料Ｋ－１０５８を塗布し、８５０℃に保存した電気炉のなかで６分加熱して電極を形成した。この電極にリード線を半田付けし、ファンデアパウ法電気伝導率測定装置により電気伝導率を測定した。また、光吸収特性を測定するために、円板試料を日立電気（株）製３３０形自記分光光度計に設置し、拡散反射法により、波長５００ｎｍから短波長側に掃引しながら吸光度を測定した。反射光強度が入射光強度の５０％となる波長を吸収端波長とした。酸素欠損量は、焼結体試料を粉砕、炭素粉末とよく混合、石英管状炉内に設置、真空置換ののち、Ａｒガスを流し、６００℃の加熱、排出されるＡｒガス中の二酸化炭素の量を赤外線吸収スペクトルで測定して、算出した。以上のようにして測定した酸素欠損量、電気伝導率及び基礎吸収端波長を表２に示す。

【００５１】

【表２】

	原子比		酵素欠損量	電気伝導率	基礎吸収端波長	電子注入量
	In	Sn	d	(S/cm)	(nm)	(/cm³)
参考例1	2.00	1.3	5×10^{-2}	1050	420	4×10^{20}
参考例2	2.00	1.6	4×10^{-2}	1210	420	5×10^{20}
参考例3	2.00	1.8	7×10^{-2}	1080	415	4×10^{20}
参考例4	2.00	1.9	5×10^{-2}	1020	415	4×10^{20}

【００５２】

実施例５～２７

In_2O_3（高純度化学研究所（株）製、純度９９．９９％）、SnO_2（高純度化学研究所（株）製、純度９９．９９％）、Nb_2O_5（高純度化学研究所（株）製、純度９９．９９％）、Sb_2O_5（高純度化学研究所（株）製、純度９９．９９％）、SiO_2（高純度化学研究所（株）製、純度９９．９９％）、TiO_2（高純度化学研究所（株）製、純度９９．９９％）、V_2O_5（高純度化学研究所（株）製、純度９９．９９％）、GeO_2（高純度化学研究所（株）製、純度９９．９９％）、ZrO_2（高純度化学研究所（株）製、純度９９．９９％）、MoO_3（高純度化学研究所（株）製、純度９９．９９％）及びTa_2O_5（高純度化学研究所（株）製、純度９９．９９％）の各粉末を、混合粉末中の含有金属元素の比率が表３の値になるように秤量し、参考例１と同様の方法によって円板試料を作製した。これらの試料の電気伝導率と基礎吸収端波長を表３に示す。

【００５３】

【表３】

	原子比			電気伝導率 (S/cm)	基礎吸収端波長 (nm)	電子注入量 (/cm³)
	置換元素	In	Sn			
実施例5	Nb 0.002	1.998	1.60	1320	420	4×10^{20}
実施例6	Nb 0.005	1.995	1.60	1410	420	5×10^{20}
実施例7	Nb 0.01	1.99	1.60	1440	420	5×10^{20}
実施例8	Nb 0.02	1.98	1.60	1380	420	5×10^{20}
実施例9	Nb 0.04	1.96	1.60	1400	420	5×10^{20}
実施例10	Sb 0.002	2.00	1.598	1520	425	6×10^{20}
実施例11	Sb 0.005	2.00	1.595	1680	425	6×10^{20}
実施例12	Sb 0.01	2.00	1.59	1790	425	6×10^{20}
実施例13	Sb 0.02	2.00	1.58	1710	425	6×10^{20}
実施例14	Sb 0.04	2.00	1.56	1340	425	5×10^{20}
実施例15	Si 0.01	1.99	1.60	1250	420	4×10^{20}
実施例16	Ti 0.01	1.99	1.60	1400	420	5×10^{20}
実施例17	V 0.01	1.99	1.60	1080	420	4×10^{20}
実施例18	Ge 0.01	1.99	1.60	1260	420	4×10^{20}
実施例19	Zr 0.01	1.99	1.60	1520	420	6×10^{20}
実施例20	V 0.01	2.00	1.59	1020	420	4×10^{20}
実施例21	Mo 0.01	2.00	1.59	1010	420	4×10^{20}
実施例22	Nb 0.01	2.00	1.59	1280	420	4×10^{20}
実施例23	Ta 0.01	2.00	1.59	1310	420	4×10^{20}
実施例24	V 0.02	1.99	1.59	1100	420	4×10^{20}
実施例25	Mo 0.02	1.99	1.59	1080	420	4×10^{20}
実施例26	Nb 0.02	1.99	1.59	1410	420	5×10^{20}
実施例27	Ta 0.02	1.99	1.59	1380	420	5×10^{20}

【００５４】

参考例２８～３１

参考例１～４で調製した假焼粉を用い、一軸加圧（１００ｋｇ／ｃｍ^2）によって直径２５ミリの円板成形体を作製、大気下、１４００～１７００℃で２時間焼成して焼結体を得た。焼結体の表面を研磨し、バッキングプレート上に接着剤を用いて固定、スパッタリングターゲットとした。これを日本真空（株）製ＢＣ１４５７型スパッタリングターゲット装置に固定してＡｒ／O_2 比４０／１０のガスを装置内に導入し、１８０ＷのＲＦパワーを４０分間入力して、５００℃に加熱した石英ガラス基板上に厚み約２０００オングストロームの薄膜を作製した。これを大気下、４００℃～１０００℃で加熱処理したのち、

構造解析を参考例１で使用したＸ線回折装置により行って本発明の導電性酸化物の結晶構造が生成したことを確認した。参考例１と同様の方法により電気伝導率と基礎吸収端波長を測定した。但し、この試料は焼結体ではないので、基礎吸収端波長の測定は参考例１の装置を用いて光透過法により行い、透過率が５０％となった波長を基礎吸収端波長とした。以上のようにして測定した電気伝導率、基礎吸収端波長及び４００ｎｍの光に対する透過率は表４の値となった。

【００５５】

比較例１

Ｓｎを５％含むＩＴＯターゲットを用い、参考例２９～３２と同様の方法により、石英ガラス基板上に厚み約２０００オングストロームのＩＴＯ薄膜を作製した。このＩＴＯ薄膜の電気伝導率、基礎吸収端波長および４００ｎｍの光に対する透過性を測定し、表４に示す。参考例２８～３１の薄膜は比較例１の薄膜と同等の伝導率を持つが、吸収端波長が短波長側にある。このため、４００ｎｍの光に対する透過率が格段に高く、比較例１の薄膜に黄色の着色が明らかに認められたのに対して、参考例２８～３１の薄膜は殆ど着色して見えなかった。

【００５６】

【表４】

	原子比		電気伝導率 (S/cm)	基礎吸収端波長 (nm)	透過率 (400nm) (%)	電子注入量 (/cm³)
	In	Sn				
参考例28	2.00	1.3	1030	385	80	4×10^{20}
参考例29	2.00	1.6	1320	380	85	5×10^{20}
参考例30	2.00	1.8	1080	380	87	4×10^{20}
参考例31	2.00	1.9	1020	380	89	4×10^{20}
比較例1	2.00	0.10	1240	405	42	5×10^{20}

【００５７】

参考例３２～３５及び比較例２

参考例２８～３１のスパタッリングターゲットおよびスパタッリング装置を用い、Ａｒ／O_2 比４０／１０のガスを装置内に導入し、１００ＷのＲＦパワーを４０分間入力して３５０℃に加熱したカラーフィルター基板上に厚み２０００オングストロームの薄膜を作製した。これを大気下、３５０℃で２４時間加熱処理したのち、構造解析を参考例１で使用したＸ線回折装置により行って導電性酸化物の結晶構造が生成したことを確認した。参考例２８～３１と同様の方法により電気伝導率、基礎吸収端波長と透過率（４００ｎｍにおける）を測定した。参考例３２～３５の薄膜電極は、比較例２の薄膜電極と同等の伝導率を有していた。但し、参考例３２～３５の薄膜電極は、基礎吸収端波長が短波長側にあった。

【００５８】

【表５】

	原子比		電気伝導率 (S/cm)	基礎吸収端 波長 (nm)	透過率 (400nm) (%)	電子注入量 (/cm³)
	In	Sn				
参考例32	2.00	1.3	730	390	75	4×10^{20}
参考例33	2.00	1.6	820	385	75	4×10^{20}
参考例34	2.00	1.8	680	385	77	3×10^{20}
参考例35	2.00	1.9	620	385	79	3×10^{20}
比較例2	2.00	0.10	640	415	22	3×10^{20}

【００５９】

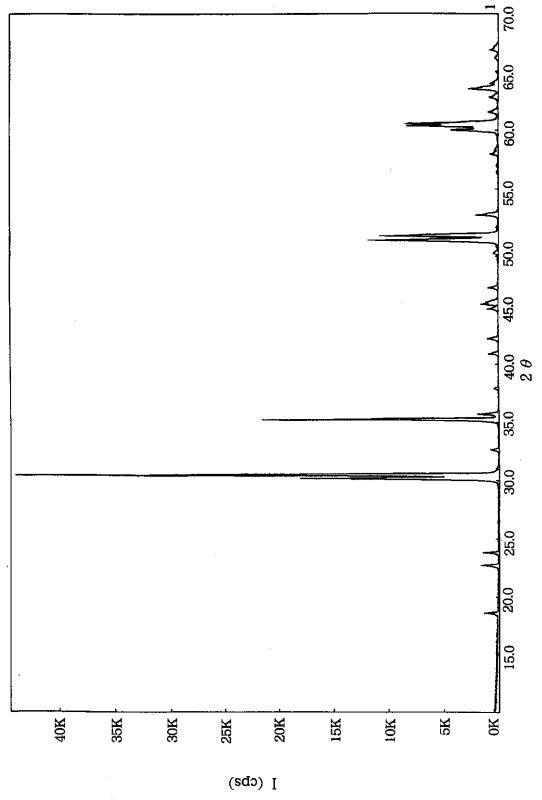
【発明の効果】

本発明の導電性酸化物及び電極は、可視域全域で高い透明性を有し、かつ電気伝導性も高く、液晶ディスプレイ、ＥＬディスプレイ及び太陽電池等の電極として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図１】 参考例２の試料のＸ線回折パターン。

【図１】


I (cps)
40K
35K
30K
25K
20K
15K
10K
5K
0K
15.0
20.0
25.0
30.0
35.0
40.0
45.0
50.0
55.0
60.0
65.0
70.0
2θ

フロントページの続き

(72)発明者　丹治　宏彰
東京都新宿区中落合２丁目７番５号　ホーヤ株式会社内

審査官　廣野　知子

(56)参考文献　特開平０６－１５７０３６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－２１３６２３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１８７７６９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C01G 1/00ー23/08
G09G 3/12
G09G 3/18
H01B 1/08
H01L 31/04